

6. Schadstoffminderung

Joachim G. Wüning

Bei Verbrennungsprozessen werden Schadstoffkomponenten wie:

- Stickoxide (NO, N₂O, NO₂),
- Kohlenstoffoxide (CO, CO₂),
- Schwefeloxide (SO₂, SO₃),
- Flüchtige Organische Verbindungen (engl. VOC – volatile organic compounds) und
- Partikel (Asche, Ruß, Unverbranntes, Rekondensierte Phasen)

gebildet.

Diese Stoffe sind zum einen direkte Schadstoffe für den Menschen und wirken zum anderen als klimaschädliche Gase.

Bei Industrieöfen fallen vor allem zwei Schadstoffkomponenten an, Kohlendioxid und Stickoxide. Das Kohlendioxid als Klima beeinflussendes Gas ist durch den Kohlenstoffgehalt definiert und entsteht bei der Verbrennung zwangsläufig. Als Stickoxide werden die Stickstoff / Sauerstoffverbindungen bezeichnet. Zumeist bezieht man sich auf Stickstoffmonoxid NO und Stickstoffdioxid NO₂. Stickoxide gelten in mehrfacher Hinsicht als schädlich. Zum einen sind Stickoxide direkt gesundheitsschädlich. Sie sind Ausgangsstoffe für die für den Menschen schädliche Ozonbildung. Zum anderen sind Stickoxide Ausgangsstoff für Salpetersäure, die als „Saurer Regen“ unter anderem zur Schädigung des Waldes beiträgt.

Die Stickoxide können durch geeignete Verbrennungsverfahren minimiert werden.

Da die meisten Industriebrenner mit Erdgas gefeuert werden, ist mit Schwefeloxiden und Asche nicht zu rechnen. Ruß, VOCs und Unverbranntes treten bei korrekter Brennereinstellung nicht auf. Kohlenmonoxidemissionen sind bei Hochtemperaturprozessen und leicht überstöchiometrischer Verbrennung gut beherrschbar.

Somit ergeben sich als Entwicklungsziel für Industriebrenner die Schwerpunkte Wirkungsgradsteigerung zur Senkung der CO₂ Emissionen sowie die Minimierung der NO_x-Emissionen durch geeignete Verbrennungsführung. Die auch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten interessante Wirkungsgradsteigerung wird in einem späteren Kapitel gesondert behandelt.

Stickoxide können sich auch beim Einsatz „sauberer“ Brennstoffe wie Erdgas und Wasserstoff bilden. Die für die Bildung von Stickoxiden notwendigen Komponenten Sauerstoff und Stickstoff werden schon von der Verbrennungsluft bereitgestellt. Als Quellen für die Stickoxidbildung werden drei Hauptbildungspfade genannt:

- Prompt NO,
- Thermisches NO,
- Brennstoff NO.

Prompt NO spielt für die Industriefeuerungen eine untergeordnete Rolle. Bei Brennstoffen, in denen kein gebundener Stickstoff vorkommt ist somit der Bildungspfad des thermischen NO am Wichtigsten. Der im Erdgas enthaltene molekulare Stickstoff trägt nicht zur Brennstoff - NO Bildung bei.

Die Bildung der thermischen Stickoxide wird durch den Bildungsmechanismus nach Zeldovic wie folgt beschrieben:



Manchmal auch noch unter Angabe des zusätzlichen Pfades:



Wie es der Name schon andeutet, setzt die Bildung von thermischen NO bei hohen Temperaturen ein und steigt dann mit der Temperatur exponentiell an. Sauerstoff und Stickstoff sind Bestandteile der Verbrennungsluft und stehen somit in Verbrennungsprozessen zur Verfügung.

Bild 6.1 zeigt die Gleichgewichtskonzentration von NO bei der Verbrennung von Methan und langer Verweilzeit. Die Gleichgewichtskonzentration liegt dabei für üblichen Luftüberschuss von 10 % ($\lambda = 1.1$) im Bereich von 100 ppm (ppm – engl. „parts per million“ entspricht 10^{-6} mol / mol) bei 1000 °C und steigt auf etwa 1000 ppm bei 1800 °C. Die Gleichgewichte werden jedoch selten erreicht, weil bei Verbrennungsvorgängen nur kurzzeitig hohe Temperaturen auftreten. Deshalb ist es auch wichtig, die NO-Bildungsgeschwindigkeit, die in **Bild 6.2** dargestellt ist, zu beachten.

Bei 10 % Luftüberschuss wird die NO-Bildungsgeschwindigkeit erst oberhalb etwa 1600 °C so schnell, dass nennenswerte NO-Bildungsgeschwindigkeiten erreicht werden.

Für die NO_x Minderung müssen also das Nebeneinander der Einflussfaktoren:

- Temperatur,
- Sauerstoff,
- Stickstoff,
- Verweilzeit

vermieden werden.

Daraus haben sich zahlreiche NO_x -Minderungsverfahren abgeleitet.

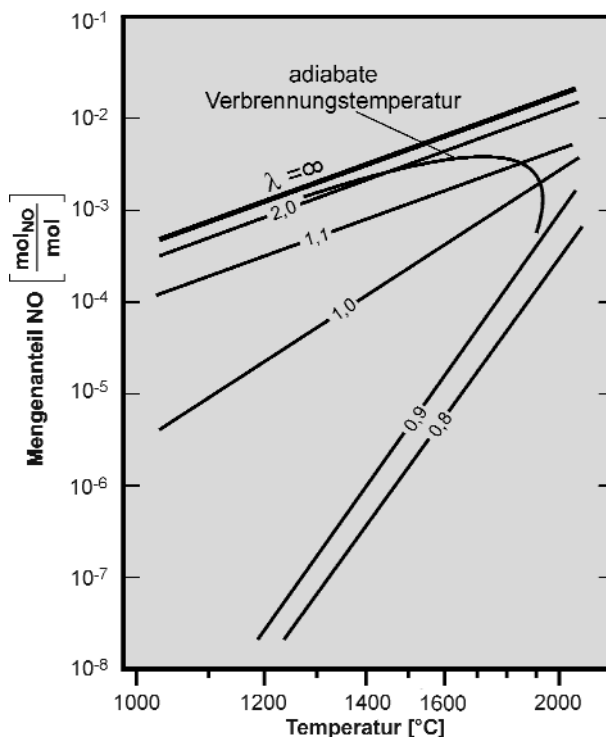
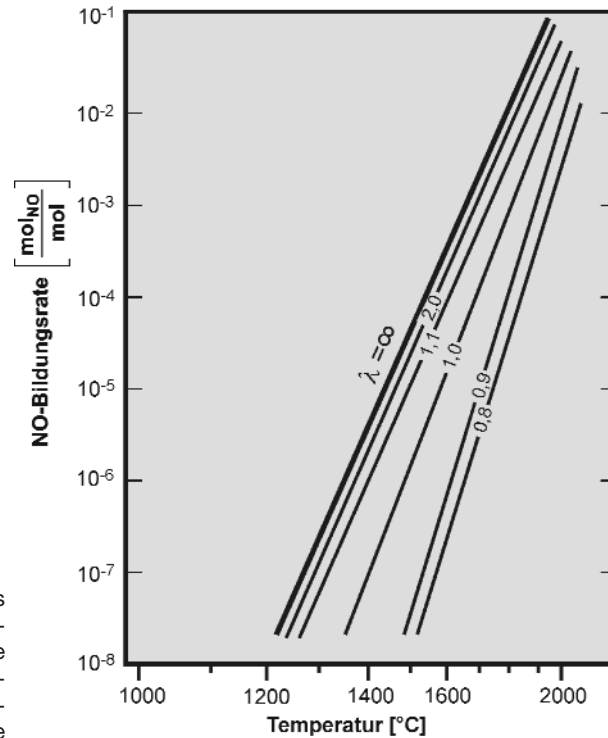


Bild 6.1:
NO-Gleichgewichtskonzentration
(nach Renz)

Bild 6.2:
NO_x-Bildungsgeschwindigkeit
(nach Renz)



6.1 NO_x-Minderung durch Flammenkühlung

Es gibt viele Maßnahmen, die als Flammenkühlung bezeichnet werden können. Das Ziel ist dabei die Reduzierung von Spitzentemperaturen und die Verkürzung der Verweilzeit bei hohen Temperaturen. Die Flammenkühlung kann erreicht werden durch:

- Einmischung von Gasen aus der Umgebung in die Flamme,
- Eindüsen von Wasser,
- Eindüsen von Dampf,
- Positionierung von Kühlstäben.

Die Einmischung von Ofengasen in die Flamme wird bei Hochgeschwindigkeitsbrennern, wie in **Bild 6.3** dargestellt, als NO_x-mindernde Maßnahme eingesetzt. Die Einmischung erfolgt dabei in

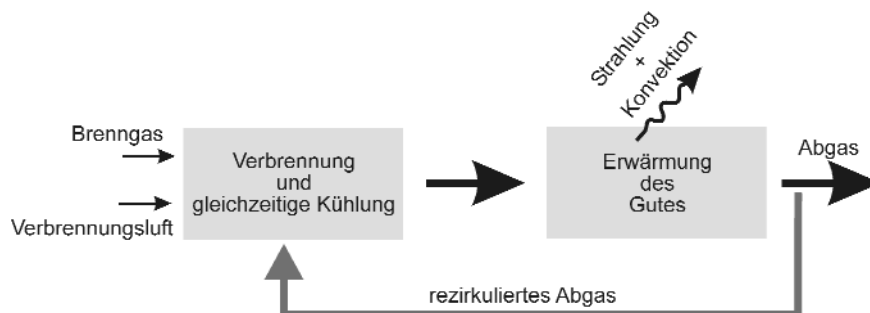
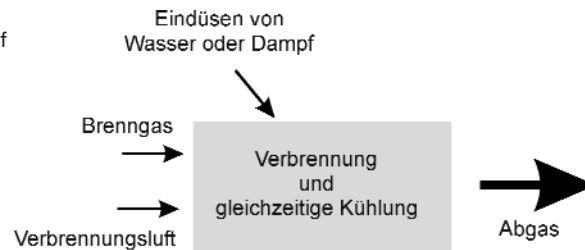


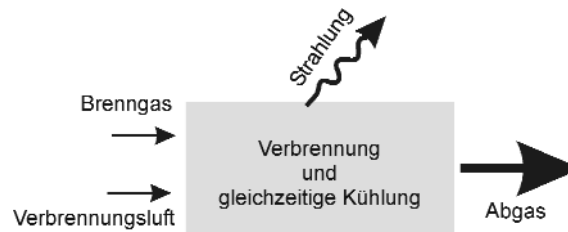
Bild 6.3: Flammenkühlung mit Ofengasen

Bild 6.4:
Flammenkühlung mit Wasser oder Dampf



die bereits stabilisierte Flamme. Das Eindüsen von Dampf und Wasser (**Bild 6.4**) ist bei Industrie-feuerungen wegen der Wirkungsgradeinbußen unüblich. Ebenso unüblich ist das Anbringen von Kühlstäben im Bereich der Flamme (**Bild 6.5 und Bild 6.6**), wie sie bei kleineren Heizgeräten und Warmwasserboilern zu finden sind.

Bild 6.5:
Flammenkühlung durch Abstrahlung



Die Grenzen der Flammenkühlung sind dann erreicht, wenn das starke Kühlen der Flamme zu einem vorzeitigen Abbruch der Verbrennungsreaktionen und somit zu hohen CO-Emissionen oder auch Unverbranntem und Rußbildung führt. Man spricht von einem „quenchen“ der Flamme.

6.2 Magere Vormischverbrennung

Bei der mageren Vormischverbrennung wird die adiabate Verbrennungstemperatur durch hohen Luftüberschuss, also stark überstöchiometrische Verbrennung, begrenzt (**Bild 6.7**).

Eine vollständige Vormischung bis in den molekularen Bereich ist notwendig, damit keine Temperaturspitzen auftreten. Wegen der hohen Abgasverluste, die mit dem Luftüberschuss verbunden sind, wird die magere Vormischverbrennung in Industrieöfen selten eingesetzt. Die Vormischung lässt auch keine hohen Luftvorwärmtemperaturen zu, die zur einer vorzeitigen Zündung oder auch zu Flammenrückschlag führen könnte. Hauptanwendungsgebiet der mageren Vormischverbrennung sind Gasturbinen. Hier wird das Brenngas in einer adiabaten Brennkammer umgesetzt, um die Turbine anzutreiben.

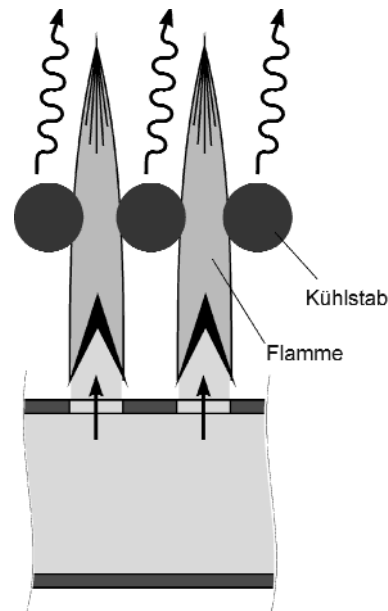


Bild 6.6: Flammenkühlung mit Kühlstäben

Bild 6.7:
Magere Vormisch-
verbrennung



6.3 Flammenstufung

Bei der Stufung wird die Flammentemperatur und bei Luftstufung zusätzlich das Sauerstoffangebot in der Primärverbrennungszone begrenzt. Man unterscheidet zwischen Luft- und Brennstoffstufung sowie zwischen zwei- und mehrstufiger Verbrennung.

Zweistufige Verbrennung mit Luftstufung findet sich häufig im Bereich der Industriebrenner. Dabei wird der Brennstoff in einer Primärzone unterstöchiometrisch verbrannt (**Bild 6.8**). Typischer Luftunterschuss ist dabei im Bereich von $\lambda \sim 0,7$ bis $0,9$ festzustellen.

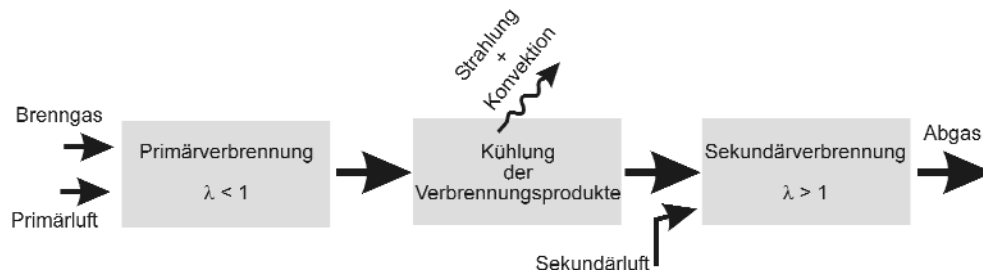


Bild 6.8: Luftstufung

Bei geringeren Luftzahlen in der Primärzone wird es schwierig, die Flamme zuverlässig zu stabilisieren. Wegen des Luftunterschuss wird die adiabate Verbrennungstemperatur nicht erreicht und die NO_x -Bildung ist auch wegen des Sauerstoffmangels (siehe Bild 6.1 und 6.2) gering. Der vollständige Ausbrand kann dann durch Sekundärluftzugabe erreicht werden. Idealerweise liegt die Sekundär-Verbrennungszone in einem Bereich, in dem die Flamme schon genug Wärme abgegeben hat, die Temperatur aber noch ausreichend hoch ist, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten.

Die Stufung kann durch die Brennerkonstruktion erreicht werden oder aber durch das Anbringen von separaten Düsen im Brennraum. Separate Düsen findet man im Bereich der Kraftwerksfeuerungen oder Müllverbrennungsanlagen, die ersteren sind für Anwendungen in Industrieöfen typisch.

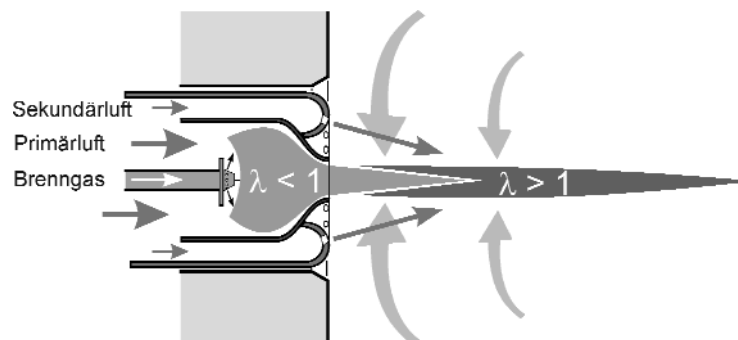


Bild 6.9:
Hochgeschwindigkeits-
brenner mit Luftstufung

Bild 6.9 zeigt einen luftgestuften Hochgeschwindigkeitsbrenner. Die Flamme wird innerhalb einer keramischen Brennkammer mit Hilfe einer Stauscheibe stabilisiert. Die Flamme tritt dann mit einer hohen Geschwindigkeit von etwa 100 m/s in den Ofenraum ein. Der Flammenstrahl saugt gleichzeitig Ofengase und Sekundärluft an, die zu einem vollständigen Ausbrand führen.

6.4 Abgasrezirkulation

Abgasrezirkulation ist eine sehr wirksame Methode zur Absenkung der Spitzentemperaturen in der Flamme und somit zu einer Minderung der Stickoxidbildung.

Bei der Abgasrezirkulation wird das Abgas nicht nur in die Flamme, sondern wie in **Bild 6.10** gezeigt, weiter stromaufwärts in die Verbrennungsluft und/oder den Brennstoff gemischt. Dabei kann zwischen externer und interner Abgasrezirkulation unterschieden werden. Bei der externen Rezirkulation wird ein Abgasteilstrom aus dem Kamin entnommen und über ein Gebläse oder eine Injektorpumpe dem Brenner zugeführt.

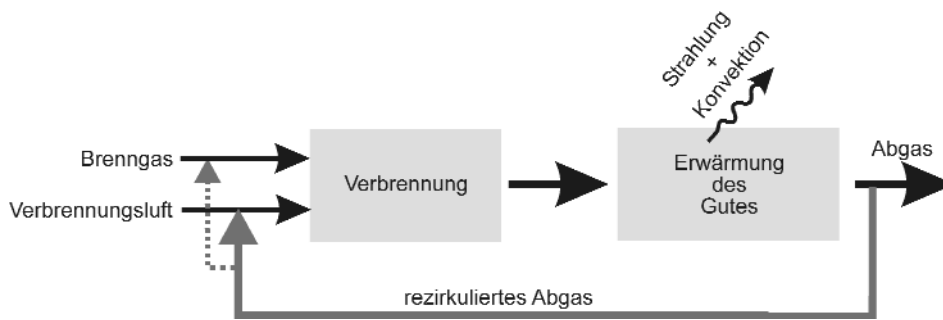


Bild 6.10: Abgasrezirkulation

Eine externe Abgasrezirkulation kann in manchen Fällen nachgerüstet werden, um die NO_x -Emissionen zu senken. Es entsteht jedoch ein zusätzlicher Aufwand, hervorgerufen durch das Anbringen eines weiteren Abgasgebläse und die dafür notwendige Verrohrung. Bei Systemen mit Verbrennungsluftvorwärmung sinkt der feuerungstechnische Wirkungsgrad, weil der Wärmetauscher mit den zusätzlichen Mengenströmen beaufschlagt werden.

Im Gegensatz dazu wird der Wirkungsgrad bei der internen Rezirkulation nicht beeinflusst. Die interne Rezirkulation wird durch strömungstechnische Gestaltung des Brenners erreicht. Das Abgas wird dabei durch Injektorwirkung von der Verbrennungsluft und/oder dem Brennstoff angesaugt, bevor die Flamme stabilisiert wird.

Die Abgasrezirkulation ist bei interner, wie auch externer Rezirkulation, auf etwa 30 % der Abgasmenge beschränkt, um die Flammenstabilität nicht zu beeinflussen. Bei der flammlosen Oxidation lassen sich höhere Rezirkulationsraten realisieren.

6.5 Sauerstoffverbrennung

Theoretisch bietet sich eine Möglichkeit zur Reduzierung der NO_x -Bildung, indem man der Verbrennung den Stickstoff entzieht. Das bedeutet, dass an Stelle der Verbrennungsluft reiner Sauerstoff eingesetzt wird. Da in praktischen Anwendungen aber meist geringe Mengen Falschluff in einen Ofenraum eintreten und auch der verwendete technische Sauerstoff noch geringe Anteile an Stickstoff enthält, werden die theoretischen Null-Emissionen nicht erreicht.

Ohne besondere Maßnahmen können sogar wegen der sehr hohen Verbrennungstemperaturen sehr hohe NO_x -Emissionen auftreten. Vor allem aber sind es wirtschaftliche Gründe, die den Ein-

satz von Sauerstoff einschränken. Der Sauerstoff in der Luft steht frei zur Verfügung, der reine Sauerstoff muss aufwendig hergestellt und auch bezahlt werden.

6.6 Begrenzung der Luftvorwärmung

Durch den starken Einfluss der Spitzentemperaturen auf die NO_x -Emissionen kann auch eine Beschränkung der Luftvorwärmung zur Absenkung der NO_x -Emissionen beitragen. Wegen des damit verbundenen höheren Energieverbrauchs und damit auch höheren Kohlendioxidemissionen ist diese Lösung aber nicht anzustreben. Frühere Grenzwerte (z. B. alte TA-Luft) erlaubten bei Feuerungen mit Luftvorwärmung höhere Grenzwerte als bei Feuerungen ohne Luftvorwärmung.

6.7 Brennstoff NO Reduzierung

Die oben genannten Maßnahmen dienen dazu, die Bildung von thermischen Stickoxiden zu minimieren. Werden Brennstoffe mit brennstoffgebundenem Stickstoff eingesetzt, muss auch die Brennstoff-NO Bildung berücksichtigt werden.

Bild 6.11 stellt die Verhältnisse stark vereinfacht dar. Der brennstoffgebundene Stickstoff wird sich zum Teil zu molekularem Stickstoff und zum anderen Teil zu Stickoxid umwandeln. Das Verhältnis der beiden bezeichnet man auch als Konversionsrate. Durch geeignete Verbrennungsführung oder Brennstoffvorbehandlung wird angestrebt, einen möglichst großen Teil des Brennstoff NO in molekularem Stickstoff umzuwandeln. Je nach Brennstoff muss dafür eine bestimmte Temperatur und reduzierende Bedingungen eingestellt werden. In manchen Fällen kann auch ein Katalysator die Brennstoffkonditionierung begünstigen.

Bereits gebildetes NO kann durch den Einsatz von Reduktionsbrennstoff (engl. Reburning) zu molekularem Stickstoff im Brennraum reduziert werden. Gleichzeitig ist natürlich darauf zu achten, dass die Bedingungen im Brennraum nicht zu einer starken thermischen NO-Bildung führen.

Ein Low- NO_x -Brenner, der für Erdgas sehr niedrige Stickoxidwerte erreicht, kann beim Einsatz von stickstoffhaltigen Brenngasen sehr hohe Werte aufweisen. Dieses trifft zum Beispiel für die meisten Bio-Brennstoffe zu. Diese Brennstoffe erfordern die Entwicklung spezieller Brenner.

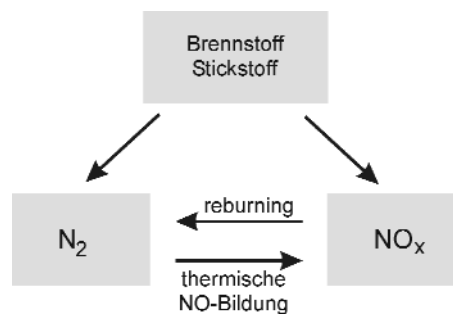


Bild 6.11: Brennstoff – NO

6.8 Abgasentstickung

Können die geforderten Abgaswerte nicht mit den oben aufgeführten Primärmaßnahmen erreicht werden, muss auf Sekundärmaßnahmen, wie der katalytischen (engl.: SCR – selective catalytic reduction) oder der nichtkatalytischen (engl.: SNCR – selective non catalytic reduction) Abgasreinigung, zurückgegriffen werden. Diese Sekundärmaßnahmen sind mit einem erheblichen Investitionsaufwand sowie hohen Betriebs- und Wartungskosten verbunden.

Die Abgasentstickung hat keinen Einfluss auf den Prozess selbst und kann deshalb auch bei bestehenden Anlagen nachgerüstet werden.

6.9 NO_x -Maßeinheiten

Für die Angabe der Stickoxidemissionen haben sich in verschiedenen Branchen und Regionen verschiedene Maßeinheiten etabliert.

Die Bezeichnung NO_x bezieht sich auf die NO und NO_2 .

Tabelle 6.1: NO_x-Werte in verschiedenen Einheiten

		NOx Werte															Energie-Bezug						
		Abgas-Volumen-Bezug															Erdgas H			Propan			
		ppm															mg / kWh	mg / MJ	# / MMBTU	mg / kWh	mg / MJ	# / MMBTU	
0% O ₂	1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂	4% O ₂	5% O ₂	7% O ₂	11% O ₂	15% O ₂	0% O ₂	1% O ₂	2% O ₂	3% O ₂	4% O ₂	5% O ₂	7% O ₂	11% O ₂	15% O ₂	mg / kWh	mg / MJ	# / MMBTU	mg / kWh	mg / MJ	# / MMBTU
12	11	11	10	9	9	8	6	3	24	23	22	21	19	18	16	11	7	20	6	0,01	21	6	0,01
23	22	21	20	19	18	16	11	7	48	46	43	41	39	36	32	23	14	41	11	0,03	41	11	0,03
35	33	32	30	28	27	23	17	10	72	68	65	62	58	55	48	34	21	61	17	0,04	62	17	0,04
47	44	42	40	38	36	31	22	13	96	91	87	82	77	73	64	46	27	81	23	0,05	82	23	0,05
58	56	53	50	47	44	39	28	17	120	114	108	103	97	91	80	57	34	102	28	0,07	103	29	0,07
70	67	63	60	57	53	47	33	20	144	137	130	123	116	109	96	68	41	122	34	0,08	124	34	0,08
82	78	74	70	66	62	54	39	23	167	159	151	144	136	128	112	80	48	142	40	0,09	144	40	0,09
93	89	84	80	76	71	62	44	27	191	182	173	164	155	146	128	91	55	163	45	0,11	165	46	0,11
105	100	95	90	85	80	70	50	30	215	205	195	185	174	164	144	103	62	183	51	0,12	185	52	0,12
117	111	106	100	94	89	78	56	33	239	228	216	205	194	182	159	114	68	204	57	0,13	206	57	0,13
140	133	127	120	113	107	93	67	40	287	273	260	246	232	219	191	137	82	244	68	0,16	247	69	0,16
163	156	148	140	132	124	109	78	47	335	319	303	287	271	255	223	159	96	285	79	0,18	288	80	0,19
187	178	169	160	151	142	124	89	53	383	364	346	328	310	292	255	182	109	326	90	0,21	330	92	0,21
210	200	190	180	170	160	140	100	60	431	410	390	369	349	328	287	205	123	366	102	0,24	371	103	0,24
233	222	211	200	189	178	156	111	67	478	456	433	410	387	364	319	228	137	407	113	0,26	412	114	0,27
292	278	264	250	236	222	194	139	83	598	569	541	513	484	456	399	285	171	509	141	0,33	515	143	0,33
350	333	317	300	283	267	233	167	100	718	683	649	615	581	547	478	342	205	611	170	0,39	618	172	0,40
408	389	369	350	331	311	272	194	117	837	797	757	718	678	638	558	399	239	712	198	0,46	721	200	0,47
467	444	422	400	378	356	311	222	133	957	911	866	820	774	729	638	456	273	814	226	0,53	824	229	0,53
525	500	475	450	425	400	350	250	150	1076	1025	974	923	871	820	718	513	308	916	254	0,59	927	258	0,60
583	556	528	500	472	444	389	278	167	1196	1139	1082	1025	968	911	797	569	342	1018	283	0,66	1030	286	0,67
700	667	633	600	567	533	467	333	200	1435	1367	1298	1230	1162	1093	957	683	410	1221	339	0,79	1236	343	0,80
817	778	739	700	661	622	544	389	233	1674	1594	1515	1435	1355	1276	1116	797	478	1425	396	0,92	1442	401	0,93
933	889	844	800	756	711	622	444	267	1913	1822	1731	1640	1549	1458	1276	911	547	1628	452	1,05	1648	458	1,07
1050	1000	950	900	850	800	700	500	300	2153	2050	1948	1845	1743	1640	1435	1025	615	1832	509	1,18	1854	515	1,20
1167	1111	1056	1000	944	889	778	556	333	2392	2278	2164	2050	1936	1822	1594	1139	683	2035	565	1,32	2060	572	1,33

Sehr weit verbreitet ist die Angabe des NO_x Mengenanteils im Abgas mit der dimensionslosen Einheit 10^{-6} (engl.: ppm – parts per million). In Deutschland wird auch häufig die Angabe NO_x in mg/m^3 verwendet. Die molekulare Masse bezieht sich dabei auf NO_2 , das bedeutet, dass alle Stickoxide für die Berechnung der Masse als NO_2 angesehen werden.

Diese beiden Größen beziehen sich auf den trockenen Abgasmengenstrom, so dass ein Bezugs-sauerstoffwert mit angegeben werden muss. Ansonsten wäre das Erreichen bestimmter Grenzwerte sehr einfach, indem dem Abgas einfach Luft zugemischt und damit verdünnt wird. Der Bezugssauerstoffwert ist wiederum abhängig von Branche und Region. In Deutschland sind 5 % Restsauerstoff im Abgas üblich, in vielen Teilen der Welt 3 %, in Japan und auch im Bereich der Gasturbinenfeuerungen wiederum deutlich höhere Restsauerstoffgehalten von 11–15 %. Der Bezug auf den trockenen Abgasmengenstrom ist üblich, weil die Messgeräte das Abgas trocknen, bevor es in die Messkammern geleitet wird.

Im Bereich der häuslichen Feuerung und anderen Regionen der Welt, nutzt man oft energiebezogene Maßeinheiten. Dabei bezieht man den Massenstrom von NO_x auf den die Brennstoffenergie als NO_x in mg/kWh oder wenn englische Maßeinheiten verwendet werden als NO_x in $\#/\text{MMBTU}$, was soviel heißt wie NO_x in Pfund je 10^6 British Thermal Unit.

In der **Tabelle 6.1** sind die NO_x Werte in verschiedenen Einheiten und für verschiedene Bezugs-sauerstoffgehalte im Abgas gegenübergestellt. Dabei wurden folgende Größen verwendet. Die Werte von Propan können dabei stellvertretend für Flüssiggase (engl. LPG-liquified petroleum gas) verwendet werden.

Heizwert Erdgas:	36 MJ/m^3
stöchiometrischer Abgasfaktor Erdgas:	8,51 m^3/m^3
Heizwert Propan:	93,3 MJ/m^3
stöchiometrischer Abgasfaktor Propan:	22,3 m^3/m^3

ECLIPSE
Innovative Thermal Solutions

info@eclipsecombustion.com
www.eclipsenet.com
www.eclipsecombustion.com

Wir bieten :

- Punktbrenner
- Flächenbrenner
- Linienbrenner

geeignet für:

- Trockner
- Zuluftanlagen
- Umweltsanlagen
- Hochtemperatur-Applikationen

als Komplettsysteme lieferbar

Global Service

6.10 NO_x-Messungen

Die NO_x-Emissionen werden bei Industrieöfen meist durch Messungen nach einer Brenneinstellung gemessen. Die Messung erfolgt dabei durch tragbare Messgeräte, die an geeigneter Stelle einen Abgasteilstrom aus dem Kamin oder der Abgassammelleitung absaugen (**Bild 6.12**). Kontinuierliche Überwachungen der Einhaltung von Grenzwerten sind bei Industrieöfen die Ausnahme. Zusätzlich zu der Höhe der zulässigen Emissionen muss deshalb bei Garantiezusagen noch festgelegt werden, wie und unter welchen Bedingungen gemessen wird.

Die NO_x-Emissionen eines Brenners hängen nicht nur von der Konstruktion des Brenners, sondern auch wesentlich von den Betriebs- und Einbaubedingungen ab. Folgende Faktoren können eine Rolle spielen:

- Ofentemperatur,
- Luftvorwärmtemperatur,
- Brenngaszusammensetzung,
- Heizleistung,
- Brenngas / Luftverhältnis,
- Strömungsverhältnisse im Brennraum,
- und andere.



Bild 6.12: Abgasmessung (Werksbild Testo AG)

Ferner ist zu unterscheiden ob Spitzen- oder Mittelwerte eingehalten werden müssen. Es ist üblich, dass die Messwerte zeitlich und örtlich gemittelt werden. Das bedeutet eine zeitlich gemittelte Messung (z. B. Stundenmittelwert) bei Betriebstemperatur und Referenzproduktion im Abgassammelkanal durchzuführen.

Für die Brennerdiagnose ist es natürlich auch sinnvoll, einzelne Brenner zu analysieren.