

INSTITUT FÜR
ENERGIETECHNIK UND
THERMODYNAMIK
Institute for Energy Systems and Thermodynamics

Diplomarbeit

Stickoxidbildung bei Biomasse- Rostfeuerungen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs (Dipl.-Ing.)

unter der Leitung von

Andreas Werner

Institut für Energietechnik und Thermodynamik, E 302

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Daniel Schneider

Matr.Nr.: 00828328

Wien, im Dezember 2018

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung Diplomarbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/ einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, im Dezember 2018

Vorwort

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich während meines Studiums an der Technischen Universität Wien unterstützt haben. Ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie und meinen Studienkollegen.

Einen besonderen Dank möchte ich an die Mitarbeiter der Technischen Universität Wien richten. Im speziellen möchte ich an dieser Stelle Andreas Werner erwähnen und ihm für seine kollegiale Betreuung und Unterstützung bei der Diplomarbeit danken.

Kurzfassung

Stickoxid- Bildung bei Biomasse- Rostfeuerungen

In der vorliegenden Diplomarbeit wird die Stickoxidbildung von Biomasse - Rostfeuerungen näher betrachtet. Dabei werden im ersten Teil der Diplomarbeit die theoretischen Grundlagen mittels ausgiebiger Literaturrecherche herausgearbeitet. Aus den theoretischen Grundlagen sollen die relevanten Reaktionspfade abgeleitet werden.

Im zweiten Teil der Diplomarbeit sollen die recherchierten theoretischen Grundlagen zur Entwicklung eines Modellansatzes dienen. Dabei soll die Möglichkeit der Entwicklung eines einfachen und „schlanken“ Modelansatzes auf Basis der theoretischen Grundlagen geklärt werden. In weiterer Folge wird auf die Reaktionskinetik und die Stöchiometrie der Reaktionen eingegangen. Abschließend werden die Erkenntnisse dieser Diplomarbeit zusammengefasst.

Abstract

In the present diploma thesis the nitrogen oxide formation of biomass grate firings is considered in detail. In the first part of the diploma thesis the theoretical basics are worked out by extensive literature research. From the theoretical basics, the relevant reaction paths should be derived.

In the second part of the diploma thesis, the researched theoretical principles should serve to develop a model approach. The aim is to clarify the possibility of developing a simple and streamlined model approach based on the theoretical foundations. Subsequently, the reaction kinetics and the stoichiometry of the reactions are discussed. Finally, the findings of this thesis are summarized.

Nomenklatur

Abkürzungen

| | | |
|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| A | Präexponentieller Faktor | $\left[\frac{cm^3}{mols} \right], \left[\frac{1}{m^2s} \right]$ |
| b | Temperaturrexponent | [-] |
| c_i | Konzentration der i-ten Komponente | $\left[\frac{mol}{cm^3} \right], \left[\frac{kg}{m^3} \right]$ |
| $\frac{dm_{vol}}{dt}$ | Massenstrom an Flüchtigen | $\left[\frac{kg}{m^3 * s} \right]$ |
| $\frac{dm_{char}}{dt}$ | Massenstrom an Koks | $\left[\frac{kg}{m^3 * s} \right]$ |
| d_p | Partikeldurchmesser | [m] |
| e | Euler'sche Zahl | [-] |
| E_A | Aktivierungsenergie | $\left[\frac{cal}{mol} \right], \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ |
| f_N | Anteil an Stickstoff in der Biomasse | $\left[\frac{kg N}{kg F} \right]$ |
| F | Brennstoff (Fuel) | [-] |
| ΔG_R^0 | Freie Standardreaktionsenthalpie | $\left[\frac{kJ}{mol} \right]; \left[\frac{cal}{mol} \right]$ |
| ΔH_R^0 | Standardreaktionsenthalpie | $\left[\frac{kJ}{mol} \right]; \left[\frac{cal}{mol} \right]$ |
| k | Geschwindigkeitskonstante | $\left[\frac{1}{s} \right], \left[\frac{cm^3}{mol * s} \right]$ |
| K | Gleichgewichtskonstante | [-] |
| m_F | Brennstoffmasse | [kg] |
| M_i | Molare Masse der i-ten Komponente | $\left[\frac{g}{mol} \right], \left[\frac{kg}{kmol} \right]$ |
| R, R_0 | Universelle Gaskonstante | $\left[\frac{cal}{mol * K} \right], \left[\frac{J}{mol * K} \right]$ |

| | | |
|----------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| R_i | Reaktionsrate des i-ten Stoffes | $\left[\frac{kg}{m^3 * s} \right]$ |
| S_{devol} | Emissionsrate an flüchtigen Bestandteilen | $\left[\frac{kg_{vol}}{m^3 * s} \right]$ |
| T, ϑ | Temperatur | [K], [°C] |
| V_P | Partikelvolumen | [m ³] |

Griechische Symbole

| | | |
|--------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| α | Massenanteil an Blausäure aus den flüchtigen Komponenten | $\left[\frac{kg HCN}{kg N} \right]$ |
| $(1-\alpha)$ | Massenanteil an Ammoniak aus den flüchtigen Komponenten | $\left[\frac{kg NH_3}{kg N} \right]$ |
| β | Massenanteil an freiwerdender Blausäure bei der Koksverbrennung | $\left[\frac{kg HCN}{kg N} \right]$ |
| $(1-\beta)$ | Massenanteil an freiwerdendem Ammoniak bei der Koksverbrennung | $\left[\frac{kg NH_3}{kg N} \right]$ |
| v_i | stöchiometrischer Koeffizient der i-ten Komponente | [-] |
| λ | Luftüberschusszahl | [-] |
| π | Pi | [-] |

Einheiten

| | |
|------------------------------------|---------------------------------|
| cal | Kalorie |
| cm ³ | Kubikzentimeter |
| g | Gramm |
| K | Kelvin |
| °C | Grad Celsius |
| eV | Elektronenvolt |
| mol | Mol |
| m/ m ² / m ³ | Meter/ Quadratmeter/ Kubikmeter |
| ppm | parts per million |
| s | Sekunde |
| %/ m.-% | Prozent/ Massenprozent |

Präfix

| | | |
|-----------|--------|-------|
| 10^{-9} | Nano- | n |
| 10^{-6} | Mikro- | μ |
| 10^{-3} | Milli- | m |
| 10^{-2} | Zenti- | c |
| 10^3 | Kilo- | k |
| 10^6 | Mega- | M |
| 10^9 | Giga- | G |

Subscripts

| | |
|-------|------------------|
| char | Koks |
| vol | Volatiles |
| devol | Devolatilization |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | NO_x- Bildung in Biomasse- Rostfeuerungen | 3 |
| 2.1 | Thermisches NO _x | 3 |
| 2.2 | Promptes NO..... | 5 |
| 2.3 | NNH- Mechanismus..... | 7 |
| 2.4 | N ₂ O- Mechanismus..... | 8 |
| 2.5 | Brennstoff-NO _x | 9 |
| 2.5.1 | Oxidation von HCN | 10 |
| 2.5.2 | Oxidation von HNCO | 13 |
| 2.5.3 | Oxidation von NH _i | 15 |
| 2.6 | Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die NO _x - Bildung | 19 |
| 2.6.1 | Einfluss der Metalle/ Mineralien | 19 |
| 2.6.2 | Einfluss von Zellulose, Hemizellulose und Lignin..... | 20 |
| 2.7 | Einfluss der Atmosphäre..... | 20 |
| 3 | NO_x- Reduktion bei Biomassefeuerungen | 21 |
| 3.1 | Primärmaßnahmen..... | 21 |
| 3.1.1 | Air-/ combustion- Staging..... | 22 |
| 3.1.2 | Reburning (fuel-staging) | 23 |
| 3.1.3 | Rauchgasrezirkulation | 26 |
| 3.2 | Sekundärmaßnahmen | 27 |
| 3.2.1 | Selektive katalytische Reduktion (SCR) | 28 |
| 3.2.2 | Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) | 32 |
| 3.2.3 | Rauchgaskondensation | 34 |
| 4 | Modellierungsansatz | 36 |
| 4.1 | Das Modell von Merrick | 36 |
| 4.2 | Pyrolyse und Koksverbrennung | 37 |
| 4.2.1 | Pyrolyse | 37 |
| 4.2.2 | Koksverbrennung | 38 |
| 4.2.3 | NO _x - Bildung nach Zeldovich | 39 |
| 4.3 | Um- und Abbaureaktionen von NO und NO- Precursor-Substanzen..... | 39 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick | 56 |
| 6 | Literaturangaben | 61 |
| 7 | Abbildungsverzeichnis | 64 |
| 8 | Anhang | 65 |

1 Einleitung

Schadstoffemissionen bei Biomasse- Rostfeuerungen

Bei der Nutzung von Biomasse als Brennstoff für die Strom- und Wärmeerzeugung fallen staub- und gasförmige Schadstoffe an. Diese Schadstoffe stehen im Verruf mitverantwortlich für den Klimawandel und der Auslöser von zahlreichen respiratorischen Krankheiten zu sein. Durch das zunehmende Bewusstsein dieser Problematik innerhalb der Gesellschaft steigt die Nachfrage nach Abhilfemaßnahmen zur Reduzierung dieser Schadstoffe. Gerade bei holzartiger Biomasse muss besonderes Augenmerk auf die Emissionen Staub, Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x), VOC (Volatile Organic Compound) und Schwermetalle gelegt werden.

Die Staubemissionen werden nach der Partikelgröße in PM 10, PM 2,5 und PM 0,1 unterteilt. Grundsätzlich kann man davon ausgehen, dass je kleiner die Partikelgröße ist, desto größer das zu erwartende Gesundheitsgefährdungspotential ist. PM 10 führen in der Nasenhöhle und im Rachen zu Schleimhautreizungen. PM 2,5 werden mit respiratorischen Krankheiten wie Asthma, COPD und Lungenkrebs in Verbindung gebracht. Die ultrafeinen Partikel (PM 0,1) dringen sogar in die Blutbahn ein und führen dort zur Plaque- und Thrombosebildung. Daraus ergibt sich auch die Notwendigkeit den Feinstaub aus dem Abgas abzutrennen, [1].

VOC's (Volatile Organic Compounds) umfassen die Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen. VOC's kommen bei Biomassefeuerungen nur bei unvollständiger Verbrennung vor. Durch korrektes Einstellen der Verbrennungsparameter sind VOC's im Regelfall nicht zu erwarten und daher wird auf diese nicht weiter eingegangen.

Kohlenmonoxid (CO) kommt bei der Biomasseverbrennung große Aufmerksamkeit zu. Kohlenmonoxid ist nicht nur für den Menschen hoch giftig (Deaktivierung von Erythrozyten) sondern ist auch als klimaschädliches Gas in Verruf. Kohlenmonoxid entsteht bei der unterstöchiometrischen Verbrennung von Biomasse. Die unterstöchiometrische Verbrennung kann gewollt durch die diversen Primärmaßnahmen zum Einsatz kommen, um die Stickoxidbildung zu minimieren. Weiters wird Kohlenmonoxid gezielt als Reduktionsmittel im Abgas eingesetzt. Darauf wird in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen.

Aktuell ist die Umweltbelastung durch Stickoxide eines der in der Gesellschaft am meist diskutierten Themen. Die Stickoxide (NO_x) bilden mit den SO_x- Emissionen den sauren Regen, welcher wiederum zur Versäuerung und Eutrophierung (durch den Menschen verursachte Anreicherung von Nährstoffen) von Böden und anderen Ökosystemen (Flüsse, Seen,...) beiträgt. Da bei der Biomassefeuerung die SO_x - Emissionen eine untergeordnete Rolle spielen, wird im Weiteren nur auf die NO_x - Emissionen eingegangen. Die Stickoxide stehen ebenso wie die Feinstaubpartikel im Verruf für respiratorische Krankheiten verantwortlich zu sein.

In den weiteren Kapiteln wird das Hauptaugenmerk auf die NO_x -Bildung und die zu Verfügung stehenden technischen Möglichkeiten zur Verminderung von NO_x -Emissionen gelegt. Dabei sollen die Bildungsreaktionen im Brennraum sowie im Verlauf des Abgasstromes näher betrachtet werden. Zur NO_x -Minderung werden Primär- und Sekundärmaßnahmen im Detail betrachtet. Dabei soll berücksichtigt werden, in welcher Weise die Wechselwirkungen unter den Brennstoff- und Abgaskomponenten ablaufen. Zudem sollen auch katalytisch wirkende Komponenten, wie Metalle und Schwermetalle, aber auch Verbrennungsprodukte analysiert und hinsichtlich ihrer reaktions-fördernden bzw. -hemmenden Wirkung bewertet werden. Emissionswerte sind dem Klimaschutzbericht zu entnehmen.

2 NO_x- Bildung in Biomasse- Rostfeuerungen

Unter Stickoxiden oder Stickstoffoxiden werden im Allgemeinen die Verbindungen Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Distickstoffoxid, Distickstofftrioxid, Distickstofftetraoxid und Distickstoffpentoxid bezeichnet. Bei Verbrennungsvorgängen werden Stickoxide (NO_x) als Stickstoffmonoxid (NO) oder Stickstoffdioxid (NO₂) dargestellt bzw. als deren Äquivalent. Die Kinetik der Stickoxidbildung wurde ursprünglich anhand des Brennstoffs Kohle näher erörtert.

Zur Beschreibung der NO_x- Bildungskinetik bei Biomassefeuerungen werden auf die bekannten theoretischen Grundlagen von Zeldovich, Fenimore, dem Brennstoff-N-Bildungsmechanismus, dem NNH-Mechanismus, dem Lachgas- Bildungsmechanismus, der HCN- Oxidation, der HNCO- Oxidation und der NH₃- Oxidation zurückgegriffen und bei Bedarf adaptiert. In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen erörtert und die typischen NO_x - Emissionswerte verschiedener Brennstoffe verglichen werden. Zudem sollen die Arrhenius- Parameter erörtert werden. Der Arrhenius-Ansatz lautet:

$$k = A * T^b * e^{\frac{E_A}{R*T}} \quad (1)$$

2.1 Thermisches NO_x

Die Bildungskinetik des thermischen NO_x geht auf Zeldovich zurück. Bei stickstoffarmen Brennstoffen wird dem thermischen NO_x die größte Bedeutung beigemessen. Die Startreaktion ist durch den Angriff eines Sauerstoffradikals an der Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls bei Temperaturen oberhalb von 1300 K gekennzeichnet, vgl. [2 bis 4].



Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt 75 kcal/mol. Durch die hohe Aktivierungsenergie wirkt die Startreaktion limitierend und stellt daher den reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. In den Folgereaktionen wird das Stickstoffradikal rasch durch ein Sauerstoffmolekül oder ein Hydroxid- Radikal oxidiert.



Gleichung 3 wurde 1971 von Fenimore bei sauerstoffarmen Verbrennungsbedingungen erörtert. Das gebildete Wasserstoffradikal reagiert wie folgt wieder mit einem Sauerstoffmolekül zu einem Hydroxid- Radikal:



Tabelle 1: Reaktionsgleichungen zur Bildung und Umwandlung von thermischem NO

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|-------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (2) | $N + NO \rightleftharpoons O + N_2$ | 9,4E12 | 0,140 | 0 | [2] |
| (2) | $N + NO \rightleftharpoons O + N_2$ | 2,1E13 | 0 | 0 | [5] |
| (3) | $N + OH \rightleftharpoons NO + H$ | 3,8E13 | 0,000 | 0 | [2, 5] |
| (4) | $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ | 5,9E09 | 1,000 | 6280 | [2] |
| (4) | $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ | 6,4E09 | 1 | 6280 | [5] |
| (5) | $H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$ | 5,1E16 | -0,820 | 16510 | [6] |

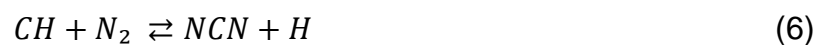
Das thermische NO ist bei ausreichend hohen Temperaturen und den entsprechend langen Verweilzeiten im Ausbrandbereich anzutreffen. Zudem kann mit einer geringen Bildung von thermischem NO an der Flammenfront durch die Übergleichgewichts- (Superequilibrium¹)-Konzentration an Sauerstoff gerechnet werden. Limitiert wird die Bildung von thermischem NO an der Flammenfront durch die geringe Verweilzeit. Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Startreaktion ist die Notwendigkeit von hoher Temperatur und Sauerstoffkonzentration bei entsprechenden Verweilzeiten hervorzuheben.

Mit einer Reduktion der Temperatur, der Verweilzeit und der Sauerstoffkonzentration kann maßgeblich auf die thermische NO - Bildung Einfluss genommen werden. Bereiche mit Temperaturspitzen und hohen Sauerstoffkonzentrationen bei hohen Temperaturen in Verbindung mit langen Verweilzeiten sollten daher vermieden werden. Damit sind die entscheidenden Parameter zur Reduzierung von thermischem NO definiert. Durch thermisches NO können im Abgas Konzentrationen von mehreren 100 ppm zustande kommen.

¹Superequilibrium: Der Zustand eines Systems, in dem der Wert eines Parameters größer als der Gleichgewichtswert ist

2.2 Promptes NO

Die Bildung von promptem NO umfasst drei Schritte. Zum ersten die Bildung von Kohlenwasserstoffradikalen, zum zweiten der Angriff des Kohlenwasserstoffradikals am molekularen Stickstoff und zum dritten die Umwandlung in weitere Stickstoffspezies. Das prompte NO entsteht durch Angriff des CH_n- Radikals an der Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls [2, 6]. Als CH_n- Radikale reagieren CH, CH₂, C₂, C₂H und C in einer raschen Reaktion mit dem Stickstoffmolekül zu Amin- oder Cyanverbindungen. Unter allen CH_n- Radikalen wird dem CH- Radikal die wichtigste Rolle beigemessen. Damit ergibt sich folgende Insertionsreaktion [2]:



In Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann nur das C - Radikal mit dem CH - Radikal konkurrieren. Daraus ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



Gleichung (8) besitzt eine höhere Aktivierungsenergie als Gleichung (6) und spielt daher mit zunehmender Temperatur eine größere Rolle. Aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten von Gleichung (7) ist zu erwarten, dass diese Reaktion nur bei sehr geringen Temperaturen abläuft. Die CH₂-, C₂- und C₂H- Radikale leisten aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie einen zu vernachlässigenden Beitrag.

Das NCN- Radikal reagiert in folgenden Reaktion weiter [2]:

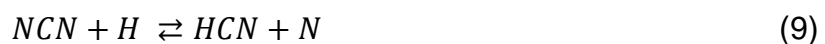




Tabelle 2: Reaktionsgleichungen für „Promptes NO_x“

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|-----------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|---------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (6) | $CH + N_2 \rightleftharpoons NCN + H$ | 5,3E09 | 0,790 | 16770 | [2] |
| (7) | $CN + N \rightleftharpoons C + N_2$ | 5,9E14 | -0,400 | 0 | [2] [5] |
| (8) | $C + N_2 \rightleftharpoons NCN$ | 1,5E13 | 0 | 41730 | [2] |
| (9) | $NCN + H \rightleftharpoons HCN + N$ | 2,2E11 | 0,710 | 5321 | [2] |
| (10) | $NCN + H \rightleftharpoons HNC + N$ | 4,3E-4 | 4690 | 2434 | [2] [5] |
| (11) | $NCN + O \rightleftharpoons CN + NO$ | 2,5E13 | 0,170 | -34 | [2] |
| (12) | $NCN + OH \rightleftharpoons HCN + NO$ | 2,6E08 | 1,220 | 3593 | [2] |
| (13) | $NCN + OH \rightleftharpoons NCO + NH$ | 1,7E18 | -1,830 | 4143 | [2] |
| (14) | $NCN + O_2 \rightleftharpoons NO + NCO$ | 1,3E12 | 0,000 | 23167 | [2] |
| (15) | $NCN + NO \rightleftharpoons CN + N_2O$ | 1,9E12 | 0,000 | 6280 | [2] |

Die Folgereaktionen des NCN- Radikals laufen bevorzugt zwischen 1000 K und 1500 K ab. Die Bildung von promptem NO hängt von der Stöchiometrie und der Temperatur ab. Promptes NO nimmt mit zunehmendem Luftüberschuss ($\lambda > 1$) und hohen Temperaturniveau zu. Durch promptes NO können im Abgas NO- Konzentration von mehreren 10 ppm zustande kommen.

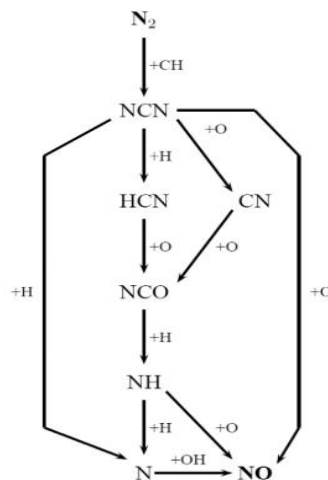


Abbildung 1: Reaktionsschema zur Bildung von promptem NO, [2], S. 38

2.3 NNH- Mechanismus

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von NO besteht durch den Angriff von molekularem Wasserstoff an der Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls wie folgt, vgl. [2, 5]:



Tabelle 3: Reaktionsgleichungen NNH- Mechanismus

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|-------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (16) | $NNH \rightleftharpoons N_2 + H$ | 1,0E09 | 0,000 | 0 | [2, 5] |
| (17) | $NNH + O \rightleftharpoons N_2O + H$ | 1,9E14 | -0,274 | -22 | [2, 5] |
| (18) | $NNH + O \rightleftharpoons N_2 + OH$ | 1,2E13 | 0,145 | -217 | [2, 5] |
| (19) | $NNH + O \rightleftharpoons NH + NO$ | 5,2E11 | 0,381 | -409 | [2, 5] |
| (20) | $NNH + O_2 \rightleftharpoons N_2 + HO_2$ | 5,6E14 | -0,385 | -13 | [2, 5] |
| (21) | $NNH + OH \rightleftharpoons N_2 + H_2O$ | 5,0E13 | 0,000 | 0 | [5] |
| (22) | $NNH + H \rightleftharpoons N_2 + H_2$ | 1,0E14 | 0,000 | 0 | [5] |
| (23) | $NNH + NO \rightleftharpoons N_2 + HNO$ | 5,0E13 | 0,000 | 0 | [5] |

Der NNH- Mechanismus spielt bei leicht reduzierenden Bedingungen ($\lambda < 1$) und höheren Temperaturen auf der brennstoffreichen Seite der Flammenfront eine Rolle. Die Lebensdauer eines NNH- Radikals beträgt 10^{-9} s [2]. Das gebildete NH- Radikal reagiert entsprechend dem Brennstoffstickstoffmechanismus weiter. Die durch den NNH- Mechanismus gebildete NO- Konzentration wird auf 1 ppm geschätzt, vgl. [7]. Daraus ist zu schließen, dass der NNH- Mechanismus eine untergeordnete, wenn nicht sogar eine vernachlässigbare Rolle einnimmt.

2.4 N₂O- Mechanismus

Neben Gleichung (2) kann das Stickstoffmolekül mit einem Sauerstoffradikal zu Lachgas reagieren. Dabei laufen folgende Reaktionsschritte ab, vgl. [2, 8]:



Tabelle 4: Reaktionsgleichungen zum N₂O- Mechanismus

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|-------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (24) | $N_2O(+M) \rightleftharpoons N_2 + O(+M)$ | 9,9E10 | 0,000 | 57901 | [2] |
| (24) | <i>Low pressure limit</i> | 6,0E14 | 0,000 | 57444 | [2] |
| (24) | $N_2O(+M) \rightleftharpoons N_2 + O(+M)$ | 1,3E12 | 0,000 | 62570 | [5] |
| (24) | <i>Low pressure limit</i> | 4,0E14 | 0,000 | 56600 | [5] |
| (25) | $N_2O + O \rightleftharpoons 2NO$ | 9,2E13 | 0,000 | 27679 | [2, 5] |
| (26) | $N_2O + H \rightleftharpoons NO + NH$ | 2,7E15 | -0,780 | 20 | [2] |
| (26) | $N_2O + H \rightleftharpoons NO + NH$ | 1,8E14 | -0,351 | -244 | [5] |
| (27) | $N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$ | 9,2E13 | 0,000 | 27679 | [2] |
| (27) | $N_2O + O \rightleftharpoons N_2 + O_2$ | 3,7E12 | 0,000 | 15936 | [5] |
| (28) | $N_2O + H \rightleftharpoons N_2 + OH$ | 6,4E07 | 1,835 | 13492 | [2, 5] |

Die Gleichungen (26) und (28) laufen in einem Temperaturbereich von 300 K bis 2200 K parallel ab. Der Reaktionsablauf nach Gleichung (26) führt zum NNH - Mechanismus aus Kapitel 2.3 und trägt mit 70 bis 90 % am Reaktionsgeschehen bei. Der Reaktionsverlauf nach Gleichung (28) liefert einen Beitrag von 10 bis 30 %. Aufgrund desselben präexponentiellen-Faktors und derselben Aktivierungsenergie von Gleichung (25) und Gleichung (27) ist zu erwarten, dass beide Reaktionen im äquivalenten Maße ablaufen. Dabei ist zu erwähnen, dass die NO- Bildung durch eine Zunahme des Oberfläche- zu Volumen-Verhältnisses des Reaktors/Brennraumes verringert wird. Die NO-Bildung durch den N₂O-Mechanismus ist abhängig von der Brennraumgeometrie.

2.5 Brennstoff-NO_x

Der in der Biomasse chemisch gebundene Stickstoff reagiert nach dem Brennstoff-N-Mechanismus. Der Brennstoff-N kann anorganisch als Ammoniak, Ammoniumsalze, Cyanide, Pyrrole, Pyridine oder Nitrate gebunden sein [9, 10]. Bei Biomasse liegt der Brennstoff- N zum überwiegenden Anteil organisch in Form von Proteinen, Aminen, Aminosäuren und Nitroverbindungen vor. In der Art und Weise der vorliegenden Brennstoff – N - Form unterscheiden sich Biomassebrennstoffe wesentlich von dem Brennstoff Kohle. In der Kohle kommt der Brennstoff- N hauptsächlich in Form von Pyridinen und Pyrrolen vor. Das NO_x-Reaktionsschema bei der Biomasseverbrennung kann Abbildung 2 entnommen werden [9].

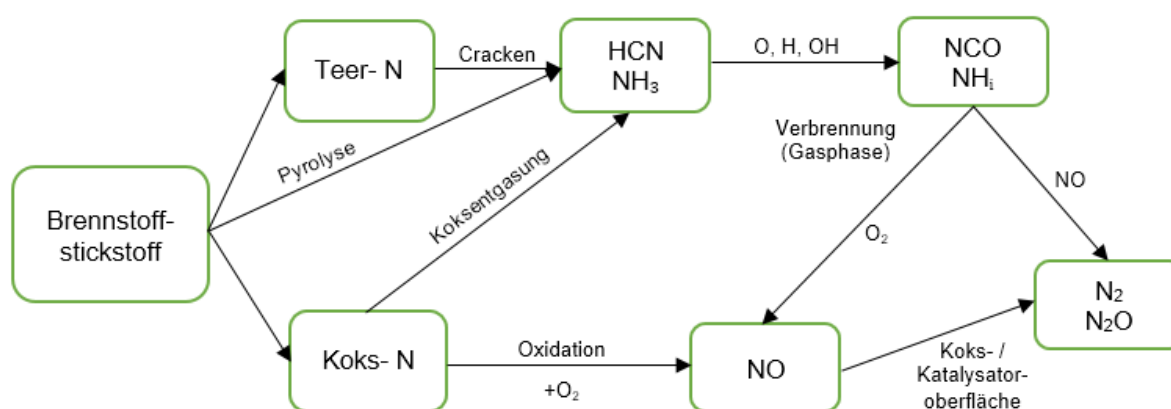


Abbildung 2: Reaktionsschema Brennstoffstickstoff [9]

In einer raschen Reaktion (<1 ms) entstehen die NO_x- Vorläufer wie NH₃, HCN oder HCNO während der Pyrolyse. Als Grundschritte können die Pyrolyse, die Verkohlung und die

Verflüssigung der Biomasse zu Teeren ausgemacht werden. Die Pyrolyse erfolgt in der Regel unter reduzierenden Bedingungen. Dies führt zur Bildung von Ammoniak, Cyanwasserstoff und geringen Mengen HCNO.

Die Teerfraktion wird in einem weiteren Schritt gecrackt und ebenfalls zu HCN und NH₃ umgesetzt. Dabei können die Crackreaktionen in zwei Temperaturbereiche unterteilt werden: Zum einen der Crackprozess bei unter 500 °C von aminohaltigen Teeren (Primärteere) und zum anderen der Crackprozess bei über 500 °C von heterozyklischen- und nitrilhaltigen Teeren (Sekundärteere).

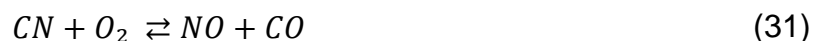
Bei der Pyrolyse verbleibt ein Teil des Brennstoff- N im Koks. Unter 800 °C verhält sich die verkohlte Biomasse wie Kohle. Der Brennstoff- N verbleibt in der festen Phase. Jedoch ab 800 °C und darüber entstehen unter reduzierenden Bedingungen wieder die flüchtigen NO_x-Vorstufen. Bei Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff (oxidierende Bedingungen) reagiert der in der verkohlten Biomasse gebundene Brennstoff- N zu NO.

2.5.1 Oxidation von HCN

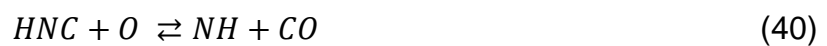
HCN kann auf unterschiedliche Arten bei der Verbrennung entstehen: Zum ersten durch Angriff eines CH- oder C- Radikals an der Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs, zum zweiten durch Reaktion von reaktiven N- Spezies (Stickstoffmonoxid oder Kohlenwasserstoffamine) mit Kohlenwasserstoffradikalen, zum dritten durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffaminen und zum vierten durch Vergasung von stickstoffhaltigen Brennstoffen. Bei der Oxidation von HCN entsteht im ersten Schritt NCO durch den Angriff eines Sauerstoffradikals:



Neben Gleichung (29) reagieren auch CN- Radikale mit einem Sauerstoffmolekül oder einem Wasserstoffmolekül wie folgt:



Dabei entsteht ein Sauerstoffradikal, das wiederum mit einem HCN Molekül reagiert. Die Abbaureaktionen von HCN lauten wie folgt:



Das gebildete NCO reagiert in einem weiteren Schritt wie folgt:

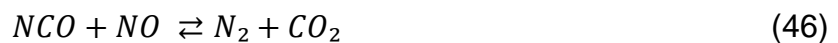
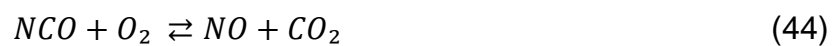


Tabelle 5: Reaktionsgleichungen HCN- Oxidation

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (29) | $HCN + O \rightleftharpoons NCO + H$ | 1,4E04 | 2,640 | 4980 | [2] |
| (30) | $CN + O_2 \rightleftharpoons NCO + O$ | 5,8E12 | 0,000 | -417 | [2] |
| (31) | $CN + O_2 \rightleftharpoons NO + CO$ | 1,4E12 | 0,000 | -417 | [2] |
| (32) | $CN + H_2 \rightleftharpoons HCN + H$ | 1,1E05 | 2,600 | 51908 | [2] |
| (33) | $HCN + O \rightleftharpoons CO + NH$ | 3,5E03 | 2,640 | 4980 | [2] |
| (34) | $HCN + O \rightleftharpoons CN + OH$ | 4,2E10 | 0,400 | 20665 | [2] |
| (35) | $HCN + OH \rightleftharpoons CN + H_2O$ | 3,9E06 | 1,830 | 10300 | [2] |
| (36) | $HCN + OH \rightleftharpoons HOCN + H$ | 5,9E04 | 2,430 | 12500 | [2] |
| (37) | $HCN + OH \rightleftharpoons HNCO + H$ | 2,0E-03 | 4,000 | 1000 | [2] |
| (38) | $HCN + OH \rightleftharpoons NH_2 + CO$ | 7,8E-04 | 4,000 | 4000 | [2] |
| (39) | $HNC + H \rightleftharpoons HCN + H$ | 7,8E13 | 0,000 | 0 | [2] |
| (40) | $HNC + O \rightleftharpoons NH + CO$ | 4,6E12 | 0,000 | 2200 | [2] |
| (41) | $HNC + OH \rightleftharpoons HNCO + H$ | 3,6E12 | 0,000 | -479 | [2] |
| (42) | $NCO + H \rightleftharpoons NH + CO$ | 7,2E13 | 0,000 | 1000 | [2] |
| (43) | $NCO + O \rightleftharpoons NO + CO$ | 2,0E15 | -0,500 | 0 | [2] |
| (44) | $NCO + O_2 \rightleftharpoons NO + CO_2$ | 2,0E12 | 0,000 | 20000 | [2] |
| (45) | $NCO + NO \rightleftharpoons N_2O + CO$ | 4,0E19 | -2,190 | 1743 | [2] |
| (46) | $NCO + NO \rightleftharpoons N_2 + CO_2$ | 1,5E21 | -2,740 | 1824 | [2] |

Alternative Zahlenwerte zu den Werten aus Tabelle 7 sind in [8] zu finden.

Wesentlichen Einfluss auf die Bildung von HCN haben die Reaktion mit dem Sauerstoffradikal (Gleichungen (29), (33), (34)) und die Reaktionen mit dem OH- Radikal (Gleichungen (35-38)). Bei höheren Temperaturen liegen HNC und HCN im Gleichgewicht und damit nehmen die Reaktionen HNC (Gleichungen (39-41)) einen höheren Stellenwert ein. Die Umsetzung zu molekularem Stickstoff oder Lachgas ist aufgrund des negativen Temperaturkoeffizienten auf niedrige Temperaturen beschränkt (Gleichung (45) und (46)).

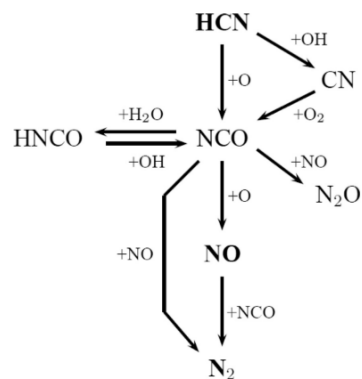


Abbildung 3: Reaktionsschema HCN- Oxidation [2] S.45

2.5.2 Oxidation von HNCO

Die HNCO- Oxidation ist ein wichtiger Zwischenschritt bei der Brennstoff- Stickstoff- Umsetzung. Zum einen reagiert HNCO bei der Verbrennung zu NCO und Aminogruppen und zum anderen wird HNCO gezielt bei der selektiven nichtkatalytischen Reduktion von NO_x eingesetzt. Die Auf- und Abbaureaktionen lauten wie folgt [2]:



Die größte Bedeutung nimmt Gleichung (51) ein. Die Hauptproduktkomponenten sind die H₂O und NCO-Konkurrenzreaktion. Reaktionen nach (Gleichung (52), (53), (54)) finden aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie nur in einem sehr geringen Umfang statt. Zudem wurde Gleichung (53) nur in der Flüssigphase (Hydrolyse-Reaktion) beobachtet. NCO reagiert

folglich mit NO zu Stickstoff, Lachgas und Kohlendioxid beziehungsweise zu Kohlenmonoxid wie in den Gleichungen (45) und (46) aus Kapitel 2.5.1 bereits erörtert.

Das Lachgas zerfällt anschließend zu molekularem Stickstoff. Aufgrund der negativen Temperaturexponenten laufen die Reaktion bei niedrigen Temperaturen (<1400 K) ab. Bei höheren Temperaturen laufen die Konkurrenzreaktionen bedeutend schneller ab und es bilden sich NH_i- Spezies.

Weiter Reaktionsmöglichkeiten laufen entsprechend den Gleichungen (42), (43) und (44) aus Kapitel 2.5.1 ab.

Tabelle 6: Reaktionsgleichungen zur HNCO- Oxidation

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|-----------------------------------------------|------------------------|-------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (47) | $HNCO + H \rightleftharpoons NH_2 + CO$ | 3,6E04 | 2,490 | 2345 | [2] |
| (48) | $HNCO + H \rightleftharpoons NCO + H_2$ | 9,0E07 | 1,660 | 13900 | [2] |
| (49) | $HNCO + O \rightleftharpoons NH + CO_2$ | 9,6E07 | 1,410 | 8520 | [2] |
| (50) | $HNCO + O \rightleftharpoons NCO + OH$ | 2,2E06 | 2,110 | 11430 | [2] |
| (51) | $HNCO + OH \rightleftharpoons NCO + H_2O$ | 3,5E07 | 1,500 | 3600 | [2] |
| (52) | $HNCO + O_2 \rightleftharpoons HNO + CO_2$ | 2,0E13 | 0,000 | 58900 | [2] |
| (53) | $HNCO + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + CO_2$ | 2,0E13 | 0,000 | 48500 | [2] |
| (54) | $HNCO + HNCO \rightleftharpoons HNCNH + CO_2$ | 6,9E11 | 0,000 | 42100 | [2] |

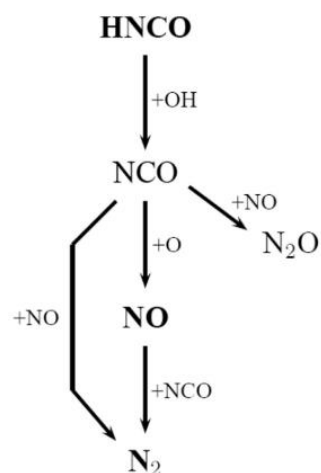


Abbildung 4: Reaktionsschema HNCO- Oxidation [2] S. 46

2.5.3 Oxidation von NH_i

Der Großteil des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs wird über NH_i- Oxidation abgebaut. Im Besonderen sind hier die Reaktionen nach Gleichung (55), (58), (61), (63), (64), (65) und Gleichung (70) zu erwähnen.

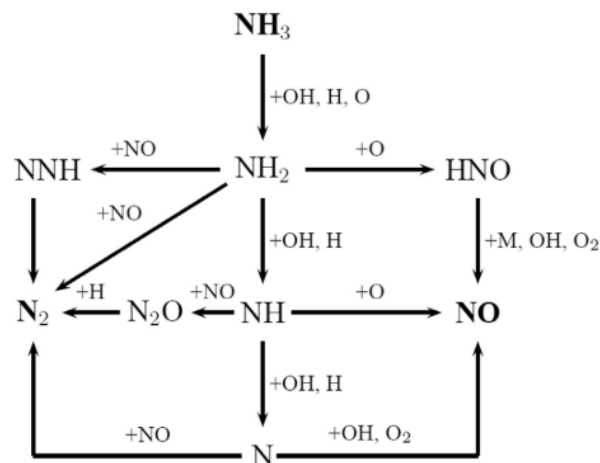


Abbildung 5: Reaktionsschema NH_i- Mechanismus, [2], S.49

Speziell der Ammoniak wird durch Angriff von H-, OH- und O- Radikalen und durch thermische Zersetzung abgebaut. Diesbezüglich ist auf [2] zu verweisen. Dabei entstehen primäre Amine.



Weiters können die primären Amine über Wasserstoffabstraktion mit H-, O- oder OH- Radikalen in sekundäre Amine umgesetzt werden.



Aber auch mit Nebenreaktion ist zu rechnen:



Tabelle 7: Reaktionskinetik zum NH₂-Mechanismus

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|----------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (55) | $NH_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + H_2$ | 6,4E05 | 2,390 | 10171 | [2] |
| (56) | $NH_3 + O \rightleftharpoons NH_2 + OH$ | 9,4E06 | 1,940 | 6460 | [2] |
| (57) | $NH_3 + OH \rightleftharpoons NH_2 + H_2O$ | 2,0E06 | 2,040 | 566 | [2] |
| (58) | $NH_2 + H \rightleftharpoons NH + H_2$ | 2,1E13 | 0,000 | 15417 | [2] |
| (59) | $NH_2 + O \rightleftharpoons NH + OH$ | 7,0E12 | 0,000 | 0 | [2] |
| (60) | $NH_2 + OH \rightleftharpoons NH + H_2O$ | 3,3E06 | 1,949 | -217 | [2] |
| (61) | $NH_2 + O \rightleftharpoons HNO + H$ | 6,6E14 | -0,500 | 0 | [2] |
| (62) | $NH_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2NO + OH$ | 2,5E17 | -1,28 | 1166 | [2] |
| (63) | $NH_2 + O_2 \rightleftharpoons HNO + OH$ | 2,9E-2 | 3,764 | 18185 | [2] |
| (64) | $NH_2 + HNO \rightleftharpoons NH_3 + NO$ | 5,9E02 | 2,950 | -3469 | [2] |
| (65) | $NH_2 + NO \rightleftharpoons NNH + OH$ | 4,3E10 | 0,294 | -866 | [2] |
| (66) | $NH_2 + NO \rightleftharpoons N_2 + H_2O$ | 2,6E19 | -2,369 | 870 | [2] |
| (67) | $NH_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O + H_2O$ | 2,2E11 | 0,110 | -1186 | [2] |
| (68) | $NH_2 + NO_2 \rightleftharpoons H_2NO + NO$ | 8,6E11 | 0,110 | -1186 | [2] |

In Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen wird der Großteil des Ammoniaks durch Wasserstoffabstraktion umgesetzt. Da die primären Amine eine geringe Reaktivität zu Sauerstoff aufweisen, läuft bevorzugt die Reaktion mit Stickstoffmonoxid ab. Diese sehr rasche Reaktion ist der entscheidende Schritt bei dem SNCR- Prozess (Kapitel 3). Dabei ist auf die Gleichungen (65 - 67) zu verweisen. Die Reaktionsprodukte NNH und N₂O reagieren wie in den Kapiteln NNH- Mechanismus und N₂O- Mechanismus beschrieben zu molekularem Stickstoff oder zu Stickstoffmonoxid und sekundären Aminen. Die Reaktion zu molekularem Stickstoff (Gleichung (66)) ist aufgrund des negativen Temperaturexponenten nur bei Temperaturen unter 1400 K von Bedeutung.

Zudem werden die sekundären Amine wie folgt durch Abstraktion weiter umgesetzt:



Die Reaktionen nach Gleichung (69) und (70) spielen bei zunehmenden Temperaturen eine Rolle. Bei niedrigen Temperaturen reagieren die NH₂- Radikale bevorzugt mit den NO-Radikalen.

Alternativ können sekundäre Amine durch Oxidation umgesetzt werden:



Tabelle 8: Reaktionskinetik beim NH- Mechanismus

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|---------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (69) | $NH + H \rightleftharpoons N + H_2$ | 3,0E13 | 0,000 | 0 | [5] |
| (70) | $NH + OH \rightleftharpoons N + H_2O$ | 1,6E07 | 1,733 | -576 | [5] |
| (71) | $NH + O \rightleftharpoons NO + H$ | 9,2E13 | 0,000 | 0 | [5] |
| (72) | $NH + O_2 \rightleftharpoons HNO + O$ | 4,6E05 | 2,000 | 6500 | [2, 5] |
| (73) | $NH + O_2 \rightleftharpoons NO + OH$ | 1,3E06 | 1,500 | 100 | [2, 5] |
| (74) | $NH + OH \rightleftharpoons HNO + H$ | 3,2E14 | -0,376 | -46 | [5] |
| (75) | $H_2NO + O_2 \rightleftharpoons HNO + HO_2$ | 2,3E02 | 2,994 | 16500 | [2] |
| (75) | $H_2NO + O_2 \rightleftharpoons HNO + HO_2$ | 3,0E12 | 0,000 | 25000 | [5] |
| (76) | $NH + NO \rightleftharpoons N_2 + OH$ | 2,7E12 | -0,721 | -512 | [5] |
| (76) | $NH + NO \rightleftharpoons N_2 + OH$ | 6,8E14 | -0,780 | 20 | [2] |
| (77) | $NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$ | 2,7E15 | -0,780 | 20 | [2] |
| (77) | $NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$ | 1,8E14 | -0,351 | -244 | [5] |
| (78) | $NH + NO \rightleftharpoons NNH + O$ | 5,2E11 | 0,388 | -409 | [2, 5] |
| (79) | $HNO + O_2 \rightleftharpoons NO + HO_2$ | 2,0E13 | 0,000 | 16000 | [2, 5] |

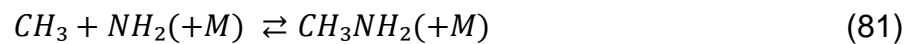
Die entstandenen H₂NO- Moleküle werden mittels Oxidation zu Nitrosowasserstoff (HNO) und weiter zu Stickstoffmonoxid überführt.

Die sekundären Amine werden nach den Gleichungen (71) und (73) zu Stickstoffmonoxid oxidiert oder reagieren nach Gleichung (76) mittels Stickstoffmonoxid- Radikalen zu molekularem Stickstoff. Dabei ist zu erwähnen, dass die Reaktionen nach Gleichung (76) und (77) aufgrund ihres negativen Temperaturexponenten bei niedrigen Temperaturen begünstigt sind. Weiters spielt noch die Rückreaktion der Zeldovich- Reaktion (Gleichung (2)) eine Rolle. Dabei reagiert ein Stickstoff- Radikal mit einem Stickstoffmonoxid- Radikal wie folgt:



Diese Reaktion ist auch die einzige Reaktion, die bei höheren Temperaturen (>1400 K) und bei den entsprechenden Randbedingungen zur Reduktion von Stickstoffmonoxid beitragen kann.

Beim Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen sind Interaktionen von Ammoniak bei Temperaturen unter 1400 K möglich. In [2] werden folgende Reaktionsgleichungen angeführt:



Das Methylradikal (CH₃-) als treibende Kraft konvertiert Amin- Radikale in Kohlenwasserstoffamine. Die Reaktionen laufen vorwiegend unter reduzierenden Bedingungen ab. Bei den üblichen Verbrennungsbedingungen (0,8 < λ < 1,2 und 1200 K < T < 1500 K) spielen die Reaktionen mit den Methylradikalen eine untergeordnete Rolle. Methylamine, Ethylamine und Acetonitrile werden schließlich mittels H- Abstraktionen zu Blausäure überführt.

2.6 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die NO_x- Bildung

2.6.1 Einfluss der Metalle/ Mineralien

Die in mineralischer Form gebundenen Metalle nehmen nicht nur bei der Bildung von Biomasse eine wichtige Rolle ein, sondern auch bei der Biomassepyrolyse. Phosphor, Calcium, Aluminium, Silizium, Kalium, Natrium und Eisen sind jene Metalle, die am häufigsten anzutreffen sind.

Metalle haben unterschiedliche katalytische Wirkung auf den Verbrennungsprozess, speziell auf die Pyrolyse [11]. Phosphor unterstützt die Brennstoffstickstoffumwandlung zu HCN, NH₃, HCNO und NO bei niedrigen Temperaturen (<330 °C) und hemmt die Brennstoffstickstoffumwandlung bei höheren Temperaturen.

Calcium hingegen hemmt die Brennstoffstickstoffumwandlung zu HCN, HCNO und NH₃ bei niedrigen Temperaturen und fördert diese bei höheren Temperaturen. Calcium wird zudem zur Entschwefelung und Dechlorierung von Rauchgasen eingesetzt.

Eisen, Aluminium und Silizium reduzieren die Umsetzung von Brennstoffstickstoff bei halmartiger Biomasse in Ammoniak. Eisen und Silizium unterdrücken die Umwandlung von Brennstoffstickstoff in HCN und HCNO. Aluminium hat keinen Einfluss auf die Bildung von HCN während der Pyrolyse.

Die Mineralien haben eine besondere katalytische Wirkung bei der Pyrolyse von Aminosäuren mit Seitenketten. Ebenso fördern die Mineralien die Umsetzung des in der festen Biomasse

gebundenen Stickstoffes zu HCN. Generell verändern Mineralien den Bildungsweg von NO_x-Emissionen bei der Umsetzung von Aminosäuren zugunsten der Bildung von HCN.

2.6.2 Einfluss von Zellulose, Hemizellulose und Lignin

Der Stickstoff in der Biomasse ist größtenteils in Form von Proteinen oder Aminosäuren gebunden [11]. Die hohe Anzahl an unterschiedlichen Aminosäuren und Proteinen führt zu einer unterschiedlich starken Bildung von NH₃, HCN und HCNO. Dies führt ebenfalls zu unterschiedlichen NO_x- Bildungswegen. Die NO_x- Bildung wird durch Zellulose, Hemizellulose und Lignin insofern beeinflusst, da diese die Selektivität der Bildung von NO, HCN, HCNO und NH₃ bei der Pyrolyse unterschiedlich fördern oder hemmen. Lignin fördert die Bildung von Ammoniak bei niedrigen Temperaturen [11, 12], während Hemizellulose die Bildung von HCN und Ammoniak gleichermaßen unterstützt. Zellulose fördert die Umwandlung von im Brennstoff gebundenen Stickstoff zu Teeren [12].

Zudem muss erwähnt werden, dass die Einflüsse von Zellulose, Hemizellulose und Lignin nicht immer eindeutig und zu generalisieren sind. Speziell bei der Pyrolyse von unterschiedlichen Strohsorten zeigt sich, dass große Unterschiede vorherrschen und bei vergleichbaren Gehalten an Zellulose, Hemizellulose und Lignin unterschiedliche katalytische Auswirkungen haben [11].

2.7 Einfluss der Atmosphäre

In [11] wird darauf verwiesen, dass der Einfluss der Atmosphäre erheblich sein kann und sich vor allem auf die Selektivität der Bildung der NO_x- Vorläufer auswirkt. Obwohl die Struktur der Aminosäuren unterschiedlich ist, läuft der Oxidationsprozess ähnlich ab. Sauerstoff fördert die Bildung von HCN und HCNO. Die Anwesenheit von Kohlendioxid (CO₂) stört die Umwandlung von Aminosäuren in NO_x- Vorläufer. Dadurch ändert sich das Verhältnis von HCNO zu HCN. Zudem wird beim Crackprozess durch den Sauerstoff die NO- Bildung sowie die HCNO- Bildung gefördert. Der Sauerstoff im Speziellen fördert die katalytische thermische Spaltung. Bei höheren Kohlendioxidkonzentrationen wird die Bildung von HCN und HCNO gehemmt.

3 NO_x- Reduktion bei Biomassefeuerungen

Die Wahl der verwendeten Verbrennungstechnologie ist von der Art der Biomasse abhängig. Dabei stehen die Zugänglichkeit und die Verfügbarkeit der Biomasse sowie Kosten, Umweltsätze und die benötigte Leistung als unternehmerische Parameter im Fokus. Gegenwärtig nimmt neben der Wirtschaftlichkeit und Effizienz einer Verbrennungsanlage auch die Emissionsreduktion eine große Bedeutung ein.

Diesbezüglich werden die NO_x- Reduktionsmaßnahmen in drei Hauptkategorien wie folgt eingeteilt [13]:

1. Pre- combustion
2. Primärmaßnahmen (primary measures oder combustion control)
3. Rauchgasbehandlung (secondary measures oder flue gas treatment)

Maßnahmen, die in die erste Kategorie fallen, umfassen die Auswahl der Biomasse bzw. der Biomassemischungen. Dabei können die Biomassebrennstoffe in drei Kategorien wie in Tabelle 9 unterteilt werden.

Tabelle 9: Einteilung der Biomassebrennstoffe [13]

| <i>Kategorie</i> | <i>Biomassetype</i> | <i>N- Gehalt</i> |
|------------------|----------------------------------------|------------------|
| - | - | <i>m.-%</i> |
| 1 | <i>Holzartige Biomasse</i> | <i><0,3</i> |
| 2 | <i>Halmartige Biomasse</i> | <i>0,3 - 1</i> |
| 3 | <i>Agrarische Biomasse und Kräuter</i> | <i>>1</i> |

3.1 Primärmaßnahmen

Unter Primärmaßnahmen wird die Veränderung der Verbrennungsparameter zur Reduktion von Emissionen verstanden. Dabei werden gezielt die Reduktion der Temperaturspitzen in der Verbrennungszone, die Reduzierung der Verweilzeit der Verbrennungsgase in der Hochtemperaturzone, die Reduzierung der Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungszone und die Schaffung von Turbulenzen zur Durchmischung der Verbrennungsgase forciert. Zu erwähnen ist, dass aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen bei Biomasse-Rostfeuerungen die Reduzierung der Temperaturspitzen und die Reduzierung der Verweilzeit der Verbrennungsgase eine untergeordnete Rolle einnehmen. Zu den Primärmaßnahmen zählen:

- die Implementierung eines LNB (Low- NO_x- Burner),
- air-/combustion staging,
- fuel staging (Reburning),
- Rauchgasrezirkulation,
- reduzierte Luftvorwärmung,
- Wasser- oder Dampfinjektion und
- Reduzierung des Luftüberschusses.

Wasser- und Dampfinjektion werden zur Reduzierung der Temperaturspitzen verwendet und haben aufgrund der generell niedrigen Verbrennungstemperaturen bei Biomassefeuerungen keine Relevanz. Ein LNB wird zu Ko- Verbrennung von Kohle und Biomasse eingesetzt [13].

3.1.1 Air-/ combustion- Staging

Hinter Airstaging steckt die Idee, dass durch Auftrennen des Luftstromes eine brennstoffreiche Primärverbrennungszone und eine brennstoffarme Sekundärverbrennungszone erzeugt werden. Durch die Schaffung der Primärverbrennungszone (reduzierende Atmosphäre) wird die NO_x- Bildung aufgrund der geringen Sauerstoffverfügbarkeit und der Reduzierung der Temperaturspitzen gehemmt. In Verbindung mit der Regelung der Verweilzeit und des Luftüberschusses wurde eine NO_x- Reduktion von 50-80 % [13] beobachtet. Bei Biomasse-Rostfeuerungen wurde die Reduktion der NO_x Emissionen von 20-56% beobachtet. In [14] kommt man zu dem Schluss, dass ein Luftunterschuss von $\lambda = 0,8$ in der Primärverbrennungszone zur maximalen NO_x- Reduktion führt. Dabei wird ein Totalluftüberschuss von 1,6 angegeben.

In [15] wird ein Luftunterschuss in der Primärverbrennungszone von 0,8 bis 0,95 und ein Luftüberschuss in der Sekundärverbrennungszone von 1,0 bis 1,2 empfohlen. Zudem wurde ein Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration beobachtet. Durch Verringerung des Primärluftmassenstromes kann die Verweilzeit des Gases vergrößert werden und damit die NO_x- Bildung vermindert werden. Die Kombination mit Sekundärmaßnahmen, im Speziellen Rauchgasrezirkulation, SNCR und Combined Staging werden zur effizienten und wirtschaftlichen Reduktion von NO_x- Emissionen empfohlen. Wobei zu erwähnen ist, dass Rauchgasrezirkulation vor allem bei hohen Temperaturen (Thermisches NO_x) nützlich sein kann.

In [16] wird darauf verwiesen, dass eine Reduktion der NO_x- Emission mit einem Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration einhergeht. Weiters wird erwähnt, dass die Positionierung der

Sekundärlufteinlässe über dem Brennstoffbett entscheidenden Einfluss auf die Verbrennung hat. Dies lässt den Schluss zu, dass die Feuerraumgeometrie und im Speziellen die Positionierung der Lufteinlässe Einfluss auf die NO_x- Bildung hat.

[17] zeigt das Potential von Airstaging in zahlreichen Versuchen mit unterschiedlichen Biomassebrennstoffen auf. Dabei werden NO_x- Reduktionen von 50 % bis zu 90 % erreicht. Jedoch wird darauf aufmerksam gemacht, dass Airstaging zu einer signifikanten Erhöhung der Lachgaskonzentration führt.

Verschiedene Biomassebrennstoffmischungen können in Verbindung mit Airstaging die gesetzlichen Umweltstandards einhalten. Diesbezüglich wird auf die Versuchsreihe in [18] verwiesen.

3.1.2 Reburning (fuel-staging)

Bei dieser kostengünstigen Primärmaßnahme zur Reduktion von NO_x- Emissionen werden über der Verbrennungszone 10 bis 20 % des gesamten Brennstoffes eingebracht, um eine brennstoffreiche sekundäre Verbrennungszone zu schaffen. Die NO_x- Emissionen aus der primären Verbrennungszone werden durch den Brennstoff in der sekundären Verbrennungszone reduziert. Dabei läuft der Verbrennungsprozess unter stöchiometrischen Bedingungen oder unter Luftüberschuss ab. Hinter der zweiten Verbrennungszone (Reburnzone) ist eine Luftstufe zur vollständigen Umsetzung des Brennstoffes angeordnet.

Um eine möglichst hohe Effizienz beim Reburning- Prozess zu erreichen, ist eine gute Durchmischung von Rauchgas und zugeführtem Brennstoff Voraussetzung. Dabei bilden sich Kohlenwasserstoffradikale an der Flammenfront. Im weiteren Verlauf reagieren die Radikale mit NO und bilden mit den Cyano- und Aminoverbindungen molekularen Stickstoff. Die vorherrschenden Reaktionsabläufe beim Reburning zeigen Ähnlichkeiten zu den Bildungsmechanismen von prompten NO_x und dem Brennstoff- N- Mechanismus [2].

Die Reaktionsabläufe können durch folgende Gleichungen beschrieben werden [2]:





Tabelle 10: Reaktionskinetik beim Reburning

| Gleichung | Reaktionsgleichung | A | b | E _A | Quelle |
|-----------|--------------------------------------------------|------------------------|-------|-------------------|--------|
| | Einheit | $\frac{cm^3}{mol * s}$ | - | $\frac{cal}{mol}$ | |
| (84) | $CH_3 + NO \rightleftharpoons HCN + H_2O$ | 1,5E-1 | 3,520 | 3950 | [2] |
| (85) | $CH_3 + NO \rightleftharpoons H_2CN + OH$ | 1,5E-1 | 3,520 | 3950 | [2] |
| (86) | ${}^3CH_2 + NO \rightleftharpoons HCNO + H$ | 3,1E12 | 0,000 | -378 | [2] |
| (87) | ${}^3CH_2 + NO \rightleftharpoons HCN + OH$ | 3,9E11 | 0,000 | -378 | [2] |
| (88) | ${}^1CH_2 + NO \rightleftharpoons HCN + OH$ | 2,0E13 | 0,000 | 0 | [2] |
| (89) | ${}^1CH_2 + NO \rightleftharpoons {}^3CH_2 + NO$ | 1,0E14 | 0,000 | 0 | [2] |
| (90) | $CH + NO \rightleftharpoons CO + NH$ | 9,1E12 | 0,000 | 0 | [2] |
| (91) | $CH + NO \rightleftharpoons NCO + H$ | 1,8E13 | 0,000 | 0 | [2] |
| (92) | $CH + NO \rightleftharpoons HCN + O$ | 7,9E13 | 0,000 | 0 | [2] |
| (93) | $CH + NO \rightleftharpoons CN + OH$ | 1,1E12 | 0,000 | 0 | [2] |
| (94) | $CH + NO \rightleftharpoons HCO + N$ | 6,8E12 | 0,000 | 0 | [2] |
| (95) | $HCCO + NO \rightleftharpoons HCNO + CO$ | 7,5E12 | 0,000 | -676 | [2] |
| (96) | $HCCO + NO \rightleftharpoons HCN + CO_2$ | 2,1E12 | 0,000 | -676 | [2] |
| (97) | $HCNO + H \rightleftharpoons HCN + OH$ | 7,2E10 | 0,841 | 8612 | [2] |
| (98) | $HCNO + O \rightleftharpoons HCO + NO$ | 6,3e13 | 0,000 | 0 | [2] |
| (99) | $HCNO + O \rightleftharpoons NCO + OH$ | 7,0E12 | 0,000 | 0 | [2] |
| (100) | $HCNO + OH \rightleftharpoons CO + H_2NO$ | 1,0E13 | 0,000 | -1490 | [2] |
| (101) | $HCNO + OH \rightleftharpoons HCO + HNO$ | 6,0E12 | 0,000 | -1490 | [2] |

Die Reaktionen laufen in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1500 K ab. Die Hauptreaktionen beim Reburning- Prozess laufen nach den Gleichungen (84) bis (89) sowie nach den Gleichungen (95) und (96) ab. Bei höheren Temperaturen nehmen zunehmend die Reaktionen nach den Gleichungen (90) bis (94) die dominante Rolle ein, [2].

Mit zunehmender Temperatur kommt den kleineren Kohlenwasserstoffradikalen eine tragende Rolle zu. Erwähnenswert ist, dass der gesamte Reaktionsablauf viele Parallel- und Folgereaktionen umfasst.

Am unteren Ende des Temperaturfensters finden vorwiegend Rekombinationsreaktionen nach Gleichung (95) und (96) statt. Mit zunehmender Temperatur dominieren die Reaktionen nach Gleichung (84) und (85). Der Großteil der entstandenen NO_x- Vorläufer reagiert zu einer Cyanid- Spezies. Die Reaktionen der Cyanid- Spezies sind in Kapitel 2.5.1 näher beschrieben.

Im geringeren Ausmaß entstehen aber auch HNO- und H₂NO- Spezies. Beide reagieren über Rückreaktionen zu HCNO und NO.

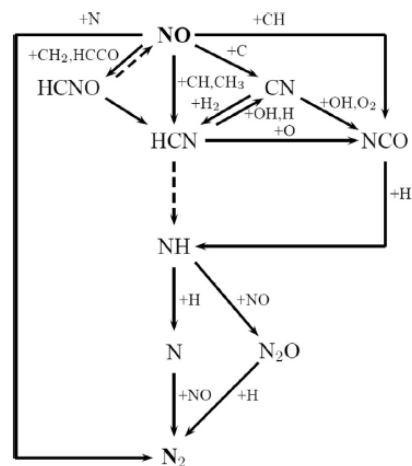


Abbildung 6: Reaktionsschema Reburning- Prozess [2]-S. 57

Die Effizienz dieser Primärmaßnahme kann durch Zugabe von Zusätzen wie Ammoniak, Harnstoff oder Metallen zum Brennstoff gesteigert werden [13]. Diese Modifizierung ist als „advanced-reburning“ bekannt. Die Zugabe von Zusätzen kann auch zu Nachteilen wie Ammoniak schlupf oder Bildung von Ammoniumsalzen (Nitrate, Sulfate, Chloride) führen, [13].



Reburning ist bei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren anzutreffen. Für Biomasse-Rostfeuerungen müsste Pyrolysegas aus der primären Verbrennungszone abgezogen oder gasförmige Zusatzbrennstoffe in der sekundären Verbrennungszone eingebracht werden. Dies wäre nur mit technischem und wirtschaftlichem Aufwand machbar.

3.1.3 Rauchgasrezirkulation

Rauchgasrezirkulation wird hauptsächlich zur Reduzierung von thermischem NO_x verwendet. Aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen ist mit der Bildung von thermischem NO_x im Allgemeinen nicht zu rechnen. Dabei soll durch das rückgeführte Rauchgas die Temperatur der Flammenfront und der Luftüberschuss reduziert werden. Dabei kann das Rauchgas als

Inertgas angesehen werden [13], welches durch geringe Mengen von Kohlenmonoxid Stickstoffmonoxid reduziert. Die dadurch entstehende NO_x- Reduktion ist als gering einzustufen [19 bis 21]. Durch die Rauchgasrezirkulation entsteht zudem der Nachteil der Leistungsreduzierung. Neben einer Leistungsreduzierung steigt die Kohlenmonoxidkonzentration im Rauchgas.

3.2 Sekundärmaßnahmen

Die Notwendigkeit der Implementierung von Sekundärmaßnahmen ergibt sich aus dem Umstand, dass die NO_x- Bildung im höheren Umfang von dem im Brennstoff gebundenen Stickstoff als von den Verbrennungsparametern abhängt. Mit Primärmaßnahmen (combustion control) alleine ist es nur in seltenen Fällen möglich die gesetzlichen Rahmenbedingungen einzuhalten. Sekundärmaßnahmen können in zwei Unterkategorien wie folgt unterteilt werden: Zum einen in Nassreinigungsverfahren und zum anderen in Trockenreinigungsverfahren [13].

Zu den Nassreinigungsverfahren zählen:

- Extraktions- und Absorptionsverfahren mit Waschlösungen. Diese Verfahren sind in ihrer Leistungsfähigkeit limitiert und deshalb nur bei Kleinanlagen anzutreffen. Zudem haben sie den Nachteil, dass die verbrauchten Waschlösungen aufwendig recycelt oder entsorgt werden müssen.

Zu den Trockenverfahren zählen:

- Adsorptionsverfahren,
- pulse-corona-induced-plasma- Prozess,
- Elektronenstrahlrauchgasreinigung,
- Nichtselektive katalytische Reduktion (NSCR),
- Selektive katalytische Reduktion (SCR),
- Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)
- Rauchgaskondensation

Die Nachteile von Adsorptionsverfahren decken sich mit denen von Absorptionsverfahren und sind daher ohne Bedeutung.

Der pulse-corona-induced-plasma- Prozess hat das Potential 60 % der NO_x- Emissionen zu reduzieren. Die Nachteile sind jedoch die Bildung von ungewollten Nebenprodukten, der hohe Primärenergieverbrauch sowie die noch nicht erreichte Marktreife.

Die Rauchgasreinigung durch Elektronenstrahlen ist eine neuartige Technologie, die das Potential besitzt sowohl Schwefeloxide (SO_x) als auch Stickoxide (NO_x) abzutrennen. Dabei wird das Rauchgas mit schnellen Elektronen (300-800 keV) beschossen um Oxidantien (OH-, O- und Ozonradikale) zu erzeugen. Diese Oxidantien oxidieren Schwefel- und Stickstoffoxide um Schwefel- und Salpetersäure zu produzieren. Durch die Wechselwirkung der Säuren mit Ammoniak entstehen Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat, welche als Dünger verwendet werden können. Aufgrund der hohen Betriebs- und Investitionskosten stellt dieses Rauchgasreinigungsverfahren eine Rarität dar. Das Emissionsreduktionspotential liegt bei 80 % für NO_x- und bei 70 % für SO_x- Emissionen. Die Salzbildung durch Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat kann sich ebenfalls als Nachteil erweisen.

Die Nichtselektive katalytische Reduktion (NSCR) ist ein Abgasbehandlungsverfahren mit einem Drei- Wege- Katalysator und in der Automobilindustrie anzutreffen. NSCR findet bei der Rauchgasnachbehandlung von Biomassefeuerungen keine Verwendung.

Bei Biomassefeuerungen sind nur SCR und SNCR von wesentlichen Interesse und sollen im weiteren umfangreicher erörtert werden. Die Rauchgaskondensation kann zum einen als Hilfsmaßnahme zu den SCR- Verfahren Verwendung finden und zum anderen als eigenständige Sekundärmaßnahme in Betracht kommen.

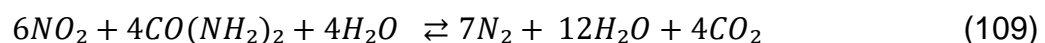
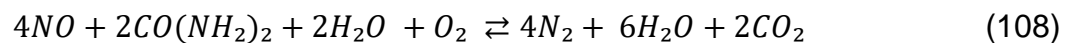
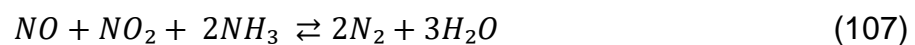
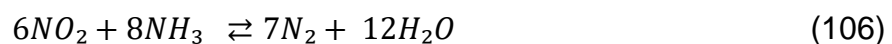
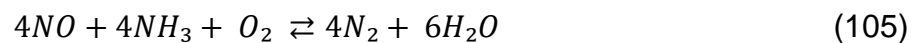
3.2.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

SCR ist eine weit verbreitete Methode um NO_x- Emissionen zu reduzieren. Das Potential der NO_x- Emissionsreduzierung liegt zwischen 60 und 90 %. Dabei reagieren Stickoxide mit Reduktionsmitteln wie Ammoniak und Harnstoff (NH₃- SCR), Kohlenwasserstoffen (HC- SCR) und Wasserstoff (H₂- SCR).

Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe als Reduktionsmittel haben den Nachteil, dass sie bevorzugt mit Sauerstoff (Verbrennungsreaktion) reagieren. Über 500 °C reagieren die Kohlenwasserstoffe ausschließlich mit Sauerstoff. Von der H₂- SCR wurde erwartet, dass sie NO_x- Emissionen bei unter 200 °C auf Edelmetallen (Pt, Pd) reduziert, siehe [13]. Jedoch wurden diese Erwartungen aufgrund der hohen Kosten und der niedrigen Widerstandsfähigkeit des Katalysators gegenüber Wasser und Schwefeldioxid nicht erfüllt. Zudem erreichen beide SCR- Verfahren (HC und H₂) nicht die Leistungsfähigkeit der NH₃- SCR- Verfahren.

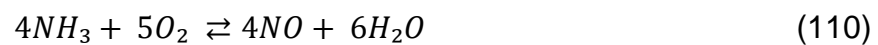
Bei den NH₃- SCR- Verfahren werden als Reduktionsmittel wasserfreier und wässriger Ammoniak sowie Harnstoff verwendet. Diese Reduktionsmittel reagieren auf einem heterogenen Katalysatorbett in einer Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen von 250 bis 450 °C bevorzugt mit den Stickoxiden. Diese Verfahren zeichnen sich durch ihr hohes NO_x- Reduktionspotential, ihre hohe Selektivität und ihre hohe Kosteneffizienz [13] aus.

Dabei laufen folgende Reaktion ab [13]:



Ammoniak als Reduktionsmittel wird hauptsächlich bei SCR- Verfahren eingesetzt. Die Hauptreaktionen sind dabei die Reaktionen nach Gleichung (105) und (107), wobei der Reaktion nach Gleichung (105) der höhere Stellenwert beizumessen ist, da Stickstoffdioxid nur einen 5 %-igen Anteil an den gesamten NO_x- Emissionen einnimmt. Die Reaktion nach Gleichung (106) kann als Nebenreaktion angesehen werden. Die Reaktionen nach Gleichung (108) und (109) sind generell bei der Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel anzutreffen. Bei idealen Bedingungen und passenden Katalysatoren kann der Ammoniak-schlupf auf ein Minimum (< 10 ppm) reduziert werden.

Bei suboptimalen Prozessbedingungen können folgende Nebenreaktionen auftreten, [13]:



Dabei wird Ammoniak nach Gleichung (110), (111) und (112) oxidiert. Dabei entstehen wiederum NO_x- Emissionen oder molekularer Stickstoff. Damit wird der Ammoniak ohne einen Beitrag an der NO_x- Reduktion zu leisten verbrannt. Die Nebenreaktionen können auch in Bereichen mit niedrigen NO_x- Konzentrationen auftreten. Daher ist eine gute Durchmischung des Rauchgases sicher zu stellen.

Bei niedrigen Temperaturen können sich auch Ammoniumsalze bilden, welche wiederum zur Korrosion und Katalysatordeaktivierung führen. Die Salzbildung wurde bei Temperaturen unter 300 °C beobachtet [13].

3.2.1.1 SCR- Katalysatoren

Das wichtigste Merkmal eines Katalysators für seine Funktions- und Leistungsfähigkeit ist seine Selektivität bezüglich der Reaktionspartner. Katalysatoren sollen aus einer oder mehreren Komponenten mit aktiven Zentren bestehen. Zudem soll seine Gerüststruktur für mechanische und thermische Stabilität sowie für eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche sorgen. Die Reduktionsreaktionen finden im Allgemeinen in den Poren (aktiven Zentren) des Katalysators statt. Dabei wird der Katalysator selbst reduziert und muss mittels Hydratation oder Oxidation reaktiviert werden [13]. Durch Katalysatorgifte wie Schwefeldioxyde oder Phosphoroxide können Katalysatoren dauerhaft deaktiviert werden und sind somit für den weiteren Prozess unbrauchbar. Ein weiteres wesentliches Merkmal eines Katalysators ist seine chemische Langzeitstabilität. Mit der Zeit nimmt die Aktivität eines Katalysators ab und muss daher kostenaufwendig ersetzt werden.

Für die NH₃- SCR- Technologie werden Edelmetalle, Metalloxide (Vanadium, Titanium, Stahl), aktivierte Kohlenstoffe (pulverisierte Kohle oder Koks mit hohem Kohlenstoffanteil) und natürliche (kristallin, hochporös) oder synthetische (Aluminosilikate) Zeolithe verwendet.

Dabei haben sich Vanadiumpentoxid (V₂O₅) auf Titaniumdioxid (TiO₂) mit Spuren von Wolframtrioxid (WO₃) oder Molybdäntrioxid (MoO₃) im industriellen Gebrauch durchgesetzt.

Titaniumdioxid hat den Vorteil, dass es zum einen eine hohe Katalysatoraktivität aufweist und zum anderen für dessen Stabilität gegenüber Schwefeldioxidvergiftungen bekannt ist. Es wird Titaniumdioxid in Form von Oktaedrit (50-120 m²/g) als Katalysator verwendet, da die spezifische Oberfläche um das 5- bis 12- fache größer ist als bei Rutil (10 m²/g).

Typische Vanadiumkatalysatoren bestehen aus 1-5 m.-% Divanadiumpentoxid und 10 m.-% Wolframtrioxid beziehungsweise 6 m.-% Molybdäntrioxid auf Oktaedrit als Gerüststruktur. Wolframtrioxid und Molybdäntrioxid sorgen zum einen dafür, dass das vorliegende Oktaedrit nicht in Rutil umgewandelt wird und zum anderen, dass die Adsorption von Schwefeltrioxid blockiert wird. Das heißt, dass das Molybdäntrioxid und Wolframtrioxid den Katalysator vor Vergiftung und die damit einhergehende Deaktivierung schützen.

Demnach können die SCR- Verfahren nach der idealen Arbeitstemperatur der Katalysatoren eingeteilt werden.

Tabelle 11: Einteilung der Katalysatoren nach dem Arbeitsbereich [13]

| <i>Hochtemperatur</i> | <i>Mitteltemperatur</i> | <i>Niedrigtemperatur</i> |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| <i>345-590 °C</i> | <i>260-425 °C</i> | <i>150-300 °C</i> |
| <i>Zeolithe, Zeolith-basierende Materialien auf Keramiken</i> | <i>V/ Ti/ W auf waben- oder plattenförmigen Gerüsten</i> | <i>Pt- oder Mn- basierende, poröse Extrudate im Festbett</i> |
| <i>hohe NO_x- Umsetzung</i> | <i>meist verbreitet</i> | <i>enges Temperaturfenster</i> |
| <i>geringer Ammoniakschlupf</i> | <i>marktreife Technologie</i> | <i>inhomogene Temperaturverteilung</i> |
| <i>SO_x- tolerant über 425 °C</i> | <i>SO_x- tolerant</i> | <i>nicht SO_x- tolerant</i> |

Durch die unterschiedlichen Temperaturniveaus ergibt sich der unterschiedliche Implementierungsort. Zur Verwendung von Hochtemperaturkatalysatoren ist der Einbau vor der Staub- und SO_x- Abtrennung (high- dust) notwendig. Dies hat den Nachteil, dass Staubpartikel aber auch Schwermetalloxide wie Quecksilber die Katalysatoren verschmutzen beziehungsweise vergiften.

Als zweite Möglichkeit ist der Einbau nach der Staubabtrennung (low- dust) von Mitteltemperaturkatalysatoren möglich. Jedoch besteht nach wie vor das Problem der Katalysatordeaktivierung durch Schwefel, Kalium, Phosphor und Quecksilber. Diesbezüglich gibt es aktuell modifizierte Vanadium- Katalysatoren. Diesen Katalysatoren werden in einem Temperaturbereich von 300 bis 450 °C ein NO_x- Reduktionspotential von annähernd 100 % und eine 95 %-ige Resistenz gegen Katalysatorgifte unter Laborbedingungen zugeschrieben [22]. Zudem wird in [22] einerseits auf die katalysatorschützende Wirkung von Molybdän und andererseits auf die Struktur des Katalysators verwiesen. Die nanoröhrenförmige Struktur hat wesentlichen Einfluss auf die Resistenz gegenüber Katalysatorgiften.

In [23] wird auf Niob und Cerium modifizierte Katalysatoren mit nanoröhrenförmiger Struktur Bezug genommen. Dabei spielt der Wertigkeitswechsel der Elemente Niob und Cerium eine wesentliche Rolle in der NO_x- Reduktion. Im Temperaturbereich von 275 bis 400 °C soll eine NO_x- Reduktion um 90 % möglich sein. Zudem wird auf die katalysatorschützende Wirkung der nanoröhrenförmigen Struktur gegenüber Katalysatorgiften verwiesen. Jedoch wirken sich Schwermetalle (vor allem Quecksilber) stark mindernd auf die NO_x- Umsetzung aus.

Die dritte Möglichkeit besteht darin, die Katalysatoren am Ende der Prozesskette einzubinden (tail-end). Die tail- end- Implementierung führt zu der Notwendigkeit von Niedrigtemperaturkatalysatoren. Niedrigtemperaturkatalysatoren sind derzeit nur in geringem Umfang

vorhanden. Zudem gesellt sich noch der Umstand, dass das Know- How für Niedrigtemperaturkatalysatoren als gering einzuschätzen ist. Alternativ kann das Rauchgas nochmals erhitzt werden, um so eine Mitteltemperaturkatalysator zu verwenden. Die Alternativvariante ist jedoch mit zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten verbunden.

Bei der Verwendung von Niedrigtemperaturkatalysatoren (LTC) zeigt sich, dass die Umsetzung von Stickoxiden unter 250 °C stark abnimmt. Zudem entsteht als ungewolltes Nebenprodukt Lachgas bei Temperaturen unter 250 °C [13]. Dabei wurde festgestellt, dass Mn-Ce- Katalysatoren die höchste Leistung ohne Trägermaterial unter den LTC aufweisen. In Verbindung mit Active Carbon Fiber (ACF) wurde festgestellt, dass diese eine hohe Umsetzung von Stickoxiden erreichen, jedoch sehr sensibel auf Schwefeloxide reagieren.

Al₂O₃ als Trägermaterial ist für seine hohe Temperaturbeständigkeit und Abriebsfestigkeit bekannt. In [13] werden Aluminiumoxidkatalysatoren (MnO_x/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ mit 10 %Mn) ein Stickoxidreduktionspotential von 90 % zu molekularem Stickstoff in einem Temperaturfenster von 143 bis 300 °C mit Ammoniak als Reduktionsmittel zugesprochen. Die Katalysatoren werden mit dem Verfahren der Kapillarimprägnierung hergestellt.

Bei Aluminiumoxid gestützten Silberkatalysatoren wird von einer annähernd 100 %-igen Reduktion von Stickoxiden bei Verwendung von Propan als Reduktionsmittel im Beisein von Sauerstoff berichtet, [13]. Durch die Herstellung nach dem SOL-GEL- Verfahren wird eine sehr hohe Katalysatoraktivität erreicht.

Durch Zugabe von SiO₂ konnte die Widerstandsfähigkeit gegenüber SO₂ verbessert werden. Zudem ist bei einigen LTC auf die Vergiftung durch Wasser zu achten. Weiters ist zu erwähnen, dass der Großteil der Erkenntnisse über LTC nur unter Laborbedingungen erforscht wurde. Somit sind diese Erkenntnisse noch unter Realbedingungen auf ihre Praxistauglichkeit zu prüfen.

3.2.2 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Bei der Selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) wird mit den Reduktionsmitteln Ammoniak, Harnstoff oder Cyanursäure in einem Temperaturbereich von 1100 K bis 1400 K Stickoxid in molekularen Stickstoff umgewandelt. Das Rauchgas in Biomassefeuerungen enthält Katalysatorgifte, die sich bei der SCR- Technologie als problematisch erweisen. Die SNCR- Technologie hat den technischen und wirtschaftlichen Vorteil auf kostspielige Katalysatoren zu verzichten. Jedoch fällt die Umsetzung von Stickoxiden zu molekularem Stickstoff geringer aus und Ammoniakslupf ist in Kauf zu nehmen. In [13] wird auf ein Stickoxidreduktionspotential der SNCR- Technologie von 30 bis 70 % verwiesen. In [2] wird zusätzlich Ammoniumsulfat als Reduktionsmittel erwähnt. Jedoch ist über die Wirkungsweise von Ammoniumsulfat noch wenig bekannt.

3.2.2.1 SNCR mit NH₃ (Thermal- DeNO_x)

Das Thermal-DeNO_x- Verfahren läuft in einem schmalen Temperaturbereich zwischen 1100 K und 1400 K ab. Dabei ist der höchste Umsetzungsgrad bei 1250 K zu erwarten. Wesentlich ist, dass das Verfahren nur bei Vorhandensein von Sauerstoff funktioniert. Unter 1100 K läuft die Reaktion zu langsam ab, um damit nennenswerte Umsätze zu erzielen. Über 1400 K wird der Ammoniak bevorzugt zu Stickstoffmonoxid oxidiert.

In [2] wird der Reaktionsweg beginnend mit der Dehydrierung des Ammoniaks zu einem primären Amin (bevorzugt nach Gleichung (57)) beschrieben. Danach folgt die Reaktion des primärenamins zu molekularem Stickstoff und Wasser (Gleichung (66)) oder zu NNH und zu einem Hydroxid- Radikal (Gleichung (65)). Das NNH- Molekül zerfällt rasch zu molekularem Stickstoff (Gleichung (16)&(18)). Aber auch Nebenreaktionen wie in dem Kapitel NNH-Mechanismus beschrieben oder durch Oxidation von NH₃ sind möglich.

In [2] und [5] kommt man zu dem Erkenntnis, dass der Sauerstoffgehalt einen signifikanten Einfluss auf die Stickoxidumsetzung hat. Je höher die Sauerstoffkonzentration im Rauchgas ist, desto niedriger die Stickoxidumsetzung und desto weiter das Temperaturfenster der Stickoxidumsetzung. Zudem hat die Sauerstoffkonzentration einen Einfluss auf die Bildung von Lachgas und Stickstoffdioxid. Eine niedrige Sauerstoffkonzentration fördert die Bildung von Lachgas und hemmt die Bildung von Stickstoffdioxid. Die Lachgasbildung ist von der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur abhängig. Die Lachgasbildung verschiebt sich mit zunehmender Sauerstoffkonzentration zu niedrigeren Temperaturen (von 1300 K zu 1150 K) [2]-Fig.34.

Generell ist zu sagen, dass bei dem Thermal- DeNO_x- Verfahren eine hohe Temperaturabhängigkeit bei der Bildung der Stickoxidspezies vorhanden ist. Einerseits nehmen an der Bildung der Stickoxidspezies zahlreiche Reaktionen teil, zum anderen hat jede Stickoxidbildungsreaktion ihren optimalen temperaturabhängigen Arbeitsbereich und läuft in diesem bevorzugt und dominant ab.

3.2.2.2 SNCR mit HCNO (RapReNO_x)

Als Alternative zu Ammoniak kann auch Cyanursäure als Reduktionsmittel verwendet werden. Die Cyanursäure zersetzt sich oberhalb von 600 K zur Isocyanursäure (HNCO). Die Isocyanursäure reagiert weiter wie in Kapitel 2.5.2 zu NCO. Das NCO- Radikal reagiert mit dem Stickstoffmonoxid zu molekularem Stickstoff, Lachgas und Kohlendioxid bzw. Kohlenmonoxid (Gleichung (50)&(51)). Das RapReNO_x- Verfahren ist bekannt für seine hohen N₂O-Emissionen.

Erwähnenswert ist, dass durch Wasserdampf der Arbeitsbereich des RapReNO_x- Verfahrens von 1300 K auf 1250 K gesenkt werden kann [2]-Fig.36. Durch den Wasserdampf ist das Hydroxid- Radikal (Gleichung (51)) die treibende Kraft.

Durch Kohlenmonoxid zeigt sich ebenfalls eine Senkung des Arbeitsbereiches auf 1000 K [2]-Fig.37. Um die Lachgasbildung zu minimieren, ist eine Prozesstemperatur von 1350 K notwendig. Jedoch steigert dies gleichsam die Bildung von Stickstoffmonoxid.

3.2.2.3 SNCR mit Harnstoff (NO_x- out)

Das NO_x- out- Verfahren nutzt Harnstoff als Reduktionsmittel. Bei hohen Temperaturen zerfällt der Harnstoff rasch zu Ammoniak und Isocyanensäure. Das NO_x-out- Verfahren weist daher Ähnlichkeiten zu den beiden vorher beschriebenen SNCR- Verfahren auf. Der Harnstoff hat den Vorteil, dass er wesentlich einfacher in der Handhabung und Lagerung ist als Ammoniak. Der Vorteil des NO_x- out- Verfahrens gegenüber dem Thermal- DeNO_x- Verfahren ist, dass es in einem weiteren Temperaturbereich wirksam ist. Jedoch muss eine höhere Lachgasbildung in Kauf genommen werden.

Die höchste Stickoxidreduktion wird bei einer Temperatur von 1150 K bis 1250 K erreicht, [24]. Über 1250 K wird der Harnstoff zu Stickstoffmonoxid oxidiert. Unterhalb von 1150 K laufen die Reaktionen zu langsam ab und sind somit ineffizient. Neben der Temperatur und dem Massenfluss ist das Verhältnis von Reduktionsmittel zu Stickstoffmonoxid ein wichtiger Betriebsparameter. Durch das richtige Verhältnis von Reduktionsmittel zu Stickstoffmonoxid soll die maximale Stickoxidumsetzung mit einem möglichst geringen Ammoniakschlupf gewährleistet werden (Verhältnis von Reduktionsmittel zu Stickstoffmonoxid von 1,5 bis 2,5, [13]-Table 4). Zudem sollte die Verweilzeit für einen vollständigen Reaktionsablauf ausreichend bemessen sein.

3.2.3 Rauchgaskondensation

Die Rauchgaskondensation stellt derzeit eher eine Hilfsmaßnahme zur Reduzierung der Stickoxide dar als eine Sekundärmaßnahme. Natürlich ist es auch möglich mittels Rauchgaskondensation Stickoxidemissionen abzutrennen, jedoch ist dies nur mit hohem technischen Aufwand zu erreichen. Der Grund dafür liegt bei den niedrigen Siede- und Schmelzpunkten von Stickstoffdioxid und Distickstofftetraoxid. Der Siedepunkt liegt bei 21,15 °C und der Schmelzpunkt bei -11,3 °C. Dabei bräuchte es vor allem an heißen Sommertagen und tropischen Nächten hohe Kühlleistungen beziehungsweise Wärmever Schub- und Wärmespeichersysteme.

Rauchgaskondensation kann als Hilfsmaßnahme zur Reduzierung von Stickoxidemissionen hilfreich sein. Durch die Rauchgaskondensation können Feinstaub, aber auch Schwefel- und Phosphorsäuren einfach und kostengünstig abgetrennt werden [25]. Dadurch werden katalysatorvergiftende Stoffe abgetrennt und die Möglichkeit der Implementierung von SCR-Verfahren geschaffen. Als aufwendig stellen sich jedoch die Abkühlung und das anschließende Erwärmen des Rauchgases auf die Arbeitstemperatur des SCR- Systems dar. Wie im Kapitel 3.2.1 bereits erwähnt, wird derzeit an Katalysatoren geforscht, die einerseits hohe Stickoxidreduktionsraten ermöglichen und andererseits eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Katalysatorgiften aufweisen. Hierbei könnte die Rauchgaskondensation zumindest teilweise Abhilfe schaffen.

4 Modellierungsansatz

Die Ausgangsbasis für den Modellierungsansatz bilden die Elementaranalyse und die Immediatanalyse. Bei der Elementaranalyse werden die elementaren Bestandteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff des Brennstoffes als dry and ashfree in Prozent tabellarisch dargestellt [26]. Bei der Immediatanalyse werden die Brennstoffbestandteile nach chemischen Hauptkategorien unterteilt und prozentuell auf die luftgetrocknete Trockenmasse (ad.....air dried) tabellarisch dargestellt. Die chemischen Hauptkategorien werden in fixed carbon content air dried, in moisture content air dried, in volatile content air dried und in ash content air dried unterteilt.

4.1 Das Modell von Merrick

Um die Komponenten und die Zusammensetzung des Pyrolysegases mathematisch darzustellen, werden die Daten aus der Elementar- und aus der Immediatanalyse in das Modell von Merrick [26, 27] eingebunden. Um das Modell bei Biomasse verwenden zu können müssen Adaptierungen des Modells (ursprünglich für Kohleverbrennung entwickelt) vorgenommen werden. Das Modell besteht aus einer Koeffizientenmatrix $[A]$, einem Vektor der Massenanteile der Pyrolyseprodukte $[m]$ und dem Konstantenvektor $[b]$.

$$[A][m] = [b] \quad (113)$$

Die ersten vier Gleichungen des Modells stellen die Elementarbilanz der chemischen Elemente (C, H, N, O) des Brennstoffes dar. Die fünfte Gleichung beschreibt den Masseanteil an verbleibenden Koks. Die Gleichungen 6 bis 9 erörtern die Anteile an Methan, Ethan, Ethen und Kohlenmonoxid im Pyrolysegas. Wobei hier zu erwähnen ist, dass höhere Kohlenwasserstoffe als Ethan- und Ethenäquivalent dargestellt werden. Die letzte Gleichung stellt den Massenanteil an Ammoniak und Blausäure unter Berücksichtigung der Änderungen der Temperatur und des Brennstoffes dar. Somit spiegeln die einzelnen Spalten von Zeile 1 bis 4 die Massenanteile der einzelnen Elemente der in Vektor $[m]$ dargestellten Spezies wieder. Die Randbedingungen aus den Gleichungen 6 bis 9 des Modells ergeben sich durch die experimentelle Bestimmung der Pyrolysegaszusammensetzung für jeden Brennstoff individuell. Aus diesen Informationen können die Randbedingungen zur Lösung der Gleichungen aufgestellt werden.

4.2 Pyrolyse und Koksverbrennung

4.2.1 Pyrolyse

Zur Beschreibung der Pyrolyse werden auf die Erkenntnisse von De Soete, Ubhayakar, Stickler, Visona und Stanmore zurückgegriffen. Bei der Pyrolyse wird der Brennstoff durch Entgasungsprozesse in einen gasförmigen und in einen festen Stoffstrom aufgeteilt. Die gasförmigen Komponenten werden als flüchtige Bestandteile (volatiles) bezeichnet. Die festen Bestandteile (oder Rückstände) werden als Koks (char) bezeichnet. Bei der Pyrolyse von Biomassebrennstoffen entstehen Blausäure und Ammoniak als NO_x -Vorstufen. Dabei werden die unterschiedlichen Freisetzungswege über den Koks und über die flüchtigen Bestandteile mit unterschiedlichen Gleichungen beschrieben.

In [26] werden die flüchtigen Stickstoffkomponenten Blausäure und Ammoniak als NO_x -Vorstufen mit folgenden Emissionsraten beschrieben:

$$R_{vol,HCN} = 2 * \alpha * f_N * S_{devol} * \frac{M_{HCN}}{M_{N_2}} \quad (114)$$

$$R_{vol,NH_3} = 2 * (1 - \alpha) * f_N * S_{devol} * \frac{M_{NH_3}}{M_{N_2}} \quad (115)$$

Dabei steht α [kg HCN/kg N] für den Massenanteil an freier Blausäure an dem Anteil an flüchtigen Stickstoffkomponenten im Brennstoff (F). f_N [kg N/kg F] beschreibt den Anteil an Stickstoff in der Biomasse und S_{devol} bezeichnet die Emissionsrate [kg_{vol}/m³s] an flüchtigen Bestandteilen. M_{HCN} und M_{N_2} stellen die molaren Massen von Blausäure und elementarem Stickstoff dar. Diese haben die Einheiten [kg HCN/kmol HCN] beziehungsweise [kg N₂/kmol N₂]. Die Ziffer Zwei stellt die Stöchiometrie zwischen der Blausäure und dem Stickstoffmolekül dar. Das heißt, dass aus einem Stickstoffmolekül zwei Moleküle Blausäure entstehen. Die Ziffer Zwei trägt in der Gleichung (114) die Einheit [(kg N₂/kmol N₂)/(kg HCN/ kmol HCN)].

In Gleichung (115) stellt der Klammerausdruck $(1-\alpha)$ [kg NH₃/kg N] den Massenanteil an Ammoniak an dem Anteil an flüchtigen Brennstoffstickstoffkomponenten dar. Der Term M_{NH_3} [kg NH₃/kmol NH₃] steht für die molare Masse von Ammoniak und die Ziffer Zwei beschreibt die Stöchiometrie zwischen dem Stickstoff und dem Ammoniak mit der Einheit [(kg N₂/kmol N₂)/(kg NH₃/kmol NH₃)].

Die Emissionsrate der flüchtigen Bestandteile wird in [28] durch einen speziellen Arrheniusansatz beschrieben. Die Beschreibung der Pyrolyse von Biomasse ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird daher nur kurz behandelt. Der Arrheniusansatz der Emissionsrate ist dadurch gekennzeichnet, dass für unterschiedliche Brennstoffe und Pyrolysetemperaturen auch unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten [28] (Ubhayakar,

Gat, etc.) herangezogen werden. Vereinfachend kann die Emissionsrate wie folgt beschrieben werden:

$$S_{devol} = \frac{dm_{vol}}{dt} * \frac{1}{V_p} \quad (116)$$

Dabei wird das Partikelvolumen mit V_p [m³] bezeichnet. Der Term dm_{vol}/dt [kg_{vol}/s] stellt den Massenstrom an flüchtigen Komponenten dar.

$$\frac{dm_{vol}}{dt} = k_{vol} * m_F \quad (117)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{vol} [1/s] beschreibt den Entgasungsprozess der Flüchtigen und m_F [kg F] beschreibt die Brennstoffmasse.

4.2.2 Koksverbrennung

Nach der Entgasung beginnt die Koksverbrennung die in [26] mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$R_{char,HCN} = 2 * \beta * f_N * R_{char} * \frac{M_{HCN}}{M_{N_2}} \quad (118)$$

$$R_{char,NH_3} = 2 * (1 - \beta) * f_N * R_{char} * \frac{M_{NH_3}}{M_{N_2}} \quad (119)$$

Der Faktor f_N , die Ziffer 2 und die molaren Massen sind in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Der Faktor β [kg HCN/kg N] beschreibt den Massenanteil an freiwerdender Blausäure aus der Brennstoffstickstoffkomponente bei der Koksverbrennung. Der Klammerausdruck $(1-\beta)$ [kg NH₃/kg N] beschreibt den Massenanteil an freiwerdendem Ammoniak aus der Brennstoffstickstoffkomponente bei der Koksverbrennung und R_{char} [kg_{char}m⁻³ s⁻¹] beschreibt die Verbrennungsrate des Kokes an sich. Die Verbrennungsrate des Kokes wird mit folgender Gleichung beschrieben [29]:

$$R_{char} = \frac{dm_{char}}{dt} * \frac{1}{V_p} \quad (120)$$

$$\frac{dm_{char}}{dt} = k_{char} * m_F \quad (121)$$

Dabei sind dm_{char}/dt [kg_{char}s⁻¹] der Massenstrom an Koks und k_{char} [s⁻¹] die Geschwindigkeitskonstante der Koksverbrennung.

Ergänzend zu den Geschwindigkeitskonstanten k_{vol} und k_{char} soll darauf hingewiesen werden, dass sich unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten abhängig von der Temperatur, des Brennstoffes und des gewählten Entgasungs- und Verbrennungsansatzes ergeben. Dabei

handelt es sich um komplexe Ansätze, deren Herleitung aus der Literatur nicht eindeutig ist. Diesbezüglich wird auf folgende Quellen verwiesen [28 bis 30].

4.2.3 NO_x- Bildung nach Zeldovich

Für die Freisetzung von thermischem NO_x wird folgende Gleichung [26] herangezogen:

$$R_{thermNO} = 3 * 10^{14} * c_{N_2} * c_{O_2}^{0,5} * e^{-\frac{542.000}{(R_0 * T)}} \quad (122)$$

$R_{thermNO}$ [kgm⁻³s⁻¹] ist die Bildungsrate an thermischem NO. Die Bildung von thermischem NO findet bevorzugt bei höheren Temperaturen statt. Der Arrhenius- Parameter der Gleichung (122) besitzt die Einheit [s⁻¹]. Die Konzentrationen c_i besitzen die Einheit [kgm⁻³]. Die Aktivierungsenergie der Gleichung (122) hat die Einheit [Jmol⁻¹K⁻¹] und die Temperatur hat die Einheit Kelvin [K].

4.3 Um- und Abbaureaktionen von NO und NO- Precursor-Substanzen

Nachdem bei der Pyrolyse und der Koksverbrennung die NO_x- Vorläufer gebildet wurden, reagieren diese zum größten Teil über mehrstufige Um- und Abbaureaktion zu Stickstoff und Lachgas. Dabei können diese Reaktionen in homogene und heterogene Reaktionen unterschieden werden.

Unter den heterogenen Reaktionen werden die Interaktionen von NO_x- Molekülen mit den festen Partikeln, wie Koks, Metallen, Katalysatoren, etc. verstanden. Der Reaktionsablauf soll beispielhaft anhand eines Kokspartikels aufgezeigt werden. Dabei wirkt die Partikeloberfläche als Katalysator für den Abbau von Stickoxiden zu Stickstoff beziehungsweise zu Lachgas. Diese Reaktionen können wie folgt beschrieben werden [26]:

$$R_{NO-char} = \pi * d_p^2 * 5,24 * 10^5 * c_{NO} * e^{-\frac{24700}{T}} \quad (123)$$

$$R_{N_2O-char} = \pi * d_p^2 * 1,6 * 10^{14} * c_{N_2O} * e^{-\frac{215910}{R_0 * T}} \quad (124)$$

Dabei stellen $R_{NO-char}$ [kgm⁻³s⁻¹] und $R_{N_2O-char}$ [kgm⁻³s⁻¹] die Abbauraten an Stickstoffmonoxid und Lachgas dar. d_p [m] beschreibt den Partikeldurchmesser. Die Ausdrücke c_{NO} [kgm⁻³] und c_{N_2O} [kgm⁻³] bezeichnen die Konzentrationen an Stickstoffmonoxid und Lachgas. Die

Arrhenius- Parameter der Gleichungen (124) und (125) besitzen die Einheit [m^2s^{-1}]. Weitere Ansätze zu den heterogenen Abbaureaktionen sind in [29] zu finden.

Zu den homogenen Reaktionen zählen die Reaktionen der Gasmoleküle im Rauchgas. Dabei reagieren die gasförmigen Precursor (Vorläufer, Vorstufen) über mehrstufige Reaktionen zu Stickstoff und Lachgas. Die in der Literaturrecherche ermittelten und in Kapitel 2 vermerkten Reaktionen wurden herangezogen um die Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten zu ermitteln. Die Auswertungen sollten Auskunft geben in welchem Maße die Reaktionen an der Stickoxidbildung beteiligt sind. Dabei wird auf theoretische Grundlagen zurückgegriffen, die im Weiteren beschrieben werden.

Zur Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten wurde der Arrheniusansatz aus Gleichung (1) verwendet. Die Parameterwerte wurden aus den entsprechenden Tabellen in Kapitel 2 entnommen. Beispielhaft sollen hier zwei Spezies herangezogen und grafisch dargestellt werden. Weitere grafische Auswertungen werden dem Anhang beigelegt. Zur grafischen Auswertung wurde MatLab R2017b verwendet.

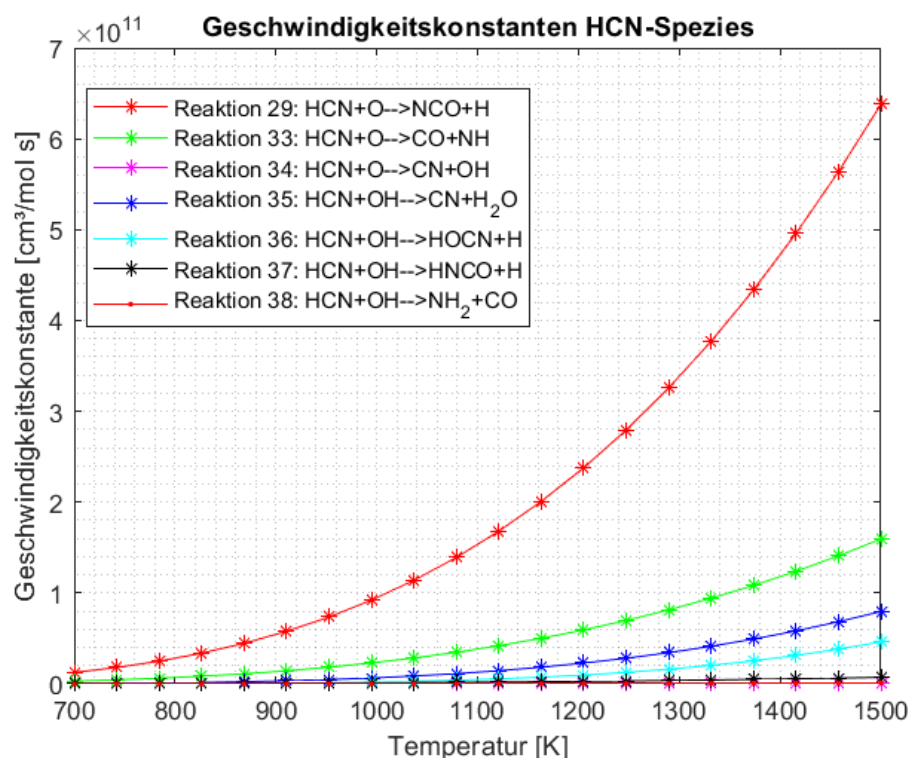
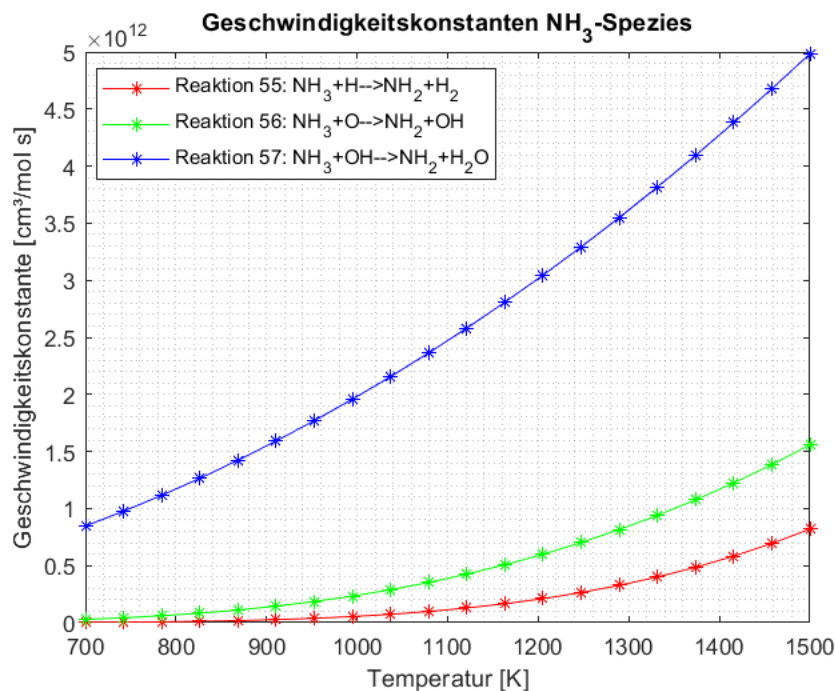


Abbildung 7: Geschwindigkeitskonstanten HCN- Spezies

In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass neben der Geschwindigkeitskonstanten auch deren Temperaturabhängigkeiten innerhalb einer Spezies stark unterschiedlich sein können. Durch die Geschwindigkeitskonstanten können die rasch ablaufenden Reaktionen bestimmt werden. Der reaktionskinetische Ansatz dient zur Auswahl der für den Prozess interessanten und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen.

Abbildung 8: Geschwindigkeitskonstanten NH₃- Spezies

In Abbildung 8 sind die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der NH₃- Parallelreaktionen zu sehen.

Zur Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten wurden die Standardreaktionsenthalpie (ΔH_R^0) und die freie Standardreaktionsenthalpie (ΔG_R^0) herangezogen. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Dabei sind ν_i die stöchiometrischen Verhältniszahlen und A, B, C und D die an der Reaktion beteiligten Spezies. Für gewöhnlich ergibt sich die Gleichgewichtskonstante dann wie folgt:

$$K = \frac{C^{\nu_C} * D^{\nu_D}}{A^{\nu_A} * B^{\nu_B}} \quad (126)$$

Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante ist nur möglich wenn die Konzentrationen bekannt sind, andernfalls kann die Gleichgewichtskonstante über die Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie bestimmt werden.

$$K_0 = e^{\frac{\Delta G_R^0}{RT_0}} \quad (127)$$

Im Weiteren wird die van't-Hoff'sche Reaktionsisobare herangezogen um die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante in einem Temperaturbereich von 700 °K bis 1500 °K darzustellen. Diese lautet nach der Integration wie folgt:

$$\ln(K) - \ln(K_0) = -\frac{\Delta H_R^0}{R} * \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (128)$$

Mit Gleichung (128) ist es möglich die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen darzustellen.

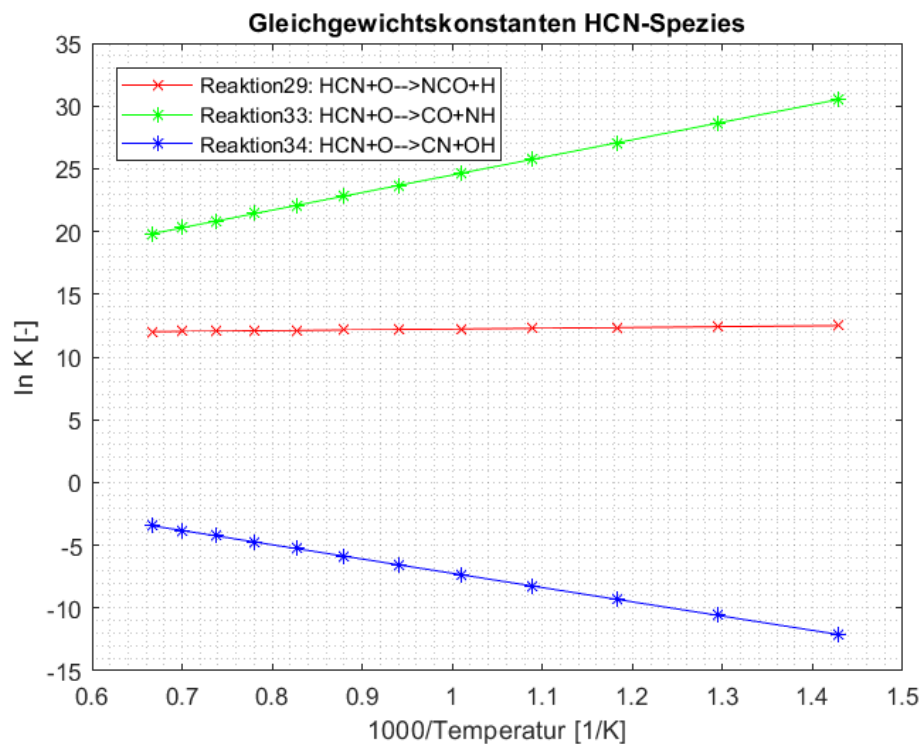


Abbildung 9: Gleichgewichtskonstanten der HCN- Spezies

In Abbildung 9 ist die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Reaktionen gut erkennbar. Weist die Gerade eine positive Steigung auf, bedeutet dies, dass sich die Lage des Gleichgewichts bei Temperaturabsenkung in Richtung der Produkte verschiebt. Weist die Gerade eine negative Steigung auf, verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht bei Temperaturabsenkung zur Seite der Edukte. Durch die logarithmierte Darstellung sind die chemischen Gleichgewichte und die damit verbundenen Reaktionsrichtungen gut erkennbar.

$\ln(K)$ - Werte größer 1 bedeuten, dass das Reaktionsgleichgewicht auf der Produktseite liegt. Umgekehrt bedeuten $\ln(K)$ - Werte kleiner 1, dass das Reaktionsgleichgewicht auf Seite der Edukte zu liegen kommt. $\ln(K)$ - Werte von Null (d.h. $K=1$) bedeuten natürlich, dass die Reaktion im Gleichgewicht ist und die Hin- sowie die Rückreaktion dieselben Geschwindigkeiten aufweisen (dynamisches Gleichgewicht).

In Abbildung 9 ist zu erkennen, dass die Lage des Gleichgewichts der Reaktion 34 auf der Seite der Edukte liegt und daher einen geringen Beitrag leisten wird.

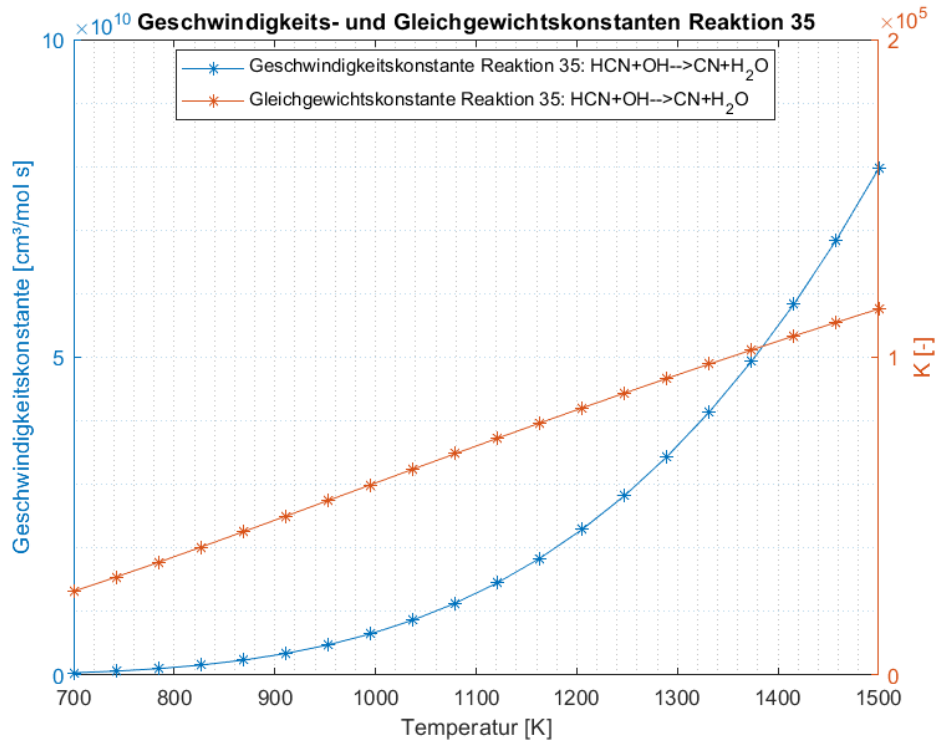


Abbildung 10: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 35

In Abbildung 10 zeigt sich, dass die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten stark temperaturabhängig sind. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Lage des chemischen Gleichgewichts verschiebt sich zunehmend zu den Produkten.

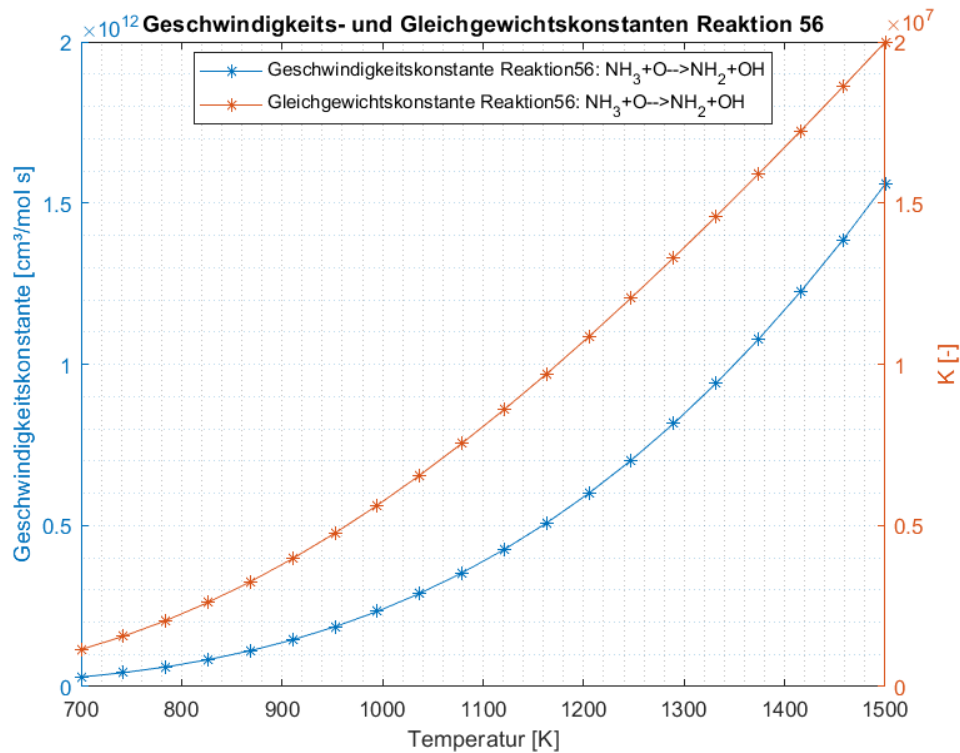


Abbildung 11: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 56

In Abbildung 11 ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion 56 ab 1000 K stark zunimmt. Die Lage des chemischen Gleichgewichts verschiebt sich mit zunehmender Temperatur auf die Seite der Produkte.

Weiters soll noch anhand der HNCO-Spezies aufgezeigt werden, dass zur Auswahl der chemischen Reaktionen zur NO_x -Bildung der reaktionskinetische Ansatz alleine nicht ausreichend sein kann und damit die Notwendigkeit der Analyse der Gleichgewichtskonstanten untermauert. Auch wenn ein hoher Wert der Geschwindigkeitskonstante einen raschen Reaktionsablauf und einen hohen Umsatz vermuten lässt, kann sich die Lage des Reaktionsgleichgewichts als ungünstig erweisen.

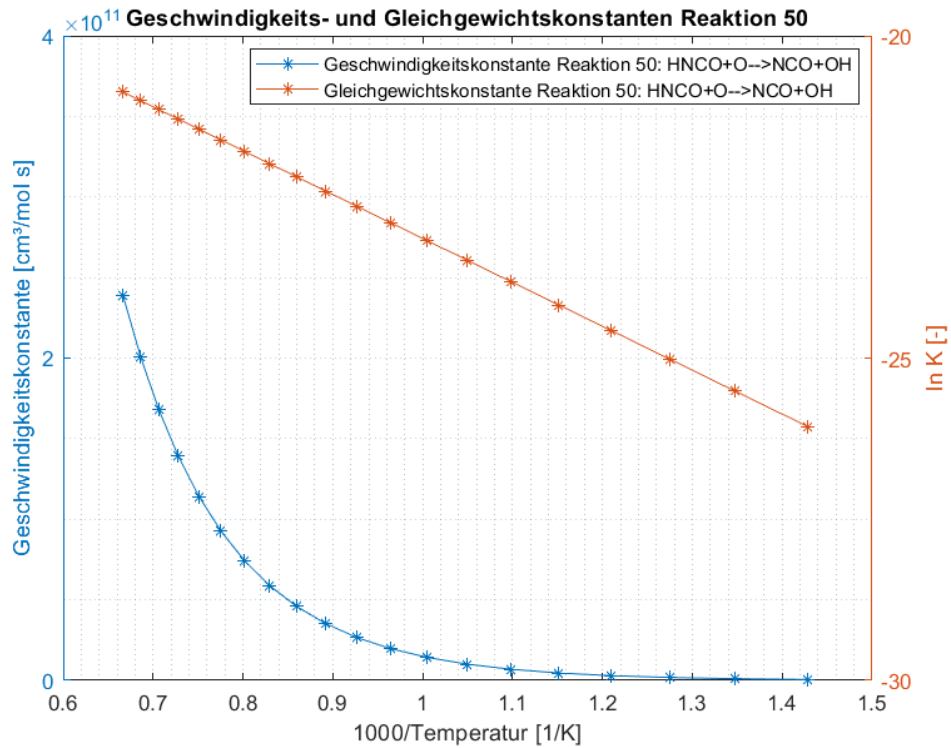


Abbildung 12: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 50

In Abbildung 12 ist zu erkennen, dass die Reaktion 50 eine hohe Geschwindigkeitskonstante aber einen sehr niedrigen Wert der Gleichgewichtskonstante aufweist. Das bedeutet, dass die Reaktion 50 schnell ablaufen würde, jedoch nur einen sehr geringen bis vernachlässigbaren Beitrag leisten würde.

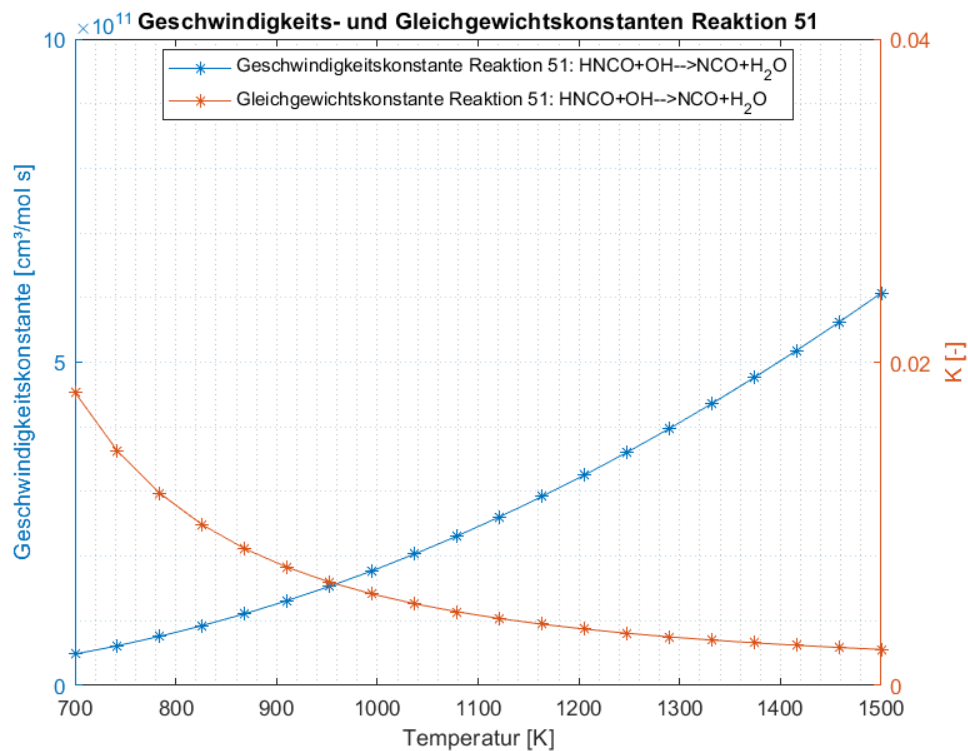


Abbildung 13: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 51

In Abbildung 13 ist deutlich zu erkennen, dass die Lage des Reaktionsgleichgewichtes der Reaktion 51 auf der Seite der Edukte liegt. Daraus ist zu schließen, dass der Beitrag der Reaktion 51 bei stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionspartner vernachlässigbar klein ist. Bei Reaktion 51 stellt sich zudem die Frage, ob es und in welchem Umfang es bei einem überstöchiometrischen Angebot an OH- Radikalen zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite der Produkte kommt.

Die Reaktion 51 stellt nämlich eine der Schlüsselreaktionen bei dem RapReNO_x-Verfahren dar und würde nur bei einem überstöchiometrischen Angebot an OH- Radikalen zur Geltung kommen. Um dies zu beantworten wäre es notwendig die Reaktionsraten bei der Modellierung eines konkreten Beispiels näher zu betrachten.

Um den Rechenaufwand im Rahmen einer Modellierung zu verringern, stellt sich generell die Frage hinsichtlich der Vernachlässigung von Reaktionen mit einem niedrigen Wert der Gleichgewichtskonstante.

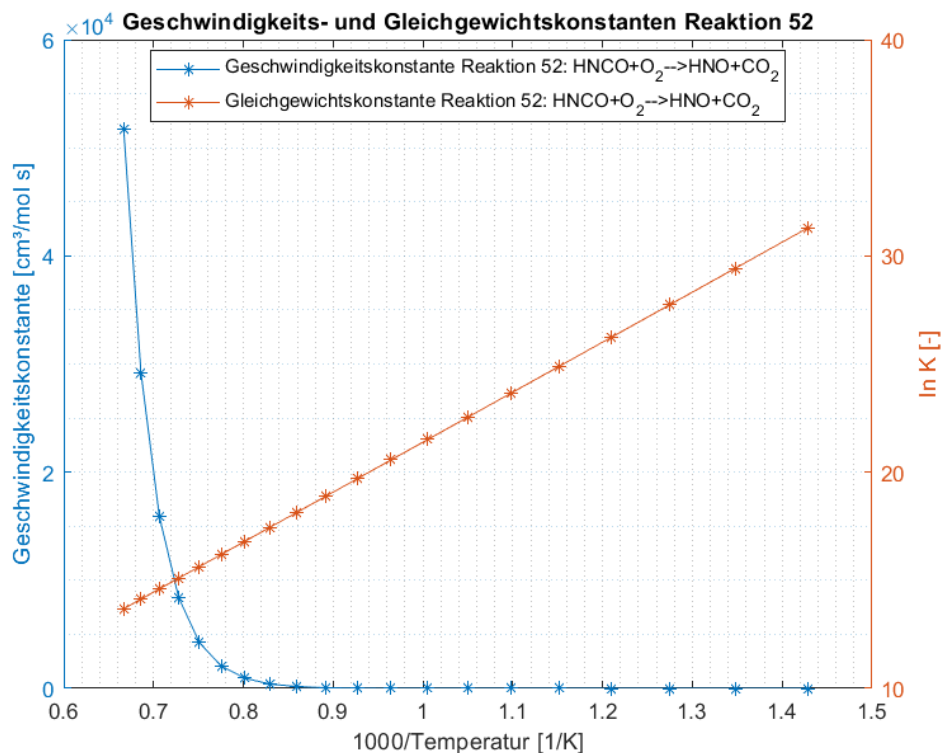


Abbildung 14: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 52

In Abbildung 14 ist an der Reaktion 52 ersichtlich, dass auch der entgegengesetzte Fall eines niedrigen Wertes der Geschwindigkeitskonstante und eines hohen Wertes bei der Gleichgewichtskonstante vorkommen kann. Trotz der günstigen Lage des Reaktionsgleichgewichtes wird der Beitrag der Reaktion 52 gering sein. Bei Temperaturen über 1250 K nimmt die Geschwindigkeitskonstante rapide zu. Unter 1250 K ist der Wert der Geschwindigkeitskonstante sehr gering.

Als Beispiele für die NO_x -Abbaureaktionen sollen die Reaktionen von NCO- und NO- Spezies, sowie die Reaktionen von NH_2 - und NO- Spezies dargestellt werden. Weitere Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Abbaureaktionen werden dem Anhang beigefügt.

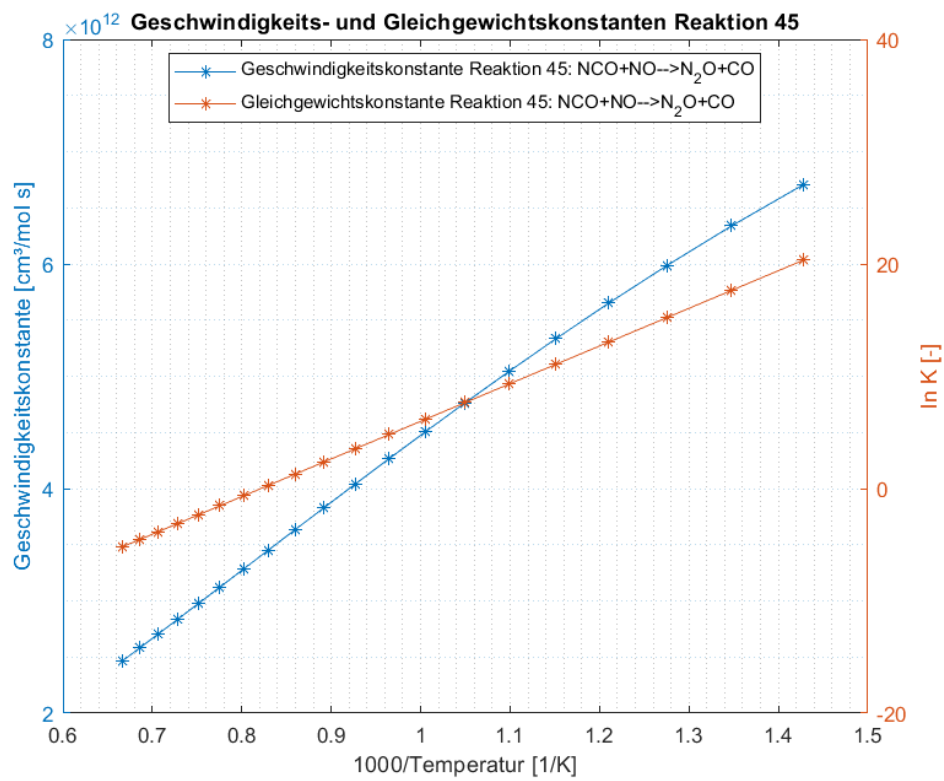


Abbildung 15: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 45

In Abbildung 15 ist zu erkennen, dass die Reaktion 45 bei niedriger Temperatur eine höhere Gleichgewichtskonstante aufweist als bei höherer Temperatur. Ab einer Temperatur von zirka 1200 K liegt das Reaktionsgleichgewicht auf Seite der Edukte. Das bedeutet, dass die Reaktion 45 bei niedrigen Temperaturen eine wichtige Rolle einnimmt.

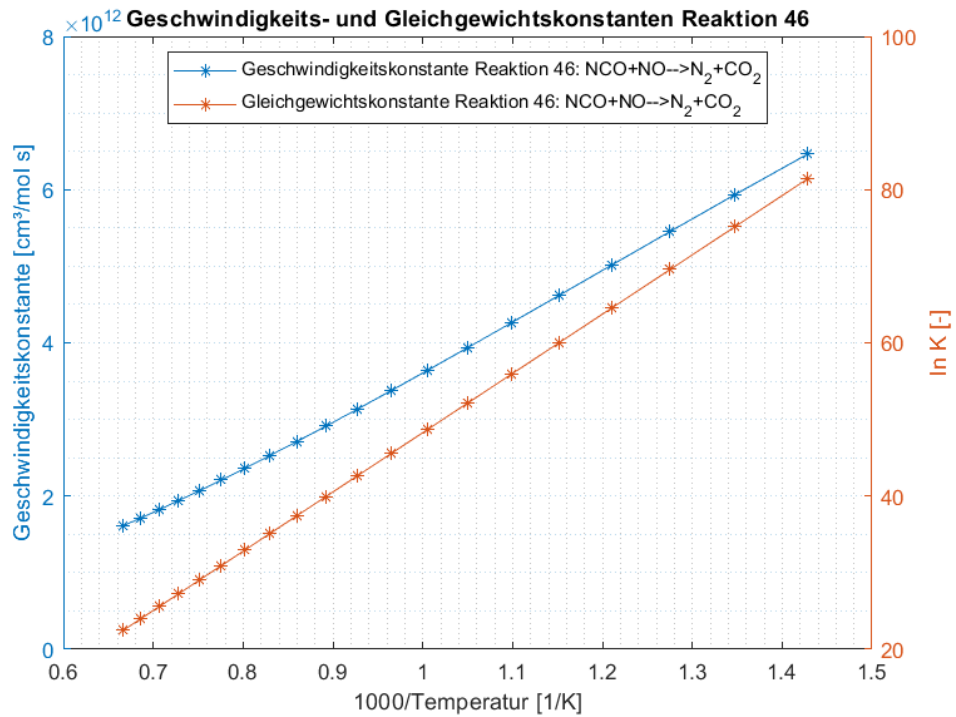


Abbildung 16: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 46

In Abbildung 16 zeigt sich, dass die Reaktion 46 bei niedrigen Temperaturen höhere Werte der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten annehmen. Die Reaktion 46 spielt als NO_x -Abbaureaktion eine entscheidende Rolle bei dem RapRe NO_x - und dem NO_x -out-Verfahren.

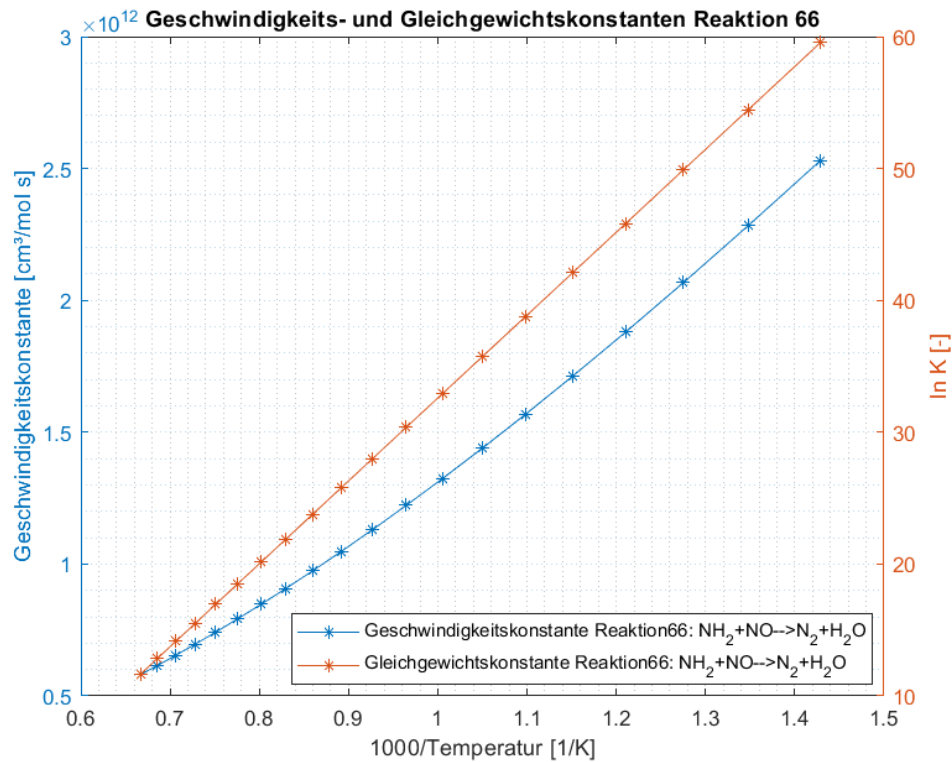


Abbildung 17: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 66

In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass die Reaktion 66 eine hohe Temperaturabhängigkeit aufweist. Die Reaktion 66 ist die gewollte Reaktion bei der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR), im Speziellen bei dem Thermal-DeNO_x-Verfahren. Dabei zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur unter 1150 K stark abfällt.

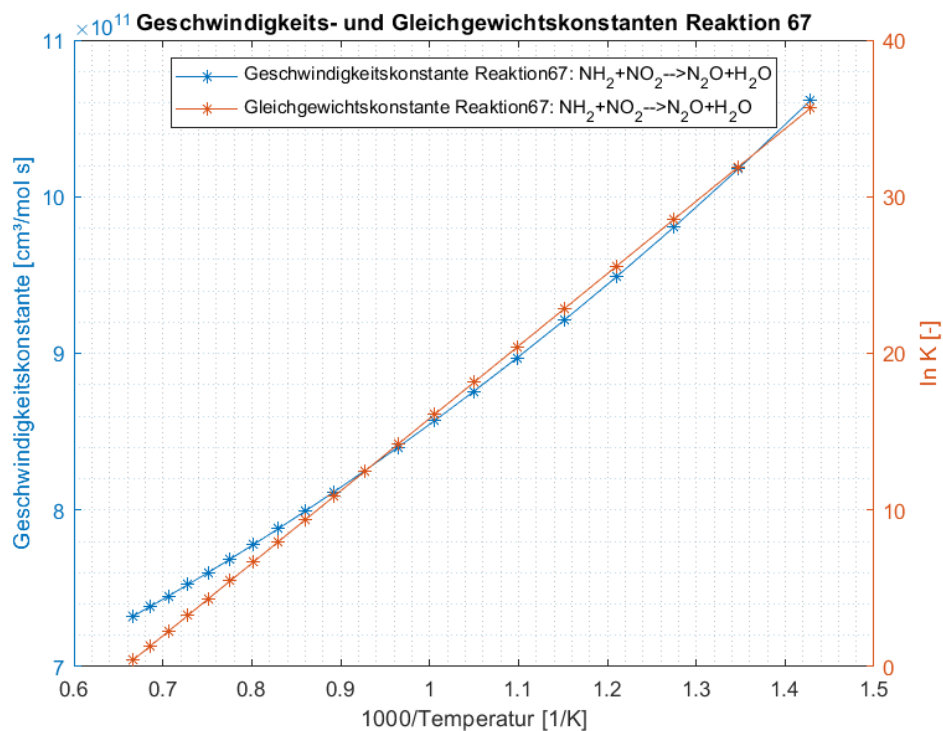


Abbildung 18: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 67

In Abbildung 18 ist ersichtlich, dass die Reaktion 67 eine hohe Temperaturabhängigkeit aufweist. Zudem nimmt die Gleichgewichtskonstante bei 1500 K einen Wert von annähernd 0 an. Die Reaktion 67 kommt als unerwünschte Konkurrenzreaktion zu der Reaktion 66 vor. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion 67 bewegt sich über den gesamten Temperaturbereich auf hohem Niveau.

Im Weiteren soll noch kurz der Einfluss der Konzentrationen anhand der Modellierung der Reaktionsraten und der Konzentrationsverläufe bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der Reaktion 66 aufgezeigt werden. Zuvor wurden die Reaktionen hinsichtlich ihrer Temperaturabhängigkeit betrachtet. Jedoch zeigt sich, dass die Betrachtung der Reaktionen bezüglich der Temperaturabhängigkeit alleine nicht ausreichend ist um den Einfluss der einzelnen Reaktionen auf das gesamte Reaktionsgeschehen zu beschreiben. Dabei sollen drei Fallbeispiele mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an primären Aminen modelliert werden. Die Ausgangskonzentrationen an primären Aminen variieren von 1000 ppm, über 500 ppm zu 200 ppm. Die Ausgangskonzentration von Stickstoffmonoxid wird mit 500 ppm für alle drei Fallbeispiele angenommen. Die Werte wurden aus [2] entnommen.

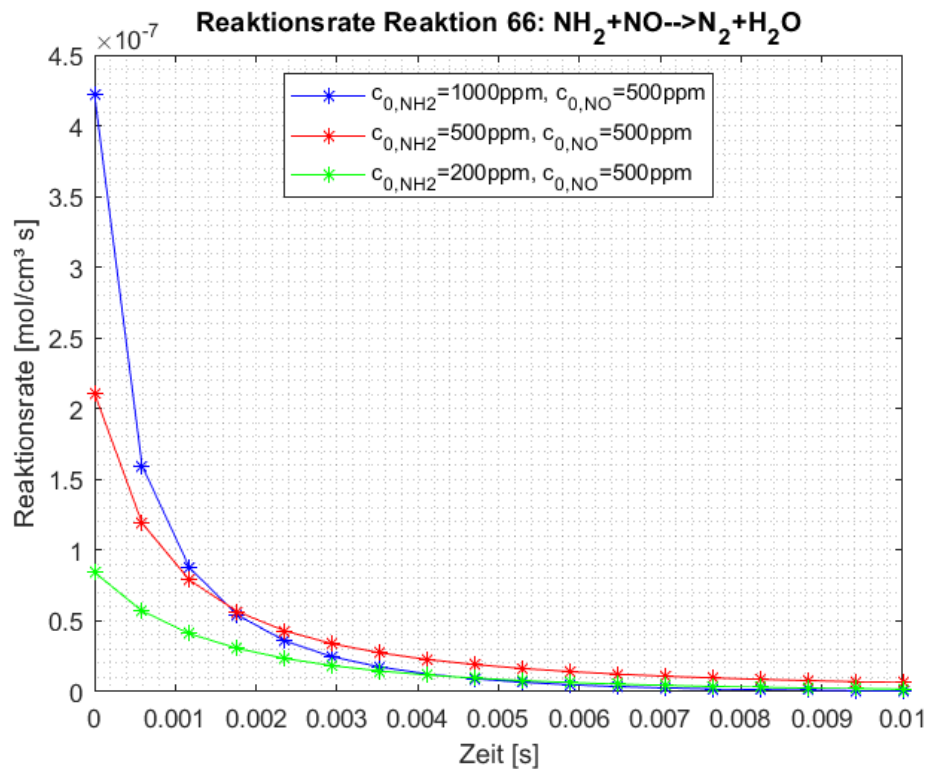


Abbildung 19: Reaktionsrate Reaktion 66

In Abbildung 19 ist ersichtlich, dass die Reaktionsrate eine hohe Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Zum einen nimmt der Wert der Reaktionsrate mit steigender Konzentration zu, zum anderen nimmt die Reaktionsdauer mit steigender Konzentration ab. Es zeigt sich das zu erwartende Ergebnis.

Im Weiteren sollen die Auswirkungen der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen auf den Konzentrationsverlauf anhand der Reaktion 66 dargestellt werden.

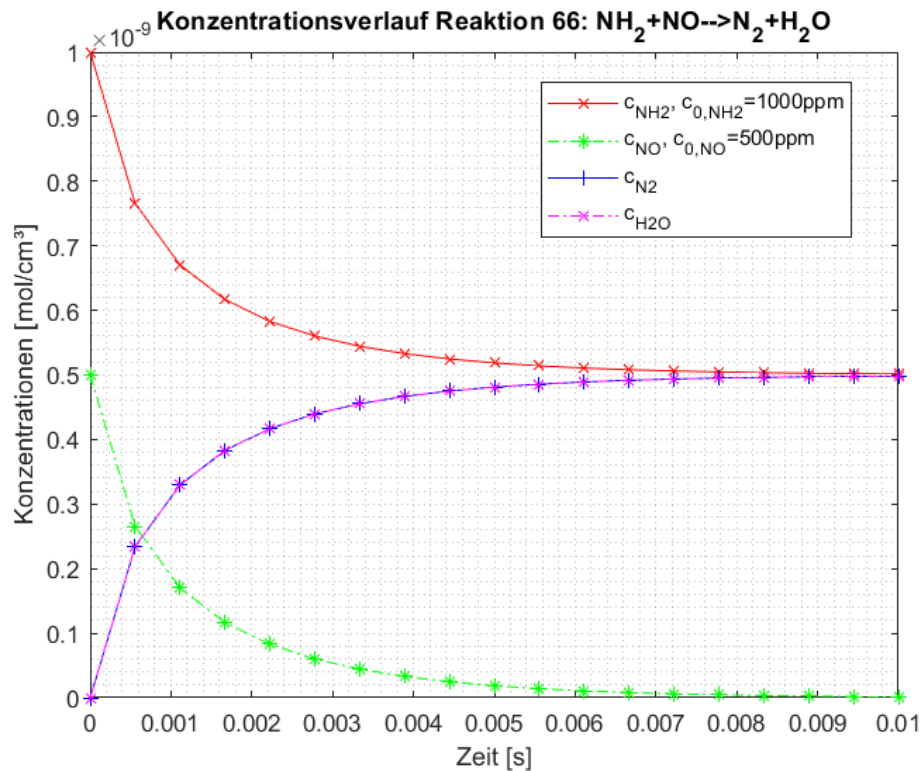


Abbildung 20: Konzentrationsverlauf Reaktion 66 (überstöchiometrisch)

In Abbildung 20 zeigt sich, dass das Überangebot an primären Aminen zu einem vollständigen Umsatz an Stickstoffmonoxid führt. Jedoch bleibt der unverbrauchte Anteil an primären Aminen im Rauchgas zurück und wirkt dort in weiterer Folge als Schadstoff. Zudem ist in Abbildung 20 ersichtlich, dass sich die Produktkonzentrationen einem Grenzwert annähern. Dieser Grenzwert entspricht der Anfangskonzentration an Stickstoffmonoxid.

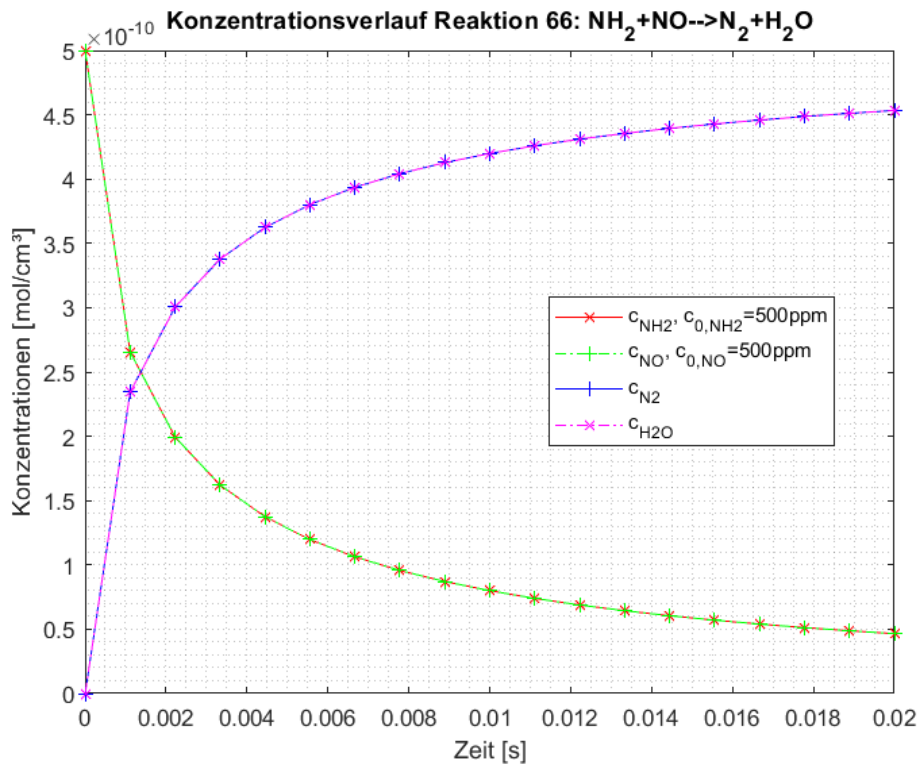


Abbildung 21: Konzentrationsverlauf Reaktion 66 (stöchiometrisch)

In Abbildung 21 ist ersichtlich, dass kein vollständiger Umsatz des Stickstoffmonoxides stattfindet. Zudem stellt sich ein hoher Umsatz erst nach langer Reaktionsdauer ein. Die Abbildung 21 zeigt die Notwendigkeit eines Überangebots an primären Aminen zur Stickstoffmonoxidreduktion beim Thermal- DeNO_x-Verfahren.

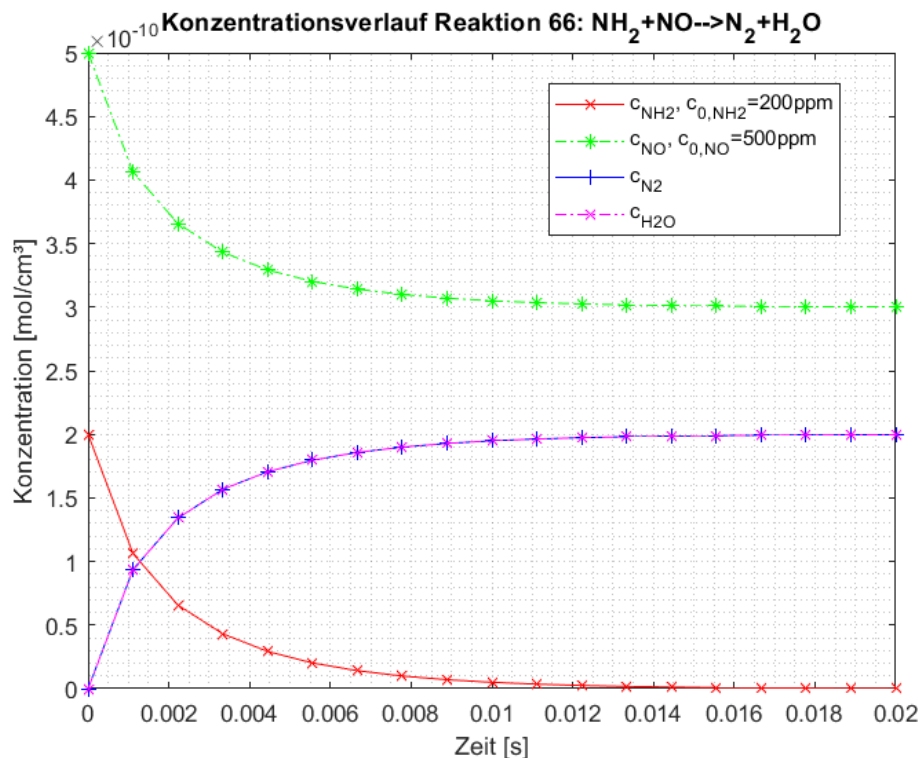


Abbildung 22: Konzentrationsverlauf Reaktion 66 (unterstöchiometrisch)

In Abbildung 22 zeigt sich, dass die primären Amine vollständig umgesetzt werden und die Stickstoffmonoxidreduktion aufgrund der niedrigen Konzentration an primären Aminen limitiert ist. Der Umsatz des Stickstoffmonoxides ist daher geringer als bei stöchiometrischem und überstöchiometrischem Angebot an primären Aminen.

Abschließend soll erwähnt werden, dass für einen hohen Umsatz an Stickstoffmonoxid ein überstöchiometrisches Angebot an primären Aminen notwendig ist. Jedoch reagiert das Überangebot an primären Aminen in weiter Folge zu Ammoniak und emittiert als Schadstoff in die Umwelt. Daher ist ein sinnvoller Kompromiss zwischen Stickstoffmonoxidumsatz einerseits und dem Ammoniakschlupf andererseits zu finden. Weiters ist zu erwähnen, dass die Abbildungen der Reaktion 66 nur schematisch den Einfluss der Konzentrationen zeigen, da in der Realität noch andere Einflüsse wie Konkurrenzreaktionen oder reaktionshemmende Bestandteile im Rauchgas die Reaktion in ihrer Wirkungsweise limitieren.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die wesentlichen Reaktionsschritte zur Stickoxidbildung und Stickoxidreduktion mittels Literaturrecherche und einfachen Modellierungen aufzuzeigen. Dabei zeigt sich, dass aufgrund der Komplexität der Thematik keine allgemein gültigen Aussagen rein aus den theoretischen Ansätzen ableitbar sind. Die Stickoxidbildung und Stickoxidreduktion umfasst viele voneinander abhängige Parameter. Die kleinste Änderung eines einzelnen Parameters hat Einflüsse auf die ablaufenden Reaktionen in ihrer Quantität und Qualität. In vielen Bereichen besteht noch großer Forschungsbedarf. In Teilbereichen, wie z.B. den SCR- Katalysatoren, gibt es Versuchsergebnisse unter Laborbedingungen, welche unter realen Bedingungen noch experimentell untermauert werden müssen.

- Der Einfluss der Mineralien und Metalle bezieht sich auf die Bildung von NO_x -Vorläufer. Wie in Kapitel 2.6.1 bereits erörtert, ist der Einfluss der Mineralien und Metalle auf die Selektivität der Brennstoffstickstoffumwandlung temperaturabhängig. So hemmen einige Mineralien bzw. Metalle (z.B.: Ca) bei niedrigen Temperaturen ($< 300\text{ °C}$) die Brennstoffstickstoffumwandlung und andere (z. B.: P) bei höheren Temperaturen. Zudem haben Mineralien katalytische Wirkung bei der Umsetzung von Aminosäuren und Proteinen. Gerade die katalytische Wirkung von Mineralien bei der Umsetzung von Aminosäuren in NO_x -Precursors ist derzeit noch wenig erforscht. In diesem Bereich ist noch einiges an experimenteller Forschungsarbeit zu leisten. Speziell bei der Verbrennung von halmartiger Biomasse nehmen die Metalle einen wesentlichen Einfluss auf die Brennstoffstickstoffumwandlung. Dabei können vor allem Eisen und Silizium die Ammoniakbildung bei der Pyrolyse hemmen und die Blausäurebildung stark reduzieren.
- Der Einfluss von Zellulose, Hemizellulose und Lignin ist nicht eindeutig festzumachen. Der Einfluss von Zellulose, Hemizellulose und Lignin kann nur nach experimenteller Untersuchung für jede Biomasseart eindeutig geklärt werden. Wie in Kapitel 2.6.2 erwähnt, zeigen erste Untersuchungen, dass Lignin die Bildung von Ammoniak bei niedrigen Pyrolysetemperaturen fördert. Hemizellulose hingegen fördert die Bildung von Blausäure und Ammoniak über den gesamten Temperaturbereich. Zellulose fördert die Umwandlung von Brennstoffstickstoff zu Teeren. Schon geringe Änderungen in den Gehalten an Zellulose, Hemizellulose und Lignin können große Auswirkungen haben.
- Wie in Kapitel 2.7 erwähnt, wirkt sich die Zusammensetzung der Atmosphäre auf die Selektivität der Bildung von NO_x -Vorläufern aus. Dabei fördert der Sauerstoff die Bildung von HCN und HCNO. Das Kohlendioxid hemmt die Umwandlung von Aminosäuren in NO_x -Vorläufer. Speziell bei der Modellierung einzelner Abbaureaktionen von

Stickstoffmonoxid zeigte sich, dass eine hohe Konzentration an Hydroxid- Radikalen im Rauchgas großen Einfluss auf den Umsatz hatte. Bei der Aufspaltung des Wasserdampfes bilden sich vor allem Wasserstoff- und Hydroxid- Radikale die den Bildungsweg und die Reaktionskinetik entscheidend verändern. Diesbezüglich ist die genauere Untersuchung des Einflusses der Rauchgasfeuchtigkeit und der Feuchtigkeit des Brennstoffes auf die Verbrennungs- sowie die NO_x - Bildungs- und Reduktionsprozesse zu empfehlen.

- Bei den Primärmaßnahmen (Kapitel 3.1) zeigt sich, dass Rauchgasrezirkulation und Reburning für Biomasse- Rostfeuerungen von geringer Bedeutung sind. Rauchgasrezirkulation wird für die Reduzierung von Temperaturspitzen an der Flammenfront in der Verbrennungszone zur Stickoxidreduzierung eingesetzt. Die Effizienz der Rauchgasrezirkulation ist generell als niedrig einzustufen und bei niedrigen Verbrennungstemperaturen wie sie bei Biomasse- Rostfeuerungen vorkommen ohne Bedeutung. Reburning, im besonderen „advanced reburning“, als Primärmaßnahme stellt eine interessante und einfache Möglichkeit zur Stickoxidreduzierung dar. Jedoch ist die Implementierung in Biomasse- Rostfeuerungen nur mit hohem technischem und wirtschaftlichem Aufwand verbunden. Reburning ist häufig bei Wirbelschichtfeuerungen anzutreffen.

Die für Biomasse- Rostfeuerungen interessanteste Primärmaßnahme stellt Air-/ Combustion Staging (Kapitel 3.1.1) dar. Durch gezielte Schaffung einer brennstoffreichen Primärverbrennungszone und einer brennstoffarmen Sekundärverbrennungszone wird die NO_x - Bildung aufgrund der geringen Sauerstoffverfügbarkeit und der Reduzierung der Temperaturspitzen gehemmt. Als nachteilig bei diesem Verfahren stellt sich die Zunahme der Lachgaskonzentration heraus.

- Der Bedarf an Sekundärmaßnahmen ergibt sich aus dem Umstand, dass das NO_x - Reduktionspotential der Primärmaßnahmen zu gering ausfällt um die gesetzlichen Grenzwerte einzuhalten.

Als interessante und möglicherweise zukunftssträchtige Sekundärmaßnahme stellt sich die SCR- Technologie dar. Vor allem die ihr prognostizierten NO_x - Reduktionspotentiale von 90% und der verschwindend geringe Ammoniakverlust sind beachtlich. Jedoch sind bei dieser Technologie noch viele Herausforderungen zu meistern. Zum ersten ist die Stabilität der Katalysatoren zu erhöhen, zum zweiten braucht es noch erprobte Strategien, Modifikationen und Methoden wie in Kapitel 3.2.1.1 erörtert, um die Katalysatoren vor Vergiftung und Desaktivierung durch Störstoffe zu schützen und zum dritten sind die Katalysatoren auf ihre Tauglichkeit und Effizienz hin unter Praxisbedingungen zu überprüfen. Bei der Literaturrecherche zeigte sich, dass in mehreren Literaturquellen die katalysatorschützende Wirkung durch die nanoförmige

Struktur hervorgehoben wird. Speziell zu erwähnen sind, die mit Aluminiumoxid gestützten Silberkatalysatoren, denen ein NO_x -Reduktionspotential von annähernd 100 % nachgesagt wird. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Implementierung von SCR- Katalysatoren einen Druckverlust und einen damit einhergehenden höheren Energieeinsatz durch leistungsstärkere Saugzuggebläse mit sich bringt. Zudem kann sich die Notwendigkeit zur Implementierung von Rauchgaskondensations- und Wärmeverchubsystemen speziell bei Niedrigtemperaturkatalysatoren ergeben. Diese erhöhen nicht nur die Investitionskosten, sondern der dadurch verursachte Druckverlust muss ebenfalls kompensiert werden.

- Die SNCR- Verfahren fallen speziell wie in Kapitel 3.2.2 durch ihre einfache Implementierung und relative hohen NO_x - Reduktionspotentiale auf. Besonders in Verbindung mit Air- /Combustion Staging als vorgeschaltete Primärmaßnahme können mit einem SNCR- Verfahren kostengünstig die gesetzlichen Grenzwerte erreicht werden. Die Herausforderung bei dem Einsatz von SNCR- Verfahren ist das Einstellen der optimalen Betriebsbedingungen, um einerseits ein hohes NO_x - Reduktionspotential zu erreichen und andererseits den Ammoniakslupf zu minimieren. Der wichtigste Parameter bei den SNCR- Verfahren ist das Verhältnis von Reduktionsmittel zu Stickstoffmonoxid, der je nach verwendeten SNCR- Verfahren einen mehr oder weniger (1,2 bis 2,5) überstöchiometrischen Faktor aufweist. Als nachteilig kann sich die Bildung von Lachgas und Kohlendioxid erweisen.
- Wie in Kapitel 3.2.3 kurz erörtert, ist die Rauchgaskondensation als Hilfsmaßnahme für SCR- Verfahren in Verwendung. Dabei werden katalysatorvergiftende Stoffe (Schwefeloxide, Metalle und Mineralien, Feinstaubpartikel, etc.) vor dem SCR- Katalysator abgetrennt. Da die Siedepunkte der Störstoffe unter den Arbeitstemperaturen der SCR- Katalysator liegen, ergibt sich die Notwendigkeit von Wärmeverchubsystemen.

Als eigenständiges Verfahren zur NO_x - Abtrennung ist die Rauchgaskondensation (Kapitel 3.2.3) aufgrund der niedrigen Siede- und Schmelzpunkte von Stickoxiden nicht in Verwendung. In Zukunft könnte jedoch die Rauchgaskondensation als eigenständiges Verfahren zur NO_x - Reduktion in Betracht kommen, vorausgesetzt Stickoxide werden nicht mehr als Emissionen sondern als Rohstoffe für die Salpetersäureproduktion (z.B. Düngemittelproduktion) angesehen.

- Beim Modellierungsansatz (Kapitel 4) zeigt sich, dass auf alte Ansätze aus der Kohleverbrennung zurückgegriffen wird. Diese Ansätze sind nach geringen Modifikationen anwendbar. Beim Merrick Modell (Kapitel 4.1) müssen lediglich die Randbedingungen, im Wesentlichen die Gleichungen zur Beschreibung der Freisetzung von Blausäure- und Ammoniakkomponenten, angepasst werden.

Bei der Pyrolyse und der Koksverbrennung wird ebenfalls auf Altbewährtes zurückgegriffen. Bei dem Entgasungs- (Kapitel 4.2) und Verbrennungsmodell wird angenommen, dass die NO_x - Vorläufer als Ammoniak und Blausäure anstatt von Stickstoffmonoxid und Blausäure (Kohlepyrolyse und Kohleverbrennung) vorkommen. Diesbezüglich stellt sich die Frage hinsichtlich der Gültigkeit dieser Annahme. Einen Nachweis bleibt die Literatur diesbezüglich schuldig und daher müsste die Richtigkeit dieser Annahme noch bewiesen werden. Zudem stehen unterschiedliche Entgasungs- und Verbrennungsmodelle zur Verfügung. Diese unterscheiden sich in den Geschwindigkeitskonstanten und Aufheizraten für unterschiedliche Temperaturbereiche und sind von der Brennstoffbeschaffenheit abhängig. Der geeignetste Ansatz müsste daher durch experimentelle Studien ermittelt oder aus bereits vorhandenen Studien zur Pyrolyse- und Verbrennungskinetik abgeleitet werden.

- Bei der Modellierung wurden die Geschwindigkeitskonstanten, die Gleichgewichtskonstanten, die Reaktionsraten und die Konzentrationsverläufe für ausgewählte Reaktionen dargestellt.

Dabei zeigte sich, dass die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb einer Spezies stark divergieren. Zudem zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante vom Reaktionspartner, sprich der vorhandenen Radikalspezies abhängig ist. Dabei fiel auf, dass bei den Reaktionspartnern Blausäure und dem Sauerstoffradikal und bei den Reaktionspartnern Ammoniak und dem Hydroxid - Radikal die höchsten Werte der Geschwindigkeitskonstanten innerhalb derselben Spezies bei stöchiometrischen Verhältnissen anzutreffen sind.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante zeigte sich, dass die Exponentialfunktion dämpfende Wirkung auf die Eingabewerte der teils stark unterschiedlichen Werte aus der Literatur für die Enthalpie und die freie Enthalpie hatte. So hatten große Differenzen bei den Eingabewerten kleinste Differenzen bei den Ausgabewerten zur Folge. Weiters zeigt sich, dass einige Reaktionen bei stöchiometrischen Verhältnissen nur einen geringen Wert der Gleichgewichtskonstante aufweisen. Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen unter den tatsächlich vorherrschenden stöchiometrischen Bedingungen notwendig. Um den Einfluss der Stöchiometrie grob zu umreißen, wurden für die Reaktion 66 (Kapitel 4.3) die Reaktionsraten und die Konzentrationsverläufe grafisch dargestellt. Die Reaktion 66 stellt eine der zentralen Reaktionen beim Thermal-De NO_x -Verfahren dar. Die Erkenntnisse aus der grafischen Darstellung sind, dass nur durch ein überstöchiometrisches Angebot an primären Aminen ein hoher und zufriedenstellender Umsatz an Stickoxiden zu gewährleisten ist. Jedoch ist darauf zu achten, dass der Ammoniakschlupf, der durch ein Überangebot an primären Aminen entsteht, gering gehalten wird.

Da die Aussagekraft durch die Betrachtung einzelner Reaktionen gering ist, bräuchte es komplexere Modellierungen der Parallel- und Folgereaktionen unter den tatsächlich vorherrschenden stöchiometrischen Bedingungen.

Abschließend ist zu erwähnen, dass sich aufgrund der Komplexität und des Facettenreichtums der Stickoxidthematik einerseits und der Verbrennungsvorgänge andererseits eine umfangreiche Modellierung als aufwendig und möglicherweise instabil herausstellt. Es zeigt sich, um die zentrale Frage dieser Arbeit zu beantworten, dass aus der Theorie heraus den Modellierungsaufwand im Voraus zu minimieren und ein einfaches verallgemeinerbares Modell zu entwickeln nicht möglich ist.

6 Literaturangaben

- [1] UBA Deutschland: Feinstaub-Belastung, 2018.
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/feinstaub-belastung>, abgerufen am: 07.12.2018.
- [2] Glarborg, P., Miller, J. A., Ruscic, B. u. Klippenstein, S. J.: Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 67 (2018), S. 31–68.
- [3] Drake, M. C. u. Blint, R. J.: Relative importance of nitric oxide formation mechanisms in laminar opposed-flow diffusion flames. *Combustion and Flame* 83 (1991) 1-2, S. 185–203.
- [4] Drake, M. C., Correa, S. M., Pitz, R. W., Shyy, W. u. Fenimore, C. P.: Superequilibrium and thermal nitric oxide formation in turbulent diffusion flames. *Combustion and Flame* 69 (1987) 3, S. 347–365.
- [5] Klippenstein, S. J., Harding, L. B., Glarborg, P. u. Miller, J. A.: The role of NNH in NO formation and control. *Combustion and Flame* 158 (2011) 4, S. 774–789.
- [6] Glarborg, P., Miller, J. A. u. Kee, R. J.: Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors. *Combustion and Flame* 65 (1986) 2, S. 177–202.
- [7] Bozzelli, J. W. u. Dean, A. M.: O + NNH. A possible new route for NO_x formation in flames. *International Journal of Chemical Kinetics* 27 (1995) 11, S. 1097–1109.
- [8] Tomczek, J. u. Gradoń, B.: The role of N₂O and NNH in the formation of NO via HCN in hydrocarbon flames. *Combustion and Flame* 133 (2003) 3, S. 311–322.
- [9] Anca-Couce, A., Sommersacher, P., Evic, N., Mehrabian, R. u. Scharler, R.: Experiments and modelling of NO_x precursors release (NH₃ and HCN) in fixed-bed biomass combustion conditions. *Fuel* 222 (2018), S. 529–537.
- [10] Zhan, H., Zhuang, X., Song, Y., Yin, X. u. Wu, C.: Insights into the evolution of fuel-N to NO_x precursors during pyrolysis of N-rich nonlignocellulosic biomass. *Applied Energy* 219 (2018), S. 20–33.
- [11] Ren, Q. u. Zhao, C.: Evolution of fuel-N in gas phase during biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015), S. 408–418.
- [12] Chen, H., Si, Y., Chen, Y., Yang, H., Chen, D. u. Chen, W.: NO_x precursors from biomass pyrolysis. Distribution of amino acids in biomass and Tar-N during devolatilization using model compounds. *Fuel* 187 (2017), S. 367–375.
- [13] Mladenović, M., Paprika, M. u. Marinković, A.: Denitrification techniques for biomass combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018), S. 3350–3364.

- [14] Bugge, M., Skreiberg, Ø., Haugen, N. E. L., Carlsson, P., Houshfar, E. u. Løvås, T.: Numerical Simulations of Staged Biomass Grate Fired Combustion with an Emphasis on NO_x Emissions. *Energy Procedia* 75 (2015), S. 156–161.
- [15] Khodaei, H., Guzzomi, F., Patiño, D., Rashidian, B. u. Yeoh, G. H.: Air staging strategies in biomass combustion-gaseous and particulate emission reduction potentials. *Fuel Processing Technology* 157 (2017), S. 29–41.
- [16] Liu, H., Chaney, J., Li, J. u. Sun, C.: Control of NO_x emissions of a domestic/small-scale biomass pellet boiler by air staging. *Fuel* 103 (2013), S. 792–798.
- [17] Houshfar, E., Skreiberg, Ø., Todorović, D., Skreiberg, A., Løvås, T., Jovović, A. u. Sørnum, L.: NO_x emission reduction by staged combustion in grate combustion of biomass fuels and fuel mixtures. *Fuel* 98 (2012), S. 29–40.
- [18] Díaz-Ramírez, M., Sebastián, F., Royo, J. u. Rezeau, A.: Influencing factors on NO_x emission level during grate conversion of three pelletized energy crops. *Applied Energy* 115 (2014), S. 360–373.
- [19] Tu, Y., Zhou, A., Xu, M., Yang, W., Siah, K. B. u. Subbaiah, P.: NO_x reduction in a 40 t/h biomass fired grate boiler using internal flue gas recirculation technology. *Applied Energy* 220 (2018), S. 962–973.
- [20] Tu, Y., Zhou, A., Xu, M., Yang, W., Siah, K. B. u. Prabakaran, S.: Experimental and numerical study on the combustion of a 32 MW wood-chip grate boiler with internal flue gas recirculation technology. *Energy Procedia* 143 (2017), S. 591–598.
- [21] Chen, Q., Zhang, X., Zhou, J., Sharifi, V. N. u. Swithenbank, J.: Effects of Flue Gas Recirculation on Emissions from a Small Scale Wood Chip Fired Boiler. *Energy Procedia* 66 (2015), S. 65–68.
- [22] Wang, P., Gao, S., Wang, H., Chen, S., Chen, X. u. Wu, Z.: Enhanced dual resistance to alkali metal and phosphate poisoning. Mo modifying vanadium-titanate nanotubes SCR catalyst. *Applied Catalysis A: General* 561 (2018), S. 68–77.
- [23] Wang, P., Chen, S., Gao, S., Zhang, J., Wang, H. u. Wu, Z.: Niobium oxide confined by ceria nanotubes as a novel SCR catalyst with excellent resistance to potassium, phosphorus, and lead. *Applied Catalysis B: Environmental* 231 (2018), S. 299–309.
- [24] Locci, C., Vervisch, L., Farcy, B., Domingo, P. u. Perret, N.: Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) of Nitrogen Oxide Emissions. A Perspective from Numerical Modeling. *Flow, Turbulence and Combustion* 100 (2018) 2, S. 301–340.
- [25] Liu, J., Chen, D. u. Lu, J.: Experiment on fine particle purification by flue gas condensation for industrial boilers. *Fuel* 199 (2017), S. 684–696.

- [26] Lou, B., Xiong, Y., Li, M., Ni, J., Wang, X. u. Ma, K.: NO_x Emission Model for the Grate Firing of Biomass Fuel. *BioResources* 11 (2015).
- [27] MERRICK, D.: Mathematical models of the thermal decomposition of coal1. The evolution of volatile matter. *Fuel* 62 (1983) 5, S. 534–539.
- [28] Visona, S.P. u. Stanmore, B.R.: Modeling NO_x release from a single coal particle I. Formation of NO from volatile nitrogen. *Combustion and Flame* 105 (1996) 1-2, S. 92–103.
- [29] Visona, S. P. u. Stanmore, B. R.: Modeling NO_x release from a single coal particle II. Formation of NO from char-nitrogen. *Combustion and Flame* 106 (1996) 3, S. 207–218.
- [30] Quicker, P. u. Weber, K.: *Biokohle* (2016). Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.

7 Abbildungsverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Reaktionsschema zur Bildung von promptem NO, [2], S. 38 | 6 |
| Abbildung 2: Reaktionsschema Brennstoffstickstoff [9]..... | 9 |
| Abbildung 3: Reaktionsschema HCN- Oxidation [2] S.45 | 13 |
| Abbildung 4: Reaktionsschema HNCO- Oxidation [2] S. 46..... | 14 |
| Abbildung 5: Reaktionsschema NH _i - Mechanismus, [2], S.49..... | 15 |
| Abbildung 6: Reaktionsschema Reburning- Prozess [2]-S. 57 | 26 |
| Abbildung 7: Geschwindigkeitskonstanten HCN- Spezies | 40 |
| Abbildung 8: Geschwindigkeitskonstanten NH ₃ - Spezies..... | 41 |
| Abbildung 9: Gleichgewichtskonstanten der HCN- Spezies | 42 |
| Abbildung 10: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 35..... | 43 |
| Abbildung 11: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 56..... | 44 |
| Abbildung 12: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 50..... | 45 |
| Abbildung 13: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 51..... | 46 |
| Abbildung 14: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 52..... | 47 |
| Abbildung 15: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 45..... | 48 |
| Abbildung 16: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 46..... | 49 |
| Abbildung 17: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 66..... | 50 |
| Abbildung 18: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstante Reaktion 67..... | 51 |
| Abbildung 19: Reaktionsrate Reaktion 66 | 52 |
| Abbildung 20: Konzentrationsverlauf Reaktion 66 (überstöchiometrisch) | 53 |
| Abbildung 21: Konzentrationsverlauf Reaktion 66 (stöchiometrisch) | 54 |
| Abbildung 22: Konzentrationsverlauf Reaktion 66 (unterstöchiometrisch) | 55 |

8 Anhang

