

Teilprojekt III: Verbrennung von Ersatzbrennstoffen

Die installierte Leistung aller Biogasanlagen in Deutschland stieg von 1999 bis 2013 von ca. 100 MW auf über 3.500 MW [1]. Die dabei anfallenden Gärreste werden aktuell überwiegend als Dünger in der Landwirtschaft genutzt. Eine alternative Nutzungsmöglichkeit, insbesondere wenn die Ausbringung von Gärresten auf Ackerflächen nicht möglich ist, kann die energetische Verwertung über die Verbrennung als Ersatzbrennstoff sein.

Im Rahmen von Teilprojekt III soll das Nutzungspotenzial von Gärresten aus der Biogaserzeugung als Ersatzbrennstoff untersucht werden. Dafür wurden Verbrennungsversuche in einer experimentellen Wirbelschichtanlage durchgeführt. Die elektrisch beheizte Wirbelschichtversuchsanlage besitzt einen Brennkammerdurchmesser von 150 mm, einen Freeboarddurchmesser von 200 mm und eine Reaktorhöhe von 3 m. Als Bettmaterial wurde Quarzsand und Kalkstein eingesetzt. Kontinuierlich wurden nach dem Kerzenfilter die Gaskonzentrationen O_2 , CO_2 , CO , SO_2 und NO_x gemessen und nasschemisch die HCl-Konzentrationen am Brennkammerende bestimmt.

Als Brennstoff wurden zwei verschiedene Gärreste verwendet. Dabei handelt es sich um getrocknete Gärreste der Forschungsanlage Unterer Linderhof (UL) der Universität Hohenheim sowie um gepresste Gärreste einer Vergärungsanlage aus Kupferzell (KU). Die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Brennstoffe ist in **Tabelle 1** dargestellt.

Ergebnisse

Einfluss der Temperatur und Luftzahl auf die NO_x -Emissionen

Die Verbrennungsversuche der UL-Gärreste zeigen ein sehr gutes Verbrennungsverhalten. Ab Temperaturen von ca. 750 °C ist eine stabile Verbrennung mit geringen CO-Emissionen möglich. Bei niedrigeren Temperaturen ist kein vollständiger Umsatz mehr gewährleistet. Erkennbar ist dies an steigenden CO-Emissionen und an steigendem Koksgehalt in der Zyklonasche.

Neben CO entstehen bei einer Verbrennung NO_x -Emissionen, die bei Menschen und Tieren zu Schäden an den Atmungsorganen führen

und Mitverursacher des sauren Regens und der Smogbildung in Ballungsräumen sind. Daher sind Emissionsgrenzwerte in den Verordnungen 13. BImSchV und TA Luft geregelt [2, 3]. Bei einer Feuerungsleistung kleiner 50 MW_{th} beträgt der Grenzwert 600 mg/m³_{i.N., 6% O₂} und bei einer Feuerungsleistung größer 50 MW_{th} 250 mg/m³_{i.N., 6% O₂}.

Im Rahmen der Versuche wurde der Einfluss der Luftzahl λ und der Verbrennungstemperatur auf die NO_x -Emissionen untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, herauszufinden, ob die Emissionen die gesetzlichen Grenzwerte überschreiten und ob ein Betrieb ohne Rauchgasreinigung möglich ist.

In **Abbildung 1** sind die NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Luftzahl dargestellt. In diesem Diagramm ist erkennbar, dass die NO_x -Emissionen für die UL-Gärreste mit steigender Luftzahl stark zunehmen. Bei einer Verbrennungstemperatur von z. B. 850 °C steigen die Emissionen von 250 mg_{i.N., 6% O₂} bei einer Luftzahl von 1,1 auf

Tabelle 1: Brennstoffzusammensetzung der verwendeten Gärreste

Gärreste		Unterer Lindenhof	Kupferzell
Beschaffenheit		faserige Konsistenz Schlechte Fließeigenschaften Niedrige Schüttdichte	harte Extrudate Gute Fließeigenschaften Hohe Schüttdichte
Feuchte	Ma.-% _{roh}	7,56	17,20
Asche	Ma.-% _{wf}	14,60	27,80
C	Ma.-% _{waf}	50,94	52,91
H	Ma.-% _{waf}	6,03	8,84
O	Ma.-% _{waf}	41,24	31,72
N	Ma.-% _{waf}	1,43	4,25
Cl	Ma.-% _{waf}	0,37	1,41
Al ₂ O ₃	Ma.-% _{Asche}	0,686	2,57
CaO	Ma.-% _{Asche}	24,2	10,8
Fe ₂ O ₃	Ma.-% _{Asche}	1,42	1,53
K ₂ O	Ma.-% _{Asche}	7,94	20,4
MgO	Ma.-% _{Asche}	9,22	4,33
Na ₂ O	Ma.-% _{Asche}	0,76	2,01
P ₂ O ₅	Ma.-% _{Asche}	20,7	10,8
SO ₃	Ma.-% _{Asche}	3,10	2,88
SiO ₂	Ma.-% _{Asche}	19,9	33,5

Quelle: IFK

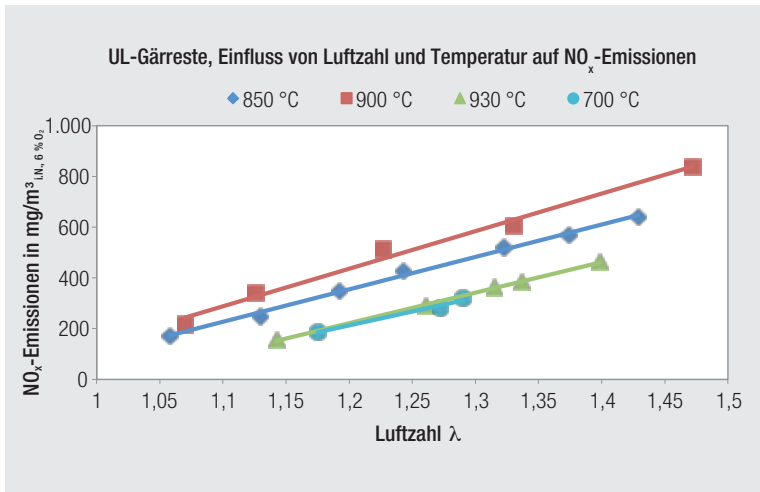


Abb. 1: NO_x-Emissionen in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl

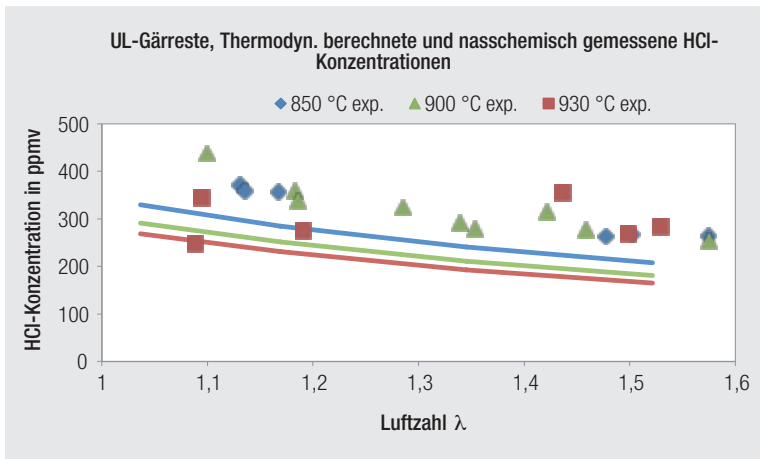


Abb. 2: Thermodynamisch berechnete und nasschemisch gemessene HCl Konzentrationen

600 mg_{i.N., 6% O₂} bei einer Luftzahl von 1,4. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass die NO_x-Emissionen mit zunehmender Temperatur nicht immer ansteigen. Bei den durchgeführten Versuchen zeigt sich ab einer Temperatur von ca. 900 °C ein starker Abfall der NO_x-Emissionen, der folgendermaßen erklärt werden kann: Bei einer Wirbelschichtfeuerung entsteht der überwiegende Teil der Stickoxidemissionen durch die Reaktion des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffes mit Sauerstoff. Bei der Verbrennung eines Brennstoffpartikels werden zuerst flüchtige Bestandteile (komplexe organische Komponenten wie Kohlenwasserstoffe, Terpene und Radikale wie NH₃, HCN) ausgetrieben und verbrannt. Erst danach verbrennt der verbleibende Koks. Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Großteil der NO_x-Emissionen bei der Verbrennung der flüchtigen Bestandteile entstehen [4]. Je nach Zusammensetzung der flüchtigen Bestandteile kann die Umwandlung des darin enthaltenen Stickstoffes zu NO mit steigender Temperatur zu- oder abnehmen [4, 5].

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die NO_x-Grenzwerte für Feuerungsanlagen mit einer Leistung von größer 50 MW_{th} bei einer gut eingestellten Feuerung mit geringer Luftzahl und einer Temperatur von 850 °C eingehalten werden konnten. Verbrennungsversuche mit Kupferzell-Gärresten führten zu vergleichbaren NO_x-Emissionen.

Untersuchungen zum Versinterungsverhalten

Durch die in der Biomasse enthaltenen Mineralien können bei der Verbrennung niederschmelzende Verbindungen entstehen, die zu einer Versinterung des Bettmaterials führen. Aus diesem Grund wurde neben den Emissionen auch das Versinterungsverhalten der beiden Brennstoffe untersucht. Dabei zeigten die beiden Brennstoffe ein sehr unterschiedliches Versinterungsverhalten. Bei den UL-Gärresten wurde eine hohe thermische Stabilität der Asche beobachtet. Selbst bei Temperaturen von 950 °C wurden keine Bettagglomerationen beobachtet. Ein anderes Verhalten zeigten die Kupferzell-Gärreste. Bereits bei geringen Verbrennungstemperaturen von 850 °C bildeten sich nach einem Betrieb von wenigen Stunden starke Verklumpungen, die zu einer Defluidisierung führten.

Dieses sehr unterschiedliche Verhalten der beiden Brennstoffe war überraschend, da sich die Ascheschmelztemperaturen bei Analysen nach DIN CEN/TS15370 nicht signifikant unterscheiden haben [6]. Bei der Verwendung einer Wirbelschicht kann das unterschiedliche Versinterungsverhalten der beiden Brennstoffe durch den höheren Kalium- und Natriumgehalt der Kupferzell-Gärreste erklärt werden (Tab. 1). Diese Alkalimineralien können mit dem Bettmaterial zur Bildung von niederschmelzenden eutektischen Silikatverbindungen führen [7].

Zur Verringerung der Agglomerationsbildung bei KU-Pellets wurde der Kalziumanteil im Bettmaterial durch die Zugabe von Kalkstein auf bis zu 50 Ma.-% erhöht. Durch die Zugabe von Kalzium wird für gewöhnlich der Ascheschmelzpunkt erhöht [7]. Durch diese Maßnahme konnten zwar die Ascheagglomerationen reduziert werden, allerdings stiegen dadurch die NO_x-Emissionen an. Eine Erhöhung des Kalziumgehaltes auf 25 Ma.-% im Bett führt zu einer Verdoppelung der NO_x-Emissionen und ein Kalziumgehalt von 50 Ma.-% zu einer Vervierfachung der NO_x-Emis-

sionen. Detaillierte Untersuchungen zum Ascheschmelzverhalten in Wirbelschichten wurden im Teilprojekt IV durchgeführt.

Chlorkonzentrationen in der Brennkammer

Das im Brennstoff enthaltene Chlor reagiert bei der Verbrennung zu gasförmigen Verbindungen wie Chlorwasserstoffen. In der Brennkammer sind Chlorwasserstoffe aufgrund der stark korrodierenden Wirkung problematisch. Die Messung erfolgte nasschemisch in Anlehnung an DIN EN 1911 [8]. Dabei konnte kein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die HCl-Konzentrationen beobachtet werden (Abb. 2). Zum Vergleich dazu sind die mit FactSage[®] berechneten HCl-Emissionen im thermodynamischen Gleichgewicht dargestellt. Im Gleichgewicht reagiert ca. 50 Ma.-% des im Brennstoff enthaltenen Chlors zu HCl und der Rest reagiert zu gasförmigen Verbindungen wie KCl und (KCl)₂. Es ist ersichtlich, dass die HCl-Emissionen oberhalb des Gleichgewichtes liegen. Es reagiert also mehr Chlor zu HCl. Die gemessene HCl-Konzentration in der Brennkammer beträgt ca. 500 mg/m³, was einer Konzentration von ca. 280 ppmv entspricht. Die durchschnittlichen HCl-Konzentrationen in Müllverbrennungsanlagen betragen 550 ppmv [9, 10]. Die daraus resultierende, nicht unerhebliche Korrosionsgefahr sollte in späteren Versuchen detailliert untersucht werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Gärreste als Ersatzbrennstoff ein großes Potenzial darstellen. Die Verbrennungsstabilität und das Ausbrandverhalten sind sehr gut, die NO_x-Emissionen bewegten sich bei den durchgeführten Versuchen auch ohne Sekundärmaßnahmen im Bereich der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte.

Als kritisch stellten sich das Ascheschmelzverhalten sowie die Konzentrationen an Chlorwasserstoffen und bei Verbrennungstemperatur gasförmigen Verbindungen wie KCl und NaCl heraus. Dies könnte in zukünftigen Forschungsprojekten detailliert untersucht werden. Ebenfalls könnte untersucht werden, ob sich die in den Gärresten enthaltenen Düngestoffe wie Kalium und Phosphor aus der Verbrennungssache zurückgewinnen lassen, um den Nährstoffkreislauf zu schließen. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei niedrigen Verbrennungstempera-

turen von kleiner 850 °C ein Großteil des im Brennstoff enthaltenen Kaliums in der Bettasche verbleibt. ■

Literatur:

- [1] Fachverband Biogas: Branchenzahlen – Prognose 2013 / 2014. URL: [www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\\$file/13-11-11_Biogas%20Branchenzahlen_2013-2014.pdf](http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/13-11-11_Biogas%20Branchenzahlen_2013-2014.pdf) [Stand: 28.11.2013]
- [2] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen – 13. BImSchV)
- [3] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)
- [4] F. Winter: NO und N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat. *Bioresource Technology*, 70 (1999). S.39-49
- [5] L. Armesto: N₂O emissions from fluidized bed combustion. The effect of fuel characteristics and operation conditions. *Fuel* 82 (2003). S.1845-1850
- [6] DIN CEN/TS 15370-1: Feste Biobrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Schmelzverhaltens der Asche – Teil 1: Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen. Deutsche Fassung CEN/TS 15370-1:2006
- [7] Prabir Basu: *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Taylor & Francis Group, 2006, S.129
- [8] DIN EN 1911: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von gasförmigen Chloriden, angegeben als HCl – Standardreferenzverfahren. Deutsche Fassung EN 1911:2010
- [9] Christian Deuring: *Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer*. Logos Verlag Berlin, 2009
- [10] C. Schroer: *Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen – Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche*. Forschungszentrum Karlsruhe, 2002.

Die Autoren

Dipl.-Ing. Daniel Schweitzer, Norman Poboß, Dipl.-Ing. Vladimir Stack-Lara, Dipl.-Ing. Heiko Dieter
Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)
der Universität Stuttgart

Kontakt:

Daniel Schweitzer
Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK)
der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 23
70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 68922
E-Mail: daniel.schweitzer@ifk.uni-stuttgart.de
Internet: www.ifk.uni-stuttgart.de