ENET 97/19700-B

Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe

H. Kaufmann, Th. Nussbaumer

Zusammenfassung *Halmgüter weisen erhöhte Chlorgehalte auf, die bei der Verbrennung zur Bildung unerwünschter Emissionen und Ablagerungen führen. Im Beitrag werden Untersuchungsresultate über das Verhalten des Chlors bei der Verbrennung biogener Brennstoffe vorgestellt. Es wird gezeigt, daß das in Halmgütern als KCl gebundene Chlor in der Feuerungsanlage auch in dieser Form verflüchtigt wird. Im Kesselbereich kondensiert der größte Teil und führt zu submikronen Feststoffemissionen im Abgas. Vor allem durch Thermophorese werden zudem Ablagerungen im Kessel gebildet. In geringeren Mengen wird durch Abspaltung HCl freigesetzt. Über die Reaktion von HCl zu Cl_2 im Feuerraum können potentiell auch chlorierte Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Die Messungen zeigen jedoch, daß chlorierte Kohlenwasserstoffe nur in geringen Konzentrationen emittiert werden und bei Halmgütern trotz höherem Chlorgehalt als bei Holz keine erhöhten Dioxinemissionen auftreten.*

Formation and behaviour of chlorine compounds during biomass combustion

Abstract *The combustion of herbaceous biomass leads to significant emissions of chlorine compounds and to depositions in the boiler due to the chlorine content in the fuel. In the present work, the formation and behaviour of chlorine compounds during combustion has been investigated. It is shown that chlorine, bound as KCl in the biomass, is released as KCl vapour at temperatures above 750 °C. In the boiler section, KCl condensates which leads to emissions of aerosols in the flue gas. Furthermore, deposit formation in the boiler occurs which is mainly attributed to thermophoresis. Beside KCl, HCl is formed in lower concentrations. At high temperatures in the furnace, HCl can form Cl_2 which can lead to the formation of chlorinated hydrocarbons. However, only low concentrations of chlorinated hydrocarbons are found in the flue gas at good combustion conditions. The combustion of herbaceous biomass leads to comparable low PCDD/F emissions as wood although it has a far higher chlorine content.*

1 Einleitung

In zahlreichen Ländern werden Einsatzmöglichkeiten von biogenen Brennstoffen aus der Landwirtschaft zur Substitution fossiler Brennstoffe geprüft. Für die energetische Nutzung kommen einerseits rein biogen befeuerte Anlagen mit einer thermischen Leistung bis ca. 10 MW in Frage. Andererseits können biogene Brennstoffe auch in Kohlekraftwerken zugefeuert werden. Beide Verfahren bieten eine effiziente Möglichkeit zur Verminderung der CO_2-Emissionen im Energiesektor.

Bei der thermischen Verwertung von Halmgütern wie Chinaschilf, Stroh oder Gras führen der erhöhte Gehalt an Asche, Stickstoff und Chlor sowie die tiefe Ascheschmelztemperatur im Vergleich zu Holz zu erhöhten Emissionen und zusätzlichem Betriebsaufwand [1]. Chlor führt zusätzlich zu verstärkter Korrosion. Die kondensierenden Dämpfe und in der Folge die Ablagerungen führen zu einem wesentlich höheren Aufwand für die Kesselreinigung sowie der Notwendigkeit einer Feinstaubabscheidung.

Im Rahmen eines Forschungsprojekts des Bundesamts für Energie wurde an der ETH Zürich das Verhalten der Chlorverbindungen bei der Verbrennung verschiedener Halmgut-Brennstoffe untersucht [2]. Ziel des vorliegenden Beitrags ist die Identifikation der Chlorverbindungen und deren Bildungsmechanismen sowie die Ableitung von Maßnahmen zur Vermeidung der durch Chlor verursachten Emissions- und Betriebsprobleme. Im weiteren wird das Abscheideverhalten der chloridhaltigen Feststoffverbindungen in einem Gewebefilter aufgezeigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Verwertung von Pflanzen geprüft, die aus extensivem Anbau stammen, sog. „Energiegras" (extensiv angebaute, typische Wiesengrasmischung), Futtergras, Timotei, Rietgras, Chinaschilf (*Miscanthus*), Weizenstroh und Hanf. Bei intensivem Anbau können höhere Mineralstoffgehalte auftreten. Im weiteren wurde naturbelassenes Holz als chlorarmer Vergleichsbrennstoff untersucht. Die **Tabelle 1** zeigt die Zusammensetzung der Brennstoffe.

2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden auf einer 450-kW-Vorschubrostfeuerung und ergänzend auf einer 100-kW-Unterschubfeuerung durchgeführt. Die Feuerungen entsprechen dem aktuellen Stand der Technik für Holzbrennstoffe. Für die Versuche mit Halmgütern wurden Zusatzeinrichtungen zur Vermeidung von Ablagerungen und Flugasche installiert.

Zur Untersuchung des Abscheideverhaltens in einem Gewebefilter wurde aus der Rostfeuerung ein Abgasteilstrom von maximal 110 m³/h entnommen und auf zwei parallel betriebene Gewebefilter geleitet (**Bild 1**). Die Filteroberfläche von zweimal 0,31 m² wurde mit einer Filterflächenbelastung von maximal 3 m/min durchströmt. Neben Polyethylen-Geweben wurden ein Teflon-Gewebe (PTFE) und ein Keramik-Gewebe (NEXTEL, 3M) getestet. Die Filtergewebe wurden mittels Druckstoßabreinigung mit Preßluft gereinigt und die Abreinigung mittels Differenzdruck oder Zeitintervall gesteuert.

Wegen der starken Ablagerungsbildung wurde der Kessel der Vorschubrostfeuerung mit einer Druckstoßabreinigung mit Pressluft für fünf Rauchrohre ausgerüstet (**Bild 2**). Drei Rauchrohre wurden in Richtung der Abgasströmung gereinigt, zwei entgegen der Strömung.

3 Emissions- und Rückstandsanalyse

Die gasförmigen und festen Chlorverbindungen im Abgas (HCl, organische Chlorverbindungen und Flugasche) wurden mit verschiedenen Analyseverfahren untersucht [2]. HCl, H_2O, SO_2, CO und CO_2 wurden mittels Fourier-Transformations-In-

Dr. sc. techn. *Hanspeter Kaufmann*; PD Dr. sc. techn. *Thomas Nussbaumer*, Institut für Energietechnik, ETH Zürich und Verenum, Zürich.

Tabelle 1 | **Zusammensetzung der Brennstoffe in Gew.-% TS und Referenz-Nr. für die Identifikation in Bild 5 (TS: Trockensubstanz, n.b.: nicht bestimmt).**

Brennstoff Nr.	Holz 1	Miscanthus 2	Rietgras 3	Hanf 4	Weizenstroh 5	Energiegras 6	Futtergras 6	Timotei 8
H_2O	23,61	8,11	10,98	6,38	8,93	10,62	10,25	5,93
Asche	0,83	3,09	5,56	5,01	5	6,9	9,01	6,19
Ca	0,26	0,21	0,72	0,71	0,28	0,39	0,63	0,34
K	0,12	0,31	0,58	0,6	1,36	1,54	2,26	1,67
Mg	0,054	0,078	0,16	0,095	0,083	0,156	0,159	0,092
Na	0,002	0,012	0,02	0,464	0,019	0,037	0,025	0,013
P	0,01	0,03	0,2	0,06	0,1	0,2	0,26	0,18
Cl	0,002	0,029	0,104	0,069	0,223	0,348	0,982	0,447
S	0,019	0,057	0,177	0,061	0,083	0,095	0,178	0,105
Fe	0,01	0,027	0,033	0,045	0,019	0,076	0,113	0,024
N	0,26	0,39	1,79	0,46	0,53	0,82	1,43	0,88
C	46	47,3	n.b.	n.b.	43,5	43,4	45	n.b.
H	5,5	5,8	n.b.	n.b.	5,2	6,2	6,3	n.b.

frarot-Spektroskopie (*FTIR*) mit einem Galaxy 7000 von Mattheson Instruments bestimmt. Wasser und Schwefeldioxid interessierten dabei wegen möglicher Querempfindlichkeit zur HCl-Messung, während Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zur Beurteilung des Verbrennungsprozesses dienen. Die chlorierten und unchlorierten organischen Chlorverbindungen wurden durch diskontinuierliche Probenahme mit 0,2 n Natronlauge und in Serie geschaltet durch Adsorbtion auf TENAX beprobt und mittels GC/MS bestimmt. Die Flugasche wurde mit Quarzglas-Filtern beprobt und gravimetrisch bestimmt (**Bild 3**). Die chemische Zusammensetzung wurde anhand von Flugascheproben aus dem Gewebefilter mittels Elementaranalyse untersucht. Mittels Röntgendiffraktionsanalyse wurden kristalline Verbindungen bestimmt. Zur morphologischen Charakterisierung wurde die Flugasche im heißen Abgas (150 °C) mit 25-mm-Polycarbonat-Planfilter mit einer Porengröße von 25 nm (Nuclepore) beprobt und mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Ablagerungen im Kesselbereich und Rostasche wurden mittels Elementar- und Röntgendiffraktionsanalyse untersucht. Im weiteren wurde das Ablagerungswachstum anhand der im Kessel gebildeten Ablagerungsmenge bestimmt. Ablagerungsproben aus den Rauchrohren dienten der Beurteilung der morphologischen Charakteristik [2].

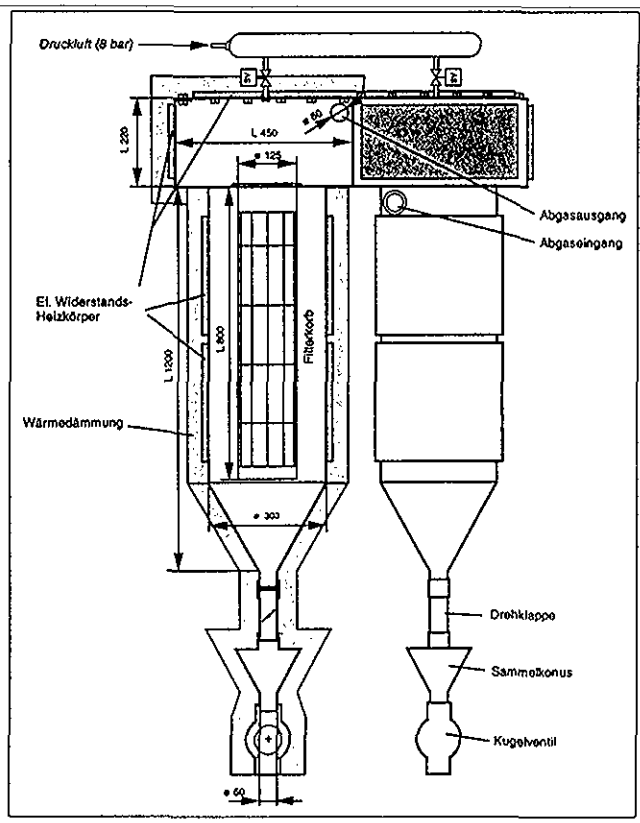

Bild 1 | **Gewebefilter (zweihäusig) mit Druckstoßabreinigung. Links: Schnitt, rechts: Außenansicht ohne Wärmedämmung.**

4 Mechanismen der Chlorverflüchtigung

Chlor wird vorwiegend als KCl über den Stoffwechsel mit der Umgebung in die Pflanze eingeführt. Da Kalium vor allem für den Stofftransport durch die Zellwände und als Katalysator für den Kohlenhydrat-Stoffwechsel benötigt wird, konzentriert es sich im Nährstoffleitsystem und an Wachstumsorten. Im Gegensatz zu Kunststoffen ist das Chlor in Pflanzen also nicht in die organische Struktur eingebunden, sondern liegt in Wasser gelöst vor. Chlor in Form von KCl ist weniger flüchtig als organisch gebundenes Chlor, welches bereits ab 200 °C als HCl abgespaltet wird. KCl schmilzt ab 750 °C und entweicht als anorganischer Dampf. Es ist damit leichter flüchtig als Calcium-Oxide und -Hydroxide, die erst über 1100 °C flüchtig sind. Bei üblichen Verbrennungstemperaturen von 1000 °C bis 1200 °C sind die Chloremissionen und -rückstände auf das KCl in der Biomasse zurückzuführen.

4.1 Bildung von gasförmigen Chlorverbindungen

Dayton [3] hat bei Laborversuchen mit Switchgrass während der Aufheizphase (200 °C bis 400 °C) eine geringe HCl-Bildungsrate beobachtet. Die nachfolgende Ausbrandphase setzt keine wesentlichen HCl-Mengen mehr frei. HCl scheint demnach aus dem verdampfenden Zellsubstrat der Biomasse zu entweichen. *Someshwar* [4] vermutet, daß HCl bei der Verbrennung von Black Liquor (Chlorgehalt < 1 Gew.-%) durch die Umwandlung von Kaliumchlorid zu Kaliumsulfat nach Gl. (1) entsteht.

$$2KCl + SO_2 + H_2O + 0{,}5\ O_2 <-> K_2SO_4 + 2HCl \qquad (1)$$

Die HCl-Bildung bei der analogen Umwandlung zwischen Natriumchlorid und Natriumsulfat, dem Hargreaves-Prozeß, wurde bereits von *Warnqvist; et al.* [5; 6] und *Boonsongsup; et al.* [7] festgestellt und untersucht. Die Sulfatbildung wird allerdings erst unterhalb von 800 °C favorisiert. Für die Verbrennung von Biomasse ist sie insofern relevant, als Chlor in

beiden Brennstoffen als KCl oder NaCl vorkommt. HCl kann auf diese Weise prinzipiell vom Rost bis zum Kessel überall gebildet werden.

Unter den gegebenen Randbedingungen (T_{Abgas} < 1000 °C, reduzierende Atmosphäre) ist KCl reaktionsträge. Das Gleichgewicht der beschriebenen Mechanismen liegt bei den Edukten und die tiefe Gastemperatur (< 800 °C) führt zu geringen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Bildungsrate ist deshalb im Vergleich zur Kunststoffverbrennung sehr klein, was durch die gefundenen Emissionsgehalte bestätigt wird.

In Gegenwart von Sauerstoff reagiert HCl bei Temperaturen über 1000 °C und durch Katalyse mit Kupfer zu elementarem Cl_2 (Deacon-Prozeß, Gl. (2)).

$$2\,HCl + 0{,}5\,O_2 \xleftrightarrow{Kat} Cl_2 + H_2O \qquad (2)$$

ΔG = 29,5 kJ/mol
(1027 °C, 1 bar)

Die geringen Mengen Cl_2, welche durch diesen endothermen Prozeß bei tieferen Temperaturen entstehen, reichen aus, um die Bildung weiterer unerwünschter Chlorverbindungen im typischen Maß zu verursachen. Im Vordergrund steht dabei die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, deren höchste Bildungsrate bei ca. 400 °C liegt [8 bis 12]. Diese Erkenntnis basiert hauptsächlich auf Untersuchungen von Dioxinen, welche bei Anwesenheit von Kohlenstoff, Chlor (Cl_2) und Kupfer ($CuCl_2$) im Temperaturbereich zwischen ungefähr 180 °C und 450 °C erfolgt. Dioxinmessungen bei der Biomasseverbrennung haben ergeben, daß selbst Halmgüter mit hohem Chlorgehalt ähnlich geringe Dioxinemissionen (zwischen 0,1 ng TE/m³ und 0,17 ng TE/m³ bei 11 Vol.-% O_2 [2; 13 bis 15] verursachen wie naturbelassenes Holz (typischerweise um 0,1 ng TE/m³ [16]).

4.2 Bildung von festen Chlorverbindungen

Feste Chlorverbindungen treten vor allem in der Flugasche und den Wandablagerungen auf. Frühere Untersuchungen zeigen, daß die Mechanismen der Flugaschebildung bei der Kohle- oder Kehrichtverbrennung auch für die Biomasseverbrennung gelten [17 bis 19] und daß die Flugasche aus den mineralischen Anteilen nach den folgenden drei Mechanismen entstehen [21]:

- Verdampfung,
- chemische Abspaltung,
- konvektive Abspaltung.

Ablagerungen auf den Wänden entstehen durch Kräfte, die Moleküle und Partikel in strömenden Medien aus der Hauptströmungsrichtung ablenken, d. h. [20]:

- Brownsche Diffusion,
- Thermodiffusion,
- Thermophorese,
- Ablenkung durch elektrostatische Felder,
- Aufprall,
- Ablenkung durch Gravitationsfeld.

Die Wirkung der einzelnen Mechanismen ist von der Partikelgröße und dem Zustand des Fluids abhängig. Die ersten drei Mechanismen werden in der Grenzschicht nahe der Wand durch den gerichteten Impulsaustausch zwischen den Flugaschemolekülen oder -partikeln und den Gasmolekülen bewirkt. Im Fall der Brownschen Diffusion führt ein Konzentrationsgradient und im Fall von Thermodiffusion und Thermophorese ein Temperaturgradient zur Kraft in Richtung Wand.

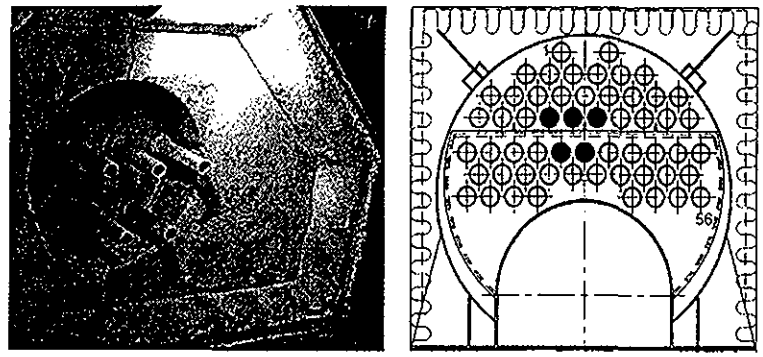

Bild 2 Druckstoßabreinigung des Kessels in der Vorschubrostfeuerung mit Druckluftdüsen in der Servicetüre auf der Stirnseite des Kessels (links) und Ansicht der für die Druckstoßabreinigung ausgewählten Rauchrohre (schwarz) mit Numerierung von oben links (Nr. 1) nach unten rechts (Nr. 56).

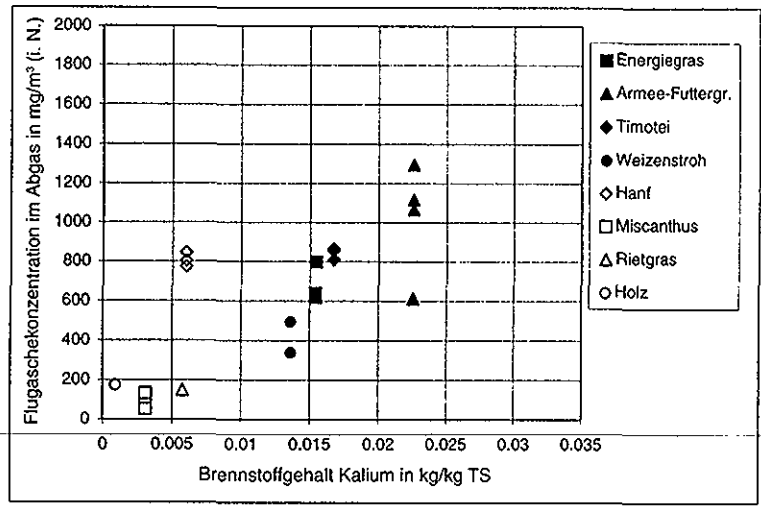

Bild 3 Flugaschegehalte im Abgas für verschiedene Brennstoffe in Abhängigkeit des Kaliumgehalts im Brennstoff.

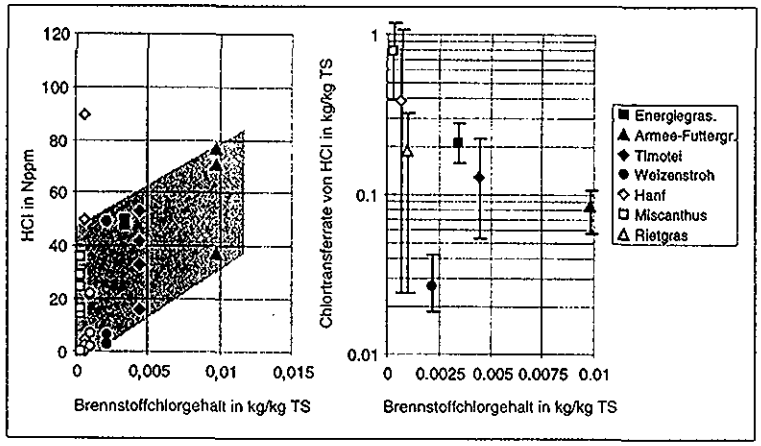

Bild 4 HCl-Gehalte im Abgas.

Bei der Thermodiffusion sind die schweren Moleküle des Flugaschedampfs und bei der Thermophorese Flugaschepartikel im Größenbereich von 1 nm bis 100 nm betroffen. Elektrostatische Felder bewirken eine Ablenkung von geladenen Par-

Tabelle 2 Partikelgrößen der Kesselablagerungen in Abhängigkeit des Luftüberschusses (* auf Partikelgröße bezogen; amorphe Strukturen erreichen Ausdehnungen von 1,5 µm).

Brennstoff	Luftüberschuß in –	Dp_{50} in nm	Typische Gestalt	Farbe
Energiegras	2,2	50–300	kubische Partikel	weiß
	1,7	200–500	kubische Partikel	grau
Holz	1,8	50–300	kubische und amorphe Partikel	dunkelgrau
	1,4	300–500	kubische Partikel	schwarz

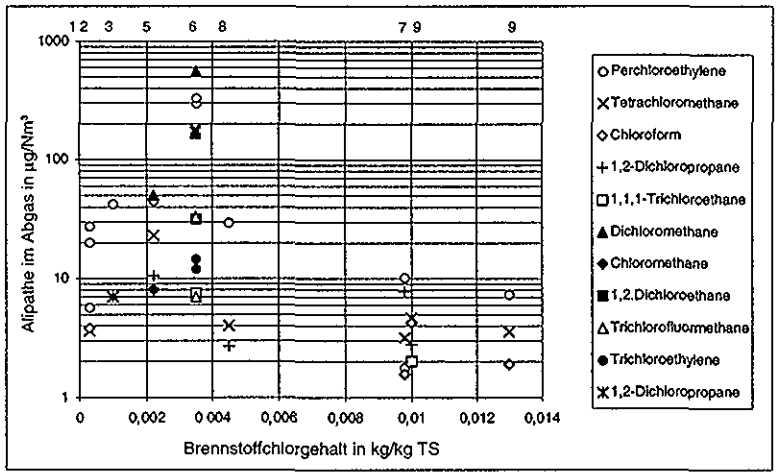

Bild 5 Chlorierte aliphatische Abgaskomponenten von Halmgütern und Holz/PVC-Gemischen.

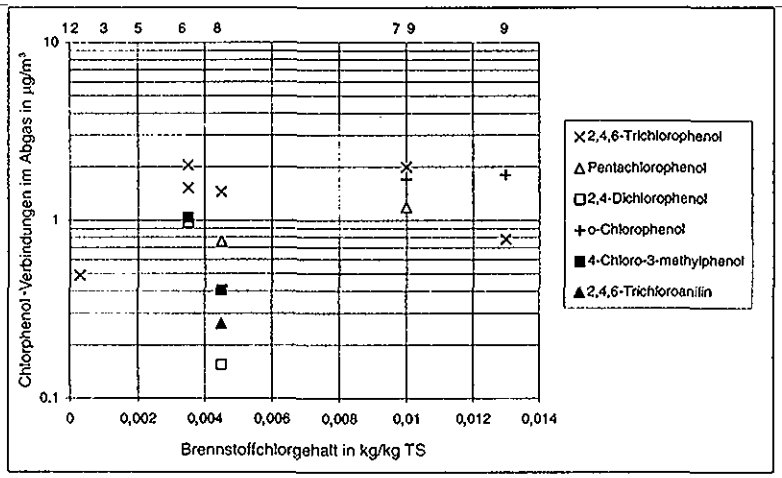

Bild 6 Chlorierte aromatische Abgaskomponenten von Halmgütern und Holz/PVC-Gemischen.

tikeln im Größenbereich von 0,01 µm bis 10 µm. Unter den gegebenen thermo- und fluiddynamischen Verhältnissen in einer Feuerung ist allerdings nicht mit hohen Partikelaufladungen zu rechnen [22]. Der Zusammenstoß mit Hindernissen sowie die Ablenkung im Gravitationsfeld betrifft Partikeln > 1 µm.

5 Detektierte Chlorverbindungen

Die Messungen mit Halmgütern und Holz zeigen, daß die Abgaskonzentrationen der Chlorverbindungen in etwa linear zum Brennstoffchlorgehalt ansteigen. Der Hauptanteil des Brennstoffchlors (ca. 54 %) wird dabei mit der Flugasche emittiert, deren Konzentration zwischen ungefähr 100 mg/m³ (i. N.) bei 11 Vol.-% O_2 für Holz und bis zu 1100 mg/m³ (i. N.) für Futtergras betragen. Rund 70 % der Flugasche sind KCl, der Rest verteilt sich auf K_2SO_4 und kleine Anteile anderer Verbindungen. Geringe Mengen Kohlenstoff erscheinen dabei als Karbonat und nicht in organischer Form. Die Karbonatmenge nimmt mit steigendem Verholzungsgrad der Biomasse zu.

Rund 8 % des Brennstoffchlors bleiben in den Wandablagerungen im Kessel zurück, welche auf die Flugasche zurückgehen. Weitere 8 % des Chlors werden in Ablagerungen auf den Schamottwänden der Verbrennungs- und Reaktionskammern vermutet [2]. Auch die Rostasche enthält mit rund 12 % immer noch einen wichtigen Anteil des ursprünglichen Chlorgehalts. Im weiteren verflüchtigt sich Chlor als HCl mit einer Transferrate von rund 18 %, was zu HCl-Gehalten im Abgas zwischen annähernd 0 mg/m³ (i. N.) für Holz und bis zu 115 mg/m³ (i. N.) für Futtergras führt (**Bild 4**).

Nur eine geringe Menge Chlor entschwindet in organischen Verbindungen. Die Transferrate ist < 0,03 %, wobei nur rund 5 % der organischen Verbindungen chloriert sind und einfache Aliphate den Hauptanteil der chlorierten organischen Verbindungen ausmachen (10 bis 50 µg/m³ (i. N.)) (**Bild 5**). Aromatische Chlorverbindungen (0,5 bis 2 µg/m³ (i. N.)) und Dioxine treten in geringen Mengen auf, letztere liegen mit Konzentrationen unter 0,1 ng TE/m³ (i. N.) im Bereich der Dioxinkonzentrationen von Holz (**Bild 6**). Halmgüter mit hohem Aschegehalt emittieren mehr Chlor als solche mit tiefem Aschegehalt.

Die Kesselablagerungen sind Anhäufungen von kubischen Partikeln in der Größenordnung von 100 nm. Die in **Tabelle 2** aufgeführten typischen Durchmesser der Ablagerungen zeigen eine Zunahme der Partikelgröße mit abnehmendem Luftüberschuß. Die Ablagerungsfestigkeit hängt von der Gastemperatur ab. Während Ablagerungen bei Temperaturen über 700 °C zum Sintern und Schmelzen neigen, haben sie unterhalb von 700 °C die Eigenschaften lockerer Pulver. Ungünstigerweise findet dieser Temperaturübergang innerhalb des Kessels statt. Während sich im Eintrittsbereich des Kessels eine erstarrte, glasartige Ablagerung bildet, wird die nachfolgende Kesseloberfläche durch eine locker aufliegende (leicht zu reinigende) Pulverschicht bedeckt (**Bild 7**).

Dank dieser Eigenschaften der Kesselablagerungen konnte mit dem Einsatz einer Druckstoßabreinigung im Kessel die Ablagerungsbildung weitgehend vermieden werden. Für Abreinigungsimpulse über 150 ms und Intervalle unter 2 h konnten sowohl im Gegenstrom als auch im Gleichstrom ausgeblasene Rauchrohre und die Eingangszone nahezu rückstandslos von Ablagerungen befreit werden [2].

6 Filtration und Kesselreinigung

Die Flugaschen von Energiegras, Futtergras, Miscanthus und Hanf konnten bei einer Filterflächenbelastung zwischen 0,5 und 1,2 m/min und einem maximalen Druckabfall von 15 mbar im Gewebefilter problemlos abgereinigt werden, wo-

bei Reingaswerte < 2 mg/m³ (i. N.) bei 11 Vol.-% O_2 Gesamtstaub erzielt wurden. Dieses Ergebnis wird durch die optimale Partikelgröße [23] und den lockeren Partikelzusammenhalt begünstigt. Für einen praktischen Betrieb des Gewebefilters ist zu beachten, daß bei sehr feinem Brennstoff (z. B. Sägemehl oder gemahlenes Gras) und Filtern mit niedriger Hitzebeständigkeit (T < 200 °C) die Gefahr von Filterbrand besteht.

In den vorliegenden Versuchen wurden mit einem Brennstoff Versuche bis zu 120 h durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß der feuchte Filterkuchen vor Betriebsunterbrechungen abgereinigt werden muß, da sonst die Gefahr der Aushärtung besteht.

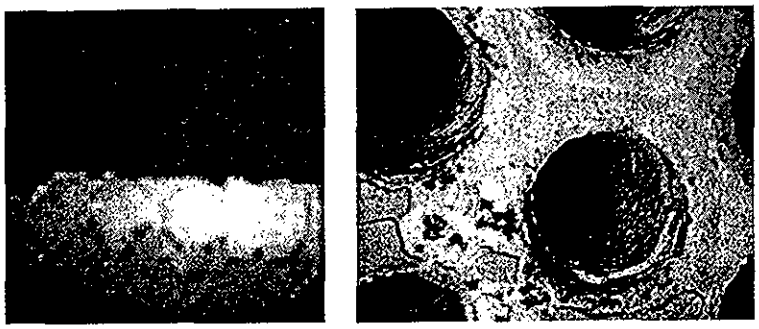

Bild 7 Links: Glasartige Ablagerungen auf der Eintrittskante der Rauchrohre (Kesseleingang). Rechts: Locker aufliegende Ablagerung in der Kesselmitte (Umlenkkammer des Kessels).

7 Bildung der Chlorverbindungen

Die Untersuchungen zeigen, daß die Bildung der Chlorverbindungen im wesentlichen von der anorganischen Chlorbindung im Brennstoff abhängt und die ionische Chlorbindung an Kalium einen wesentlichen Einfluß auf die Entstehung von weiteren Chlorverbindungen hat.

7.1 Chlorverbindungen in Flugasche und Ablagerungen

Bedingt durch die hohe Temperatur in der primären Oxidationszone (Rost) verflüchtigt sich vor allem das mengenmäßig wichtigste KCl mit einer Schmelztemperatur von 750 °C. Auf dem Weg zum Kamin erstarrt KCl in kubischer Kristallform, wenn die Gastemperatur die Kondensationsgrenze zwischen 700 °C und 750 °C unterschreitet. KCl macht deshalb bei Halmgütern den Hauptanteil der Flugasche aus. Die Flugasche bildenden Mineralien werden aufgrund ihrer Größe im Submikronbereich (50 bis 300 nm) vom Abgasstrom mitgerissen. Gleichzeitig erfahren sie aber im Übergangsbereich zwischen Fluid und Wand eine Ablenkung in Richtung Wand, die z. B. in den Rauchrohren zu einer Ablagerung führt. Als Ursache für die Driftbewegung im Randbereich kommt in Feuerungen in Anbetracht der geringen Partikelgröße und des großen Temperaturgradienten in Wandnähe vor allem die Thermodiffusion (Ablagerungen auf Schamottwänden) und die Thermophorese (Ablagerungen auf Kesselwänden) in Betracht [2]. Als weiterer relevanter Ablagerungsmechanismus wird ferner die turbulenzverstärkte Diffusion diskutiert.

7.2 Gasförmige Chlorverbindungen

Die geringe Chlortransferrate von weniger als 20 % für HCl bestätigt die Ergebnisse von *Dayton* et al. [3] und *Someshwar* [4] für Brennstoffe mit fast ausschließlich anorganisch gebundenem Chlor. Die Versuchsreihe gibt keine Antwort darauf, welcher Mechanismus welchen Anteil an der HCl-Bildung hat. Sowohl die Verflüchtigung von spontan gebildetem HCl während der Aufheizphase als auch die HCl-Abspaltung bei der Kaliumsulfatbildung wird als Ursache für die HCl-Bildung erachtet.

Der geringe Gehalt an chlorierten organischen Verbindungen unter den gesamten organischen Verbindungen ist ein Indiz für die marginale Bedeutung der Reaktion zwischen Cl_2 und organischen Verbindungen. Bemerkenswert ist außerdem, daß vor allem aliphatische Verbindungen chloriert, während chlorierte aromatische Verbindungen in deutlich geringeren Mengen nachgewiesen werden. Hauptbildungsort ist der Kesselbereich, in welchem die optimale Bildungstemperatur von 400 °C erreicht wird. Das für die Bildung notwendige Cl_2 entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit über den Deacon-Prozeß aus HCl. Da diese Reaktion erst unterhalb von 1000 °C nennenswerte Cl_2-Mengen liefert, kann die Chlorierung der organischen Verbindungen frühestens im Kessel auftreten.

8 Maßnahmen

Die Versuche mit Halmgütern führten zur Erkenntnis, daß der hohe Gehalt an KCl für den Feuerungsbetrieb problematisch ist. Zur KCl-Verminderung vor der Verbrennung kommen folgende Maßnahmen in Frage:

- Die Ernte von stoffwechselarmen Pflanzenteilen (verholzte Teile ohne Blattmaterial) während wachstumsarmer Jahreszeiten.
- Eine Auslaugung der geschnittenen Biomasse mit ionenarmem Wasser (z. B. Regenwasser), welche den Mineralstoffgehalt signifikant reduziert.
- Eine Extensivierung des Anbaus oder der Ersatz von KCl im Dünger.
- Eine Reduktion der Flugascheemission durch Additivzugabe zum Brennstoff. In Vorversuchen wurde zum Beispiel die Wirksamkeit von Kaliumphosphat (K_3PO_4) nachgewiesen [24].

Im weiteren können die unerwünschten Effekte durch Maßnahmen in der Verbrennungsanlage vermindert werden:

- Absorbtion von HCl auf geeigneten Absorbentien (z. B. Calciumverbindungen) bei Temperaturen über 350 °C. Die Bildung von Cl_2 über den Deacon-Prozeß wird damit verhindert.
- Abbau organischer Verbindungen bei 1000 °C und mindestens 0,5 s Verweilzeit unmittelbar nach dem Feuerraum zur Reduktion unverbrannter Kohlenwasserstoffe sowie HCl-Abspaltung.
- Erzielung eines Partikelgrößenwachstums durch Abgasrezirkulation.

Ist die Flugaschefracht dennoch zu hoch, sind weitere Maßnahmen notwendig. Die tragenden Schamottwände können z. B. durch demontierbare, hitzebeständige Abdeckplatten vor den korrosiv und erosiv wirkenden Ablagerungen geschützt werden. Für die Herstellung dieser Abdeckplatten eignet sich z. B. Rostasche von unbehandeltem Holz [25], die nicht zur Verschlackung neigt. Aufgrund von Erfahrungen aus den USA und Dänemark [17] ist abzuleiten, daß dies auch dann empfehlenswert ist, wenn wassergekühlte Feuerraumwände verwendet werden. Die Kesseloberfläche kann durch periodisches Abreinigen mittels Preßluft sauber gehalten werden. Der Reinigungseffekt erfaßt dabei auch die Anbak-

kungen im Eintrittsbereich der Rauchrohre. Die Flugasche emissionen nach dem Kessel können durch den Einsatz von Gewebefiltern effizient vermindert werden.

9 Schlußfolgerungen

Die Verbrennung von Halmgütern verursacht im Vergleich zu Holz sehr hohe KCl-Frachten (Flugasche) sowie erhöhte HCl-Emissionen. Die Gehalte an chlorierten, organischen Verbindungen und insbesondere an Dioxinen sind dagegen trotz der höheren Chlorgehalte ähnlich tief wie bei der Holzverbrennung. Ursache der Chloremissionen ist die Existenz von KCl im Brennstoff. Bedingt durch seine Flüchtigkeit geht KCl zum größten Teil in das Abgas über. Ein Teil der Flugasche wird durch Thermodiffusion und Thermophorese auf den Feuerungs- und Kesselwänden abgelagert. Reaktionen zwischen KCl und dem umgebenden Medium führen während der Aufheizphase der Feuerung sowie während der Abgasabkühlung zur Bildung von HCl. Dieses bildet über den Deacon-Prozeß Cl_2, welches unterhalb von 400 °C organische Verbindungen im Abgas chlorieren kann. Da die Bildung von HCl unter thermodynamisch ungünstigen Bedingungen abläuft, wird nur ein verhältnismäßig kleiner Anteil von KCl umgewandelt. Dies gilt auch für Cl_2, was durch die relativ geringe Emission an chlorierten organischen Verbindungen bestätigt wird.

Wirksame Maßnahmen zur Verminderung der Chloremission setzen bereits vor der Verbrennung an. Durch selektive Kultivierung und Verwendung der Biomasse kann der KCl-Gehalt im Brennstoff gesenkt werden und damit auch dessen unerwünschte Auswirkungen. Maßnahmen während der Verbrennung umfassen die Flugaschereduktion durch Additivzugabe sowie allenfalls die Abgasrezirkulation. Wird das unvermeidliche HCl entweder bei Temperaturen über 400 bis 450 °C oder bei Temperaturen unter 150 °C (wobei die Temperatur zwischen 450 °C und 150 °C rasch zu durchlaufen ist) abgeschieden, kann die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen vermindert werden.

In den Untersuchungen konnte die Wirksamkeit der Preßluft-Druckstoßabreinigung zur Vermeidung von Kesselablagerungen sowie die Effizienz der Abgasreinigung durch Gewebefilter gezeigt werden. Als weitere Maßnahme werden demontierbare Schutzplatten aus Holzasche vorgeschlagen, welche die korrosiven Ablagerungen von den Schamottwänden wirksam fernhalten und periodisch ersetzt werden können.

Literatur

[1] *Biollaz, S.; Nussbaumer, Th.*: Einsatz von Rostfeuerungen für Holz und Halmgüter. Neue Erkenntnisse zur thermischen Nutzung von Holz. Bundesamt für Energie, Bern 1996.

[2] *Kaufmann, H.*: Chlorine-compounds in emissions and residues from the combustion of herbaceous biomass. PhD Thesis No. 12429, ETH Zürich, Zürich 1997

[3] *Dayton, D. C.; French, R. J.; Milne, T. A.*: Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification. Energy & fuels (1995) Nr. 9.

[4] *Someshwar A. V.*: A study of kraft recovery furnace hydrochloric acid emissions. Tech. bulletin No. 674 (1994). Nat. council of the paper industry for air and steam improvement (CASI), New York.

[5] *Warnquist, B.; Bernhard, R.*: Removal of chloride from recovery systems by reactions with sulfur dioxide. Svensk Papperstid. 78 (1975) Nr. 11, S. 409.

[6] *Henriksson, M.; Warnqvist, B.*: Chlorides in the recovery boiler and a mechanism for chloride removal. Tappi Journal 59 (1976) Nr. 11, S. 89–91.

[7] *Boonsongsup, K.; Iisa, W. J.; Frederick; Hiner,L. A.*: SO_2 capture and HCl release at kraft recovery boiler conditions. Paper at AIChE Annual Meeting, St. Louis (Missouri), 7 bis 12 November 1993.

[8] *Green, A. E. S.; Vitali, J. A.; Miller T. L.*: Chlorobenzene outputs from combustion of chlorinated organic and inorganic compounds. ASME 18 (1994). Combustion modeling, scaling and air toxins.

[9] *Altwicker, E. R.; Milligan, M. S.*: Formation of Dioxins: Competing rates between chemically similar precursors and DeNovo reactions. Chemosphere 27 (1993), S. 301–307.

[10] *Gullett, B. K.; Bruce, K. R.; Beach, L. O.*: Formation of chlorinated organics during solid waste combustion. Waste Management & Research 8 (1990), S. 203–214.

[11] *Vogg, H.; Metzger, M.; Stieglitz, L.*: Recent findings on the formation and decomposition of PCDD/PCDF in municipal solid waste incineration. Waste Management & Research 5 (1987), S. 285–294.

[12] *Vogg, H.; Stieglitz, L.*: Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere 15 (1986), S. 1373.

[13] *Björkman, E.; Strömberg, B.*: Release of chlorine from biomass at pyrolysis and gasification conditions. To be published in: Energy & Fuels.

[14] *Weber, R.*; et al.: Umweltverträglichkeit des Strohheizwerkes Schkölen, Teil Emissionen. Thüringer Landesanstalt für Umwelt, Jena 1996.

[15] *Rigo, H. G.; Chandler, A. J.; Lanier, W. S.*: The relationship between chlorine in waste streams and dioxin emissions from waste combustor stacks. CRTD-Vol 36 (1995), ASME Research Report, New York.

[16] *Hasler, P.; Nussbaumer, T.; Bühler, R.*: Dioxinemissionen von Holzfeuerungen. Schriftenreihe Umwelt Nr. 208. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern 1993.

[17] *Baxter L. L.*: The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers. Vol II. Sandia National Laboratories, Livermore (California) 1996.

[18] *Baxter, L. L.; Mitchell, R. E.; Fletcher T. H.*: Release of inorganic material during coal devolatilization. Combustion and Flame 108 (1997) Nr. 4, S. 494.

[19] *Thomé-Kozmiensky, K. J.*: Thermische Behandlung von Haushaltsabfällen. Technische Universität Berlin 1978.

[20] *Baxter, L. L.; Jenkins, B. M.; Miles, T. R.*: Alkalis in alternative biofuels. FACT 18 (1994). Combustion Modeling, Scaling and Air Toxins, ASME.

[21] *Baxter, L. L.*: Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach. Biomass and Bioenergy 4 (1993) Nr. 2, S. 85–102.

[22] *Dennis, R.*: Handbook on aerosols. TID-26608, Techn. Information Centre, Office of public affairs, U.S. Energy Research and Development Administration 1976.

[23] *Löffler, F.*: Staubabscheiden. Stuttgart: Georg Thieme 1988.

[24] *Ciani, A.*: Staubemissionsverminderung durch Zugabe von Additiven bei der Verbrennung von Strohpellets. ETH Zürich 1995.

[25] *Hannes, K.*: Entwicklungsprogramm Druckkohlenstaubfeuerung. VDI-Bericht 1280. Düsseldorf: VDI-Verlag 1990.