

Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x -Minderung bei Biomassefeuerungen

Dr.-Ing. Th. Nußbaumer, Zürich/CH

Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von biogenen Brennstoffen werden Stickoxide aus dem Brennstoffstickstoff gebildet. Biomassefeuerungen weisen deshalb höhere NO_x -Emissionen auf als moderne Öl- und Gasfeuerungen und die Stickoxidgehalte sind vor allem vom Stickstoffgehalt abhängig. Zur NO_x -Minderung kommen sowohl Primärmaßnahmen ohne Verwendung von Zusatzstoffen als auch Sekundärmaßnahmen mit Einsatz eines Reduktionsmittels in Frage. Die wichtigsten Primärmaßnahmen sind Luftstufung und Brennstoffstufung, welche ein Minderungspotential von rund 50% für Holz bzw. 75% für stickstoffreiche biogene Brennstoffe aufweisen. Luftstufung kommt vor allem für Brennstoffe ohne ausgeprägte Verschlackungsneigung und für Anlagen ab ca. 500 kW zum Einsatz, während der erhöhte Aufwand für die Brennstoffstufung vorwiegend für grössere Anlagen (ab ca. 10 MW) sinnvoll ist. Sofern der Einsatz von Primärmaßnahmen nicht möglich oder die NO_x -Minderung nicht ausreichend ist, kommen als Sekundärmaßnahmen das selektive nicht-katalytische sowie das selektive katalytische Reduktionsverfahren (SNCR, SCR) zum Einsatz. Bei beiden Verfahren erfolgt die NO_x -Minderung durch Eindüsung von Ammoniak oder Harnstofflösung. Für das SNCR-Verfahren, welches für Anlagen ab ca. 500 kW eingesetzt wird, ist dabei die Einhaltung enger Temperaturgrenzen entscheidend. Der Einsatz des SCR-Verfahrens, welches die höchste Abscheidung erzielt, ist aus Kostengründen auf besondere Anwendungen und grössere Anlagen beschränkt. Im vorliegenden Beitrag werden Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen NO_x -Minderungsverfahren behandelt und die in Versuchs- und Praxisanlagen erzielten Resultate diskutiert.

Die vorgestellten Untersuchungen basieren auf einer Zusammenarbeit zwischen der ETH Zürich, dem Ingenieurbüro Verenum Zürich, der Firma Müller Holzfeuerungen AG Balsthal (Primärmaßnahmen) und der Firma Schmid Holzfeuerungen AG Eschlikon (Sekundärmaßnahmen). Die Arbeiten sind Teil des EU-Projekts JOR3-CT96-0059 „Reduction of Nitrogen Oxide Emissions from Wood Chip Grate Furnaces“ und sie werden unterstützt vom Bundesamt für Bildung und Wissenschaft sowie vom Bundesamt für Energiewirtschaft.

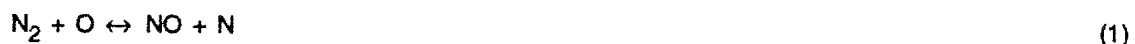
1 Bildung von Stickoxiden

1.1 Quelle von Stickoxiden

Stickoxide NO und NO₂, zusammengefasst NO_x, stammen hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen in Motoren und Feuerungen und sie tragen zur Bildung von bodennahem Ozon und sauren Niederschlägen bei. Quelle des Stickstoffs in Verbrennungsprozessen ist der molekulare Stickstoff der Luft sowie allenfalls im Brennstoff gebundener Stickstoff. Die wichtigsten Bildungswege umfassen die thermische und die Prompt-Stickoxidbildung sowie die Bildung von Brennstoffstickoxiden. Im weiteren kann auch eine Stickoxidbildung via Lachgas erfolgen, was in den meisten Anwendungen allerdings nur von untergeordneter Bedeutung ist.

1.2 Thermische Stickoxide und Prompt-Stickoxide

Thermische Stickoxide werden bei hoher Temperatur aus Luftstickstoff und Sauerstoff in der Nachreaktionszone nach der Flammenfront gebildet. Entscheidend für die thermische NO-Bildung sind die örtlich auftretenden Maximaltemperaturen. Die thermische Stickoxidbildung kann nach dem Modell von Zeldovich [1] berechnet werden und sie führt erst bei Temperaturen oberhalb 1'300°C – 1'400°C zu signifikanten Stickoxidgehalten über folgende Reaktionen:



Der zweite Reaktionsschritt des Zeldovich-Mechanismus (2) läuft viel schneller ab als der erste (1), weshalb der erste für die thermische Stickoxidbildung geschwindigkeitsbestimmend ist. Für die Bildung von atomarem Sauerstoff (O) in der Startreaktion wird das Dissoziations-Gleichgewicht angenommen. Die Reaktionen (1) und (2) werden als vereinfachter Zeldovich-Mechanismus bezeichnet. Bei unterstöchiometrischen Bedingungen wird für den erweiterten Zeldovich-Mechanismus zusätzlich die Reaktion (3) berücksichtigt:



Für die Bildungsgeschwindigkeit von NO kann bei grosser Entfernung vom Gleichgewicht eine Beziehung folgender Form hergeleitet werden [2]:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 5,74 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{-561'000}{T}\right) (\text{N}_2) (\text{O}_2)^{0.5} \quad [\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}] \quad (4)$$

T: Temperatur in [K]; (NO), (N₂), (O₂): Volumenkonzentrationen in [mol cm⁻³]

Obwohl die Angaben über die Konstanten teilweise erheblich variieren [3], zeigt die Beziehung (4) den starken Einfluss der Temperatur auf die Bildung der thermischen Stickoxide, wie sie schematisch

in Abbildung 1 dargestellt ist. Im weiteren ist der Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Reaktionszone ersichtlich.

Prompt-Stickoxide werden vor allem bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen in der Flammenfront gebildet. Die Bildung von Prompt-Stickoxiden läuft im Bereich von Millisekunden ab und ist wie diejenige der thermischen Stickoxide nur bei hohen Temperaturen von Bedeutung, so zum Beispiel in Gasturbinen.

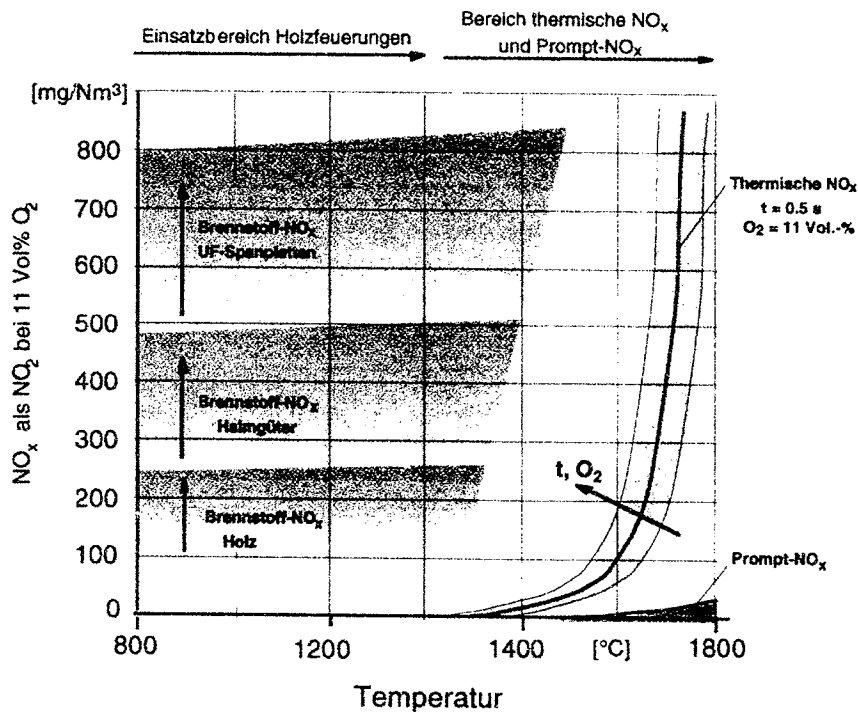


Abbildung 1 Brennstoffstickoxide, thermische Stickoxide und Prompt-Stickoxide in Funktion der Feuerraumtemperatur mit typischen Bereichen für Holz, Halmgüter und UF-Spanplatten (Richtwerte).

1.3 Brennstoffstickoxide

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

Die Stickoxide aus Holzfeuerungen stammen in erster Linie aus dem Brennstoffstickstoff, was in einer früheren Arbeit wie folgt gezeigt wurde [4, 5]: Erstens: Die berechneten Stickoxide durch die thermische Bildung nach Zeldovich lassen für typische Temperaturen und Verweilzeiten in Holzfeuerungen ($T = 800^{\circ}\text{C} - 1'300^{\circ}\text{C}$, $t = 0.1 \text{ s} - 1 \text{ s}$) nur vernachlässigbare thermische Stickoxide erwarten ($< 10 \text{ mg}/\text{m}^3$). Zweitens: In einem isothermen Laborofen wurde gezeigt, dass die Temperatur im Bereich von

800°C bis 1300°C keinen signifikanten Einfluss auf die Stickoxidemissionen aufweist. Drittens: Die Verbrennung von Stückholz unter Zufuhr von Luft und mit einem Gemisch von Sauerstoff und Argon (also ohne Anwesenheit von Luftstickstoff) führte zu gleich hohen Stickoxidwerten. Daraus ergeben sich folgende Konsequenzen zur NO_x -Minderung in Holzfeuerungen:

1. Die Stickoxide stammen in den für Holzfeuerungen typischen Bedingungen aus dem Holzstickstoff, es handelt sich also um *Brennstoffstickoxide*
2. Die wichtigsten Parameter für die Stickoxidemissionen sind
 - a) der *Stickstoffgehalt* des Brennstoffs (Abbildung 2)
 - b) der *Sauerstoffgehalt* in Feuerraum und Ausbrandzone sowie
 - c) die *Ausbrandqualität* der Abgase bzw. der CO-Gehalt.

Die Ausbrandqualität wird ihrerseits unter anderem durch die Temperatur beeinflusst, welche somit einen indirekten Einfluss auf die Stickoxidemissionen haben kann. Der direkte Einfluss der Temperatur auf die Stickoxidemissionen ist jedoch – im Gegensatz zu Öl- und Gasfeuerungen mit vorwiegend thermischer Stickoxidbildung – nur von untergeordneter Bedeutung.

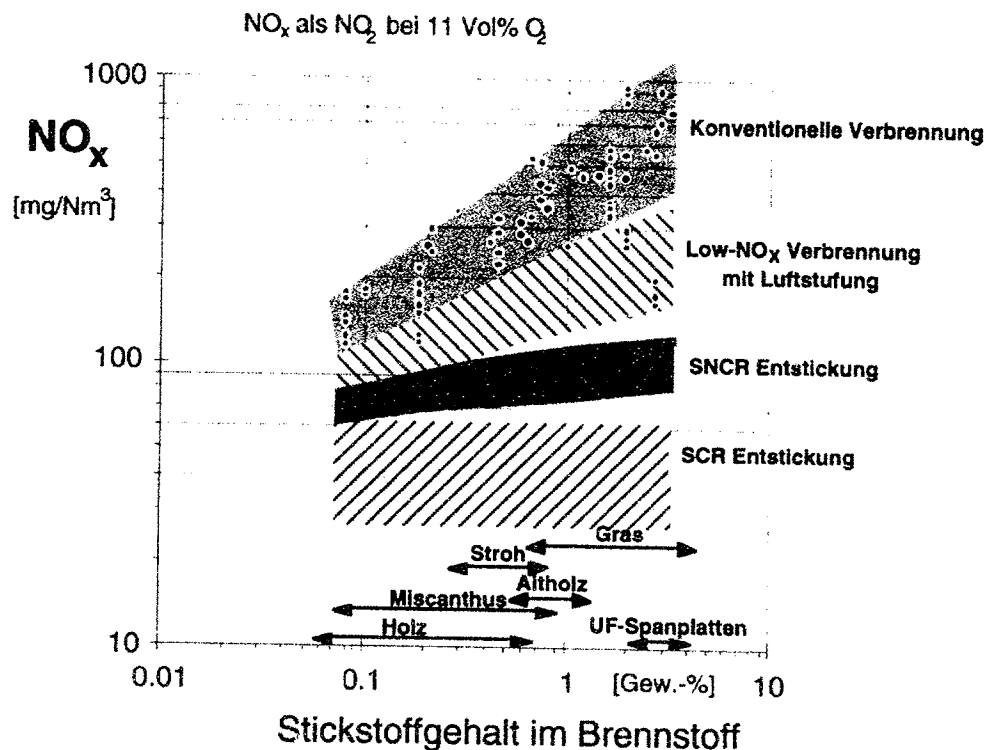


Abbildung 2: Stickoxidemissionen in Funktion des Brennstoffstickstoffgehalts für konventionelle Verbrennung und Low- NO_x -Verbrennung mit Luftstufung. Brennstoffe: Holz, UF-Spanplatten, Gras, Stroh, Miscanthus. Zusammenstellung von rund 70 verschiedenen Messungen an konventionellen Feuerungen [14] sowie mehreren Feuerungen mit Low- NO_x -Technik [13, 14], drei Anlagen mit SNCR-Verfahren [6] und einer Anlage mit SCR-Technik [9].

Nebst diesen Haupteinflussgrößen können weitere Faktoren die Stickstoffumwandlung beeinflussen. So hat zum Beispiel die *Feuerraumbelastung* einen Einfluss auf die Stickstoffumsetzung. Bei den meisten Feuerungsanlagen wird bei einer Verminderung der Feuerraumbelastung durch Teillastbetrieb eine Abnahme der Stickoxidemissionen um rund 20% bis 50% beobachtet (z.B. [6]). Im weiteren kann die *Homogenisierung* der Verbrennungsgase im Rostbereich die Stickoxidbildung beeinflussen. Tendenziell niedrige Werte (im unteren Bereich der Werte in Abbildung 2) werden häufig bei Feuerungsanlagen gefunden, welche eine gute Homogenisierung des Brennstoffbetts aufweisen, so zum Beispiel bei einer Feuerung mit Schleuderradbeschickung des Brennstoffs auf den Rost [7] und bei Vorschubrostfeuerungen mit guter Brennstoffverteilung auf dem Rost. Dieses Verhalten ist analog der Verbrennung von flüssigen Brennstoffen (Heizöl), bei welchen ebenfalls durch eine verbesserte Vormischung zwischen Brennstoff und Luft eine stickoxidmindernde Wirkung erzielt wird. Die *Strömungsführung* über dem Rost (Gleich-, Mittel- oder Gegenstrom) kann den Abbau der Stickstoffverbindungen ebenfalls beeinflussen. Die Resultate dazu sind allerdings widersprüchlich. So wird von Versuchen an einer Technikumsanlage zur Abfallverbrennung von einer NO-Minderung durch Gleichstromführung um rund einen Faktor 6 berichtet [8]. Allerdings wurden dabei N_2O -Werte in der gleichen Größenordnung wie NO beobachtet, so dass eine Beurteilung der NO-Werte allein nicht aussagekräftig ist. In Vorversuchen bei Holzfeuerungen konnte bis anhin kein eindeutiger Einfluss der Strömungsführung auf die Stickoxidemissionen gefunden werden.

Die wichtigste Einflussgröße für die Stickoxidemissionen von Holzfeuerungen ist der Stickstoffgehalt des Brennstoffs. Abbildung 2 zeigt den Bereich der Stickstoffgehalte verschiedener Brennstoffe, den Anstieg der Stickoxidemissionen mit zunehmendem Stickstoffgehalt sowie den Effekt der NO_x -Minderung durch Luftstufung. Die gemessenen Stickoxidemissionen weisen allerdings eine grosse Schwankungsbreite auf, was auf mehrere Faktoren zurückzuführen ist. Einmal ist zu beachten, dass sich aus der Brennstoffprobenahme und der Stickstoffbestimmung Unterschiede ergeben können. Daneben kommen die Messfehler für NO und O_2 oder CO_2 dazu und es können weitere Faktoren die Stickoxidemissionen beeinflussen, insbesondere der Sauerstoff- und Kohlenmonoxidgehalt, die Feuerraumbelastung und die Homogenisierung der Brenngase, welche in dieser Übersicht nicht erfasst sind.

Abbildung 3 zeigt die wichtigsten Reaktionswege des Brennstoffstickstoffs bei der Biomasseverbrennung. Bei der Verbrennung wird nicht sämtlicher Brennstoffstickstoff zu NO umgewandelt, sondern je nach Verbrennungsführung wird ein Grossteil in molekularen Stickstoff N_2 umgewandelt. In oxidierender Atmosphäre, also bei Luftüberschuss, wird der Brennstoffstickstoff verstärkt zu NO umgesetzt. Im weiteren kann die Oxidation verstärkt werden durch die Anwesenheit von Wasser, welches als Quelle von OH-Radikalen die Oxidation unterstützt. Somit kann auch der Wassergehalt des Brennstoffs die Stickstoffumwandlung beeinflussen.

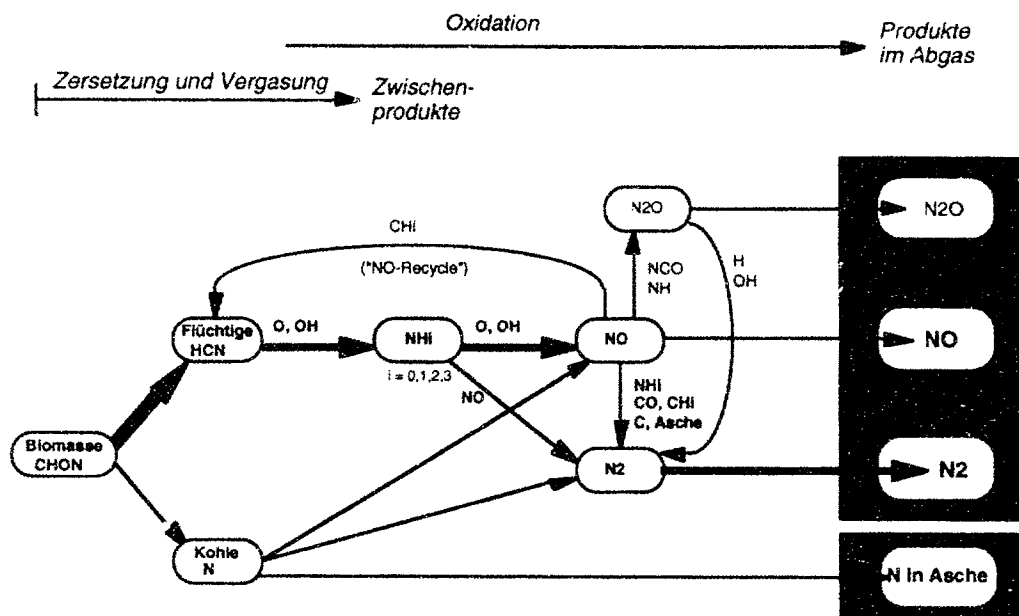


Abbildung 3 Umwandlung von Brennstoff-Stickstoff bei der Verbrennung von Biomasse.

Die Umsetzung zu N_2 erfolgt vermehrt unter reduzierenden Bedingungen – also vor allem in sauerstoffarmen Zonen – über verschiedene Reaktionen. Dabei reagieren einerseits die Zwischenprodukte aus dem Brennstoffstickstoff mit sich selbst, wobei z.B. NO – wie bei den Denox-Verfahren mittels Ammoniak-Eindüsung (z.B. [9]) – an NH-Radikalen in der Gasphase zu N_2 umgesetzt wird zum Beispiel gemäß Reaktion (5). Aufgrund von Pyrolysegas- und Abgasanalysen in einer Laboranlage gilt Reaktion (5) als hauptverantwortlich für die Stickoxidreduktion durch Luftstufung in Holzfeuerungen. Daneben kann bereits gebildetes NO auch als Oxidationsmittel für unverbrannte Stoffe wirken (CO , C_mH_n , H_2) und dabei zu N_2 reduziert werden, zum Beispiel gemäß Reaktionen (6) bis (8). Bei der Verbrennung von Feststoffen kann NO zudem an festem Kohlenstoff in der Glutzone und an unverbrannten Partikeln gemäß Reaktion (9) reduziert werden. Reaktion (9) wird in Wirbelschichtfeuerungen eine wichtige Rolle für den Abbau von Stickoxiden zugeschrieben [10].

Homogene NO-verbrauchende Reaktionen:



Heterogene NO-verbrauchende Reaktion:



2 Primärmaßnahmen zur Stickoxidminderung

2.1 Abgasrezirkulation

Die bei Öl- und Gasfeuerungen häufig angewendete Rückführung von abgekühlten Abgasen in die Flammenzone hat im wesentlichen zwei Effekte: Zum einen wird die Verbrennungstemperatur abgesenkt und zum anderen wird der Sauerstoffgehalt in der Flamme vermindert. Beide Größen, Temperatur und Sauerstoffgehalt, fördern in erster Linie die thermische Stickoxidbildung. Daneben beeinflusst vor allem der Sauerstoffgehalt jedoch auch die Brennstoffstickoxide. Aus diesem Grund kann mit Abgasrezirkulation unter gewissen Bedingungen eine NO_x -Minderung erzielt werden. Die Wirksamkeit ist aber auf jeden Fall wesentlich geringer als in Öl- und Gasfeuerungen, bei welchen die thermische Stickoxidbildung dominierend ist. Ein gewisses NO_x -Minderungspotential der Abgasrezirkulation ergibt sich aus der Möglichkeit, durch verbesserte Vermischung der Gase im Brennraum die Feuerung bei niedrigerem Luftüberschuss zu betreiben. Die Brennstoffstickoxide können somit als Folge des verminderten Sauerstoffgehalts geringfügig reduziert werden (Abbildung 4). Abgasrezirkulation kann zudem die Wirksamkeit der Reaktionen (5) bis (9) verstärken, da bereits gebildetes NO in die Reaktionszone zurückgeführt wird. Im weiteren kann Abgasrezirkulation als regeltechnische Massnahme eingesetzt werden zur Einhaltung einer gewünschten Temperatur in der jeweiligen Reaktionszone, also zum Beispiel zur Gewährleistung der optimalen Temperatur in der Reduktionszone bei Luftstufung.

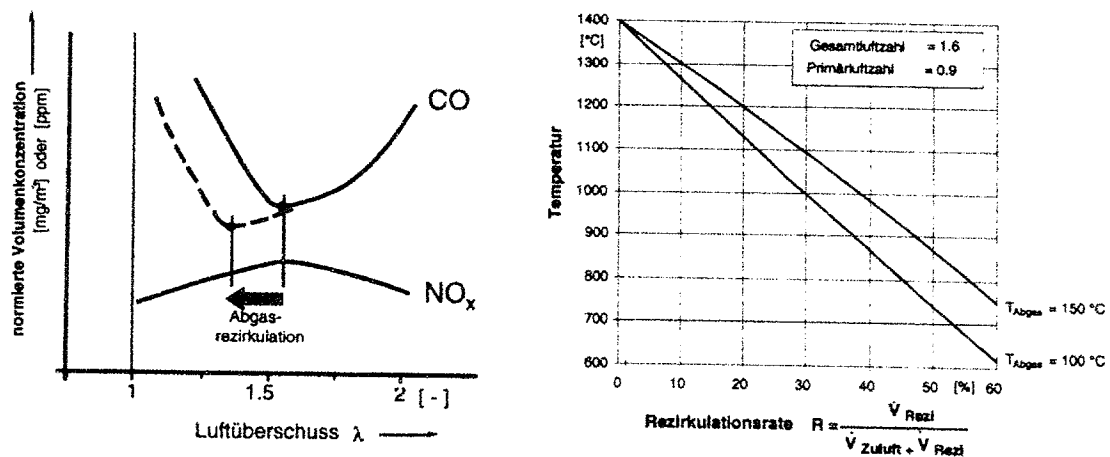


Abbildung 4 Links: Einfluss der Abgasrezirkulation auf die CO - und NO_x -Emissionen bei Holzfeuerungen (schematisch). Durch die verbesserte Gasmischung im Brennraum ist ein Betrieb bei niedrigerem Luftüberschuss möglich, so dass die NO_x -Emissionen geringfügig vermindert werden können.

Rechts: Einfluss der Abgasrezirkulation auf die Verbrennungstemperatur (berechnet).

2.2 Luftstufung

Als Luftstufung wird die Zufuhr von Verbrennungsluft in mindestens zwei Zonen bezeichnet, wobei der Abbau von Brennstoffstickstoff zu N_2 gemäss Reaktionen (5) bis (9) durch Einhalten unterstöchiometrischer Bedingungen (Luftüberschusszahl $\lambda < 1$) vor Zugabe der Ausbrandluft unterstützt wird (Abbildung 3, Abbildung 5).

Die Möglichkeiten der Luftstufung unter Variation von Verweilzeit, Temperatur und Stöchiometrie in der Reduktionszone wurden in einer Laboranlage an der ETH untersucht (Abbildung 6 [11, 12]). Gleichzeitig wurde der Einfluss der gestuften Luftzufuhr in der Vergasungszone aufgezeigt und es wurden verschiedene Varianten der Abgasrezirkulation geprüft. Die Untersuchungen zeigen, dass bei niedrigem Stickstoffgehalt (naturbelassenes Holz) eine NO_x -Minderung von rund 50% erzielt werden kann, während bei erhöhtem Stickstoffgehalt (z.B. UF-Spanplatten) eine Minderung um rund 75% möglich ist. Daneben zeigen die Messungen auch, dass durch Luftstufung ohne Reduktionskammer, d.h. Einhalten unterstöchiometrischer Bedingungen in der Primärzone, immerhin eine NO_x -Minderung um rund die Hälfte der angegebenen Werte erreicht werden kann. Tabelle 1 gibt eine Gegenüberstellung der in der Laboranlage erzielten Werte für verschiedene Anordnungen.

Brennstoff	Verbrennungstechnik	Primärluftzahl [-]	NO_x [mg/Nm ³] NO ₂ , 13 O ₂	Umwandlungsrate von N zu NO_x [%]	NO_x -Reduktion [%]
Holz N = 0.15 Gew.-%	2-stufige Verbrennung ohne Reduktionskammer (Referenz)	1 – 1.3	200	39.8	0
	2-stufige Verbrennung mit unterstöchiometrischer Primärluft	0.6 – 0.8	140	28.0	30
	2-stufige Verbrennung mit Reduktionskammer	0.7	76	15.1	62
	3-stufige Verbrennung mit Reduktionskammer	0.8	60	12.0	70
UF-Spanplatten N = 2.0 Gew.-%	2-stufige Verbrennung ohne Reduktionskammer (Referenz)	1 – 1.3	848	15.3	0
	2-stufige Verbrennung mit unterstöchiometrischer Primärluft	0.6 – 0.8	440	8.1	48
	2-stufige Verbrennung mit Reduktionskammer	0.7	216	4.0	75
	3-stufige Verbrennung mit Reduktionskammer	0.8	176	3.2	79

Tabelle 1 NO_x -Emissionen und Umwandlungsrate von Brennstoffstickstoff (N) zu NO_x bei der Verbrennung von Holz und UF-Spanplatten für verschiedene Verbrennungstechniken und Primärluftzahlen gemäss Abbildung 6 [12]. Temperatur in der Reduktionszone: 1'160°C, Verweilzeit: 0.3 – 0.6 s. Die 2-stufige Verbrennung mit Reduktionskammer entspricht der vorgestellten Luftstufung. Bei der 3-stufigen Verbrennung erfolgt zusätzlich eine gestufte Zugabe der Primärluft auf zwei Ebenen.

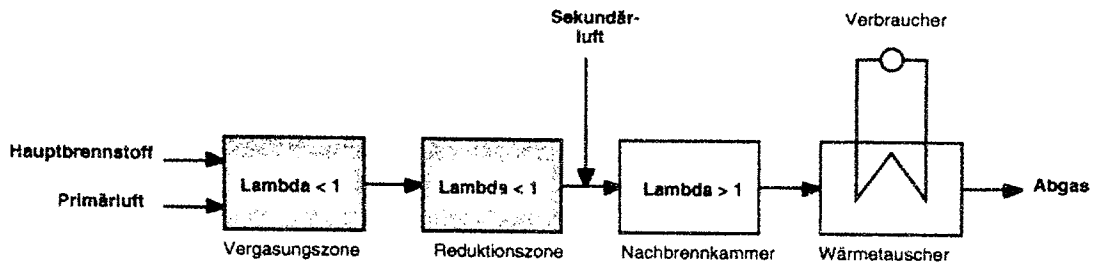


Abbildung 5 Prinzip der Luftstufung.

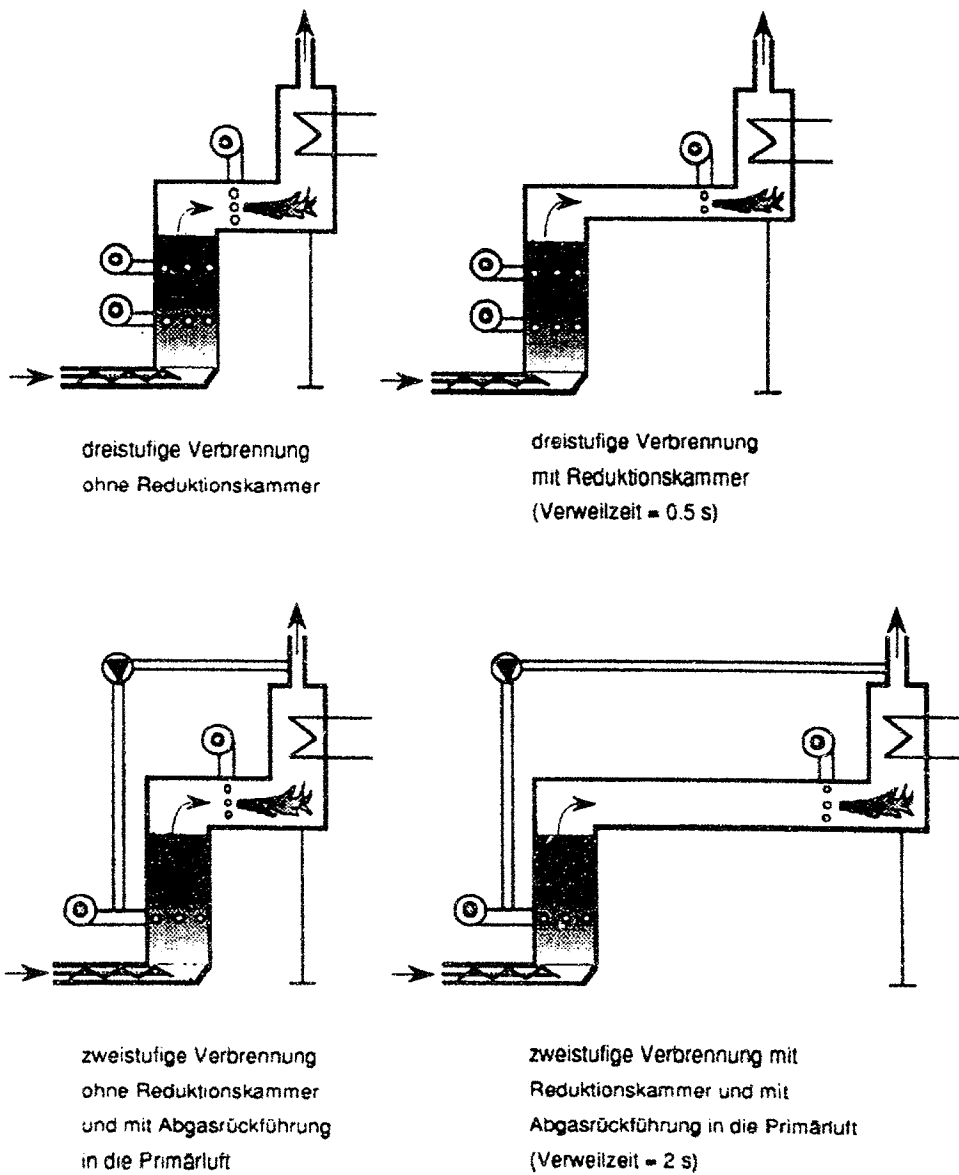


Abbildung 6 Verschiedene Anordnungen der Laboranlage zur Untersuchung der Luftstufung [12].

Zur Erreichung minimaler NO_x -Werte durch Luftstufung mit Reduktionskammer in der Versuchsanlage ist die Einhaltung folgender Bedingungen bezüglich Temperatur, Verweilzeit und Primärluftzahl in der Reduktionszone erforderlich:

- Verweilzeit $\approx 0.5 \text{ s}$ ($> 0.3 \text{ s}$) und gute Vermischung der Gase (Turbulenz)
- Temperatur in der Reduktionszone $\approx 1'100^\circ\text{C} - 1'200^\circ\text{C}$
- Primärluftzahl $\approx 0.7 - 0.8$

Insbesondere die Primärluftzahl hat einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der NO_x -Reduktion (Abbildung 7). Bei einer Primärluftzahl < 0.7 ist in der Reduktionszone kaum NO verfügbar. Die NH -Verbindungen werden deshalb in der Nachbrennkammer zu NO oxidiert. Bei einer Primärluftzahl > 1 werden die stickstoffhaltigen Zwischenprodukte bereits in der Vergasungszone weitgehend zu NO oxidiert, so dass in der Reduktionszone keine NH -Verbindungen für den NO -Abbau mehr zur Verfügung stehen. Die erzielbaren NO_x -Werte mit Luftstufung sind in Abbildung 2 im Vergleich zur konventionellen Verbrennung angegeben.

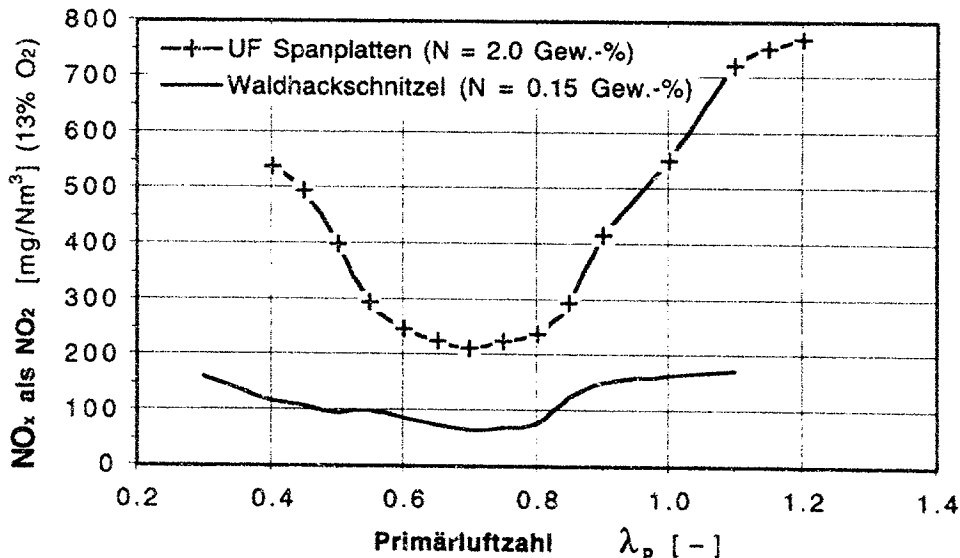


Abbildung 7 NO_x -Emissionen in Funktion der Primärluftzahl für die Verbrennung von UF-Spanplatten und naturbelassenem Holz in einer Laboranlage mit Luftstufung. Temperatur in der Reduktionszone: $1'160^\circ\text{C}$, Verweilzeit: $0.3 - 0.6 \text{ s}$ [12].

Die Einhaltung enger Bereiche für die Temperatur und die Primärluftzahl hat zur Folge, dass für eine effiziente NO_x -Minderung in der Praxis eine leistungsfähige Prozessregelung erforderlich ist, die bei verschiedenen Leistungen den NO -Abbau optimiert und gleichzeitig gute Ausbrandbedingungen gewährleistet.

Aufgrund der Erfahrungen in einer Versuchsanlage wurden eine 250 kW- und eine 600 kW-Vorschubrostfeuerung sowie eine 200 kW-Unterschubfeuerung mit Luftstufung realisiert (Abbildung

8, Abbildung 9) [13]. Bei der Konstruktion wurden die Wärmeverluste der Reduktionskammer minimiert, um die für eine effiziente NO_x -Minderung erforderliche Temperatur sicher zu erreichen. In einer Prototyp- und einer Praxisanlage wurden damit vergleichbare Resultate wie mit der Laboranlage erreicht (Tabelle 2). Erste Betriebserfahrungen mit Praxisanlagen haben gezeigt, dass als Folge der hohen Temperatur in der Reduktionszone zum Teil Verschlackung von Flugasche auftreten kann, was zu Ablagerungen an den Wänden und zu Materialproblemen führen kann. Dies ist eine Folge davon, dass bei der gezeigten Prototypanlage wegen der konsequenten Vermeidung von Wärmeverlusten in der Reduktionszone annähernd die adiabate Verbrennungstemperatur erreicht wird. Da die Primärluftzahl nahe bei 1, also nahe beim Temperaturmaximum ist, werden zum Teil Gastemperaturen bis zu rund $1'400^\circ\text{C}$ erreicht. Dies ist über dem für die NO_x -Minderung optimalen Temperaturniveau von $1'100^\circ - 1'200^\circ\text{C}$. Für den Einsatz der Luftstufung in der Praxis sind deshalb Massnahmen erforderlich, welche eine Überschreitung der zulässigen Temperaturen verhindern. Ansätze zur Temperaturabsenkung umfassen eine Verminderung der Feuerraumbelastung, eine partielle Wärmeabfuhr vor Eintritt der Gase in die Reduktionszone sowie die Abgasrezirkulation. Entsprechende Massnahmen werden untersucht. Allerdings ist davon auszugehen, dass die Einsatzmöglichkeiten der Luftstufung wegen der hohen notwendigen Temperaturen für stark zur Verschlackung neigende Brennstoffe eingeschränkt sind. Dies betrifft zum Beispiel bestimmte Restholzsortimente sowie Halmgüter wie Stroh, Gras oder Chinaschiff [14].

Low NO_x -Feuerung	Brennstoff	Last [%]	λ [-]	NO_x [mg/Nm ³] bei 13% O ₂	NO_x konv. [mg/Nm ³] bei 13% O ₂	NO_x - Reduktion [%]
200 kW Unterschubfeuerung (Prototyp)	Sägemehl-	60	1.9	105	180 - 220	40 - 50
	Pellets		1.6	65	180 - 220	65 - 70
	Schreinerei- restholz	60	1.5	150	250 - 300	40 - 50
	Spanplatten	50	2.0	150	600 - 800	75 - 80
600 kW Vorschubrost (Praxisanlage)	Waldhack- schnittzel (Mischwald)	50	1.5	110	200 - 250	45 - 55
		100	1.5	135	200 - 250	33 - 45

Tabelle 2 Resultate mit verschiedenen Brennstoffen bei der Verbrennung in der 200 kW-Prototypanlage und in einer 600 kW-Praxisanlage mit Luftstufung.

NO_x konv.: Erwartete NO_x -Werte bei konventioneller Verbrennung (Erfahrungswerte)

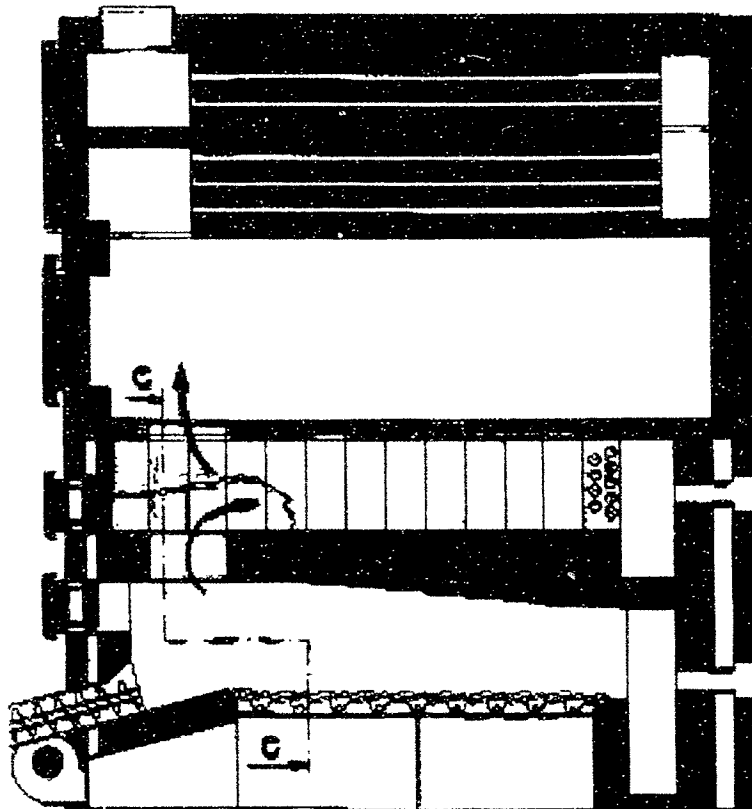


Abbildung 8 Schema der ersten Vorschubrost-Low-NO_x-Feuerungen mit Luftstufung und Reduktionskammer (250 kW-Prototyp und 600 kW-Praxisanlage) [13]. Die Reduktionskammer ist im mittleren Teil der Feuerung angeordnet (schraffiert eingezeichnet) und umgeben von der Nachbrennkammer. Eine analoge Bauweise für die Reduktionskammer wurde auch für eine 200 kW-Unterschubfeuerung realisiert.

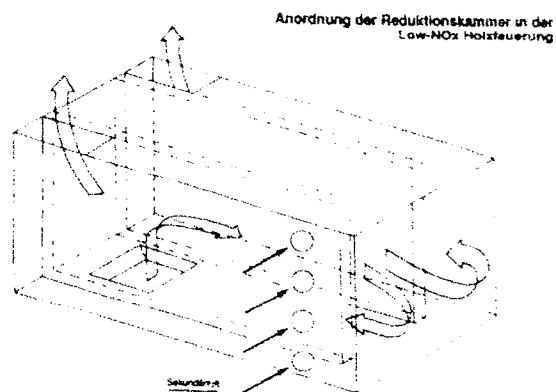


Abbildung 9 Anordnung der Reduktionskammer.

2.3 Brennstoffstufung

Zur Gewährleistung reduzierender Bedingungen in einer definierten Zone der Feuerung kann nebst der Luftstufung auch die Brennstoffstufung eingesetzt werden [15]. Dabei wird der Hauptbrennstoff in einer ersten Stufe mit Luftüberschuss > 1 verbrannt und anschliessend ein Zweitbrennstoff (auch Stufen- oder Reduktionsbrennstoff genannt) in das Abgas eingemischt (Abbildung 10). Durch Zuführung des Zweitbrennstoffs wird in der Reduktionszone ein Luftüberschuss < 1 erreicht, so dass zuvor gebildete Stickoxide durch NH- und CH-Verbindungen aus dem Zweitbrennstoff reduziert werden. Durch Brennstoffstufung können sowohl Brennstoffstickoxide als auch thermische Stickoxide aus der Hauptbrennzzone reduziert werden. Als Stufenbrennstoff sind grundsätzlich alle kohlenstoffhaltigen Brennstoffe geeignet, also zum Beispiel Erdgas, Erdöl, Kohle oder Holz. Bei stickstoffhaltigen Brennstoffen wird der Stickoxidabbau durch die freigesetzten NH-Verbindungen verstärkt. Bei Festbrennstoffen ist zudem ein hoher Flüchtigengehalt vorteilhaft. Biogene Brennstoffe sind deshalb gut geeignet als Stufenbrennstoff [16]. Um eine effiziente Stickoxidminderung zu erzielen, muss der Stufenbrennstoff eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen, so dass eine Aufmahlung zu feiner Korngrösse erforderlich ist [16]. Für biogene Brennstoffe kommt nebst der direkten Eindüsung als Stufenbrennstoff die Möglichkeit der Pyrolyse oder Vergasung zu einem heizwertreichen Produktgas in Frage [15, 17]. Dies bietet insbesondere den Vorteil, dass die Aschen des Hauptbrennstoffs und des Zweitbrennstoffs nicht vermisch werden, es bedingt allerdings einen erheblichen Mehraufwand für die Gaserzeugungseinheit.

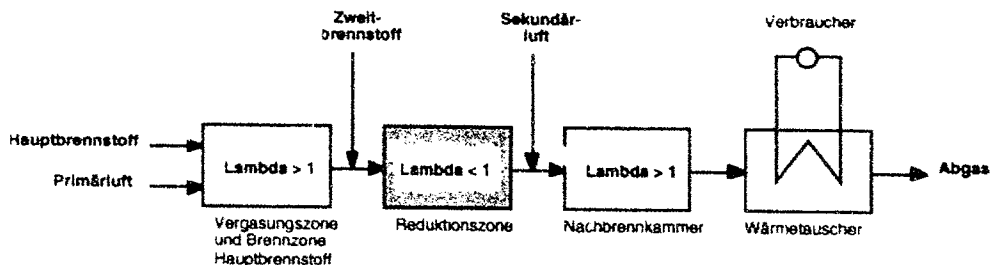


Abbildung 10 Prinzip der Brennstoffstufung.

In einem Vorversuch zur Brennstoffstufung mit Holz wurden in einer Unterschubfeuerung als Hauptbrennstoff Holzschnitzel in der Retorte mit Luftüberschuss > 1 verbrannt und als Stufenbrennstoff eine zweite Schicht Holzschnitzel oberhalb der Retorte auf einem Rost umgesetzt [13]. Mit einem Anteil von rund 30% Zweitbrennstoff bezogen auf die gesamte Brennstoffmenge wurden 52% – 73% NO_x -Minderung erzielt. Obwohl bezüglich Temperatur und Korngrösse keine optimalen Bedingungen erreicht wurden, zeigen die Resultate, dass die Brennstoffstufung bereits bei tiefer Temperatur (700°C – 800°C) ein zur Luftstufung vergleichbares Potential aufweist. Verschiedene Untersuchungen zur Brennstoffstufung mit Kohle als Hauptbrennstoff zeigen ebenfalls, dass die Brennstoffstufung bereits bei niedrigeren Temperaturen wirksam ist als die Luftstufung [z.B. 16, 17, 18, 19, 20]. Die bei der Luftstufung beobachteten Temperaturprobleme in der Reduktionszone können bei der Brenn-

stoffstufung somit zumindest teilweise vermieden werden. Im weiteren kann bei niedrigerer Reduktionstemperatur das Bauvolumen verringert werden.

Für die Anwendung der Brennstoffstufung kommen einerseits Feuerungen in Frage, bei welchen Holz sowohl als Haupt- als auch als Stufenbrennstoff eingesetzt wird. Allerdings liegen keine Erfahrungen vor mit einfach realisierbaren und praxistauglichen Konzepten der Brennstoffstufung für Kleinanlagen. Ein mögliches Anwendungsgebiet ergibt sich hingegen zum Beispiel bei Holzverarbeitenden Betrieben, in welchen grössere Mengen an stückigem Restholz und an Holzstaub anfallen. Das stückige Material kann mit Luftüberschuss > 1 auf einem Rost verbrannt werden, während der Holzstaub als Stufenbrennstoff in das Abgas des Hauptbrennstoffs eingedüst wird (Abbildung 11). Entsprechende Anwendungen kommen in erster Linie für Anlagen ab einigen MWth in Frage, da für die Realisierung von zwei unabhängigen Brennstoffzuführungen und der entsprechenden Prozessregelung mit einem relativ grossen Aufwand zu rechnen ist.

Daneben können biogene Brennstoffe als Stufenbrennstoff zur Zufeuerung in Kohlekraftwerken oder industriellen Verbrennungsanlagen eingesetzt werden. Dabei kann ein Teil der fossilen Brennstoffe durch nachwachsende Brennstoffe substituiert und gleichzeitig das stickoxidmindernde Potential der biogenen Brennstoff ausgenutzt werden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass die Qualität der Asche durch den Zweitbrennstoff nicht verschlechtert werden darf und dass der betriebliche Aufwand je nach verwendetem Zweitbrennstoff durch Verschlackungs- oder Ablagerungsprobleme erhöht werden kann.

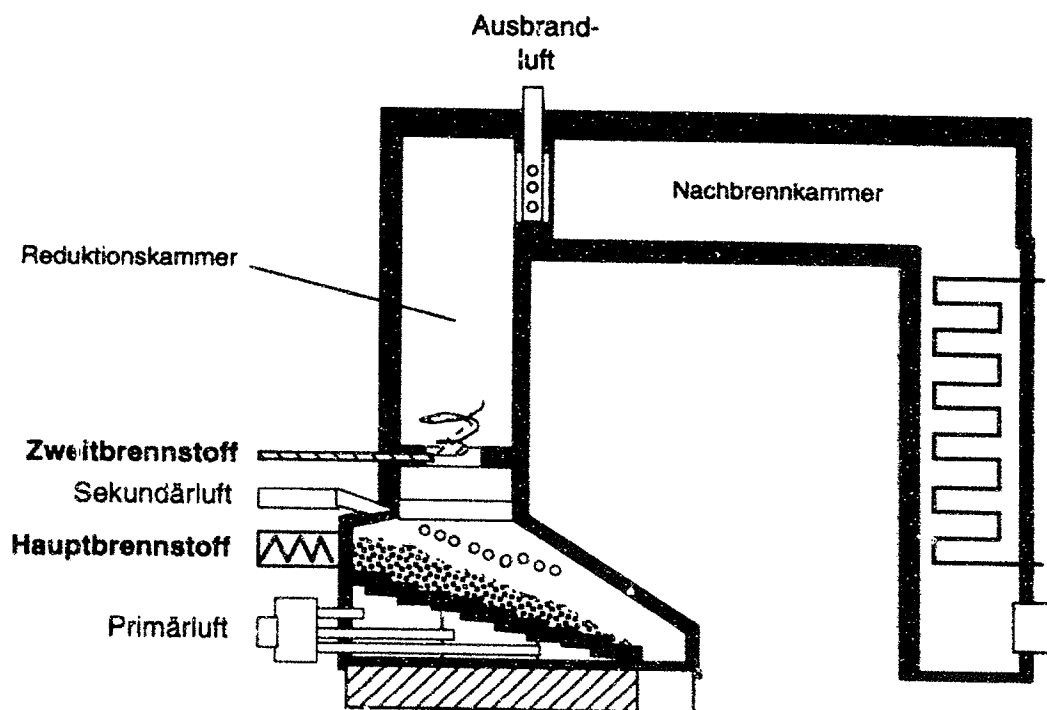


Abbildung 11 Anlagenkonzept zur Brennstoffstufung, Leistungsbereich ab ca. 10 MW.

3 Sekundärmaßnahmen

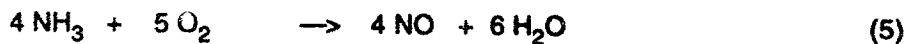
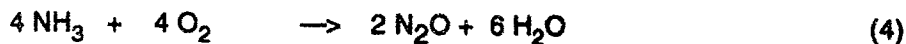
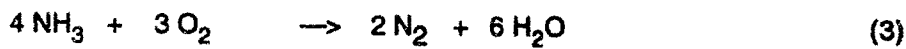
3.1 Reaktionsmechanismus der selektiven Reduktion von Stickoxiden

Die wichtigsten Sekundärmaßnahmen zur Reduktion von Stickoxiden beruhen auf der Umsetzung von NO mit NH-Radikalen, vornehmlich mit NH_2 . Als Quelle für NH-Radikale (im folgenden als *Reduktionsmittel* bezeichnet) werden Ammoniak, Harnstoff, Isocyanensäure sowie einige weitere stickstoffhaltige Verbindungen eingesetzt [21, 22, 23, 24, 25]. In den vorliegenden Untersuchungen wurde Ammoniak gasförmig und in Lösung (NH_3 , NH_3 aq) sowie Harnstoff in Lösung ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)_{aq} eingesetzt. Die wichtigsten Reaktionen am Beispiel von Ammoniak können vereinfacht wie folgt dargestellt werden:

Erwünschte Reaktionen:



Nebenreaktionen (Verbrennen von Ammoniak):



Ammoniakschlupf:



Die erwünschte Reaktion (1) läuft entweder bei Temperaturen oberhalb ca. 850°C ab, das Verfahren wird dann als selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR) bezeichnet. An einem Katalysator kann die Entstickung bei ca. 200° – 450°C durchgeführt werden, das Verfahren wird dann als selektive katalytische Reduktion (SCR) bezeichnet. Im SNCR-Prozess laufen bei zu hoher Temperatur (ab ca. 900° – 950°C) vermehrt die unerwünschten Reaktionen (3) bis (5) ab. Die Entstickung sollte deshalb im optimalen *Temperaturfenster* zwischen ca. 850° und 950°C durchgeführt werden. Bei einer ausgeführten Anlage wurde als optimale Temperatur am Eintritt in die Reduktionskammer ein Bereich von rund 840° – 920°C, gemessen mit Thermoelementen, gefunden. Die wahre Gastemperatur ist dabei höher als die gemessene, da das Thermoelement Strahlungswärme abgibt, was für die Anwendung der Temperaturmessung für Regeizwecke jedoch unerheblich ist. Für den SNCR-Prozess muss Reduktionsmittel im Überschuss zugeführt werden, während das SCR-Verfahren nahezu stöchiometrisch betrieben werden kann.

Da die Stickoxide in Feuerungsabgasen in der Regel zu über 95% aus NO bestehen, wird das *Stöchiometrie- oder Molverhältnis* des Reduktionsmittels für Ammoniak vereinfacht wie folgt definiert:

$$n = \frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x} \quad (\text{mol/mol}) \quad \text{wobei } \text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 \quad (\text{mol}) \quad (6)$$

bzw. für Harnstoff, welcher zwei Stickstoffatome pro Molekül enthält:

$$n = \frac{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}{2 \text{NO}_x} \quad (\text{mol/mol}) \quad (7)$$

Anstelle des Begriffs Verweilzeit wird in der Katalysatortechnik häufig die *Raumgeschwindigkeit SV* definiert, welche dem Kehrwert der Verweilzeit im Katalysator entspricht:

$$\text{Raumgeschwindigkeit } SV = \frac{\text{Gasvolumenstrom in m}^3/\text{h}}{\text{Katalysatorvolumen in m}^3} \quad [\text{h}^{-1}]$$

Typische Raumgeschwindigkeiten von Dreiweg-Katalysatoren in Fahrzeugmotoren liegen im Bereich von 100'000 h⁻¹. SCR-Katalysatoren in der Kraftwerkstechnik weisen Raumgeschwindigkeiten zwischen 5'000 bis 10'000 h⁻¹ auf und sind für das gleiche Abgasvolumen 10- bis 20-mal grösser [25]. Die für industrielle Feuerungen eingesetzten SCR-Katalysatoren werden teilweise auch mit höheren Raumgeschwindigkeiten von 25'000 bis 30'000 h⁻¹ betrieben [26].

3.2 Selektive nicht-katalytische Reduktion (SNCR)

Zur Erzielung einer befriedigenden Entstickungswirkung muss beim SNCR-Verfahren mit überstöchiometrischer Reduktionsmittelmenge gearbeitet werden. In Untersuchungen an einer Versuchsanlage mit SNCR-Kammer und statischem Mischer zur Einmischung des Reduktionsmittels (Abbildung 12) haben folgende optimalen Molverhältnisse ergeben:

$$\text{NH}_3 \text{ gasförmig:} \quad n = 1.5 - 1.6$$

$$\text{NH}_3 \text{ aq, Harnstoff-Lösung:} \quad n = 1.8 - 2.2$$

Bei einer Verweilzeit von 0.5 s für NH₃ gasförmig und 1.5 s für Harnstoff- oder NH₃-Lösung wird damit eine Entstickung von ca. 80% erreicht bei einem Ammoniak schlupf < 10 mg/m³.

Aufgrund der Erfahrungen mit der Versuchsanlage sind in der Zwischenzeit mehrere mit dem SNCR-Verfahren ausgerüstete Anlagen im Leistungsbereich von 180 kW bis 1'800 kW in Betrieb (Abbildung 13, Abbildung 14). Die mit verschiedenen Anlagen erzielten Resultate im praktischen Einsatz sind zusammengefasst in Abbildung 16, Abbildung 15 und Tabelle 3. Der *Stundenmittelwert* des NO_x-Reduktionsgrads gibt dabei an, welcher Reduktionsgrad bei optimalen Betriebsbedingungen möglich ist. Der *Tagesmittelwert* des NO_x-Reduktionsgrads ist niedriger, weil die Betriebsbedingungen nicht permanent optimal sind. Bei Anlage 3 ist der Tagesmittelwert des NO_x-Reduktionsgrads deutlich niedriger als der Stundenmittelwert. Bei dieser Anlage treten schnelle und grosse Änderungen der Leistung auf wegen einer ungünstigen hydraulischen Abstimmung zwischen Wärmeerzeuger und -ver-

braucher. Diese Schwankungen haben zur Folge, dass das Temperaturfenster nur ungenügend eingehalten wird.

Messungen an verschiedenen Praxisanlagen haben gezeigt, dass mit dem SNCR-Verfahren unter geeigneten Bedingungen Stundenmittelwerte des NO_x -Reduktionsgrads von 73 % – 92 % möglich sind, ohne dass der Ammoniakverlust 30 mg/Nm^3 übersteigt. Bei guter hydraulischer und regeltechnischer Einbindung der Feuerung kann das erforderliche Temperaturfenster zum überwiegenden Teil der Betriebszeit eingehalten werden. Die NO_x -Rohgaswerte zeigen eine deutliche Leistungsabhängigkeit, die in Zukunft im Entstickungsregelkonzept integriert und wodurch das SNCR-Verfahren weiter verbessert werden kann. Die grosse Schwankungsbreite der NO_x -Rohgaswerte bei den Versuchen mit Altholz zeigt, dass für solche Anwendungen eine Weiterentwicklung des Entstickungsregelkonzepts notwendig ist.

Bei normalem Molverhältnis, d.h. $n \approx 2$, liegen die Ammoniakemissionen unter 30 mg/Nm^3 . Als Reduktionsmittel wird verdünnte Harnstofflösung eingesetzt, weil das Handling mit Harnstoff im Vergleich zu Ammoniak einfach und ungefährlich ist. Da bei gewissen Bedingungen teilweise messbare Lachgaskonzentrationen gefunden wurden, wird die Problematik der Lachgasemissionen, welche bei der Biomassverbrennung auch ohne Harnstoffeindüsung auftreten können, vertieft untersucht.

Die Resultate mit SNCR-Verfahren zeigen als wichtigen Nebeneffekt, dass dank der heissen Reduktionskammer der Ausbrand an Kohlenmonoxid und festem Kohlenstoff im Staub im Vergleich zu konventionellen Feuerungen deutlich verbessert werden kann. So wurden CO -Tagesmittelwerte von unter 70 mg/Nm^3 bei 11 Vol.-% O_2 erreicht. In Bezug auf den Kohlenstoffgehalt der Flugasche wurde eine Verminderung um einen Faktor 9 gefunden. Bei sonst vergleichbaren Betriebsbedingungen kann damit auch der Gehalt an Dioxinen und Furanen im Abgas von Holzfeuerungen deutlich vermindert werden [6].

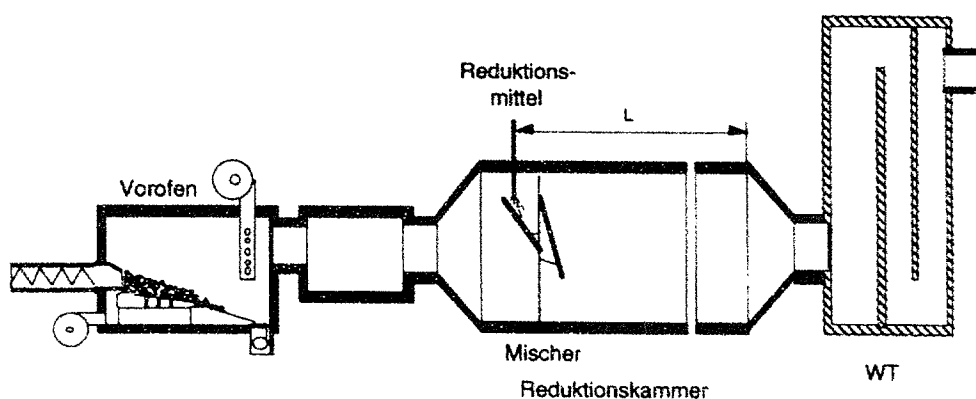


Abbildung 12 SNCR-Verfahren mit Reduktionskammer an einer 150 kW-Vorofenfeuerungsanlage mit Rost. Die Verweilzeit in der Reduktionskammer kann von 0,1 bis 4 s variiert werden.

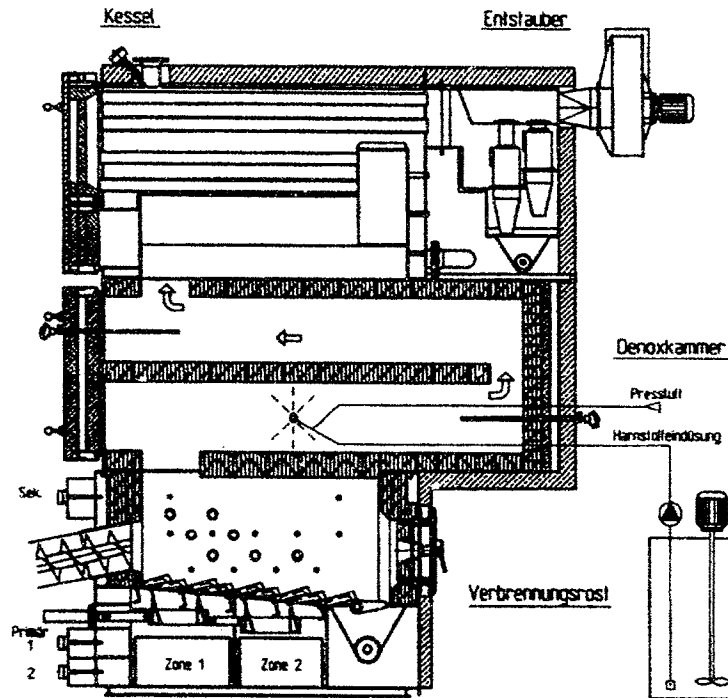


Abbildung 13 Vorschubrostfeuerung mit SNCR-Verfahren (Schmid AG). Leistung ausgeführter Anlagen: 400 kW – 2 MW (Bild: 450 kW).

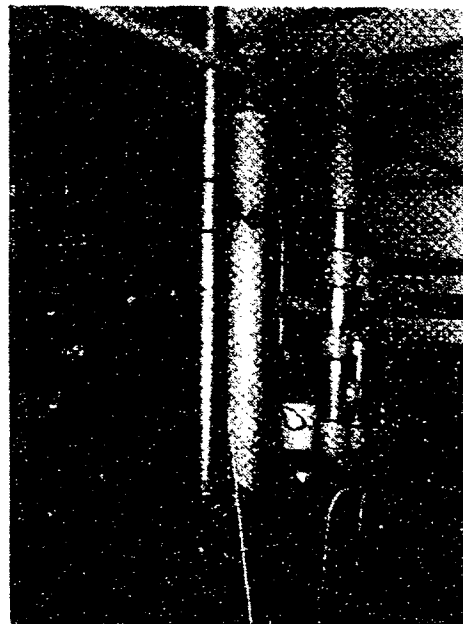
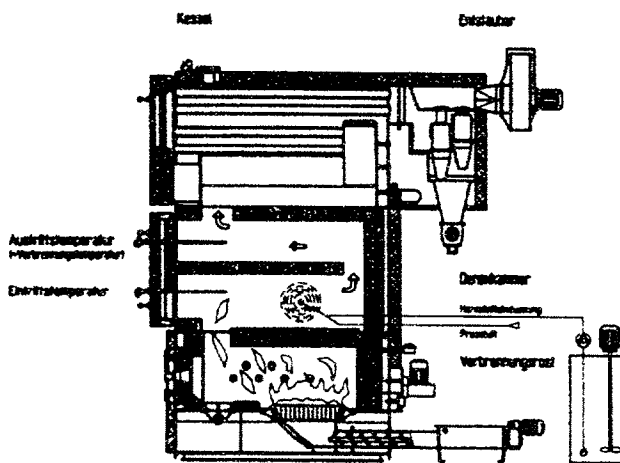


Abbildung 14 Unterschubfeuerung mit SNCR-Verfahren (Schmid AG). Leistung ausgeführter Anlagen: 200 kW – 2 MW (Bild: 200 kW). Seitlich ist zwischen den isolierten Rohren für die Heizungsanschlüsse das unisolierte Rohr für die Harnstoffeindüsung zu erkennen, im Hintergrund an der Wand der Kompressor für die Zerstäubungseinrichtung.

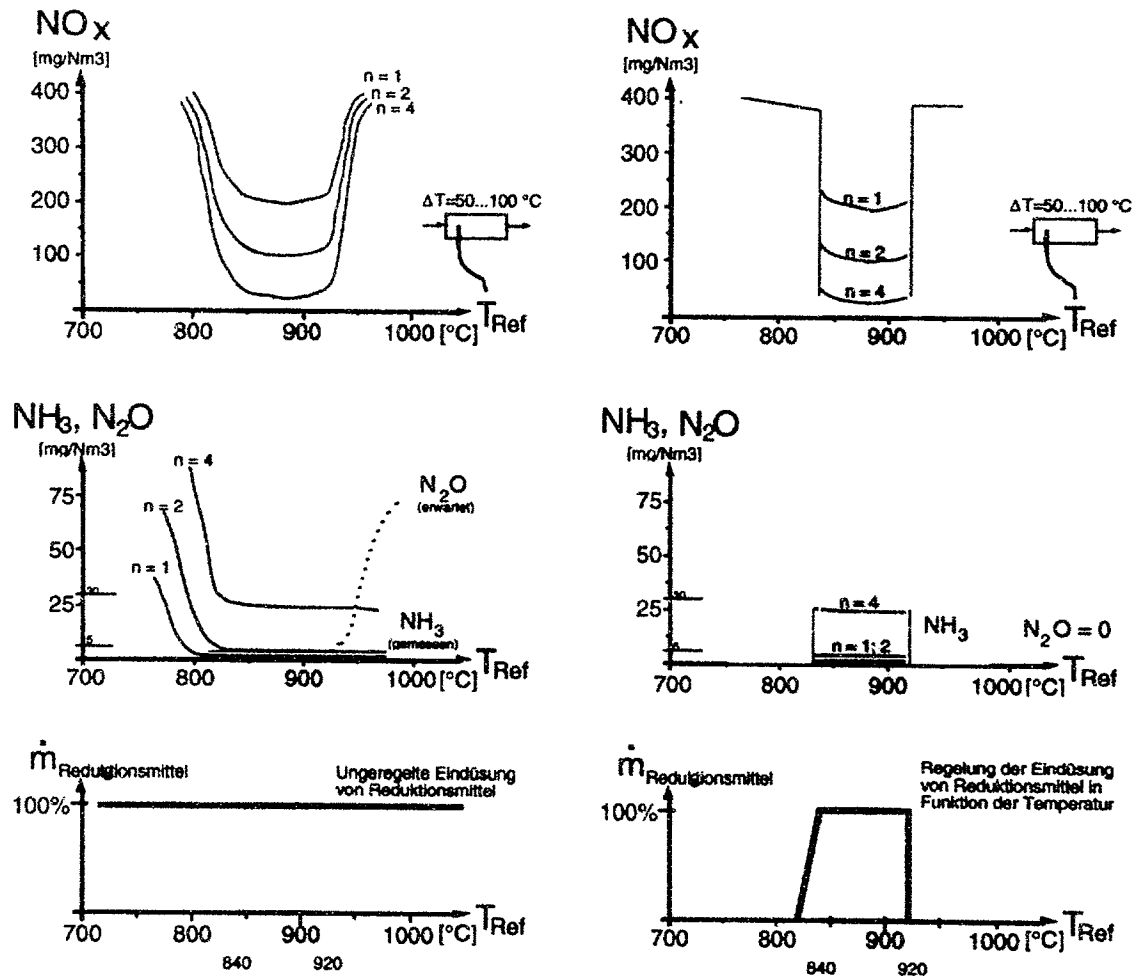


Abbildung 15 Stickoxidemissionen (oben), Ammoniakemissionen (mitte) und Massenstrom Reduktionsmittel in Abhängigkeit der Temperatur für Molverhältnisse $n = 1, 2$ und 4 .
 Links: Ungeregelte Eindüsung von Reduktionsmittel führt ausserhalb des optimalen Temperaturfensters zu unerwünschten Ammoniak- und Lachgasemissionen.
 Rechts: Durch temperaturgeregelte Eindüsung von Reduktionsmittel können Ammoniak- und Lachgasemissionen infolge Nichteinhaltung des Temperaturfensters vermieden werden.
 Brennstoff: Altholz, Luftüberschusszahl =2, Verweilzeit = 1s [6].

		Anlage 1 180 kW Waldhackschnitzel u = 60 %atro	Anlage 2 450 kW Restholz u = 15 %atro	Anlage 3 1'800 kW Altholz u = 20 %atro
Stundenmittelwerte				
NO _x vor Denox bei 11 Vol.-% O ₂	mg/Nm ³	325	373	431
NO _x nach Denox bei 11 Vol.-% O ₂	mg/Nm ³	88	62	64
NO _x -Reduktionsgrad	%	73	92	85
Leistung(Sollwert)	%	96	50	48
Anteilim Temperaturfenster	%	100	100	100
Molverhältnis	-	1.9	1.7	2.8
Tagesmittelwerte				
NO _x vor Denox bei 11 Vol.-% O ₂	mg/Nm ³	295	475	413
NO _x nach Denox bei 11 Vol.-% O ₂	mg/Nm ³	113	160	245
NO _x -Reduktionsgrad	%	61	73	40
Leistung(Sollwert)	%	71	57	45
Anteilim Temperaturfenster	%	95	93	39
Molverhältnis	-	2.1	1.8	1.1

Tabelle 3 Resultate von Praxismessungen an SNCR-Anlagen. Arithmetisches Mittel und Bereich aus allen Tagesauswertungen. Als Stundenmittelwert ist der Wert definiert mit dem höchsten NO_x-Reduktionsgrad in einer Tagesauswertung. NO_x berechnet als NO₂

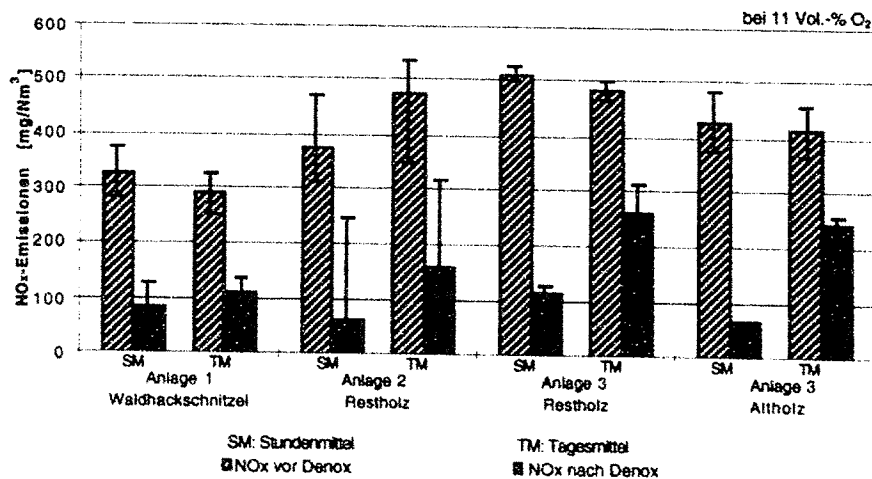


Abbildung 16 NO_x-Emissionen vor und nach Denox, Stunden- und Tagesmittelwerte. NO_x berechnet als NO₂.

3.3 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Der Einsatz der SCR-Technik an Holzfeuerungen wurde im Rahmen eines Forschungsprojekts an einer Versuchsanlage gemäss Abbildung 17 untersucht [9]. Dabei wurden folgende Katalysatoren eingesetzt:

- SCR-Katalysator: Extrudierter Wabenkatalysator, Monolith aus $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ (BASF).
- Katalysator zur Oxidation von NH_3 , CO usw.: Extrudierter Wabenkatalysator, Wabenkörper aus Keramik mit Metall-Oxid-Beschichtung (Pt, Rd, Rh) (Hug).

Der Katalysator zur Oxidation von NH_3 , CO usw. wird dem SCR-Katalysator nachgeschaltet. Dadurch kann Ammoniak schlupf auch bei überstöchiometrischer Zugabe von Reduktionsmittel verhindert werden. Die Verweilzeit im SCR-Katalysator beträgt 0.26 s - 0.3 s, im nachgeschalteten Oxidations-Katalysator zusätzlich 0.18 s - 0.2 s, woraus sich eine Raumgeschwindigkeit für die Gesamtanlage von ca. $8'000 \text{ h}^{-1}$ ergibt.

Beim SCR-Verfahren wird unterschieden zwischen Low Dust-Schaltung (Staubabscheidung vor dem Katalysator) und High Dust-Schaltung (Staubabscheidung nach dem Katalysator). Bezüglich Entstickungswirkung wurde kein signifikanter Unterschied zwischen Low Dust und High Dust-Verfahren festgestellt. Für das SCR-Verfahren hat sich gezeigt, dass in Bezug auf die Stickoxidreduktion folgende Betriebsparameter die grösste Bedeutung haben: Molverhältnis, Katalysatortemperatur und Verweilzeit im Katalysator (bzw. die Raumgeschwindigkeit).

Im Vergleich zum SNCR-Verfahren kann beim SCR-Verfahren mit deutlich geringerem Reduktionsmittel-Einsatz gearbeitet werden. Für naturbelassenes Holz und Spanplatten wird bei einer Katalysatortemperatur von mehr als 260°C eine Entstickung über 90% bei knapp unterstöchiometrischer Reduktionsmittelmenge und bei Ammoniakemissionen unter 10 mg/m^3 erzielt. Bei schwefelhaltigen Brennstoffen ist zur Vermeidung von Ablagerungen durch $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ eine Mindesttemperatur von 310 bis 330°C erforderlich [27].

Bei den in Praxisanlagen ausgeführten SCR-Anlagen sind teilweise betriebliche Probleme aufgetreten, was entweder auf ungeeignete Anpassung zwischen Feuerung und Katalysator (z.B. zu niedrige Abgastemperatur bei Teillast) oder auf eine unzureichende Abreinigung der Filter- und Katalysatoreinheit zurückzuführen war (Verstopfung durch Partikel). Da aus Kostengründen nur wenige Anlagen ausgeführt wurden, liegen für eine Beurteilung der Praxistauglichkeit und der Lebensdauer erst wenige Erfahrungen vor.

Als Alternative zu Wabenkatalysatoren werden z.B. von Siemens Plattenkatalysatoren eingesetzt, welche vorteilhaft in Bezug auf Ablagerungen sind. Der Einsatz der SCR-Technik ermöglicht nebst einer signifikanten Stickoxidminderung auch eine Zerstörung von Dioxinen und Furanen im Abgas. Insbesondere beim Einsatz an Abfallverbrennungsanlagen werden deshalb kombinierte Verfahren zur

Abscheidung von Stickoxiden und Dioxinen eingesetzt. Dabei wurde nach 5'000 Betriebsstunden in der Low dust-Schaltung noch keine Deaktivierung beobachtet und eine Dioxinminderung von 97% bis 99.5% erreicht [27].

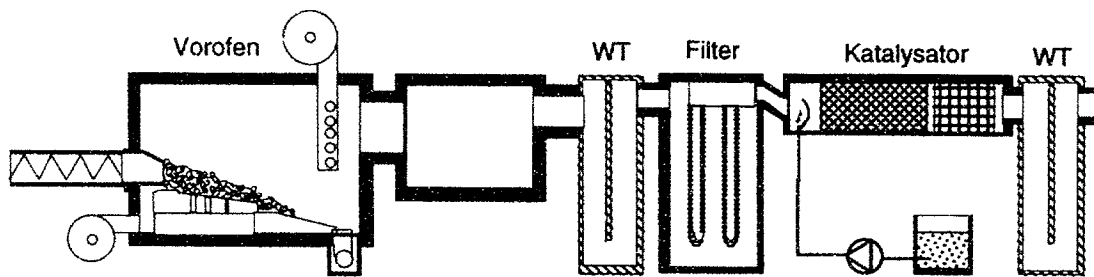


Abbildung 17 SCR Low Dust Verfahren an 150 kW-Vorofenfeuerung mit Rost. V.l.n.r.: Vorofen, Brennkammer, Wärmetauscher, Filter, Katalysator mit SCR-Waben und Waben zur Oxidation von NH_3 und CO, Reduktionsmitteltank, Wärmetauscher. Bei der Versuchsanlage war der 2. Wärmetauscher nicht vorhanden.

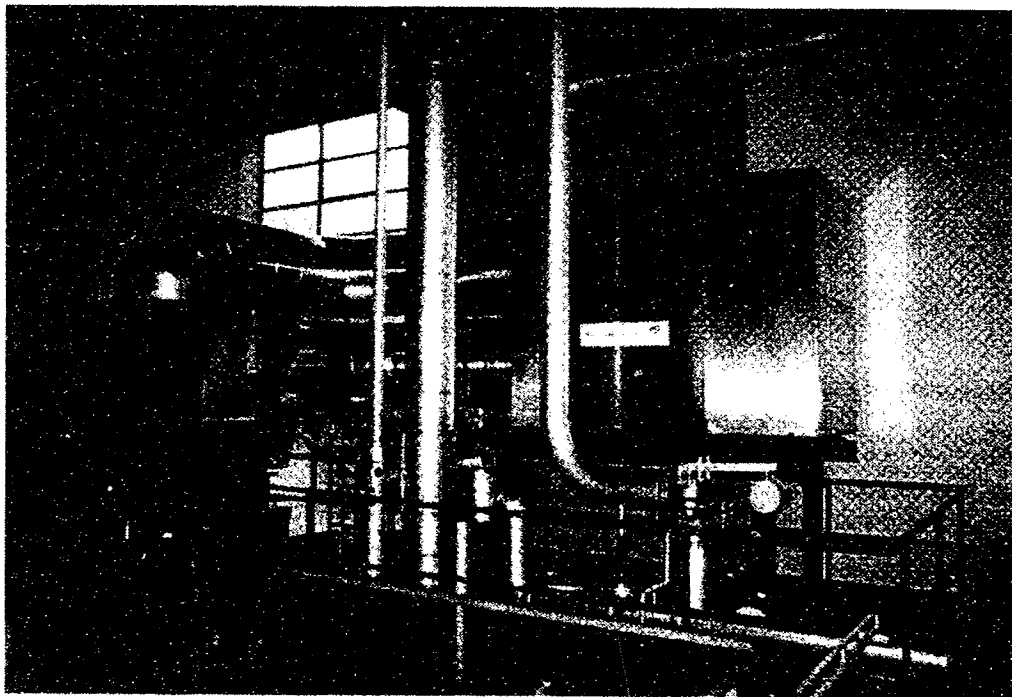


Abbildung 18 Beispiel einer ausgeführten SCR-Anlage an einer industriellen Feuerung.

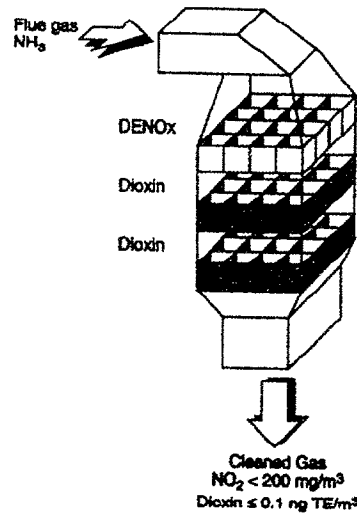


Abbildung 19 Katalytische Abgasreinigung zur kombinierten NOx- und Dioxinminderung [27].

4 Kostenvergleich

Aufgrund von Angaben mehrerer Hersteller wurde für die verschiedenen Entstickungsverfahren für Anlagen zwischen 0.5 MW und 2 MW eine Gegenüberstellung der zu erwartenden Mehrkosten erarbeitet [6]. Der Vergleich in Tabelle 4 zeigt, dass der Einsatz der Low-NO_x-Technik wirtschaftlich am interessantesten ist und dass die Mehrkosten im Verhältnis zu den gesamten Anlagekosten unter 10% betragen. Allerdings ist bei diesen Kosten noch nicht berücksichtigt, dass wegen der erwähnten Temperaturprobleme in der Reduktionskammer für eine Praxisanwendung unter Umständen noch weitere Massnahmen erforderlich sind, welche die Anlage zusätzlich verteuern können [28].

	Low-NO _x	SNCR	SCR
A: Mehrkosten Feuerung	15 – 30 %	60 – 70 %	150 – 220 %
B: Mehrkosten Anlage	6 – 10 %	25 – 30 %	60 – 80 %

Tabelle 4 Geschätzte Mehrkosten der verschiedenen Stickoxidminderungsverfahren [6].
 A: Mehrkosten bezogen auf Feuerung, Kessel und Entstauber
 B: Mehrkosten bezogen auf Feuerung, Kessel, Entstauber, Silodeckel, Schubbo-
 den, Transporteinrichtung bis Feuerung, Entschungssystem und Regelung

Die Mehrkosten für das SNCR-Verfahren sind rund dreimal so hoch wie für das Low-NO_x-Verfahren und mit Abstand am teuersten ist der Einsatz des SCR-Verfahrens, welches für diese Anlagengrösse unverhältnismässig hohe Investitionskosten verursacht und somit vorwiegend für grössere Leistungen in Frage kommt.

Allerdings ist zu beachten, dass bei diesem Kostenvergleich die positive Wirkung der Entstickungsverfahren auf die Emissionen an Kohlenmonoxid, unverbranntem Kohlenstoff und Dioxinen nicht berücksichtigt ist. Wenn somit für die Verbrennung bestimmter Sortimente an Rest- und Altholz zur Einhaltung diesbezüglicher Grenzwerte Massnahmen notwendig sind, kann der Einsatz der Denox-Verfahren dank einer effizienten Abscheidewirkung für diese Schadstoffe interessant sein.

5 Literatur

- [1] *Zeldovich, J.*: The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions, Acta Physicochimica URSS 21, 1946
- [2] *Leuckel, W.; Römer, R.*: Schadstoffe aus Verbrennungsprozessen, VDI-Bericht Nr. 346 (1979)
- [3] *Kolar, J.*: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung, Springer 1990, ISBN 3-540-50935-6
- [4] *Nussbaumer, Th.*: Stickoxide bei der Holzverbrennung, Heizung Klima 12 1988, AT Aarau, 51-62
- [5] *Nussbaumer, Th.*: Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz, Diss ETH Nr. 8838, Zürich 1989
- [6] *Good, J.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R.; Jenni, A.*: Erfolgskontrolle SNCR-Verfahren zur Entstickung von Holzfeuerungen, Bundesamt für Energiewirtschaft, Schlussbericht 53894, Bern 1996
- [7] *Reisinger, K.; Winter, F.; Hofbauer, H.*: Conversion of Nitrogen from Biomass-Waste Assortments to NO in a Grate Firing, Finnish-Swedish Flame Days, Naantali (Finnland), 3-4.9.1996
- [8] *Vogg, H.; Merz, A.; Hunsinger, H.; Walter, R.*: Primäre NO_x-Minderung – Der Schlüssel für eine kostengünstige Abfallverbrennungstechnologie, Chemie-Ingenieur-Technik (68) 1+2 1996, 147 – 150
- [9] *Nussbaumer, Th.*: Sekundärmassnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen, Brennstoff-Wärme-Kraft, Vol. 45 (1993) Nr. 11, S. 483-488
- [10] *Beér, J.*: Advanced combustion methods for low grade coal utilization, Low-grade fuels, Vol. 1, VTT Symposium 108, Espoo (SF) 1990, 83-112
- [11] *Keller, R.; Nussbaumer, Th.; Suter, P.*: Untersuchung der Luftstufung mit Reduktionskammer als Primärmassnahmen zur NO_x-Minderung bei der Holzverbrennung, VDI-Bericht Nr. 1090, 1993, 167-174
- [12] *Keller, R.*: Primärmassnahmen zur NO_x-Minderung bei der Holzverbrennung mit dem Schwerpunkt der Luftstufung, Diss ETH Nr. 10514, Zürich 1994
- [13] *Salzmann, R.; Nussbaumer, Th.*: Zweistufige Verbrennung mit Reduktionskammer und Brennstoffstufung als Primärmassnahmen zur Stickoxidminderung bei Holzfeuerungen, Schlussbericht NEFF 463.1, Laboratorium für Energiesysteme, ETH Zürich 1995
- [14] *Biollaz, S.; Nussbaumer, Th.*: Einsatz von Rostfeuerungen für Holz und Halmgüter. In: Nussbaumer, Th. (Hrsg.): Feuerungstechnik, Ascheverwertung und Wärmekraftkopplung, 4. Holzenergie-Symposium am 18.10.1996, ETH Zürich, ENET, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern 1996, 9 – 41
- [15] *Nussbaumer, Th.*: Grundlagen der Holzverbrennung. In: Nussbaumer, Th. (Hrsg.): Energetische Nutzung von Holz, Holzreststoffen und Altholz, 1. Holzenergie-Symposium am 25.10.1990, ETH Zürich, ENET, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern 1990, 7 – 30
- [16] *Kicherer, A.; Spliethoff, H.; Maier, H.; Hein, K.*: The effect of different reburning fuels on NO_x-reduction, Fuel 1994 vol. 73 no.9, 1443 – 1446

- [17] *Rüdiger, H.; Greul, U.; Spliethoff, H.; Hein, K.*: Pyrolysis Gas of Biomass and Coal as a NO_x-Reductive in a Coal fired Test Facility, Third Int. Conference on Combustion Technologies for a clean Environment, 3 – 6 July 1995, Lisbon, Portugal
- [18] *Spliethoff, H.*: NO_x-Minderung durch Brennstoffstufung mit kohlestämmigen Reduktionsgasen, VDI-Berichte Nr. 765 , 1989, 217-230
- [19] *Smart, J.; Morgan, D.*: The effectiveness of multi-fuel reburning in an internally fuel-staged burner for NO_x reduction, Fuel , 1994 vol. 73 no.9, 1437 – 1442
- [20] *Burch, Th., Chen, W.; Lester, Th.; Sterling, A.*: Interaction of Fuel Nitrogen with Nitric Oxide During Reburning with Coal, Combustion and Flame 98, 1994, 391 – 401
- [21] *Schu, G.* 1989: Experimentelle Untersuchungen zur selektiven nichtkatalytischen Reduktion von Stickoxiden in einem Flammrohrkessel, Diss Universität München 1989
- [22] *Pröll, M.* 1991: Untersuchung homogener Gasreaktionen zur Reduzierung von Stickoxiden, Diss Universität München 1991
- [23] *Stücheli, A.* 1988: Abgasreinigung bei Kehrlichtverbrennungsanlagen, Schweizer Ingenieur und Architekt 5 28. Januar 1988, 116-124
- [24] *Luder, J.; Stücheli, A.* 1991: Rauchgas-Entstickung in Kehrlichtverbrennungsanlagen, Schweizer Ingenieur und Architekt 49 5. Dezember 1991, 1196-1203
- [25] *Köbel, M.* 1992: Stickoxidminderung in Abgasen, Schweizer Ingenieur und Architekt 38 17. September 1992, 693-700
- [26] *Hartenstein, A.; Mayer, A.*: SCR-Katalysatortechnik mit Harnstoff für Industrie- und Heizzwecke, VGB Kraftwerkstechnik, 75. Jahrgang, Heft 2, 110 – 117
- [27] *Hums, E.; Joisten, M.; Müller, R.; Sigling, R.; Spielmann, H.*: Innovative lines of SCR catalysis: NO_x reduction for stationary diesel engine exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities, Catalysis Today, Elsevier, 27 (1996) 29 – 34
- [28] *Nussbaumer, Th.*: Primary and Secondary Measures for the Reduction of Nitric Oxide Emission from Biomass Combustion. In: A. Bridgwater and D. Boocock, Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie Academic & Professional, 1997, ISBN 0 7514 0350 4