



1 Einleitung

In Deutschland ist es politischer Wille, die Emissionen von Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid (CO₂) bis 2020 gegenüber dem Niveau von 1990 um 40 % zu senken [1]. Durch diese Maßnahme wird auf den als bewiesen angesehenen anthropogenen Klimawandel reagiert [2]. Im Jahr 2010 waren 93 % der deutschen Kohlenstoffdioxidemissionen auf die Bereitstellung von Energie zurückzuführen; 59 % der deutschen Kohlenstoffdioxidemissionen entfallen auf die Bereiche Haushalt, Kleinverbraucher und Energiewirtschaft [3]. Zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen werden verschiedene Ansätze verfolgt:

- die Erhöhung der Umwandlungseffizienz bei der Bereitstellung von Energie
- die Abtrennung von CO₂, das von konventionellen Kraftwerken bei der Verstromung fossiler Energieträger rauchgasseitig emittiert wird
- die Senkung des Primärenergieverbrauchs durch Effizienzsteigerung bei der Endnutzung von bereitgestellter Energie
- das Ersetzen von fossilen durch regenerative Energieträger.

Biomasse wird als regenerativer Energieträger gewertet, da die nachhaltige Nutzung von Biomasse als CO₂ neutral angesehen wird. Lediglich das während der Wachstumsphase der Pflanzen aufgenommene CO₂ wird bei der thermischen Umsetzung zur Energiebereitstellung wieder freigesetzt. Die zur Biomassenutzung notwendigen Bereitstellungsketten sind in dieser vereinfachten Bilanz nicht berücksichtigt, weshalb die Annahme der völligen CO₂-Neutralität kritisch betrachtet wird [4, 5]. Der Einsatz von biogenen Festbrennstoffen bietet eine Möglichkeit, Wärmeenergie regenerativ und unabhängig von Witterungsbedingungen dezentral bereitzustellen. Der biogene Festbrennstoff Holz wird dabei hauptsächlich in den Formen Scheitholz, Holzhackschnitzel und Pellets eingesetzt. Scheitholz kommt in privaten Haushalten in manuell beschickten Kesseln oder Kaminen zum Einsatz; Holzhackschnitzel und Pellets können pneumatisch oder mit Förderschnecken von der Lagerstätte automatisiert in den Kessel eingebracht werden. Durch ein gestiegenes Umweltbewusstsein der Bevölkerung sowie durch die Förderung von biomassebe-



1 Einleitung

feuerten Kleinfeuerungsanlagen durch das Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA) [6] erhöhte sich die Zahl der in Deutschland installierten Pelletfeuerungen in den vergangenen Jahren von unter 50.000 (2004) auf über 270.000 (2012) [7].

1.1 Motivation

Bei der Wärmebereitstellung im häuslichen Bereich führt die thermische Nutzung von Holz gegenüber den fossilen Energieträgern Öl und Gas zu erhöhten Feinstaubemissionen. Im Jahr 2010 erfolgten 5,7 % der deutschen Wärmebereitstellung durch biogene Festbrennstoffe in Kleinfeuerungsanlagen [8]. Auf diese Wärmebereitstellung gehen 27 % der deutschen PM_{2,5} Emissionen zurück. Biomassebefeuerte Kleinfeuerungsanlagen sind damit die größte Emissionsquelle für Feinstaub der PM_{2,5} Fraktion in Deutschland [9]. Studien belegen, dass eine erhöhte Feinstaubkonzentration in der Luft zu Herz-Kreislaufkrankungen, Krebserkrankungen und zu erhöhten Mortalitätsraten führt [10, 11]. Die Bundesregierung hat im Jahr 2010 auf diese Faktenlage durch die Novellierung der ersten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (1. BImSchV) reagiert [12]. In der 1. BImSchV werden Emissionsgrenzwerte für in Deutschland betriebene Kleinfeuerungsanlagen reglementiert. Für biomassebefeuerte Kleinfeuerungsanlagen sind Emissionsgrenzwerte für die Luftschadstoffe Feinstaub (PM) und Kohlenstoffmonoxid (CO) vorgegeben. Der Emissionsgrenzwert für eine Anlage hängt von dem Datum ihrer Inbetriebnahme, der Nennwärmeleistung und dem verwendeten Brennstoff ab. In Tabelle 1 sind die Emissionsgrenzwerte für die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Kleinfeuerungsanlage aufgeführt. Dabei wird nach dem Datum der Inbetriebnahme differenziert.

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte für Kleinfeuerungsanlagen mit Brennstoff Nr. 5a (Pellets) [12]

Schadstoff	Übergangsregel	Stufe 1	Stufe 2
	Bestandsanlagen	ab 22.03.2010	ab 01.01.2015
Feinstaub (g/m ³ i.N.)	0,15	0,06	0,02
Kohlenstoffmonoxid (g/m ³ i.N.)	4	0,8	0,4

Die aufgeführten Emissionsgrenzwerte sind auf 13 Vol.-% Bezugssauerstoffgehalt bezogen. Der zulässige Emissionsgrenzwert für Feinstaub wird durch die Novellierung innerhalb von fünf Jahren um 87 % verringert; der Emissionsgrenzwert für Kohlenstoffmonoxid wird im gleichen Zeitraum um 90 % herabgesetzt. Die Einhal-



tung der Emissionsgrenzwerte wird durch Schornsteinfeger im Rahmen von wiederkehrenden Messungen überprüft. Diese Messungen werden über einen Zeitraum von 15 Minuten bei Volllastbetrieb des Kessels durchgeführt. Emissionen, die bei anderen Lastanforderungen und während transienter Betriebsabläufe emittiert werden, werden nicht berücksichtigt.

1.2 Ziel der Arbeit

Kleinfeuerungsanlagen werden nicht ausschließlich im überprüften Volllastbetrieb betrieben. Neben dem vom Schornsteinfeger überprüften, stationären Volllastbetrieb durchlaufen die Anlagen im täglichen Betrieb verschiedene andere Betriebsabläufe. Diese umfassen den Teillastbetrieb sowie das An- und Abfahren, in denen die Emissionen nicht erfasst werden. Diese Emissionen werden im Rahmen dieser Arbeit an einem marktverfügbaren, vollautomatischen, pelletbefeuerten Kessel systematisch ermittelt. Der Einfluss der Betriebsweise des Kessels auf die Gesamtemissionen wird auf diese Weise dargelegt. Dabei wird neben der Schadstoffkonzentration im Rauchgas auch die absolute Masse berücksichtigt, die während des gesamten Anlagenbetriebs emittiert wird.

1.3 Vorgehen

An der eingesetzten Versuchsanlage werden die rauchgasseitigen Emissionen während der verschiedenen auftretenden Betriebsabläufe gemessen. Die ermittelten Emissionen umfassen die Schadstoffe Feinstaub (PM), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x). Aus den Ergebnissen der Emissionsmessungen werden im Rahmen dieser Arbeit definierte Emissionsfaktoren bestimmt. Diese Emissionsfaktoren werden anschließend genutzt, um Aussagen über die Höhe und die Gesamtmasse der tatsächlich emittierten Schadstoffe zu erhalten. Dabei werden die untersuchten Schadstoffe während der verschiedenen möglichen Betriebsabläufe einzeln dargestellt. Insbesondere wird das Emissionsverhalten während des An- und Abfahrens sowie bei verschiedenen Lastanforderungen analysiert. Als Vergleichsgröße wird hierbei das reglementierte Emissionsverhalten im stationären Volllastbetrieb genutzt. Dabei werden die betriebsbedingten Veränderungen der emittierten Feinstaubmasse sowie deren Zusammensetzung untersucht. Neben Feinstaub werden die betriebsbedingten Veränderungen der Schadstoffemissionen von Kohlenstoffmonoxid und Stickoxiden dargestellt.





2 Stand des Wissens

Die Vorgänge bei der thermischen Nutzung von Holz, die ablaufenden chemischen Reaktionen und die resultierenden Emissionen wurden in verschiedenen Arbeiten untersucht [13, 14, 15]. Die für das Verständnis, die Durchführung und die Interpretation der durchgeführten Messungen relevanten Aspekte sind in diesem Kapitel aufgeführt. Dabei wird zunächst auf die Eigenschaften von Holz als Brennstoff eingegangen, anschließend werden die Vorgänge bei der Verbrennung von Holz und die daraus resultierenden Emissionen erläutert. Emissionsseitig sind insbesondere die in der 1. BImSchV reglementierten Emissionen von Feinstaub (PM) und Kohlenstoffmonoxid (CO) von Interesse.

2.1 Holz als Brennstoff

Der in dieser Arbeit eingesetzte biogene Festbrennstoff Holz gilt als der älteste Brennstoff der Menschheit. Die chemische Zusammensetzung von trockenem Holz variiert bezüglich der Hauptelemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff (C, O, H) nur in geringem Maße. Die genaue Zusammensetzung ergibt sich aus der geringfügig schwankenden Zusammensetzung der Hauptbestandteile des Holzes. Dies sind die Biopolymere Cellulose (40-48 Ma.-%), Hemicellulose (18-27 Ma.-%) und Lignin (22-30 Ma.-%) [16, 17]. Cellulose ($\approx C_1H_{1,7}O_{0,9}$) ist ein unverzweigtes Polysaccharid, das ein Hauptbestandteil der Zellwände von Pflanzen ist. Lignin ($\approx C_1H_{1,1}O_{0,4}$) ist kein selbstständiger Baustoff, sondern ein holztypischer Begleiter der Cellulose, der dem Holz Festigkeit gibt und für die Druckstabilität sorgt. Bei der Pelletierung von Holz spielt Lignin als Bindemittel eine entscheidende Rolle. Hemicellulose ist ein Sammelbegriff für verzweigte Polysaccharide, die verschiedene Aufgaben in der Pflanze übernehmen [16]. Während Cellulose und Lignin durch ihre Struktur eine eindeutige Zusammensetzung bezüglich der Hauptelemente C, H und O aufweisen, variiert die Zusammensetzung der Hemicellulosen. Deshalb kann für sie keine allgemeingültige Summenformel angegeben werden. Typische Gehalte für die Hauptelemente von trockenem Holz sind in Tabelle 2 dargestellt.



Tabelle 2: Hauptelemente in trockenem Holz [17, 16]

Element	Massenanteil in Holz
Kohlenstoff (C)	47 – 50 Ma.-%
Sauerstoff (O)	40 – 45 Ma.-%
Wasserstoff (H)	5 – 7 Ma.-%

Der Heizwert von trockenem Holz liegt zwischen 18,4 MJ/kg und 18,8 MJ/kg [16]. Ein steigender Feuchteanteil lässt den Heizwert des Holzes sinken. Aufgrund der höheren Dichte verfügen Laubhölzer über einen volumenspezifisch höheren Heizwert als Nadelhölzer [16]. Holz weist einen geringen Ascheanteil von maximal 2 Ma.-% auf [17].

Die größten Unterschiede bei getrocknetem Holz entstehen durch die Makro- und Mikronährstoffe [16]. Makronährstoffe können bis zu 5 Ma.-% der Trockensubstanz ausmachen. Zu ihnen zählen Stickstoff (N), Kalium (K), Calcium (Ca), Phosphor (P), Magnesium (Mg) und Schwefel (S). Mikronährstoffe haben einen Massenanteil von 0,001 - 0,03Ma.-% in der Trockensubstanz der Pflanze. Als Mikronährstoffe des Holzes gelten die Elemente Bor (B), Mangan (Mn), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Molybdän (Mo). Weitere Holzinhaltstoffe sind Chlor (Cl), Silizium (Si) und Natrium (Na), deren Zuordnung zu den Nährstoffen umstritten ist [16].

Aufgrund der in Tabelle 2 dargestellten Schwankungsbreite der Hauptelemente im trockenen Holz ergibt sich eine schwankende Mindestluftmenge

$$\mu_{\text{Luft,min,tr}} = \frac{\left(\gamma_C \frac{M_{\text{O}_2}}{M_C} + \gamma_H \frac{M_{\text{O}_2}}{4 \cdot M_H} - \gamma_{\text{O}_2} \right)}{x_{\text{O}_2,\text{Luft,tr}}}, \quad 2-1$$

die zur vollständigen Oxidation von 1 kg Brennstoff benötigt wird. Bei Vernachlässigung der in geringem Maße (< 1 Ma.-%) vorkommenden Elemente Stickstoff und Schwefel liegt der auf den trockenen Brennstoff bezogene minimale Luftbedarf zur vollständigen Oxidation des Brennstoffs je nach C/H/O-Verhältnis zwischen 5,18 kg_{Luft}/kg_{BS,tr} und 6,43 kg_{Luft}/kg_{BS,tr}.

Durch die Normung der Brennstoffspezifikationen von Holzpellets für nichtindustrielle Verwendung [18] weisen Pellets bezüglich ihres Abbrandes gut vorhersehbare Eigenschaften auf. In der 1. BImSchV [12] werden die Emissionsgrenzwerte von biomassebefeuerten Kleinf Feuerungsanlagen auf einen Restsauerstoffgehalt von 13 Vol.-% im trockenen Abgas bezogen, was einer Luftzahl [19]



$$\lambda = \frac{\mu_{\text{Luft, zu, tr}}}{\mu_{\text{Luft, min, tr}}}, \quad 2-2$$

von 2,56 bis 2,61 entspricht.

2.2 Verbrennung von Holz

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Brennstoff Holz in der zu Pellets aufbereiteten Form verwendet. Die nachfolgenden Beschreibungen beziehen sich insbesondere auf diese Aufbereitungsform des Brennstoffs Holz, gelten aber auch für andere Formen der Aufbereitung von Holz und festen Brennstoffen. Holzpellets gehören zu den verkokenden Festbrennstoffen, die flüchtige Bestandteile während der Aufheizung freisetzen [20]. Teile des im Holz enthaltenen Lignins bleiben zurück und werden als Koks verbrannt. Die Verbrennung von Holz kann, wie bei anderen festen Brennstoffen, in vier Phasen unterteilt werden. Die Qualität des Ausbrands ist von der Größe des Brennstoffs abhängig [17, 21]. Große Stücke verbrennen schlechter als kleine, da die Durchmischung von Brennstoff und Sauerstoffträger schlechter ist. Dies führt zu einer langsameren Ausbrandgeschwindigkeit und somit zu geringeren Rauchgastemperaturen. Die vier Phasen der Verbrennung werden nachfolgend erklärt [20, 22].

Aufheizung und Trocknung: Die endotherme Trocknung der Biomasse erfolgt unter Zufuhr von Energie bei Temperaturen von 100 bis etwa 200 °C. Freies und in der organischen Masse gebundenes Wasser wird dabei verdampft [16, 20]. Beim Anfahren des mit einer Rostfeuerung betriebenen Versuchskessels erfolgt die Trocknung durch Bereitstellung von Energie mittels eines Zündgebläses. Im stationären Betrieb findet sie parallel zu den anderen nachfolgend beschriebenen Phasen statt und erfolgt mit Hilfe von Energie, die durch die exothermen Verbrennungsreaktionen bereitgestellt wird.

Pyrolyse: Die Makrostruktur der organischen Holzsubstanz wird ab ca. 200 °C thermisch zersetzt. Etwa 80 bis 85 Ma.-% der trockenen Holzmasse wird durch die Pyrolyse in gasförmige Produkte umgewandelt [16, 23]. Das während der Pyrolyse entstehende Gas besteht aus Kohlenstoffmonoxid, Methan, Formaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, Methanol und Wasserstoff; organische Verbindungen können zusätzlich mitgerissen werden [16]. Die den Feststoff verlassenden Gase verhindern dabei den direkten Kontakt des Feststoffs mit der zugeführten Verbrennungsluft. Die Pyrolyse findet deshalb weitestgehend unter Ausschluss von Luftsauerst-

off statt [16]. Die verschiedenen Holzbestandteile zersetzen sich bei unterschiedlichen Temperaturen, weshalb die Pyrolyse über ein Temperaturfenster von 200 °C bis 500 °C abläuft [24]. In Abbildung 1 ist der gravimetrische Zersetzungsgrad von Holz sowie dessen Hauptbestandteilen im Temperaturfenster der Pyrolyse dargestellt. Die Zersetzung des Lignins beginnt bei ca. 150 °C; sie verläuft im Temperaturfenster der Pyrolyse im Vergleich zu den anderen Holzbestandteilen schwächer, sodass der Hauptteil des zurückbleibenden Koks aus Lignin entsteht [15, 24]. Die Zersetzung von Hemicellulose setzt bei ca. 220 °C ein, bei 320 °C sind in etwa 80 Ma.-% der Hemicellulose zersetzt. Cellulose wird zwischen 300 °C und 400 °C zu über 90 % zersetzt, die hauptsächliche Umsetzung geschieht zwischen 340 °C und 380 °C.

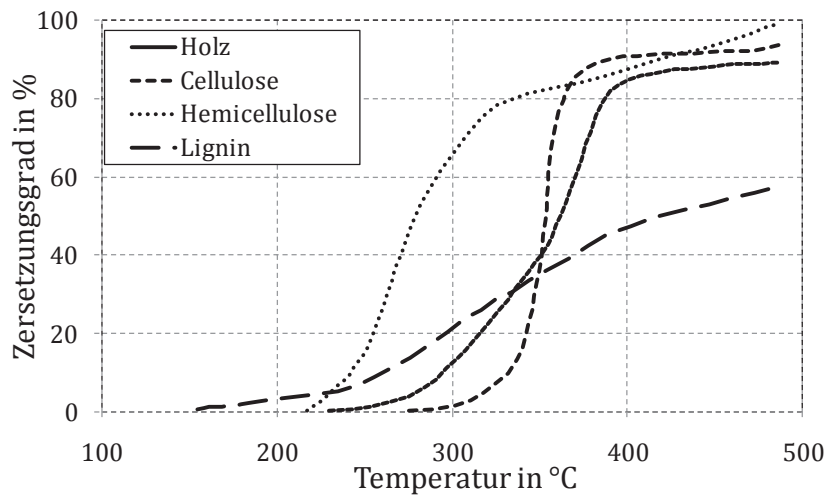


Abbildung 1: Zersetzungsprozess von Biomasse in Abhängigkeit von der Temperatur [24]

Homogene Verbrennung der Entgasungsprodukte: Das bei der Pyrolyse ausgetriebene Gas entzündet sich ab einer Temperatur von 260 °C [17], wenn eine ausreichende Durchmischung mit der Verbrennungsluft erfüllt ist. Die stattfindenden Verbrennungsreaktionen sind exotherm und stellen die notwendige Energie für die Aufrechterhaltung der beschriebenen Vorgänge bereit. Als Produkte einer vollständigen Verbrennung entstehen Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasser (H₂O). Eine unvollständige Verbrennung führt zur Bildung von Kohlenstoffmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffverbindungen C_nH_m (Teer, Ruß) im Rauchgas [15, 20].

Heterogene Verbrennung des zurückgebliebenen Kohlenstoffs: Der zurückgebliebene Kohlenstoff (Pyrolysekoks, Holzkohle) wird in einer heterogenen Reakti-



on verbrannt. Um das Kokspartikel bildet sich eine Grenzschicht aus Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO). Am Holzkohlepartikel wird CO_2 zu CO reduziert (Boudouard Vergasung). Beim Verlassen der Grenzschicht oxidiert CO zu CO_2 . Die Voraussetzungen für die Oxidation sind eine ausreichende Durchmischung des Brenngases mit dem Sauerstoffträger, eine ausreichende Sauerstoffkonzentration, eine ausreichend lange Verweilzeit und die Bereitstellung der für die Oxidation notwendigen Aktivierungsenergie [15, 20].

2.3 Emissionen bei der Verbrennung von Holz

Bei der Verbrennung von Holzpellets entstehen als Produkt der vollständigen Verbrennung hauptsächlich Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Neben diesen nicht vermeidbaren Emissionen werden weitere Schadstoffe freigesetzt. Die Emission dieser Schadstoffe ist nicht erwünscht und kann teilweise beeinflusst werden. Die wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Schadstoffe sind Kohlenstoffmonoxid (CO) und Feinstaub (PM). Die Fokussierung auf diese beiden Schadstoffe ergibt sich daraus, dass in der 1. BImSchV für biomassebefeuerte Kleinfeuerungen Emissionsgrenzwerte für diese beiden Schadstoffe festgelegt sind. Weitere rauchgasseitig auftretende Emissionen sind unverbrannte Kohlenwasserstoffverbindungen (C_nH_m), Stickoxide (NO_x) und Schwefeldioxid (SO_2).

2.3.1 Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Es wirkt auf den menschlichen Körper toxisch, da es bis in die Alveolen vordringt und sich anstelle von Sauerstoff im Blut binden kann. Im Blut gebundenes CO wird nur langsam wieder abgegeben und behindert deshalb den Sauerstofftransport. Dies kann zum Ersticken führen [20, 25]. Die 1. BImSchV legt für pelletbefeuerte Kleinfeuerungsanlagen, die ab 2015 in Betrieb genommen werden, den Emissionsgrenzwert für CO auf 400 mg/m^3 i.N., 13 Vol.-% O_2 fest [12]. Als Übergangsregelung gilt für Bestandsanlagen mit einer Nennwärmeleistung von 15 bis 50 kW ein Grenzwert von 4000 mg/m^3 i.N., 13 Vol.-% O_2 (siehe Tabelle 1). Im stationären Volllastbetrieb ist die Einhaltung des zukünftigen Emissionsgrenzwerts für Kohlenstoffmonoxid durch aktuell betriebene pelletbefeuerte Kleinfeuerungsanlagen realistisch [26].

Die unvollständige Verbrennung, die zu Kohlenstoffmonoxidemissionen führt, kann verschiedene Ursachen haben. Bei einer unterstöchiometrischen Verbrennungsumgebung in der Brennkammer findet die Oxidation



von Kohlenstoffmonoxid aufgrund des Sauerstoffmangels nicht statt. Die Reaktion der bei der Pyrolyse freigesetzten Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff läuft schneller ab als die Oxydation von Kohlenstoffmonoxid [22], bei zu geringer Aufenthaltsdauer oder Sauerstoffarmut führt dies zum Anstieg der Kohlenstoffmonoxidemissionen. Die Oxidation des Kohlenstoffmonoxids zu Kohlenstoffdioxid durch Wasserstoffverbindungen



ist abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese steigt mit der Temperatur und dem Verbrennungsluftverhältnis [20]. Ein geringer Luftüberschuss führt zu einer unzureichenden Vermischung von Luft und Brennstoff, wodurch die vollständige Oxidation zu CO_2 gehemmt wird und somit CO-Emissionen entstehen. Mit steigender Luftzahl verringert sich infolge des größeren Volumenstroms die Aufenthaltszeit des Brenngases in der Brennkammer und begünstigt dadurch höhere CO-Emissionen. Durch den vergrößerten Inertgasvolumenstrom verringert sich zudem die Verbrennungstemperatur, was erhöhte CO-Emissionen zusätzlich begünstigt, da die zur Oxidation notwendige Aktivierungsenergie nicht bereitgestellt wird. Der optimale Luftüberschuss zur Vermeidung von Kohlenstoffmonoxid ist anlagenabhängig. Bei der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anlage liegt die Luftzahl je nach Lastanforderung zwischen 1,9 (100 % Lastanforderung) und 3,5 (50 % Lastanforderung).

Um die Oxidation des Kohlenstoffmonoxids sicherzustellen, muss eine Verweilzeit von 1 s bei einer Temperatur von 500 °C bis 700 °C erreicht werden [27]. Bei Überschreiten einer Verbrennungstemperatur von etwa 750 °C fallen die Kohlenstoffmonoxidemissionen signifikant ab [22].

2.3.2 Feinstaub

Als Feinstaub werden Schwebstoffe bezeichnet, die einen aerodynamischen Durchmesser von weniger als 10 μm aufweisen [28]. Feinstaubpartikel werden nicht aufgrund ihres realen Durchmessers, sondern aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften klassiert. Der aerodynamische Durchmesser geht von einem ideal kugelförmigen Partikel mit einer Einheitsdichte von 1 g/cm^3 aus, das die gleiche Sinkgeschwindigkeit aufweist wie das zu klassierende reale Partikel. Der Stokesche Durchmesser wird ebenfalls zur Einordnung der Partikelgröße genutzt.