

Chemische Reaktionen bei der Holzverbrennung

Da mehr als 90 Prozent Energieanteil bei der Holzverbrennung in der Gasphase stattfindet, müssen zum Verständnis der Verbrennungsvorgänge einige Grundbegriffe der homogenen Gasverbrennung erörtert werden.

Homogene und heterogene Reaktion

Eine chemische Reaktion ist homogen, wenn alle beteiligten Partner den gleichen Aggregatzustand aufweisen, z.B. gasförmig. Beispiel:



Die Reaktion ist heterogen, wenn die Reaktanten in verschiedenen Phasen vorliegen.

Bei Feststoffverbrennung laufen homogene und heterogene Reaktionen gleichzeitig ab. Tabelle 1 zeigt Gewichts- und Energieanteile der homogenen und der heterogenen Verbrennung einiger fester Brennstoffe.

	Kohlenstoff (wasser- u. aschefrei) %	Brennbare Gase %	Heterogener Anteil Gew. %	Energieanteil der homogenen Gasverbrennung %	Energieanteil der heterogenen Verbrennung %
Holz	45 – 50	40 – 45	5 – 10	> 95	3 – 5
Braunkohle	65 – 75	43 – 60			
Flammkohle	75 – 82	40 – 45	30 – 40	> 80	10 – 20
Gasflammkohle	82 – 85	35 – 40	40 – 50	> 75	15 – 25
Gaskohle	85 – 87	28 – 35	50 – 60	> 70	15 – 30
Fettkohle	87 – 89	19 – 28	60 – 70	> 65	20 – 35
Esskohle	89 – 90	14 – 19	65 – 75	> 60	25 – 40
Magerkohle	90 – 91,5	12 – 14	> 75	> 55	25 – 45
Anthrazit	> 91,5	< 12	> 80	> 50	25 – 50

Tabelle 1: Gewichts- und Energieanteile der homogenen und der heterogenen Verbrennung einiger fester Brennstoffe (Quelle: Chemierohstoffe aus Kohle, Thieme, Stuttgart 1977)

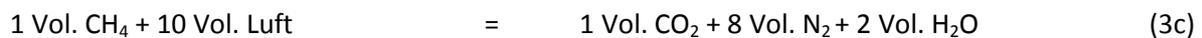
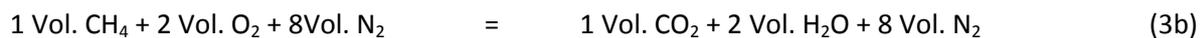
Globalreaktion

Die Kohlenstoffverbrennung in der Glutphase wird durch verschiedene heterogene Schritte eingeleitet (2a) und (2b) und durch homogene Reaktionsschritte beendet (2c) und (2d). Die Summe der Reaktionen ist die Summenreaktion oder **globale Reaktion** (2e). Die Reaktionen (2a) bis (2e) sind Teile der Wassergas-, Synthesegas- und Shiftgasreaktion und sind miteinander verknüpft. Die Kenntnis dieser Reaktionen hilft auch, bei Stückholzverbrennung die Kohlenmonoxidbildung zu reduzieren.



Die globale Reaktionsgleichung gibt an, welche Gewichts- oder Volumenanteile von Brennstoff und Oxidator an der Verbrennungsreaktion teilnehmen und welche Wärmemenge dabei entsteht. Mit Hilfe der globalen Reaktionsgleichung können beispielshalber Schornstein, Luftkanal und Feuerstätte dimensioniert werden. Die globale Verbrennungsreaktion beschreibt aber nicht die Art und Weise, wie und durch welche Reaktionsschritte die Verbrennung abläuft.

Methanverbrennung in Sauerstoff beziehungsweise in Luft:



Gleichung (3a) besagt, dass für die stöchiometrische Verbrennung von 1 m³ Methan 2 m² Sauerstoff benötigt werden und dabei 1 m³ Kohlendioxid und 2 m² Wasserdampf entstehen. Wenn Sauerstoff in 1:4-Verhältnis mit Stickstoff verdünnt wird, wird die Reaktion durch Gl. (3b) beschrieben. Da die Luftzusammensetzung dem O₂:N₂-Verhältnis von etwa 1:4 entspricht, werden für die Verbrennung von 1 m³ Methan genau 10 m³ Luft benötigt, s. Gl. (3c); dabei entstehen 9 m³ trockenes (1 m³ CO₂ und 8 m³ N₂) beziehungsweise 11 m³ feuchtes Abgas.

Die globale Verbrennungsreaktion nach Gl. (3) findet in der Wirklichkeit nicht in **einem** Reaktionsschritt statt. Erstens, weil Methan und Sauerstoff stabile Moleküle sind, und stabile Molekülen reagieren nicht miteinander. Zweitens, weil Methanmoleküle und zwei Sauerstoffmoleküle [linke Seite von Gl. (3)] drei Moleküle sind, und zur Reaktion in einem Schritt daher drei Moleküle gleichzeitig zusammenstoßen müssten. Die Wahrscheinlichkeit eines „Dreierstoßes“ ist aber unendlich klein. Um die Reaktion nach Gl. (3) in Gang zu setzen, bedarf es einer **Zündung**. Bei der Zündung „zerbrechen“ einige stabile Moleküle und bilden hoch-reaktionsfähige Radikale. Für die Verbrennung von Methan ist der erste Reaktionsschritt, die Zündreaktion, meistens:



Die Dissoziation von Methan in CH₃'- und H'-Radikale nimmt oberhalb von 600 °C an Bedeutung zu. 600 °C ist gleichzeitig die Zündtemperatur der Methan-Luft-Mischung. Der komplette Mechanismus der Verbrennung wird durch die Elementarschritte (Teilreaktionen) beschrieben.

Elementarschritte und Teilreaktionen

Die Bilder 4 und 5 zeigen Elementarschritte der Methanverbrennung mit Luft im Luftmangel- und Luftüberschussbereich.

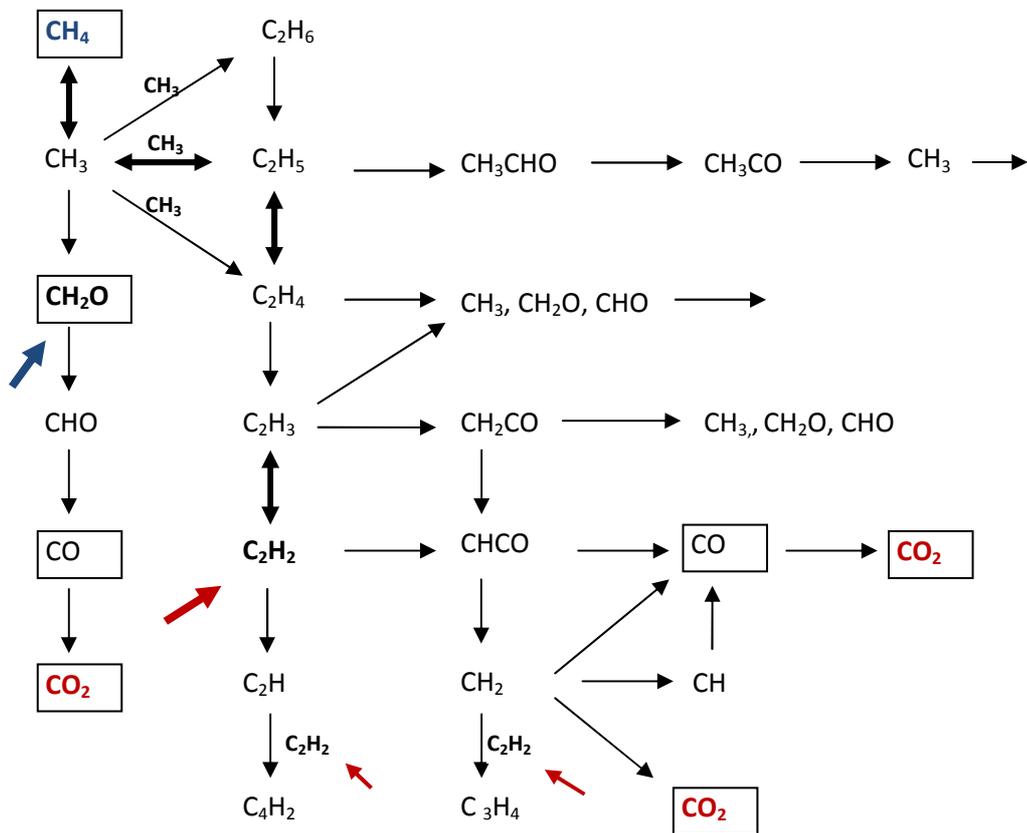


Bild 4: Beispiel für Elementarschritte der Methanverbrennung nach Warnatz (Quelle: Bundesgesellschaft Phys. Chem. 87, 1008 (1983))

Ein detaillierter Teilmechanismus der Methanverbrennung in der Luft ist in den Bildern 4 und 5 dargestellt. In diesen Bildern ist die von oben nach unten gerichtete vertikale Spalte die Oxidation, die von links nach rechts gerichtete horizontale Spalte die Polymerisation. Bild 5 zeigt einen Teilbereich von Bild 4. Die Dicke der Pfeile in Bild 5 zeigt die Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Reaktionsschrittes.

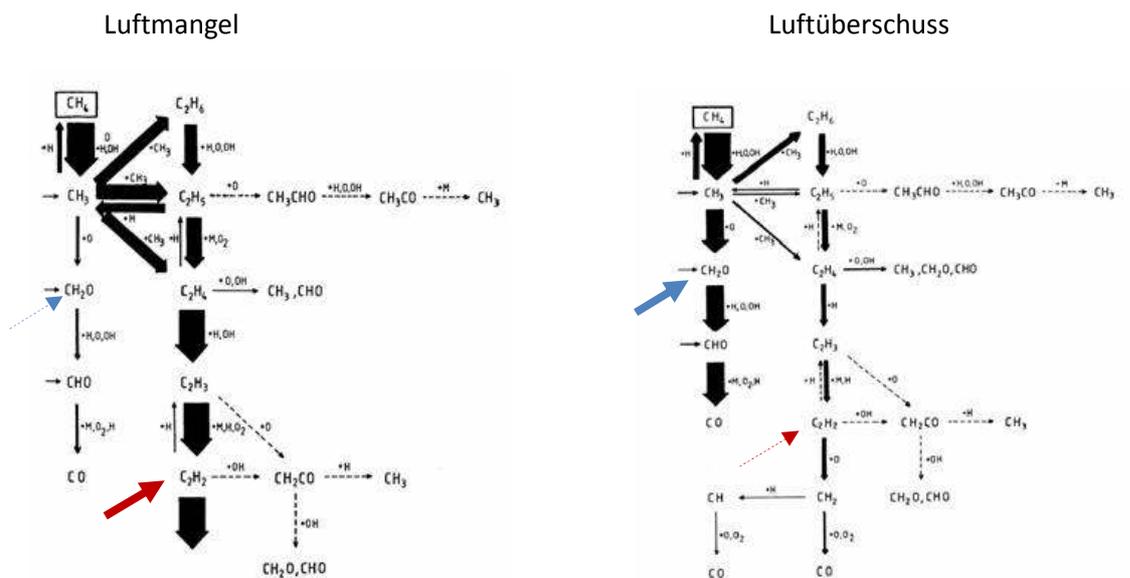


Bild 5: Teilbereiche aus Bild 4; links Luftmangel/Flammenmitte; rechts Luftüberschuss/Flammenrand

Aus den Bildern 4 und 5 ist ersichtlich, dass mehrere Wege bei der Methanverbrennung zu CO_2 -Bildung führen können: Im Luftüberschussbereich verläuft die Oxidation geradlinig, in den Bildern sind diese Schritte von oben nach unten angeordnet dargestellt. Im Luftmangelbereich sind die Oxi-

ationsschritte immer wieder durch Polymerisationsschritte unterbrochen; diese sind in den Bildern von links nach rechts angeordnet.

Ablauf der Holzverbrennung

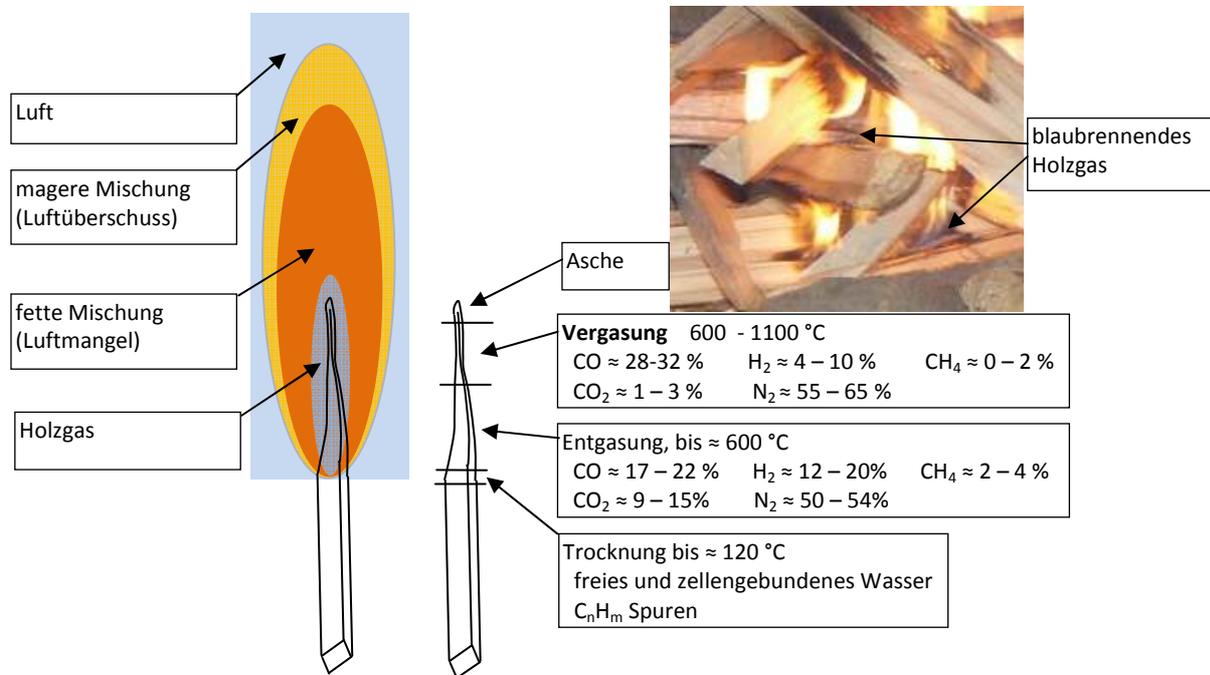


Bild 6: Ablauf der Verbrennungsvorgänge bei Stückholzfeuerung (Quelle für Holzgaszusammensetzung: United Nations FOA72 document)

Bei der Verbrennung erwärmt sich zunächst das Stückholz. Bei 120 °C endet die Trocknungsphase, es beginnt die Entgasung. Das aus dem Holz entweichende Gas enthält in der Entgasungsphase N₂, CO₂, CO, CH₄ und in geringer Konzentration C_nH_m. Während der Vergasungsphase wächst der Gasanteil an N₂ und CO, die Konzentration an CO₂ und H₂ fällt geringfügig, die Konzentration an CH₄ und C_nH_m fällt stark. Das Holzgas leuchtet schwach bläulich, da während der Entgasung Pyrolysereaktionen stattfinden und die sich bildenden CH'-Radikale [s. Gl. (4)] blaues Licht emittieren.

Das Holzgas mischt sich mit der Luft durch Diffusion. Die Bezeichnung „Diffusionsflamme“ drückt aus, dass Verbrennung und Mischung (Diffusion) im gleichen Raum zur gleichen Zeit stattfinden. Die Holzgaszone grenzt an den fetten (luftarmen) Flammenbereich, der wiederum an den mageren (brennstoffarmen) Flammenbereich angrenzt, wie dargestellt in Bild 6. Das Brenngas diffundiert in Richtung Luft und umgekehrt.

Das intensiv-gelbe Leuchten der Diffusionsflamme wird von der hohen Rußkonzentration in der fetten Flammenmitte verursacht. Am mageren Flammenrand verbrennt der Ruß, der Flammenrand wird transparent. Flammenfarbe und Flammentransparenz werden von Rußkonzentration und Flammentemperatur bestimmt.

Diffusionsflamme und Vormischflamme

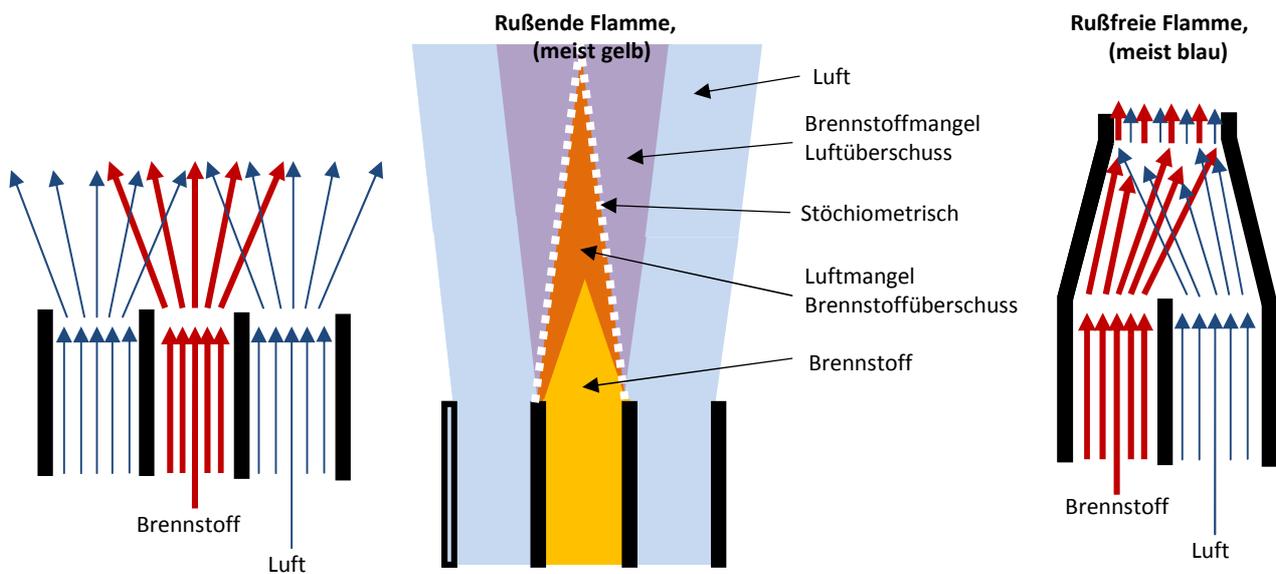


Bild 7: Prinzipskizze des Diffusionsbrenners (links und Mitte) und des Vormischbrenners (rechts)

Beim Diffusionsbrenner finden Vermischung und Verbrennung gleichzeitig statt (Bild 7, links). Die Bereiche „Brennstoffüberschuss“, „Stöchiometrisch“ und „Luftüberschuss“ (Bildmitte) sind Mischungsbereiche und Flamme zugleich. Die Verbrennungsreaktionen der Methanverbrennung finden im Brennstoffüberschussbereich gemäß Bild 5a statt, während im Brennstoffmangelbereich die Reaktion gemäß Bild 5b verläuft. Demnach zeigt Bild 5a eine hohe Konzentration an C_2H_2 -Radikalen (Ethylen, siehe roter Pfeil in Bild 5a). Ethylen ist ein Rußbaustein: Rußbildung findet im Luftmantelbereich statt. Demgegenüber entsteht im Luftüberschussbereich eine hohe Konzentration an CH_2O -Radikalen (Formaldehyd, blauer Pfeil in Bild 5b). Beide Schadstoffbildungen (Ruß und Formaldehyd) können durch Intensivierung der Durchmischung, also durch das Vermeiden extremer Konzentrationschwankungen in der Flamme, reduziert werden.

Im Bild 7 rechts wird die Prinzipskizze des Vormischbrenners gezeigt. Hier wird die Brennstoff-Luft-Vermischung abgeschlossen, bevor die Verbrennung beginnt. Die Verbrennung ist schadstoffarm und rußfrei. Beim Fehlen des vom Ruß abgestrahlten gelben Lichtes der Diffusionsflamme wird im Vormischbrenner die „Originalfarbe“ der Verbrennung (blau) sichtbar (siehe Kapitel: Aus der Flamme lesen).

Stückholz verbrennt im Kaminofen stets als laminare oder turbulente Diffusionsflamme.

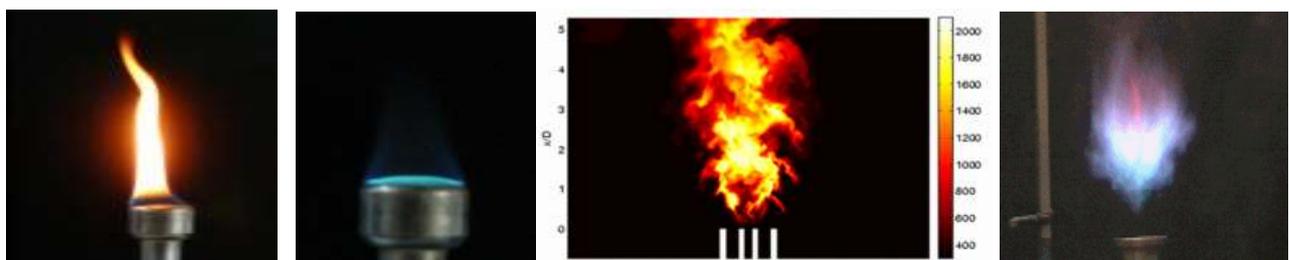


Bild 8: Laminare und turbulente Diffusions- und Vormischflammen - von links nach rechts: laminare Diffusionsflamme; laminare Vormischflamme; turbulente Diffusionsflamme (F. Flemming, TU Darmstadt); turbulente Vormischflamme (J. Wolfrum, Uni Heidelberg)

Dissoziation und Wärmetönung

Die Verbrennung von Kohlenmonoxid, Gleichungen (2a – 2e), kann man auch in der Schreibweise nach Gleichung (5) darstellen. Durch das Einführen der Gleichgewichtskonstante K wird hervorgehoben, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. ΔH ist die Reaktionsenthalpie und zeigt die Wärmetönung der Reaktion an. Der Terminus für Enthalpie ist in der Feuerungstechnik der Brennwert oder „obere Heizwert“ H_o .



Ist bei der Reaktion (5) die CO- und/oder O₂-Konzentration hoch und die CO₂-Konzentration niedrig, so verläuft die Reaktion von links nach rechts. Dadurch sinkt die CO- und O₂-Konzentration und steigt die CO₂-Konzentration, bis sich ein Gleichgewicht einstellt und sich die Konzentrationen nicht mehr ändern. Aus diesen Konzentrationen kann die Gleichgewichtskonstante K bestimmt werden:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (6)$$

K Dissoziationskonstante (Gleichgewichtskonstante)
 P Partialdruck der entsprechenden Gaskomponente.

$$p_{\text{CO}_2} = \sqrt{K \cdot (p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2})} \quad (7)$$

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}}} = \frac{\sqrt{K \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}}{\sqrt{K \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} + p_{\text{CO}}} = \frac{\sqrt{K \cdot p_{\text{O}_2}}}{\sqrt{K \cdot p_{\text{O}_2}} + 1} \quad (8)$$

Gl. (6) folgt aus Gl. (5) nach Entlogarithmierung: aus Addition wird Multiplikation, aus Multiplikation wird Potenzierung. Erster Schritt in Gl. (8) folgt aus der Gastheorie: der Partialdruck der Gase entspricht ihrem Volumenanteil. Der zweite Schritt ist das Einsetzen von Gl. (7) in Gl. (8). Der letzte Schritt ist die Multiplikation im Zähler und Nenner mit $1/p_{\text{CO}}$.

Die Dissoziationskonstante K ist stark temperatur- und druckabhängig. Für die Änderung von K mit Druck und Temperatur gilt das Gesetz von *Le Chatelier*: Wird das Gleichgewicht gestört, so ändert sich K in die Richtung, welche die Folge der Änderung minimiert. Wirkt auf ein Stoffgemisch, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, ein äußerer Zwang, so weicht es diesem aus ("Prinzip vom kleinsten Zwang"). Es wird immer die Reaktion begünstigt, mit der dem äußeren Zwang am besten entgegengewirkt werden kann. Dieses Prinzip wurde von **Le Chatelier 1884** formuliert und nach ihm benannt. Erhöht man z.B. den Druck bei der Reaktion nach Gl. (6), so verschiebt sich die Reaktionsrichtung nach rechts, da dies zur Druckminderung führt, die Druckerhöhung wird nach dem Prinzip von Le Chatelier verkleinert.

Erhöht man die Temperatur bei einer exothermen Verbrennungsreaktion, so ändert sich nach dem Prinzip von Le Chatelier K so, dass statt der Verbrennungsrichtung die Dissoziationsrichtung gefördert wird. Je höher die Reaktionstemperatur, umso höher ist bei exothermen Reaktionen die Dissoziation. Bei endothermen Verbrennungen hingegen (z.B. Stickoxidbildung) führt die Erhöhung der Verbrennungstemperatur zur Verschiebung in die Verbrennungsrichtung.

Ist die Reaktion exotherm, so wird ΔH mit negativem Vorzeichen in die Bruttoreaktionen eingeführt wie gezeigt in Gleichung (5). Verläuft hingegen die Reaktion endotherm, wird ΔH mit positivem Vorzeichen versehen.

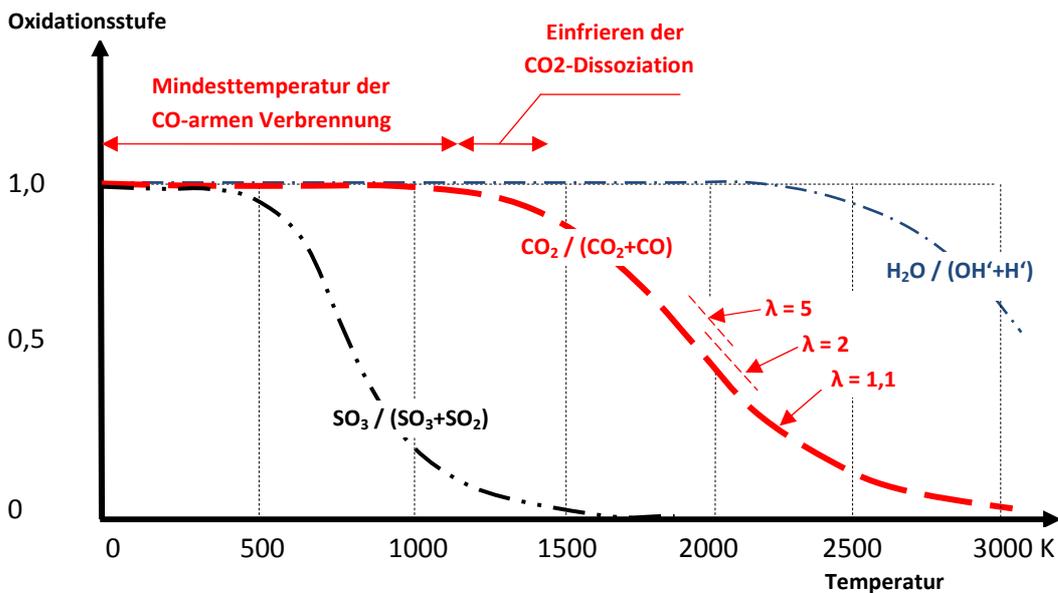


Bild 9: Dissoziation von H_2O , CO_2 und SO_3 im Feuerraum bei 10 % Luftüberschuss

Bild 9 zeigt den Dissoziationszustand von H_2O , CO_2 und SO_3 im Feuerraum bei 10 % Luftüberschuss. Anhand der CO_2 - CO - O_2 -Dissoziation nach Gleichungen (5) – (8) lässt sich folgendes feststellen:

Ist die Feuerraumtemperatur zu niedrig (etwa unter 1300 K, \approx unter $1000^\circ C$), so ist der Gleichgewichtszustand verschoben in Richtung CO_2 -Bildung (also wenig CO). Trotzdem führt ein zu kalter Feuerraum zum Anstieg der CO-Bildung, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu niedrig ist.

Ist die Feuerraumtemperatur zu hoch (etwa über 1500 K), so dissoziiert CO_2 teilweise zu $CO + O_2$. In diesem Fall sollte die Abgastemperatur im Bereich $1200 < T < 1500$ K langsam abgekühlt werden, damit die Reaktion nicht bei zu hoher Temperatur (zu hoher CO-Konzentration) einfriert.

Durch Erhöhung der Luftzahl kann der Gleichgewichtszustand in Richtung CO_2 -Bildung / CO-Reduktion verschoben werden. Doch führt diese Maßnahme oft zur Erhöhung der CO-Konzentration im Abgas, da zu hohe Luftzahl zur Senkung der Feuerraumtemperatur führt und daher der Gleichgewichtszustand der CO_2 - CO - O_2 -Dissoziation nicht erreicht wird.

So kann sowohl eine Erhöhung als auch eine Reduzierung der Luftzahl zu Erhöhung der CO-Bildung führen. Dies ist die Erklärung der „Badewannenkurve“ im CO-Luftzahl-Diagramm.

Luftzahl λ	CO [ppm] bei 1650 K	CO [ppm] bei 1600 K	CO [ppm] bei 1550 K	CO [ppm] bei 1500 K
1,02	70	40	20	10
1,05	55	30	15	8
1,10	35	20	10	5
1,20	16	10	6	3
1,40	12	7	4	2
1,80	5	3	2	1

Tabelle 2: Gerechnete CO-Gleichgewichtskonzentration im Feuerraum bei Verbrennung von $C_{10}H_{22}$ (Sanford Gordon and Bonnie J. McBride: „Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions“, 1994)

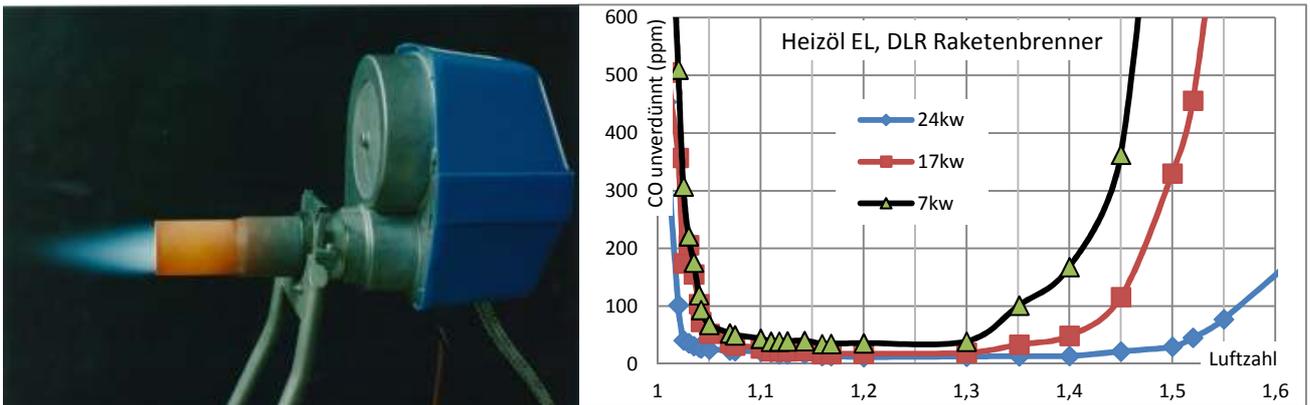


Bild 10: CO-Konzentration im Abgas als Funktion der Luftzahl bei Ölverbrennung (Messung mit BINOS-Gasanalysator)

Bild 10 zeigt den wannenförmigen Verlauf der Kohlenmonoxidbildung (Badewannenkurve) für den DLR-Blaubrenner für verschiedene Brennerleistungen als Funktion der Luftzahl. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass die Robustheit des Brenners mit der Reduzierung der Brennerleistung abnimmt.

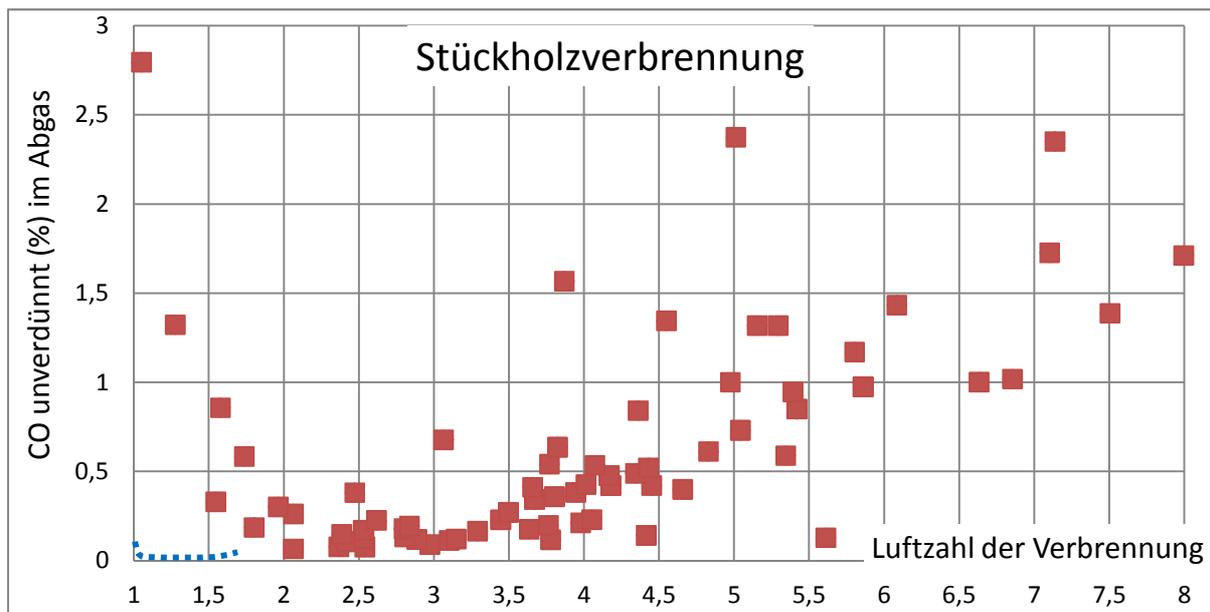


Bild 11: CO-Konzentration im Abgas als Funktion der Luftzahl bei Stückholzverbrennung (Messung mit rbr-ecom-J2KN).

In Bild 11 ist der wannenförmige Verlauf der Kohlenmonoxidbildung in einem Stückholzkamin (Nennleistung 8 kW) erkennbar. Zum Vergleich der Ölfuerung mit der Stückholzuerung (24 kW) sind die Messwerte aus Diagramm 10 in Bild 11 eingetragen (gestrichelte blaue Linie).

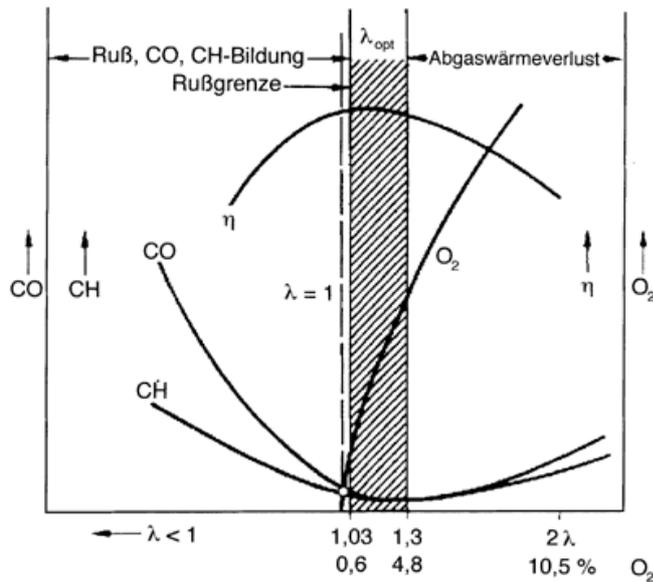


Bild 12: Schadstoffbildung in einem Gasheizkessel (Quelle: <http://www.ikz.de/1996-2005/2001/20/0120028.php>)

Die Badewannenkurven der Schadstoffbildung als Funktion der Luftzahl sind allgemeingültig, sie gelten für alle Schadstoffe bei allen Feuerungsarten und für alle Brennstoffe, wie angedeutet in Bild 12.

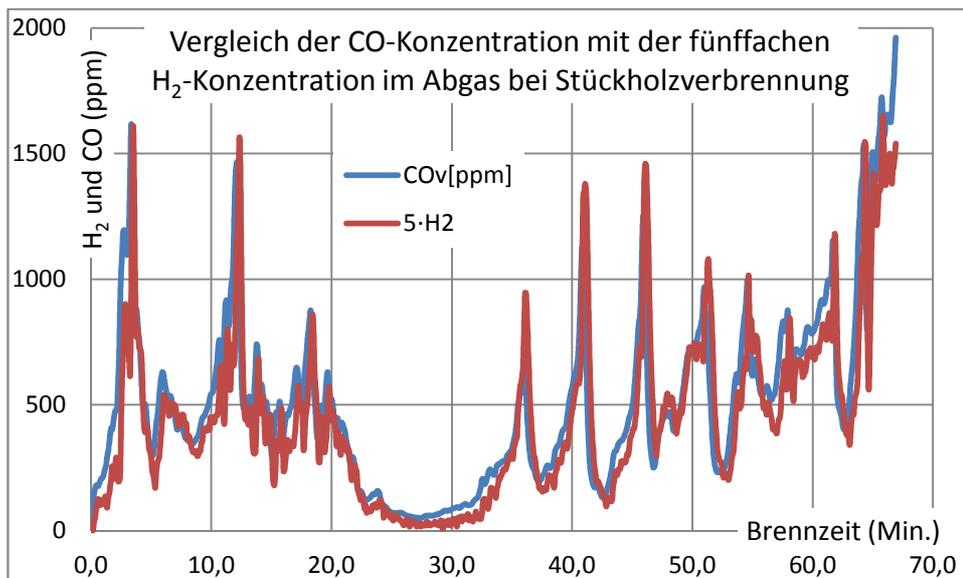
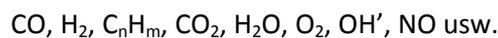


Bild 13: Gleichgewicht zwischen CO- und H₂-Konzentration im Abgas bei Stückholzverbrennung (Messung mit Wöhler-A-600)

Die Verbrennung ist **unvollständig**, wenn die Abgase brennbare Bestandteile beinhalten. Die Tatsache, dass alle brennbaren (reduzierenden) und oxidierenden Gaskomponenten



ein Gleichgewicht miteinander anstreben, bedeutet, dass beim Nachweis eines einzigen Schadstoffes mit dem Vorhandensein aller Schadstoffe gerechnet werden muss. Als Beispiel zeigt Bild 13 den Zusammenhang zwischen CO- und H₂-Konzentration im Abgas bei Stückholzfeuerung.