

Filtrationstechnische Herausforderungen bei der energetischen Verwertung von Biomasse

P. Lohse*

Die energetische Verwertung von biogenen Brennstoffen stellt mindestens drei Herausforderungen an die Entstaubungstechnologie dar. Die erzeugten Partikel befinden sich vornehmlich im Submikronbereich mit der höchsten Konzentration im Abscheideminimum um 0,2 – 0,3 µm. Die Bildung der Submikronpartikel im Rauchgas ist in der Literatur hinlänglich beschrieben /1, 2/ und kann thermodynamisch hergeleitet werden.

Bei der Verbrennung entstehen Substanzen, die u. U. auch Hochleistungspolymere oder Fiberglas chemisch angreifen können. Außerdem werden gelegentlich starke Schwankungen in der Konzentration saurer Rauchgaskomponenten (SO₂, HCl etc.) beobachtet, die mit Hilfe der chemischen Zusammensetzung der biogenen Brennstoffe erklärt werden können. Durch die Hygroskopizität des Staubes kann der Filterkuchen versintern bzw. klebrig werden. Auf der Basis dieser Rauchgas- und Staubeigenschaften sowie der sonstigen Betriebsbedingungen erfolgt die Filtermedienauswahl.

Partikelbildung

Untersuchungen an unterschiedlichen biogenen Brennstoffen zeigen wiederholt eine bimodale Verteilung der Partikelgröße im Rauchgas /1, 2/ (Abb. 1). Entscheidend für die Effizienz im filternden Abscheider ist die Konzentration von Partikeln im Submikronbereich. Vor allem Partikel zwischen 0,2 und 0,3 µm befinden sich im Minimum der Abscheideleistung bezüglich der Diffusions- und Trägheitsabscheidemechanismen. Hier liegt ausgerechnet auch das Konzentrationsmaximum im Rauchgas von biogenen Brennstoffen.

Partikel, die bei Temperaturen um 900 °C dem Rauchgasstrom entnommen werden, bestehen im wesentlichen aus Kaliumsulfat (K₂SO₄). Bei Temperaturen um 500 °C ist Kaliumchlorid (KCl) nachweisbar /1/. Diese Abfolge in der Partikelbildung ist anhand der Bildungsenthalpien und Schmelzpunkte (Tab. 1) thermodynamisch nachvollziehbar. Kaliumsulfat ist thermodynamisch stabiler als Kaliumchlorid, d. h., dass bei der Bildung mehr Energie frei wird. Daher ist diese Reaktion bevorzugt. Beim Abkühlen des Rauchgases kondensiert K₂SO₄ vor KCl und bildet den Nukleus der Submikronpartikel (fine particle mode) im Rauchgas. Die Anzahl dieser Partikel wird durch die Kalium- und Chloridkonzentration im Brennstoff beeinflusst /3, 4/. Ein nachträgliches

Dipl.-Biol. Peter Lohse
Heimbach Filtration GmbH
An Gut Nazareth 73, D-52353 Düren
Tel.: +49 (0) 2421 / 802 356
Fax: +49 (0) 2421 / 802 709
peter.lohse@heimbach.com
www.heimbach.com

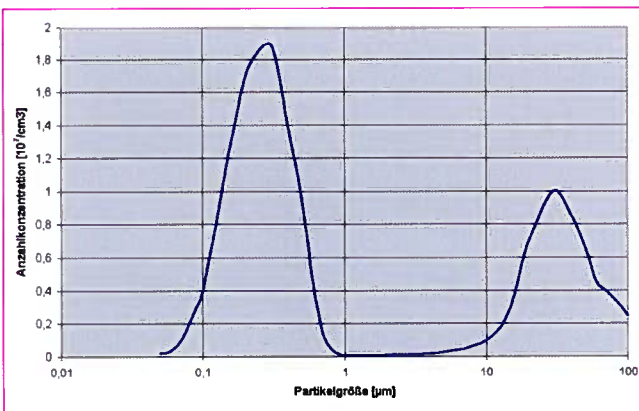


Abb. 1: Bimodale Verteilung der Partikel im Rauchgas

Auswaschen von Kalium und Chlorid zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften wird bei Stroh erfolgreich praktiziert. Allerdings spielt Kalium eine so zentrale Rolle bei der Bildung von Biomasse (Osmotikum, Enzymaktivierung in der Photosynthese, Holzbildung etc.), dass auf ein Einbringen nicht verzichtet werden kann.

Großpartikel bestehen vornehmlich aus Silikaten, Agglomeraten der Submikronpartikel sowie aus Rückständen der unvollständigen Verbrennung /1, 2/. Sie spielen filtrationstechnisch eine wichtige Rolle bei der Bildung des Filterkuchens und tragen zur Verbesserung der Abscheideleistung bei.

Variierende saure Rauchgaskomponenten

Neben den Hauptkomponenten der Biomasse Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind eine Reihe anderer Substanzen vorhanden (Tab. 2), die bei der Verbrennung u. a. saure Rauchgaskomponenten bilden können. Ein Vergleich von halmgut- und holzartigen als auch von holzartigen Brennstoffen untereinander zeigt, dass die Stoffmengen im Brennstoff über mehrere Größenordnungen hinweg variieren können (Tab. 3, Abb. 2). Das bedeutet, dass bei Brennstoffsubstitution die Konzentration der sauren Rauchgaskomponenten stark schwanken kann. Da biogene Brennstoffe häufig in zerkleinerter Form angeliefert werden, ist eine genaue Zuordnung zur pflanzlichen Quelle (Spezies,

Tab. 1: Thermodynamische Daten

| Substanz | Bildungsenthalpie [kJ/mol] | Schmelzpunkt [°C] |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------|
| K ₂ SO ₄ | -1.434 | 1074 |
| KCl | -436 | 770 |

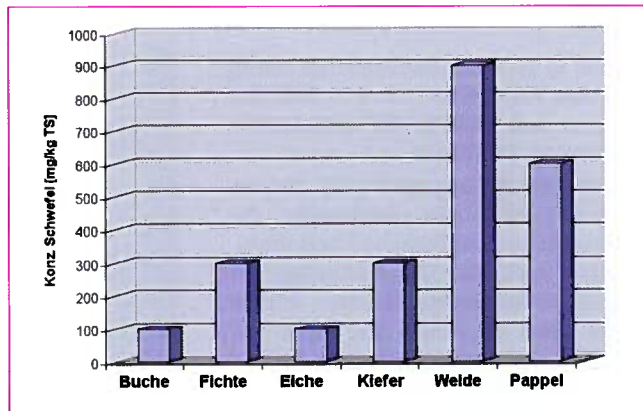


Abb. 2: Schwefelgehalt verschiedener Holzarten (aus Vetter, J. ITADA Projekt 10. Alternative Kulturen, nachwachsende Rohstoffe)

Tab. 3: Konzentration einzelner Hauptelemente im Brennstoff
(aus Hartmann et al. Naturbelassene biogene Festbrennstoffe)

| Brennstoff | N [%] | K [%] | Cl [mg/kg] | S [mg/kg] |
|----------------|-------|-------|------------|-----------|
| Pappelholz | 0,44 | 0,036 | 31 | 323 |
| Weidenholz | 0,52 | 0,026 | 36 | 439 |
| Strauchschnitt | 1,02 | 0,055 | 511 | 1.051 |
| Getreidestroh | 0,47 | 1,26 | 2.503 | 1.370 |
| Futterheu | 0,89 | 1,99 | 5.549 | 1.433 |



Abb. 3: Stark hygroskopischer Filterkuchen, Bildung von Wassertropfen auf der Anströmseite

Pflanzenteil, Wachstumsphase, Wachstumsort, Bodenverhältnisse etc.) kaum möglich. Anlagenbetreiber und Filterlieferanten sollten bei der Betrachtung von Konzentrationsschwankungen, die einen unmittelbaren Einfluss sowohl auf die Emissionen als auch auf die Standzeit der Filtermedien haben, die Bedeutung des Brennstoffes nicht unterschätzen.

Die Säurebildung ist außerdem noch abhängig von anderen möglichen Reaktionspartnern im Rauchgas. Die Konzentrationsverhältnisse von Kalium, Schwefel und Chlor sind dabei entscheidend [2]. Ist ausreichend Kalium vorhanden, reagieren zunächst SO_4^{2-} und Cl unter Bildung der Kaliumsalze. Bei Kaliumunterschuss bilden sich außerdem die entsprechenden Säuren. Dabei können drei allgemeine Zustände beschrieben werden:

- $[\text{K}]/[\text{Cl}] + 2[\text{S}] \geq 1 \Rightarrow$ hauptsächlich Bildung der Kaliumsalze
- $[\text{K}]/[\text{Cl}] + 2[\text{S}] < 1 \Rightarrow$ ebenfalls Bildung von H_2SO_4 und HCl
- $[\text{K}] = 2[\text{S}] \Rightarrow$ Bildung von HCl

Fall c) ist dabei ein Sonderfall von b) bei dem das Kalium mit dem Sulfation reagiert und Chlorid als nächststabile Verbindung HCl bildet.

Die Säurebildung wird nicht nur unmittelbar über die Stoffmenge der Anionenbildner im Brennstoff beeinflusst, sondern auch über die Stoffmenge des Hauptreaktionspartners Kalium. Kalium dient dabei als Senke für Sulfat und Chlorid. In Abwesenheit von Kalium reagieren Sulfat und Chlorid mit Wasserstoff zu den entsprechenden, thermodynamisch stabilen, Säuren.

Beispielhaft ist die Substitution von Buche durch Weide nachfolgend dargestellt. Dabei wird sehr viel mehr Schwefel über den Brennstoff eingetragen. Da die Kaliumgehalte etwa gleich sind, besteht relativer Kaliummangel, wodurch eine Säurebildung ermöglicht wird (prozentuale Angaben aus der Literatur in mol/Mg Trockensubstanz umgerechnet):

Buche: $[\text{K}] = 10,2$; $[\text{S}] = 3,1$ und $[\text{Cl}] = 0,8$, aus $[\text{K}]/[\text{Cl}] + 2[\text{S}]$ ergibt sich ein Wert von 1,5. Kalium ist im Überschuss vorhanden und im wesentlichen bilden sich Kaliumsalze.

Weide: $[\text{K}] = 10,2$; $[\text{S}] = 27,9$ und $[\text{Cl}] = 0,8$, hier ergibt sich ein Wert von 0,2. Neben der Bildung von Kaliumsalzen

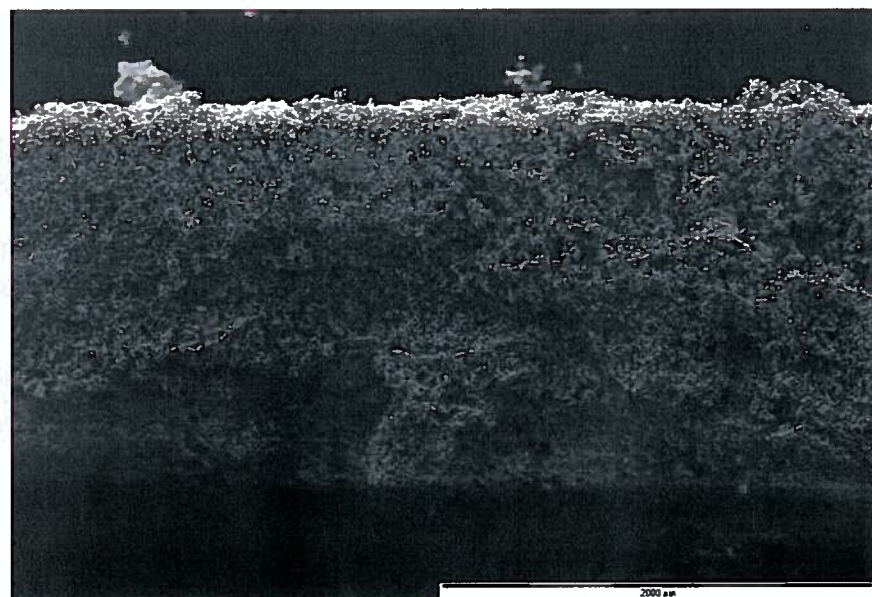


Abb. 4: Querschnitt versinterter Filterkuchen

Tab. 2: Elementaranalyse Holz (Fichte)
(aus Hartmann et al. Naturbelassene biogene Festbrennstoffe)

| Element | Massenanteil [mg/kg TS] |
|-------------|-------------------------|
| Stickstoff | 1.600 |
| Schwefel | 159 |
| Chlor | 49 |
| Phosphor | 110 |
| Kalium | 750 |
| Calcium | 1.740 |
| Magnesium | 240 |
| Arsen | 0,05 |
| Cadmium | 0,13 |
| Kobalt | 0,28 |
| Chrom | 2,6 |
| Kupfer | 1,7 |
| Quecksilber | 0,02 |
| Mangan | 216 |
| Molybdän | 0,10 |
| Nickel | 2,5 |
| Blei | 0,36 |
| Zink | 20,7 |

findet auch Säurebildung statt. Die Kaliummenge, die für die o. g. Reaktionen zur Verfügung steht, hängt wiederum sowohl von der eingebrachten Kaliummenge im Brennstoff als auch von anderen Reaktionspartnern, vornehmlich Silikaten, ab [5]. Die oben beschriebene Folge einer Substitution stellt natürlich eine Vereinfachung dar. Weiter verkompliziert wird die Berechnung bei Mischbrennstoffen aus Holz- und halmgutartigen Brennstoffen.

Hygroskopizität

Salze, die bei der Verbrennung von Biomasse entstehen, können sehr hygroskopisch sein. Dazu gehören Calcium-, Magnesium- und Zinkchlorid, Kaliumcarbonat und Kaliumphosphat. Die Wasseraufnahme kann so stark sein, dass ein Salz im eigenen Kristallwasser aufgelöst wird (Deliqueszenz). Bei normaler Raumfeuchte kann sich auf dem Filterkuchen flüssiges Wasser bilden (Abb. 3). Dabei verschmiert der Filterkuchen

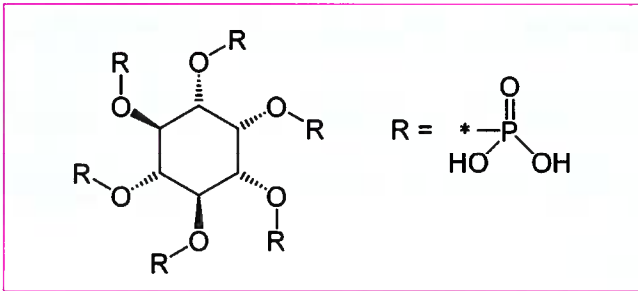


Abb. 5: Strukturformel der Phytinsäure

und kann nicht mehr durch die eingebaute Abreinigungsmimik entfernt werden.

Eine weitere mögliche Folge der Hygroskopizität von Salzen ist die Versinterung des Filterkuchens. Dabei können sich komplexe mehrlagige Schichten bilden (Abb. 4), die ebenfalls nur schwer abreinigbar sind. Mittels EDX und Pulverdiffraktometrie wurden Alkali(hydrogen)sulfat und -phosphat nachgewiesen. Schwefel liegt in Proteinen, Sulfolipiden und Glutathion und Phosphor in Proteinen, der DNA sowie in Speichersubstanzen wie Phytinsäure (Abb. 5) organisch gebunden vor.

Multifaktorielle Filtermedienauswahl

Aufgrund der oben beschriebenen Einflußgrößen ist die Auswahl eines Filtermediums zur Staubabscheidung von Rauchgasen aus biogenen Brennstoffen nicht trivial. Es stehen mehrere Hochtemperaturpolymere sowie Fiberglas als Basiswerkstoffe für ein Filtermedium zur Verfügung. Hinzu kommen weitere Substanzen für Imprägnierungen und Oberflächenbehandlungen.

Für die Staubabscheidung erfolgt die Medienauswahl auf der Basis mehrerer interdependenter Kriterien. Dazu gehören Temperatur, Filterflächenbelastung, Rauchgaszusammensetzung, Korngrößenverteilung und Agglomerationsneigung des Flugstaubes etc.

Da der filternde Abscheider Teil eines Rauchgasreinigungssystems ist, sind auch die anderen vor- und nachgelagerten Komponenten bedeutsam für die Festlegung des Filtermaterials.

Beispielhaft hierfür ist die Filtermedienauswahl bei einer Altholzverbrennung der Klassen A1 – A4. Dem filternden Abscheider vorgeschaltet waren Sprühtrockner und SNCR (selektiver nicht-katalytischer Reaktor). Mit einem Polyimid/Polytetrafluorethylen-Mischfilz mit PTFE Beschichtung wurde eine Staubemission $< 1 \text{ mg/m}^3$ über einen Zeitraum von 24 Monaten eingehalten (Abb. 6).

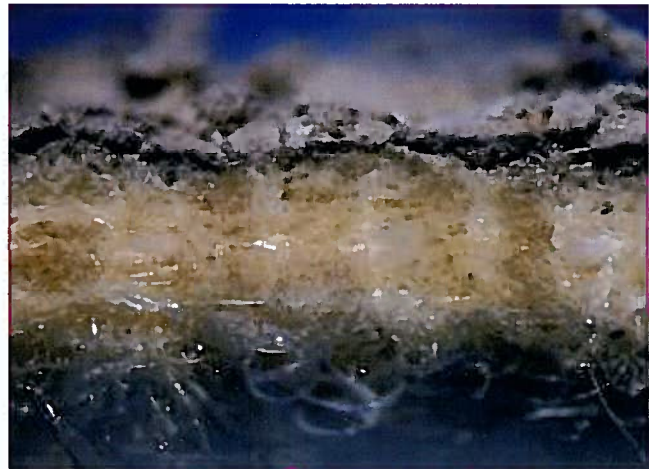


Abb. 6: Filtermedienquerschnitt mit Staubabscheidung auf der Oberfläche und partikelfreie Tiefenfasern

Zusammenfassung

Die Auswahl eines Filtermediums für den Einsatz im filternden Abscheider in der Biomasseverbrennung ist nicht trivial, auch wenn seit prähistorischer Zeit Biomasse verbrannt wird. Im Falle von Partikelemissionen, Versinterung oder Verklebung des Filterkuchens sowie erhöhten Konzentrationen an sauren Rauchgasbestandteilen bietet sich eine Brennstoffanalyse im Rahmen der Ursachenforschung an, da der Gehalt der Säure- und Salzbildner um Größenordnungen variieren kann.

Literatur

- /1/ Christensen, K. A. et al. The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers. *J. Aerosol Sci.* 29 (4), S. 421 – 444, 1998
- /2/ Jiménez, S., Ballester, J. Influence of operating conditions and the role of sulphur in the formation of aerosols from biomass combustion. *Combustion and Flame*, 140, S. 346 – 358, 2005
- /3/ Jokiniemi, J. et al. Modelling and experimental results on aerosol formation, deposition and emissions in fluidized bed combustion of biomass. *Aerosols from Biomass Combustion*. Thomas Nussbaumer (Herausg.), S. 31 – 39, 2001
- /4/ Obernberger, I. et al. Characterisation and formation of aerosols and fly-ashes from fixed-bed biomass combustion. *Aerosols from Biomass Combustion*. Thomas Nussbaumer (Herausg.), S. 69 – 74, 2001
- /5/ Valmari, T. Potassium behaviour during combustion of wood in circulating power plants. Dissertation. Helsinki. 2000