

DGMK  
Tagungsbericht  
9802

Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung  
Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen  
und nachwachsenden Rohstoffen  
20. - 22. April 1998 in Velen/Westf.

RECEIVED  
SEP 27 1998  
OSTI



Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft  
für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.

Fachbereich Kohlenveredlung

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des auszugsweisen Nachdrucks,  
der Herstellung von Mikrofilmen und der fotomechanischen  
Wiedergabe, nur mit ausdrücklicher schriftlicher Genehmigung der DGMK.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced,  
stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means,  
electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise,  
without the prior written permission of  
DGMK.

Als Manuskript gedruckt.

ISSN 1433-9013  
ISBN 3-931850-40-4, 1998

Preis: DM 150,-  
zuzügl. ges. MwSt.

Verbreitung und Verkauf nur durch:



**Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft  
für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.**

Kapstadtring 2, 22297 Hamburg  
Postfach 60 05 49, 22205 Hamburg  
Telefon: (040) 63 90 04-21/22  
Telefax: (040) 63 00 736  
Bankverbindung:  
Dresdner Bank AG, Hamburg, Konto 9 085 166 00  
(BLZ 200 800 00)  
Amtsgericht Hamburg 69 VR 6898



\*DE011684315\*

**Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft  
für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.**

## **Tagungsbericht 9802**

**Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung  
"Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen  
und nachwachsenden Rohstoffen"  
20.-22. April 1998 in Velen/Westf.**

**(Autorenmanuskripte)**

### **Organisationskomitee:**

Dr. W. Adlhoch, Köln  
Dr. B. Buttker, Schwarze Pumpe  
Dr. G. Collin, Frankfurt a.M.  
Dr. R. Dürrfeld, Dortmund  
Prof. Dr. M. W. Haenel, Mülheim a.d.R.  
Prof. Dr. W. Klose, Kassel  
Dr. H. Künne, Hamburg  
Dr. J. P. Meyer, Düsseldorf  
Prof. Dr. B. Meyer, Freiberg  
Prof. Dr. I. Romey, Essen  
Dr. D. Wintzer, Karlsruhe

## **DISCLAIMER**

**Portions of this document may be illegible electronic image products. Images are produced from the best available original document.**

## Verzeichnis der Beiträge

	Seite
<b>I. F. W. Romey, M. Adorni, C. Folke</b> <b>Europäische Verbundprojekte zur energetischen Verwertung von Biomasse und Abfällen</b>	9
<b>J. Andries, P.D.J. Hoppesteyn, K.R.G. Hein</b> <b>Combustion of Biomass-Derived, Low Calorific Value, Fuel Gas in a Gasturbine Combustor</b>	21
<b>J. Burgtorf</b> <b>Energetische Nutzung von Biomasse am Beispiel einer holzbefeuerten Klärschlamm-trocknungsanlage</b>	29
<b>Chr. Bergins, S. Berger, K. Strauß, R. O. Elsen, M. Erken, F. B. Bielfeldt</b> <b>Mechanisch/Thermische Entwässerung - Ein neues Verfahren zur Veredelung von Torf und Kohlen</b>	37
<b>Ch. Wolf, R. Beckmann</b> <b>Kosteneinsparpotentiale bei der Verbrennung von Abfällen in Rostfeuerungsanlagen</b>	45
<b>F. Krüll, H. Kremer, S. Wirtz</b> <b>Abbrandmodell einer Müllrostfeuerung für eine vollständige Feuerraumsimulation</b>	53
<b>U. Schmidt, J. Swithenbank, V. Nasserzadeh, B. Ewan, P. H. Lee, D. Lawrence, N. P. Garrod, B. Jones, G. Sykes, U. Bernet</b> <b>Design, Betrieb und Management von Müllerverbrennungsanlagen</b>	61
<b>B. Meyer, A. Starke</b> <b>Schwermetallflüchtigkeit bei der energetischen und stofflichen Verwertung von Abfällen aus der Sicht der Thermodynamik</b>	75
<b>D. Meier, T. Ollesch, Ch. Gerdes, W. Kaminsky</b> <b>Herstellung von Bio-Ölen aus Holz in einer Flash-Pyrolyseanlage</b>	83
<b>W. Klose, A.-P. Schinkel</b> <b>Modellierung der Karbonisierung nachwachsender Rohstoffe im Drehrohrreaktor</b>	91
<b>R. Reimert, A. Zimmermann</b> <b>Untersuchungen zur thermischen Vorbehandlung von PVC-haltigen Kunststoffgemischen für die rohstoffliche Verwertung</b>	99

	<b>Seite</b>
<b>R. Uhmann, R. F. Köpsel, Th. Kuchling, V. Simanjenkov Übersicht zu den ersten Ergebnissen des Projekts Cocracking von Kunststoffen und Erdölrückständen</b>	107
<b>J. Albrecht, B. Gafron, P. Scur, R. Wirthwein Vergasung von Sekundärbrennstoffen in der zirkulierenden Wirbelschicht zur energetischen Nutzung für die Zementherstellung</b>	115
<b>W. Seifert, B. Buttker, H. Vierrath Betriebserfahrungen und neue Entwicklungen zur kombinierten stofflichen und energetischen Abfallverwertung in der Sekundärrohstoff-Verwertungszentrum Schwarze Pumpe GmbH (SVZ)</b>	131
<b>R. Wischnewski, A. Mittelstädt, W. Renzenbrink C. Lütge, R. Abraham Merkmale und Vorzüge des Hochtemperatur-Winkler (HTW)- Verfahrens zur effizienten energetischen und stofflichen Nutzung von Abfällen</b>	143
<b>R. Stahlberg Unterbrechungsloses Hochtemperaturrecycling - Abfallveredlung durch THERMOSELECT</b>	151
<b>J. Klein, Ch. Lütge, M. Deutsch, R. Wischnewski, A. Mittelstädt Vergasung von Restmüll nach dem PreCon<sup>®</sup>-Verfahren auf Basis der Hochtemperatur-Winkler Vergasung (HTW)</b>	169
<b>M. Ising, D. Hölder, C. Backhaus, W. Althaus Vergasung von Biomasse in der zirkulierenden Wirbelschicht</b>	177
<b>R. Dürrfeld, R. Abraham Ein Holzgaskraftwerk mit motorischer Energieumwandlung auf Basis des Hochtemperatur-Winkler-Verfahrens (HTW)</b>	185
<b>C. Greil, H. Hirschfelder Brenngas aus Biomasse – Innovative Anlagenkonzepte auf Basis der Zirkulierenden Wirbelschichtvergasung</b>	187
<b>M. Yaqub Chughtai, H.-J. Mühlen Gas-, Strom- und Wärmeerzeugung aus Biomasse durch allotherme Vergasung</b>	195

	<b>Seite</b>
<b>F. Miccio, O. Moersch, H. Spliethoff, K. R. G. Hein</b> <b>Biomassevergasung in der Wirbelschicht: Umsatz von feinen Kohlenstoffpartikeln im Freeboard</b>	201
<b>C. Rösch, M. Kaltschmitt</b> <b>Vergleich von Systemen zur Stromerzeugung mit integrierter Biomassevergasung</b>	209
 <b>Posterbeiträge</b>	
<b>S. Palitzsch, T. Marzi, R. Beckmann</b> <b>Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Verbesserung der Qualität von Rostaschen</b>	217
<b>W. Bernstein, T. Brunne, A. Hiller, J. Albrecht, N. Quang</b> <b>Experimentelle Untersuchung und mathematische Modellierung der Verbrennung von Braunkohle, Abfallstoffen und Mischbrennstoffen in einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung</b>	219
<b>J. Burgorf</b> <b>Kostengünstige thermische Abfallverwertung und Kreislaufwirtschaftsgesetz aus Betreibersicht</b>	229
<b>M. Fink, J. K. Fink</b> <b>Usage of Waste Products from Thermal Recycling of Plastics Waste in Enhanced Oil Recovery or In-situ Coal Conversion</b>	237
<b>F. Hahnel, R. Gadiou, G. Prado</b> <b>Mechanisms of Formation and Destruction of Nitrogen Oxides During Polyamide incineration in a Fluidized Bed</b>	245
<b>E. I. Galpern, L. V. Pashchenko</b> <b>Raw-Materials Mixtures from Waste of the Coal Industry for Production of Ceramic Materials</b>	253
<b>A. Hornung, U. Hornung, H. Bockhorn</b> <b>Gestufte Pyrolyse von Kunststoffgemischen - Prozeßintegrierte Schadstoff- und Wertstofftrennung</b>	261
<b>M. Kaloc</b> <b>Co-pyrolysis of Carbochemical Compounds with Waste Plastic Materials</b>	271

	<b>Seite</b>
<b>I. Klemens, T. Butz, I. Rahimian, A. Linde</b> <b>Pyrolyse von Erdölrückständen unter Nutzung des</b> <b>Wasserstoffpotentials von Polymerabfällen</b>	279
<b>J. Schmalfeld, J. Albrecht, S. Solmaz, U. Zentner</b> <b>Lurgi Umwelt GmbH, Frankfurt a.M.</b> <b>Schnell-Pyrolyse mit zirkulierenden Wärmeträgern</b>	287
<b>M. Steger, W. Meißner, R. Herold</b> <b>Gewinnung von Öl und Koks aus organisch belasteten</b> <b>Schlämmen</b>	295
<b>C. Storm, H. Spliethoff, K. R. G. Hein</b> <b>Pyrolyse von Klärschlamm als Aufbereitungsverfahren zur</b> <b>thermischen Nutzung in Feuerungsanlagen</b>	303
<b>O. Moersch, H. Spliethoff, K. R. G. Hein</b> <b>Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des</b> <b>Teergehalts in Gasen aus der Holzvergasung</b>	311
<b>J. Andries, W. de Jong, K. R. G. Hein</b> <b>Gasification of Biomass and Coal in a Pressurised Fluidised Bed</b> <b>Gasifier</b>	319
<b>M. Beckmann, H. Griebel, R. Scholz</b> <b>Einfluß von Temperatur, Durchmischung und Verweilzeit auf den</b> <b>Abbau organischer Spurenstoffe bei der thermischen Behandlung</b> <b>von Abfallholz</b>	327
<b>K. Jung, G. Saller, G. Funk, W. Krumm</b> <b>Mathematische Modellierung der Vergasung zellulosehaltiger</b> <b>Biomasse mit Hilfe eines Zonenmodells</b>	335
<b>G. Saller, W. Krumm</b> <b>Simulation des Einflusses der Teerbildung bei der Vergasung von</b> <b>Holz auf die Kosten des gereinigten Produktgases</b>	343
<b>S. Hamel, W. Krumm</b> <b>Die Kinetik der Vergasung und Verbrennung unterschiedlicher</b> <b>Abfälle, Biomassen und Kohlen in der blasenbildenden</b> <b>Wirbelschicht</b>	351

	<b>Seite</b>
<b>M. Kaiser</b> <b>Ergebnisse eines Demonstrationsversuchs zur Hydrierung von</b> <b>Pyrolyseölen aus Biomassen</b>	<b>359</b>
<b>M. Nüchter, U. Nüchter, B. Ondruschka, G. Kerns, K. Fischer</b> <b>Behandlung von Biomassereststoffen im Mikrowellenfeld</b>	<b>367</b>
<b>V.N. Shevkoplyas, V. I. Saranchuk</b> <b>Influence of impregnation by inorganic substances on the yield of</b> <b>pyrolysis products</b>	<b>375</b>
<b>R. Stülpnagel</b> <b>Untersuchung zur chemischen und physikalischen Beschreibung</b> <b>verschiedener Biomassen</b>	<b>381</b>
<b>K. Tippmer</b> <b>Die Gewinnung von Chemierohstoffen aus Biomassen mittels</b> <b>mikrobieller und physikalischer Verfahrenstechniken</b>	<b>389</b>
<b>W. Zmuda, B. Tora, W. Woyciechowski</b> <b>Waste Utilisation and Environment Protection, Krakow, Poland</b> <b>The results of industrial process of utilization of organic waste by</b> <b>method of hard coal coking</b>	<b>399</b>
<b>R. F. Köpsel, J. Friebel, S. Halang</b> <b>Einflüsse auf die Stickstofffreisetzung bei der Pyrolyse und</b> <b>Verbrennung</b>	<b>401</b>
<b>J. Narangerel, M. W. Haenel</b> <b>Boran-katalysierte C-C-Bindungsspaltung in Steinkohle</b>	<b>409</b>



I. F. W. Romey, M. Adorni, C. Folke  
Universität GH Essen, Technik der Energieversorgung und Energieanlagen,  
Universitätsstr. 2-17, D-45141 Essen

## EUROPÄISCHE VERBUNDPROJEKTE ZUR ENERGETISCHEN VERWERTUNG VON BIOMASSE UND ABFÄLLEN

### 1 Einleitung

In den vergangenen Jahren, insbesondere im laufenden 4. Rahmenprogramm für Forschung, Technologie und Entwicklung (FTE) der Europäischen Kommission wurden u.a. auch eine erhebliche Anzahl von Projekten auf dem Gebiet der rationellen Energienutzung, der regenerativen Energien und der Biomasse- und Abfallverwertung durchgeführt.

Das vierte Rahmenprogramm mit einem Budget von etwa 13 Mrd. ECU umfaßt alle Aktivitäten im Bereich FTE, die von der europäischen Kommission während des Zeitraumes von 1994 bis 1998 gefördert werden.

Die energetische Verwertung von fossilen Brennstoffen sowie von Biomasse und Abfallstoffen wird insbesondere in den folgenden Unterprogrammen bearbeitet:

1. THERMIE (1995-1998) (DG XVII)
2. JOULE Non-Nuclear Energy (JOULE-THERMIE) (1995-1998) (DG XII)
3. AIR (1991-1994) (DG XII, DG VI Agriculture, DG XIV Fisheries)
4. FAIR (1994-1998) (DG XII)

Im folgenden wird der Inhalt der einzelnen Programme näher beschrieben und anhand einiger Beispiele erläutert.

**THERMIE** im Generaldirektorat **VXII (Energie)** befaßt sich schwerpunktmäßig mit Demonstrationen und verfügt über ein Förderbudget von 577 Millionen ECU. Neben Demonstrationsprojekten werden weitere Aktivitäten wie Energiestrategien, Verbreitung des Wissens, begleitende Maßnahmen, konzertierte Aktionen und Technologien für kleine und mittelständische Unternehmen gefördert. Mit der Unterstützung der Energietechnik im Rahmen des **THERMIE** Programms verfolgt die Europäische Kommission einige grundlegende Ziele:

- Sicherstellung einer zuverlässigen und dauerhaften Energieversorgung bei vertretbaren Kosten und sinkenden Energieverbräuchen
- Reduzierung der Umweltbelastung bei der Energieumwandlung und -anwendung, insbesondere Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen
- Stärkung der technologischen Basis der europäischen Energieindustrie

Andere wichtige Zielsetzungen, zu deren Erreichung **THERMIE** beiträgt, sind:

- Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit der Industrie in der EU (speziell kleiner und mittelständischer Unternehmen)
- Schaffung von Arbeitsplätzen und Stärkung des Exports
- Zusammenarbeit mit Drittländern (in Zentral- und Osteuropa, in der früheren Sowjetunion, in der Mittelmeerregion, in Lateinamerika, in Südostasien, in Afrika und andere nicht-EU Industriestaaten).

**JOULE Non-Nuclear Energy (NNE)** beinhaltet die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Bereich innovativer Energietechnik. An der Bearbeitung des NNE Programms sind die Generaldirektorate XII (Wissenschaft, Forschung und Entwicklung) und XVII (Energie) gemeinsam beteiligt. Das Programm mit einem Budget von rund 460 Mio. ECU hat eine Laufzeit von vier Jahren (1995 bis 1998). Mit der energetischen Nutzung von Biomasse und Abfallstoffen befaßt sich u.a. das NNE Unterprogramm **JOULE-THERMIE** für fossile Brennstoffe des DG XII (Forschung und Entwicklung). Es werden z. Z. Projekte mit folgenden Themenstellungen bearbeitet:

- Fortschrittliche Verbrennung von staubförmigen Brennstoffen
- Neue Methoden zur Brenngasentschwefelung
- Fortschrittliche Kombiprozesse (IGCC's)
- Mitverbrennung von Biomasse
- Mitvergasung von Biomasse
- Mitverbrennung und Mitvergasung von Industrieabfällen.

Im **JOULE-THERMIE** Programm, wie auch im **THERMIE** Programm, steht die Strom- und Wärmeerzeugung im Vordergrund. Relevante Teilbereiche sind:

- Verbesserung des energetischen Wirkungsgrades auf dem Bedarfs- und Versorgungssektor,
- Förderung einer breiteren Nutzung von erneuerbaren Energiequellen,
- Förderung einer saubereren Nutzung von Kohle und anderer Festbrennstoffe
- Optimierung der Nutzung der Öl- und Erdgasvorräte der EU.

Schwerpunkt des **AIR** Programms ist die Nutzung und Verwertung von Biomasse aus dem Bereich der Landwirtschaft für energetische und sonstige technische (*non-food*) Zwecke. Die wesentlichen Forschungsbereiche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Strom- und Wärmeerzeugung aus Biomasse
- Einsatz von *non-food* Getreide für energetische Zwecke
- Grüne Chemikalien und Polymere
- Forstwirtschaft und Forstprodukte
- *Non-food* Demonstrationsanlagen.

Neben der direkten Elektrizitätserzeugung aus Biomasse nimmt auch die thermische, chemische und biologische Umwandlung der Biomasse (Pyrolyse, Bio-Gas-Erzeugung) zu technisch nutzbaren Zwischen- und Endprodukten für die chemische Industrie einen breiten Raum ein. Zu den erzeugten Produkten gehören beispielsweise:

- Kohlenwasserstoffhaltige Öle für motorischen Einsatz und zur Verbrennung,
- Öle und Fette für die Industrie,
- Chemikalien sowie Polymere für die chemische Industrie.

Das **FAIR** Programm ist das Nachfolgeprogramm für **AIR**. Es hat eine Laufzeit von 1994 bis 1998 und ist mit einem Budget von 646,5 Millionen ECU (inklusive bis zu 10% für kleine und mittelständische Unternehmen) ausgestattet.

Ziele des Programms sind die Unterstützung und Harmonisierung wichtiger Gebiete der europäischen Grundnahrungsmittelindustrie sowie der Nichtnahrungsmittel im Bereich der Agrikultur, Hortikultur, Forstwirtschaft, Fischereiwesen und der Aquakultur.

Die Themen des FAIR Programms gleichen weitestgehend denen des AIR Programms und befassen sich unter anderem mit:

- Strom- und Wärmeerzeugung aus Biomasse
- Thermische Nutzung von Holz aus dem Forstbereich
- Chemische und physikalische Umwandlungsprozesse für Biomasse
- Biologische Umwandlungsprozesse
- Grüne Chemikalien und Polymere
- Neue und optimierte Nahrungsmittelgrundstoffe und nahrhafte Lebensmittel
- Ernährungswissenschaften und fortschrittliche Technologien für nahrhaftes Essen.

Neben der Strom- und Wärmeerzeugung werden in diesem Programm parallel auch für die menschliche Ernährung geeignete Pflanzenprodukte untersucht und ernährungswissenschaftliche Aspekte behandelt.

## 2 Förderung der EU Programme

Zur Durchführung der Forschungsprojekte stellt die Kommission Fördermittel zur Verfügung, die im Rahmen von Projektausschreibungen an europäische Antragsteller vergeben werden. Grundsätzlich werden Mittel nur für Projekte vergeben, an denen Partner aus mindestens zwei europäischen Mitgliedsländern der EU beteiligt sind. Für F&E Vorhaben beträgt die Förderung 50% der Gesamtkosten (Vollkostenbasis) für Industrieunternehmen und 100% (Zusatzkostenbasis) für Universitäten. Demonstrationsvorhaben werden im allgemeinen jedoch nur mit einer Förderquote < 50% gefördert.

Die Anzahl der von der Kommission geförderte Projekte<sup>1</sup> liegt z.Zt. bei 124 für das THERMIE, 132 für das AIR und 174 für das FAIR Programm. Im JOULE-THERMIE Programm für fossile Brennstoffe laufen derzeit 6 Projekte, wobei hier jedoch teilweise mehr als 20 Partner in sogenannten Verbundprojekten zusammengefaßt sind.

In Abbildung 1 ist für das JOULE-THERMIE Programm für fossile Brennstoffe<sup>2</sup> der Anteil von Industrieunternehmen, kleinen und mittelständischen Betrieben, Forschungseinrichtungen und Universitäten dargestellt. Die Beteiligung von Universitäten (34 Teilprojekte) und Industrieunternehmen (22) ist relativ hoch, kleine und mittelständische Unternehmen (12) und Forschungseinrichtungen (8) sind geringer beteiligt.

Die Partner stammen aus den Mitgliedsländern Portugal, Spanien, Dänemark, Deutschland, Griechenland, Italien, Großbritannien, Schweden, Finnland, Frankreich und aus den Niederlanden.

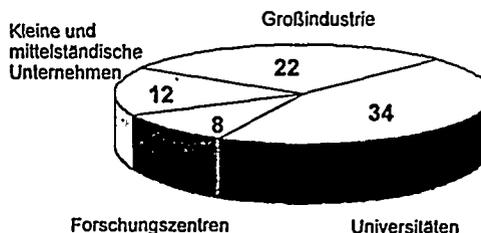


Abbildung 1: Projektpartner, im JOULE-THERMIE Programm für fossile Brennstoffe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Von denen Projektbeschreibungen vorliegen

<sup>2</sup> Ausgewählte Projekte

### 3 Forschungsvorhaben und Ergebnisse

Die Fülle der laufenden Projekte schließt eine umfangreiche Beschreibung und Würdigung aller Ergebnisse der EU Programme an dieser Stelle aus<sup>3</sup>. Es sollen deshalb beispielhaft einzelne Projekte aus den vier Förderprogrammen THERMIE, JOULE-THERMIE, AIR und FAIR, die sich mit der energetischen bzw. stofflichen Nutzung von Biomasse und Abfallstoffen befassen, vorgestellt und erläutert werden.

#### 3.1 THERMIE

Aus dem Bereich großtechnischer Demonstrationsvorhaben wird ein in den Niederlanden durchgeführtes Projekt "Dual Fuel (Coal / Wood) as an Innovative Energie Utilization Technology for a 600 MWe Coal Fired Power Plant" (Thermie SF/00465/93/NL) beschrieben, welches die Umstellung eines bestehenden 600 MWe Kraftwerksblocks von reiner Kohlefeuerung auf die Mitverfeuerung von Abfallholz beinhaltet. Durch die Mitverfeuerung können die CO<sub>2</sub> Emissionen beträchtlich reduziert und das Problem der Reststoffdeponierung des Abfallholzes vermieden werden. Ein wesentlicher Schwerpunkt der Untersuchungen ist dabei auch die Aufbereitung und die Herstellung von Holzpulver aus den angelieferten Abfallhölzern.

Die Ziele des Projektes und einige inzwischen veröffentlichte Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Umbau eines bestehenden 600 MWe Kohlekraftwerks zur Mitverfeuerung von Holz (4,5% des Brennstoffes)
- Entwicklung eines Verfahrens zur Feinstzerkleinerung von Holz
- CO<sub>2</sub> Reduzierung durch die Mitverbrennung von Holzpulver
- Lösung des Problems der Abfallholzlagerung
- Prüfung der Wirtschaftlichkeit des Projektes

Ergebnisse:

- Einsparung von 44.000 t Kohle pro Jahr
- Reduzierung der CO<sub>2</sub> Emissionen um 110.000 t pro Jahr
- Reduzierung des zu deponierenden Holzes um 60.000 t pro Jahr
- Reduzierung der Flugasche um 4.275 t pro Jahr.

#### 3.2 JOULE-THERMIE

Aus dem JOULE Non-Nuclear Energy Programm, Unterprogramm JOULE-THERMIE, wird das Projekt "Operational Problems, Trace Emissions and By-Product Management for Industrial Biomass Combustion" (JOF3-CT95-0024) beschrieben, welches sich mit Untersuchungen zur Reduzierung bzw. Vermeidung von Verschmutzungen und Korrosion in Feuerungsanlagen bei der Mitverbrennung von Biomasse und Abfallstoffen befaßt. Untersucht werden verschiedene Verbrennungstechniken (Staubkohlenfeuerung und atmosphärische Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht). Bestandteil der Untersuchungen ist auch die Vorbehandlung der Biomasse durch Pyrolyse und Vergasung. Untersuchte Biomasse sind u.a. Holz, Holzbrei, Stroh, Baumrinden, Klärschlamm und Reststoffe der Holzverarbeitung. In Ergänzung zu der experimentellen Untersuchung werden mathematische Modelle erarbeitet, die Aussagen über den späteren technischen Einsatz von Biomasse bei der Verbrennung und Vergasung ermöglichen.

<sup>3</sup> Detaillierte Projektbeschreibungen zu den Programmen können bei der Kommission angefordert werden

An dem Projekt sind 20 Partner aus 7 EU-Mitgliedsstaaten (Dänemark, Frankreich, Großbritannien, Griechenland, Schweden, Finnland und Deutschland) beteiligt.

Die wesentlichen Projektziele können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Förderung des Einsatzes von Biomasse in Großkraftwerken.
- Einbringung der Biomasse in den Kraftwerksprozeß.
- Ermittlung und Erprobung einer optimalen Verbrennungstechnik, Vorbehandlung der Biomasse durch Pyrolyse und Vergasung, Nebenprodukt-Management und Emissionen von Spurenelementen.
- Bewertung des Einflusses der Mitverbrennung auf die Emissionen von Spurenelementen.
- Vermeidung der Deponierung von Nebenprodukten der Mitverbrennung.
- Demonstration der technischen und ökonomischen Machbarkeit des Einsatzes von Biomasse in Kraftwerksanlagen.

Die 20 Projektpartner bearbeiten verschiedene Teilprojekte. Eine Gruppe von Partnern beschäftigt sich mit der Vorbehandlung der Biomasse (Pyrolyse/Vergasung). Eine zweite Gruppe untersucht die direkte Mitverbrennung der Biomasse in einer Wirbelschicht, eine weitere Gruppe die Mitverbrennung in Staubbrennern.

Aufgrund der großen Anzahl von Projektpartnern stehen in diesem Projekt für die experimentellen Untersuchungen zahlreiche Versuchseinrichtungen zur Verfügung, beispielsweise eine 500 kW Staubbrennkammer mit variabler Brennerkonfiguration für unterschiedliche Brennstoffe wie Gas, Stein- und Braunkohle, Biomasse und Klärschlamm. Die Einrichtung ist zusätzlich mit Mühlen, Dosiereinheiten und Mischer ausgestattet. Die Brennkammer wurde schon für Versuche zur Biomassemitverbrennung, im früheren APAS-Programm und zur Verbrennung von reiner Biomasse verwendet.

In einem weiteren JOULE-THERMIE Projekt "Advanced Cycle Technologies; Improvement of IGCCs Starting from the State-of-the-Art (Puertollano)" (JOF3-CT95-0004) werden unter anderem folgende Themen untersucht:

1. Techno-ökonomische Bewertung der Möglichkeiten der Vergasung von Kohle und Biomasse in einem Kombiprozeß mit integriertem Flugstromvergaser
2. Beschaffung von experimentellen Daten für das Verhalten von Biomasse bei der Flugstromvergasung mit Sauerstoff

Zur Vergasung von Kohle und Biomasse werden verschiedene Optionen bewertet, die in Abbildung 2 graphisch zusammengefaßt sind:

- Varianten 1 und 2: Trockene oder feuchte Biomasse wird vorbehandelt (Zerkleinerung) und über ein Dosiersystem direkt in den Vergaser eingebracht.
- Variante 3: Die Biomasse wird in einem Pyrolyseaktor vergast. Das entstehende Pyrolysegas wird komprimiert und dem Vergaser zugeführt. Der Pyrolyserückstand wird der Kohle beigemischt und gemeinsam mit der Kohle vergast.
- Variante 4: Die Biomasse wird in einem externen Vergaser in Brenngas umgewandelt. Das Brenngas wird dem Gas der Kohlevergasung erst in der Gasreinigung zugesetzt.

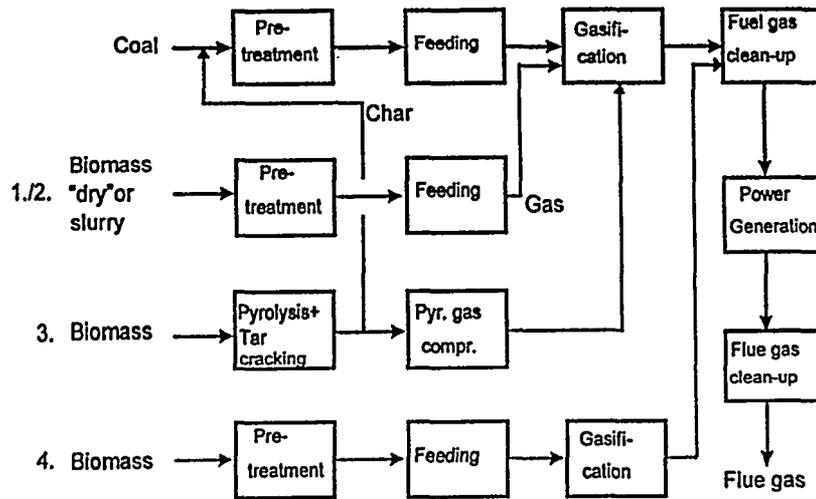


Abbildung 2: Konzepte für die Vergasung von Kohle und Biomasse

Im Gegensatz zur Wirbelschichtvergasung sind experimentelle Daten für Flugstromvergasung von Biomasse mit Sauerstoff kaum verfügbar. So werden die benötigten Daten in einem Simulator im Rahmen des Projektes ermittelt.

In der Abbildung 3 ist links der schematische Aufbau des Simulators dargestellt, rechts ist Flammenbildung des Vergasers im Betrieb zu erkennen.

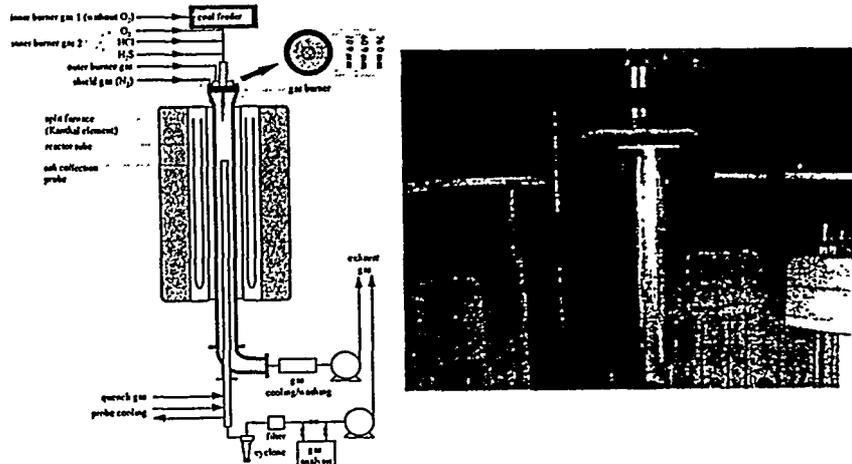


Abbildung 3: Atmospheric Entrained-Flow Gasification and Combustion (AEFGC) Simulator

Der Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkt im Projekt "Advanced Combustion and Gasification of Fuel Blends and Diagnostics of Alkali and Heavy Metal Release" (JOF3-CT95-0010) ist die Verbrennung und Vergasung von Brennstoffgemischen aus Kohle und industriellen Abfallstoffen in unterschiedlichen Versuchsanlagen sowie Feldversuche in großtechnischen Anlagen.

Die untersuchten Abfallstoffe stammen aus verschiedenen Verarbeitungs- und Produktionsprozessen. Ein Schwerpunkt der Untersuchung ist der Einsatz von Plastikabfällen aus Altautos, die entweder in Granulatform oder in Pulverform im Gemisch mit Kohle verbrannt werden. Als weitere Abfallstoffe werden auch Rückstände aus der textilverarbeitenden Industrie untersucht. Abhängig von der Beschaffenheit und der Vorbehandlung können die untersuchten Abfallstoffe durch Farben oder Beschichtungen, zum Beispiel zum Brandschutz, mit Schwermetallen und/oder organischen Bestandteilen beladen sein. Außerdem fällt der Abfall in Stück- oder Staubform an und muß für den jeweiligen Verwendungszweck zunächst konfektioniert werden.

Ein Entwicklungsschwerpunkt ist die Verbrennung von Brennstoffgemischen in unterschiedlichen Verbrennungsanlagen. Im einzelnen werden folgende Parameter untersucht:

- Entwicklung eines Vorbehandlungs- und Dosiersystems zur Verbrennung von Brennstoffgemischen
- Testen verschiedener Brennstoffgemische zur Bestimmung der Einflußfaktoren auf Umsetzungsgrade und Betriebseigenschaften
- Untersuchung der Einflüsse der Partikelgröße
- Untersuchung der Betriebsparametereinflüsse auf die Freisetzung von gasförmigen Schadstoffen, wie Schwefel-, Stickstoff- und Chlorverbindungen bei der reinen Rückstandsverbrennung sowie Mitverbrennung mit Kohle. Zur Vermeidung und Begrenzung der Schadstoffe werden die Kohleart, das Kohle/Abfallverhältnis im Gemisch, das Brennstoff/Luftverhältnis und die Luftzufuhr variiert.
- Optimierung des Abfallanteils im Brennstoffgemisch und Reduzierung der Schadstoffemissionen
- Durchführung von Experimenten zur Simulation von Hochofenbedingungen, zur Untersuchung des Einflusses des Brennstoffes, der Partikelgröße, der Feuerungstemperatur, der Brennstoffmenge und der Zuführung für den Hochofenprozeß
- Verwertung der Rückstände

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Vergasung von Brennstoffgemischen in der Wirbelschicht. Zusätzlich zu den im Teilbereich "Verbrennung" behandelten Punkten werden hier noch folgende Fragestellungen untersucht:

- Primär- und Sekundär Hochtemperatur- und Hochdruckgasreinigung (Abscheidegrad - Filterverhalten, Teerzersetzung - Teercracking)
- Katalytische Behandlung und Reformierung von staubfreien Brenngasen; Untersuchung zur Absorption von Alkalien, Halogenen sowie Ammoniakspaltung und Reduzierung des Schwefelgehaltes des Produktgases

Von wesentlicher Bedeutung ist auch die Entwicklung eines Verwertungskonzeptes für Rückstände der Verbrennung und Vergasung von Brennstoffgemischen. Der Unterpunkt behandelt u.a.:

- Physikalische, chemische und mineralogische Charakterisierung verschiedener Rückstände der Vergasung und Verbrennung

- Überprüfung der Umweltverträglichkeit der Stoffe in Bezug auf die Gesetzgebung
- Möglichkeiten der Rückhaltung von Schadstoffen durch verschiedene Methoden, z.B. durch Bildung stabiler Produkte mit Hilfe von Bindemittel oder durch thermische Behandlung
- Herstellung und Testen von Baustoffen, Aggregaten, Bindern; Testen der Eignung für den Einsatz im Straßenbau, für Erdarbeiten und im Landschaftsbau.

### 3.3 AIR

Einer der Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte im AIR Programm ist die Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe. Beispielhaft wird im folgenden das Projekt "Improvement of the Flash Pyrolysis Process and Pilot Plant for Bio-Oils Upgrading" (AIR2.CT92.0216 (SC)) näher erläutert, welches von einem internationalen Konsortium, unter Beteiligung verschiedener EU Mitgliedsländer, durchgeführt wird.

Für Bioölerzeugung durch Pyrolyse ist Sorghum aufgrund seines schnellen Wachstums und geringen Anbauaufwands ein interessanter Rohstoff. Das Bioöl kann problemlos in Kesseln und Öfen verbrannt werden. Der Einsatz in Gasturbinen ist bisher jedoch noch nicht gelungen. Deshalb wird im Projekt unter italienischer Leitung die Möglichkeit zur Umwandlung des Bioöls in einen gasturbinentauglichen Brennstoff und die Verbrennung in Gasturbinen untersucht.

Das technische Programm beinhaltet die Punkte:

- Produktionskosten für geeignete Biomasse
- Auslegung, Bau, Test und Bewertung einer Pilotanlage zur Herstellung von kohlenwasserstoffhaltigem Brennstoff aus Pyrolyse-Öl
- Bewertung des Einsatzes von Zeolith als Katalysator
- Gasturbinentests
- Herstellung von hochwertigen Chemikalien.
- Verfahrensbewertung

Für die Auslegung und die Dimensionierung von Apparaturen zur Pyrolyse und Verwertung von Biomasse ist die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten und anfallenden Stoffe von besonderer Bedeutung. Deshalb werden in einem weiteren Projekt "Integrated Chemicals and Fuels Recovery from Pyrolysis Liquids Generated by Ablative Pyrolysis" (AIR2.CT93.0889 (SC)) aus dem AIR Programm mit italienischer, niederländischer, deutscher und englischer Beteiligung u.a. die Produkte aus der Pyrolyse und dem Upgrading untersucht und mit denen konventioneller Öle verglichen.

Ziele des Projektes sind:

- Betrieb und Optimierung der Leistung von Pyrolyse Reaktoren
- Gewinnung hochwertiger Chemikalien und Bestimmung der Stoffwerte
- Wirtschaftliche Verwendung der Reststoffe als Brennstoffe
- Untersuchung und Entwicklung neuartiger Katalysatoren.
- Entwicklung eines kompakten, kostengünstigen Reaktors mit gesteigertem Durchsatz
- Auslegung einer optimalen Anlagenkonfiguration und eines Scale-up Verfahrens

Das Projekt "Fundamentals of Pressurised Gasification of Biomass Feedstock" (AIR2.CT93.1760 (SC)) beschäftigt sich mit der Vergasung von Biomasse. An dem Projekt sind fünf Partner aus Finnland, Schweden, Italien und Deutschland beteiligt. In einem Versuchsreaktor wurden grundlegende, experimentelle Daten zur Vergasung von Biomasse in einer druckaufgeladenen Wirbelschicht ermittelt.

Die wesentlichen Projektziele lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Laborexperimente zur Charakterisierung der ausgewählten Biomasse
- Tests im Labormaßstab zur Gasreinigung
- Untersuchung der Bildung von Teer und Stickstoffverbindungen bei der Wirbelschichtvergasung
- Messung der Alkalikonzentration im Gas
- Entwurf eines Verfahrens zur Crackung von Teer und Stickstoffverbindungen.
- Bewertung der Ergebnisse und Modellierung

### **3.4 FAIR**

Aus dem FAIR-Programm wird beispielhaft ein europäisches Verbundprojekt "The Application of Fluidised Bed Technology to Improve the Combustion of Cork waste" (FAIR.AREA1.1.0270) beschrieben in dem das Betriebsverhalten einer Wirbelschichtanlage beim Einsatz von Reststoffen aus der Korkproduktion untersucht wird. Der Energieverbrauch von Produktionsanlagen zur Korkherstellung wird durch die Verbrennung der Korkreste gedeckt. Das Projekt dient der Verbesserung bestehender Systeme, die zur Zeit sehr oft gewartet werden müssen, da die Dampfkessel durch die geschmolzene Korkasche verschmutzen. Sowohl die Verbrennung in einer zirkulierenden Wirbelschicht als auch in einem stationären Wirbelbett werden untersucht. Die Ergebnisse der Arbeit werden genutzt, um technische Auslegungsdaten für den zukünftigen Einsatz von Wirbelschichtanlagen anstelle bestehender Kessel in der korkverarbeitenden Industrie zu erhalten.

Untersucht werden im einzelnen folgende Punkte:

- Charakterisierung von Korkabfällen als Brennstoff unter Berücksichtigung der Aschezusammensetzung und des Ascheschmelzpunktes
- Auswahl geeigneter Systeme zur Einbringung von Kork
- Verhalten von Kork bei der Verbrennung in einer Wirbelschicht
- Verhalten der Asche während der Verbrennung in Hinsicht auf Verschlackung und Verschmutzung
- Methoden zur Minimierung möglicher Schadstoffemissionen
- Möglichkeiten zur thermischen und energietechnischen Nutzung von Korkabfällen für die korkverarbeitenden Industrie.

#### **4-Zusammenfassung**

Bei der Europäischen Kommission werden im 4. Rahmenprogramm eine Fülle von Projekten gefördert, die sich mit der energetischen Verwertung von Biomasse und Abfällen befassen. Das Spektrum der z.Zt. laufenden Projekte umfaßt lückenlos die Nutzung von Biomasse und Reststoffen durch mechanische, thermische, physikalische und chemische Verfahren. Neben Forschungs- und Entwicklungsvorhaben werden insbesondere auch Demonstrationsvorhaben gefördert, die eine rasche technische/kommerzielle Nutzung der Verfahren ermöglichen sollen. Ein besonderer Schwerpunkt wird auf die Entwicklung von Verfahren gelegt, die eine saubere Energieumwandlung mit geringeren Schadstoff- und CO<sub>2</sub>-Emissionen ermöglichen und den Anfall von Rückständen reduzieren.

Die Laufzeit des 4. Rahmenprogramms der EU endet 1998, so daß viele Projekte z.Zt. noch nicht abgeschlossen sind und wesentliche weitere Ergebnisse erst im nächsten Jahr 1999 in den noch anstehenden Abschlußberichten veröffentlicht werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß aufgrund vieler noch offener Fragen auch im 5. Rahmenprogramm, welches in diesem Jahr vorbereitet und voraussichtlich 1999 beginnen wird, wiederum die stoffliche und energetische Nutzung und Verwertung von Biomasse und Abfallstoffen einen breiten Raum in der Projektförderung der EU einnehmen wird.

#### **QUELLENHINWEISE**

European Commission; "Joule-Thermie Clean Technologies for Solid Fuels R&D (1996-1998)", edited by Bemtgen J.M., Romey I.F.W., 1996.

European Commission; "Thermie Energy Technology Projects in the Sector of Solid (1996)", published by BEO, Jülich, 1996.

European Commission; "AIR Agriculture and Agro-Industry, Including, Fisheries (1991-1994) Non-Food, Bio-Energy and Forestry", edited by Mangan C., Kerckow B., Flanagan M., Luxembourg, 1995.

European Commission; "Selected Projects under 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> calls of the FAIR Programme - Agriculture and Fisheries (including agro-industry, food-technologies, forestry, aquaculture and rural development", 1997.

<http://europa.eu.int/>





\*DE011716114\*

J. Andries, P.D.J. Hoppesteyn, K.R.G. Hein  
Delft University of Technology, Mekelweg 2, NL-2628 CD Delft

## COMBUSTION OF BIOMASS-DERIVED, LOW CALORIFIC VALUE, FUEL GAS IN A GASTURBINE COMBUSTOR

### Introduction

The use of biomass and biomass/coal mixtures to produce electricity and heat reduces the net emissions of CO<sub>2</sub>, contributes to the restructuring of the agricultural sector, helps to reduce the waste problem and saves finite fossil fuel reserves. Pressurised fluidised bed gasification followed by an adequate gas cleaning system, a gas turbine and a steam turbine, is a potential attractive way to convert biomass and biomass/coal mixtures.

To develop and validate mathematical models, which can be used to design and operate Biomass-fired Integrated Gasification Combined Cycle (BIGCC) systems, a Process Development Unit (PPDU) with a maximum thermal capacity of 1.5 MW<sub>th</sub>, located at the Laboratory for Thermal Power Engineering of the Delft University of Technology in The Netherlands is being used. The combustor forms an integral part of this facility. Recirculated flue gas is used to cool the wall of the combustor.

### Experimental facility

The Delft test facility is shown in Fig. 1. The main design data are summarized in Table 1

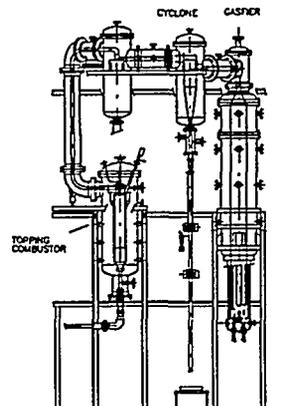


Figure 1. The Delft IGCC test rig.

<b>General</b>	
max. pressure	10 bar
max. thermal capacity	1.5 MW
<b>Fluidised bed reactor</b>	
diameter bed	0.4 m
max. bed height	2 m
Freeboard height	4 m
Fluidization velocity	0.8 m/s
<b>Topping Combustor</b>	
Diameter combustor can	0.28 m
Length combustor can	1.2 m

Table 1. Main design data.

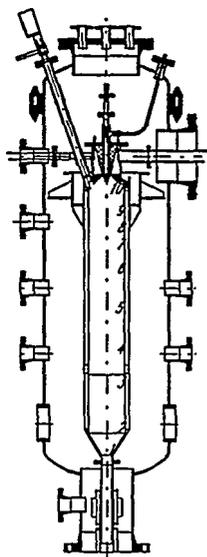


Figure 2. The gas turbine combustor.

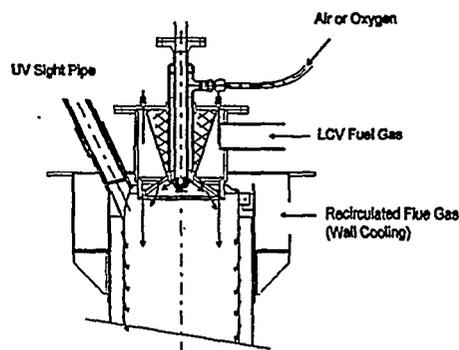


Figure 3. The burner section.

An extensive description of the facility is given in [1]. The combustor will be described in more detail below. Figure 2 shows the cylindrical combustion chamber, located in a pressure vessel and cooled on the outside by recirculated flue gas. The numbers in this figure refer to the thermocouple locations on the combustor wall. Figure 3 shows the burner section, oxygen or air enters at the centreline and is deflected by the conical flame holder into the fuel gas, of which about 90% enters the combustor through an annular space at the end of the flame holder. About 10% of the fuel gas enters the combustor through small holes in the flame holder, to account for stable ignition of the main flame. The recirculated flue gases enter the combustor through slits in the combustor can over a length of 1.2 m.

The entire combustion system is thus axisymmetric. The conical shape of the flame holder and the orientation of the fuel and oxidizer flows further the creation of an internal recirculation zone, thereby enhancing the stability of the resulting turbulent non-premixed (or diffusion) flame. Ignition takes place by a pilot torch located at the burner centreline and fed with premixed air and methane. After ignition the pilot torch is shut down.

#### Gas sampling and - analysis

Gases are sampled upstream and downstream of the combustor and on the centreline inside the combustor. The gases are quickly cooled by a water cooled probe to a temperature of 150°C. This temperature has been chosen to prevent the condensation of water vapour in the gas sample.  $\text{NH}_3$  and HCN concentrations in the "wet" gases are detected by a FT-IR spectrometer. The FT-IR is connected to a heated gas cell ( $T_{\text{gas cell}} = 150^\circ\text{C}$ ) which has an optical path length of 2 m. The water vapour content

in the sampled gases is detected by gravimetric condensation. Then a new gas sample is taken and cooled to 0°C to remove the water vapour and heated again to 150 °C. These "dry" gases are fed to the FT-IR again to detect CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, COS, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and HCl concentrations. Furthermore the "dry" gases are analysed by a gas chromatograph with three columns and two detectors (FID and TCD). The gas chromatograph detects the O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> concentrations in the gas samples.

### Experimental results

To assess the technical feasibility of the gasification of coal/biomass mixtures followed by the combustion of LCV product gas two experiments have been performed. In the first experiment coal was used and in the second experiment a mixture of coal and straw was used as feedstock to the gasifier. Table 2 shows the composition of both feedstocks. The main operating conditions are given in table 3.

		Coal	Straw
Moisture	%db	3.8	10.6
Ash	%db	14.0	6.1
Volatile Matter	%db	33.2	74.4
C	%db	69.0	47.4
H	%db	4.3	4.5
N	%db	1.2	0.4 - 0.78
S	%db	1.7	0.05 - 0.11
Cl	%db	0.2	0.4 - 0.73
CO <sub>2</sub>	%db	1.0	NA
Calorific Value	MJ/kg daf	32.4	17.0

db - dry basis

daf - dry and ash free

Table 2. Analysis of the feedstocks.

		Exp. no.1	Exp. no. 2
Pressure	bar(a)	5	5
Feedstock gasifier	w%	coal-100	coal-79/straw-21
Limestone addition	w%	4	4
Eq. Ratio gasifier	-	0.59	0.51
Fuel gas yield	kg/h	514	533
Temp. fuel gas	°C	793	782
Oxidizer combustor	-	Air	Oxygen
Mass flow oxidizer	kg/h	165	56.5
Temp. oxidizer	°C	74	183
Eq. Ratio combustor	-	1.07	1.08

Table 3. Operating conditions.

The conversion rates of the solid fuel to gaseous products in the gasifier in the two experiments were 79% and 73% respectively. Figure 4 shows the concentrations of the fuel gas species and the higher heating value of both experiments. Figure 5 shows the concentration of the flue gas species of both experiments as measured, on wet basis. When the CO and NO emissions in both experiments are corrected to 15% O<sub>2</sub> in the flue gases, which is common use in gas turbine technology, the emissions CO and NO are 47 ppmv and 4 ppmv in experiment 1, respectively and 15 ppmv and 100 ppmv in experiment 2, respectively. The NO emission is significantly higher in the second experiment. This is due to the higher adiabatic flame temperature when oxygen is used in stead of air. The adiabatic flame temperature in the oxygen blown experiment is 1691°C, while the adiabatic flame temperature in the air blown experiment is 1186°C. The combustion efficiency, which is defined as the CO concentration at the outlet of the combustor divided by the CO concentration at the inlet of the combustor was 99.6% and 99.9%, respectively. During the experiment it appeared that it was not necessary to use the pilot flame to ignite the main flame. This is probably due to the high inlet temperature of the fuel gas (793°C in the first experiment and 782°C in the second experiment) in combination with a small amount of hydrogen in the fuel gas.

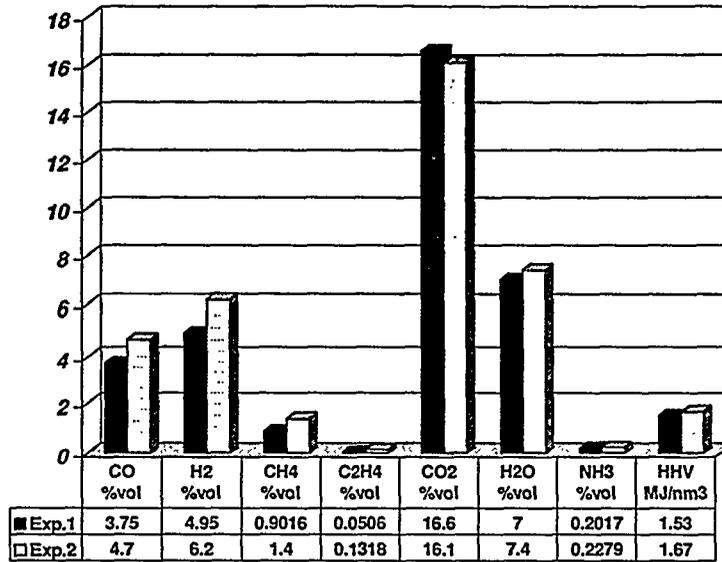


Figure 4. Fuel gas species and Higher Heating Value of the LCV fuel gas.

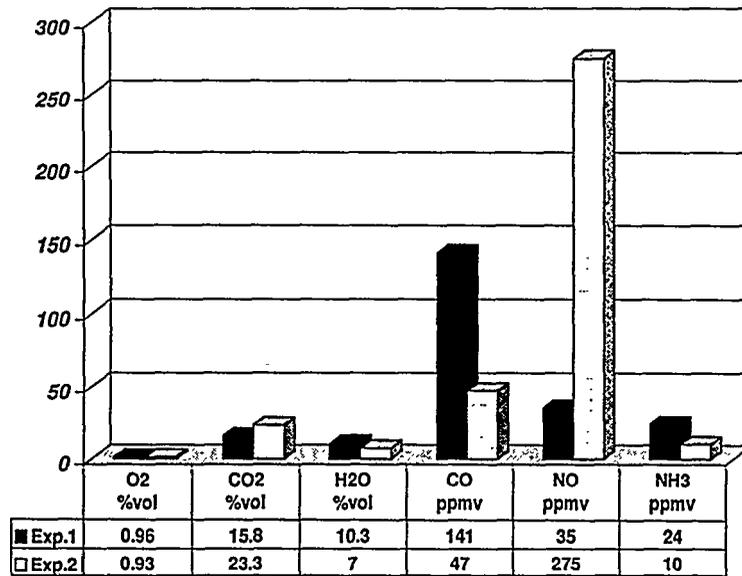


Figure 5. Flue gas composition as measured.

### **Combustion modelling**

The starting point for the analysis of turbulent reacting flows are the conservation equations of fluid mechanics (conservation of mass, momentum, energy and species).

#### **Chemistry**

One of the approaches to describe the chemistry in a turbulent diffusion flame is by assuming local chemical equilibrium, which means that the reactions in the flame are sufficiently fast, to reach chemical equilibrium. In many practical systems, like in a combustion system considered in this paper, the convective and diffusive time scales are much bigger than the chemical time scale [2]. Therefore the local chemical equilibrium model assumption appears to be self-explanatory and we have selected this model as a base case. Other chemistry models, which include chemical kinetics, will be investigated in the near future and results will be compared with the results of the local chemical equilibrium model.

#### **Radiative heat transfer modelling**

Besides convective heat transfer, radiative heat transfer is an important phenomenon in combustion processes. The radiative heat loss to the walls of the combustor is about 50% of the chemical energy input. In order to obtain reliable temperature predictions radiative heat transfer has been incorporated in the model.

Several approaches to solve the radiative heat transfer problem for non-scattering grey gases are proposed in literature. The Discrete Transfer Method [3] has been used in this combustor model because it offers the advantage of spatially non-uniform properties and it is applicable in complex geometries such as considered in this paper.

#### **Grid set-up and boundary conditions**

One half of the axisymmetric construction of the combustor has been described with a 2-D, body-fitted geometry set-up. Calculations have been performed a grid consisting of 47000 cells. Figure 6 shows a small part of the, 2-D, body-fitted axisymmetric grid set-up. An average grid size of 1.5 x 2 mm at the first 35 cm of the combustor and about double this size downstream.

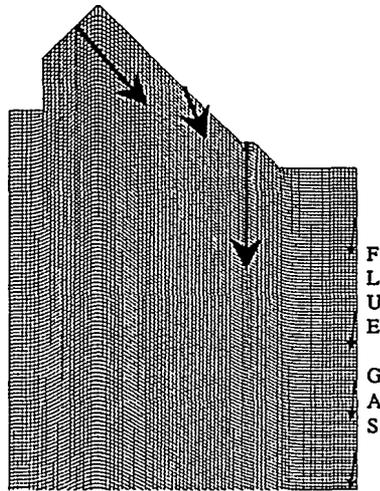


Figure 6. Grid set-up (fine grid).

	Exp.no.1	Exp. no.2
Operating Pressure	5 bar	5 bar
Fuel gas composition [mol%]	N <sub>2</sub> 67.7 CO <sub>2</sub> 16.9 CO 3.8 H <sub>2</sub> 5.0 H <sub>2</sub> O 5.8 CH <sub>4</sub> 1.0 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0.05	N <sub>2</sub> 64.1 CO <sub>2</sub> 16.1 CO 4.7 H <sub>2</sub> 6.2 H <sub>2</sub> O 7.4 CH <sub>4</sub> 1.4 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 0.13
Higher heating value fuel gas	1.54 MJ/m <sup>3</sup>	2.02 MJ/m <sup>3</sup>
Temperature fuel gas	1066 K	1055 K
Volume flow fuel gas	400 m <sup>3</sup> /h	425 m <sup>3</sup> /h
Temperature oxydizer	347 K	456 K
Volume flow oxydizer	128 m <sup>3</sup> /h	40 m <sup>3</sup> /h
Composition recirc. flue gas [mol%]	N <sub>2</sub> 81.0 O <sub>2</sub> 1.1 CO <sub>2</sub> 17.4 CO 1.6e-2 H <sub>2</sub> O 0.5	N <sub>2</sub> 73.6 O <sub>2</sub> 1.0 CO <sub>2</sub> 24.9 CO 4.8e-3 H <sub>2</sub> O 0.5
Temperature recirc. flue gas	353 K	358 K
Volume flow recirc. flue gas	36 m <sup>3</sup> /h	391 m <sup>3</sup> /h

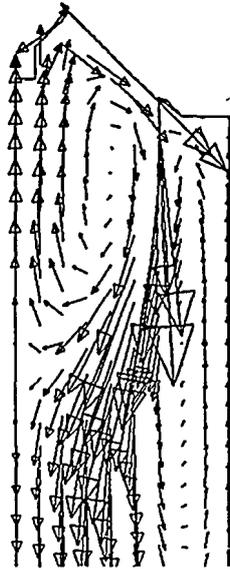
Table 4. Boundary conditions.

#### Model validation and discussion

Before the CFD calculations were performed, a look-up table was generated which contains the thermochemical variables (T, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCO, HO<sub>2</sub>, O, O<sub>3</sub> and OH) as a function of the mixture fraction, mixture fraction variance and enthalpy. The stoichiometric mixture fraction of Dutch natural gas is about 0.055 and the mass flow of air is about 8.5 times the mass flow of fuel. To obtain the same power in the gas turbine, the LCV fuel mass flow is about 10 times higher compared to natural gas. This indicates the main problem concerning the combustion of LCV fuel gas in stead of natural gas; the gas flows in the combustor change dramatically and redesign of the combustion chamber is inevitable.

The velocity vectors of the numerical case of experiment 2 are shown in figure 7. The internal recirculation zone can clearly be seen. This recirculation zone enhances the back mixing of hot, combusted gases including reactive radical species, hence creating a stable flame. Unfortunately we could not compare the gas velocities with measurements because it is too difficult at this stage of the research project to perform velocity measurements.

The boundary conditions for the two cases tested are listed in table 4. The calculated gas temperature and composition at the centreline of the combustor are shown in figures 8 and 9. To validate the models, the experimental results are also shown in these figures. There appears to be reasonable agreement with the main species concentrations inside the combustor. However, more experiments must be done to obtain a more reliable model validation.



### Conclusions

A two dimensional numerical model has been developed to describe the combustion process of a gas turbine combustor. The turbulent flow has been modelled using the standard k-epsilon model. The chemistry is modelled by assuming local chemical equilibrium. The interaction between the turbulent flow and the chemistry is taken into account by using a beta probability density function for the mixture fraction. The Discrete Transfer Model is selected for describing the radiative heat transfer. Two test runs have been performed with the experimental facility to obtain an initial validation of the model. The numerical model predicts the major species concentrations reasonably well

### Future activities

A subsequent series of experiments is intended to measure the radial distribution of species concentrations at various axial positions of the same combustor, varying the LCV fuel gas composition

Figure 7. Velocity vectors.

and operation pressure. Comparison of the results with corresponding values predicted by the model should hopefully conclude our validation of the latter for LCV (CO/H<sub>2</sub>) gaseous fuel combustion at elevated pressures. Next we intend to replace the present combustor with a design representative of actual gas turbine combustion chambers, and to test these for different process conditions. Our objective at that stage will be to investigate the potential of our model for predicting the impact of changes in process conditions and in certain design features on the steady state performance of LCV fuelled gas turbine combustors. Further we intend to investigate the applicability of the more sophisticated Laminar Flamelet concept to LCV fuel gas fired gas turbine combustors.

### References

- [1] Andries, J., Hoppeteyn, P.D.J. and Hein, K.R.G., "Gasification of biomass and coal in a pressurised fluidised bed gasifier", paper presented at the DGMK-Conference Energetic and material utilization of waste and biomass, April 20-22, 1998, Velen/Westf., Germany.
- [2] Peters, N., "Four Lectures on Turbulent Combustion" in Lecture notes of: 'ERCOFTAC Summer school on Turbulent Combustion: Modelling and Diagnostics', Institut für Technische Mechanik, RWTH, Aachen, September 15-19, 1997.
- [3] Lockwood, F.C and Shah, N.G., "A new Radiation Solution Method for Incorporation in General Combustion Prediction Methods, Eighteenth Symposium (Int'l) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, pp. 1405-1414, 1981.

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Prof. Ir. D.G.H. Latzko, former head of the Laboratory for Thermal Power Engineering, for his helpful comments. The work described in this paper was funded in part by the European Commission in the framework of the JOULE R&D programme (contract JOU2-CT92-0154).

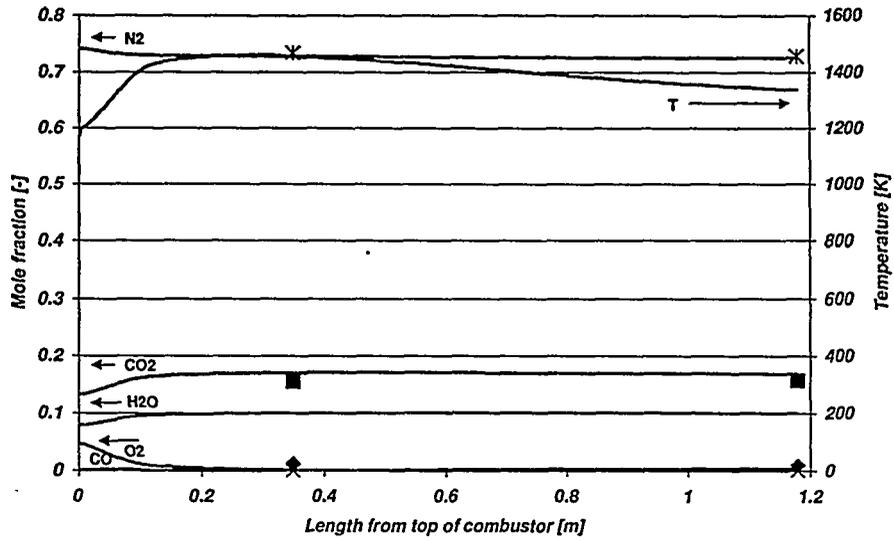


Figure 8. Comparison of experimental results and numerical results of exp.1

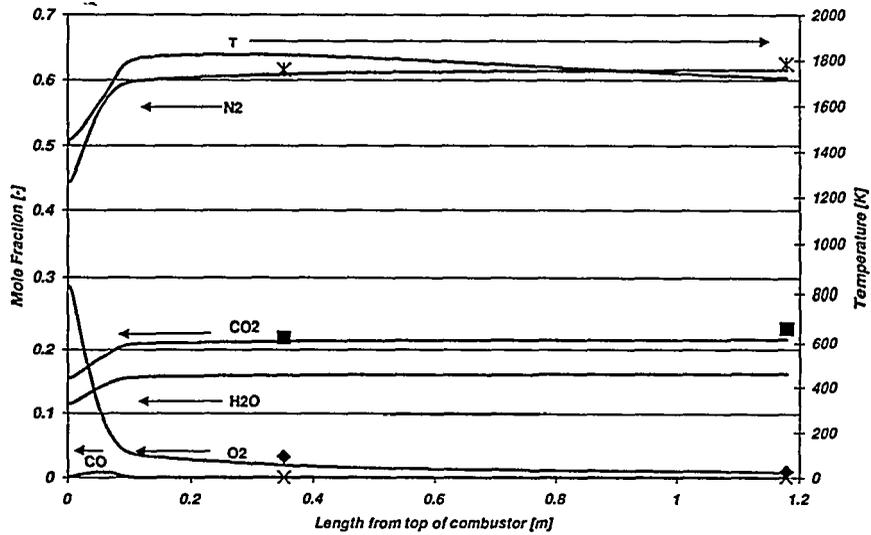


Figure 9. Comparison of experimental results and numerical results of exp.2.



J. Burgtorf  
Saarberg-Oekotechnik GmbH, Hafenstr. 25, D-66111 Saarbrücken

## ENERGETISCHE NUTZUNG VON BIOMASSE AM BEISPIEL EINER HOLZBEFEUERTEN KLÄRSCHLAMMTROCKNUNGSANLAGE

### PLANUNG, BAU UND ERSTE BETRIEBSERFAHRUNG

#### Einführung

Die Deponierung von Klärschlämmen wird zukünftig, ebenso wie die von unbehandelten Restabfällen, durch die Regelungen der TA Siedlungsabfall erheblich erschwert. Durch die Trocknung von mechanisch entwässertem Klärschlamm entsteht eine hygienisierte und biologisch stabilisierte, thermisch und/oder stofflich nutzbare Biomasse, die auch den Anforderungen an einen Ersatzbrennstoff gemäß Kreislaufwirtschaftsgesetz gerecht wird. Der energetische Aufwand für die üblicherweise öl- oder erdgasbefeuerten Klärschlamm-trocknungsanlagen ist jedoch unter Umweltaspekten nicht zu vernachlässigen.

Für die Trocknungsanlage der Biowärme-Bräunlingen GmbH (BWB) wurde ~~daher~~ ein bisher einmaliges Konzept entwickelt: Die zur Trocknung der kommunalen Klärschlämme des Kreises erforderliche Wärme wird durch ein Holzhackschnitzelheizwerk mit Treppenrostfeuerung erzeugt und die bei der Kondensation der Brüden anfallende Abwärme wird in einem Fernwärmenetz zur Versorgung des umliegenden Gewerbegebietes genutzt. (Gesellschafter der BWB sind die Stadt Bräunlingen, die Saarberg-Fernwärme GmbH (SFW) und die Saarberg-Oekotechnik GmbH (SOTEC).

(ang. ISR)

#### Ausgangssituation

Die Stadt Bräunlingen, im südbadischen Schwarzwald-Baar-Kreis an der Breg, einem der Quellflüsse der Donau gelegen, ist Eigentümer von ca. 2.500 ha Stadtwald. Bei der Vermarktung der Hölzer fällt, neben dem gut absetzbaren Stammholz, auch Schwachholz (Aststücke, Rinden, Wipfel) an, welches bislang sehr aufwendig zu Industrieholz aufgearbeitet wurde. Aufgrund der zunehmenden Verdrängung dieses Holzes durch Altpapier und Altholz, konnte die Vermarktung nicht mehr kostengünstig durchgeführt werden. Als Alternative wurde das Projekt der umweltgerechten energetischen Verwertung des Schwachholzes zur Wärmeversorgung eines neu ausgewiesenen Gewerbegebietes in Bräunlingen entwickelt.

Um dem geplanten Holzheizwerk eine gesicherte wirtschaftliche Basis zu geben, war es wichtig, von Anfang an eine weitgehende, über den jahreszeitlich schwankenden

Bedarf von Gebäudeheizungen hinausgehende Auslastung der Wärmeerzeugung zu gewährleisten. Mit der Einbeziehung der Klärschlamm-trocknung wurde dieses Ziel erreicht und gleichzeitig die Lösung eines weiteren Umweltproblems angegangen.

Im Schwarzwald-Baar-Kreis fallen jährlich rund 20.000 t entwässerter Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen an, die, wegen fehlender Akzeptanz der landwirtschaftlichen Verbringung, deponiert werden. Gemäß einem Erlaß des Umweltministeriums Baden-Württemberg zur Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi) ist dies jedoch nach dem 01.06.1999 nur noch zulässig, wenn vor der Deponierung eine Trocknung auf einen Trockensubstanzgehalt (TS) von mindestens 85 % vorgenommen wird. Ab 2005 entfällt die Möglichkeit der Deponierung von unbehandeltem Klärschlamm wegen des großen organischen Anteils ganz.

### Technische Vorgaben

Grundlage der Auslegung der zu errichtenden Anlage waren einerseits der zu erwartende Wärmebedarf im zu versorgenden Gewerbegebiet, andererseits die zur Entsorgung anstehenden Klärschlamm-mengen. Bereits zu Beginn der Planung im Sommer 1996 wurde deutlich, daß die Entwicklung des Gewerbegebietes einen nur langsam ansteigenden Wärmebedarf erwarten ließ. Damit wurde die Klärschlamm-trocknung zum bestimmenden Faktor.

Maßgeblich für die Klärschlamm-trocknung waren, neben der sich aus der Klärschlamm-menge ergebenden Wasserverdampfungsleistung von 2,0 Mg/h folgende Parameter:

- Bezug der Trocknungswärme aus der Holzfeuerung
- keine direkte Berührung zwischen Trocknungsgut und Heizmedium
- Trocknung von mechanisch auf 25 - 40 % TS (im Mittel ca. 35 %) entwässerten, per LKW angelieferten Schläm-men aus verschiedenen kommunalen Kläranlagen
- bedienungsloser Betrieb Nachts und am Wochenende
- Nutzung der Wärme aus der Brüdenkondensation in der Fernwärme

Die Anforderungen an die Holzfeuerung ergaben sich aus den Parametern der Trocknungsanlage einerseits und der Qualität des zur Verfügung stehenden Brennstoffes andererseits:

- Bereitstellung der Prozeßwärme zur Verdampfung vom 2,0 Mg/h Wasser

- schnelle Regelbarkeit und gutes Teillastverhalten
- Auslegung für die Verbrennung von naturbelassenen Hackschnitzeln aus der Waldpflege und Sägewerken (bis zu 50 % Rindenanteil, Wassergehalt 30 - 60 %)
- Mitverbrennung von Aspirationsluft und nichtkondensierbaren Brüden aus der Klärschlamm-trocknung

### **Genehmigungsrechtliche Vorgaben**

Die Genehmigung der Gesamtanlage wurde beantragt und erteilt gemäß der 4. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV), Anhang 8.11, Spalte 2 als *Abfallentsorgungsanlage zur Behandlung von Abfällen* (für den Teil Klärschlamm-trocknung) in Verbindung mit Anhang 1.2 a, Spalte 2, *Feuerungsanlage für den Einsatz von naturbelassenem Holz*. Die Art der Genehmigung schließt damit sowohl die Verbrennung von Altholz als auch von getrocknetem Klärschlamm in der Anlage aus.

Bezüglich der luftgetragenen Schadstoffe sind die Bestimmungen der TA Luft zu beachten. Ausgenommen ist der Grenzwert für Staub, der aufgrund einer Verordnung des Umweltministeriums Baden-Württemberg von 150 auf 50 mg/m<sup>3</sup> reduziert wurde.

### **Klärschlamm-trocknung**

Für die Klärschlamm-trocknung wurde ein konvektives Trommel-trocknungsverfahren ausgewählt. Es zeichnet sich aus, durch einen geschlossenen Trocknungs-luftkreislauf, bei dem die Wärme aus der Energieerzeugung über einen Wärmetauscher an die Trocknungs-luft abgegeben wird. In der speziell für die Schlamm-trocknung ausgeführten *Trocknungstrommel* wird das aufbereitete Gut durch eingeleitete Heißluft getrocknet und das Wasser verdampft.

Die Anlieferung der Klärschlämme erfolgt per LKW in einen Annahmebunker (30 m<sup>3</sup>). Über Spiralförderer wird der Schlamm in zwei Stapelsilos (je 90 m<sup>3</sup>) gefördert. Zur Vermeidung von Gerüchen und kritischen Methankonzentrationen wird die Luft aus Bunker und Silos abgesaugt und in einem Biofilter mit integriertem Vorwäscher behandelt.

Vor der Einspeisung in die *Trocknungstrommel* wird der Naßschlamm in einem Doppelwellenmischer mit bereits getrocknetem Schlamm zu einem rieselfähigen Gut aufbereitet. In der *Trocknungstrommel* erfolgt die Trocknung im Heißluftstrom.

Das trockene Produkt wird anschließend in einem Filter mit integriertem Zyklon von der Trocknungs-luft getrennt und gelangt nach Durchlaufen einer Kühlschnecke zur

Klassierung. Die mittlere Fraktion durchläuft eine weitere Kühlstufe und wird zum Endproduktsilo transportiert. Die abgeschiedenen Grob- und Feinfraktionen gelangen über Rückführgutsilo und Dosierschnecke wieder zum Mischer.

Die in der Holzfeuerung erzeugte Trocknungsenergie wird der Trocknungsluft vor Eintritt in die Trocknungstrommel in einem Gas/Gas-Wärmetauscher übertragen. Die 800 °C heißen Rauchgase aus der Feuerung erwärmen die Trocknungsluft auf ca. 450 °C. Das im Trocknungsprozeß abgekühlte Luft/Brüden-Gemisch wird nach Trennung vom Produkt im Trocknungsluftfilter zum Wärmetauscher zurückgeführt.

Ein Teilstrom des Luft/Brüden-Gemischs wird kontinuierlich ausgekoppelt und auskondensiert. Nichtkondensierbare Gase werden in der Holzfeuerung mitverbrannt. Das Kondensat verläßt den Kondensator mit ca. 85 °C. Über einen Wärmetauscher wird es auf ca. 40 °C abgekühlt. Die Abwärme wird dem Fernwärmenetz zugeführt. Ein zweiter geschlossener Kühlkreislauf führt die Restwärme ebenso wie die Abwärme aus der Produktkühlung über einen Luftkühler ab.

Um Dampfkondensation in und Geruchsemission aus staubbelasteten Anlageteilen zu verhindern, wird die Anlage in leichtem Unterdruck betrieben. Die entstaubte Abluft wird der Feuerung zugeführt.

#### **Holzhackschnitzelfeuerung**

Die Energieerzeugung in der Anlage übernimmt eine Holzhackschnitzelfeuerung, die Heißgas mit einer Temperatur von 800 °C erzeugt und die Wärme über den Wärmetauscher an den Trocknungsluftkreislauf abgibt. Das Heißgas wird dabei auf unter 180 °C abgekühlt, anschließend in einem Elektrofilter entstaubt und über ein Saugzuggebläse zum Kamin geleitet.

Die Bruttowärmeleistung der Holzfeuerung beträgt 2.0 MW. Als Feuerungssystem wurde ein Treppenrost gewählt, mit dem die Einhaltung der Schadstoffgrenzwerte und eines optimalen Wirkungsgrades gewährleistet ist. Wegen der hohen Feuchte der eingesetzten Hackschnitzel wurde auf eine Rostkühlung verzichtet. Die Kühlung der Feuerung erfolgt durch die Führung der Verbrennungsluft über die Wände des Feuerungsraumes. Die hohe Feuerraumtemperatur garantiert eine sichere Mitverbrennung der aus der Klärschlamm-trocknung zugeleiteten Abluftströme.

Durch die Bauart des Feuerungsraumes werden die Heißgase im Gegenstrom geführt, was ein Vortrocknen und einen guten Ausbrand der Hackschnitzel bewirkt. Das Heißgas wird anschließend durch drei gemauerte Züge geleitet, wodurch bereits vor dem Wärmetauscher der Klärschlamm-trocknung eine weitgehende Abscheidung von Flugasche sichergestellt ist.

Die Holzhackschnitzel werden in einem Tiefbunker bevorratet. Die Beschickung der Feuerung erfolgt über ein automatisches Austragsystem aus Schuböden und Schnecken in einen Vortagetrichter.

### **Fernwärmenetz**

Die aus der Brüdenkondensation der Klärschlamm-trocknung ausgekoppelte Wärme wird an ein Fernwärmenetz abgegeben, welches das umliegende, neuerschlossene Gewerbegebiet versorgt. Die Auslegung des Netzes (Heißwasser, Vorlauf 80 °C, Rücklauf 40 °C) ermöglicht eine weitgehende Nutzung der Abwärme der Klärschlamm-trocknung.

Auf Basis der angestrebten Ansiedlungsentwicklung ergibt sich ein Versorgungsanschlußwert im Endausbau von 1.600 kW bis zum Jahr 2005.

### **Ökonomische, abfallwirtschaftliche und ökologische Bewertung**

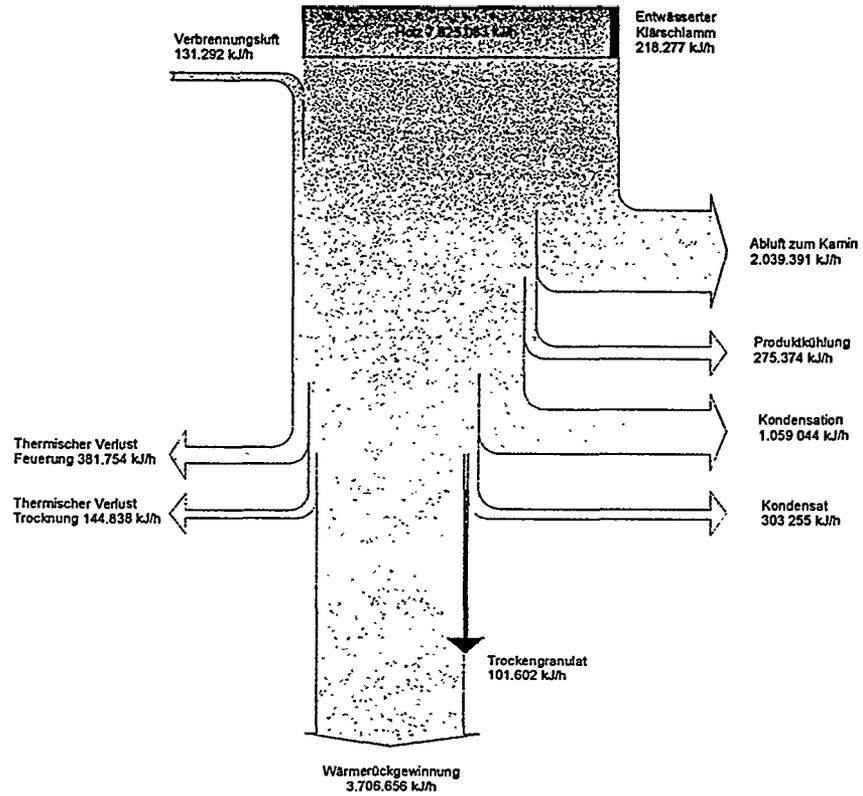
Die in Bräunlingen realisierte Kombination aus Klärschlamm-trocknung, Holzfeuerung und Fernwärmenetz ermöglicht eine langfristige Lösung für die Klärschlamm-*verwertung* im Schwarzwald-Baar-Kreis. Die Dimensionierung der Anlage ermöglicht einen wirtschaftlich günstigen Verarbeitungspreis. Das ökonomisch und ökologisch ausgewogene Gesamtkonzept bewegte die regionalen Klärwerksbetreiber, trotz zumindest kurzfristig vorhandener kostengünstigerer Entsorgungswege zum Abschluß von langfristigen Verträgen.

Die Situation des kommunalen Forstes der Stadt Bräunlingen wird durch den Einsatz des anfallenden Schwachholzes entscheidend verbessert.

Durch die Kombination mit der Klärschlamm-trocknung steht dem Holzheizwerk ein großer, kontinuierlicher Wärmeabnehmer (ca. 8.000 Vollaststunden/a) zur Verfügung. Dadurch ist ein auch im Vergleich zu Öl und Gas konkurrenzfähiger Wärmepreis für das neue Gewerbegebiet möglich.

Aus ökologischer Sicht ist das Konzept gekennzeichnet durch die CO<sub>2</sub>-neutrale Energieerzeugung, die Substitution fossiler Energieträger durch den nachwachsenden Rohstoff Holz sowie durch die Gewährleistung kurzer Transportwege aufgrund der Zentralität der Anlage.

Die forstwirtschaftliche, energie- und umweltpolitische Bedeutung der Projektes wird auch durch die Förderung aus Mitteln des Landes Baden-Württemberg unterstrichen.



**Abb. 1:** Energiebilanz Klärschlamm-trocknung und Holzfeuerung

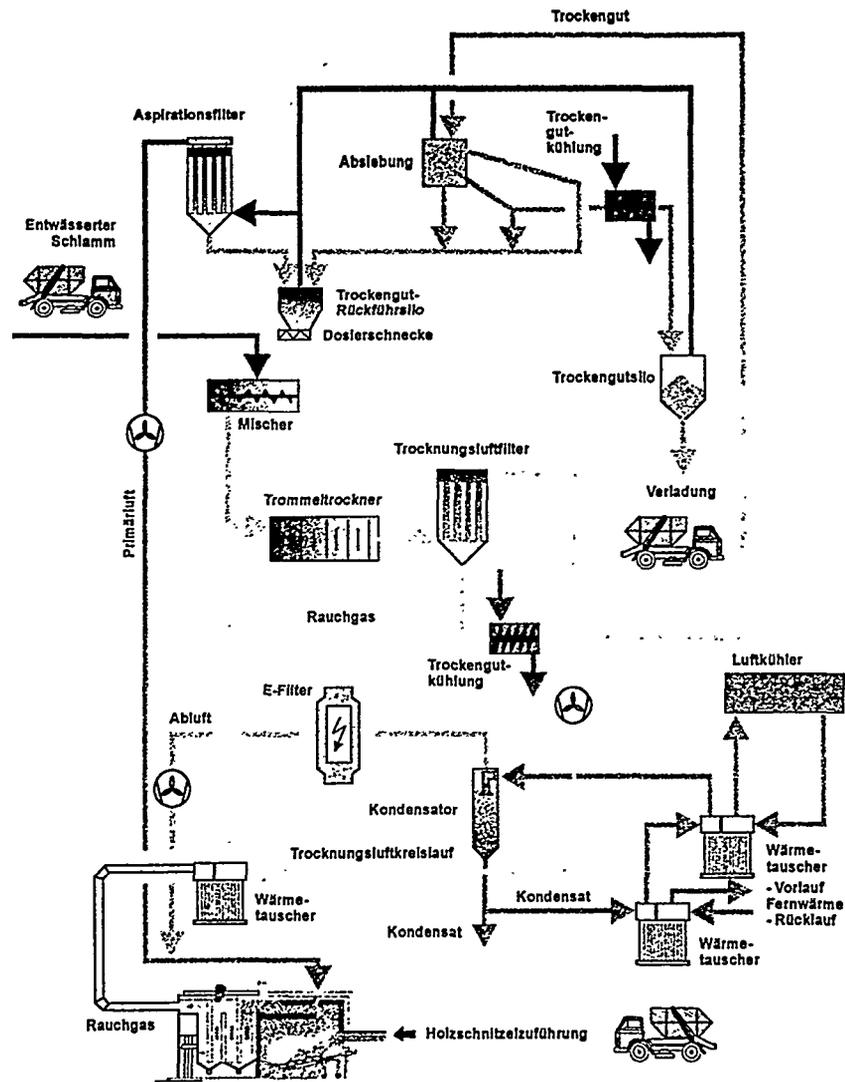
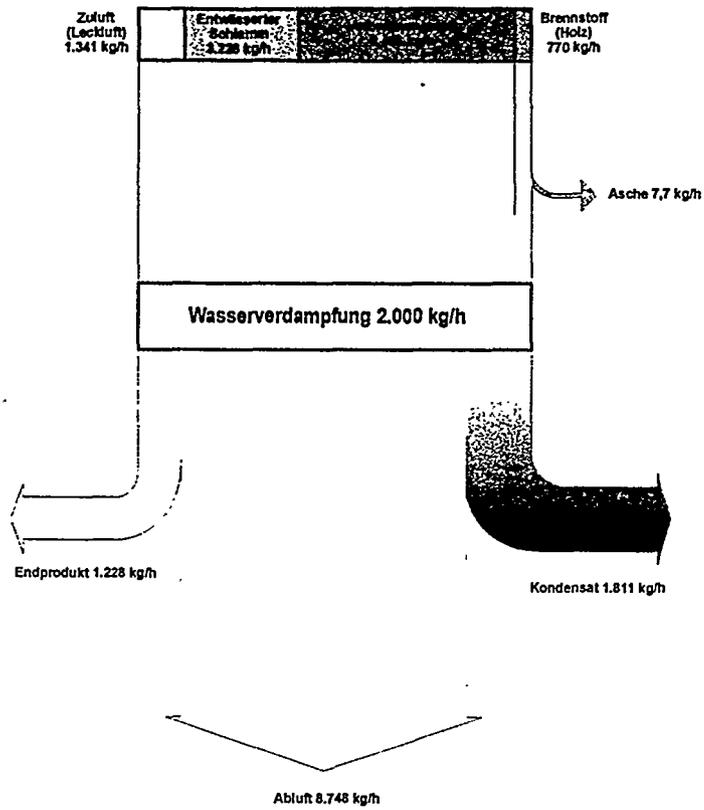


Abb. 2: Fließbild Klärschlamm-trocknung und Holzfeuerung



**Abb. 3:** Massenbilanz (feucht) Klärschlamm-trocknung und Holzfeuerung



Chr. Bergins, S. Berger, K. Strauß <sup>1)</sup>, R. O. Eisen, <sup>2)</sup> M. Erken <sup>3)</sup>, F. B.-Bieffeldt <sup>4)</sup>  
<sup>1)</sup> Universität Dortmund, Emil-Figge-Str. 68, D-44221 Dortmund; <sup>2)</sup> RWE Energie,  
Essen; <sup>3)</sup> Rheinbraun AG, Köln; <sup>4)</sup> Dieffenbacher, Eppingen

## MECHANISCH/THERMISCHE ENTWÄSSERUNG - EIN NEUES VERFAHREN ZUR VEREDELUNG VON TORF UND KOHLEN

### 1 Einleitung

1995 wurden weltweit 4% der elektrischen Energie durch die Braunkohleverbrennung erzeugt. Dabei hatte Deutschland mit 20% den größten Anteil an der Fördermenge von rund 941 Mio t. Beim derzeitigen Förderniveau liegt die Reichweite der weltweiten Braunkohlevorkommen bei mehr als 500 Jahren und damit bei einem vielfachen derjenigen von Öl (43 Jahre), Erdgas (65 Jahre) und Steinkohle (150 Jahre) [1].

Damit Braunkohle in Deutschland als heimischer und subventionsfreier Energieträger diesen Stellenwert behaupten und in Zukunft weiter ausbauen kann, wurde in den letzten Jahren verstärkt die Entwicklung neuer Technologien zur Effizienzsteigerung der Braunkohleverstromung vorangetrieben. Bei der Verbrennung von Braunkohlen mit Wassergehalten von 50 - 60 Gew.-% ist in herkömmlichen Kraftwerken ein erheblicher Teil des Energieinhaltes zur Verdampfung des Wassers mit Hilfe von heißen Rauchgasen in sogenannten Mahltrocknungsanlagen erforderlich. Durch eine energetisch günstige Reduzierung des Wassergehaltes vor der Verbrennung sind hier Wirkungsgradsteigerungen um bis zu 5 Prozentpunkte möglich [2]. Ein neues, für diese Aufgabenstellung einsetzbares Verfahren ist das am Lehrstuhl Energieprozesstechnik und Strömungsmechanik der Universität Dortmund entwickelte Mechanisch/Thermische Entwässerungsverfahren (MTE-Verfahren). Durch die kombinierte Anwendung von Wärme und mechanischem Druck läßt sich das in der Kohle enthaltene Wasser in flüssiger Form entfernen [3].

Neben der Darstellung des MTE-Verfahrens am Beispiel von Braunkohle soll im folgenden auch auf die Möglichkeiten der Anwendung des Verfahrens für andere feuchte Brennstoffe wie Torf und Abfälle aus der Papier- und Holzverarbeitung eingegangen werden. (o.d. | 52)

### 2 Stand der Technik

Da bei konventionellen Kraftwerken mit Leistungen von über 600 MW<sub>e</sub> mehrere hundert Tonnen Rohbraunkohle pro Stunde durchgesetzt werden, müssen Verfahren zur Reduzierung des Wassergehaltes neben einem geringen Energiebedarf auch die Realisierung großer Durchsätze ermöglichen.

Bei der Entwicklung moderner Trocknungsverfahren wurde im Hinblick auf die Reduzierung des Energiebedarfes vor allem die Senkung des Temperaturniveaus des Heizmediums sowie die Nutzung der im verdampften Wasser enthaltenen Energie angestrebt. Besonders zu erwähnen sind hierbei das DWT-Verfahren (Dampf-Wirbelschicht-Trocknung) sowie als Weiterentwicklung das WTA-Verfahren (Wirbelschichttrocknung mit interner Abwärmenutzung) der Firma Rheinbraun. Bei letzterem wird durch die energetische Aufwertung in einem Brüdenverdichter ein nennenswerter Anteil der Energie des Abdampfes für den Trocknungsprozeß wieder bereitgestellt. Für beide Verfahren bestehen Pilotanlagen mit Durchsätzen von rund 50 t/h (DWT: Loy Yang, Australien, WTA: Fa. Rheinbraun, Frechen).

Von vergleichbarer Größenordnung waren die bisherigen Umsetzungen zur Anwendung der **thermischen Entwässerung**, wobei der einzige europäische Hersteller (Voest-Alpine) nach eigenen Angaben dieses Betätigungsfeld aufgegeben hat. Die thermische Entwässerung zeichnet sich dadurch aus, daß das Wasser der Kohle in flüssigem Zustand abgezogen wird, nachdem diese in Autoklaven unter Druck durch Dampf (Fließner-Verfahren) oder Wasser (Viag-Verfahren) aufgeheizt ( $T > 235^{\circ}\text{C}$ ) wurde [4].

Bei Umgebungstemperaturen kann das Wasser der Braunkohle nur unter Einwirkung hoher mechanischer Kräfte ( $p > 16 \text{ MPa}$ ) entfernt werden, weshalb die Verfahren zur **mechanischen Entwässerung** bei der Reduzierung des Wassergehaltes von Braunkohle bisher keine großtechnische Anwendung gefunden haben [5].

### 3 Verfahrensentwicklung

Bei dem am Lehrstuhl Energieprozeßtechnik und Strömungsmechanik der Universität Dortmund entwickelten Mechanisch/Thermischen Entwässerungsverfahren wurden die verfahrenstechnischen Vorteile von thermischer und mechanischer Entwässerung so kombiniert, daß der Wassergehalt von Braunkohle bei flüssigem Abzug des Kohlewassers auf unter 20 Gew.-% (inkl. Entspannungsverdampfung und Nachentwässerung) reduziert wird.

#### 3.1 Verfahrensablauf

Der genaue Verfahrensablauf kann wie folgt dargestellt werden (Abbildung 1):

1. **Vorwärmung der Schüttung** mit ausgepreßtem Heißwasser der vorhergehenden Charge: Das mittels Dampfdruck vertikal durch die vorverdichtete Schüttung geförderte Vorwärmwasser tritt kalt aus und kann, durch Filterwirkung und adsorptive Eigenschaften der Kohle vorgereinigt, einer Wasseraufbereitung direkt zugeführt werden.
2. **Aufheizung** bis zum Erreichen der Prozeßtemperatur durch kondensierenden Satttdampf: Der eingebrachte Dampf kondensiert in der Schüttung an einer ebenen, ausgeprägten Kondensationsfront. Die günstigen Wärmeübergangsbedingungen sorgen für eine gleichmäßige Aufheizung der Kohle sowie die weitere Rückkühlung des Kondensates, so daß auch dessen fühlbare Wärme genutzt wird.
3. **Auspressen des Wassers** mittels mechanischem Druck von bis zu 60 bar: Das ausgepreßte Heißwasser wird in einen Behälter geleitet und zur Vorwärmung der Kohle im nächsten Prozeßtakt gespeichert.
4. **Entspannungsverdampfung** nach Absenkung des mechanischen Druckes: Die schlagartige Entlastung durch das Anheben des Pressenstempels führt zu einer Vorzerkleinerung des entstandenen Kohlepreßlings, wodurch bei der nachfolgenden Aufbereitung Energie eingespart und der Anlagenaufwand erheblich reduziert wird. Gleichzeitig sinkt der Wassergehalt um etwa 5 Gew.-% (je nach Prozeßtemperatur).

Nach erfolgreichen Versuchen zur Mechanisch/Thermischen Entwässerung an einer Labor- (1994) und einer Technikumsanlage (1995) an der Universität Dortmund wurde zwischen den Unternehmen Maschinenfabrik J. Dieffenbacher, Rheinbraun, RWE Energie sowie der Universität Dortmund, Lehrstuhl Energieprozeßtechnik und Strömungsmechanik (Prof. Strauß) ein Kooperationsvertrag zur weiteren Entwicklung des MTE-Verfahrens geschlossen. Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Gemeinschaftsprojektes wurde eine diskontinuierlich arbeitende Pilotpresse zur Durchführung des Verfahrens entwickelt. Diese wurde im Forschungszentrum Sibylla der Rheinbraun AG in Frechen aufgestellt und im Frühjahr 1996 in Betrieb genommen. An der Anlage konnte die Machbarkeit einer Maßstabsvergrößerung der Pressenfläche um den Faktor 20 von Technikumsanlage zu Pilotpresse im Hinblick auf die gegebenen Anforderungen einer großtechnischen Umsetzung wie hohe Durchsätze bei gleichmäßiger Entwässerung und einem geringen spezifischen Energiebedarf nachgewiesen werden.

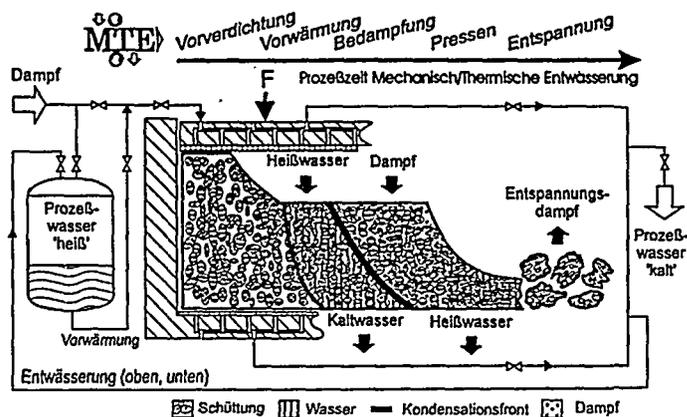


Abbildung 1: Verfahrensablauf

Die Untersuchungen zeigten, daß die Prozeßtemperatur die größte Signifikanz im Hinblick auf die Zielgrößen Wassergehalt und flächenspezifischer Durchsatz aufweist. Der Wassergehalt nimmt im Bereich zwischen 60 und 200°C linear mit der Temperatur ab. Bei 200°C sind inklusive Entspannungsverdampfung Wassergehalte unter 25 Gew.-% erreichbar. Durch den mit der Temperatur ansteigenden Dampfdruck sinkt die Zeit zur Aufheizung der Schüttung. Gleichzeitig reduziert sich die zum Erreichen eines bestimmten Wassergehaltes notwendige Preßzeit aufgrund der Änderung der physikalischen Eigenschaften des Wassers, so daß der flächenbezogene Durchsatz des Verfahrens  $D = m / (t_{Ges} \cdot A)$  nahezu linear mit dem Dampfdruck ansteigt. Hier sind  $D$  der flächenbezogene Durchsatz in  $kg/m^2h$ ,  $m$  die Masse an Rohbraunkohle pro Charge,  $A$  die Pressenfläche und  $t_{Ges}$  die Prozeßzeit.

Die nach der Verfahrensoptimierung den weiteren Berechnungen zugrunde gelegten Verfahrensparameter, die Stoffdaten der Braunkohle sowie die Randbedingungen für die energetische Betrachtung sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Verfahrensdaten

Rohkohle		Anlage		TBK (Prozeß bei 200°C)	
Wassergehalt	53.3 Gew.-%	Flächenbelastung	280 $kg/m^2$	Wassergehalt	24 Gew.-%
Korngröße	0-30 mm	Preßdruck	6 MPa	Heizwert	10.2 MJ/kg RBK
Heizwert	9.2 MJ/kg RBK	el. Energiebedarf	22 kJ/kg RBK		16.6 MJ/kg TBK

### 3.2 Energiebedarf

Abbildung 2 zeigt schematisch eine mögliche Verschaltung der Wärmeströme des Mechanisch/Thermischen Entwässerungsverfahrens bei der Einbindung des Verfahrens in einen Kraftwerksprozeß. An dem dargestellten Blockfließbild wird deutlich, daß bei optimaler Energienutzung neben den anlagentechnisch bedingten Energieverlusten nur die fühlbare Wärme des austretenden Wassers sowie der elektrische Eigenbedarf des Verfahrens in den Prozeß eingebracht werden müssen. Da die Verfahrenseinbindung zur Zeit noch Gegenstand intensiver Untersuchungen ist, soll hier nur ein Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten gegeben werden.

Für die energetische Bewertung des Verfahrens kann eine Leistungsziffer  $\eta_{Tr}$  definiert werden. Diese Größe stellt die aufgrund der Entfernung des Wassers in flüssiger Form auftretende Heizwerterhöhung  $\Delta m_w \cdot \Delta h_v$  abzüglich der aufzuwendenden Energie im Verhältnis zum Heizwert  $H_u$  des feuchten Mediums dar.

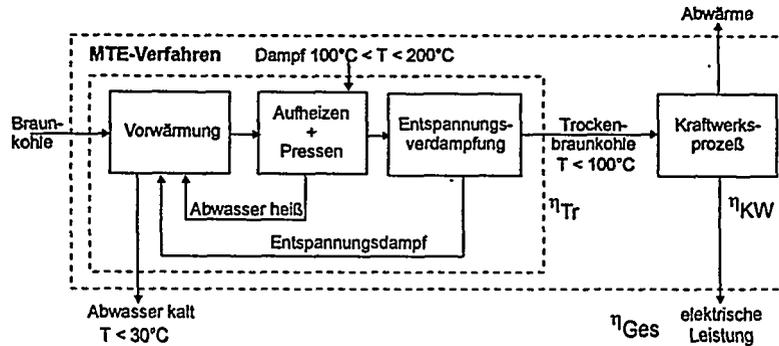


Abbildung 2: Verschaltung der Prozeßströme

Nach oben ist die Leistungsziffer durch das Verhältnis von oberem Heizwert (Brennwert) zu unterem Heizwert begrenzt. Damit kann die Leistungsziffer wie folgt definiert werden:

$$\eta_{Tr} = \frac{H_u + \Delta m_w \cdot \Delta h_V - q_V - p_{el} \left( \frac{1}{\eta_{KW} \cdot \eta_{Tr}} - 1 \right)}{H_u} \quad \text{mit } \Delta m_w = \frac{w_a - w_e}{1 - w_e} \quad \text{und } \eta_{Ges} = \eta_{KW} \cdot \eta_{Tr}$$

Hier ist  $\Delta h_V$  die Verdampfungswärme des Wassers bei 25°C,  $\Delta m_w$  die Menge des entzogenen Wassers pro kg Einsatzmaterial,  $q_V$  der spezifische thermische und  $p_{el}$  der spezifische elektrische Energiebedarf. Die Menge des entzogenen Wassers pro kg Rohstoff kann mit Hilfe des Anfangs- und des Endwassergehaltes ( $w_a$ ,  $w_e$ ) bestimmt werden. Der elektrische Energiebedarf muß mit dem Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{Ges}$  des Prozesses gewichtet werden, welcher sich aus dem Produkt von Kraftwerkswirkungsgrad und Leistungsziffer  $\eta_{KW} \cdot \eta_{Tr}$  berechnet.

In Abbildung 3 sind die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Verfahrensoptimierung dargestellt [3,6,7]. Die Wirkungsgradsteigerung leitet sich direkt aus der Leistungsziffer ab und gibt Auskunft über den prozentualen Anteil an Kohleersparnis bei der Optimierung des Gesamtprozesses durch die einzelnen Maßnahmen.

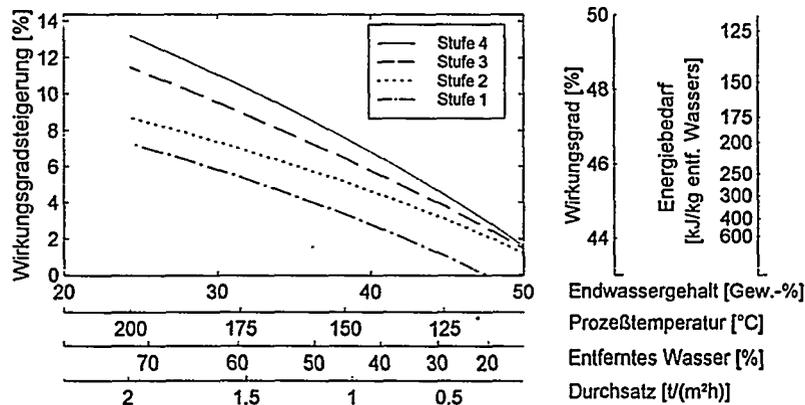


Abbildung 3: Ergebnisse der Verfahrensoptimierung

Zugrunde gelegt wird ein modernes BoA Kraftwerk mit rund 43 % Wirkungsgrad [8]. Die betrachteten Optimierungsstufen beziehen sich jeweils auf die Einbindung des MTE-Verfahrens in den Kraftwerksprozeß unter Berücksichtigung der aufgeführten Merkmale:

**Stufe 1:** Verfeuerung der auf Umgebungstemperatur abgekühlten Kohle (ohne Nutzung des Heißwassers und Spannungsdampfes; Kühlung ohne Nachentwässerung)

**Stufe 2:** Verfeuerung der Kohle mit 100°C

**Stufe 3:** + Nutzung des Heißwassers

**Stufe 4:** + mit Nutzung des Spannungsdampfes

Es ist zu erkennen, daß bei einer Prozeßtemperatur von 200°C Wirkungsgradsteigerungen zwischen 7 und 14 Prozent möglich sind. Dabei entfällt rund 1/3 der Verbesserung auf einen bei Trockenbraunkohle gesteigerten Kesselwirkungsgrad und 2/3 auf den Entwässerungsprozeß. Der spezifische Energiebedarf zur Entfernung des Wassers beträgt mit minimal 125 kJ/kg entfernten Wassers weniger als 1/25 des Wertes herkömmlicher Trocknungsverfahren.

Da durch die Nachentwässerung der Kohle bei Kühlung auf unter 100°C eine weitere Absenkung des Wassergehaltes erreicht wird, verbleibt ein Teil der hier abgeführten Energie in Form des weiter gesteigerten Heizwertes innerhalb des Prozesses (Stufe 2). Die Vorwärmung mittels Heißwasser ist bereits integraler Bestandteil des Verfahrens, wodurch der Energiebedarf um 50 % reduziert werden kann (Stufe 3). Als Entwicklungspotential und weitere Aufgabe für die energetische Einbindung in Kraftwerksprozesse verbleibt die Nutzung der Energie des Spannungsdampfes (Stufe 4).

#### 4 Experimentelle Untersuchungen

Durch die besondere Kombination von thermischer Energie und mechanischen Kräften wird die Entfernung des im Feststoff enthaltenen Wassers erleichtert, was sich sowohl in kürzeren Verweil- bzw. Prozeßzeiten als auch in einem zur rein mechanischen Entwässerung verbesserten Entwässerungsergebnis zeigt. Dabei sind die spezifischen Wirkungsweisen von Temperatur und Druck wie folgt zu unterscheiden:

Durch den aufgeprägten Druck findet eine Verringerung des Hohlraumvolumens durch die Konsolidierung und Komprimierung des Gutes statt. Er ist die wesentliche treibende Kraft bei der Entfernung des Wassers. Die Temperatur ist für die notwendige Mobilisierung des Wassers verantwortlich. Dies kann über die Hydrophobisierung des Materials beim Abbau polarer chemischer Gruppen, durch die Zerstörung von Zellstrukturen mit der Ausdehnung des Wassers und durch die Erleichterung der Überwindung elektrostatischer Wechselwirkungen bei hohen Temperaturen geschehen. Die Erweichung von niedrig schmelzenden Bestandteilen führt zu einer Erhöhung der Kompressibilität des Feststoffes.

Beim thermischen Abbau entstehen geringe Mengen CO<sub>2</sub> und anderer Zersetzungsgase, welche Teile des Wassers aus dem Inneren des Feststoffes heraustreiben. Eine vergleichbare Wirkung hat die Ausdehnung des Wassers im hohen Temperaturbereich. Die Kinetik der Strömungsvorgänge bei Aufheizung und Entwässerung wird durch die Herabsetzung der Stoffwerte des Wassers wie Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung positiv beeinflusst.

Haupteinflußfaktoren für die Effektivität der Entwässerung sind demnach die chemischen und physikalischen Stoffeigenschaften, insbesondere die Oberflächeneigenschaften des zu entwässernden Materials wie z.B. der Ladungszustand sowie die Schüttungsstruktur. Dazu gehört die spezifische Oberfläche, die Partikelgröße und die Kompressibilität.

Als mögliche Einsatzstoffe des Verfahrens wurden in dieser Untersuchung verschiedene kapillarporöse, kompressible Feststoffe betrachtet. Im einzelnen waren dies Braunkohle, Torf, Baumrinde und vorentwässerter Papierschlamm. In diesen Stoffen ist das Wasser gleichermaßen kapillar und adsorptiv gebunden, so daß die verschiedenen Mechanismen der Entwässerung wirken.

Außerdem sind alle Stoffe Elemente der Inkohlungskette, welche heute bereits großtechnisch zur Energieerzeugung eingesetzt werden, oder zumindest von der Menge her das Potential für einen zukünftigen, wirtschaftlichen Einsatz in der Energieerzeugung besitzen. Die Stoffe und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Für die ersten Experimente wurde ein zylindrischer Behälter mit Doppelmantel verwendet, der mittels eines Thermoöls beheizt oder gekühlt werden kann [3]. Durch eine Kombination aus feinem Edelmetallnetz und grobem Edelmetallgewebe ist sowohl eine flächenmäßige Entwässerung als auch die Rückhaltung der Einsatzstoffe gewährleistet. Die Kompression wird über einen mit zwei Viton-O-Ringen gegen den Behälter abgedichteten Kolben durchgeführt. Der Kolben ist über eine Stange mit der Traverse einer Zug-Druck-Prüfmaschine vom Typ INSTRON 1195 verbunden, mit der eine Verdichtung bei konstantem Druck realisiert werden kann.

Tabelle 2: Einsatzstoffe

	Wassergehalt [Gew.-%]	Aschegehalt [Gew.-% (wf)]
rheinische Braunkohle	53	2.4
australische Braunkohle	62	<0.1
Torf	63-85	3.0
Papierschlamm	57	43.8
Pinienrinde	71	3.9

#### Braunkohle

Neben verschiedenen Proben rheinischer Braunkohle [7] wurde Braunkohle aus dem australischen Abbaubereich Yallorn untersucht. Die Kohlen aus den Tagebauen Loy Yang, Yallorn und Morwell unterscheiden sich von den rheinischen insbesondere durch den wesentlich höheren Wassergehalt, der zwischen 60 und 70 Gew.-% liegt. Deshalb werden seit längerem Anstrengungen unternommen, die Effizienz der Braunkohleverbrennung zur Stromerzeugung durch eine vorgeschaltete Entwässerung zu verbessern. Insbesondere die Weiterentwicklung der thermischen Entwässerung nach Fleißner hin zum HTD Verfahren (Hydrothermal Dewatering) wurde in Australien forciert [9]. Damit kann der Wassergehalt der Braunkohle bei Temperaturen von 300°C bis auf rund 55 Gew.-% reduziert werden. Neuere Entwicklungen zielen darauf ab, den Wassergehalt dieser vorbehandelten Kohle durch mechanische Verdichtung weiter zu verringern [10].

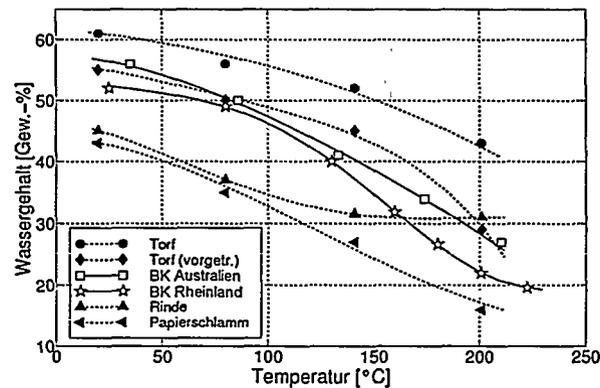


Abbildung 4: Endwassergehalt bei fünfminütiger Pressung mit 45 bar

Die Ergebnisse in Abbildung 4 zeigen im Vergleich von australischer (Yallorn) und rheinischer Braunkohle bei wesentlich höherem Anfangswassergehalt der australischen Kohle um 5 Gew.-% schlechtere Endwassergehalte. Dieser Unterschied läßt sich durch den niedrigeren Aschegehalt der untersuchten Probe und die damit höhere Wasserbindungskapazität erklären. Durch die Reduzierung des Wassergehaltes auf unter 30 Gew.-% bei 200°C läßt sich der Heizwert bei der australischen BK um etwa 20 % steigern.

#### Torf

Als jüngerer Produkt der Inkohlungskette weist Torf wesentlich höhere Wassergehalte als Braunkohle auf (89-95 Gew.-%). Obwohl die energetische Nutzung von Torf in Deutschland schon vor geraumer Zeit eingestellt wurde, werden in anderen Ländern wie Finnland und Kanada weiterhin Anstrengungen unternommen, ihn als Energieträger zu nutzen. Insbesondere Finnland hat nach dem Ölpreisanstieg in den siebziger Jahren eine Vorreiterrolle übernommen, indem die Nutzung von Torf als einheimischem Brennstoff für die Energieerzeugung forciert wurde. Das mit einer Kesselleistung von 390 MW größte Torfkraftwerk der Welt befindet sich in Haapavesi im Norden Finnlands. 1995 wurden 5.9 % des gesamten Energieverbrauches (356 TWh thermisch) bzw. 7.7 % der elektrischen Energie (69 TWh) durch Torf erzeugt [11]. Auf der Suche nach witterungsunabhängigen Verfahren zur Reduzierung des Wassergehaltes von Torf werden seit langem Kombinationen aus mechanischen Entwässerung und thermischer Trocknung untersucht [12,13,14].

Da der Torf bei seinem natürlichen Wassergehalt von 85 Gew.-% eine schlammige Konsistenz aufweist, kommt es in der Preßphase schnell zu einer Verstopfung der für die Abfuhr des freigesetzten Wassers wichtigen Kapillaren, wohingegen die Schüttungsstruktur des vortrockneten Torfes (63 Gew.-%) ein Feststoffgerüst mit genügend freien Kanälen bereitstellt. In den durchgeführten Versuchen konnte der Wassergehalt des Torfes sowohl im Labormaßstab auf 29 (vortrocknet) - 43 (original) Gew.-% reduziert werden (vgl. Abbildung 4). Die Verbesserung der Entwässerbarkeit bei einer Vortrocknung beruht auf der Verfestigung des Haufwerkes. Die hohe Kompressibilität des Rohortfes beschränkt desweiteren nach ersten Versuchen im Technikumsmaßstab die möglichen Flächenbelastungen auf rund 70 kg/m<sup>2</sup>, da ansonsten die Verdichtung durch den Dampf und Wasserdruck im Verlauf der Aufheizphase zu groß ist, als daß eine gleichmäßige Aufheizung gewährleistet werden könnte. Der bei einer Aufheizung mit Dampf erreichte Endwassergehalt liegt bei 35 Gew.-% (188°C). Werden rund 10 Gew.-% Sägespäne zur Erhöhung der Permeabilität untergemischt, erhöht sich die mögliche Flächenbelastung bei gleichzeitig sinkendem Endwassergehalt (<30 Gew.-%). Die erzielbaren Durchsätze liegen nach ersten Ergebnisse im Bereich von 0.5 bis 0.8 t/m<sup>2</sup>h.

#### Biomasse

Im Jahr 1992 lag der Anteil der Biomasse am Primärenergieeinsatz weltweit bei rund 12 %. Zu den schon heute in größeren Mengen verfügbaren biologischen Reststoffen gehören vor allem Abfälle aus der Papier- und Holzverarbeitung (Späne, Rinden, Papierschlämme). Außer in Finnland werden z.B. auch in Österreich Holzhackschnitzel und Rinden in größerem Maßstab zur Wärmeerzeugung eingesetzt. In Finnland trugen Holz und Holzabfälle 1995 mit fast 15 % (= 52.4 TWh thermisch) zur Deckung des Gesamtenergiebedarfs bei [11].

Bei einem Wassergehalt von mehr als 60 Gew.-% sind wie bei Torf längere Lager- und damit Trocknungszeiten für die energetisch effiziente Verbrennung von Rinden notwendig. Vorentwässerte Schlämme aus der Papierherstellung mit einem Wassergehalt von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-% können wegen hoher Aschegehalte (bis 60 Gew.-% (wf)) häufig nur unter Energieaufwendung mitverfeuert werden. Dabei wird die heute auch praktizierte Deponierung in Zukunft aufgrund des hohen organischen Anteils nicht mehr möglich sein.

Die Ergebnisse in Abbildung 4 zeigen eine signifikante Verbesserung der Entwässerbarkeit sowohl für die Holzrinde als auch für Papierschlamm mit steigender Temperatur.

Der sehr niedrige erreichbare Endwassergehalt beim Papierschlamm beruht auf dem hohen Aschegehalt und der daraus resultierenden geringeren Wasserbindungskapazität. Im Technikumsmaßstab konnte bei Aufheizung mittels Sattedampf auf 175°C ein Endwassergehalt von 26 Gew.-% bei einem Durchsatz von rund 1 t/m<sup>2</sup>h erreicht werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß das MTE-Verfahren außer für Braunkohle erfolgreich auch bei anderen feuchten, organischen Stoffen zur Reduzierung des Wassergehaltes eingesetzt werden kann. Erstmals ergibt sich so auch für viele zuvor energetisch nicht nutzbare Stoffe eine Möglichkeit zur thermischen Verwertung. Außerdem kann die Effektivität bei der Verwendung feuchter Brennstoffe wie z.B. Torf und Holzabfällen durch die witterungsunabhängige Reduzierung des Wassergehaltes signifikant gesteigert werden.

Zur weiteren Entwicklung in Richtung der großtechnischen Umsetzung des MTE-Verfahrens findet zur Zeit im Rahmen eines vom BMBF geförderten Gemeinschaftsprojektes die Erprobung anlagenspezifischer Teile statt. Parallel dazu werden Untersuchungen zur Bekohlung der MTE-Presse im quasikontinuierlichen Betrieb, zur Aufbereitung der Rohbraunkohle sowie zur Nachbehandlung der erzeugten Trockenbraunkohle durchgeführt. Nach erfolgreicher Durchführung und positiven Ergebnissen ist als nächster Entwicklungsschritt der Bau und die Erprobung einer Pilotanlage mit einer Leistung von ca. 12 - 15 t Trockenbraunkohle pro Stunde an einem Kraftwerk der RWE Energie vorgesehen.

Die positiven Erfahrungen bei der Entwicklung der Verfahrens- und Anlagentechnik für die Entwässerung von Braunkohle haben die Projektpartner nach diesen ersten Experimenten an der Universität Dortmund dazu bewogen, nach den noch ausstehenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen das Verfahren auch für alternative Einsatzstoffe weiter zu untersuchen.

## Literatur

- [1] Braunkohle International. Die wichtigsten Förderstaaten im Überblick, Rheinbraun Aktiengesellschaft, Köln
- [2] W. Hlubek, D. Böcker: Entwicklungslinien der Braunkohle-Kraftwerkstechnik, Energiewirtschaftliche Tagesfragen 47 S. 512-519 (1997) 9
- [3] K. Strauß, S. Berger, Chr. Bergins, F.B. Bielfeldt, M. Erken, M. Hoffmann: Mechanisch/Thermische Entwässerung als Vortrocknungsstufe für braunkohlegefeuerte Kraftwerke, VDI-Berichte 1280 S. 165-173 (1996)
- [4] J. Fohl, W. Lugscheider, G. Tessmer, F. Wallner: Entfernen von Wasser aus Braunkohle, Teil 2: Thermische Entwässerungsverfahren, Braunkohle 39 S. 78-87 (1987) 4
- [5] P.J. Banks, D.R. Burton: Press dewatering of brown coal: Part 1 - Exploratory studies, Drying Technology 7 S. 443-475 (1989) 3
- [6] S. Berger, Chr. Bergins, K. Strauß, F.B. Bielfeldt, R.O. Elsen, M. Erken: Mechanisch/Thermische Entwässerung von Braunkohle; VGB Konferenz „Forschung in der Kraftwerkstechnik“ (1998) VGB-TB 233
- [7] K. Strauß, S. Berger, Chr. Bergins: Mechanismen bei der Thermischen und Mechanischen Entwässerung von Braunkohle; VGB Konferenz „Forschung in der Kraftwerkstechnik“ (1998) VGB-TB 233 A
- [8] D. Kallmeyer, W. Wick: Entwicklungsschritte zum trockenbraunkohlebefeuerten Kraftwerk; VGB Kraftwerkstechnik 77 S. 300-303 (1997) 4
- [9] D.J. Allardice, B. Anderson, F. Woskoboenko: Developments and opportunities in the hydrothermal dewatering of low rank coals; 5th Japan/Australien Joint Technical Meeting on Coal, Adelaide 1995
- [10] J. Guo, S. Hodges, P.H.T. Uhlherr: Increasing solids concentration of brown coal by mechanical expression; AIE 7th Australien Coal Science Conference, December 1996
- [11] E. Alakangas: Bioenergy in Finland II / Final Report of Finland - Phase II; VTT Energy, ENE39/T0024/97
- [12] J. Aho, P.M. Pirkonen: Efficiency and environmental effects of peat dewatering by mechanical pressing; Fuel 72 S. 239-243 (1993) 2
- [13] D.G. Cooper, E.R.A. Eccles J.D. Sheppard: The effect of charged additives and heat pretreatment on the dewatering of fuel-grade peat; The Canadian Journal of Chemical Engineering 66 S. 945-949 (1988) 12
- [14] P.M. Pirkonen: Dewatering of peat slurry produced by wet milling technique; Filtration & Separation S. 327-330 (1993) 6



Ch. Wolf, R. Beckmann  
Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT,  
Abteilung Abfall- und Kreislaufwirtschaft, Osterfelder Str. 3, D-46047 Oberhausen

## KOSTENEINSPARPOTENTIALE BEI DER VERBRENNUNG VON ABFÄLLEN IN ROSTFEUERUNGSANLAGEN

### 1 Einleitung

Fragestellungen der ökologischen Akzeptanz und der Entsorgungssicherheit bei vollständigem Verzicht auf ein Verbringen der Abfälle außerhalb kommunaler Satzungsgebiete standen bis vor wenigen Jahren im Vordergrund der Diskussion über optimale Entsorgungstechnologien. Angestrebt wurden hohe ökologische Standards, die sich in entsprechend aufwendigen additiven Rauchgasreinigungstechnologien und der Vorhaltung anlagenspezifischer Redundanzen ausdrückten. Spitzenpreise von bis zu 650 DM/t und 2.000 DM/(t/a) wurden daher für die spezifischen Betriebs- und Investitionskosten genannt [1, 2].

Nicht zuletzt aufgrund leerer öffentlicher Kassen hat in den letzten Jahren ein Umdenken stattgefunden, das durch die Forderung nach umweltverträglichen Entsorgungsverfahren bei gleichzeitig moderaten Abfallgebühren geprägt ist. Somit hat für die thermische Abfallbehandlung der Kostendruck stark zugenommen. Für aktuelle Projekte werden spezifische Betriebskosten von etwa 200 DM/t erreicht.

Der vorliegende Beitrag zeigt kostenwirksame Einflußgrößen auf, durch die eine Reduzierung der Betriebs- und Investitionskosten ermöglicht wird. Dazu gehören sowohl abfallwirtschaftlicher Parameter als auch technische Größen, die einen direkten Einfluß auf den Betrieb der Anlage besitzen.

Die Analysen wurden mit dem UMSICHT-eigenen Kalkulationsprogramm GLOBUS durchgeführt, das die belastbare Ermittlung der für die Kostenseite bestimmenden Apparatkosten in Abhängigkeit sensitiver Einflußgrößen erlaubt (vgl. [3]). Das Programm ermöglicht sowohl hinsichtlich der Kostenstruktur als auch der bestimmten Kostenabhängigkeiten sehr gute, differenzierte Aussagen im Rahmen der Planung von Entsorgungsalternativen. Als Zielgruppe für die Anwendung dieses Programms definieren sich kommunale Abfallwirtschaftsplaner, beratende Ingenieurbüros und auch Betreiber solcher Anlagen.

(S. 1/SR)

## 2 Identifikation kostensensitiver Größen

Neben den abfallwirtschaftlichen Vorgaben und der technischen Ausgestaltung der Anlagentechnik kommen kalkulatorischen Ansätzen und Organisations- sowie Finanzierungsmodellen eine große Bedeutung bei der Bestimmung der zu erwartenden Kosten von Rostfeuerungsanlagen zu.

Allgemein kennzeichnend für die Kostenstruktur von Rostfeuerungsanlagen (Bild 1) ist der große Anteil des Kapitalsdiensts an den Betriebskosten. Er liegt in einer Größenordnung von etwa 50-60%. Weiterhin ist auch der hohe Anteil an Fixkosten zu erwähnen, der allgemein etwa 70-80% der Betriebskosten beträgt. Gutschriften, insbesondere für die Vergütung des erzeugten Stroms liegen aufgrund der nur geringen Vergütungen, die durch die Energieversorgungsunternehmen gezahlt werden, in einer Größenordnung von etwa 10% der Betriebskosten.

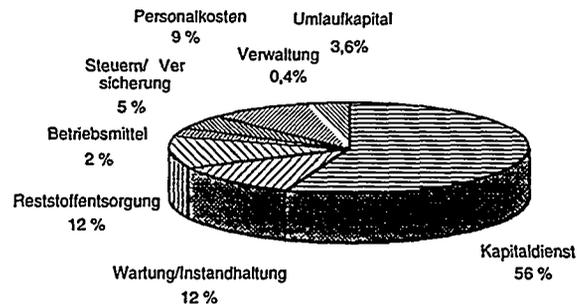


Bild 1: Betriebskostenstruktur von Rostfeuerungsanlagen (vgl. [4, 5, 6])

Die Analyse von Kostenminderungspotentialen der Rostfeuerung muß sich daher primär auf die dargestellten sensitiven Beiträge (Kapital- und Fixkostenanteil) für die Betriebskosten konzentrieren. Daher kommt der Minimierung der Investitionskosten und dem Erreichen einer optimal auf den Betrieb abgestimmten Zeitverfügbarkeit der Anlagen eine vorrangige Bedeutung zu.

Bestimmend für die Investitionskosten der Rostfeuerung sind zunächst nach [7, 8]:

- der Auslegungsheizwert und das Heizwertband (Flexibilität und Ausgestaltung der Feuerung),
- die Anzahl der Verbrennungslinien (Redundanz und Entsorgungssicherheit),
- der Verbrennungsluftüberschuß (Ausgestaltung und Größe von Dampfkessel und Rauchgasreinigung) und
- Wahl der Rauchgasreinigungstechnologie (Naß-, Quasi-Trocken- oder Trockenverfahren).

Damit wird der Zusammenhang zwischen abfallwirtschaftlicher Planung auf der einen Seite und sinnvoller technischer Optimierung der Anlagentechnologie auf der anderen Seite deutlich.

Der Abbau standortspezifischer Redundanzen (Anzahl der Verbrennungslinien pro Anlage etc.) und die Optimierung der Feuerung (Absenkung des Verbrennungsluftüberschusses, Vergleichmäßigung der Feuerung etc.) sind übertragbare Empfehlungen zur Kostensenkung, die nicht allein für Rostfeuerungsanlagen, sondern allgemein für thermische Abfallbehandlungsanlagen gelten. Die geltenden Vorgaben der 17. BImSchV (mind. 6 Vol.-% i.N.tr. O<sub>2</sub>) sind vor diesem Hintergrund limitierend. Die feuerungs- und abgaseitigen Temperaturniveaus besitzen zwar einen Einfluß auf die Energieeffizienz der Anlage, weisen jedoch hinsichtlich der Investitionskosten nur eine vergleichsweise geringe Bedeutung auf.

### **3 Möglichkeiten zur Kostenreduzierung durch abfallwirtschaftliche Maßnahmen**

Aktuell werden kommunale Abfallwirtschaftskonzepte zunehmend durch komplexe Stoffstromanalysen ersetzt, um stoffstromspezifisch vorteilhafte Entsorgungswege für Abfälle bzw. Abfallfraktionen zu identifizieren. Zusammen mit der Planungsunsicherheit, die durch die aktuelle gesetzliche Lage und anhängige schwebende Bestrebungen zur »Aufweichung« nur noch verstärkt wird, ergeben sich zukünftig eine Vielzahl von Entsorgungsalternativen, die insbesondere hinsichtlich ihrer finanziellen Auswirkungen zu bewerten sind.

Entscheidend für die zukünftige Planung von Entsorgungskonzepten ist die z.Z. weitläufig diskutierte Kapazitätsverringering der thermischen Abfallbehandlungsanlagen durch die Vorschaltung mechanisch-biologischer Anlagen (MBA). Trotz einer erheblichen Akzeptanzsteigerung für die Abfallverbrennung in den letzten Jahren besitzen MBA häufig eine höhere gesellschaftliche Akzeptanz, so daß sich die Kombinationslösungen auch bei leicht höheren Preisen wahrscheinlich durchsetzen werden. Darüber hinaus ist der Vorteil einer großen Flexibilität durch die zeitliche Entkopplung zwischen Anlieferung und thermischer Behandlung gegeben. Diese Flexibilität bezieht sich dabei sowohl auf eine gleichmäßige thermische Behandlung unter Einsatz eines biologisch stabilisierten bzw. teilstabilisierten Materials als auch auf eine Pufferung schwankender Anlieferungen (Qualitäten und Mengen) durch die MBA.

Als synergetische Vorteile der Verschaltung von Verbrennung und mechanisch-biologischer Vorbehandlung sind vereinfacht die Vergleichmäßigung des Brennstoffs, die Reduktion der gesamten Abfallmenge und die Abpufferung der Schwankungen zu sehen.

Bild 2 zeigt die wesentlichen Kostenzusammenhänge, die bei der Errichtung von Kombinationslösungen zu berücksichtigen sind. Ausgehend von einer Standardgröße einer Rostfeuerungsanlage von 200.000 t/a und spezifischen Gesamtbetriebskosten von etwa 260 DM/t sinken die jährlichen Betriebskosten für die thermische Entsorgung mit sinkender Anlagenkapazität. Gleichzeitig wachsen jedoch die spezifischen Betriebskosten aufgrund der verfahrensinhärenten Kostendegression. Eine Vorbehandlung von Abfällen rechnet sich unter Kostengesichtspunkten nur dann, wenn die ermittelten Grenzkosten der thermischen Behandlung unterschritten werden. Im dargestellten Beispiel (Reduktion der thermisch zu behandelnden Abfallmenge um 50.000 t/a durch eine MBA) steht für die mechanisch-biologische Behandlung bestimmter Abfallfraktionen ein Betrag von etwa 170 DM/t zur Verfügung. Da die Kosten der beiden verschalteten Verfahren in etwa das gleiche Niveau haben, muß eine Bewertung unbedingt standortspezifisch erfolgen. Darüber hinaus ist innerhalb der Planungen der spezifisch höhere Entsorgungspreis bei heizwertreicherem Rest und, im umgekehrten Fall, der niedrigere Preis bei heizwertärmerem Rest differenziert zu berücksichtigen.

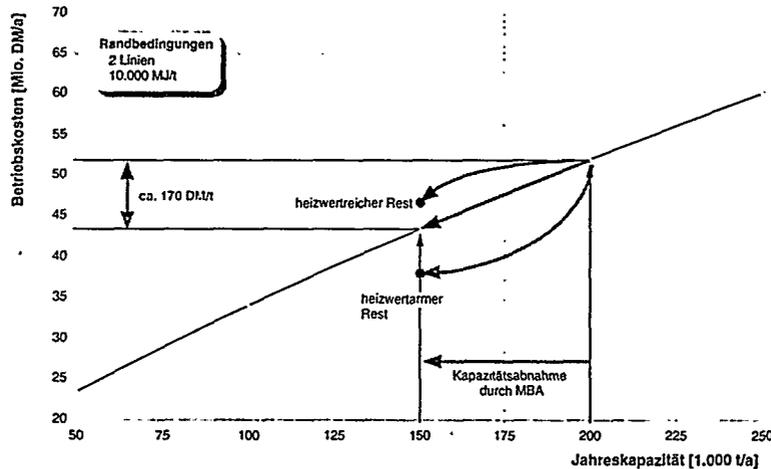


Bild 2: Grenzkosten für eine Verschaltung MBA mit einer Rostfeuerungsanlage

Ihre Berechtigung in bestehenden Abfallwirtschaftskonzepten- gerade unter wirtschaftlichen Aspekten - wird eine Vorbehandlung von Abfällen erlangen, wenn durch diese Maßnahme der zusätzliche Bau von Verbrennungsanlagen unnötig wird oder wenn dadurch eine verbesserte Kapazitätsauslastung vorhandener Anlagen erreicht werden kann. Bild 3 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen

Auslastung der Feuerungsanlage und den spezifischen Behandlungskosten, die dabei aufgrund des hohen Fixkostenanteils um etwa 15% ansteigen.

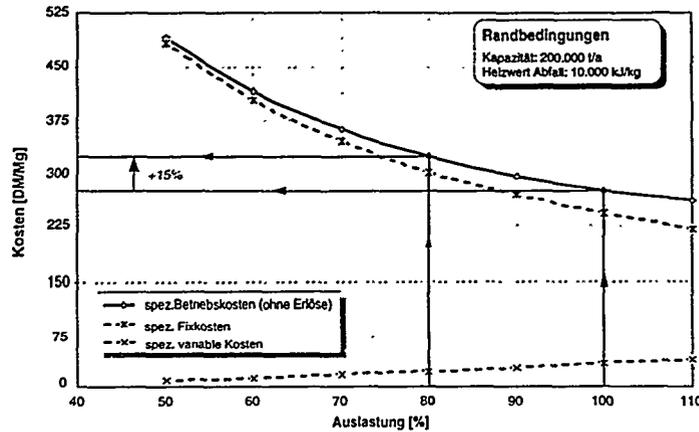


Bild 3: Spez. Betriebskosten in Abhängigkeit der Auslastung

Weiterhin interessant aus abfallwirtschaftlicher Sicht ist die Bildung von Entsorgungsverbänden und damit die Herabsetzung der anlagenspezifisch vorzuhaltenden Redundanzen (z. B. einstraßige Ausführung der Anlagen). Das Potential wird mit einer Kostenreduktion von bis zu 25 % beziffert [9]. Insbesondere für dezentrale Entsorgungsanlagen ermöglicht die intelligente logistische Verknüpfung bei Einhaltung der Entsorgungssicherheit durch Bereitstellung einer ausreichenden Verfügbarkeit im Anlagenverbund interessante Möglichkeiten.

### 3 Möglichkeiten zur Kostenreduzierung durch technische Maßnahmen

Ein breit gefächertes Potential zur Kostensenkung bilden unterschiedlichste technische Maßnahmen. Dabei zeichnen sich aufgrund der in den letzten Jahren sehr hohen Investitionskosten für additive Maßnahmen (SCR-Verfahren, Aktivkoks-Festbett-Adsorber) in der Rauchgasreinigung die Tendenz in Richtung primärer Maßnahmen zur Verringerung des verbrennungsbedingten Schadstoffausstoßes und zur Vereinfachung der eingesetzten Technologien in der Rauchgasreinigung ab. Die vielfache Unterschreitung der gesetzlich geforderten Grenzwerte läßt sich nur noch schwerlich verkaufen.

Bild 4 faßt wesentliche Kostenreduktionspotentiale basierend auf einer Standardtechnologie (Rostfeuerungsanlage, Naß-Rauchgasreinigung, Flugstromadsorber

und SCR) zusammen. Zu erwähnen ist neben den bereits angeführten abfallwirtschaftlichen Maßnahmen das Kostenreduktionspotential aufgrund geänderter Rauchgasreinigungstechnologien. Der Ersatz der teuren Naßwäsche durch eine Quasi-Trocken-Reinigung reduziert die Kosten um etwa 30 DM/t. Von entscheidendem Einfluß ist auch die standortspezifische Stromgutschrift. Hier zeigt sich das Potential, das durch eine verbesserte energetische Einbindung von Müllverbrennungsanlagen, möglicherweise auch im Rahmen einer Dezentralisierung, zu erreichen ist. Eng verflochten damit ist die Qualität der Energieerzeugung durch die thermische Abfallbehandlung. Durch einen gleichmäßigen Betrieb der Feuerung lassen sich höhere Erlöse für abgegebene Energie erzielen.

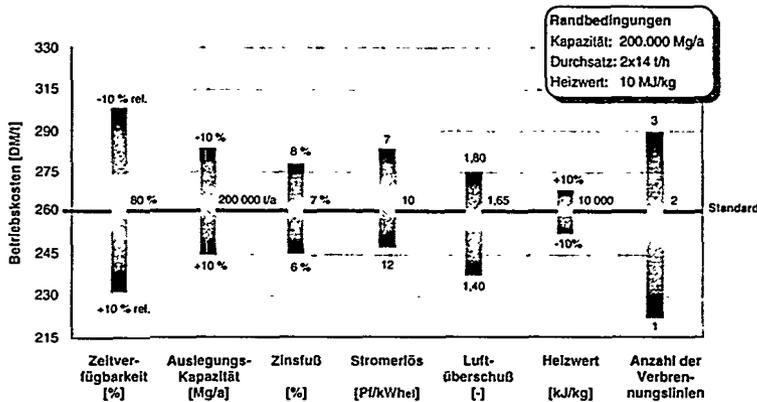


Bild 4: Potentiale zur Kostenreduktion bei Rostfeuerungsanlagen

Zusätzlich werden zur Steigerung der Energieeffizienz beispielhaft genannt:

- die Senkung der Abgastemperatur [10],
- die Verbesserung des Kesselwirkungsgrads durch Verminderung der Strahlungsverluste [10],
- der Einsatz eines externen Überhitzers [11] und
- die Nutzung der Infrastruktur an Kraftwerksstandorten (Potential zur Kostenreduzierung im Investitionsbereich von etwa 20%) [12].

Darüber hinaus können durch verbesserte interne Logistiksysteme die Investitionskosten für den Bunker und somit für den Bauteil erheblich gesenkt werden.

#### **4 Zusammenfassung**

Die thermische Abfallbehandlung stellt eine kostenintensive Schlüsselkomponente in Abfallwirtschaftskonzepten dar. Dadurch gewinnen Ansätze zur Kostenreduktion und zur Optimierung des Betriebs dieser Anlagen einen hohen Stellenwert.

Die Überprüfung bzw. Entwicklung dieser Ansätze kann vorteilhaft unter Nutzung entsprechender Modelle durchgeführt werden. UMSICHT hat dazu ein Berechnungsmodell erstellt, um diese Aspekte differenziert zu analysieren und zu bewerten.

Die Identifikation kostensensitiver Einflußgrößen als Ausgangsbasis für Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit von Maßnahmen hat gezeigt, daß die Investitionskosten und damit auch der Kapitaldienst das größte Reduktionspotential für die Entsorgungskosten besitzen. Eine Auswahl von geeigneten, vergleichsweise günstigeren Komponenten unter Berücksichtigung einer standortspezifischen Bedarfs- und Entwicklungsanalyse führt zu standortspezifisch optimierten Konzepten bei der Neuanlagenplanung.

Die Verschaltung von Verfahren zur mechanisch-biologischen und thermischen Behandlung von Abfällen kann unter geeigneten Umständen ebenfalls ein Kostenreduktionspotential erschließen. Dabei ist der Aspekt der Auslastungssicherung von bestehenden Anlagen besonders hervorzuheben. Die Einbindung und Verknüpfung verschiedener Anlagen in einen gemeinsamen Entsorgungsverbund gilt dabei als eine unter logistischen Gesichtspunkten optimale Lösung.

Das ökonomische Optimierungspotential umfaßt auf der technischen Seite hauptsächlich die Nutzung kombinierter Abscheidetechnologien in der Rauchgasreinigung, eine Steigerung der energetischen Ausbeute und Maßnahmen zur besseren energetischen Verschaltung von Entsorgungs- und Produktionsanlagen.

## 5 Literatur

- [1] Neukirchen, B.; Jung, J.: Die Kosten der thermischen Abfallbehandlung. VGB Kraftwerkstechnik 76(1996)10. 829f
- [2] Barniske, L.; Johnke, B.: Thermische Abfallbehandlung - Quo vadis?. Energieanwendung, Energie- und Umwelttechnik 43(1994)1. 3f
- [3] Wolf, C.; Beckmann, R.; Grooterhorst, A.; Wiehn, G. C.: Nicht nur Zufall - Neue Methoden ermöglichen eine effektivere Abschätzung der Verbrennungskosten thermischer Abfallbehandlungsanlagen. Müllmagazin 9(1996)4. 77f
- [4] Neukirchen, B.; Wecker, A.: Thermische Abfallbehandlung - Notwendige technische Einrichtungen und Kosten der Minimierung der Emissionen. in: Thermische Abfallbehandlung in dezentralen Anlagen. TU Freiberg. XLVII. Berg- und Hüttenmännischer Tag. Freiberg 1996
- [5] Horch, K.: Entsorgungssicherheit und Wirtschaftlichkeit einer thermischen Abfallverwertungsanlage in Abhängigkeit von der Kapazität, der technischen Ausrüstung und der Betriebsführung. in: Fakten! Die thermische Abfallverwertung der Zukunft. FDBR-Tagung. Düsseldorf 1995
- [6] Cavaliere, L.; Eiberweiser, H. J.; Frantz, S.; Otte, : Einflußfaktoren auf die Entsorgungskosten und die Absicherung von Kostenrisiken. Abfallwirtschafts-Journal 7(1995)11. 698f
- [7] Beckmann, R.: Entwicklungspotentiale der thermischen Abfallbehandlung aus ökologischer und ökonomischer Sicht. in: UMSICHT-Schriftenreihe Band 4 »Thermische Abfallbehandlung: Feuer und Flamme für neue Ideen«. UMSICHT-Tagung. Oberhausen 1997
- [8] Wiehn, G. C.: Kostenorientierte Auslegungsstrategien müllgefeuerter Verbrennungsanlagen. Shaker-Verlag. Aachen 1995
- [9] Knörr, A.: Sparleitfaden - Kostensenkungspotentiale bei Planung, Bau und betrieb von MVA. Energie Spektrum 12(1997)5. 14f
- [10] Schumacher, W.; Buchhorn, B.: Konzepte zur Erhöhung des Wirkungsgrades von Dampfkesseln mit Rostfeuerungen. VDI-Bildungswerkseminar »Energienutzung bei der thermischen Behandlung und Einschmelzung von Reststoffen«. Düsseldorf 1995
- [11] Lorenzen, S.; Madsen, A. G.: Hadersiev - Eine Müllverbrennungsanlage mit separat befeuerten Überhitzer. VGB Kraftwerkstechnik 76(1996)4. 324f
- [12] Schumacher, W.; Gugat, J. A.: Kostenoptimierte Ansätze für Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung. in: Integrierte thermische Abfallbehandlung - Modelle und Module zur Kostenreduzierung. VDI-Seminar. Bamberg 1997



\*DE011716150\*

F. Krüll, H. Kremer, S. Wirtz  
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Energieanlagentechnik, D-44780 Bochum

## ABBRANDMODELL EINER MÜLLROSTFEUERUNG FÜR EINE VOLLSTÄNDIGE FEUERRAUMSIMULATION

### 1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Rostfeuerung für die thermische Entsorgung von Restmüll und hausmüllähnlichem Gewerbemüll bewährt. Die Prozeßführung bzw. die Feuerführung solcher Anlagen wird insbesondere durch die starke Heterogenität des Mülls erschwert, der zusätzlich jahreszeitlichen und regionalen Schwankungen unterliegt. Zudem kann es in der Zusammensetzung der einzelnen Abfallarten durch die Entnahme von Wertstoffen infolge der Umsetzung von gesetzlichen Vorschriften und Gesetzen – wie Abfallgesetz und Kreislaufwirtschaftsgesetz – zu signifikanten Verschiebungen kommen.

### 2. Numerische Simulation von Rostfeuerungen

In den 80er Jahren konnten die Müllrostfeuerungen nur mit Hilfe physikalischer Modelle untersucht und auf empirischem Weg optimiert werden. Erst durch die in den letzten Jahren enorm gestiegene Rechnerleistung sowie durch weiterentwickelte mathematische Modelle bietet sich die numerische Strömungssimulation als kostengünstige Alternative zu umfangreichen Experimenten bei der Untersuchung solcher Anlagen an.

Die Verbrennung in einer Rostfeuerung erfolgt im Prinzip in zwei Reaktionszonen. Die erste Reaktionszone, die bewegte Schüttung auf dem Rost, in der neben der Trocknung eine heterogene Teilverbrennung und Teilvergasung des Brennstoffs stattfindet, kann dabei als Vorverbrennungsstufe betrachtet werden. In der zweiten Reaktionszone, dem auch als Nachbrennkammer aufzufassenden Feuerraum, erfolgt durch homogene Gasphasenreaktionen die weitgehend vollständige chemische Umsetzung der in der Schütschicht auf dem Rost gebildeten Produkte. Den Reaktionsfortschritt bestimmt dabei im wesentlichen die turbulente Mischung. Neben dieser Einteilung in zwei Reaktionszonen ist die Rostfeuerung dadurch gekennzeichnet, daß die Vermischung von Brennstoff und Primärluft im Kreuzstrom erfolgt.

Zur Simulation von Rostfeuerungen können die in der bewegten Schüttung auf dem Rost ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse auf verschiedene Weise mit unterschiedlicher Approximationsgüte modelliert werden.

Der einfachste Ansatz besteht darin, entlang der als bekannt vorausgesetzten Müllkontur Randbedingungen für die in die Brennkammer eintretenden Stoff- und Energieströme als empirische Verteilung vorzugeben. Diese Randbedingungen sind jedoch von den Betriebsparametern (Primärluftaufteilung, Vorschubgeschwindigkeit, etc.) und der Müllzusammensetzung abhängig, die intensive Wechselwirkung zwischen Schüttung und Feuerraum läßt sich damit nicht abbilden.

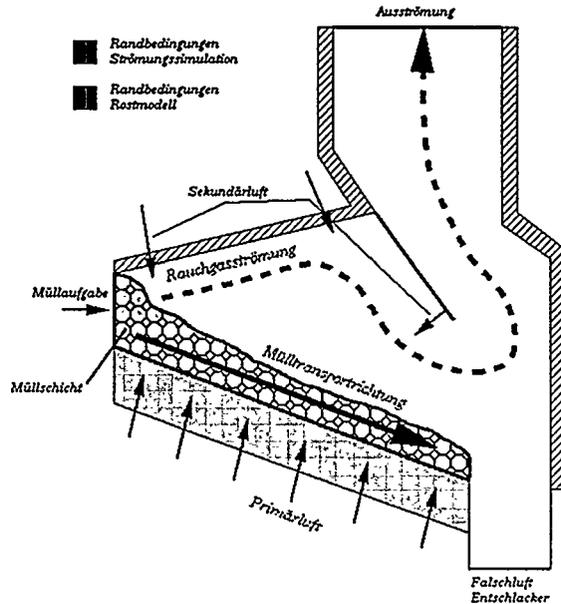


Abb. 1: Randbedingungen des Abbrandmodells und der Feuerraumsimulation

Eine zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung eines eindimensionalen Berechnungsmodells zur Beschreibung der Brennstoffumsetzung auf dem Rost. Damit kann dann die Auswirkung der für den Brennstoff Müll spezifischen Parameter auf das Gesamtsystem untersucht werden.

Ein derartiges Abbrandmodell kann als Präprozessor unter Verwendung bekannter Betriebsparameter zur Anwendung kommen, um die ansonsten nur zu schätzenden Randbedingungen zu bestimmen, oder aber es wird ein vollständig mit der Simulation der dreidimensionalen reagierenden Strömung im Feuerraum gekoppeltes Rostmodell verwendet.

Während die erste Variante die Wechselwirkung zwischen beiden Reaktionszonen nur ansatzweise über eine vorher durchzuführende Bilanzierung der Wärmeströme berücksichtigen kann, sind bei einer vollständigen numerischen Kopplung beider Reaktionszonen auch lokale Wechselwirkungen (z.B. Anströmung der Schüttung durch Sekundärluftstrahlen, räumliche Verteilung des Strahlungswärmestroms, Roststabelastung) zu simulieren. Bei dieser Art der Kopplung wird das in der Strömungssimulation verwendete Berechnungsgebiet laufend an die vom Abbrandmodell ermittelte Festbettkontur angepaßt.

### 3. Abbrandmodell für eine Rostfeuerung

Während des letzten Jahrzehnts war die numerische Simulation der reagierenden Strömung in großen Brennkammern, wie z.B. kohlenstaubgefeuerten Dampferzeugern von Kraftwerken, Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten [2,3,5].

Die Simulation von Rostfeuerungen wurde jedoch wegen der fehlenden Information über die Randbedingungen auf dem Rost selten durchgeführt. [4,6].

Der Rost einer Abfallverbrennungsanlage stellt ein Transportsystem dar, welches den Brennstoff Müll durch einen heißen Brennraum fördert, wobei er im Kreuzstrom mit vorgewärmter Primärluft durchströmt wird. Entlang des Transportweges wird der Brennstoff zunächst getrocknet, dann aufgeheizt, pyrolysiert und, abhängig vom lokalen Sauerstoffangebot, verbrannt und vergast. Diese zum Teil gleichzeitig ablaufenden Einzelprozesse lassen sich in Analogie zu den vergleichbaren Vorgängen bei der heterogenen Verbrennung anderer Brennstoffe betrachten. Dabei müssen allerdings die spezifischen Bedingungen einer Umsetzung auf einem Rost beachtet werden. So stellt sich in der Regel eine Schichtung ein, die durch gezielte Schürung beseitigt wird [1]. Erst hierdurch erreicht die Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsluft die notwendige Intensität.

Will man die Auswirkung einer veränderlichen Müllzusammensetzung auf die Feuerung simulieren, so ist es auch notwendig die Zeitskalen genauer zu betrachten, die mit der Annahme eines stationären Zustandes implizit verknüpft sind. Die Verweilzeit der Gase im Feuerraum liegt in Abfallverbrennungsanlagen im Bereich von mehreren Sekunden, während die Verweilzeit des Mülls auf dem Rost bis zu 2 Stunden betragen kann. Damit kann im Feuerraum immer von einem bezüglich der Müllbettoberfläche stationären turbulenten Strömungszustand ausgegangen werden.

Die Annahme eines stationären Zustands für das Müllbett ist wesentlich problematischer. ein stationärer Zustand entspricht hier eher einer Mittelwertbildung über einen Zeitraum von vielen Stunden. Innerhalb solch langer Zeiten ändert sich jedoch in der Realität die Müllzusammensetzung, der Heizwert, die Feuerlage und als Folge davon, gesteuert über die Leistungsregelung, die Transportgeschwindigkeit. Sowohl der Transport des Mülls als auch die Schürung, Vorgänge die sehr von der Rostbauart abhängen, müssen bei solch weitgehenden Betrachtungen im Detail berücksichtigt werden. Dies ist aber letztlich nur durch ein direkte Lagrange'sche Simulation der Schüttgutbewegung quantitativ erfaßbar.

#### 3.1 Lagrange'sches Modell

Bei Lagrange'scher Betrachtung muß für jedes Element des Schüttguts (oder repräsentative Cluster) der Transport unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen mit der Umgebung beschrieben werden. Im Gegensatz zur Simulation von staubbeladenen Rauchgasströmungen, bei der nur die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Rauchgas betrachtet wird, müssen bei bewegten Schüttgütern („granular flow“ unter Verwendung der Diskreten Elementen Methode – DEM) die Wechselwirkungen zwischen anliegenden Körpern erfaßt werden. Für die mathematische Beschreibung des gesamten Transportvorgangs müssen alle an einem Schüttgutkörper angreifenden Kräfte bestimmt werden, so daß dann nach der Integration über die Zeit die Körperbewegung aus der resultierenden Kraft be-

stimmt werden kann. In Anbetracht der äußerst großen Anzahl von Schüttgutkörpern in Müllbetten ist die 3-dimensionale Simulation einer Müllschüttung nach dieser Methode numerisch kaum durchführbar. Wird jedoch der Transportvorgang nur 2-dimensional betrachtet, so kann diese Methode wichtige Aussagen über den Lückengrad der Schüttung sowie über die lokale Entmischung und Verweilzeit der transportierten Körper liefern.

### 3.2 Euler'sches Kontinuumsmodell

Bei Euler'scher Betrachtung wird der Transportvorgang analog zur Strömung beschrieben indem zusätzliche Transportgleichungen für das Schüttgut bilanziert werden. Da das Schüttgut bei dieser Methode als Kontinuum betrachtet wird, müssen die Schüttungseigenschaften (Feststoff-, Schein-, Schüttungsdichte und Lückengrad) zum Teil vorgegeben oder aus empirischen Ansätzen bestimmt werden. Lokale Transport- und Mischungsvorgänge innerhalb der gewählten Bilanzierungsvolumina können bei dieser Methode nicht quantifiziert werden. Diese Art der Beschreibung des Schüttguttransports zeichnet sich jedoch durch relativ geringen Rechenaufwand aus.

Die im Müllbett ablaufenden physikalischen Prozesse werden im wesentlichen durch die Schürwirkung des eingesetzten Rostsystems (Wander-, Vorschub-, Rückschub- oder Walzenrost) beeinflusst. Um den Einfluß der Schürung auf die physikalischen Prozesse innerhalb des Kontinuumsmodells berücksichtigen zu können, wurde das Müllbett in zwei voneinander getrennte Schichten aufgeteilt. Da für die Schürraten derzeit keine empirischen oder mathematischen Ansätze existieren, wird im Rostmodell die Anzahl der schürenden Einzelschichten auf 2 begrenzt. Die Schürung des Müllbettes, mit der die lokale Schichtung aufgehoben wird, erfolgt quer zur Haupttransportrichtung des Schüttgutes in Richtung der Betthöhe.

Der kommunale Abfallkatalog unterteilt Müll in einzelne definierte Fraktionen. Für eine vereinfachte Modellierung wird in dem hier beschriebenen Modell jedoch von einem homogenen Brennstoff ausgegangen. Unter dieser Annahme kann die Vorgabe der Brennstoffzusammensetzung über eine Kurz- und Elementaranalyse erfolgen. Die Kurzanalyse umfaßt in Massenanteile die Substanzen Flüchtige, Restkoks, Wasser sowie inertes Material. Darüber hinaus liefert die Elementaranalyse die chemische Zusammensetzung des Brennbaren entsprechend den Elementen *C*, *H*, *O*, *N*, *S* und *Cl*. Der Anteil an Chlor wurde für die vorzuziehende Elementaranalyse des Abbrandmodells bereits vorgesehen, um den Austrag von *HCl* in den Feuerraum berücksichtigen zu können. Damit kann dann in Verbindung mit der Strömungssimulation die für die Standzeiten von Müllkesseln kritische *HCl*-Korrosion untersucht werden.

Für jede der im Abbrandmodell berücksichtigten Brennstoffsubstanzen muß eine Transportgleichung gelöst werden. Zusätzlich wird der Brennstoffmassenstrom und die Brennstoffenthalpie in jeder der Schichten über zwei zusätzliche Transportgleichungen bilanziert. Insgesamt wird damit für jede physikalische Schicht ein gekoppeltes System von 7 Transportgleichungen gelöst.

Die Beschreibung der Vorgänge im Müllbett liefert dann in Wechselwirkung mit der im Kreuzstrom transportierten Gasphase und unter Berücksichtigung der Schürung die Quellen und Senken für diese Transportgleichungen. Folgende im Müllbett ablaufenden physikalischen Prozesse werden berücksichtigt:

- Wärmeleitung (empirischer Ansatz unter Berücksichtigung des Strahlungsaustausches im Schüttgut)
- Konvektiver Wärmeübergang Schüttung-Gas (Analogie zwischen Impuls- und Wärmeübertragung unter Verwendung der Nusselt-Kennzahl)
- Strahlungsaustausch Müllbett/Feuerraum
- Oberflächentrocknung von durchströmten Schüttungen (Analogie zwischen Impuls-, Wärme- und Stoffübertragung unter Verwendung der Sherwood-Kennzahl)
- Pyrolyse (Arrhenius-Ansatz 1. Ordnung)
- Heterogene Restkoksverbrennung (je nach Bereich kinetisch bzw. diffusionskontrolliert)

Eine regellose Schüttung kann durch die kennzeichnenden Größen Lückengrad, hydraulischer Durchmesser, Druckverlust, Form und Abmessung der Schüttkörper, beschrieben werden. Die transportierte Schüttung wird in dem Abbrandmodell als lokal homogene Kugelschüttung betrachtet

Im Abbrandmodell wird die Schüttung zudem über die Feststoffdichte, der Scheindichte der Schüttgüterkörper, der Schüttungsdichte, den mittleren Kugeldurchmesser, den Lückengrad und der Porosität der Schüttgüterkörper beschrieben. Die Feststoffdichte ergibt sich während der Berechnung aus den konstant vorgegebenen Dichten der Brennstoffsubstanzen Wasser, Asche, Schrott und Brennbare sowie der lokal vorliegenden Brennstoffzusammensetzung. In Abhängigkeit der physikalischen Prozesse Trocknung und Pyrolyse wird die mittlere Porosität der Schüttgüterkörper bestimmt, während die Reduzierung des Kugeldurchmessers über die Rate der Restkoksverbrennung erfolgt. Für einen vorgegebenen Bereich des Lückengrades können dann die anderen Schüttungsparameter direkt bestimmt werden.

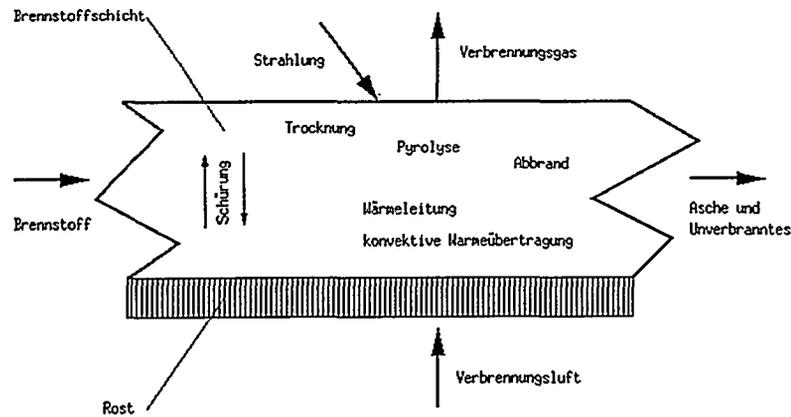


Abb. 2: Physikalische Prozesse auf dem Rost

### 3.3 Methoden zur Kopplung des Abbrandmodells mit der Strömungssimulation

Eine Kopplung des Abbrandmodells mit der Simulation des Feuerraums ermöglicht eine ständige Berücksichtigung lokaler Wechselwirkungen zwischen den im Festbett und im Feuerraum ablaufenden physikalischen Prozessen. Derzeit erfolgt diese Kopplung entlang der berechneten Müllkontur. Für die Abbrandberechnung des Müllbetts liefert die Strömungssimulation die Netto-Wärmeströme der Feuerraumstrahlung in Abhängigkeit der zuvor berechneten Oberflächentemperatur des Müllbetts. Dagegen bestimmt das Rostmodell den Verlauf der Müllschichthöhe entlang des Rostes, den Massenstrom und die chemische Zusammensetzung und die Temperatur des in den Feuerraum eintretenden Gasgemischs.

## 4. Simulation einer Müllverbrennungsanlage

Unter Verwendung des vorgestellten Abbrandmodells wurde für einen bestehenden im Naturumlauf betriebenen Müllkessel, der als Gleichstromfeuerung ausgeführt ist, eine vollständige Feuerraumsimulation durchgeführt. Bei diesem Kessel kommt für die Verbrennung von Haus- und Gewerbemüll der sehr verbreitete Walzenrost „System Düsseldorf“ zum Einsatz, dessen Rostfläche durch stufenförmig hintereinander angeordnete, zylindrische Walzen gebildet wird. In den Stauräumen zwischen den Walzen erfolgt eine gründliche Durchmischung des Mülls und damit ein intensiver Ausbrand. Im Gegensatz zu vielen anderen vergleichbaren Anlagen ist dieser Kessel mit Seitenwanddüsen ausgerüstet. Ausgelegt ist dieser Kessel für eine Dampfleistung von 37.5 t/h bei einem HD-Dampfdruck von 90 bar und einer HD-Dampf Temperatur von 500 °C. Der Mülldurchsatz beträgt 12.5 t/h bei einem Auslegungsheizwert von 10900 kJ/kg. Die Sekundärluftdüsen der Düsenreihen 1 bis 3 sind an der Feuerraumdecke angeordnet, während sich die Düsenreihen 4a bis 4c oberhalb der Walzen 2 bis 4 beidseitig in den Feuerraumseitenwänden befinden (siehe Abb. 3).

Die mit der Strömungssimulation gekoppelte Abbrandrechnung der Müllschicht erfolgte für eine Rohmüllmenge von 12293 kg/h und einem Heizwert von 9778 kJ/kg. Die Einströmbedingungen der Sekundärluftdüsen entsprechen einem diesem Heizwert genau zugehörigen Betriebspunkt. In der Abbildung 4 sind die Verteilungen der Berechnungsergebnisse auf der Kesselmitte dargestellt. Zur Darstellung der Strömungsverteilung wurde in Anbetracht der extremen Geschwindigkeitsunterschiede im Feuerraum, insbesondere verursacht durch die hohen Einströmgeschwindigkeiten der Sekundärluftdüsenreihen, eine logarithmisch geteilte Farbskala gewählt.

Infolge des als Gleichstromfeuerung ausgeführten Feuerraums und der Injektorwirkung der Düsenreihe 2 wird die Verweilzeit der aus der vorderen Müllschicht austretenden Rauchgase deutlich verlängert.

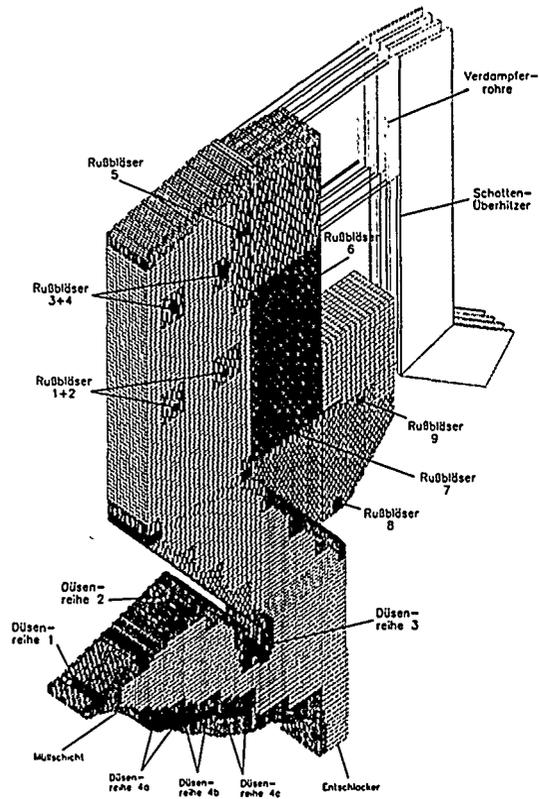


Abb. 3: Berechnungsgitter

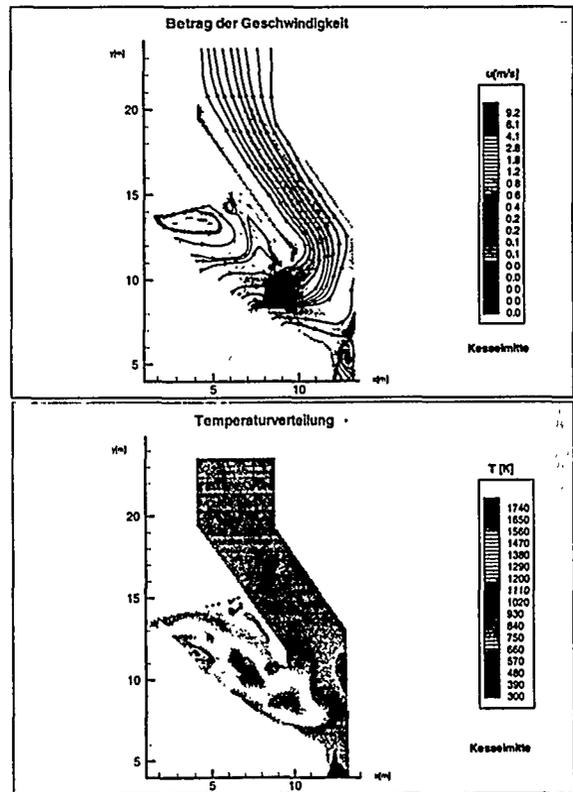


Abb. 4: Geschwindigkeits- und Temperaturverteilung

## 5. Zusammenfassung

Die numerische Simulation von Rostfeuerungen stellt trotz aller Unsicherheiten bezüglich der Brennstoffeigenschaften und Transporteigenschaften der verwendeten Rostsysteme eine effiziente und kostengünstige Alternative zu umfangreichen Experimenten dar. Die stark unterschiedlichen Zeitskalen zwischen den Transportvorgängen im Feuerraum und der Brennstoffumsetzung auf dem Rost gestatten die Annahme einer quasistationären turbulenten Feuerraumströmung. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die Vorgänge auf dem Rost mit Hilfe eindimensionaler Modelle simulieren. Eine enge wechselseitige Kopplung mit einem herkömmlichen Feuerraummodell erlaubt die effiziente Simulation des Gesamtsystems, wobei die Ergebnisse ein plausibles Verhalten zeigen.

Die Rostfeuerung unterliegt aufgrund des stark inhomogenen Brennstoffs „Restmüll“ einem stark dynamischen Verhalten. Bei quasistationärer Betrachtung der Rauchgasströmung kann aufgrund der stark unterschiedlichen Zeitskalen unter Berücksichtigung des Zeiterms in den Transportgleichungen des Müllbetts die Rostfeuerung instationär modelliert werden. Bei instationärer Modellierung einer Rostfeuerung unter Verwendung des entwickelten Abbrandmodells kann dann das Prozeßleitsystem einer solchen technischen Anlage optimiert werden

[1] Gurnz, W.:

*Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik*  
Springer Verlag, 1953

[2] Hemmerich, H. D.; Kremer, H.; Wirtz, S.; Neumann, F.; Hannes, K.:

*Rechnergestützte Betriebsoptimierung eines kohlenstaubgefeuerten Dampferzeugers*  
18. Deutsch-Niederländischer Flammentag, Delft, 1998

[3] Murza, S., Deilmann, M.; Kremer, H.; Wirtz, S.:

*Mathematical modeling of slag tap fired boilers – parametric study -*  
9<sup>th</sup> International Conference on Coal Science, Essen, 1997

[4] B. Peters; Krebs, L.; Frey, H. H.:

*Numerische Simulation einer Müllverbrennungsanlage*  
17. Deutscher Flammentag, Hamburg, 1995

[5] Wirtz, S.; Heil, O.; Kremer, H.; May, F.; Murza, S.; Reischke, A.:

*Mathematische Modellierung eines kohlenstaubgefeuerten Kraftwerkskessels mit einem parallelen Multiblock-Verfahren und lokal verfeinerten Gittern*  
17. Deutscher Flammentag, Hamburg, 1995

[6] Wirtz, S.; Krüll, F.; Kremer, H.; Reischke, A.:

*Waste Incineration Plant Modeling using a Parallelized Domain Decomposition Method with Locally Refined Subgrids*  
3<sup>th</sup> International Conference on Combustion Technologies for a clean Environment

U, Schmidt, J. Swithenbank, V. Nasserzadeh, B. Ewan, P. H. Lee <sup>1)</sup>, D. Lawrence,  
N. P. Garrod <sup>2)</sup>, B. Jones, G. Sykes <sup>3)</sup>, U. Bernet <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Sheffield University Waste Incineration Centre, P.O. Box 600, Mappin Street,  
Sheffield S1 3JD, United Kingdom;

<sup>2)</sup> Sheffield Heat & Power Ltd., Sheffield, United Kingdom;

<sup>3)</sup> Sheffield Incinerator Plant, Sheffield, United Kingdom

<sup>4)</sup> Electrowatt Engineering Ltd., Switzerland

## DESIGN, BETRIEB UND MANAGEMENT VON MÜLLERVERBRENNUNGSANLAGEN



### Abstract

Nach Ausschöpfung des Recyclingpotentials verbleiben einige Müllfraktionen, die möglichst umweltfreundlich entsorgt werden müssen. Für Materialien wie Hausmüll, Krankenhausabfälle, Giftmüll und besondere Abfälle, wie z. B. Autoreifen, ist der Verbrennungsprozeß derzeit oft die beste verfügbare Entsorgungstechnologie. Die Forschung im Bereich der Müllverbrennung muß einen Prozeßsystemansatz verfolgen und dabei die folgenden Schritte umfassen:

- Sammlung und Mischung von Müll,
- Den zweistufigen Verbrennungsprozeß,
- Kühlung und Reinigung der Rauchgase,
- Dispersion der Rauchgase und Entsorgung der Prozeßrückstände.

Die Konstruktion von Feuerräumen zur Feststoffverbrennung wird dadurch behindert, daß kein genaues mathematisches Modell für den Verbrennungsprozeß existiert. Statt dessen muß noch immer auf halb-empirische Korrelationen zurückgegriffen werden. Aufgrund moderner Strömungssimulationsprogramme (Computational Fluid Dynamics) ist hingegen die Vorhersage des Strömungsverhaltens der Gasphase in Verbrennungsanlagen weiter entwickelt, obwohl zusätzliche Tests zur Validierung noch erforderlich sind. Da Versuche im Testmaßstab selten verlässliches Datenmaterial liefern, ist die Forschung im Bereich der Müllverbrennung auf Tests an Großanlagen angewiesen. Dank der guten Beziehungen zu Sheffield Heat & Power Ltd hat Sheffield University Waste Incineration Centre (SUWIC) an der Bernard Road Müllverbrennungsanlage in Sheffield ein umfangreiches Forschungsprogramm durch-

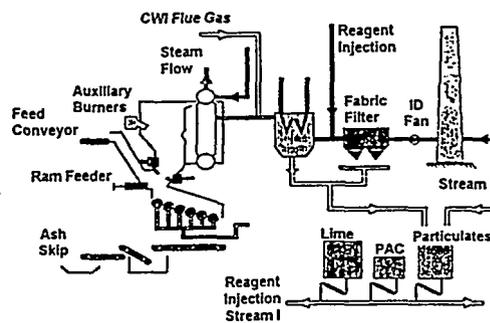


Abb. 1: Schematische Ansicht der MVA Sheffield.

führen können. Der Komplex besteht aus je zwei Hausmüllverbrennungsanlagen (35 MW) und Klinikmüllverbrennungsanlagen (5 MW), welche als Hauptwärmequelle für das Fernwärmenetz in Sheffield dienen.

Während der letzten zehn Jahre wurde eine Vielzahl von Untersuchungen an der Müllverbrennungsanlage in Sheffield durchgeführt (Lit. 1-16), wobei SUWIC dort auch ein eigenes Labor eingerichtet hat.

#### **Müllheizkraftwerk Sheffield (35 MW)**

Die Müllverbrennungsanlage (MVA) in Sheffield hat ihren Betrieb 1978 aufgenommen. Die zweizügige Anlage ist dazu ausgelegt stündlich bis zu 20 Tonnen Haus- und Gewerbemüll zu verbrennen. Während des Zeitraums 96-97 wurde die Anlage modernisiert. Unter anderem wurde eine trockene Rauchgaswäsche installiert, um neuen Emissionsgrenzwerten aus EC Directive 89/429 zu genügen. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Anlagenzuges. Beide Züge bestehen aus einem Förderwerk, das den Müll von den Bunkern zu einem Müllschacht transportiert, einem Zuteiler, einem Walzenrost und einem konventionellen Dampfkessel.

Die Anlage dient als Hauptwärmequelle für das Sheffielder Fernwärmenetz. Weiterhin hat Sheffield Heat & Power Ltd in den letzten Monaten das Wärmerückgewinnungssystem der Anlage mit einer Turbine ergänzt, um Strom unter dem englischen "Non-Fossil Fuel Obligation" Programm zu erzeugen. Nach dem Verlassen des Dampfkessels, werden die Rauchgase in einem Ekonomiser weiter abgekühlt, bevor Kalkpulver, Aktivkohlepulver und recycelte Gewebefilterprodukte in den Rauchgaskanal eingedüst werden. Die teilweise verbrauchten Reagenzien werden zusammen mit der Flugasche in den Gewebefiltern eingefangen. Nach dem Saugzuggebläse gelangen die gereinigten Rauchgase durch einen 75 Meter hohen Kamin in die Atmosphäre.

#### **Klinikmüllverbrennungsanlage Sheffield (5 MW)**

Im März 1991 wurde zusätzlich auf dem Gelände des Müllheizkraftwerkes Sheffield eine Klinikmüllverbrennungsanlage in Betrieb genommen. Während der kürzlichen Modernisierungsarbeiten wurde die vormalige Naßwäsche des Klinikmüllofens abgerissen, und die Anlage wurde ebenfalls mit der neu installierten Rauchgaswäsche des Müllheizkraftwerkes verbunden.

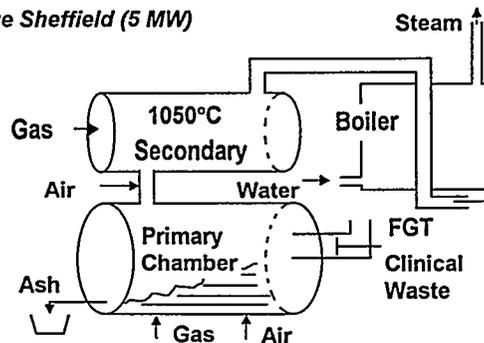


Abb. 2: Schematische Ansicht der Klinikmüllverbrennungsanlage Sheffield.

Die Klinikmüllverbrennungsanlage besteht aus zwei Zügen und kann bis zu 1,5 Tonnen Klinikmüll pro Stunde verbrennen. Abbildung 2 zeigt das Layout eines Verbrennungsofenstromes. Die zwei

Ofeneinheiten arbeiten nach einem zweistufigen Verbrennungsprinzip; jede Einheit enthält zwei verbundene Brennkammern, die über einander angeordnet sind. Der Klinikmüll wird in die untere Kammer geladen, wo zusätzliche Brenner die Trocknung und nachfolgende Zündung des Materials sicherstellen. Die Kammer wird mit unterstöchiometrischer Verbrennungsluft betrieben, um den Partikeleintrag in die Rauchgase zu minimieren. Die Produkte unvollständiger Verbrennung strömen aufwärts durch ein Verbindungsrohr in die Nachverbrennungskammer. Zusätzliche Verbrennungsluft wird den Rauchgasen durch zehn Düsen im Verbindungsrohr zugeführt. Ein Gasbrenner gewährleistet die gesetzlich vorgeschriebene minimale Verbrennungstemperatur in der Nachverbrennungskammer. Vom Brennkammerausgang zieht ein Saugzuggebläse die Rauchgase durch einen Abwärmekessel, bevor sie zur Hausmüllverbrennungsanlage gelangen. Dort werden sie vor dem Economiser wahlweise in den Rauchgasstrom eines der beiden Züge des Müllheizkraftwerkes eingeleitet.

#### **Experimentelles Programm**

Das experimentelle Programm an der Hausmüll- und Klinikmüllverbrennungsanlage umfaßte die folgenden Messungen:

1. Analyse des Mülls und der Verbrennungsrückstände;
2. Ermittlung der Luft- und Temperaturverteilung innerhalb der Verbrennungsöfen;
3. Analyse der Rauchgaszusammensetzung: Dioxine/Furane, Staub, HCl/HF, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, VOC, NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub>-Emissionen, Schwermetalle, Gasströmungsgeschwindigkeiten und Feuchtigkeitsgehalt.

Weiterhin wurde eine Reihe von zusätzlichen Messungen durchgeführt, um die Auswirkungen von veränderten Betriebsparametern auf die Leistungsmerkmale der Verbrennungsöfen zu untersuchen. Tabelle 1 zeigt typische Emissionswerte für die MVA und die Klinikmüllverbrennungsanlage vor der Modernisierung. An der MVA wurden die Gasproben hinter dem Elektrofilter entnommen, während die Gasproben in der Klinikmüllverbrennungsanlage am Ausgang der Naßwäsche extrahiert wurden.

Der hohe Säuregehalt in den Rauchgasen der MVA geht darauf zurück, daß die Anlage in der Vergangenheit keine

Tab. 1: Luftemissionen der MVA (MWI) und der Klinikmüllöfen (CWI) in Sheffield.

mg/m <sup>3</sup> unless stated	MWI	CWI
Particulate emissions	500	31
CO	216.17	221.33
CO <sub>2</sub>	8.3%	6.2%
O <sub>2</sub>	11.8%	12.92%
NO <sub>x</sub>	163	57
SO <sub>2</sub>	93	10.5
HCl	689	64
HG	0.26	0.065
Cd	0.60	0.13
Pb	10.37	0.124
Cu	1.47	0.105
Ni	0.70	0.13
Cr	1.11	0.12
Mn	nd	0.146

Notes: nd = no data

Rauchgaswäsche besaß. Wie erwartet sind die gemessenen  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Emissionen für die Klinikmüllöfen deutlich niedriger als die gesetzlich zugelassenen Grenzwerte.

Die Tests zeigten, daß der große PVC-Anteil im Klinikmüll zu sehr hohen HCl-Werten am Kesselausgang führte, welche jedoch im Wäscher effektiv reduziert wurden.

Die gemessenen Konzentrationen für Tetrachloro-dibenzo-p-dioxins (TCDD) und Tetrachloro-dibenzofurane (TCDF) im Rauchgas waren deutlich unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes von  $1 \text{ ng/m}^3$ . Die Messungen an der Klinikmüllverbrennungsanlage ergaben die höchsten Dioxin- und Furankonzentrationen im Filterkuchen der Naßwäsche, welches von anderen Autoren bestätigt wird<sup>17,18</sup>.

#### ***Gebrauch von Computational Fluid Dynamics (CFD) zur Simulation des Effektes von Design- und Betriebsparameterveränderungen auf die Gesamtleistung der MVA und der Klinikmüllverbrennungsanlage Sheffield***

Die Notwendigkeit für ein besseres Verständnis der Verbrennungsofenströme geht mit einem zunehmenden Gebrauch des Verbrennungsprozesses zur Müllentsorgung, veränderten wirtschaftlichen Rahmenbedingungen und öffentlicher Besorgnis über die Luftqualität einher. Der direkt gefeuerte Abfallkessel stellt für Hausmüll das dominierende Design dar, wobei der erste Rauchgaszug das entscheidende Bindeglied zwischen dem Rostbereich, dem Kesselbereich und dem Rauchgasreinigungssystem darstellt. Die Optimierung der genannten Systeme zur Feststoffverbrennung, Wärmeübertragung und Rauchgasreinigung erfordert die Erfüllung unterschiedlichster Rahmenbedingungen.

Aufgrund der variablen Abfallzusammensetzung stellt die Müllverbrennung einen der komplexesten Prozesse dar, die zur Zeit im Einsatz sind. Die beträchtliche Anzahl von Designvariablen deutet zusammen mit den großen Unterschieden in veröffentlichten Leistungsdaten an, daß heutige Designs und Methoden der Betriebsführung von Müllverbrennungsanlagen weit entfernt vom Optimum sind.

Deshalb sollte es möglich sein, die Kapitalkosten von Müllverbrennungsanlagen zu senken, wenn ein besseres Verständnis von verschiedenen Prozeßvariablen erlangt wird. In diesem Zusammenhang kommt dem Verbrennungsluftstrom und seiner Verteilung eine besondere Bedeutung zu, da er einen starken Einfluß auf die Verbrennungsgeschwindigkeit, die Partikelemissionen und die Größe des benötigten Rauchgasreinigungssystems hat.

Computational Fluid Dynamics wurde verwendet, um die dreidimensionalen Reaktionsströme und die Gasverweilzeitverteilungen in einer Reihe von Müllverbrennungsanlagen zu simulieren. Die Studien ergaben, daß die Anlagen oftmals unannehmbar kurze Gasverweilzeiten besaßen, welches auf Totzonen innerhalb des ersten Rauchgaszug zurückzuführen war.

Die Lösung zu diesem Problem wurde ebenfalls anhand von CFD-Simulationen entwickelt. Die Technik basiert auf der Erzeugung von "Wirbelzonen" mittels Hochgeschwindigkeitsluftstrahlen, um das gesamte Strömungsfeld so zu manipulieren, daß das Kesselvolumen vollständig als Verbrennungsraum ausgenutzt wird. Das verwendete Mischungskonzept besagt, daß die maximal erreichbare Mischung direkt von der Mischungsenergie abhängt. Da jedoch Energie auch für das Mischen

Materials eines Stoffes mit Material des gleichen Stoffes verbraucht werden kann, hängt die in der Praxis erzielte Mischungsqualität auch davon ab, in wie weit sichergestellt wird, daß die Mikroschichten (Kolmogorov) abwechselnd aus den zwei zu mischenden Materialien bestehen.

Dieses Kriterium kann dadurch erfüllt werden, daß dafür gesorgt wird, daß Makrowirbel wechselndes Material enthalten, da aus diesen Wirbeln vom turbulenten Ausdehnungsprozeß Mikrowirbel gebildet werden. Wenn über den Querschnitt eines großen Kanals gemischt werden soll, müssen folglich die Makrowirbel die gleiche Größe haben wie die Ausmaße des Kanals.

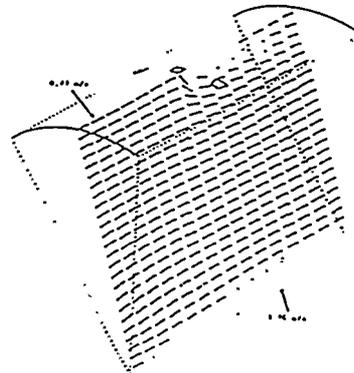
Dieses kann nicht durch viele kleine Sekundärluftstrahlen erzielt werden, wie sie üblicherweise in Verbrennungsöfen installiert sind. Eine kleine Anzahl von großen Sekundärluftstrahlen kann jedoch Wirbel der geforderten Größe erzeugen.

Für die MVA Sheffield wurden eine Reihe von Konstruktionsänderungen zur Beseitigung der Rauchgasrezirkulationszone innerhalb des ersten Rauchgaszuges mit Hilfe des FLUENT Programms untersucht. Unter anderem wurden CFD Simulationen zur Installation von wassergekühlten Leitblechen innerhalb des Kessels sowie zur Verwendung von großen Hochgeschwindigkeitssekundärluftstrahlen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß diese Maßnahmen das Strömungsfeld erheblich verändern würden und daß dadurch eine allgemeine Verbesserung der Anlageneigenschaften erreicht werden könnte.

FLUENT wurde ebenfalls dazu verwendet, die dreidimensionalen Reaktionsströme innerhalb der Sheffielder Klinikmüllverbrennungsanlage zu simulieren. Hauptziel dieser Studie war es, den Einfluß von Design und Betriebsparametern auf die Gesamtleistung der Anlage zu untersuchen. Die Simulationen zeigten, daß die alte Sekundärluftstrahlenanordnung keine ausreichende Mischung der Rauchgase mit Sekundärluft bewirkt hat (vgl. Abbildung 3).

Heute orientieren sich Designerwägungen für Klinikmüllöfen nicht nur am Ziel der genügend langen Gasverweilzeiten, sondern gleichermaßen an der Gewährleistung der gesetzlich vorgeschriebenen Verbrennungstemperatur von mindestens 1000°C oder von 1100°C für besondere Abfälle. Zur Lösung dieses Problems wird vorgeschlagen, das obengenannte Mischungskonzept mit einer gestuften Luftzufuhr zur Primärkammer, dem Verbindungskanal und der Nachverbrennungskammer zu kombinieren.

Nachdem der Müll in der Primärkammer unter unterstöchiometrischen Bedingungen verbrannt und teilweise vergast



Berechnete Geschwindigkeitsvektoren für das alte Design des Verbindungskanals.

wurde, wird den Rauchgasen im Verbindungskanal gerade soviel Luft zugeführt, daß stöchiometrische Bedingungen erreicht werden. Diese Vorgehensweise soll sicherstellen, daß die Anlage mit möglichst wenig Zusatzbrennstoff maximale Temperaturen erreicht. In der Nachverbrennungskammer wird anschließend die vorgeschriebene Überschußluft den Rauchgasen durch zusätzliche Luftdüsen zugeführt, um einen vollständigen Gasausbrand sicherzustellen. Um maximale Gasverweilzeiten zu erreichen, sollten sowohl die Sekundärluftdüsen im Verbindungskanal als auch die Tertiärluftdüsen in der Nachverbrennungskammer gemäß der Mischungstheorie ausgelegt werden.

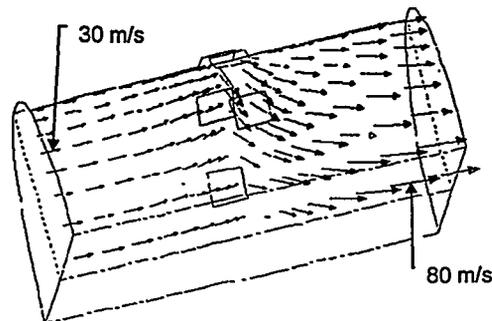


Abb. 4: Berechnete Geschwindigkeitsvektoren für das neue Design des Verbindungskanals.

Das neue Sekundärluftzufuhrsystem der Sheffielder Klinikmüllverbrennungsanlage verwendet 10 Hochgeschwindigkeitsluftstrahlen, die radial in den Hauptgasstrom zu einer gemeinsamen Mitte feuern (Abbildung 4). Wie gezeigt, durchdringen die neuen Sekundärluftstrahlen den Rauchgasfluß effektiv.

#### **Untersuchung der Auswirkung von Dampfkesselablagerungen auf die Nachverbrennungsbildung von Dioxinen und Furanen in Müllverbrennungsanlagen**

Neue Forschungsarbeiten haben gezeigt, daß der dominierende Bildungsmechanismus für Dioxine und Furane auf heterogenen, katalytischen Oberflächenreaktionen zwischen chlorinierten Vorgängern und/oder Produkten der De Novo Synthese auf Flugaschepartikeln in einer relativ kühlen Nachverbrennungsumgebung (200°C -400°C) im Kessel oder Rauchgasreinigungssystem basiert<sup>19,20</sup>.

Eine Reihe von Untersuchungen wurde an der Sheffielder Klinikmüllverbrennungsanlage durchgeführt, um die Auswirkung von Dampfkesselablagerungen auf die Nachverbrennungsbildung von Dioxinen und Furanen in Müllverbrennungsanlagen zu untersuchen. Hauptziel war zu zeigen, daß mehr Dioxine und Furane in einem verunreinigten als in einem gesäuberten Dampfkessel gebildet werden, da die Ablagerungen die angesprochene Oberflächenreaktion ermöglichen. Die Tests wurden vor und nach der turnusgemäßen Dampfkessel-

Tab. 2: Dioxin-/Furankonzentrationen vor und nach Kesselreinigung.

Time of Measurement	Concentration
Before Cleaning	11.98 ng/nm <sup>3</sup>
After Cleaning	4.16 ng/nm <sup>3</sup>

reinigung (alle 2 Wochen) durchgeführt. Proben für die Dioxin-/Furanprüfung wurden mit einem "Anderson Universal Stack Sampling System" gemäß des "U.S. Environmental Protection Agencies Modified Method 5 Protocol" gesammelt. Anschließend wurden die Proben durch feinauflösende Gaszerlegungs-chromatographie bzw. Massenspektrometrie analysiert. Proben wurden gleichzeitig am Eingang und am Ausgang des Dampfkessels vor der Rauchgaswäsche genommen. Die Ergebnisse der Tests werden in Tabelle 2 gezeigt. Unsere Untersuchungen zeigten eine 300% höhere Dioxin-/Furanbildung vor der Dampfkesselreinigung verglichen mit den Meßwerten nach der Reinigung.

***Messung der Gasverweilzeiten in Hausmüllverbrennungsanlagen mit Hilfe einer "Pseudo-random Binary Sequence (PRBS)" Indikatormethode***

EG-Richtlinien für Müllverbrennungsanlagen schreiben vor, daß die Temperaturen von Gasen, die bei der Verbrennung von Müll entstehen, zu gesetzlich vorgeschriebenen Mindestwerten für wenigstens 2 Sekunden bei mindestens 6% Sauerstoffüberschuß angehoben werden. Ferner wird verlangt, mindestens einmal vor der Inbetriebnahme einer neuen Anlage nachzuweisen, daß diese Anforderung erfüllt wird.

Angeichts der beträchtlichen Fehler, die mit den traditionell auf Basis des Volumenstroms ermittelten Gasverweilzeiten einhergehen, und den Nachteilen konventioneller Indikatormethoden, wird der Bedarf für eine einfache, verlässliche und kostengünstige Methode zur Messung von Gasverweilzeiten in großen Abfallverbrennungsanlagen deutlich. Vor diesem Hintergrund begann SUWIC die Entwicklung eines neuen Meßverfahrens auf Basis der Korrelationstechnik, welches eine "Pseudo-random Binary Sequence (PRBS)" als Testsignal verwendet.

***PRBS Tests an der MVA Sheffield***

Bei den Messungen wurde Methan zur Erzeugung von PRBS-Testsignalen verwendet, welche dem normalen Anlagenbetrieb überlagert wurden. Die Methanpulse wurden in den Kessel durch eine seitliche Kontrollöffnung auf der Oberseite der zweiten Walze mittels einer Düse mit 2,5-Zoll-Durchmesser (wassergekühlte Spitze) eingeführt. In der Gasversorgungsleitung waren weiterhin ein Rotameter und ein Magnetventil; mit dem die PRBS-Signale erzeugt wurden, installiert. Bei jeder Einspritzung wurden ungefähr 700 Liter Methangas pro Minute in den Kessel eingeführt, welches einen Durchschnittsverbrauch von 350 l/min ergab. Die Systemantwort wurde als CO<sub>2</sub>-Konzentration am Kesselausgang von einem schnell ansprechenden Infrarot-CO<sub>2</sub>-Detektor analysiert. Nach Kreuzkorrelation des Signals mit der im Kessel aufgetragenen Störfunktion wird eine Funktion erhalten, die der Impulsantwort des Systems entspricht. Zur Überprüfung des Meßsystems wurde ein Vortest durchgeführt, bei dem kein Gas in die Brennkammer injiziert wurde.

Eine Testreihe wurde mit 15, 31, 63 und 127 Bitsequenzen und Bitintervallen von 1 s, 333 ms, 100 ms und 33.3 ms durchgeführt. Für jeden Test wurden die Eingabe- und Ausgabesignale aufgezeichnet und dann kreuzkorreliert. Die Resultate zeigten, daß die Impulsantwort durch Erhöhung der Schleifenanzahl, über die das Signal integriert wird, nach und nach von den systemimmanenten Störungen extrahiert werden kann. Abbildung 5 zeigt die integrierte Systemantwort in Abhängigkeit der Zeit in logarithmischer Darstellung. Die Impulsantwort zeigte einen

bei 1500 ms, und die davon abgeleitete Sprungantwort (Abb. 5) zeigte, daß ein Großteil dieser Verzögerung auf "Pfropfenströmung" und nur ein kleiner Anteil auf eine "ideal gemischte Strömung" zurückgeht.

Demnach war die gemessene Gasverweildauer als Folge der Pfropfenströmung für die Sheffielder Hausmüllverbrennungsanlage ungefähr 1,5 Sekunden. Dieser Wert und die mit Hilfe des FLUENT Modells berechnete Gasverweildauer zeigten eine gute Übereinstimmung.

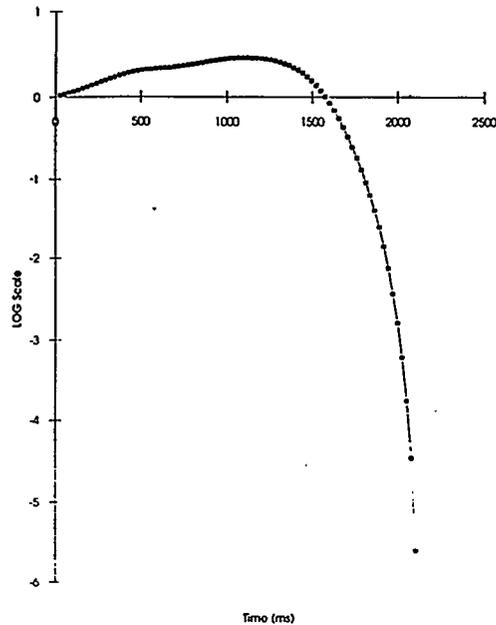
Es sollte beachtet werden, daß die Emissionen giftiger organischer Mikroschadstoffe (besonders Dioxine und Furane) von Müllverbrennungsanlagen nicht allein von den Brennraumbedingungen abhängen. Es

wird angenommen, daß die Bedingungen in der Nachverbrennungszone, wo katalytischen Reaktion stattfinden, ebenso eine sehr wichtige Rolle spielen. Folglich ist die Festlegung von Minimalwerten für Gasverweilzeiten und Temperaturen in Müllverbrennungsanlagen möglicherweise nicht ausreichend, um das Problem der Dioxinmissionen zu lösen. Jedoch können genaue Messungen von Temperaturen und Verweilzeitparametern wichtige Informationen über das Betriebsverhalten von Müllkesseln zur Verfügung stellen, so daß dieser Bereich nicht vernachlässigt werden sollte.

#### ***Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Entgiftung und anschließender Wiederverwertung giftiger Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen***

Während der letzten Dekade konzentrierte sich die Debatte um die Müllverbrennung hauptsächlich auf die möglichen Gefahren von den Luftemissionen. Heute kann die Müllverbrennung nur dann das Vertrauen der Öffentlichkeit gewinnen, wenn ebenfalls eine hohe Qualität der Prozeßreststoffe garantiert werden kann, insbesondere bezüglich des organischen Anteils und der Auslaugbarkeit von Schwermetallen. Tests haben gezeigt, daß Flugasche einen deutlich höheren Anteil an organischen Schadstoffen besitzt als Schlacke.

Hauptziel dieses Forschungsprogramms ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Umwandlung giftiger Flugasche in ein Material, das in der Bauindustrie weiterverwertet werden kann. Das Konzept basiert auf der Tatsache, daß Sintern oder



**Abb. 5:** Logarithmus der integrierten Systemantwort in Abhängigkeit der Zeit.

Schmelzen die organischen Schadstoffe in der Asche zerstört und die enthaltenen Schwermetalle in eine stabile, nichtauswaschbare Form überführt, so daß das Endprodukt für Bauzwecke verwendet werden kann. Ein Hauptmerkmal dieses Verfahrens stellt die Energieeffizienz des Sinter-/Schmelzprozesses dar, welches durch ein Heizkonzept mit Wärmerückgewinnung erreicht wird (siehe Abbildung 6). Als Wärmespeicher

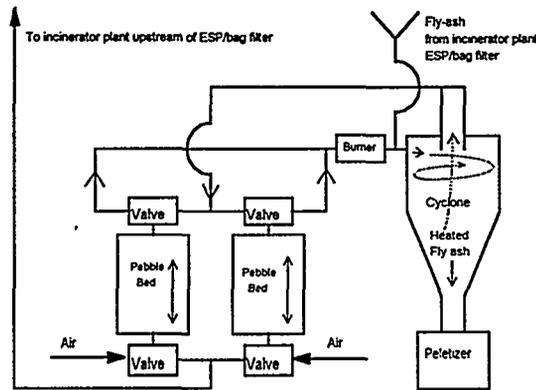


Abb. 6: Schematische Darstellung der Sinter-/Schmelz-/Pelletieranlage.

(Regeneratoren) dienen

zwei Kieselbetten, welche die Luft für die Brenner bis zu ungefähr 1000°C vorwärmen. Ein Brenner hebt die Gastemperatur weiter an, bevor die Gase in einen Zyklon gelangen, und Flugasche in den heißen Gasstrom eingeleitet wird. Die Flugaschepartikel, die eine Durchschnittsgröße von 20-25 µm haben, werden im Bruchteil einer Sekunde bis zur Sintertemperatur aufgeheizt, während sie sich im Zyklon befinden. Gleichzeitig werden die Partikel im Zyklon vom Gasstrom getrennt und in eine Pelletiervorrichtung weitergeleitet. Die heißen Gase gelangen zum zweiten Kieselbett, in dem die Wärme zur Wiederverwertung gespeichert wird.

Um das Material zu sintern, muß seine Temperatur zum Erweichungspunkt angehoben werden. Dieses wird bei einer Temperatur von ungefähr 850°C erreicht, welches erheblich niedriger ist, als der Schmelzpunkt von ungefähr 1300°C. Die Wahl zwischen den beiden Verfahren Sintern oder Schmelzen hängt davon ab, ob es gelingt, die Flugaschepartikel zum Sintertpunkt zu erhitzen, ohne die Teilchen zu schmelzen.

Sowohl das Sinter- als auch das Schmelzverfahren werden als potentiell wirtschaftliche Konzepte betrachtet, wobei das optimale Verfahren während des laufenden Projektes bestimmt werden wird. Dabei werden die Zerstörung von Dioxinen und die feste Einbindung von Schwermetallen als Schlüsselparameter für verschiedene Betriebsbedingungen untersucht.

#### **Management und Betrieb von Müllverbrennungsanlagen**

Heute stellt die zunehmende und sich schnell ändernde Umweltgesetzgebung zusammen mit dem gewachsenen Umweltbewußtsein der Öffentlichkeit die Hauptherausforderungen für das Management und den Betrieb von Müllverbrennungsanlagen dar.

Während der letzten Jahre haben viele Branchen erkannt, daß sie auf eine gute Beziehung zur Öffentlichkeit angewiesen sind. In dieser Zeit wurden eine Reihe von freiwilligen Umweltinitiativen gestartet, die darauf abzielen, die Umweltbelastung über die gesetzlichen Grenzwerte hinaus zu reduzieren. Ferner wurden strukturierte Konzepte für den Umgang mit allen umweltrelevanten Aspekten eines Betriebes, die sogenannten "Umweltmanagementsysteme" (UMS), entwickelt<sup>22</sup>.

Das übergeordnete Ziel dieses Projektes ist, allgemeine Richtlinien für das Management und den Betrieb von Müllverbrennungsanlagen zu entwickeln. Zu diesem Zweck wird eine Bestandsaufnahme der betrieblichen Praxis durchgeführt, und neue Managementkonzepte werden hinsichtlich ihrer Eignung für Müllverbrennungsanlagen untersucht. Unter anderem wird versuchsweise ein Umweltmanagementsystem gemäß des internationalen Standards nach ISO 14001 für die Sheffielder Klinikmüllverbrennungsanlage eingeführt. Abbildung 7 zeigt die Hauptelemente eines Umweltmanagementsystems, welche Teil eines fortlaufenden Prozesses sind, der darauf abzielt, die Umweltverträglichkeit einer Organisation kontinuierlich zu verbessern.

Im Laufe des Jahres 1997 wurde die Einführung eines Umweltmanagementsystems für die Klinikmüllverbrennungsanlage Sheffield mit einer Bestandsaufnahme der Umweltwirkung der Anlage begonnen. Der Rückblick

umfaßte alle umweltrelevanten Aspekte, von gesetzlichen Bestimmungen, über die bestehende Umweltmanagementpraxis, bis hin zu Ansichten der interessierten Öffentlichkeit. Die Ergebnisse zeigten, daß die Sheffielder MVA nach Abschluß der Modernisierungsarbeiten im allgemeinen zu den saubersten Anlagen dieser Art in Großbritannien gehören wird. Jedoch wurde ein Potential für unkontrollierte Luftemissionen während des Anfahrens und des Abschaltens entdeckt. Bezüglich der öffentlichen Wahrnehmung der Anlage wurde festgestellt, daß die Müllverbrennungsanlage im Stadtcenter von Sheffield im allgemeinen keine Akzeptanzprobleme hat. Nichtsdestotrotz wurden die existierenden Verfahren zur Behandlung von Umweltbeschwerden für unzureichend befunden. Ferner wurden Lücken im Sicherheitsplan der Klinikmüllverbrennungsanlage ermittelt. Die genannten Ergebnisse werden derzeit zur Entwicklung eines wirkungsvollen Umweltmanagementsystems für die Klinikmüllverbrennungsanlage in Sheffield verwendet.

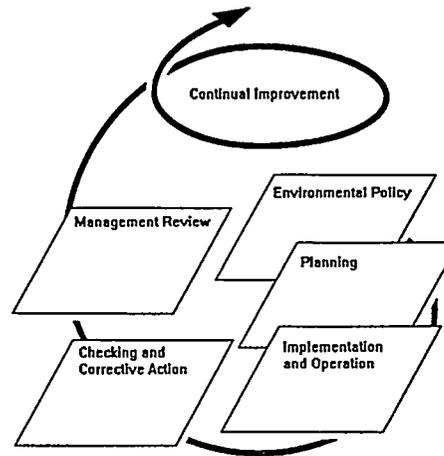


Abb. 7: Schlüsselemente eines UMS.

Darüber hinaus hat SUWIC Forschungsarbeit zu den Gesundheitsrisiken durch Müllverbrennungsanlagen durchgeführt, wobei ein Schwerpunkt auf der Bewertung des Risikos für die Belegschaft dieser Anlagen lag. Ein an der Sheffielder Klinikmüllverbrennungsanlage durchgeführtes Überwachungsprogramm zeigte beträchtliche Schwermetallkonzentrationen, insbesondere Blei ( $11,92 \mu\text{g} / 100 \text{cm}^2$  im Kontrollraum und bis zu  $11015 \mu\text{g} / 100 \text{cm}^2$  im Bereich des Dampfkessels), in "Wischproben" von 7 Arbeitsflächen in der Anlage.

### **Schlußfolgerungen**

Die Müllverbrennung spielt heute und wird auch in Zukunft eine wichtige Rolle in der Entsorgungsstrategie für feste Abfälle spielen. Aufgrund dieser Realität und angesichts immer strengerer Umweltauflagen werden verlässliche sowie effektive Designs für Müllverbrennungsanlagen und die nachgeschalteten Rauchgasreinigungssysteme benötigt. Energierückgewinnung kann dazu beitragen, einige der damit verbundenen Kosten auszugleichen. Für das Design von Kontrollsystemen und zur Festlegung von Betriebsparametern für eine optimierte Verbrennung ist weiterhin ein genaueres Verständnis der Bildungsmechanismen für TOMPs<sup>1</sup> und PICs<sup>2</sup> erforderlich. Das derzeitige Wissen über Verbrennungstechnik wird von einer relativ kleinen Anzahl von Forschern und Ingenieuren gehalten. In diesem Bereich existiert ein beträchtliches Potential für Verbesserungen des Designs und der Kontrollsysteme von Müllverbrennungsanlagen, um die Bildung von organischen Mikroschadstoffen zu reduzieren. Außerdem wird heute anerkannt, daß das Management und der Betrieb von MVAs in gleicher Weise verbessert werden muß, wie die Technik während der letzten 10 Jahre weiterentwickelt wurde, um das Vertrauen der Öffentlichkeit in diese Entsorgungsoption zu gewährleisten.

Weiterhin kann gefolgert werden, daß CFD-Modelle zusammen mit experimentellen Meßreihen für Müllverbrennungsanlagen eine kostengünstige und verlässliche Methode zur Vorhersage von Anlageneigenschaften darstellen und deshalb in Zukunft für die Müllverbrennungsindustrie von beträchtlichem Nutzen sein werden. Heute wird weitere Forschung zur Entwicklung neuer chemisch-physikalischer Dioxin/Furan-Modelle in Verbindung mit CFD dringend benötigt, damit die Werte für TOMPs, ihre Vorgänger und PICs in der gesamten Anlage präzise vorhergesagt werden können.

### **Danksagung**

Dieses Forschungsprogramm wurde durch das "Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC)" und Sheffield Heat & Power Ltd finanziert, deren finanzielle Unterstützung dankbar anerkannt wird. Die Autoren möchten sich ferner bei der Belegschaft von Sheffield Heat & Power Ltd, der Haus- und Klinikmüllverbrennungsanlage in Sheffield und der Stadt Sheffield für ihre Hilfe und Zusammenarbeit bei diesem Projekt bedanken.

---

<sup>1</sup> TOMPs: Toxic organic micro pollutants.

<sup>2</sup> PICs: Products of incomplete combustion.

### **Literaturverzeichnis**

1. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, B. Jones, "Three-dimensional Mathematical Modelling Of Sheffield Municipal Solid Waste Incinerator (35 MW) Using Experimental Data and Computational Fluid Dynamics", *Journal of Institute Of Energy*, Vol. 64, pp 166-175, (September 1991).
2. Swithenbank, J., V. Nasserzadeh, P. Wild, D.Savas and A. Ebbinghaus, "An Overview of Computational Fluid Dynamic (CFD) Modelling including Flame Emissions", Proceedings of British Flame Days, Sheffield, 21. - 22. September 1992, pp 92 - 125, (1992).
3. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, D. Scott, B. Jones, "Design Optimisation Of a Large Municipal Solid Waste Incinerator", *Journal of Waste Management*, Vol. 11, pp 249-261, (1991).
4. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, C. Schofield, D. Scott and A. Loader, "Three-dimensional Mathematical Modelling of Coventry Municipal Solid Waste Incinerator (65 MW) Using Computational Fluid Dynamics and Experimental Data", *Journal of Process Safety and Environmental Protection, Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, Vol. 71, Part B, pp 269 - 279, (November 1993).
5. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank and B. Jones, "Effect of High Speed Secondary Air Jets on The Overall Performance Of a Large Municipal Incinerator with a Vertical Shaft", *Journal of Combustion Science and Technology*, 92, 4 - 6, pp 389 - 422, (1993).
6. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, D. Lawrence, N. Garrod, A. Silvennoinen, B. Jones, "Three-dimensional Mathematical Modelling of The Sheffield Clinical Incinerator (5 MW) Using Experimental Data and Computational Fluid Dynamics", *Journal of Institute of Energy*, Vol. 66, pp 169 - 179, (December 1993).
7. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, C. Schofield, D. Scott, A. Loader, "Design Modification of Coventry Municipal Solid Waste Incinerator Using Computational Fluid Dynamics and Experimental Data ", *Journal of Environmental Engineering, American Institute of Civil Engineers (ASCE)*, Vol 12, USA, pp 71 - 93, (December 1994).
8. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, C. Schofield, D. Scott, A. Loader, "Effect of High Speed Jets and Internal Baffles on the Gas Residence Times in Large Municipal Incinerators", *Journal of Environmental Progress, American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 13, No 2, USA, pp 124 - 134, (May 1994).
9. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, D. Lawrence and N. Garrod, "Emission Testing and Design Optimisation of Sheffield Clinical Incinerator", *Journal of Process Safety and Environmental Protection*, Part B., Institute of Chemical Engineering, pp 57 - 71, (August 1995).
10. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank., "Measurement of Gas Residence Times in Large Municipal Incinerators Using the PRBS Tracer Technique", *Journal of Institute of Energy*, Vol. 11, pp 43 - 61, (September 1995).

11. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, "Environmental Advantages and Disadvantages of Modern Landfill versus Waste Incineration", Paper presented at INACAP/SOFOFA Conference Chile, (April 1995).
12. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, "Computational Fluid Dynamic Modelling of Thermal Processes", Paper presented at the Air Pollution Abatement Review Group (APARG), Toxic Organic Micro pollutants (TOMPS) Workshop, AEA Technology, National Environmental Technology Centre, 16 May 1995 ( It is also published as a HMSO paper, July 1995).
13. Nasserzadeh, V., J. Swithenbank, "Use of Computational Fluid Dynamics to Simulate the Effects of the Design and Operating Conditions on the Overall Performance of Large Incinerator Plants", *Journal of Heat Transfer*, Vol, 33, pp 41 - 59, (July 1995).
14. Nasserzadeh, V. and J. Swithenbank, Chief Inspector's Process Guidance Note: Techniques for Integrated Pollution Control, Issue Series 2 (S2); Process Sector, Waste Disposal & Recycling, Section on Computational Fluid Dynamic Simulation of Incinerators, pp 31 - 35, London: HMSO, (December 1996).
15. Young, M., Vara and J. Swithenbank, "Control of Waste Incinerators", British Flame Days, Paper No. 2.4, Leeds, UK, (September 1994).
16. Swithenbank, J., B.C.R. Ewan, "A Review of Factors Influencing Boiler Corrosion in Incinerators", Conference on Waste, MTG 95, March 1995, Copenhagen, Denmark, (1995).
17. Ozvacic, V., Wong, G., Marson, G. and Clement, R., "Biomedical waste incinerator testing programme", *Chemosphere*, 20 (10-12): 180-1808, (1990).
18. Shaub, W. M. and Tsang, W., "Dioxin formation in incinerators", *Environmental Science and Technology*, 17(12): 721-729, (1983).
19. Dickson, L., Lenoir, D. and Hutzinger, O., Surface catalyzed formation of chlorinated di-benzo-dioxins and di-benzo-furans during incineration, *Chemosphere*, 12(4/5): 627-636, (1989).
20. Vogg, H. and Stieglitz, L., "Thermal behaviour of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators", *Chemosphere*, 15: 1373-1378, (1986).
21. Environment Agency, *Process subject to Integrated Pollution Control - Waste Incineration*, IPC Guidance Note S2 5.01, London, The Stationery Office, (October 1996).
22. Smith, A. L., "Securing the Future: In Partnership with the Environment", *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 48, No. 6, pp. 526-532, (1996).





B. Meyer, A. Starke

TU Bergakademie Freiberg, Institut IEC, Reiche Zeche, D-09596 Freiberg i.S.

## SCHWERMETALLFLÜCHTIGKEIT BEI DER ENERGETISCHEN UND STOFFLICHEN VERWERTUNG VON ABFÄLLEN AUS DER SICHT DER THERMODYNAMIK

### 1 Einleitung

Reststoffe mit mehr als 5 % brennbaren Anteilen dürfen nach TA Siedlungsabfall ab dem Jahr 2005 nicht mehr deponiert werden. Aus diesem Grund gewinnen die Verwertung von Abfällen in Verbrennungs- und Vergasungsanlagen sowie die Mitverbrennung und Mitvergasung von Rückständen wie z. B. Restmüll in bereits bestehenden thermischen Anlagen an Bedeutung. Die Vorteile der thermischen Behandlung gegenüber der Deponierung liegen in der vollständigen Zerstörung unerwünschter organischer Bestandteile und in der zusätzlichen Energiegewinnung. Die bei der thermischen Behandlung zurückbleibende Asche kann, befreit von schädlichen Inhaltsstoffen, inertisiert und gefahrlos deponiert werden.

Da bei der Mitverbrennung ein Teil des Brennstoffes durch den Reststoff substituiert wird, unterliegen diese Anlagen der Anteilsregelung nach 17. BImSchV, sofern ein thermischer Anteil von 25 % nicht überschritten wird. Emissionsgrenzwerte werden anteilig aus den z.B. für Kohlekraftwerke gültigen Grenzwerten nach TA Luft oder 13. BImSchV und denen für Abfälle u.ä. nach 17. BImSchV ermittelt ~~114~~

Der hier betrachtete Reststoff Müll beinhaltet im Vergleich zur Kohle hohe Konzentrationen an Schwermetallen und Halogenen. Dies läßt eine erhöhte Emission von Schwermetallverbindungen und Chloriden mit dem Rauchgas bzw. Vergasungsgas erwarten. Es muß in jedem Fall überprüft werden, ob die vorhandene Rauchgasreinigung ausreicht, wenn bei der Mitverbrennung/vergasung die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV zur Anwendung kommen.

Als Bewertungs- und Optimierungsmethode für derartige Hochtemperaturprozesse setzt sich die thermodynamische Modellierung zunehmend durch /5 - 9/.

### 2 Thermodynamische Modellierung

(vgl. 152)

Mit Hilfe leistungsfähiger Thermodynamikprogramme läßt sich das chemische Gleichgewicht komplexer Reaktionssysteme wie das der Kohleverbrennung bzw. Kohlevergasung simultan bestimmen.

Unterschieden wird in Ideal- und Realmodellierung. Bei der Idealmodellierung wird das chemische Gleichgewicht unter bestimmten idealen Voraussetzungen ermittelt. Diese sind:

- unendlich lange Verweilzeit aller Komponenten im Prozeß,
- vollständige Gleichgewichtseinstellung,
- Vernachlässigung reaktionskinetischer Einflüsse,
- keine Berücksichtigung katalytischer Effekte,
- Vernachlässigung der Bildung realer Mischphasen und Wechselwirkungen zwischen den Einzelverbindungen.

Die Gleichgewichtsbedingungen bei der Chlorid/Sulfat-Umwandlung, der Hochtemperatur-Chlor-Korrosion oder der Bildung flüchtiger Einzelverbindungen können, um nur einige zu nennen, mit Gleichgewichtsprogrammen ideal modelliert werden. Insbesondere trifft das auch für die Abscheidung bzw. Kondensation flüchtiger Schwermetalle im Rauchgasweg und deren weitere Reaktionen mit der Gasphase und unter Ablagerungen zu.

Kriterium für das chemische Gleichgewicht ist das Minimum der freien Enthalpie des Gesamtsystems (Gibbs-Energie) bei einer bestimmten Zusammensetzung der am Prozeß beteiligten Phasen. Die Gleichgewichtszusammensetzung

wird nach Vorgabe von Anfangswerten und systematischer Variation der Mengen der im System möglichen und zulässigen chemischen Spezies unter Anwendung von Methoden der linearen Algebra ermittelt.

Die hier dargestellten Berechnungen wurden mit dem Programm Equitherm durchgeführt. Mit diesem Programm läßt sich der Gleichgewichtszustand beliebiger Multikomponenten-Mehrphasen-Systeme bestimmen [10].

Im Gegensatz zur Idealmodellierung werden bei der Realmodellierung Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten, die die Wechselwirkungen zwischen Einzelverbindungen in der festen und flüssigen Phase beschreiben, herangezogen. Damit lassen sich nichtideale oxidische Hochtemperaturschmelzen und feste Mischphasen berücksichtigen. Grundlage für die Realmodellierung bilden Phasendiagramme binärer und ternärer Systeme, die für den entsprechenden Temperaturbereich ausgewertet und in das Programm übertragen werden müssen.

Bei der vorliegenden Aufgabenstellung, bei der es in erster Linie um die Gleichgewichtsbedingungen der Bildung und Abscheidung flüchtiger Schwermetalle und deren Reaktionen mit der Gasphase geht, kann man sich mit guter Näherung auf die wesentlich einfachere Idealmodellierung beschränken.

Die Genauigkeit und Güte thermodynamischer Rechnungen ist stark von der verwendeten Stoffdatenbasis abhängig. Ein Vergleich mit anderen Datenbanken und die Ergänzung fehlender Stoffdaten ist für derartige Rechnungen unbedingt empfehlenswert und wurde vor Beginn der Berechnungen vorgenommen. Equitherm verwendet Daten der Tabellen von Barin [11]. Für Temperaturen oberhalb 1200 °C sind wichtige Stoffdaten nicht mehr definiert, so daß die Berechnungen mit Equitherm auf diese Temperatur beschränkt wurden.

### 3 Berechnungen

Die Gleichgewichtsberechnungen sollen Auskunft darüber geben, welche Reaktionen die Schwermetalle und deren Verbindungen im Gasweg eingehen können und ob es unter Einhaltung der durch den Gesetzgeber vorgegebenen Grenzwerte möglich ist, Reststoffe wie z.B. Müll in bereits bestehenden Verbrennungs- und Vergasungsanlagen ohne zusätzliche Aufwendungen für die Gasreinigung thermisch zu entsorgen.

Betrachtet wurden die Eintragsstoffe Braunkohle allein, Standardmüll [12] allein (Monoverbrennung/vergasung) und ein Mischbrennstoff mit 5 Ma.-% Zumischung zur Kohle. Die Analysenwerte der Brennstoffe sowie die Berechnungsparameter sind in Tafel 1 vergleichend dargestellt.

Zur Annäherung der Rechnungen an den realen Prozeß sind folgende Anpassungen vorgenommen worden:

- In einem ersten Schritt werden die Gleichgewichtsverhältnisse am Ende eines theoretischen Feuerraumes bzw. Vergasers für 1200 °C ermittelt.
- Die bei den hohen Temperaturen im Feuerraum bzw. Vergaser rechnerisch ermittelten Gleichgewichtssilikate werden bei der Rauchgasabkühlung als inert deklariert (Umsatzgrad 0%). Grund hierfür ist, daß die Silikatbildung weitgehend irreversibel verläuft.
- *Verbrennung:* Das SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>-Gleichgewicht während der Rauchgasabkühlung wird bei ca. 1000 °C "eingefroren". Der SO<sub>3</sub>-Gehalt der Rauchgase wird somit auf etwa 50 mg/m<sup>3</sup><sub>UN,N,VG</sub> festgelegt. Die bei niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmte Schwefeleinbindung in Sulfate wird durch Bildungssperrung der entsprechenden Sulfate und durch Vorgabe von SO<sub>2</sub>-Teilumsatzgraden verhindert. Somit gelingt es, den SO<sub>2</sub>-Gehalt der Rauchgase am Eintritt Gasreinigung auf realistische Werte (Kohle und Kohle+Müll: 2300 bis 2600 mg/m<sup>3</sup><sub>UN,N,VG</sub> bzw. Abfall: 300 bis 500 mg/m<sup>3</sup><sub>UN,N,VG</sub>) einzustellen. Die thermodynamisch bevorzugte Bildung von Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 300 °C wird rechnerisch ebenfalls nicht zugelassen.
- *Vergasung:* Der bei der Abkühlung theoretisch auftretenden Ruß- und Methanbildung (Boudouard-Reaktion und heterogene Methanbildungsreaktion) wurde durch Sperrung der genannten Verbindungen sowie durch Sperrung der Komponente CO<sub>2</sub> entgegengewirkt. Somit ist gewährleistet, daß auch im abgekühlten Gas bis 200 °C die tatsächlichen Konzentrationen aller Hauptgasbestandteile, z.B. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, erreicht

werden. Durch die rechnerische Sperrung von  $\text{CO}_2$  wird das Reduktionspotential des Gases erhöht; dies bedeutet eine konservative Annahme bezüglich der Schwermetallflüchtigkeit.

#### 4 Auswertung der Berechnungsergebnisse

##### Verbrennung

*Bild 1* zeigt den Extremfall der Monoverbrennung von Standardmüll. Dargestellt ist der prozentuale Anteil ausgewählter Elemente in der jeweiligen Verbindung in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur. Die gesamte Menge eines Elementes im Brennstoff entspricht 100 Ma.-%.

Chlor ist zum großen Teil als  $\text{HCl}(\text{g})$  flüchtig. Im oberen Temperaturbereich sind die flüchtigen Alkalichloride stabil, bei mittleren Temperaturen feste Alkalisulfate und bei niedrigen Temperaturen Alkalichloride. Das Maximum der Sulfatbildung liegt bei ca. 850-650 °C für  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  und 950-750 °C für  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$  (hier nicht dargestellt). Beide Sulfate sind unterhalb 500 °C nicht mehr existent. Stattdessen bilden sich mit dem Rauchgas-HCl feste Alkalichloride, die zur Korrosion durch aktive Oxidation beitragen [13]. Die hohen Chlor- und Schwermetallgehalte im Abfall bewirken die Entstehung von flüchtigen und kondensierten Schwermetallchloriden (Pb-, Zn- und Cu-Chlorid), die nach [13] in Ablagerungen festgestellt wurden und beschleunigte Korrosion auslösen. Als Korrosionsprodukt unter  $\text{ZnCl}_2$ -Ablagerungen wurde  $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$  nachgewiesen (siehe auch Fe-Bilanz).

Die Elemente Na, K, Ca, Al und Mg sind fast ausschließlich in Silikaten eingebunden (siehe Ca-Bilanz). Diese wurden als inert deklariert und ändern ihre Konzentrationen im Rauchgasweg nicht. Die Hauptbindungsform des Eisens ist  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ . Bis zu Temperaturen von ca. 250 °C ist das freie Calcium als Calciumferrit und daneben als  $\text{CaSO}_4(\text{s})$  gebunden, darunter ist  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  anstelle von Calciumferrit die stabile Ca-Verbindung.

##### Vergasung

Die in *Bild 2* dargestellten Elementebilanzen ergeben sich analog für den Abkühlungsprozeß des Brenngases der Monovergasung von Standardmüll.

Ähnlich wie bei der Verbrennung bilden sich im unteren Temperaturbereich feste Alkalichloride. Die Sulfatierung der gasförmigen Alkalichloride bleibt aufgrund des fehlenden freien Sauerstoffs aus. Die Chlorbilanz zeigt die auch in der Praxis wiederzufindende Bildung von Ammoniumchlorid unterhalb 200 - 250 °C. In wesentlich stärkerem Umfang als bei der Verbrennung entstehen bei niedrigen Temperaturen Schwermetallchloride, die wie die Alkalichloride Hochtemperaturkorrosion hervorrufen können. Die Bindungsform des Schwefels bei der Vergasung ist anders als bei der Verbrennung. S liegt als  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  gasförmig und als  $\text{FeS}(\text{s})$  bzw.  $\text{ZnS}(\text{s})$  in fester Form vor.  $\text{CaS}(\text{s})$  bildet sich bei der vorliegenden Rechnung nicht, da das gesamte freie Ca bereits im Feuerraum in Silikaten eingebunden ist (unterstöchiometrischer Ca-Gehalt). Neben Zinksulfid werden noch die Schwermetallsulfide  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$ ,  $\text{PbS}(\text{s})$ ,  $\text{MnS}(\text{s})$ ,  $\text{NiS}(\text{s})$  und  $\text{CuFeS}_2(\text{s})$  gebildet. Die Elemente Na, K, Ca, Al und Mg sind ebenfalls vorwiegend in Silikaten eingebunden. Beim Eisen treten alle Oxidationsstufen auf. Die dominierende Verbindung unterhalb 300 °C ist aber  $\text{FeCO}_3(\text{s})$ .

##### Schwermetallverteilung

Die Abscheidung flüchtiger Schwermetalle aus dem Gas und die Reaktionen in den Belägen mit der Gasatmosphäre können durch thermodynamische Rechnungen gut vorhergesagt werden.

Am Beispiel des flüchtigen Schwermetalls Quecksilber sind die Berechnungsfälle im *Bild 3* vergleichend dargestellt. Aufgetragen ist die Konzentration des Elementes in  $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}_2\text{O}_2}$  für die auftretenden Gleichgewichtsverbindungen bezogen auf trockenes Gas bzw. in  $\text{mg}/\text{kg}_{\text{gas}}$  bezogen auf feuchten Brennstoff in Abhängigkeit von der Gastemperatur.

Hg ist ausschließlich, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen flüchtig. Im oberen Temperaturbereich ist Hg als elementares  $\text{Hg}(\text{g})$  gasförmig. Daneben bilden sich geringe Mengen an flüchtigem  $\text{HgO}(\text{g})$  und bei Müll zusätzlich  $\text{HgCl}(\text{g})$ . Unter Verbrennungsbedingungen wandelt sich  $\text{Hg}(\text{g})$  mit sinkender Gastemperatur zu  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  um, das auch

noch bei Eintrittstemperatur in die Gaswäsche flüchtig vorliegt. Beim Vergasungsprozeß ergeben sich andere Verhältnisse. Quecksilber ist nur in Form von metallischem Hg(g) im gesamten Temperaturbereich flüchtig. Unter reduzierenden Bedingungen bildet sich kein HgCl<sub>2</sub>(g).

Für die Entfernung der Quecksilberverbindungen aus dem Rauchgas ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. Die hohe Löslichkeit des HgCl<sub>2</sub>(g) in Wasser bei pH-Werten < 4 wird genutzt, um dieses im Wäscher aus dem Gasstrom zu entfernen. Bei Chloridüberschuß entsteht der schwerlösliche (HgCl<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>-Komplex. Desweiteren kann das zweiwertige Quecksilber bei Anwesenheit von (HSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> zum einwertigen Quecksilber reduziert werden, dessen Salze meist schwer löslich sind. Unter Ausnutzung der Eigenschaft des zweiwertigen Quecksilbers, mit Sulfiden und organischen S-Verbindungen äußerst schwerlösliche Verbindungen einzugehen, läßt sich Quecksilber als HgS(s) u.a. mit dem REA-Schlamm ausschleusen. Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von elementarem Hg mit HgCl<sub>2</sub> zu Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das aus der gelösten Phase ausfällt und somit ausgebracht werden kann [14].

Die Quecksilberemissionen steigen mit erhöhtem Hg-Eintrag durch den Brennstoff (Kohle < Kohle + Müll < Müll) an. Während bei der Kohle der durch die 17. BImSchV vorgegebene Grenzwert für Hg-Emissionen (0,05 mg/m<sup>3</sup>) keine Rolle spielt, muß beim Mischbrennstoff die Anteilsregelung nach genannter Verordnung angewendet und Hg mittels Reinigungstechniken aus dem Gas abgeschieden werden.

Die Verteilungen der Cd-, Pb- und Ti-Verbindungen in Gasphase und Asche (hier nicht dargestellt) zeigen eine hohe Flüchtigkeit im oberen Temperaturbereich, die mit der Erhöhung des Inputs durch den Vergasungsstoff ansteigt. Unter oxidierenden Bedingungen dominieren flüchtige Metalle, Oxide und Chloride, unter reduzierenden Bedingungen Metalle, Sulfide und Chloride. Die Einbindung der flüchtigen Verbindungen erfolgt im unteren Temperaturbereich in Sulfate und Chloride (Verbrennung) bzw. in Sulfide und Chloride (Vergasung). Die Flüchtigkeit ist in reduzierender Atmosphäre grundsätzlich höher als in oxidierender Atmosphäre.

#### Einfluß des Chlor-Gehaltes im Brennstoff (Müll) auf die Schwermetallflüchtigkeit

Eine graphische Darstellung der Ergebnisse ist an dieser Stelle nicht möglich. Zusammengefaßt ergibt sich, daß die Schwermetallflüchtigkeit infolge der verstärkten Chloridbildung stark ansteigt. Neben Hg(g) ist Zn bei erhöhtem Chlor-Eintrag als ZnCl<sub>2</sub>(g) sogar noch bei 150 °C flüchtig. Die Anforderungen an die Gasreinigung steigen mit erhöhtem Chlor-Eintrag diesbezüglich an. Die anderen Schwermetalle weisen im Gleichgewicht nur äußerst geringe gasförmige Anteile auf.

#### 5 Zusammenfassung

Die ständig wachsenden Restmüllmengen erfordern neue Entsorgungstechniken. Da ab dem Jahr 2005 diese Reststoffe nicht mehr deponiert werden dürfen, erweist sich deren Entsorgung durch Mitverbrennung bzw. Mitvergasung in bereits bestehenden thermischen Anlagen als zweckmäßig.

Zur Überprüfung der Auswirkungen der Mitverbrennung-/vergasung im Hinblick auf die Schwermetallflüchtigkeit und -abscheidung aus dem Rauchgas sollten neben praktischen Versuchen zur Vorbereitung auch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen herangezogen werden. Mit den Methoden der Idealmodellierung (Equitherm) kann man die Bildung von Einzelverbindungen (z.B. Schwermetalle, -oxide und Salze), die Chlorid/Sulfat-Wechselwirkungen und Hochtemperatur-Chlor-Korrosionsvorgänge modellieren, um grundsätzliche Aussagen über die zu erwartenden Reaktionswege zu ermitteln.

Für die Verfahren Verbrennung und Vergasung wurde das chemische Gleichgewicht für die Eintragsstoffe 100 % Kohle, 95 % Kohle mit Zumischung von 5 % Müll und 100% Müll ideal modelliert. Die Berechnungsergebnisse zeigen, daß sich die Flüchtigkeit der Schwermetallverbindungen im Rauch- bzw. Vergasungsgas bei Steigerung des Schwermetallinputs durch Zusatz von Reststoff erhöht. Unter Verbrennungsbedingungen liegt das ausschließlich flüchtige Quecksilber als Dichlorid am Eintritt in die Gaswäsche vor. Beim Vergasungsprozeß bildet sich flüchtiges metallisches Hg. Für die Entfernung der Hg-Verbindungen aus dem Rauchgasstrom stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Die Einbindung der hier näher betrachteten, bei hohen Temperaturen stark flüchtigen Schwermetalle Cd, Pb und Ti in die Asche erfolgt als Sulfate und Chloride (oxidierende Bedingungen) bzw. als Sulfide und Chloride (reduzierende Bedingungen). Ein erhöhter Chlor-Input durch den Brennstoff bewirkt eine starke

Erhöhung flüchtiger Schwermetallchloride bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere von Zn. Bei Anwendung der Anteilsregelung nach 17. BImSchV sollte die vorhandene Rauchgasreinigung (REA) zur Abscheidung von flüchtigen Hg- und gegebenenfalls Zn-Verbindungen ausreichend sein.

#### Literatur

- [1] 17. Verordnung zum Bundes - Immissionsschutzgesetz; Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle
- [2] Gerhardt, Th., Rebmann, M., Spliethoff, H. und Hein, K.R.G.; *Untersuchungen zur Mitverbrennung von kommunalen Klärschlämmen in Kohlenstaubfeuerungen*; VGB Kraftwerkstechnik 76 (1996, Heft 5, S. 403-413
- [3] Bierbaum, K. und Greif, H.-G.; *Mitverbrennung von Produktionsrückständen und Klärschlämmen in Braunkohlkesselanlagen*; BWK/TÜ/Umwelt (1996) Nr. 10
- [4] Nottrodt, A.; *Emissionsvergleich bei Anlagen zur Mitverbrennung von Abfällen*; UTECH Berlin 1997 - Mitverbrennung von Abfällen - eine sinnvolle Entsorgungsmöglichkeit?
- [5] Krzikalla, N.; *Das Verhalten ausgewählter Spurenelemente in GuD-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung*; Berichte des Forschungszentrum Jülich, 2756, Mai 1993
- [6] Verhulst, D., Buekens, A., Spencer, P. J. and Eriksson, G.; *Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces*; Environ. Sci. Technol. 1996, 30, pp 50-56
- [7] Obernberger, I.; *Nutzung fester Biomasse in Verbrennungsanlagen*; dbv-Verlag der Technischen Universität Graz, Graz 1997
- [8] Mojtahedi, W., Kurkela, E. and Nieminen, M.; *Release of sodium and potassium in the PFB gasification of peat*; Journal of the Institute of Energy, 9/1990, pp 95-100
- [9] Mojtahedi, W. and Backmann, R.; *Release of alkali metals in pressurised fluidised-bed combustion and gasification of peat*; Espoo 1989, Technical research Centre of Finland, Publications 53, 48 p
- [10] Barin, Schmidt; *equiTherm - Datenbank und Programm für thermodynamische Berechnungen*; VCH Wissenschaftliche Software, Weinheim
- [11] Barin; *Thermochemical Data of Pure Substances*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1995
- [12] Berghoff, R. (Landesumweltamt NRW); *Thermodynamische Bewertung der Abfallvergasungsprozesse*; VDI Bildungswerk, Seminar Vergasungsverfahren für die Entsorgung von Abfällen, Freiberg, März 1997)
- [13] Spiegel, M.; *Korrosion durch Chlor und Chloride, Einfluß von Chloriden, Sulfaten, HCl und SO<sub>2</sub> auf die Oxidation von Stählen (Müllverbrennung)*; DGM, VDEh-Seminar Hochtemperaturkorrosion, Düsseldorf 25. - 27.02.1997
- [14] Meseck, K.-P. und Riemann, K.-A.; *Möglichkeiten der Abscheidung von Quecksilber nach einer thermischen Abfallbehandlung*; Wasser, Luft und Boden, 6/1997

Tafel 1: Analysenwerte für die eingesetzten Brennstoffe und Berechnungsparameter

	Standardmüll	Rohkohle	Rohkohle + Standardmüll	Trockenkohle (15 % W)	Trockenkohle + Standardmüll
<b>Elementaranalyse</b>	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]	[Ma.-%]
C	27,16	24,50	24,63	50,55	49,38
H	3,45	2,00	2,07	4,13	4,09
S	0,20	0,30	0,30	0,62	0,60
N	0,30	0,25	0,25	0,52	0,50
O	18,72	10,29	10,71	21,23	21,11
A	24,67	3,85	4,89	7,94	8,78
W	25,00	58,80	57,11	15,00	15,50
Cl	0,5000	0,0070	0,0317	0,0144	0,0387
F	-	0,0010	0,0010	0,0021	0,0020
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>Aschezusammensetzung</b>	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt
SiO <sub>2</sub>	11,0000	1,1088	1,6034	2,288	2,723
Al	0,4000	-	0,0200	-	0,020
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4000	0,1579	0,3200	0,326	0,479
Fe	3,0000	-	0,1500	-	0,150
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5000	0,7123	0,7516	1,469	1,471
CaO	3,1000	0,6930	0,8134	1,430	1,513
MgO	0,4500	0,1875	0,2006	0,387	0,390
Na <sub>2</sub> O	1,5205	0,0062	0,0819	0,013	0,088
K <sub>2</sub> O	0,3000	0,0119	0,0263	0,025	0,038
SO <sub>2</sub>	-	0,9548	0,9071	1,970	1,871
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,0027	0,0026	0,006	0,005
Rest	-	0,0150	0,0143	0,031	0,029
Summe	24,6705	3,8500	4,8910	7,943	8,779
<b>Spurenelemente</b>	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt	[Ma.-%] von Gesamt
As	5,000E-04	5,356E-05	7,588E-05	1,105E-04	1,300E-04
Cd	1,000E-03	2,472E-06	5,235E-05	5,100E-06	5,485E-05
Co	5,000E-04	3,708E-06	3,523E-06	7,650E-06	7,268E-06
Cr	2,000E-02	1,578E-04	1,150E-03	3,256E-04	1,309E-03
Cu	5,000E-02	9,558E-05	2,591E-03	1,972E-04	2,687E-03
Hg	5,000E-04	2,472E-06	2,735E-05	5,100E-06	2,985E-05
Pb	1,000E-01	2,596E-05	5,025E-03	5,355E-05	5,051E-03
Mn	2,500E-02	2,410E-03	2,290E-03	4,973E-03	4,724E-03
Ni	7,500E-03	2,060E-05	3,946E-04	4,250E-05	4,154E-04
Tl	2,000E-05	2,884E-05	2,740E-05	5,950E-05	5,653E-05
Sb	4,000E-03	-	-	-	-
V	1,040E-02	-	-	-	-
Zn	1,500E-01	-	-	-	-
<b>Berechnungsparameter</b>					
Prozeß	Verbrennung / Vergasung	Verbrennung		Vergasung	
Druck	1,013 bar				
Temperatur (Rauchgasabkühlung)	1100 °C bis 150 °C				
Einsatzmenge	100 Ma.-%	100 Ma.-%	95 Ma.-% Kohle 5 Ma.-% Müll	100 Ma.-%	95 Ma.-% Kohle 5 Ma.-% Müll
Verbrennungsluft	4,5 m <sup>3</sup> /kg BS <sup>1)</sup> (λ = 1,6)	2,9 m <sup>3</sup> /kg BS <sup>1)</sup> (λ = 1,2)			
Vergasungsmittel	Sauerstoff			Luft + Dampf (+ Spülgas CO <sub>2</sub> )	
	0,4 m <sup>3</sup> /kg BS <sup>1)</sup>			2,7 m <sup>3</sup> /kg BS <sup>1)</sup>	

<sup>1)</sup> BS ... Brennstoff (feucht)

Bild 1: Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen zum Verbrennungsprozeß (Brennstoff Standardmüll)  
Elementebilanzen Cl, S, Ca, Fe

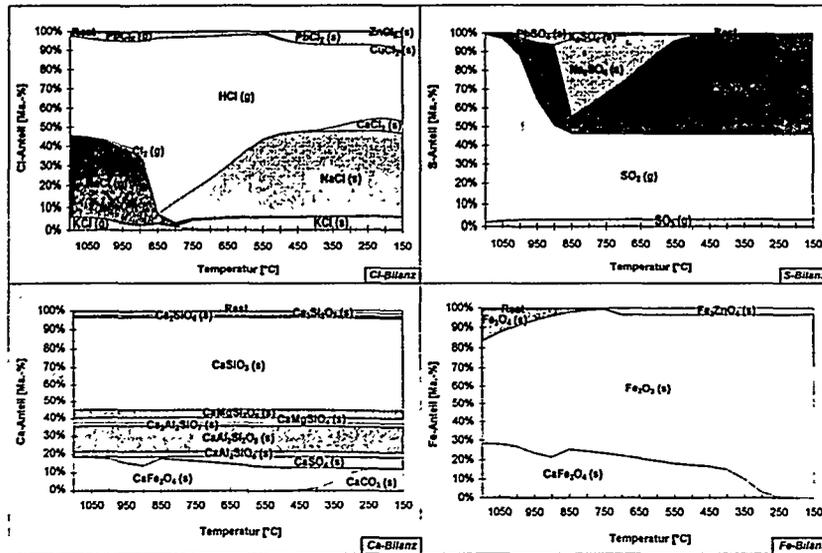


Bild 2: Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen zum Vergasungsprozeß (Vergasungsstoff Standardmüll)  
Elementebilanzen Cl, S, Ca, Fe

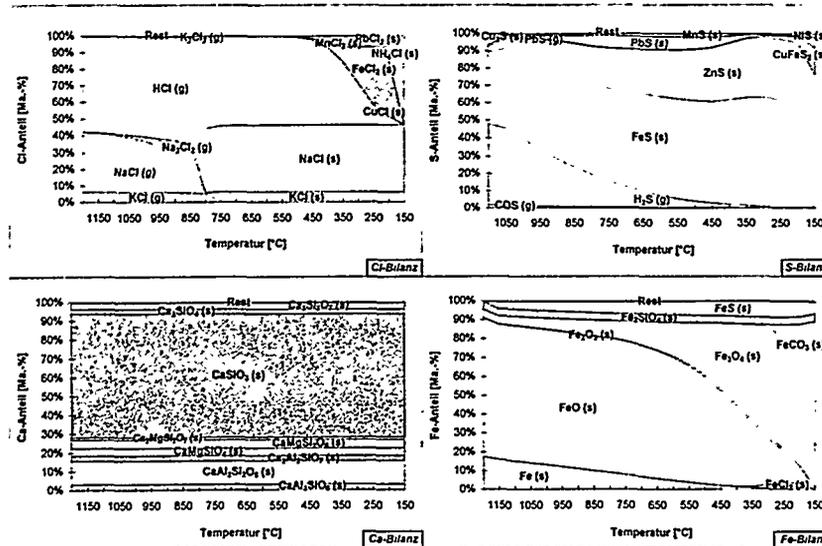
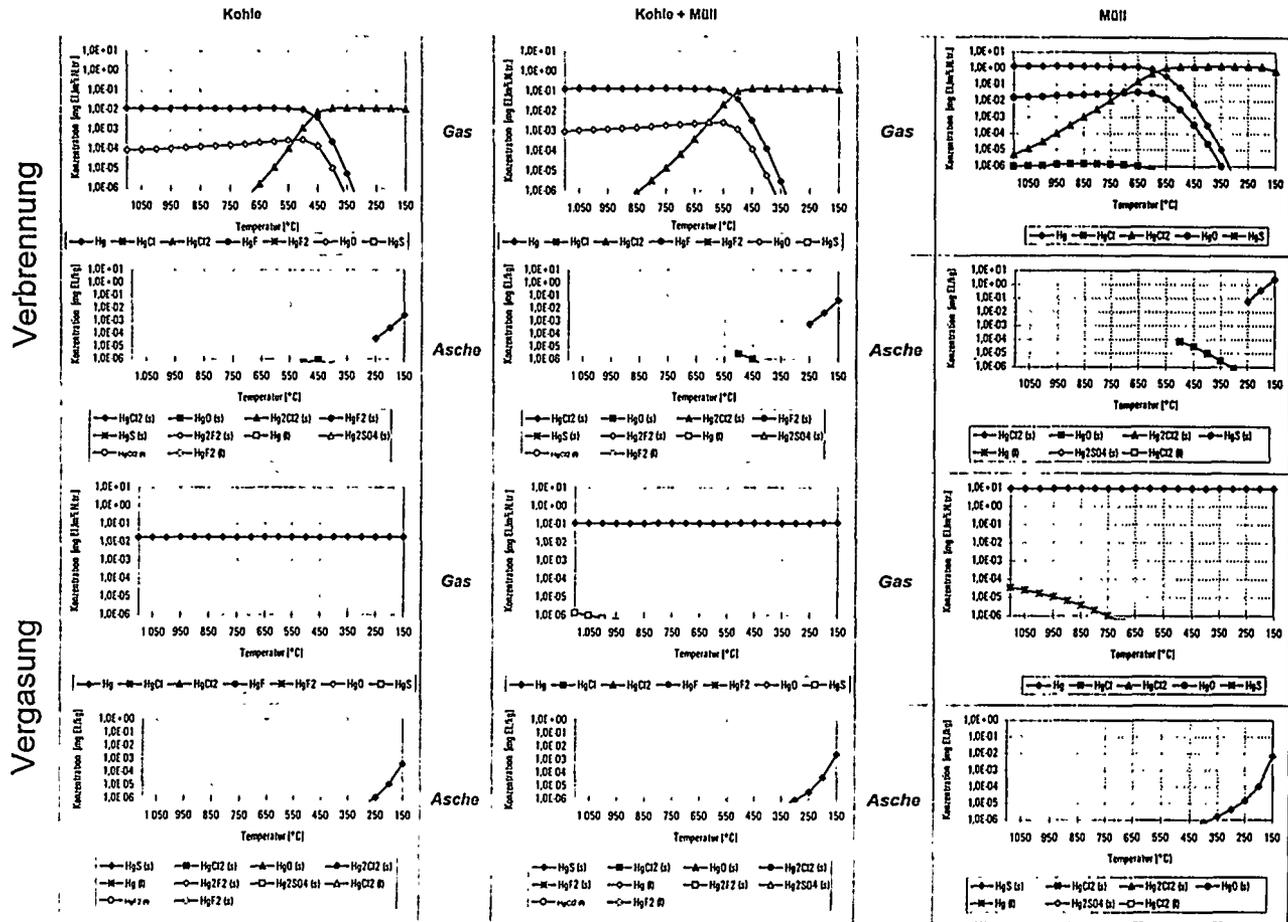


Bild 3: Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen zum Verbrennungs- und Vergasungsprozess Quecksilbertverteilung im Gas und in der Asche



D. Meier, T. Ollesch <sup>1)</sup>, Ch. Gerdes, W. Kaminsky <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie  
und chemische Technologie des Holzes, D-21027 Hamburg

<sup>2)</sup> Universität Hamburg, Institut für technische und Makromolekulare Chemie

## HERSTELLUNG VON BIO-ÖLEN AUS HOLZ IN EINER FLASH- PYROLYSEANLAGE



\*DE011716188\*

### Einleitung

Aus Gründen des Umweltschutzes und der Endlichkeit fossiler Rohstoffe stoßen erneuerbare Energiequellen auf zunehmendes Interesse, sowohl im politischen als auch im technologischen Bereich. Holz als lignocellulose Biomasse nimmt unter den erneuerbaren Rohstoffen eine besondere Stellung ein, da es das einzige Material ist, woraus wahlweise feste (Verkohlung), flüssige (Flash-Pyrolyse) oder gasförmige (Vergasung) Energieträger und/oder Chemierohstoffe erzeugt werden können. Von den o.g. thermischen Konversionsverfahren ist die Flash-Pyrolyse besonders geeignet, weil Erzeugung und Verwendung des Bio-Öles räumlich und zeitlich entkoppelt werden können, und die Pyrolyseflüssigkeit einfach gespeichert und transportiert werden kann.

Flash-Pyrolyse ist ein Mitteltemperatur-Prozeß (ca. 475 °C), in dem Biomasse unter Sauerstoffausschluß sehr schnell erhitzt wird [4]. Die entstehenden Pyrolyseprodukte werden schnell abgekühlt und kondensieren zu einer rötlich-braunen Flüssigkeit, die etwa die Hälfte des Heizwertes eines konventionellen Heizöles besitzt. Flash-Pyrolyse ist, im Gegensatz zur konventionellen Holzverkohlung, ein modernes Verfahren, dessen spezielle Verfahrensparameter hohe Flüssigausbeuten ermöglichen.

Hohe Aufheizraten, verbunden mit kurzen Verweilzeiten, werden mit stationären Wirbelbettreaktoren erzielt, die gegenwärtig vorwiegend für die Flash-Pyrolyse von Biomasse eingesetzt werden [2, 3, 4, 5]. Im "Hamburger Verfahren" haben sich Wirbelbettreaktoren im Bereich der Kunststoffpyrolyse bewährt [5]. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Hamburg und finanzieller Förderung der Bundesstiftung Umwelt eine Flash-Pyrolyseanlage für Biomasse gebaut: In dieser Arbeit werden erste Versuchsreihen, Massenbilanzen und Ölanalysen aus der Pyrolyse von Buchenholz vorgestellt.

(s. 12)

## Material und Methoden

Das in den Versuchen verwendete Eintragsgut wurde von der Firma J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + CO, JRS FASERSTOFF-WERK, bezogen. Seine Spezifikationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1 Spezifikation des Eintragsgutes

Rohstoff:	Laubholz	Laubholz
Typ:	Buche, <i>Fagus sylvatica</i> L.	Buche, <i>Fagus sylvatica</i> L.
Bezeichnung:	LIGNOCEL® HBK 750-2000	LIGNOCEL® HBK 1500-3000
Farbe:	hellbraun	hellbraun
Struktur:	kubisch	kubisch
Korngröße:	1,2-1,8 [mm]	2,0-2,5 [mm]
Glührückstand (850°C/4h):	≈ 1 [%]	≈ 1 [%]
Schüttgewicht:	290-350 [g/l]	270-330 [g/l]
Wassergehalt:	7,1 [%]	9,1 [%]

Ein Schema der Flash-Pyrolyseanlage ist in Abbildung 1 dargestellt.

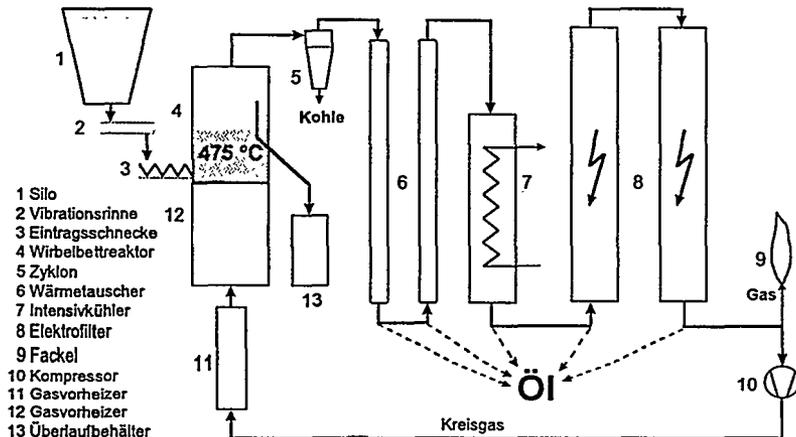


Abbildung 1 Schema der Flash-Pyrolyseanlage für Biomasse

Die Anlage arbeitet kontinuierlich und ist für eine mittlere Förderkapazität von 5 kg/h Holz ausgelegt. Die Dosierung des Eintragsgutes erfolgt über eine Vibrationsrinne (2), von der die Holzpartikel über eine Förderschnecke (3) in den Reaktorraum (4) gelangen. Über Kopf werden die flüchtigen Pyrolyseprodukte zusammen mit feinen Kohlepartikeln ausgetragen. Grobe Kohlepartikel fallen direkt aus dem Reaktor in den Überlaufbehälter (13). In einem dualen Zyklonsystem (5) werden feine Kohlepartikel aus dem Gasstrom abgeschieden. In den wassergekühlten Wärmetauschern (6) werden leicht kondensierbare Fraktionen abgetrennt. Im Intensivkühler (7), der bei -10 °C betrieben wird, werden restliche kondensierbare Stoffe aufgefangen. Mit etwa 2 °C gelangen die nicht kondensierbaren Gase zusammen mit den bei der Pyrolyse entstandenen Aerosolen (Nebel) in die Elektrofilter (8) wo eine vollständige Abscheidung von Feinstkohle und flüssigen Teilchen stattfindet. Übrig bleibt eine Gasfraktion,

die mit Hilfe eines Verdichters als Kreisgas in den Reaktor über die Vorheizer (11, 12) zurückgeführt wird. Das nicht zur Aufrechterhaltung des Kreisgasvolumenstromes benötigte Gas gelangt in eine Fackel (9) und wird dort verbrannt. Die wichtigsten Versuchsparameter, der Temperaturreihe TP 16 bis TP 24 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Versuchsparameter

Versuchsbezeichnung	-	TP 24	TP 18	TP 23	TP 19	TP 20	TP 21	TP 16	TP 22	TP 17
Temperatur	[°C]	407	416	453	470	502	520	550	573	588
Verweilzeit im Reaktor	[s]	1,22	1,23	1,30	1,33	1,39	1,42	1,47	1,51	1,54
Korngröße Eintragungsgut	[mm]	2,3	2,3	1,5	1,5	1,5	1,5	2,3	1,5	2,3
Korngröße Wirbelsand	[mm]	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
Versuchsdauer	[h]	0,55	0,43	0,82	1,00	0,80	1,00	0,83	1,08	0,78
Volumenstrom Kaltgas	[m³/h]	5,85	5,77	5,48	5,35	5,13	5,01	4,83	4,70	4,62
Volumenstrom Heißgas	[m³/h]	14,46	14,27	13,54	13,23	12,69	12,40	11,95	11,62	11,42
Durchsatz	[g/h]	5455	6923	3673	3000	3750	3215	3600	2769	3830

Der in allen Versuchen als Wirbelgut verwendete Quarzsand der Korngröße 0,5-0,6 mm wurde nach jedem Versuch durch unberuhten, neuen Sand ersetzt.

Die qualitative und quantitative Analytik der Gase und Öle wurde gaschromatographisch durchgeführt. Zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte stand ein massenselektiver Detektor sowie eine spezifische Spektrenbibliothek mit ausgewählten Biomassepyrolyseprodukten zur Verfügung.

Die Wasserbestimmung der Öle wurde mit Karl-Fischer Titration durchgeführt.

#### Ergebnisse und Diskussion

In den Versuchen TP 16 bis TP 24 wurde der Einfluß der mittleren Reaktortemperatur in Schritten von 25 °C im Bereich von 400-600 auf das Produktspektrum untersucht. Die Temperaturschwankungen betragen bei allen Versuchen  $\pm 5$  °C bezogen auf die mittlere Temperatur.

Die Massen der Einzelfractionen wurden bis auf die Gasmassen durch Wägung des Holzes und der Produkte Öl und Kohle erhalten. Die Gasmassen wurden durch Differenzbildung der Gesamttaus- und Einwaagen ermittelt, so daß die Bilanzen zu 100% geschlossen und untereinander vergleichbar sind. Die Ein- und Auswaagen wurden auf  $\pm 1$  g gerundet. Bei der vorgestellten Versuchsanordnung fallen vier Ölfraktionen an: 1. Wärmetauscher (Kühler 1), 2. Wärmetauscher (Kühler 2), Intensivkühler und Elektrofilter.

In Abbildung 2 sind die Ausbeuten der drei Pyrolysefraktionen Öl, Gas und Kohle in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie bereits in einer Laboranlage demonstriert [7], ist ein Maximum der Ölausbeute zwischen 470 und 500 °C zu beobachten. Allerdings ist das Maximum nicht so stark ausgeprägt wie in der Laborapparatur. Die Produktverteilung

zeigt das typische Spektrum bei der Flash-Pyrolyse von Holz. Es ist mit etwa 70 % Ölausbeute zu rechnen, der Kohle- und Gasanteil liegt dann jeweils bei ca. 15 %. Die Verweilzeiten betragen durchschnittlich 1,38 s und sind damit im suboptimalen Bereich. Durch eine verbesserte Abstimmung sowohl der Korngröße des Sandes als auch der Partikelgröße des Holzes ließe sich eventuell die Ausbeute an Öl noch um 5-8 % steigern.

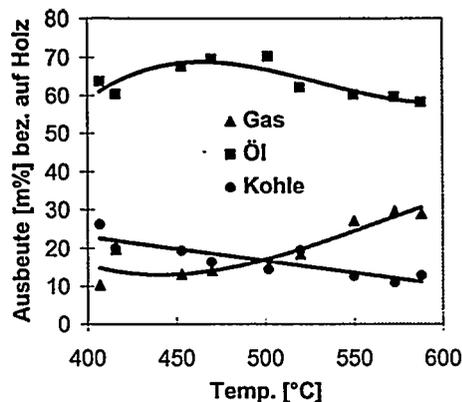


Abbildung 2 Ausbeute (m%) der Pyrolyseprodukte aus Buchenholz, (Ölausbeute ist um die Holzfeuchte korrigiert)

Die Produktfraktion Pyrolyseöl setzt sich aus den kondensierbaren Produktgasen und den abgeschiedenen Aerosolen zusammen. Im Gegensatz zu Mineralöl ist eine destillative Aufarbeitung der Öle ist nicht möglich, da diese thermisch labil sind und sich zersetzen.

Die Ölfractionen aus den drei verschiedenen Kühlern und dem Elektrofilter wurden jeweils qualitativ und quantitativ analysiert, in der Ausbeutebilanz jedoch aufsummiert. Ein Vergleich der Abscheideleistung der einzelnen Aggregate ist hier nicht sinnvoll, da keine Möglichkeit bestand, standardisiert über geregelte Kühler genaue Kondensationsbereiche festzulegen.

Tabelle 3 Wassergehalte der Pyrolyseöle

Versuchsbezeichnung -	TP 24	TP 18	TP 23	TP 19	TP 20	TP 21	TP16	TP 22	TP 17
Temperatur [°C]	407	416	453	470	502	520	550	573	588
Verweilzeit im Reakt. [s]	1,22	1,23	1,3	1,33	1,39	1,42	1,47	1,51	1,54
Wassergehalte im Öl [%]	23,36	22,74	23,35	22,50	22,47	25,33	23,40	24,29	23,21
Holzfeuchte [%]	9,10	9,10	7,10	7,10	7,10	7,10	9,10	7,10	9,10
Reaktionswasser [%]	14,26	13,64	16,25	15,40	15,37	18,23	14,30	17,19	14,11

Ein Qualitätsmerkmal der Pyrolyseöle ist schwer zu definieren. Zur Zeit gibt es einige Arbeitsgruppen, die sich mit der Anwendung physikalischer und chemischer Analysemethoden

auf die Flash-Pyrolyseöle beschäftigen [8. Ein wichtiges Kriterium, das sowohl über die Qualität der Pyrolyse als auch des Öles Auskunft gibt ist der Anteil des Reaktionswassers, der sich aus Gesamtwasser abzüglich der Holzfeuchte ergibt. Entsteht zuviel Reaktionswasser (30 % und mehr) so deutet vieles darauf hin, daß bei der Pyrolyse unerwünschte Crackreaktionen stattfanden, die die Ölausbeute mindern und die Phasentrennung des Öles in eine teerige und wäßrige Fraktion begünstigen. Die Tabelle 3 gibt Auskunft über die Reaktionswasseranteile der Versuche. Sie zeigen einen nahezu konstanten Verlauf und demonstrieren die Eignung der Anlage zur Erzeugung hochwertiger Bio-Öle.

Eine umfassende Analyse der Bio-Öle gestaltet sich schwierig, da die Öle neben dem gaschromatographisch erfaßbaren Anteil, noch höhermolekulare Anteile aus Abbauprodukten der Kohlenhydrate (Pentosen, Hexosen) und des Lignins enthalten sowie polare, nicht flüchtige Stoffe, die nur über HPLC zugänglich sind.

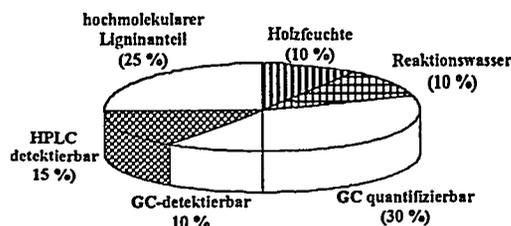


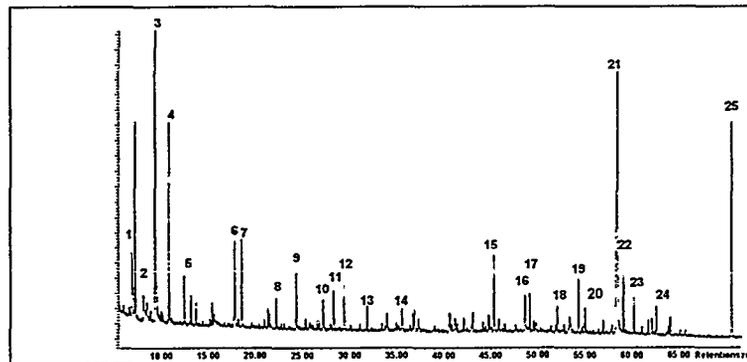
Abbildung 3 Hauptbestandteile des Bio-Öles

Den Pyrolyseöleproben jeder abgeschiedene Fraktion wurde als interner Standard Fluoranthren beigemischt. Die Komponenten jeder Ölprobe wurde anschließend gaschromatographisch getrennt und mittels FID detektiert (GC/FID). Mit Hilfe der jeweiligen Peakflächen, bekannter Retentionszeiten und Responsefaktoren konnten die Hauptbestandteil des Öls quantifiziert werden. Die Responsefaktoren wurden durch GC-FID Analysen von zuvor angesetzten Standardlösungen der Einzelkomponenten bestimmt. Mit hinreichender Genauigkeit konnten in der Summe neben Wasser 41 Produktkomponenten im Öl quantifiziert werden. Eine Übersicht über die quantitative Zusammensetzung der Hauptprodukte, geordnet nach den cellulose- und ligninstämmigen Komponenten, ist in Tabelle 4 dargestellt. Ein Beispielchromatogramm, das die Komplexität der Zusammensetzung veranschaulicht, ist in Abbildung 4 dargestellt.

Tabelle 4 Quantitative Zusammensetzung der Pyrolyseöle (gemittelt über TP 16-24) in m% bez. auf Öl (korrigiert um Holzfeuchte)

Kohlenhydrate (Hauptkomponenten)	m%
Essigsäure (3)	11,07
Hydroxyacetaldehyd (2)	4,47
Hydroxypropanon (4)	2,99
Levoglucosan (21)	2,55
2-Furfural (7)	0,68
cis-Dimethoxytetrahydrofuran	0,43
(5H)-Furan-2-on (10)	0,38
Hydroxymethylcyclopentenon (12)	0,15
$\gamma$ Butyrolacton (14)	0,11
2-Furfurylalkohol	0,07
3-Methylcyclopenten-1-on	0,04
$\Sigma$	22,94
Abbauprodukte des Lignins	m%
Guajacylbausteine	
trans-Isocugenol (16)	0,26
Guajakol (13)	0,12
4-Methylguajakol	0,09
cis-Isocugenol	0,06
4-Ethylguajakol	0,05
Acetogajakon	0,04
Eugenol	0,03
4-Propylguajakol	0,01
$\Sigma$	0,66

Syringylbausteine	m%
Syringol (15)	0,2
4-Methylsyringol (17)	0,17
Syringaldehyd (23)	0,13
4-Allyl und 4-Propylsyringol (20)	0,11
Syringylacetone	0,11
4-Ethylsyringol (18)	0,05
$\Sigma$	0,77
andere Ligninspaltprodukte	m%
Benzaldehyd	0,21
Phenol	0,08
Acetophenon	0,08
Vanillin	0,07
meta-Kresol	0,05
ortho-Kresol	0,05
4-Methylanisol	0,05
4-Ethylphenol	0,04
4-Methylcatechol	0,04
2,4-Dimethylphenol	0,03
4-Propylphenol	0,03
4-Hydroxybenzaldehyd	0,02
3-Methoxycatechol	0,02
2,6-Dimethylphenol	0,02
Benzylalkohol	0,01
Resorcin	0,01
$\Sigma$	0,81
$\Sigma$ , gesamt	25,18



Für die Verwendung der Bio-Öle stehen prinzipiell zwei Wege zur Verfügung:

1. die thermische Nutzung in Heizkesseln oder stationären Dieselmotoren [9, 10] und
2. der Einsatz als Quelle für Chemierohstoffe [11, 12].

Für die thermische Nutzung gibt es bereits zahlreiche Untersuchungen, deren Ergebnisse nur teilweise publiziert sind, da sie gegenwärtig innerhalb von laufenden Forschungsvorhaben gewonnen werden. Aufgrund der - im Vergleich zu Mineralölen (siehe Tabelle 5) - besonderen Eigenschaften der Öle müssen Brennkammern und Motoren adaptiert werden.

Tabelle 5 Typische Eigenschaften von Bio- und Mineralölen

	Bio-Öl	Mineral Öl
Feststoffe, m%	0,04	-
pH	2,6	-
Wasser, m%	20	0,03
Viskosität (50 °C), cSt	30	6
Dichte (15 °C), g/cm <sup>3</sup>	1,24	0,89
Heizwert (H <sub>u</sub> ), MJ/kg	17	40
Asche, m%	0,03	0,01

Parallel zu den Untersuchungen der thermischen Nutzung gibt es mehrere Arbeiten, die sich mit der chemischen Nutzung der Pyrolyseöle beschäftigen. Im Vordergrund steht dabei die Nutzung von Fraktionen. Ein wässriger Extrakt der Bio-Öle liefert eine Raucharomafraktion, die bereits kommerziell als Flüssigrauch in USA und Kanada in der Lebensmittelindustrie eingesetzt wird. Auch in Europa und Deutschland wird Flüssigrauch auf den Markt gebracht. Die phenolischen Komponenten der Ligninspaltprodukte können in der Formulierung von Leimharzen in Holzwerkstoffen Verwendung finden. Mit der vorgestellten Flash-Pyrolyseanlage lassen sich aufgrund der spezifischen Auslegung der Kühler die Öle durch fraktionierte Kondensation auftrennen. Als Beispiel sind in Abbildung 5 die Gaschromatogramme der einzelnen Fraktionen gegenübergestellt, die die unterschiedliche Zusammensetzung verdeutlichen sollen.

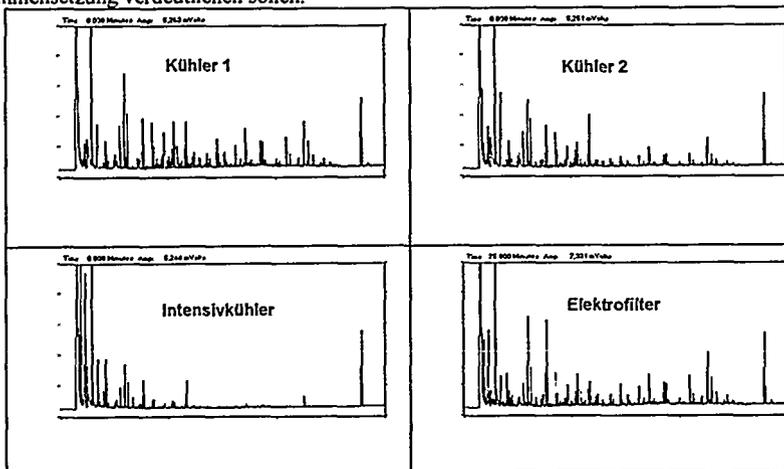


Abbildung 5 Gaschromatogramme der Ölfractionen aus den einzelnen Abscheideaggregate

### Zusammenfassung

Mit einer kontinuierlich arbeitenden Wirbelbetanlage zur Flash-Pyrolyse von lignocelluloseicher Biomasse wurden bei einer durchschnittlichen Gasverweilzeit im Reaktor von nur 1,2 s Bio-Öle mit Ausbeuten von 70 % erzielt, die Gas- und Kohleanteile lagen bei jeweils 15 %. Die Bio-Öle wurden chemisch charakterisiert. Von den Monomeren sind Essigsäure, Hydroxyacetaldehyd, Hydroxypropanon und Levoglucosan die Hauptprodukte, die sich aus der thermischen Zersetzung von Kohlenhydraten ergeben.

Die Bio-Öle aus der Flash-Pyrolyse lassen sich thermisch und chemisch nutzen. Untersuchungen dazu werden derzeit vorgenommen.

### Literatur

- [1] Bridgwater, A. V.; Boocock, D. G. B. (Hrsg.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*; Blackie Academic & Professional, London, 1997, pp. 1648
- [2] Scott, D. S.; Piskorz, J.: The flash pyrolysis of aspen-polar wood; *Can. J. Chem. Eng.*, 60 (1982) S. 666-674
- [3] Piskorz, J.; Majerski, P.; Scott, D. S.: Liquid fuels from Canadian peat by the Waterloo Fast Pyrolysis process; *Can. J. Chem. Eng.*, 68 (1990) S. 465-472
- [4] Czernik, S.; Scahill, J.; Diebold, J.: The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass; *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, 28th (1993) S. 2.429-2.436
- [5] Milne, T. A.; Overend, R. P.: Fast pyrolysis: processes, technologies and products. *Biomass Bioenergy*, 7 (1994) S. 1-6
- [6] Simon, C.H., Eger, C, Kastner, H. W. Kaminsky.: *Chemisches Recycling von Kunststoffen mittels Wirbelschichtpyrolyse*. DGMK Tagungsbericht 9603, (1996) S. 337-344
- [7] Meier, D., Wehlte S., Faix, O.: Flash-Pyrolyse - Eine Möglichkeit der stofflichen Verwertung von kontaminiertem Holz. DGMK Tagungsbericht 9603, (1996) S. 265-272
- [8] Meier, D., Oasmaa, A, Peacocke, G.V.C.: Properties of fast pyrolysis liquids: status of test methods, In: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion* (eds. A.V. Bridgwater and D.G.B. Boocock), Chapman & Hall, London, (1997) S. 391-408
- [9] Gust, S.: Combustion of pyrolysis liquids, In: *Biomass Gasification & Pyrolysis* (Hrsg. M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater) CPL Press, Newbury, UK, (1997), 498-503
- [10] Leech, J.: Running a dual fuel engine on pyrolysis oil, In: *Biomass Gasification & Pyrolysis* (Hrsg. M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater) CPL Press, Newbury, UK, (1997), 495-497
- [11] Radlein, D, Piskorz, J.: Production of chemicals from bio-oil, In: *Biomass Gasification & Pyrolysis* (Hrsg. M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater) CPL Press, Newbury, UK, (1997), 471-481
- [12] Meier, D., Bridgwater, A.V., Di Blasi, C., Prins, W.: Integrated chemicals and fuels recovery from pyrolysis liquids generated by ablative pyrolysis, In: *Biomass Gasification & Pyrolysis* (Hrsg. M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater) CPL Press, Newbury, UK, (1997), 516-527

W. Klose, A.-P. Schinkel  
Universität GH Kassel, Institut für Thermische Energietechnik, D-34109 Kassel

**MODELLIERUNG DER KARBONISIERUNG NACHWACHSENDER ROHSTOFFE  
IM DREHROHRREAKTOR**



In diesem Beitrag wird die Pyrolyse von Mais im Drehrohrreaktor modelliert. Das Modell beinhaltet die Lösung der 2dimensionalen Energie- und Stoffbilanzen für die feste Phase. Die Gutbewegung im Drehrohr wird mit Hilfe von Modellansätzen beschrieben. Es wird der Einfluß der Betriebsparameter Temperatur, Drehzahl, Länge und Neigungswinkel des Rohres auf die Pyrolyse diskutiert.

***Einleitung***

Die Nutzung fossiler Energieträger zur Stromerzeugung hat eine Kohlendioxidemission zur Folge, die durch Bindung in Pflanzen nicht kompensiert werden kann. Neben anderen Gasen, wie z.B. Methan, wird Kohlendioxid für den Treibhauseffekt hauptsächlich verantwortlich gemacht. Eine annähernd Kohlendioxid neutrale Energiewandlung bietet neben der Nutzung nuklearer Energieformen die Verwendung von Biomasse als Brennstoff.

Der niedrige Brennwert biogener Brennstoffe macht einen Veredlungsprozeß der Biomasse für die großtechnische Nutzung als Brennstoff unumgänglich. Zur Anreicherung der Kohlenstoffkonzentration und der damit verbundenen Erhöhung des Brennwertes ist es denkbar, die Biomasse zu pyrolysieren und das Pyrolysat nach einer Brikettierung als Brennstoff einer Feuerungsanlage zur Stromerzeugung zuzuführen.

Da sich unterschiedliche Arten von Biomasse sowohl in der Zusammensetzung als auch in den mechanischen Eigenschaften stark unterscheiden, ist ein Verfahren zur Pyrolyse zu wählen, welches eine hohe Toleranz bezüglich der Edukteigenschaften, wie z.B. Stückigkeit, Wassergehalt usw. aufweist. Hierzu ist der Drehrohrreaktor besonders geeignet.

Neben der Nutzung des Pyrolysates als Brennstoff kann dieses auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aktivkohle genutzt werden.

Für eine Prozeßoptimierung ist eine mathematische Modellierung des Prozesses sinnvoll.

In diesem Beitrag soll der Guttransport im Drehrohr sowie die Lösung der Energie- und Stoffbilanzen für die Schüttung am Beispiel von Mais aufgezeigt werden. Deren Lösung wird in Abhängigkeit der Einflußgrößen Drehzahl, Rohrneigung und Temperatur diskutiert. Zur Überprüfung der Modellrechnung der Pyrolyse stehen Daten aus Versuchen an einer Technikumsanlage zur Verfügung. Der indirekt beheizte Drehrohrreaktor hat eine Länge von 1,45 m und einen Innenrohrdurchmesser von 0,129 m.

### ***Beschreibung des Guttransportes***

Die Grundlage zur Lösung der Energie- und Stoffbilanzen ist die Beschreibung des Strömungsfeldes bzw. des Bewegungsverhaltens des Guts im Drehrohr. Analog zur Mehrphasenströmung flüssig-gasförmig treten bei unterschiedlichen Betriebsparametern verschiedene Bewegungsformen auf. In Abb.1 ist eine Bewegungskarte, wie sie von [1] vorgeschlagen wurde, für die unterschiedlichen Bewegungsformen dargestellt. Es lassen sich der rutschende, stürzende, rollende und der Kaskadentransport unterscheiden.

Experimente am untersuchten Drehrohrreaktor führen für die hier modellierten Betriebsparameter zur Annahme des stürzenden Transports. Während dieser Bewegungsform lassen sich zwei Strömungsbereiche unterscheiden. An der Phasengrenze Feststoff-Gas bildet sich eine dünne abrutschende Schicht aus. Das darunter liegende Material wird näherungsweise in einer Kolbenströmung mit der Rohrwand nach oben transportiert.

Das zweidimensionale Strömungsfeld wird mittels des Modells von Seaman [2] beschrieben. Die radiale Quervermischung dieser Strömungsform wird mittels eines Dispersionskoeffizienten berücksichtigt.

Seaman gibt für die integrativ gemittelte axiale Geschwindigkeitsverteilung

$$w(r) = nc \left( \frac{\gamma + \psi \cos(\theta)}{\sin \theta} \right) \left( \frac{\pi}{\arcsin\left(\frac{c}{2r}\right)} \right)$$

an. In dieser Gleichung bedeuten  $r$  die radiale Koordinate,  $c$  die Länge der abrutschenden Schicht in der Rohrquerschnittsebene,  $\gamma$  den Rohrmeigungswinkel,  $\psi$  den Winkel zwischen Gutoberfläche und Rohrachse und  $\theta$  den Reibungswinkel des Guts. Wird die Massenbilanzgleichung numerisch unter der Annahme der Inkompressibilität der Schüttung integriert, ergibt sich ihre radiale Geschwindigkeitsverteilung im Rohr. In Abb. 2 ist das Geschwindigkeitsfeld für eine Drehzahl  $n = 0,05$  1/s und einen Feststoffvolumenstrom von  $\Phi_V = 2 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s dargestellt. Das Maximum der axialen Geschwindigkeit befindet sich an der Rohrwand, da die wandnahen Partikeln während eines Rutschvorganges an der Gutoberfläche am weitesten transportiert werden. Die radiale Geschwindigkeit hat an der Gutoberfläche die maximale Geschwindigkeit und an der Rohrwand den Wert Null.

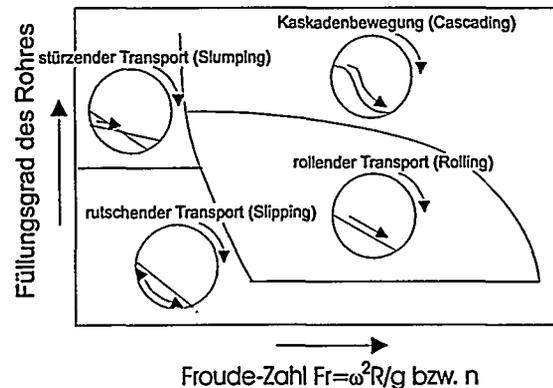


Abb. 1 Bewegungskarte für den Guttransport im Drehrohr

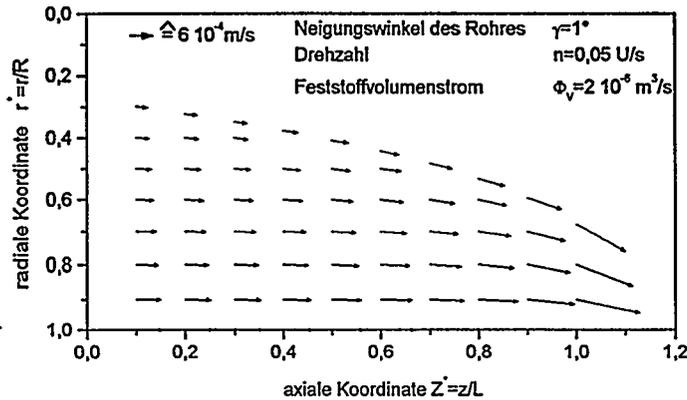
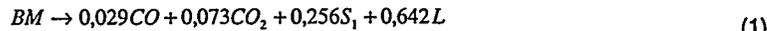


Abb. 2 Strömungsfeld des Feststoffs für einen Rohrneigungswinkel von  $\gamma=1^\circ$ , eine Drehzahl von  $n=0,05$  U/s und einen Feststoffvolumenstrom von  $\Phi_v=2 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s.

### Energie- und Stoffbilanzen

In [3] wurden für die Pyrolyse von Mais (BM) die Reaktionsgleichungen



angegeben. In diesen Reaktionsgleichungen bedeutet  $S_1$  ein Zwischenpyrolysat, das in Parallelreaktionen weiter reagiert. Das Verzweungsverhältnis dieser Reaktionen wurde in [3] zu  $(2)/(3) = 40\%/60\%$  bestimmt.

Dieses Zwischenpyrolysat weist mit 0,49% noch einen großen Wasserstoffmassenanteil auf.

Bei der thermogravimetrischen Analyse von Mais bis  $T = 800$  °C ergibt sich nach [3] für eine Temperatur, die größer ist als  $T = 650$  °C, keine Masseänderung der Probe. Dieses „Endpyrolysat“ wird in dem oben beschriebenen Reaktionsmechanismus mit  $S_2$  bezeichnet. Der Wasserstoffgehalt beträgt für dieses Pyrolysat 0,1 %. Alle bei Standardbedingungen kondensierbaren Stoffe werden in L zusammengefaßt.

Für die Lösung der Energiebilanz werden die Reaktionsenthalpien der Pyrolysereaktionen in diesem Beitrag vernachlässigt, da deren Summe klein ist. Zur Vereinfachung der Untersuchung der Einflußgrößen Rohrlänge, Drehzahl, Rohrmeigungswinkel und Temperatur werden die Wandtemperatur und die Gasphasentemperatur über der Rohrachse konstant und gleich gesetzt.

### ***Einfluß der Betriebsparameter auf die Pyrolyse***

Mit Hilfe des Rohrmeigungswinkels  $\gamma$  und der Drehzahl  $n$  läßt sich die Verweilzeit des Guts verändern. Bei konstantem Feststoffvolumenstrom bedingt eine Vergrößerung der Transportgeschwindigkeit eine Abnahme der Guthöhe. Eine Abnahme dieser Guthöhe bewirkt einen schnelleren Anstieg der Temperatur, während eine vergrößerte Feststoffgeschwindigkeit zu einer Abnahme der Temperatur an einem Ort führt. Diese beiden gegenteiligen Effekte kompensieren sich zum Teil, so daß das Temperaturfeld im Drehrohrreaktor annähernd gleich bleibt. In Abb. 3 wird diese Aussage anhand von zwei Temperaturfeldern für die Rohrmeigungswinkel  $1^\circ$  und  $3^\circ$  bei einer Wandtemperatur von  $T_w = 600^\circ\text{C}$  und einer Drehzahl von  $n = 0,05$  1/s belegt.

Die auf die eingesetzte Biomasse normierte Produktausbeute des Pyrolyсата  $S_2$  ist in Abhängigkeit der Ortskoordinaten in Abb. 4 für zwei unterschiedliche Drehzahlen und Rohrmeigungswinkel dargestellt. Die Wandtemperatur beträgt  $T_w = 600^\circ\text{C}$ .

Bei einer Vergrößerung des Rohrmeigungswinkels von  $1^\circ$  auf  $3^\circ$  nimmt die Guthöhe auf ungefähr die Hälfte und die Feststoffverweilzeit auf ein Drittel ab.

Für eine Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  ist die Bildungsreaktionsgeschwindigkeit des Pyrolyсата klein. Der maximale normierte Reaktionsmassenstrom beträgt  $7 \cdot 10^{-3}$  1/s. Damit hat das Strömungsfeld einen Einfluß auf die Produktzusammensetzung. Mit steigender Gutgeschwindigkeit, d.h. mit größeren Rohrmeigungswinkeln treten größere Pyrolysat- $S_2$  Massenanteile erst bei größeren Werten der axialen Koordinate  $Z'$  auf.

In Abb. 5 ist die normierte Pyrolysatmasse für zwei unterschiedliche Betriebsbedingungen dargestellt, die zu der gleichen mittleren Feststoffverweilzeit führen.

Bedingt durch die höhere Drehzahl (Abb. 5 b) kommt es zu einer besseren Durchmischung des Guts. Diese bewirkt einen Konzentrationsausgleich in radialer Richtung, der sich in den fast senkrechten Isokonzentraten erkennen läßt. Die unterschiedlichen Betriebsparameter haben auf die axiale Konzentrationsverteilung nur einen geringen Einfluß.

Wird die Berechnung für ein halb so langes Drehrohr durchgeführt, so ergibt sich ein ähnliches Temperaturfeld, da sich auch hier die beiden oben schon genannten Effekte zwischen Abnahme der Guthöhe und Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit kompensieren. Ein Unterschied ergibt sich im dynamischen Verhalten. Für einen kürzeren Drehrohrreaktor ist die Aufheizphase kleiner, d.h. der stationären Betriebszustand wird schneller erreicht.

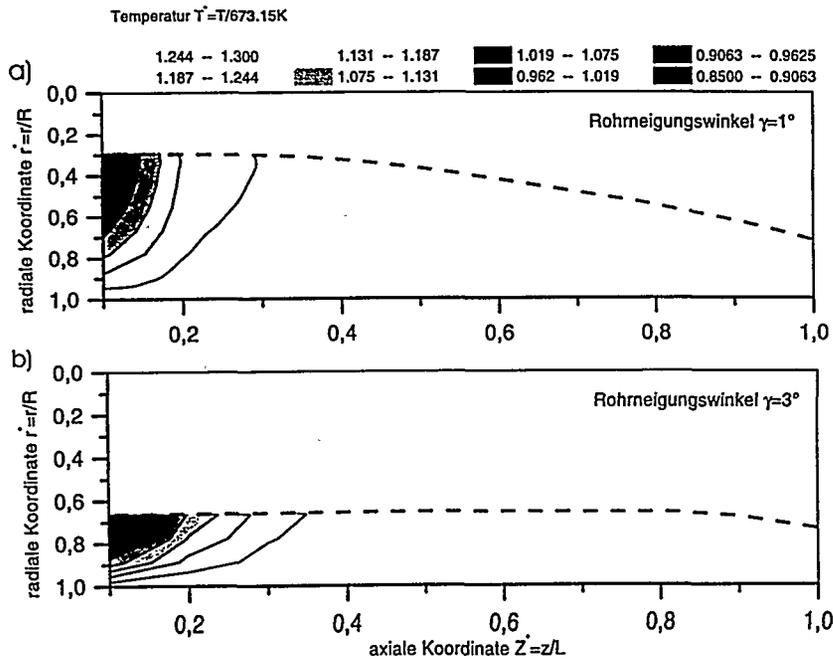


Abb. 3 Temperaturfelder für die Rohneigungswinkel  $\gamma = 1^\circ$  und  $\gamma = 3^\circ$  bei einer Drehzahl von  $n = 0,05$  1/s

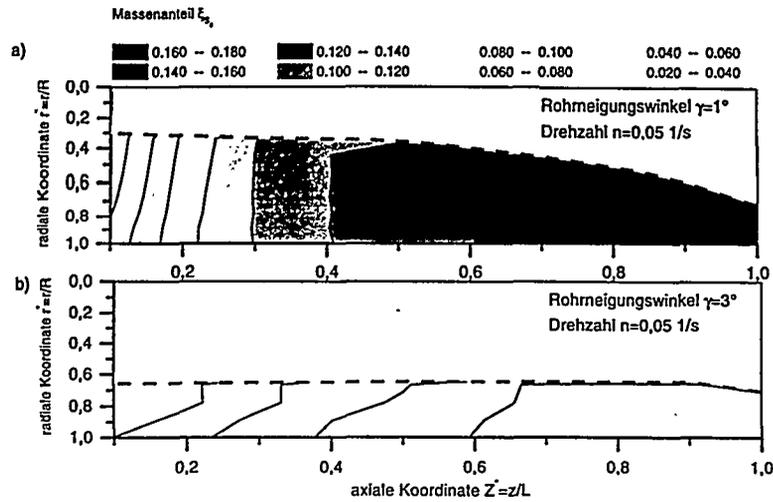


Abb. 4 Massenanteile des Pyrolysats  $S_2$  berechnet für Rohrmeigungswinkel von  $\gamma=1^\circ$  und  $\gamma=3^\circ$ , bei einer Wandtemperatur von  $T = 600^\circ\text{C}$  und einem Feststoffvolumenstrom von  $\Phi_V=2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  und einer Drehzahl von  $n=0,05$  1/s.

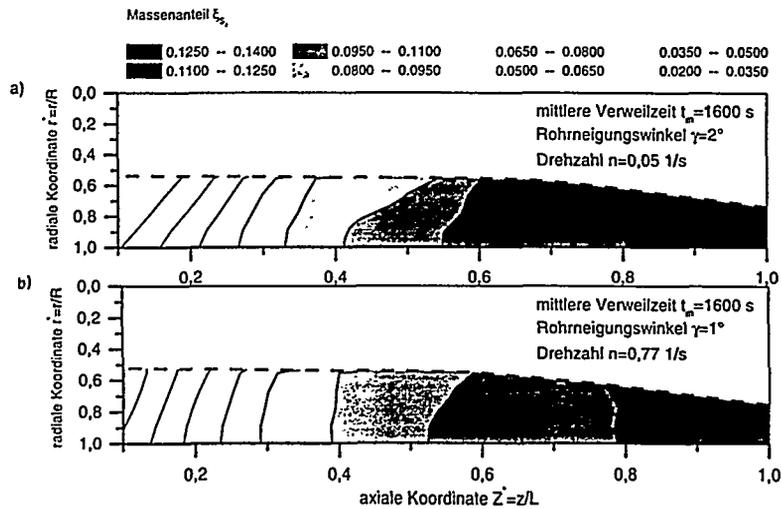


Abb. 5 Massenanteile des Pyrolysats  $S_2$  berechnet, bei einer Wandtemperatur von  $T = 600^\circ\text{C}$  und einem Feststoffvolumenstrom von  $\Phi_V=2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  für unterschiedliche Drehzahlen und Rohrmeigungswinkel.

Im Vergleich zum Bewegungsverhalten hat die Temperatur einen größeren Einfluß auf die Produktzusammensetzung. Bei einer Pyrolysetemperatur von  $T = 450 \text{ °C}$  läuft im wesentlichen, für das in [3] vorgeschlagene Reaktionsschema, nur die erste Zersetzungsreaktion ab. Die weitere Zersetzung des Pyrolysats  $S_1$  findet bei  $T = 600 \text{ °C}$  langsam statt, so daß die Feststoffbewegung einen Einfluß auf die Produktzusammensetzung hat. Bei einer Pyrolysetemperatur von  $T = 800 \text{ °C}$  sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion (2) und (3) so groß, daß der Einfluß des Guttransports auf die Produktzusammensetzung kleiner wird.

### ***Zusammenfassung***

Mit Hilfe einer mathematischen Modellierung der Pyrolyse im Drehrohrreaktor wurde eine Parameterstudie der wesentlichen Betriebsparameter Drehzahl, Rohrneigungswinkel und Temperatur diskutiert. Die Temperatur hat auf das Pyrolyseergebnis den größten Einfluß.

Die Modellierungsergebnisse werden von Experimenten am Drehrohrreaktor bestätigt.

In der Fortführung des Projektes wird die Gasphase sowie das Rohr selbst noch in das Bilanzgebiet einbezogen, so daß der Einfluß der Gasphasenverweilzeit sowie die Gasphasenzusammensetzung berücksichtigt werden können.

### ***Danksagung***

Unser besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

### ***Literaturverzeichnis***

- [1] H. Henein, Metall. Trans. B., 14B,207-220,(1993)
- [2] W.C. Seaman, Chemical Engineering Process, 10, 508-514,(1951)
- [3] W. Klose,W. Wiest, 23rd Conference on Carbon,2,62-63,(1997)

R. Reimert, A. Zimmermann  
Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Bereich Gas, Erdöl und Kohle,  
Postfach 6980, D-76128 Karlsruhe

## **UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCHEN VORBEHANDLUNG VON PVC- HALTIGEN KUNSTSTOFFGEMISCHEN FÜR DIE ROHSTOFFLICHE VERWERTUNG**

### **1 Problemstellung**

Ein Weg zur stofflichen Verwertung von Altkunststoffen ist die rohstoffliche Verwertung. Hierfür werden durch Spaltung der langen Polymerketten in kurze Bruchstücke wertvolle Chemierohstoffe oder spezifizierte, hochwertige Energieträger aus den Kunststoffabfällen zurückgewonnen. Diese Sekundärrohstoffe können fossile Rohstoffe wie Kohle, Mineralöl oder Erdgas teilweise oder vollständig als Einsatzmaterial substituieren, z. B. in Konversionsverfahren der Erdölverarbeitung oder in der Petrochemie, aber auch im Hochofenprozeß oder bei der Zementherstellung.

Je nach Anlagentechnik und Emissionsauflagen für das Verfahren, in dem der Sekundärrohstoff zum Einsatz kommen soll, ist vor allem der Chlorgehalt aus dem PVC-Anteil der Kunststoffe kritisch zu betrachten.

Bedingt durch ihre geringe thermische Stabilität lassen sich die PVC-Anteile der vermischten Altkunststoffe bei der thermochemischen Vorbehandlung durch irreversible Zersetzungsreaktionen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff schon bei Temperaturen ab 200 °C gezielt dechlorieren. Die Dechlorierung ist dabei so zu führen, daß die freigesetzten Chlorverbindungen möglichst quantitativ in einer einzigen Produktfraktion angereichert anfallen und die übrigen Fraktionen weitgehend chlorfrei sind und nicht nachbehandelt werden müssen. Außerdem ist es von Vorteil, wenn bei der Dechlorierung möglichst wenig flüchtige organische Abbauprodukte freigesetzt werden, wodurch die Reaktionstemperatur nach oben auf etwa 370 °C begrenzt wird.

Zur Lösung dieser Fragestellungen wurden im Labormaßstab ausführliche experimentelle Untersuchungen durchgeführt [1]. Ziel der weiteren Untersuchungen, über

deren Stand hier berichtet wird, ist es, ein Rechenmodell zur Beschreibung des Polymerabbaus und der Dechlorierung von PVC-haltigen Kunststoffgemischen zu erstellen, das zur Auslegung verfahrenstechnischer Anlagen verwendet werden kann.

## 2 Beschreibung der Versuchsdurchführung und der Versuchsergebnisse

Um sicherzustellen, daß die bei der thermischen Zersetzung des PVC entstehenden HCl-Blasen schnell aus der Produktfraktion entweichen können, sollte die Viskosität des Reaktionsmediums möglichst gering sein. Dies läßt sich z.B. durch Verdünnen mit einem niedrigviskosen Zusatzmaterial oder durch Rückführen von bereits erhaltenem dünnflüssigem Kunststoffabbaumaterial erreichen. Bei den experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab dient eine hochsiedende Mineralölfraction (Vakuum-schwerdestillat, VSD) als Modellschubstanz für das dünnflüssige Reaktionsmedium.

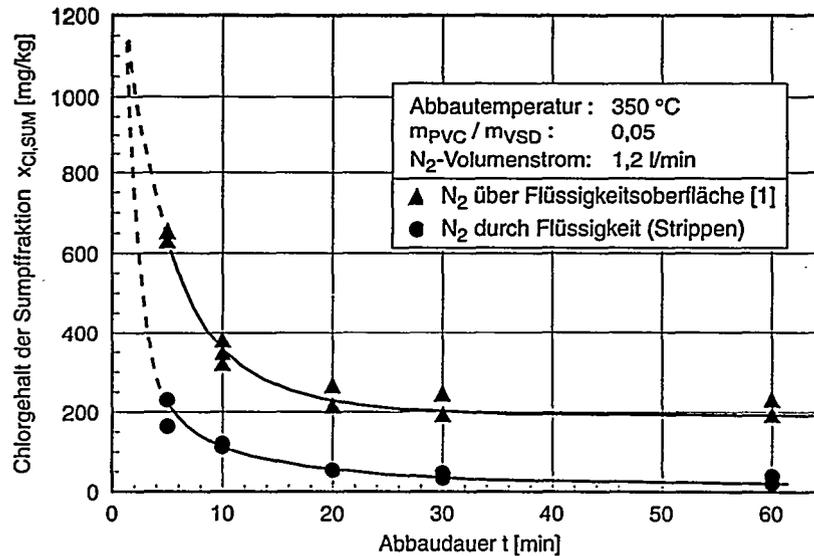
In einem elektrisch beheizbaren Rührkesselreaktor mit einem Volumen von ca. 1,2 dm<sup>3</sup> wird das VSD auf 350 °C aufgeheizt. Nachdem das Reaktionsmedium die Temperatur erreicht hat, wird eine abgewogene Menge an sortenreinem PVC in den Reaktor eingeschleust und mit einem Rührer im heißen Öl suspendiert. Die Dechlorierung beginnt nach einer kurzen Induktionszeit. Die flüchtigen Abbauprodukte werden mit einem Stickstoffspülstrom aus dem Reaktor ausgetragen und durch Waschflaschen geleitet, in denen das gebildete HCl vollständig absorbiert wird. Der Stickstoffstrom kann auf unterschiedliche Weise durch den Reaktor geleitet werden. Eine Variante ist die Zu- und Abfuhr durch den Reaktordeckel, so daß der Spülstrom über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird. Er kann aber auch von unten in den Reaktor geleitet werden, so daß das Reaktionsmedium durchströmt wird.

Am Ende der vorgegebenen Versuchszeit wird der Reaktorinhalt über einen Kugelhahn in einen eisgekühlten Quenchbehälter entleert, so daß die Abbaureaktionen gestoppt werden. In dem Quenchbehälter befindet sich ein Sieb, auf dem die koksartigen, festen PVC-Rückstände von der Sumpffraction abgeschieden werden.

Nach Versuchsende werden die verschiedenen Fractionen auf ihren Chlorgehalt hin untersucht. Das Zielprodukt der thermochemischen Vorbehandlung von Kunststoffen ist die flüssige Fraction, in diesem Fall die Sumpffraction, weshalb dem Chlorgehalt dieser Fraction besondere Bedeutung zukommt.

Über die Versuchsergebnisse der thermischen Dehydrochlorierung von unterschiedlicher PVC-Neuware sowie einer PVC-haltigen Altkunststofffraction bei unterschiedlichen Temperaturen und unterschiedlichen PVC-Massenanteilen wurde bereits an anderer Stelle berichtet [1, 2]

Die *Abbildung 1* zeigt beispielhaft den gemessenen Verlauf des Chlorgehaltes in der Sumpffraktion bei der thermischen Dehydrochlorierung von sortenreiner, füllstofffreier PVC-Neuware in VSD bei unterschiedlicher Führung des  $N_2$ -Spülstromes.



*Abb. 1: Chlorgehalt der Sumpffraktion bei der thermischen Dehydrochlorierung von füllstofffreiem, sortenreinem PVC bei unterschiedlicher Führung des Stickstoffstromes*

Innerhalb der ersten 10 Minuten nimmt der Chlorgehalt in der Sumpffraktion stark ab. Ab einer Abbaudauer von 20 Minuten ist keine signifikante Änderung im Chlorgehalt mehr zu beobachten. Der Chlorgehalt zu Versuchsende hängt stark von der Führung des Stickstoffstromes ab und liegt bei ca. 200 mg/kg wenn der Stickstoffstrom über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird. Dieser Gehalt reduziert sich durch Strippen mit Stickstoff auf etwa 50 mg/kg. Aus Untersuchungen zur Bindungsform des in der Sumpffraktion vorliegenden Chlors kann abgeleitet werden, daß der nach dem Strippen verbleibende Restchlorgehalt dem Anteil an organisch gebundenem Chlor entspricht.

### 3 Kinetisches Modell zur Beschreibung der thermischen Dechlorierung von PVC

Zur Simulation des Batchprozesses wurden zunächst die formalkinetischen Ansätze zur Beschreibung der Dechlorierungsreaktion von PVC auf Basis thermogravimetrischer Messungen und daraus bestimmter kinetischer Parameter aufgestellt.

#### Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter

Die reaktionskinetischen Parameter für den thermischen Abbau von PVC wurden aus unabhängigen Untersuchungen an einer Thermowaagenapparatur ermittelt.

Bei diesen Untersuchungen wird die Probe im Stickstoffstrom mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt, während die Massenabnahme in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet wird. Die Versuchsdaten wurden integral nach einer von *Flynn* und *Wall* entwickelten Methode ausgewertet [3]. Hierbei werden mehrere Meßreihen mit unterschiedlichen Aufheizraten miteinander verknüpft, und man erhält die Aktivierungsenergie sowie den Häufigkeitsfaktor in Abhängigkeit von der Aufheizrate und des Konversionsgrades.

Die Zersetzung des füllstofffreien, sortenreinen PVC erfolgt im Temperaturbereich zwischen 230 °C und 530 °C in zwei Schritten. In der ersten Zersetzungsstufe ab einer Temperatur von etwa 230 °C spaltet Polyvinylchlorid Chlorwasserstoff ab. Nach Abschluß dieser Abspaltung bei ca. 380 °C erfolgt in einem zweiten Zersetzungsschritt die Spaltung der C-C-Hauptkette. Dabei entstehen hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe [4]. Nach Beendigung der Pyrolyse ( $t \rightarrow t_{\infty}$ ) des PVC verbleibt ein fester Rückstand, der 16,5% der Einwaage beträgt.

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Häufigkeitsfaktor  $k_0$  für einen Reaktionsansatz 1. Ordnung wurden getrennt für die beiden Pyrolyseschritte bestimmt. In *Tabelle 1* sind diese Werte sowie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  für eine Temperatur von 350 °C zusammengefasst:

Tab. 1: Kinetische Parameter für die thermische Zersetzung von füllstofffreiem PVC

	Aktivierungsenergie $E_A$ [kJ/mol]	Häufigkeitsfaktor $k_0$ [1/min]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k$ (350 °C) [1/min]
1. Zersetzungsschritt	141	$4,12 \cdot 10^{12}$	6,20
2. Zersetzungsschritt	237	$1,25 \cdot 10^{18}$	0,0180

### Formalkinetischer Ansatz:

Zur Beschreibung des Reaktionsstromes R wurde folgender formalkinetischer Ansatz gewählt:

$$R = -k \cdot (w_{PVC}(t) - w_{PVC}(t_E)) \quad (1)$$

$$\text{mit: } w_{PVC}(t) = \frac{m_{PVC}(t)}{m_{PVC, \text{ein}}} \text{ und } w_{PVC}(t_E) = \frac{m_{PVC}(t_E)}{m_{PVC, \text{ein}}}.$$

Durch Einsetzen der Gleichung (1) in die Stoffbilanz um einen Rührkesselreaktor und Integration der Gleichung von  $t_A$  bis  $t$  erhält man:

$$w_{PVC}(t) = w_{PVC}(t_E) + (w_{PVC}(t_A) - w_{PVC}(t_E)) \cdot \exp\{-k \cdot t\} \quad (2)$$

$$\text{mit: } w_{PVC}(t_A) = \frac{m_{PVC}(t_A)}{m_{PVC, \text{ein}}}.$$

Gleichung (2) wird nun getrennt für die beiden Reaktionsteilschritte, die Dehydrochlorierung und die Kettenspaltung, angewendet, wobei  $t_{A,i}$  für den Beginn der jeweils betrachteten Teilreaktion und  $t_{E,i}$  für das Ende der Teilreaktion stehen.

Aus den thermogravimetrischen Konversionskurven ergibt sich für die Masse an PVC nach dem ersten Reaktionsschritt, bezogen auf die eingesetzte PVC-Menge,  $w_{PVC}(t_{E,1})$ , ein Wert von 0,44. Die Masse an PVC zu Beginn dieses Zersetzungsschrittes entspricht der Masse an eingesetztem PVC, somit ist  $w_{PVC}(t_{A,1})$  gleich 1. Für die C-C-Kettenspaltung im zweiten Reaktionsschritt erhält man aus der thermogravimetrischen Analyse für  $w_{PVC}(t_{E,2})$  den Wert 0,165 und für  $w_{PVC}(t_{A,2})$  den Wert 0,44.

Die Gleichungen zur Beschreibung der Massenabnahme beim thermischen Abbau von PVC in Abhängigkeit von der Abbauezeit lauten somit für die beiden Teilreaktionen:

**Dehydrochlorierung:**

$$w_{PVC,1}(t) = 0,44 + 0,56 \cdot \exp\{-k_1 \cdot t\} \quad (3)$$

**C-C-Kettenspaltung:**

$$w_{PVC,2}(t) = 0,165 + 0,275 \cdot \exp\{-k_2 \cdot t\} \quad (4)$$

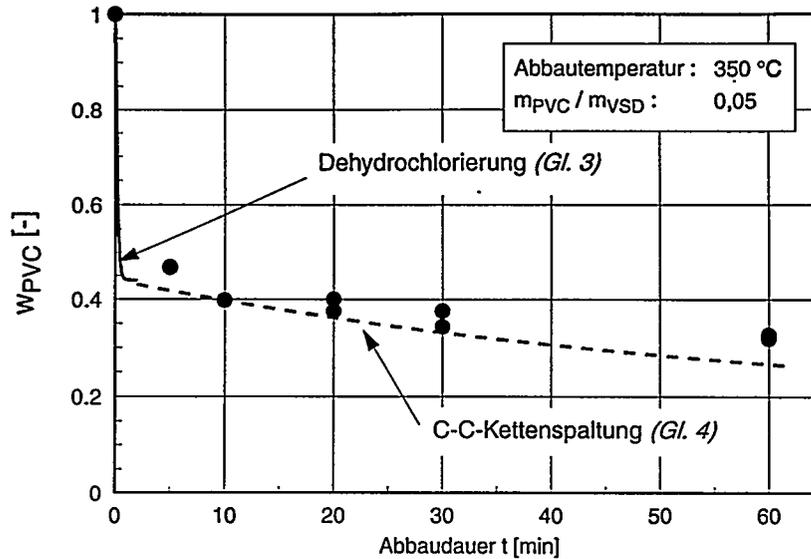


Abb. 2: Verlauf der Feststoffabnahme bei der Pyrolyse von füllstofffreiem PVC in VSD

Abbildung 2 zeigt die Versuchsergebnisse aus dem Abbau von füllstofffreier, sortenreiner PVC-Neuware in Vakuumschwerdestillat bei einer Abbautemperatur von 350 °C. Es ist die Masse an Feststoff nach einer Verweilzeit  $t$  bezogen auf die eingesetzte Masse an PVC-Neuware über der Verweilzeit  $t$  aufgetragen. Der koksartige Feststoff wurde am Ende der Verweilzeit durch ein Sieb von der noch heißen, flüssigen Fraktion abgetrennt, und nach dem Abkühlen und vor der Wägung mit Lösungsmittel behandelt, um die Reste des noch anhaftenden VSD zu entfernen.

Des Weiteren sind in dieser Abbildung die beiden aus den thermogravimetrischen Messungen abgeleiteten Kurven zur Beschreibung der Massenabnahme des PVC beim thermischen Abbau, Gleichung (3) und Gleichung (4), aufgetragen.

Es wird nochmals bildlich verdeutlicht, daß der erste Zersetzungsschritt, die Abspaltung von HCl aus dem PVC-Molekül unter Bildung einer C-C-Kette mit konjugierten Doppelbindungen, bei 350 °C sehr schnell verläuft. Bereits nach 50 s sind 99,5 % der Gesamtgewichtsabnahme des ersten Reaktionsschrittes erreicht.

Die Aufheizzeit der eingesetzten PVC-Pellets auf Reaktionstemperatur nach Zugabe in das heiße Vakuumschwerdestillat ist mit 12 s vergleichsweise kurz und hat damit keinen signifikanten Einfluß auf den ersten Zersetzungsschritt.

#### 4 Modellierung des HCl-Stofftransports

Nachdem die Kinetik der HCl-Freisetzung formal beschreibbar ist, müssen nun noch Ansätze für den Transport des HCl vom Ort der Entstehung in die freie Gasphase gefunden werden. Dabei kann auf folgende Befunde bzw. Vorarbeiten zurückgegriffen werden:

- Nach der Zugabe des PVC in das sich auf Reaktionstemperatur befindende VSD laufen sowohl die HCl-Freisetzung als auch der Stofftransport aus den gebildeten HCl-Gasblasen in die Sumpffraktion sehr schnell ab.
- Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von HCl in VSD [1] lassen für einen HCl-Teildruck von 1 bar bei 350 °C eine spezifisch gelöste HCl-Menge von ca. 1000 mg/kg erwarten.
- Ein Transportmechanismus, der von einer spontanen Gleichverteilung des HCl in der Sumpffphase ausgeht und allein Diffusion in der Sumpffphase und Stoffübergang an die Flüssigkeitsoberfläche berücksichtigt, kann den schnellen Abfall der Cl-Konzentration in der Sumpffphase nach *Abbildung 1* nicht erklären. Dieser Mechanismus kann aber für die Zeiten 15 Minuten nach Einbringen des PVC in den Reaktor als ausreichend angesehen werden.

Auf diesen Befunden aufbauend wird zur Zeit folgender Modellansatz untersucht:

Zum Zeitpunkt der PVC-Zugabe bzw. kurz danach steigt der Chlorgehalt in der Sumpffraktion sprunghaft an. In der Sumpffphase bilden sich aus den PVC-Abbauprodukten des zweiten Zersetzungsschrittes (s. Kap. 3) sehr kleine Gasblasen, die zunächst kein HCl enthalten. Während die Gasblasen aus der Flüssigkeit aufsteigen, findet ein HCl-Stofftransport aus der gesättigten Sumpffraktion in diese Blasen statt. Dies führt zu einem zusätzlichen Chlorausstrag neben dem Stoffübergangstrom an der Flüssigkeitsoberfläche.

Diese Modellvorstellung wird von folgenden Fakten und Beobachtungen gestützt:

Die bei der Dehydrochlorierung des PVC entstehende HCl-Gasmenge beträgt ungefähr das Fünfundzwanzigfache der maximal im VSD physikalisch löslichen HCl-Menge. Damit steht also für eine sehr schnelle Sättigung genügend HCl-Gas zur Verfügung.

In der abgekühlten Sumpffraktion können unter einem Mikroskop Gasblasen mit

einem mittleren Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  nachgewiesen werden. Daraus errechnet sich eine maximale Verweilzeit der Blasen in der Sumpffraktion von ca. 15 Minuten. Diese Beobachtung und die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen unterstützen die These, daß für Zeiten >15 Minuten nur noch der Stoffübergang an die Flüssigkeitsoberfläche eine Rolle spielt.

Aus der während eines Versuches in Kühlfallen aufgefangenen Kondensatmenge läßt sich eine für den Stoffaustausch zur Verfügung stehende Blasenoberfläche errechnen, die dem ca. 10.000-fachen der Flüssigkeitsoberfläche entspricht. Mit der damit sehr viel größeren zur Verfügung stehenden Phasengrenzfläche für den Stoffaustausch kann der schnelle Abfall der Cl-Konzentration erklärt werden.

Die ersten Ergebnisse dieser Modellvorstellung werden im Vortrag präsentiert werden.

## 5 Literatur

- [1] *Setzer, U.:*  
**Thermochemische Vorbehandlung von Kunststoffen im Rührkesselreaktor zur Konditionierung für die rohstoffliche Verwertung.**  
Dissertation am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1996.
- [2] *Setzer, U.; Hedden, K.:*  
**Thermochemische Vorbehandlung von Kunststoffen zur Konditionierung für die rohstoffliche Verwertung.**  
Tagungsbericht 9603, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung "Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen" vom 22. bis 24. April 1996 in Velen/Westf., S. 329-336.
- [3] *Flynn, J. H.; Wall, L. A.:*  
**A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data.**  
Polymer letters 4 (1966), S. 323ff
- [4] *Bockhorn, H.; Knümann, R.:*  
**Pyrolyse von PVC und Kunststoffgemischen bei milden Bedingungen als Möglichkeit zur Auftrennung von Kunststoffabfällen.**  
VDI-Bericht Nr. 1090 (1993), S. 423-430.



\*DE011716203\*

R. Uhmann, R. F. Köpsel, Th. Kuchling, V. Simanjenkov  
TU Bergakademie Freiberg, Institut für Energieverfahrenstechnik und  
Chemieingenieurwesen, Reiche Zeche, D-09596 Freiberg i. S.

## ÜBERSICHT ZU DEN ERSTEN ERGEBNISSEN DES PROJEKTES COCRACKING VON KUNSTSTOFFEN UND ERDÖLRÜCKSTAND

### *Zusammenfassung*

Gegenstand der Untersuchungen ist die Erarbeitung der wissenschaftlichen Grundlagen für eine Modifizierung des Visbreaking-Verfahrens zur thermischen Spaltung schwerer Erdölfractionen. Ziel ist es, durch die Zumischung von Kunststoffen (Coproprocessing) eine tiefere Rückstandsspaltung ohne Asphaltenausfällung und Koksbildung zu ermöglichen, wobei kein Fremdwasserstoff eingesetzt werden braucht. Durch das Coprocessing von Erdöl-Vakuumdestillations-Rückstand und Kunststoffen werden zwei volkswirtschaftlich und ökologisch wichtige Probleme, die stoffliche Aufarbeitung- und Nutzung von Kunststoffabfällen und die bessere Ausnutzung von Mineralölen zur Gewinnung "heller" Produkte in den Raffinerien, gelöst.

Ziel der Grundlagenforschung ist der Nachweis synergetischer Effekte, die Aufklärung der Reaktionsmechanismen und die Optimierung der Reaktionsbedingungen und Prozeßparameter. Dazu wurden basierend auf statistischen Versuchsplänen unter Stickstoffatmosphäre und ohne Katalysator in 100 cm<sup>3</sup>-Batch-Autoklaven (s. Abb. 1) mit Erdölvakuumdestillationsrückstand und Kunststoffen innerhalb eines Parameterfeldes Versuche durchgeführt, die zur Ermittlung optimaler Versuchsbedingungen und Modellgleichungen zur Vorausberechnung von Umsatz- und Ausbeuteparametern führten. Die ermittelten Parameter und die Modellgleichungen wurden mit weiteren Versuchen überprüft. Im ermittelten optimalen Bereich wurden vertiefende Untersuchungen mit Vakuumrückstand/Polypropylen/Polystyrol-(VR/PP/PS), Vakuumrückstand/Altkunststoff-(VR/AltKst) durchgeführt. Der Nachweis synergetischer Effekte beim Coprocessing von Kunststoffen und Erdölrückstand wurde erbracht. Mit 10 cm<sup>3</sup>-Mikroautoklaven durchgeführte Versuche mit höheren Aufheizgeschwindigkeiten ergaben die gleichen Trends wie die Untersuchungen in o.g. 100 cm<sup>3</sup>-Autoklaven.

Das Projekt wird vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie gefördert.

### **Lösungsansatz**

Ausgangspunkt für die durchgeführten Untersuchungen sind folgender Kenntnisstand bzw. davon ausgehende Überlegungen:

1. Erdölrückstände sind kolloid-disperse Systeme. In denen hochmolekulare, feste Struktureinheiten mit geringem H/C-Verhältnis (Asphaltene) in einer öligen Phase gelöst sind. Bei einer thermischen Belastung fallen diese Asphaltene als Koks aus.
2. Kunststoffe besitzen ein hohes H/C-Verhältnis. Bei einer thermischen Belastung spalten diese Polymere über einen radikalischen Kettenmechanismus in ungesättigte, kürzere Ketten.
3. Durch eine gemeinsame spaltende Verarbeitung, d.h. Coprocessing von Erdölrückständen und Kunststoffen wird das H/C-Verhältnis im Produkt erhöht. Dieser Effekt sollte ein tieferes Cracken des Rückstandes ohne Koksbildung ermöglichen.
4. Bei der thermischen Belastung von Erdölrückstand kommt es zur Bildung langkettiger radikalischer Bruchstücke, die sehr stark zur Kondensation und Koksbildung neigen. Werden diese Bruchstücke jedoch durch Wasserstoff abgesättigt, kann diese Koksbildung unterbunden werden. Falls beim Coprocessing die Erdölrückstands- und Kunststoffspaltung im gleichen Temperatur- und Zeitfenster ablaufen, könnten die außerordentlich reaktionsfreudigen, radikalischen Kunststoffzersetzungsprodukte zur Absättigung o.g. Bruchstücke beitragen.

### **Experimentelles**

#### **Apparatur**

Das genutzte Batch-Schüttel-Reaktor-System wurde in der Abbildung 1 dargestellt.

#### **Prozedur**

Die Autoklaven wurden mit ca. 25 g Einsatzstoff beschickt und mit dem gewünschten  $N_2$ -Kaltdruck bespannt. Danach erfolgte die Aufheizung auf die benötigte Temperatur, wobei die Aufheizzeit von 250°C auf die erforderliche Temperatur anteilig in die Verweilzeit eingeht, was einer Korrektur eben dieser Zeit entspricht, um während der Aufheizzeit ablaufende Reaktionen mit zu berücksichtigen. Nach dem Versuch und der Abkühlung des Systems über Nacht erfolgte die Bestimmung der Gasmenge und die Gasprobennahme. Das gewonnene Reaktionsprodukt wurde einer kalten Soxhlet-Extraktion mit Tetrahydrofuran (THF) unterworfen, um das feste Produkt abzutrennen. Das gewonnene flüssige Reaktionsprodukt wurde mittels Löslichkeitsanalyse in die Fraktionen Pentanlösliches (PL, Öle), Toluollösliches (TL, Asphaltene) und THF-lösliches (THFL, Preasphaltene) aufgespalten. Das prinzipielle Vorgehen bei den Versuchen ist der Abbildungen 2 zu entnehmen.

## Ergebnisse

### Untersuchungen mit VR/PP- und VR/PS-Mischungen

Als Modellkunststoffe wurden für diese Untersuchungen Polypropylen (PP) mit paraffinischer Grundstruktur und Polystyrol (PS) mit aromatischer Grundstruktur eingesetzt. Damit können Aussagen über das Verhalten der unterschiedlichen Kunststoffarten getroffen werden.

Zu Beginn wurden Versuche im Rahmen statistischer Versuchspläne durchgeführt. Das ermöglichte die Einbeziehung einer relativ großen Anzahl möglicher Einflußgrößen in einem weiten Bereich sowie die Bestimmung des für das untersuchte Coprocessing interessanten Parameterbereiches. Diese Pläne umfaßten den Parameterbereich Verweilzeit ( $t_v$ ): 10-30 min, Temperatur ( $T_R$ ): 350-450°C, Kaldruck ( $p_{N_2, kalt}$ ): 9-21 bar und Kunststoffzumischung (Z) 10-40 Ma-%<sub>daf feed</sub> und die Einsatzstoffe VR, PP und PS sowie die Mischungen VR/PP und VR/PS. Mit den mittels Regressionsanalyse gewonnenen Gleichungen lassen sich für die einzelnen Kenngrößen Flächendiagramme erstellen (z.B. Abbildung 3), aus denen sich allgemeine Trends ablesen lassen. Für technische Belange sind 2-D Darstellungen jedoch günstiger. Nach der Optimierung o.g. Gleichungen erwies sich für VR/PP-Mischungen der Parameterbereich  $t_v = 15-30$  min,  $T_R = 400-430^\circ\text{C}$ ,  $Z = 20-30$  % und  $p_{N_2, kalt} = 20$  bar als für das untersuchte Coprocessing günstig. Den statistischen Versuchsplänen schlossen sich vertiefende Untersuchungen im nun eingeschränkten Parameterbereich an.

Die Auswertung der VR/PP-Versuche läßt folgende Schlußfolgerungen zu:

- Hinsichtlich des untersuchten Coprocessing von PP und VR treten im gesamten untersuchten Parameterfeld synergetische Effekte auf (z.B. s. Abbildung 4: Öle: 79,52 % statt erwarteten 73,21 %, Rückstand: 0,59 % statt erwarteten 8,64 %), deren Größe von der gewählten Parameterkombination abhängt. (Unter Synergie versteht man die Abweichung zwischen realem Verhalten und dem erwarteten Verhalten, wenn sich die Edukte einer Mischung ebenso verhalten würden, als wenn sie allein vorliegen.)
- Neben der Verweilzeit sind die Haupteinflußgrößen Temperatur und Zumischrate.
- Hinsichtlich hoher Ölbildung bzw. geringem/keinem Rückstandsanfall lassen sich entsprechend der Zielstellung optimale Prozeßbedingungen bestimmen.

Beim Coprocessing von VR und PS traten dagegen keine synergetischen Effekte auf (z.B. s. Abbildung 5). Des weiteren entspricht das im Vergleich zu VR/PP-Versuchen allgemein niedrigere Niveau der Ölausbeute nicht den Erwartungen, da für den Fall des Coprocessings von VR mit aromatischem Kunststoff bessere Ergebnisse vermutet wurden als für den Fall des Einsatzes von paraffinischen Kunststoffen.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der im Vergleich zu VR/PP-Versuchen ungünstigeren Ergebnisse (z.B. s. Abbildung 6) wird in Abbildung 7 dargestellt. Während paraffinische Radikale zu einem Abbau der Asphaltene führen können (I und II), bewirken aromatische ein "Aufwachsen" der Asphaltene (III) und begünstigen deren Zusammenschluß.

### *Vertiefende Untersuchungen*

Diese Untersuchungen zielen auf das Auffinden optimaler Parameterkombinationen für Mehrkomponenten-Mischungen ab, bei denen keine Verschlechterung gegenüber dem Vakuumrückstand auftritt oder sogar eine Verbesserung. Diese Fragestellung ist mit der Frage nach einer erhöhten Ölausbeute im Vergleich zur thermischen Behandlung von reinem VR verbunden. Diese Versuche schlossen die Einsatzstoffe VR, PP, PS, AltKst und die Mischungen VR/PP/PS und VR/AltKst ein. Beim eingesetzten AltKst handelt es sich um eine DSD-Sammelrestfraktion mit einem "Aschegehalt" von ca. 6,8 %. Bei dieser "Asche" handelt es sich z.B. neben mineralischen Bestandteilen auch um Aluminiumfoliestücke und ähnliche Verunreinigungen.

### *Verhalten der VR/PP/PS-Mischungen*

Unter Nutzung einer optimalen Parameterkombination ist ein rückstandsfreier Prozeß mit diesen Einsatzstoffmischungen realisierbar (s. Abbildung 8). Es treten große synergetische Effekte hinsichtlich der Ölbildung und des Rückstandsanfalls auf. Diese Effekte sind auch bei anderen Bedingungen wiederzufinden, jedoch nicht in diesem Umfang und dieser Komplexität. Des weiteren kommt es im Vergleich zur thermischen Behandlung von reinem VR zu einer erhöhten Ölausbeute. Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Beim Einsatz von VR/PP/PS-Mischungen treten in einem relativ breiten Spektrum von Parameterkombinationen synergetische Effekte, die man in ihrer Komplexität und Stärke z.B. bei VR/PP-Mischungen nicht findet, und gegenüber der thermischen Behandlung von reinem VR erhöhte Ölausbeuten auf.
- Durch eine zu große Kunststoffzumischung werden gewünschte synergetische Effekte vermindert.
- Mit steigendem Druck kommt es beim Coprocessing zu einem stärkeren Rückstands- und Preasphaltenanfall. Der Asphaltengehalt nimmt ab. Auf die Öl- und Gasbildung hat der Druck keinen Einfluß. Der höhere Rückstands- und Preasphaltengehalt im Produkt erklärt sich damit, daß der höhere Druck die Zersetzung des PP's behindert, wodurch weniger kurzkettige Radikale zur Stabilisierung längerer Ketten zur Verfügung stehen.
- Hinsichtlich des Zusammenspiels von Temperatur und Verweilzeit kann man feststellen, daß die größten synergetischen Effekte bei den zwei Kombinationen niedrige Temperatur - lange Verweilzeiten und hohe Temperatur - kurze Verweilzeiten gefunden werden. Mit Hinblick auf die höhere Zersetzungstemperatur des im Altkunststoff enthaltenen PE's und auf das Ziel, Grundlagen für ein kontinuierliches Verwertungsverfahren zu schaffen, ist die letztere Kombination vorzuziehen.
- Synergetische Effekte, die bei optimalen Parameterkombinationen auftreten, lassen sich nicht nur bei den Ausbeutekennziffern feststellen, sondern sind auch bei den  $H/C_{\text{atomar}}$ -Verhältnissen der Produktkomponenten wiederzufinden, was hinsichtlich des Rückstands, der Asphaltene und Preasphaltene für eine tiefere Spaltung und hinsichtlich der Öle für einen erfolgreichen Wasserstofftransfer vom Kunststoff in den Erdölrückstand spricht.

### *Verhalten der VR/AltKst-Mischungen*

Bei den Untersuchungen mit reinem AltKst wurde nur ein geringer Einfluß der Verweilzeit und der Temperatur im untersuchten Bereich auf dessen Abbau beobachtet. Der Plastikabfall enthält einen Anteil an schwer zersetzbaren Komponenten (bis 25 Ma-% bezogen auf asche- und wasserfreien Altkunststoff), die selbst bei 425°C und 40 min Verweilzeit nicht umgesetzt werden. Vermutlich enthält der untersuchte Altkunststoff im merklichen Umfang neben PP und PS andere Kunststoffe mit höherer Zersetzungstemperatur, z.B. PE.

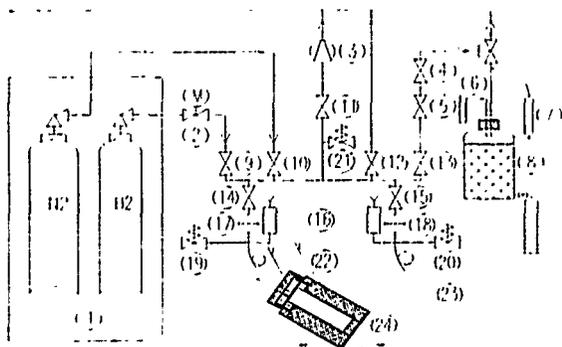
Abbildung 9 zeigt für ein Beispiel die mit VR/AltKst-Mischungen gewonnenen Kenngrößen. Die gewonnenen Daten und ihr Vergleich mit denen der vergleichbaren Versuche mit VR/PP/PS-Mischungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- VR/AltKst-Mischungen weisen eine größere Gas-, Rückstands-, Asphalt- und Preasphaltenbildung sowie eine geringere Ölbildung auf als die vergleichbaren Versuche mit VR/PP/PS-Gemischen.
- Hinsichtlich der Ölbildung, die bei 425°C auf einem höheren Niveau liegt, als bei 400°C, treten bis 30 min Verweilzeit Synergien auf, die geringer sind als die bei vergleichbaren Versuchen mit VR/PP/PS-Mischungen.
- Das Maximum der Ölbildung ist bei 425°C und 30 min zu finden, im Gegensatz zu den o.g. VR/PP/PS-Mischungen, bei denen dieses Maximum bei 425°C und 15 min liegt.

### *Schlußfolgerungen*

Das untersuchte Coprocessing von VR und Kunststoffen ist ein erfolgversprechender Weg der Kunststoffverwertung und des tieferen Crackens von Erdölrückstand. Die Klärung der mit Altkunststoffen verbundenen Fragen bedarf weiterer Untersuchungen. Allgemein kann festgestellt werden, daß bei entsprechenden Parameterkombinationen bessere Ölausbeuten erzielt werden als bei der thermischen Behandlung von reinem VR. Ein Beispiel dafür ist in der Abbildung 10 dargestellt. Durch eine 25 %-ige Erhöhung der Einsatzstoffmasse durch Kunststoffzugabe wird eine im Vergleich zu reinem VR um ca. 36 % höhere Ölausbeute erzielt, was einer überproportionalen Erhöhung entspricht. Altkunststoff wird bei diesem Prozeß unter Nutzung des Wasserstoff-potentials von Polymeren zu einem wertvollen Einsatzstoff. (

ins Freie



Öle für VR/PP [Ma-%<sub>dist.road</sub>]  
für  $p_{N_2, \text{lab}} = 15 \text{ bar}$ ,  $Z = 32,5 \%$

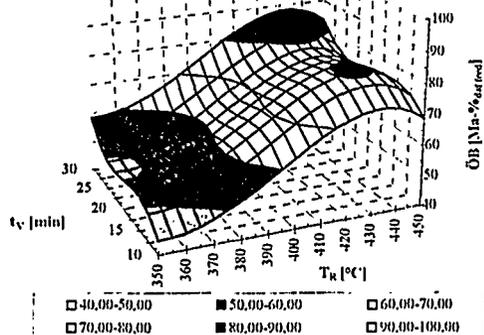


Abb. 1

Abb. 1: Schema der Versuchsanlage  
1 Gasflaschen mit Schrank  
2 elektrisches Ventil  
3 Vakuumpumpe  
4 Feinstrahlventil  
5 Reduzierventil  
6 U-Rohrmanometer  
7 Gasprobenahme  
8 Gassammelbehälter  
9-15 Absperrventile  
16 Druckabnehmer  
17, 18 Filter  
19-21 Überdruckventil  
22 Thermoelemente  
23 Anschluß für den zweiten Autoklaven  
24 Autoklav mit elektr. Beheizung

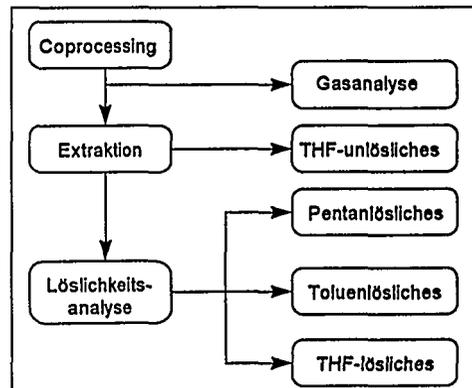


Abb 2: Prinzipielle Vorgehensweise

Produktverteilung für VR/PP mit  $Z = 25 \%$ ,  
 $p_{N_2, \text{lab}} = 15 \text{ bar}$ ,  $T_R = 400^\circ\text{C}$ ,  $t_v = 30 \text{ min}$

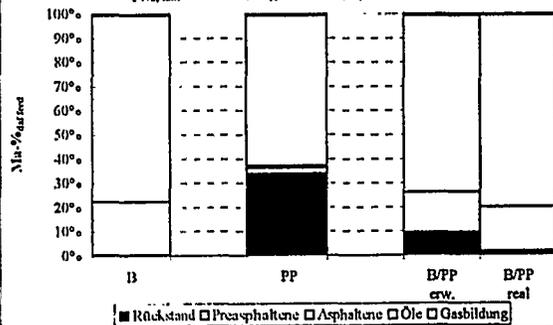


Abb.4

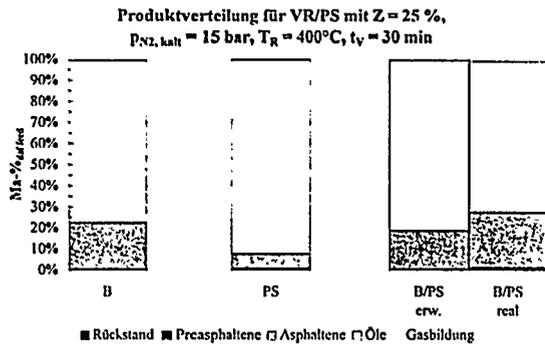


Abb. 5

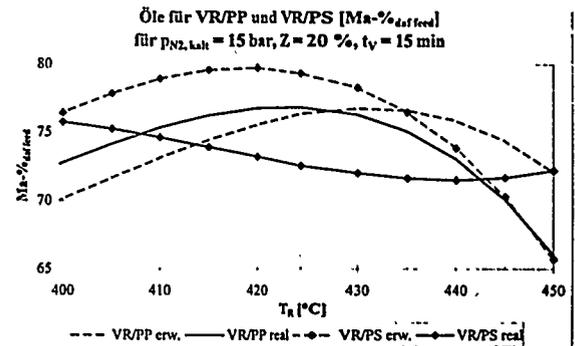


Abb. 6

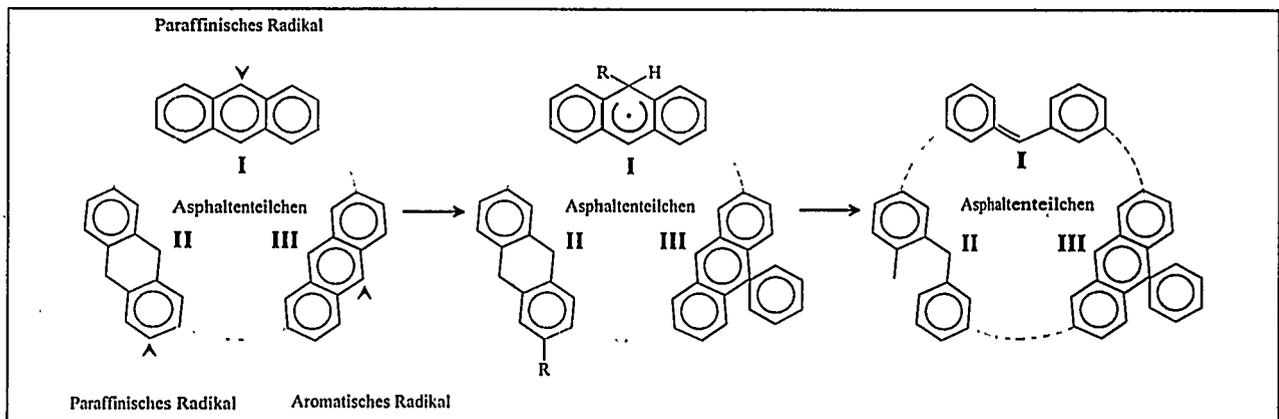


Abb. 7: Modellvorstellungen zum Asphalteneabbau bzw. zum "Aufwachsen" von Asphaltene

Produktverteilung für VR/PP/PS<sup>(1)</sup> mit 80/16,67/3,33  
für  $p_{N_2, \text{Leit}} = 20 \text{ bar}$ ,  $T_R = 425^\circ\text{C}$ ,  $t_V = 15 \text{ min}$

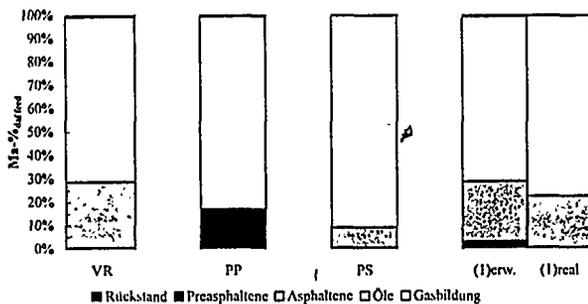


Abb. 8

Produktverteilung für VR/AlKst<sup>(1)</sup> mit 80/20  
für  $p_{N_2, \text{Leit}} = 20 \text{ bar}$ ,  $T_R = 425^\circ\text{C}$ ,  $t_V = 15 \text{ min}$

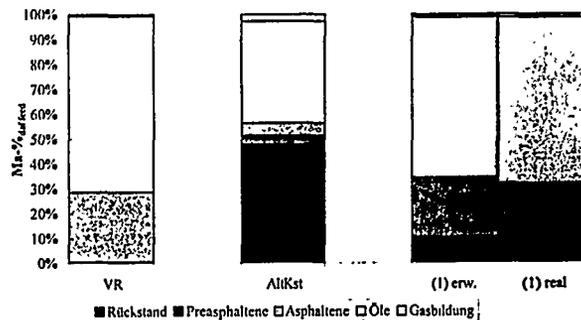


Abb. 9

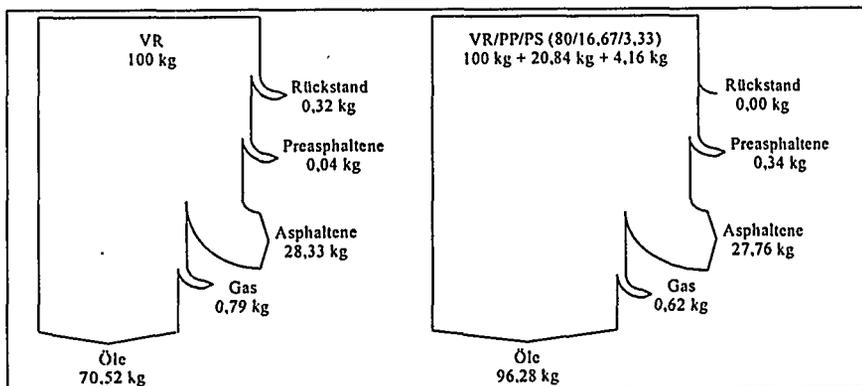


Abb 10: Darstellung der Produktverteilung für  $p_{N_2, \text{Leit}} = 20 \text{ bar}$ ,  $T_R = 425^\circ\text{C}$ ,  $t_V = 15 \text{ min}$



\*DE011716212\*

J. Albrecht, B. Gafron <sup>1)</sup>, P. Scur, R. Wirthwein <sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup>Lurgi Umwelt GmbH, Lurgiallee 5, D-60295 Frankfurt  
<sup>2)</sup>Rüdersdorfer Zement GmbH

## VERGASUNG VON SEKUNDÄRBRENNSTOFFEN IN DER ZIRKULIERENDEN WIRBELSCHICHT ZUR ENERGETISCHEN NUTZUNG FÜR DIE ZEMENTHERSTELLUNG

### 1. Einleitung

Bereits vor 100 Jahren wurde eine der ersten Zementfabriken in Deutschland am Standort Rüdersdorf in Betrieb genommen. Durch die Nähe zum Großraum Berlin sowie durch die umfangreiche Rohstoffbasis Kalkstein wurde die Zementproduktion kontinuierlich gesteigert; in insgesamt 12 Ofenanlagen wurden in den 70-iger Jahren ca. 8 000 t Klinker pro Tag produziert—

Zum Erhalt der Wettbewerbsfähigkeit wurde nach der Übernahme des Werkes Rüdersdorf durch die Readymix AG ein umfangreiches Sanierungskonzept in die Wege geleitet.

Bei einer Produktionskapazität von ca. 8 000 t Klinker pro Tag werden eine neue Ofenanlage mit einer Kapazität von 6 000 t/Tag sowie 2 sanierte kleine Anlagen zu je 1 000 t/Tag betrieben.

In der neuen Ofenanlage werden alle Möglichkeiten genutzt, den Energiebedarf für die Klinkerproduktion zu senken. Eine wesentliche neue innovative Komponente ist dabei eine Brenngaserzeugung in einer Zirkulierenden Wirbelschicht, über die im folgenden berichtet werden soll.

Abb. 1 zeigt die prinzipielle Einbindung der ZWS-Anlage in den Zementprozess.

Die Anlage kann bis zu 40 % des Energiebedarfes des Zementprozesses liefern. Weiterhin wird mit der ZWS eine gezielte Ascheproduktion, bis zu 25 t/h, betrieben. Diese Aschen sind Teil der Rohstoffrezeptur an der Rohmühle.

(51.18)

### 2. Ansatzpunkte zur Steigerung der energetischen Effizienz beim Zementprozess

Moderne Ofenanlagen arbeiten heute fast ausschließlich nach dem Trockenverfahren; im Gegensatz zu nassen bzw. halbtrockenen Verfahren, werden hierbei die Rohkomponenten vollständig zu trockenem Rohmehl aufbereitet und in dieser Form der Ofenanlage zugeführt.

Die neue Ofenanlage Rüdersdorf (Drehrohr:  $D = 5,2 \text{ m}$ ,  $L = 61 \text{ m}$ ) ist als Kurzofen ausgebildet und verlagert gegenüber konventionellen Ofenanlagen den Kalzinierprozess des Rohmehls nahezu vollständig in den dem Drehrohrfen vorgeschalteten Kalzinator.

Die Entbindung des  $\text{CO}_2$  aus dem Rohmaterial ist ein sehr energieintensiver Teilprozess und kann mehr als 50 % des gesamten Energiebedarfes beanspruchen. Diese intensive Vorkalzinierung erfordert entsprechende Brenner mit einer angepassten Brennstoffversorgung.

Durch eine Brenngaserzeugung in einer Zirkulierenden Wirbelschicht kann ein Großteil der Energie zur Vorkalzinierung bereitgestellt werden. Besonders vorteilhaft ist dabei die Nutzung der kohlenstoffhaltigen Rostaschen aus Braunkohlekraftwerken, die seit vielen Jahren am Standort Rüdersdorf als Rohstoffkomponente eingesetzt werden. Bei dem Einsatz dieser Stoffe in der Rohrezeptur eines Trockenverfahrens ist ein brennbarer Anteil unerwünscht, da dieser mit dem Restsauerstoff der Ofenabgase möglicherweise unvollständig verbrennen würde und zu  $\text{CO}$ -Emissionsproblemen führen könnte.

Durch den Einsatz der Kraftwerksnaßasche in einer Brenngaserzeugung werden diese Emissionsprobleme vermieden und gleichzeitig wird der Energieinhalt für den Kalzinierprozess nutzbar gemacht. (Abb. 2)

Neben der Kraftwerksasche können durch den Einsatz einer Brenngaserzeugung auch Rest- und Abfallstoffe als Brennstoffe eingesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Aschen als Rohmehlkomponenten genutzt. Damit wird eine gleichzeitige thermische und stoffliche Verwertung erreicht.

### 3. Charakteristische Eigenschaften Zirkulierender Wirbelschichten für Verbrennung und Vergasung

Über die Entwicklung der Zirkulierenden Wirbelschicht als Brenngaserzeuger ist bereits vielfältig berichtet worden. [2], [4], [5]

Im Gegensatz zur ZWS-Verbrennung, die im kommerziellen Maßstab zur Strom- und Wärmeerzeugung eingesetzt wird, ist die Brenngaserzeugung in der ZWS erst

am Anfang ihres großtechnischen Einsatzes. Erste Versuche im Labormaßstab wurden bereits 1989 [8] durchgeführt, eine erste kommerzielle Anlage wurde für die Brenngaserzeugung in einem Zellstoffwerk in Betrieb genommen. [3]

Vom Reaktionsprinzip her ist eine Zirkulierende Wirbelschicht mit hoher Flexibilität auf die jeweils geforderten Brennstoffe und Betriebsbedingungen anpassbar.

Im Falle der Verbrennung wurden bisher Brennstoffe mit den unterschiedlichsten reaktionstechnischen Eigenschaften im Labormaßstab und in kommerziellen Anlagen untersucht. Neben reaktionsträgem Anthrazit konnten heizwertarme und reaktionsfreudige Restabfallfraktionen erfolgreich eingesetzt werden. Anlagen bis zu einer thermischen Leistung von ca. 700 MW<sub>th</sub> sind im Kraftwerksbereich erfolgreich in Betrieb.

Anlagen für die Brenngaserzeugung sind dagegen aus wirtschaftlichen und betriebstechnischen Gründen erheblich kleiner. Im Falle von Biomassen als Brennstoff wird man im Regelfall mit einem wirtschaftlich vertretbaren Leistungsbereich von 20 - 100 MW<sub>th</sub> rechnen können.

Eine Wärmeabfuhr mittels Membranwänden wie im Kraftwerksbereich üblich ist bei der Brenngaserzeugung nicht vorgesehen. Der Reaktor ist vollständig ausgemauert, problembehaftete Brennstoffe - z.B. bez. Cl-Korrosion - können ohne weitere Maßnahmen verarbeitet werden.

Infolge des großen Wirbelbettinventars und der intensiven Mischung wird sich ein weitgehend homogenes Temperaturprofil in der gesamten Anlage einstellen. Dies begünstigt den Reaktionsfortschritt und führt zu einer weitgehenden Annäherung an das chemische Gleichgewicht.

Trotz niedriger Verbrennungstemperaturen um 850 °C werden im Kraftwerksbereich im Regelfall C-Umsätze > 98 - 99 % erreicht. Im Falle der Brenngaserzeugung aus Biomassen liegt der C-Umsatz bei Reaktortemperaturen um 900 - 950 °C gewöhnlich > 96 %, der Kaltgaswirkungsgrad, d.h. die auf den Einsatz bezogene mit dem Produktgas abgeführte chemische Energie ist stark brennstoffabhängig und liegt bei Einsatz von Holz > 70 %.

#### 4. Rohstoffe und Vergasungsprodukte

Vom Reaktionsprinzip her ist eine Zirkulierende Wirbelschicht für eine Vielzahl von Brennstoffen mit den unterschiedlichsten brennstofftechnischen Eigenschaften geeignet. [6]

Im Falle der Brenngaserzeugung wurde z. B. im Labormaßstab die Reaktivität des Brennstoffes systematisch variiert; sowohl Anthrazit als reaktionsträger Brennstoff als auch biogene hochreaktive Brennstoffe (Holz, Sorghum-pellets, Miscanthus) wurden erfolgreich getestet. Diese Flexibilität ist darin begründet, daß durch Anpassung von Reaktionstemperatur und Wirbelbetteigenschaften jeweils optimale Betriebsbedingungen eingestellt werden können.

Neben den heizwertarmen Aschen wurden in Rüdersdorf eine Reihe höher kaloriger Reststoffe als Ausgangsmaterialien für den Prozess in der Zirkulierenden Wirbelschicht vorgesehen und erprobt. (Tabelle 1) Die sich daraus ergebenden Produktgase sind als Schwachgas für die Versorgung der Vorkalzinerung geeignet. (Tabelle 2) Die ausgebrannte Asche konnte vollständig als Rohstoffkomponente für die Zementherstellung genutzt werden. Die Zementanlage ist nach Bundesimmissionsschutzgesetz genehmigt; nach dieser Genehmigung dürfen 25 % des Brennstoffbedarfes durch Sekundärbrennstoffe abgedeckt werden. Die Genehmigung wurde nach einem Verfahren mit Öffentlichkeitsbeteiligung und Umweltverträglichkeitsprüfung und unter Berücksichtigung der 17. BImSchV erteilt. Im Genehmigungsbescheid sind die Anforderungen an die Sekundärstoffe, insbesondere hinsichtlich ihrer tolerierbaren Schadstoffgehalte, genau definiert. Durch eine intensive Beprobung und Analyse muß die Einhaltung dieser Anforderungen nachgewiesen werden. Hierzu wurde ein entsprechendes mehrstufiges Qualitätssicherungssystem aufgebaut. (Tabelle 3)

Die Minderung der  $\text{NO}_x$ -Emission bei Zementwerken gewinnt in der letzten Zeit zunehmend an Bedeutung. Nach Vorstellungen der deutschen Behörden sollen die Grenzwerte der TA Luft von 1986, die je nach Ofenanlage und Betriebsweise zwischen 1 300 und 1 800  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  liegen, auf 800 bzw. 500  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  gesenkt werden.

Aufgrund der erforderlichen hohen Temperaturen im Klinkerbrennprozess ist ein hohes  $\text{NO}_x$ -Bildungspotential vorhanden, welches durch Primärmaßnahmen bisher nur in Ausnahmefällen auf das angestrebte Niveau gesenkt werden konnte.

Mit Hilfe des Schwachgases der ZWS als Kalzinatorbrennstoff anstelle von Steinkohlenstaub konnte an der Rüdersdorfer Ofenanlage eine Senkung um ca.  $300 \text{ mg/Nm}^3$  auf Werte von  $600 - 700 \text{ mg/Nm}^3$  erreicht werden. (Abb. 3: Verlauf der  $\text{NO}_x$ -Emission bei Inbetriebnahme der ZWS-Brenngaserzeugung)

### 5. Details zu den Hauptkomponenten der ZWS-Anlage

Die ZWS-Anlage umfaßt im wesentlichen folgende Teilanlagen:

- Lagerung und Bereitstellung der Einsatzstoffe
- Vergasungsreaktor mit Zyklon und Rückführung des Wirbelbettmaterial
- Reststoffaustrag und Reststoffkühlung
- Brenngasleitung zum Kalzinierer
- Bereitstellung der Betriebsmittel Erdgas und Fluidisier- und Förderluft, Hilfseinrichtungen, Anheizbrenner, Fackel

#### Lagerung und Bereitstellung der Einsatzstoffe

Die Einsatzstoffe werden in aufbereiteter Form angeliefert. Sekundär-brennstoffe wie Holz oder Reste aus der Altpapierverwertung werden zunächst in einer Lagerhalle zwischengelagert, insgesamt können ca.  $7\ 000 \text{ m}^3$  unterschiedliche Stoffe zeitgleich bevorratet werden. Die Auslegung entspricht damit einem Vorrat für ca. 5 Tage Gaserzeugerbetrieb. Reststoffe wie Holzschnitzel werden mechanisch dem jeweiligen Bunkersystem zugeführt (Altholzbunker: ca.  $180 \text{ m}^3$ ). Durch drehzahlgeregelte Bunkeraustragsschnecken werden die jeweiligen Reststoffe dosiert und über eine Zellenradschleuse und eine mantelgekühlte Eintragungsschnecke dem Vergaser zugeführt.

Der aufbereitete Steinkohlenstaub in einem Kohlestaubbunker ( $\sim 100 \text{ m}^3$ ) gelagert und in konventioneller Weise über eine Zellenradschleuse und Förderschnecke der pneumatischen Beschickung des Reaktors zugeleitet. Getrocknete Kraftwerksnassasche wird zunächst in einem Vorlagebunker (ca.  $100 \text{ m}^3$ ) gelagert und über eine Zellenradschleuse und eine Förderschnecke dem Reaktor mechanisch zugeführt. Hier wird gegenwärtig eine Verbesserung der Aschedosierung konzipiert.

#### Vergasungsreaktor

Der Reaktor ( $D = 3,5 \text{ m}$ ,  $H = 20 \text{ m}$ ) ist vollständig ausgemauert; vorgewärmte Luft wird über einen Düsenboden zugeführt, zusätzlich wird die Fluidisierluft aus Tauchtopf und Aschekühler bzw. pneumatischer Förderung als Sekundärluft zugegeben. Das aschebeladene Gas wird im Rückführzyklon entstaubt, die abgeschiedene Asche wird dem Bettmaterial über einen Tauchtopf in den Reaktor zurückgeführt.

#### Reststoffaustrag und Reststoffkühlung

Die kohlenstofffreien Reststoffe werden über eine Zellenradschleuse am Reaktorboden abgezogen und in die Vorkammer des Aschekühlers geleitet. Der Aschekühler besteht aus einer Leerkammer und 2 mit wärmeaustauschenden Rohrbündeln ausgestatteten Kammern. Die Kammern des Aschekühlers werden mit Luft fluidisiert, diese Luft wird dem Reaktor als Sekundärluft zugegeben. Grobanteile, die mit der Asche in den Aschekühler eingetragen werden, können mittels einer regelbaren Kühlschnecke aus der Vorkammer abgezogen werden.

#### Brenngasleitung zum Kalzinator

Das im Rückführzyklon entstaubte Brenngas wird ohne weitere Gasbehandlung durch 2 vollständig feuerfest ausgekleidete Gasleitungen dem Kalzinator zugeführt. Durch eine spezielle Schieberkonstruktion kann im Störfall die Gaserzeugung vom Kalzinator getrennt werden. In diesem Fall wird eine Entspannungsleitung zu einer Fackel aktiviert, um Restgase problemlos entsorgen zu können.

### Bereitstellung der Betriebsmittel

Für die Bereitstellung der Vergasungsluft werden 2 Primärluftgebläse, 2 Sekundärluftgebläse, ein Tauchtopfgebläse sowie die Förderluft für die Rostaschezufuhr eingesetzt. Diese und die weiteren Hilfseinrichtungen wie Anheizbrenner, Gasversorgung und Fackel entsprechen der für ZWS-Anlagen üblichen Ausführung.

### 6. Projektablauf

Die mechanische Inbetriebnahme wurde im Juni 1995 abgeschlossen. Die Anlage wurde anschließend zunächst im Verbrennungsbetrieb betrieben, da die Bereitstellung ausreichender Aschemengen zur Einmischung in das Rohmehl im Vordergrund stand. Nach mechanischer Ertüchtigung verschiedener Aggregate sowie einer engeren Kontrolle der Zusammensetzung der Restasche wurde im Juni 1996 die Brenngaserzeugung begonnen. Am 15.7.97 erfolgte die endgültige Betriebsübernahme durch den Anlagenbetreiber. Seither wird die Anlage kontinuierlich zur Brenngaserzeugung genutzt.

### 7. Aspekte zur betrieblichen Sicherheit

Der Umgang mit brennbaren heißen Gasen erfordert andere Sicherheitsmaßnahmen als eine ZWS-Verbrennung.

Besondere Beachtung erfordern:

- Systeme für Brennstoffzufuhr
- Ascheabfuhr und -kühlung
- An- und Abfahrvorgänge

Bei den Systemen der Brennstoffzufuhr wird die Dosierung mittels einer Dosierschnecke und die Absperrfunktion über eine Zellradschleuse und Förderschnecke getrennt; bei gleichmäßiger geregelter Beschickung wurde mit geringfügiger Unterstützung von Sperrluft eine zuverlässige Abdichtung des Reaktors gegenüber der Umgebung erreicht.

Die Abfuhr des ZWS-Bodenproduktes erfolgt über eine Zellenradschleuse in Richtung des mehrkammerigen Aschekühlers. Grobstoffe werden über eine Kühlschnecke aus der Vorkammer des Aschekühlers entfernt. Die gekühlte Asche wird über eine Schnecke abgeführt und dem Rohmehl vor der Mühle zugegeben.

### **8. Ausblick**

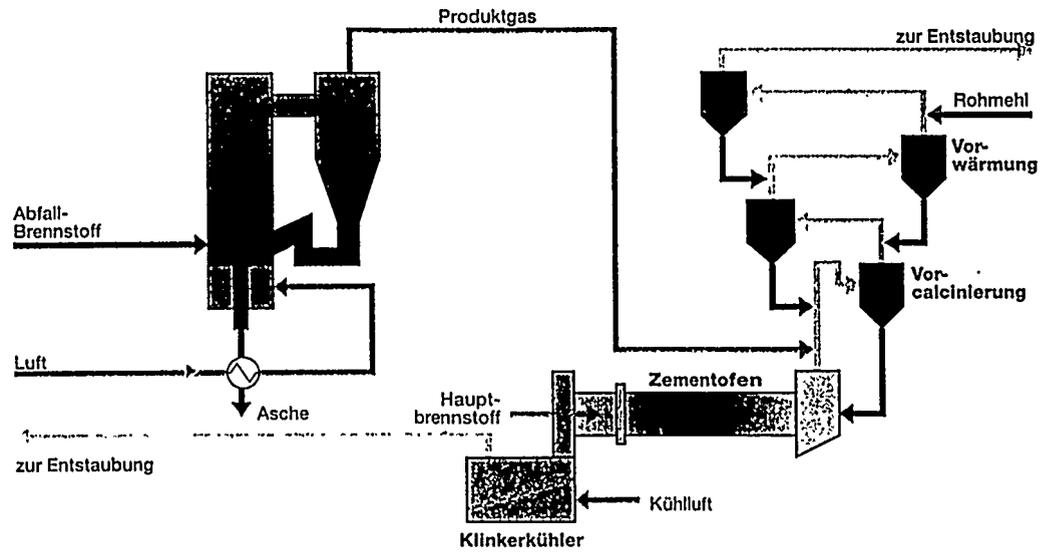
Die Integration einer Brenngaserzeugung in einer Zirkulierenden Wirbelschicht in den Zementprozess ist eine wirtschaftlich und ökologisch attraktive Methode zur Energienutzung aus Rest- und Abfallstoffen. Das Produktgas kann in diesem Fall unmittelbar ohne weitere Behandlung genutzt werden. Bei einer Brenngaserzeugung für die elektrische Stromerzeugung in einem Gasmotor oder einer Gasturbine müssen die ZWS-Produktgase intensiv entstaubt und gereinigt werden. Im Labormaßstab konnte nachgewiesen werden, daß eine Filtration in einem Gewebefilter bei ca. 200 - 250 °C problemlos durchführbar ist. Zur Entfernung von HCl und S-Komponenten sowie NH<sub>3</sub> und HCN können bekannte Waschverfahren eingesetzt werden.

Produktgase aus der Wirbelschichtvergasung enthalten stets Spuren höherer Kohlenwasserstoffe. Durch Wahl eines geeigneten Wirbelbettmaterials läßt sich der Anteil schwerer KWST-Komponenten zurückdrängen; sofern Leichtsieder, die bei niedrigen Temperaturen kondensieren können, entfernt werden müssen, kann durch eine vorgeschaltete Ölwäsche ein Großteil kondensierbarer Anteile entfernt werden. Die Grenzwerte für die Nutzung von Brenngasen aus Biomassen in Gasturbinen stellen somit große Anforderungen an die Gasreinigung. [4], [5] Anlagen dieser Art befinden sich z. Zt. in Planung bzw. der Abwicklung. Noch weitergehende Anforderungen stellt die Gasnutzung für Synthesezwecke. Die angepaßte Erzeugung von beispielsweise Methanol wurde in einer Studie technisch-wirtschaftlich untersucht. Obwohl eine Nutzung als Synthesegas technisch machbar ist, wird aus wirtschaftlichen Gründen der Schwerpunkt der Anwendungen künftig zunächst bei der Nutzung als Brenngas liegen.

## LITERATUR

- [1] P. Scur, A. Rott  
Die Verwertung von Reststoffen in Zementanlagen  
BWK / Umwelt Spezial, Okt. 1997, S. 524 - 531
- [2] H. Hirschfelder, J. Loeffler  
Gaserzeugung aus Biomasse und Restabfällen in  
Zirkulierenden Wirbelschicht  
Chemie Ingenieur Technik, 10, 1995, S. 1323 - 1326
- [3] A. Schweizer, P. Herbert, J. Loeffler  
Heizgas aus Baumrinde zum Betrieb eines Kalkdrehofens  
in einem Sulfat-Zellstoffwerk  
Zement Kalk Gips, 5, 1991
- [4] E. Kurkela, P. Stahlberg  
Air gasification of peat wood and brown coal in a pressurized  
fluidized bed reactor  
Fuel processing technology 31, 1992, S. 1 - 21
- [5] J. Albrecht, J. Loeffler, H. Hirschfelder  
Brenngaserzeugung aus nachwachsenden Biomassen i der ZWS  
als Grundlage für eine CO<sub>2</sub>-neutrale Stromerzeugung in einem  
GuD-Kraftwerk  
DGMK Fachtagung, Velen, April 1996
- [6] H. Herbertz, H. Vollmer, J. Albrecht, G. Schaub  
Die Zirkulierende Wirbelschicht als Feuerungssystem für Brennstoffe  
mit hohen und schwankenden Aschegehalten  
VGB Kraftwerkstechnik 69, 10, 1989
- [7] K. E. Wirth  
Zirkulierende Wirbelschichten  
Springer Verlag, 1989
- [8] Gasification of lignite and wood in the Lurgi Granulating Fluidized  
Bed Gasifier; EPRI Report GS 6436, June 1989

# Thermische Restmüllentsorgung Brennstoffe aus Abfall zur Zementofenbefeuerung

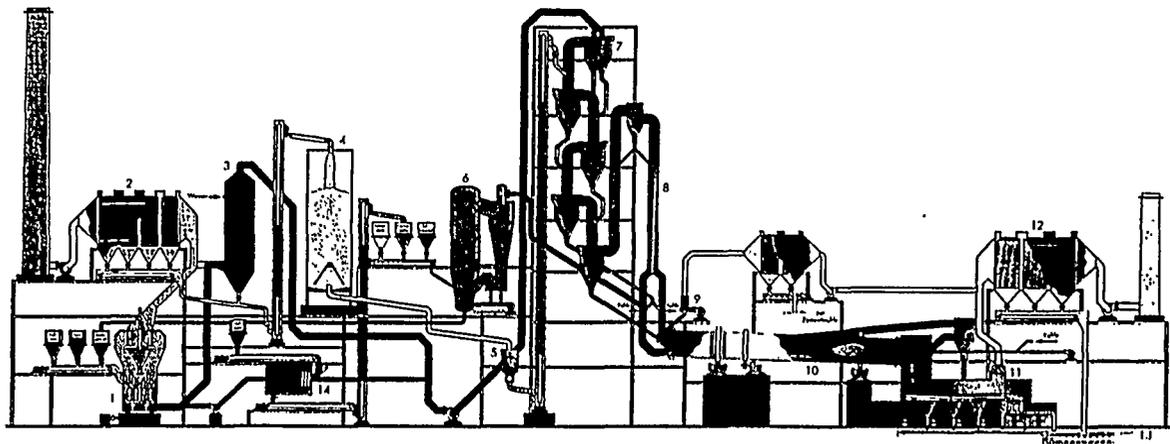
**LURGI**


Zementwerk Rüdersdorf: ZWS-Vergasung 100 MW<sub>th</sub>

Abb. 1

830253 M / 2

## Ofenlinie 5 mit Zirkulierender Wirbelschicht



- |                      |                               |                       |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1 Rohmühle           | 6 Zirkulierende Wirbelschicht | 11 Klinkerkühler      |
| 2 Abgas-Entstaubung  | 7 Zyklonvorwärmer             | 12 Klinkerkühler- und |
| 3 Sprühturm          | 8 Kalzinator                  | Bypass-Entstaubung    |
| 4 Rohmehltilloanlage | 9 Bypass                      | 13 zum Klinkerlager   |
| 5 Dosierstation      | 10 Orehofer                   | 14 Trockner           |

Abb. 2

# NO<sub>x</sub>-Emission im Ofenabgas und CO Anteil im ZWS-Produktgas

LURGI

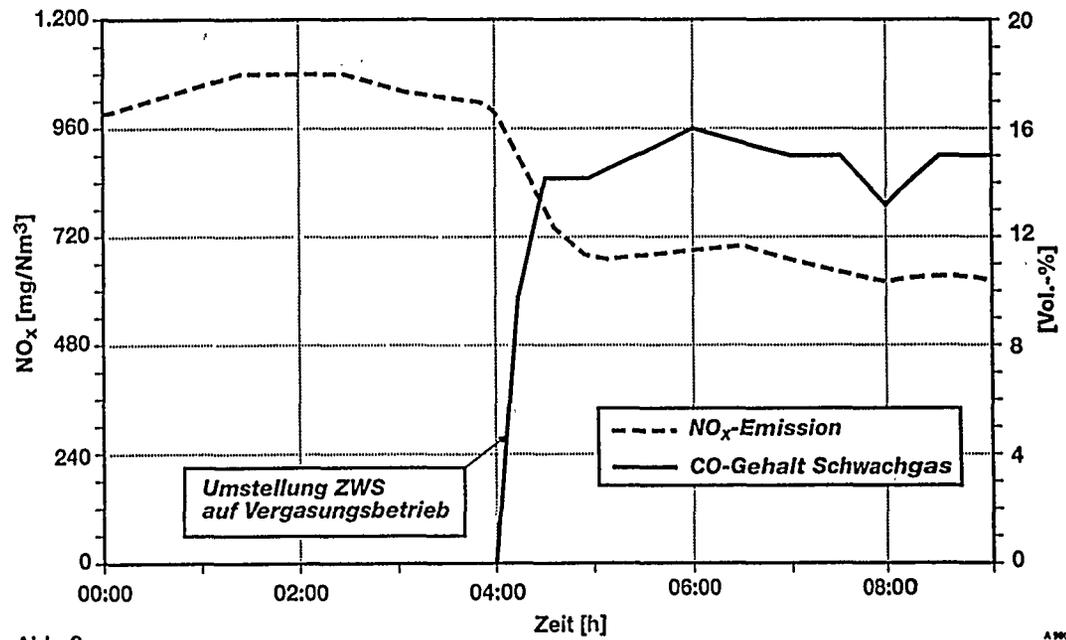


Abb. 3

A 9007

**Thermische Restabfallverwertung  
ZWS-Vergasung Rüdersdorf  
Brennstoffanalysen**

**LURGI**

		BKRA	Stein- kohle	Altholz	Müll- brennstoff	Gummi
C	Gew%	9,05	78,0	43,40	40,00	64,40
H	Gew%	0,55	4,61	4,77	5,69	10,62
O	Gew%	1,56	4,12	30,88	29,25	5,63
N	Gew%	0,13	1,14	0,23	0,79	0,76
S	Gew%	0,54	0,45	0,10	0,22	1,50
Cl	Gew%	0,00	0,08	0,02	0,75	0,79*
Asche	Gew%	78,17	9,60	1,50	17,30	14,10
Feuchte	Gew%	10,00	2,00	19,10	6,00	2,20
Summe	Gew%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

		BKRA	Stein- kohle	Altholz	Müll- brennstoff	Gummi
Hu	kJ/kg	3312	31422	15366	15911	33983

Tab. 1

97054 S/H5

# Thermische Restabfallverwertung ZWS-Vergasung Rüdersdorf Gasanalysen

**LURGI**

Therm. Leistung MW		Stein- kohle 100	Altholz 72	Müll- brennstoff 82	Gummi 100
<b>Gasanalyse</b>					
CO <sub>2</sub>	Vol. %	6,71	14,5	12,41	5,89
CO		21,4	6,52	9,09	16,21
H <sub>2</sub>		10,67	6,47	9,05	18,10
CH <sub>4</sub>		1,8	1,8	1,8	1,8
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>		0,6	0,6	0,6	0,6
N <sub>2</sub> + Ar		54,22	51,88	51,14	48,27
H <sub>2</sub> O		4,18	17,96	15,14	8,21
H <sub>2</sub> S + COS		0,23	0,19	0,20	0,36
NH <sub>3</sub> + HCN		0,16	0,07	0,16	0,12
HCl		0,01	-	0,14	0,44*
Summe		100,00	100,00	100,00	100,00
Staubgehalt *)	g/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	63,0	63,0	63,0	63,0
H <sub>uges</sub> **)	kJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	7327	5027	5666	7493

\*) Der Produktgasstaub hat einen Kohlenstoffanteil von ca. 25 Gew. %.

\*\*) H<sub>u</sub> : H<sub>u</sub>-Gas + fühlbare Wärme (Gas + Staub) + H<sub>o</sub>-Staub

Tab. 2

97054 S/H6

**ZWS-Vergasung Rüdersdorf**  
**Emissionswerte der Gesamtanlage**

Stoff	Grenzwert mg/m <sup>3</sup>	Ø-Meßwert in mg/m <sup>3</sup>	
		Nullmessung	Brennstoff Altholz
<u>Staub</u>	42	10	10
<u>Schwermetalle</u>			
Hg	0,13	0,035	0,021
Cd + Tl	0,05	< 0,005	< 0,005
Σ As, Co, Ni	0,5	< 0,01	< 0,01
Σ Sb, Pb, Cr, Cu, Mn, V, Sn	4,13	< 0,08	< 0,06
<u>Organik</u>			
Σ C	150	18	13
Benzol	5	0,35	0,84
PAK	5	< 0,001	< 0,003
PCDD/F	0,07 ng/m <sup>3</sup>	0,001 ng/m <sup>3</sup>	< 0,001 ng/m <sup>3</sup>

Tabelle 3





\*DE011716221\*

W. Seifert, B. Buttke<sup>1)</sup>, H. Vierrath<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> SVZ Schwarze Pumpe GmbH, An der Heide, D-03139 Schwarze Pumpe;

<sup>2)</sup> Lurgi Umwelt GmbH, Frankfurt a. M.

## BETRIEBSERFAHRUNGEN UND NEUE ENTWICKLUNGEN ZUR KOMBINIERTEN STOFFLICHEN UND ENERGETISCHEN ABFALLVERWERTUNG IN DER SEKUNDÄRROHSTOFF- VERWERTUNGSZENTRUM SCHWARZE PUMPE GMBH (SVZ)

### 1 Überblick

Der Geschäftszweck des SVZ Schwarze Pumpe besteht in der Herstellung von Synthesegas aus kohlenwasserstoffhaltigen Einsatzstoffen und in der stofflichen und energetischen Nutzung des Wertstoffes Synthesegas.

Zur Synthesegasgewinnung werden die Verfahren der Festbettdruckvergasung (FDV) und Flugstromvergasung (FSV) in einer engen verbundwirtschaftlichen Kopplung angewandt.

Die Anlagenkonfiguration und Betriebsführung insgesamt ist als geschlossenes Stofffluß-Konzept gestaltet, so daß neben den Endprodukten Methanol und Gips sowie erzeugter Energie in Form von Strom, Prozeßdampf und Wärme nur noch inerte Schlacken entstehen (Bild 1).

Die Haupteinsatzprodukte für die Vergasung sind ggw. aufbereitete Altkunststoffe, industrielle und kommunale Klärschlämme, Shreddergüter, kontaminiertes Altholz, kontaminierte Altöle, Ölkomponenten, die aus Öl-Wasser-Gemischen gewonnen werden, und Slurry-Produkte. Es wurde ein spezielles Betriebs-Know-how zur Abfallöi-Vergasung und zur kombinierten Vergasung fester Abfälle mit Kohle bei schrittweiser Erhöhung des Abfallanteiles in der FDV realisiert.

In umfangreichen Meß- und Betriebsfahrten wurden in den Jahren 1992 - 1994 und im kommerziellen Betrieb seit 1995 ca. 372.800 t feste Abfallstoffe, davon ca. 255.100 t Altkunststoffe, und ca. 436.800 t flüssige und pastöse Abfälle verarbeitet. Die Abfälle werden in Mischungen, die in weiten Grenzen variiert werden können, eingesetzt. Einen besonderen Entwicklungsschwerpunkt seit 1995 stellt die Vergasung von speziell aufbereitetem Hausmüll dar.

In allen Betriebsfällen konnte ein sehr umweltverträglicher Betrieb nachgewiesen werden. Das erzeugte Synthesegas ist extrem gereinigt, die Vergaserschlacken erfüllen die Anforderungen an die Deponieklasse I der TA Siedlungsabfall.

(orig. 152)

## **2 Darstellung der Vergasungsverfahren**

Die Festbettdruckvergaser (**Bild 2**) mit integrierter Gaskühlung und Wärmegewinnung (7 Reaktoren mit einer Durchsatzleistung von ca. 8 - 14 t/h je Aggregat für feste Stoffe) sind als klassische Gegenstrom-Schachtreaktoren ausgeführt und arbeiten bei einem Betriebsdruck von 25 bar mit den Vergasungsmitteln Sauerstoff und Wasserdampf.

Der Vergasungsstoff wird über ein Schleusensystem in einen Reaktor (3,6 m Durchmesser und 9 m Höhe) gebracht, in welchem er bei Temperaturen von 800 - 1.300 °C vergast wird.

Der Vergasungsstoff und das Vergasungsmittel werden im Gegenstrom durch den Reaktor geführt. Der Vergasungsvorgang ist ein autothermer Prozeß, bei dem der Wärmebedarf durch die ablaufenden Reaktionen gedeckt wird.

Der Kohlenstoffanteil des eingesetzten Vergasungsstoffes reagiert mit dem Vergasungsmittel zu stofflich nutzbaren Gasen. Nichtbrennbare mineralische Bestandteile der Einsatzprodukte bleiben in der Schlacke zurück. Im Reaktor selbst herrscht eine reduzierende Atmosphäre. Die Maximaltemperaturen liegen bei 1.200 - 1.300 °C.

Das im Oberteil des Reaktors ausströmende Gas gibt die Wärme an das Vergasungsgut ab. Es enthält neben unzersetztem Wasserdampf auch Staubpartikel sowie Teer- und Ölbestandteile. Diese Bestandteile werden in anschließenden Verfahrensstufen abgetrennt und aufgearbeitet. Entstehende Teerölfeststoffprodukte werden teilweise zurückgeführt. Die gesinterte Schlacke wird mittels Drehrost unten aus dem Reaktor ausgetragen.

Seit 1990 wurden im Rahmen der Modifizierung des Festbettdruckvergasungsverfahrens für eine Vielzahl von Abfallarten eine Reihe von technisch-technologischen sowie verfahrenstechnischen Anpassungen vorgenommen.

Neben den Veränderungen an den Vergasern wurden auch Umbauten an den Nebenanlagen der Vergasung durchgeführt.

Die bei der Festbettdruckvergasung anfallenden kontaminierten Teere und Öle können im Gemisch mit anderen belasteten flüssigen Kohlenwasserstoffen in einer Flugstromvergasung eingesetzt werden.

Bei der Flugstromvergasung (**Bild 3**) handelt es sich um ein Verfahren zur thermisch nichtkatalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen. Die mit Feuerfestmaterial ausgemauerten oder mit einem Kühlsystem ausgerüsteten Reaktoren arbeiten je nach Bauart bei Temperaturen im Bereich zwischen 1.350 und 1.800 °C und werden bei 25 bar Betriebsdruck gefahren.

Der flüssige Vergasungsstoff wird über einen Dampf-Zerstäuberbrenner in den Reaktor gebracht und mit reinem Sauerstoff vergast. Die flüssig ablaufende Schlacke wird in ein Wasserbad gegeben und erstarrt in verglaster Form.

Die in der Festbettdruckvergasung und Flugstromvergasung entstehenden Rohgase werden mittels der an den Vergasern installierten Kühltechnik schockartig abgekühlt. Damit sind die sogenannten Denovo-Synthesen (Neubildung von Dioxinen, Furanen) ausgeschlossen. Bei der Kühlung des Rohgases wird das Wärmepotential bis ca. 170 °C für die Erzeugung von Abhitzedampf genutzt. Die Abkühlung bis auf Umgebungstemperatur erfolgt durch indirekte Kühlung mittels Kühlwasser.

### **3     *Status des Verwertungszentrums Schwarze Pumpe***

Durch die bisher durchgeführten Investitionen in Höhe von fast 400 Mio. DM wurden die in Schwarze Pumpe vorhandenen Vergasungsanlagen umfassend modernisiert und durch neue Verwertungsanlagen für das Synthesegas und durch Aufbereitungsanlagen für die Abfälle ergänzt.

Die Neuanlagen im Rahmen dieses Investitionsprogrammes,

- die Methanolanlage mit einer Leistung von ca. 120 kt/a,
- der Gas- und Dampfturbinenblock mit einer Stromerzeugung von ca. 75 MW und einer Hochdruckdampferzeugung von ca. 180 t/h,
- die Kesselanlage mit Rauchgasentschwefelung zur Verbrennung niederkaloriger Anfallgase,

- die Bunkeranlage für extern aufbereitete Abfälle, z.B. Kompaktate aus Altkunststoffen,
- die Klärschlammbrickettierung mit einer Leistung von ca. 15 t/h,
- die Kunststoff-Kompaktieranlage zur Verarbeitung von vermischten und verschmutzten Altkunststoffen,
- die Hackanlage zur Aufbereitung von kontaminiertem Altholz,
- das neue Prozeßleitsystem für alle Anlagen
- u.a. Anlagen zur weiteren Verbesserung des Umweltstandards und des Verbundprozesses,

konnten bereits erfolgreich erprobt werden und befinden sich jetzt im kommerziellen Dauerbetrieb.

Die Verwertungskapazität wird 1998 auf ca. 220.000 t/a feste Abfälle erhöht.

Zweck der Abfallvergasung ist die Erzeugung von Rohsynthesegasen, die nach Teilkonvertierung zur Einstellung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses im Gemisch durch eine Tieftemperatur-Methanolwäsche gereinigt werden.

Die Verfahrensführung erfolgt so, daß sowohl für die nachfolgende Stoffsynthese (Methanolerzeugung) als auch für die energetische Verwertung in einem speziell angepaßten Gas- und Dampfturbinenblock eine ausreichende Gasreinheit gewährleistet wird. Die stoffliche und energetische Synthesegasnutzung wird im Rahmen einer verbundwirtschaftlichen Gesamtlösung betrieben. Dabei erfolgt der mengenmäßige überwiegende Synthesegaseinsatz in einer katalytischen Niederdruck-Methanol-Syntheseanlage. Die bei der Methanoldestillation (Erzeugung von Methanol höchsten Gütegrades - Spezifikation Grade AA) anfallenden erheblichen Purgemengen bilden den Einsatzstoff für die Gasturbinenanlage. Durch das GuD-Kraftwerk wird der Strom- und Wärmebedarf des SVZ sowie der Dampfbedarf der Abfallvergasung gedeckt. Die Dampfbesicherung erfolgt auf der 125 bar-Schiene über eine Kesselanlage mit REA. In dieser Anlage werden niederkalorische Entspannungsgase aus der Gasreinigung und andere Abfallgase verbrannt.

#### **4 Abfallaufbereitung**

Die auf dem Markt vorhandenen Abfallstoffe sind in ihrer primären Darbietungsform überwiegend nicht als Vergasungsstoff einsetzbar.

Von großer Bedeutung für die stabile Beherrschung des Vergasungsprozesses ist die vergasungsgerechte Aufbereitung der Abfälle für die Festbettdruckvergasung zu einem stückigen Einsatzstoff, der definierten Anforderungen an seine mechanische und thermische Beständigkeit genügt.

Die technische Vorgehensweise bei der Aufbereitung besteht in der Regel darin, daß durch mechanische Trenntechniken aus dem zerkleinerten Abfall Wertstoffe und Störstoffe separiert werden und abschließend, ggf. nach Trocknung, eine Kompaktierung, Pelletierung oder Brikettierung durchgeführt wird.

#### **5 Zweite Ausbaustufe SVZ**

Die erzielten Ergebnisse und gewonnenen Betriebserfahrungen zur Vergasung sehr unterschiedlicher Abfälle führte im SVZ 1995 zu der Entscheidung, eine erweiterte Arbeitsrichtung Abfallaufbereitung und -vergasung zu verfolgen.

Im Rahmen dieses zweiten großen SVZ-Investitionsprojektes (ca. 130 Mio. DM) wird durch Mannesmann Seiffert GmbH eine Abfallaufbereitungsanlage zur Erzeugung von Abfallpellets aus Hausmüll, hausmüllähnlichem Gewerbemüll, Sortierresten, Shreddergütern, Altholz u.a. Abfällen errichtet (**Bild 4**). Die Kapazität dieser Anlage beträgt 120 kt/a. Die verfahrenstechnische Konfiguration der Abfallaufbereitungsanlage wurde dem Erfordernis angepaßt, je nach Marktsituation unterschiedliche Abfälle aufbereiten zu können.

Die produzierten Abfallpellets, die durch eine spezielle Prozeßführung und ggf. durch Anwendung von Zuschlagstoffen eine ausreichende Thermofestigkeit aufweisen, sollen im Gemisch mit anderen Abfällen in den vorhandenen Festbettdruckvergasern und in der ersten Einheit einer neuen Generation der Festbettvergasungstechnik (**British Gas/LURGI-Schlackebadvergaser - Bild 5**) eingesetzt werden.

Die Technik der Schlackebadvergasung ist eine Weiterentwicklung des weltweit eingesetzten Drehrost-Vergasungsverfahrens. Durch LURGI Umwelt GmbH wird erstmalig ein Reaktor für den Anwendungszweck der Abfallvergasung realisiert, wobei der Schachtdurchmesser gegenüber bisher erprobten Reaktoren auf 3,6 m erweitert und ein Vergasungsstoffdurchsatz von ca. 30 t/h erreicht wird.

Das Design des neuen Vergasers ist wesentlich von den im SVZ vorliegenden Erfahrungen zur Abfallvergasung in der FDV geprägt. Dies betrifft beispielsweise das Equipment zur Vergasungsstoffzuführung und zur Gestaltung des Reaktoroberbauteiles.

Das Know-how im Reaktorunterteil (u.a. Vergasungsmittelzuführung, Realisierung eines stabilen Schlackebades, Schlackeabzug und -granulierung) fußt auf großtechnischen Betriebserfahrungen von British Gas/LURGI mit sehr unterschiedlichen Kohlequalitäten.

Der BGL-Vergaser soll etwa den dreifachen Durchsatz eines klassischen 3,6 m-Drehrostgenerators (ca. 30 t/h) bei wesentlich niedrigerem Dampfverbrauch (ca. 85 % niedriger) und entsprechend geringerem Gaswasseranfall erreichen.

Zur technischen Absicherung des Projektes Abfallaufbereitung und -vergasung wurden im Jahre 1996 Großversuche zur Vergasung von ca. 1.500 t Müllpellets (Mischungsverhältnis Abfall : Steinkohle = 75 % : 25 %) in einem Festbettdruckvergaser des SVZ erfolgreich durchgeführt. Der Vergasungsprozeß wurde bei hoher Durchsatzleistung stabil beherrscht, die umweltgerechte Fahrweise wurde nachgewiesen.

### **Bildverzeichnis**

- Bild 1**      **Blockschaltbild Vergasung und Gasverwertung SVZ**
  
- Bild 2**      **Festbettdruckvergaser**
  
- Bild 3**      **Flugstromvergasung**
  
- Bild 4**      **Abfallaufbereitung**
  
- Bild 5**      **British-Gas/Lurgi-Schlackebadvergaser (BGL-Vergaser)**

# Blockschaltbild Vergasung und Gasverwertung SVZ

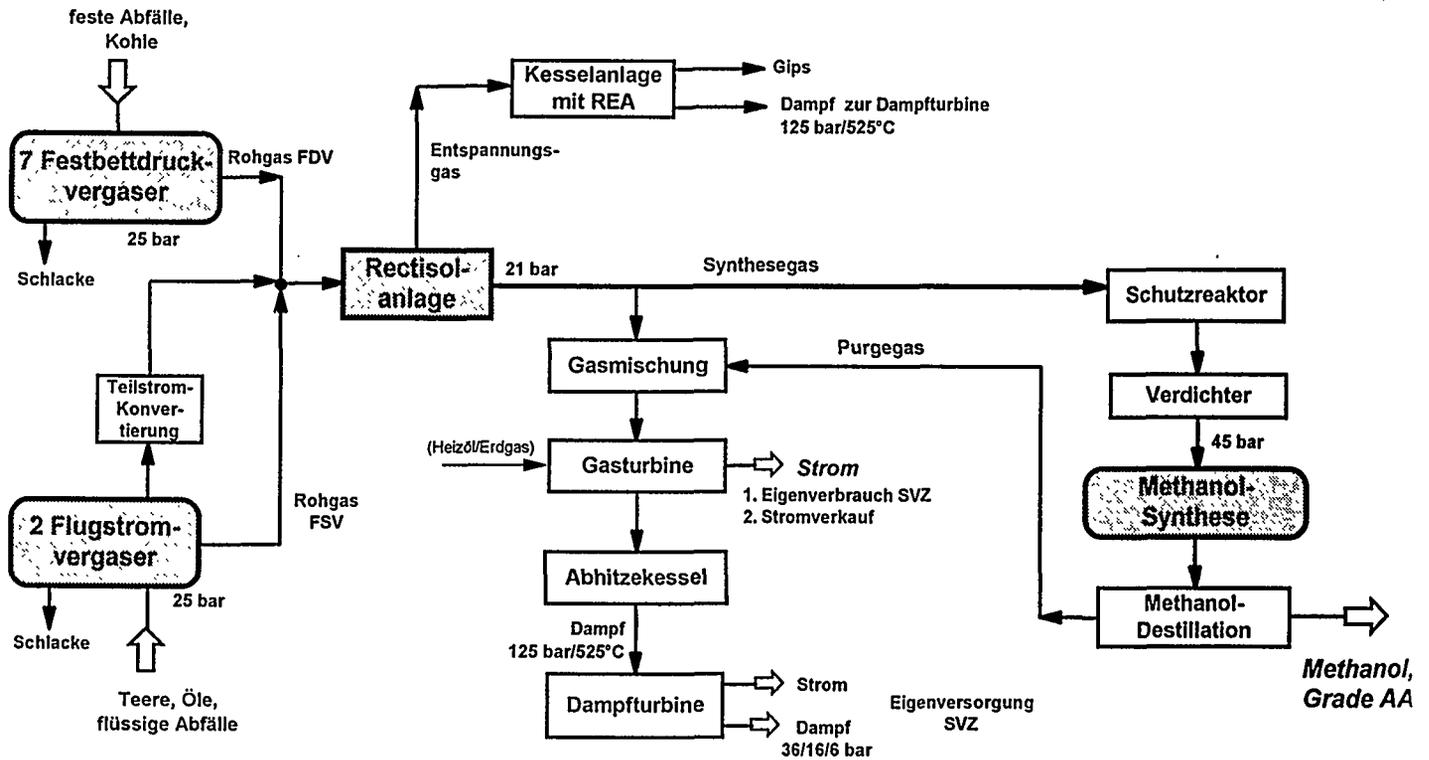


Bild 1

# Festbettdruck- vergaser

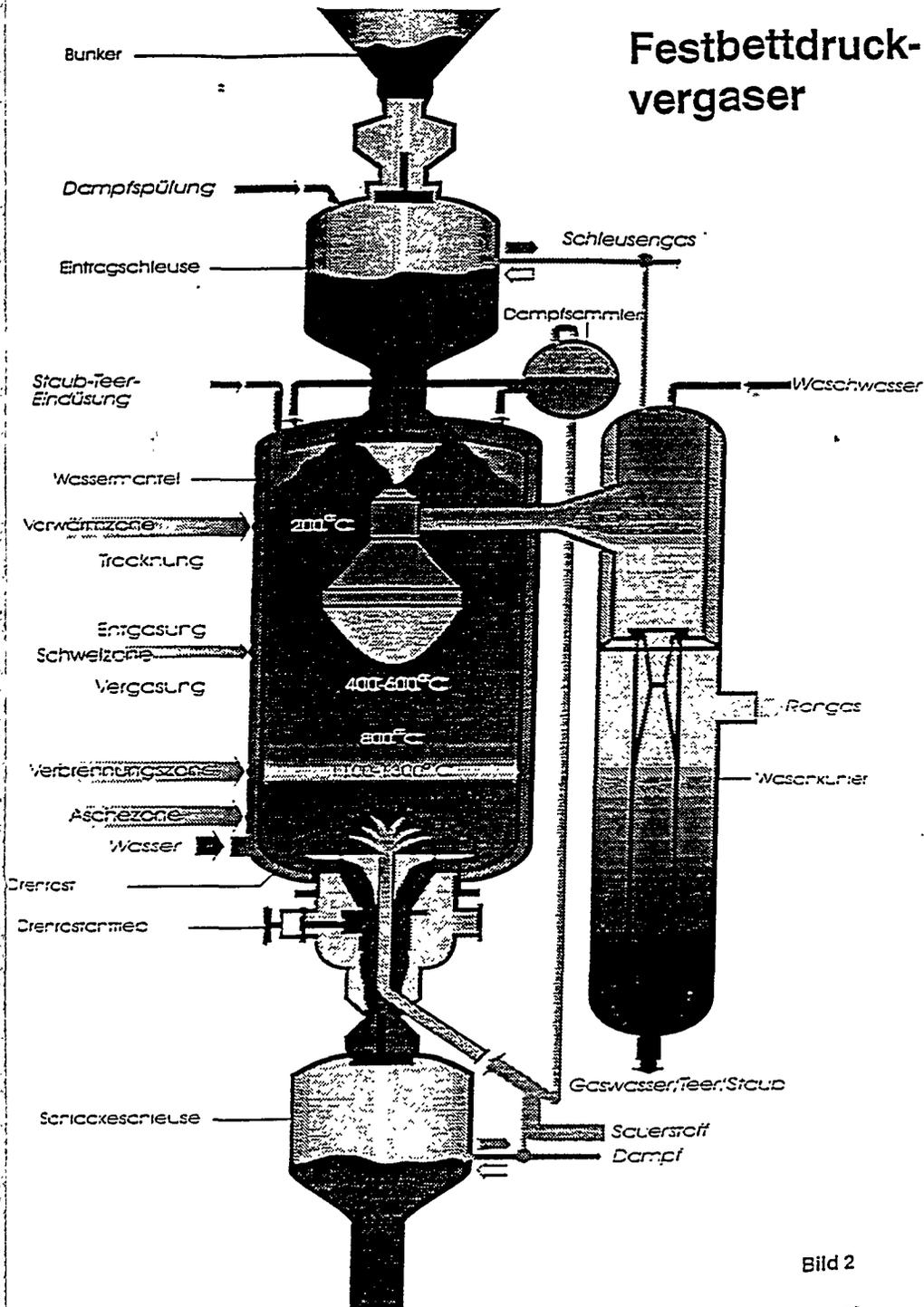


Bild 2

# Flugstromvergasung

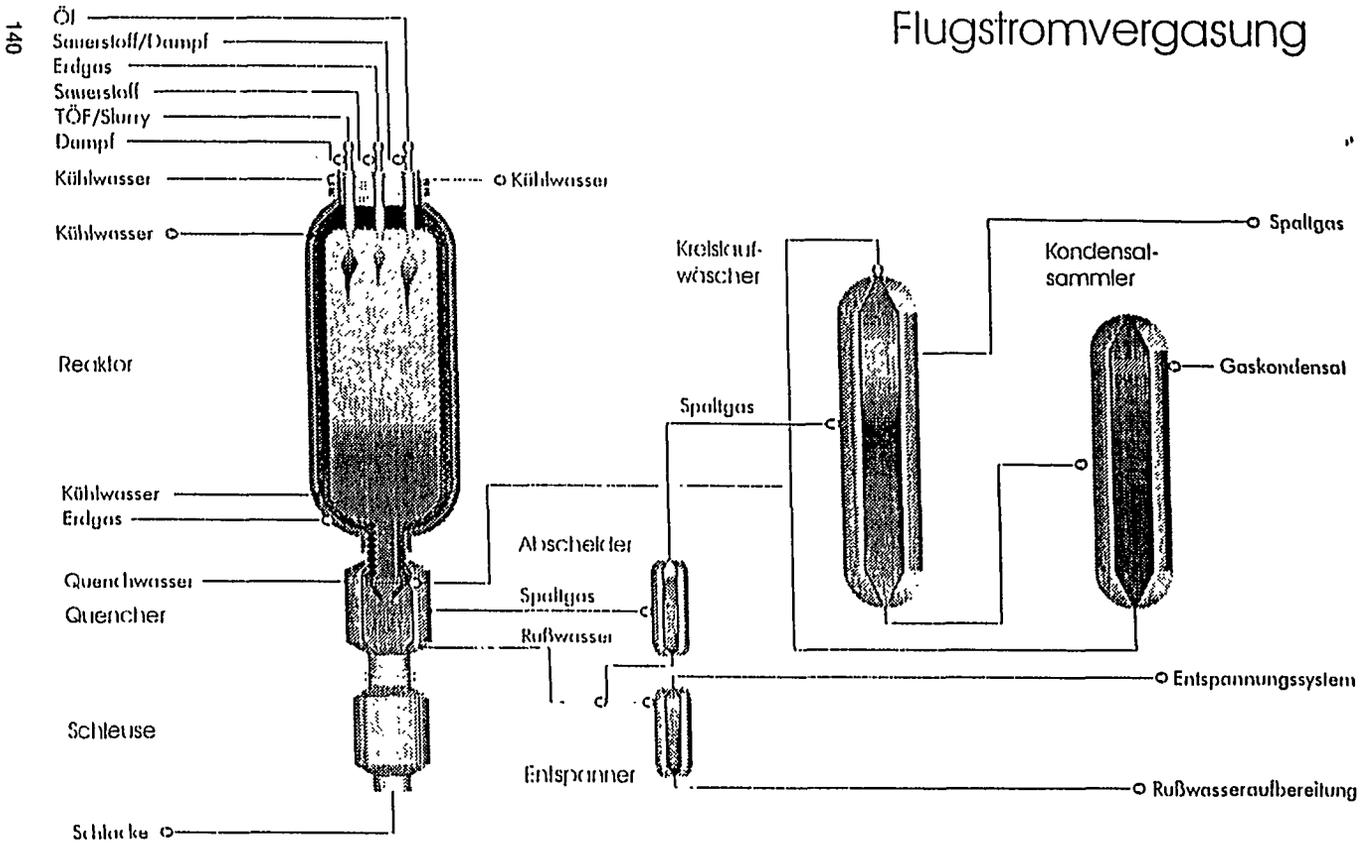


Bild 3

# Abfallaufbereitung

SEKUNDÄRMATERIAL  
VERWERTUNGSZENTRUM  
SCHWARZE PUMPE

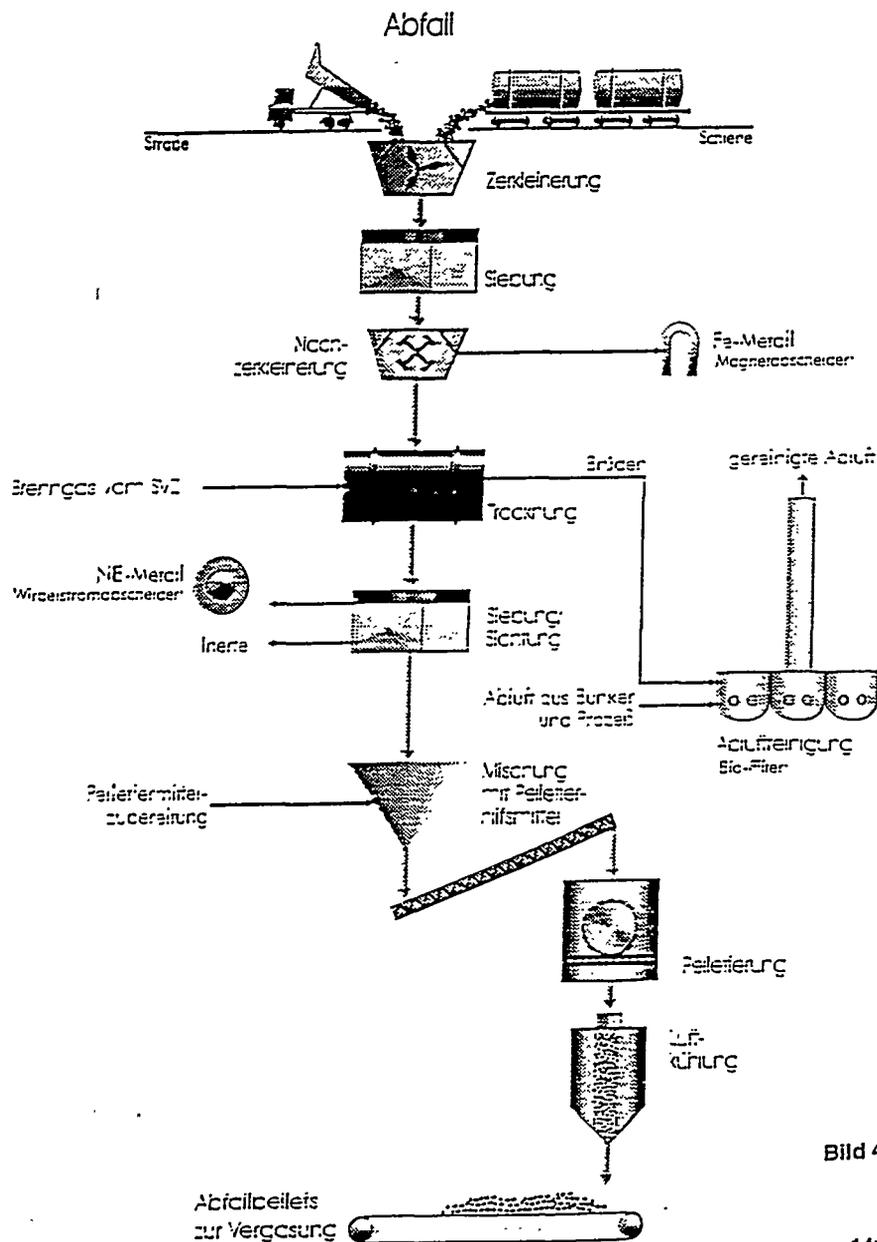
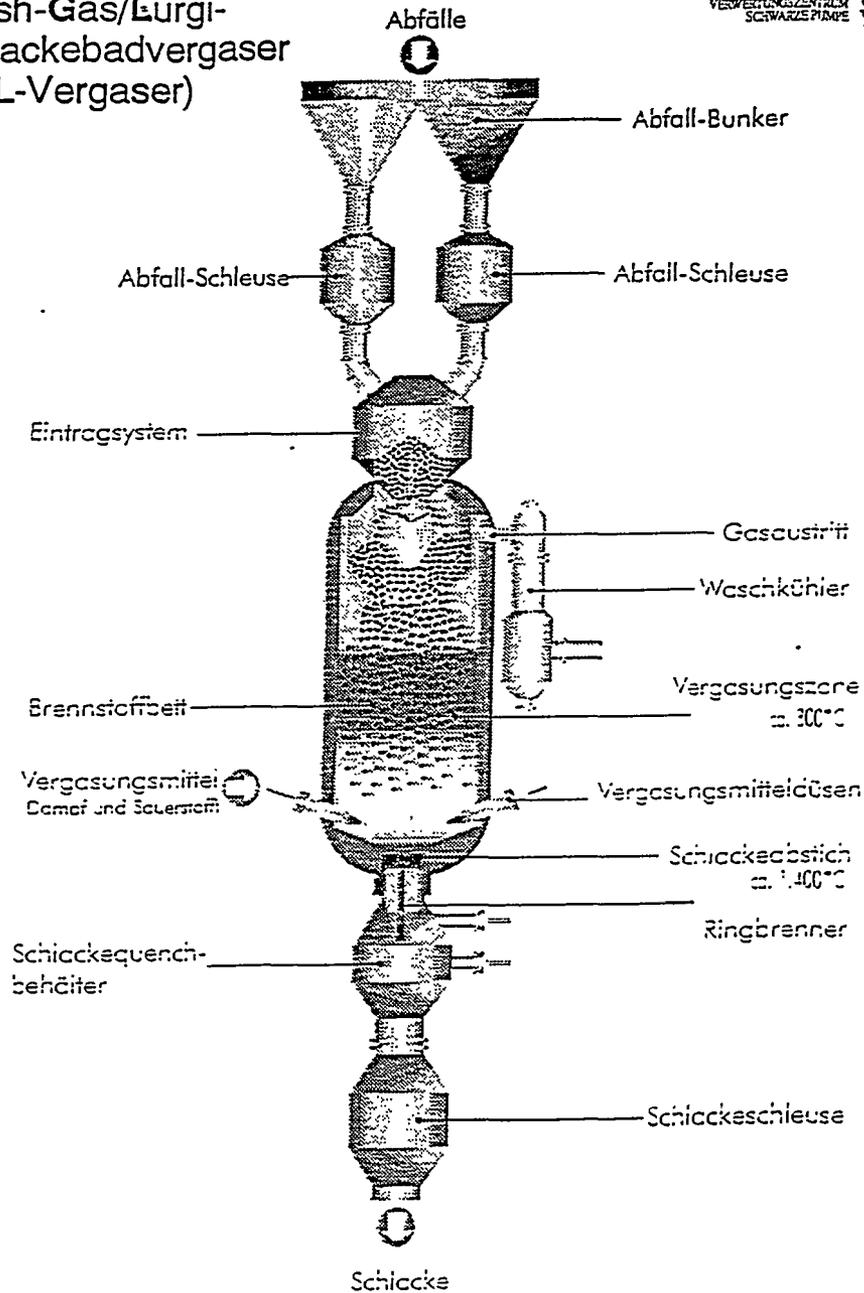


Bild 4

# British-Gas/Lurgi- Schlackebadvergaser (BGL-Vergaser)



R. Wischniewski, A. Mittelstädt, W. Renzenbrink <sup>1)</sup>, C. Lütge, R. Abraham <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Rheinbraun AG, Stüttgenweg 2, D-50935 Köln

<sup>2)</sup> Krupp Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 14, D-44141 Dortmund

## MERKMALE UND VORZÜGE DES HOCHTEMPERATUR-WINKLER (HTW)- VERFAHRENS ZUR EFFIZIENTEN ENERGETISCHEN UND STOFFLICHEN NUTZUNG VON ABFÄLLEN

### Das HTW-Verfahren

Das HTW-Verfahren ist eine Weiterentwicklung der ursprünglich bei Umgebungsdruck arbeitenden Winkler-Wirbelschicht-Vergasung. Die Vergasung nach dem HTW-Verfahren erfolgt unter Druck in einem autothermen Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen bis 1.000 °C. Das HTW-Verfahren eignet sich insbesondere für aschereiche Kohlen oder andere ballastreiche Einsatzstoffe. Je nach Einsatzstoff, Vergasungsmittel und Verfahrensführung reicht die Produktpalette vom Einsatzgas für chemische Synthesen, über Reduktionsgas und Wasserstoff bis hin zum Brenngas für stationäre Motore und Gasturbinen in BHKW oder Kombikraftwerken.

Der Nachweis der großtechnischen Reife des Verfahrens erfolgte mit dem Betrieb der HTW-Demonstrationsanlage in Berrenrath bei Köln in den Jahren 1986 bis 1997.

Bild 1 zeigt das Fließbild der HTW-Demonstrationsanlage, in der aus 27 t/h Trockenbraunkohle unter Zugabe von Sauerstoff und Dampf bei einem Druck von 10 bar stündlich 37.000 m<sup>3</sup>(i.N.) Synthesegas erzeugt wurden.

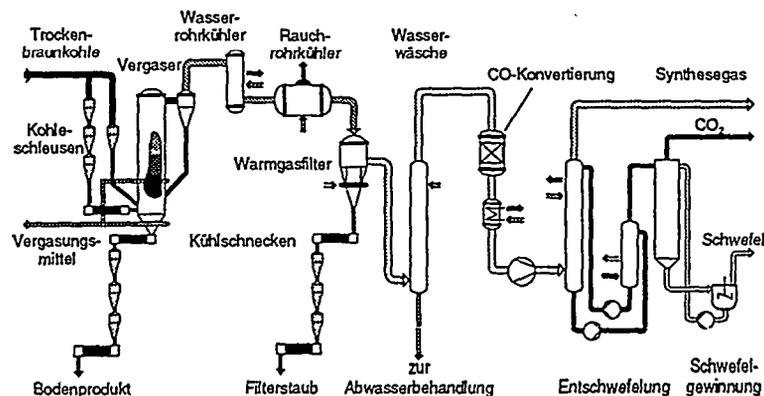


Bild 1: HTW-Demonstrationsanlage Berrenrath

Insgesamt wurden an der HTW-Demonstrationsanlage 3 Mio. Tonnen Rohbraunkohle zu Synthesegas verarbeitet. Aus dem Produkt wurde in einer benachbarten Anlage der DEA insgesamt 800.000 t Methanol hergestellt. Die durchschnittliche Verfügbarkeit der Anlage lag während der letzten 10 Betriebsjahre bei 84 %. Die Betriebszeit der Anlage betrug insgesamt ca. 67.000 h. Ende 1997 wurde die Anlage aus der Produktion genommen, da die Erzeugung von Methanol aus Braunkohle bei den derzeit sehr niedrigen Marktpreisen auf absehbare Zeit nicht wirtschaftlich ist.

Neben einer anfänglich synthesesegasorientierten Anwendung erlangte später die Nutzung des HTW-Verfahrens zur Brenngaserzeugung für Kombikraftwerke zunehmend Bedeutung. Mit dieser Zielrichtung wurde in einer separaten Pilotanlage über 10.000 Betriebsstunden die Vergasung unter höheren Drücken bis 25 bar erprobt, wobei neben Sauerstoff auch Luft als Vergasungsmittel mit Erfolg eingesetzt wurde. Außerdem wurden an der HTW-Demonstrationsanlage in einem Forschungsprogramm im Zeitraum von 1994 bis 1997 wesentliche neue Komponenten und Verfahrensschritte zur Optimierung der Technologie unter repräsentativen Bedingungen erprobt und weiterentwickelt. Mit der HTW-Technologie steht somit ein ausgereiftes, unempfindliches und bewährtes Vergasungsverfahren zur Synthese- und Brenngaserzeugung aus Trockenbraunkohle zur Verfügung.

#### Weiterentwicklung zur Nutzung von Abfällen

Die Verpackungsverordnung sowie das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz verlangen eine weitgehende Rückführung von Abfällen in den Wirtschaftskreislauf. Vor diesem Hintergrund war es naheliegend, das HTW-Verfahren auch zur Verarbeitung von Abfällen zu nutzen und weiterzuentwickeln. Rheinbraun hat deshalb ergänzend seit 1993 die Vergasung von Abfällen zur stofflichen und energetischen Nutzung dieser Materialien erprobt [1]. Bild 2 zeigt in einer Übersicht die bisher im HTW-Verfahren untersuchten Einsatz- und Reststoffe.

● Mono-Vergasung ▲ Co-Vergasung	Tech- nkuma- anlage	Pilot- anlage	Kom- merzielle Anlage
<b>Braunkohlen:</b>			
Rhein, Braunkohle	●	●	●
S-reiche Braunkohle	●	●	●
Hartbraunkohle	●	●	
Subbituminöse Kohle	●		
<b>Steinkohlen:</b>			
Ensdorf - Saar	●	●	
Phieburgh No. 8	●	●	
<b>Blomassen und Pflanzen:</b>			
Torf	●	●	●
Holz	●		▲
Gräser	●		
<b>Reststoffe:</b>			
Küschlamm	●	▲	▲
Beledener Koke	●	▲	▲
Kunststoff	●	▲	▲
Gummi	●		
Shredderleichtfraktion	●		
aufbereiteter Heumüll	●		▲

Bild 2: Einsatzstoffe für die HTW-Vergasung

Zum Nachweis der Eignung des Einsatzstoffes und zur Ermittlung von Kenndaten der Produkte wurden grundsätzlich in einer ersten Phase Voruntersuchungen durchgeführt. Hierfür steht eine Technikumsanlage mit einer Kapazität von 1 t/d am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen zur Verfügung. Begleitend hierzu wurden durch externe Begutachtungen die sicherheitstechnischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe ermittelt. Neben einigen Untersuchungen im Pilotanlagenmaßstab erfolgte mit dem Übergang auf Einzel- und Langzeitversuche an der HTW-Demonstrationsanlage der Nachweis im großtechnischen Maßstab. Hier wurden folgende Reststoffe eingesetzt:

- DSD-Mischkunststoff
- kommunale Klärschlämme
- beladener Herdofenkoks/Aktivkohle
- aufbereiteter Restmüll.

Bild 3 zeigt die Zumischraten sowie die kumulierten Mengen der verwerteten Reststoffe.

	Zumischrate [t/h]	kumulierte Menge [t]
● DSD-Mischkunststoff	3 (10)	21.983
● Kommunale Klärschlämme (90%TS)	5	504
● beladener HOK/Aktivkohle	2	381
● aufbereiteter Restmüll	5 (10)	1.052

Bild 3: Zumischraten und kumulierte Mengen von Reststoffen

Die Ergebnisse sollen nachfolgend im Rahmen dieses Vortrages näher am Beispiel des DSD-Mischkunststoffes erläutert werden. Ein weiterer Vortrag dieser Veranstaltung wird im Detail auf die Resultate der Mitvergasung aufbereiteten Restmülls eingehen.

#### Abfallaufbereitung und -eintrag

Für den Eintrag des Mischkunststoffes und anderer Abfälle in den Prozeß wurde die erforderliche Anlagentechnik zugebaut. Das vom LKW angelieferte Material wird in einen mit einem Schubboden ausgerüsteten Tiefbunker abgeworfen. Über eine Trogschnecke und einen Gurtförderer wird der Kunststoff in ein Silo gefördert, das die Funktion einer Dosiervorlage für die nachfolgenden Fördersysteme übernimmt. Mittels weiterer Förderorgane wird das Material Feststoffpumpen zugeleitet, die den Kunststoff gemeinsam mit der Trockenbraunkohle pneumatisch in die Eintragungssysteme des Vergasers transportieren.

Aus den Betriebserfahrungen mit der Verarbeitung des Materials wurde ein Qualitätskatalog formuliert, der die Anforderungen an den einzusetzenden Kunststoff festlegt. Hierbei wird im wesentlichen ein trockener, rieselfähiger und pneumatisch förderbarer und abriebfester Zustand verlangt, wobei die zu Pellets und Agglomeraten aufbereiteten Reststoffe eine Körnung von 0-10 mm aufweisen sollen. Diese Anforderungen konnten von allen anliefernden Aufbereitungsunternehmen eingehalten werden. Derart aufbereitete Reststoffe gestatteten einen problemlosen Eintrag in den Vergaser.

#### Vergasungsbetrieb

Die Zumischraten für DSD-Kunststoff lagen an der HTW-Demoanlage bei einem Kurzzeitversuch bei 10 t/h, im Dauerbetrieb jedoch bei ca. 3 t/h. Diese Grenze für die kontinuierliche Zumischrate wurde von der vorhandenen Anlagenausrüstung bestimmt. Hervorgerufen durch die Kunststoffmitvergasung stellen sich im Rohgas höhere Benzol- und Naphthalinhalte ein. Bis zu einer Einsatzmenge von ca. 3 t/h konnte die H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>-Wäsche damit innerhalb ihrer Auslegungsgrenzen betrieben werden. Bei höheren Zumischraten wäre die Vorschaltung einer erweiterten Naphthalin-/Benzolwaschstufe erforderlich gewesen.

Aufgrund des höheren chemischen Energieinhaltes wurde durch eine Tonne Kunststoff ca. 1,3 t Trockenbraunkohle substituiert.

Der Vergasungsbetrieb konnte problemlos an den veränderten Einsatzstoff angepaßt werden. Selbst schnelle Änderungen der Kunststoffeinsatzmenge durch kurzfristig auftretende Störungen in der Zudosierung wurden gut beherrscht. In diesem Fall sorgt der große Wirbelschichtinhalt des Vergasers ebenso für eine Vergleichmäßigung wie im Falle von auftretenden Inhomogenitäten durch Qualitätsschwankungen und Fremdeinschlüsse. Dies unterstreicht die Unempfindlichkeit des Verfahrens. Weder im Vergaser - einschl. seiner Ein- und Austragsysteme - noch in den nachfolgenden Teilanlagen der Kohlegasreinigung und -aufbereitung wurden signifikante Beeinträchtigungen des Betriebsverhaltens und der Leistung festgestellt. Lediglich im Bereich der Rohgaskühlung wurde am Wasserrohrkühler ein erhöhtes Verschmutzungsverhalten festgestellt, daß jedoch keine betrieblichen Engpässe verursachte.

Der Betriebszustand der Mitvergasung von Kunststoffen wurde durch ein aufwendiges Analytikprogramm umfassend dokumentiert. Hiermit sollten insbesondere die Einflüsse der Mitvergasung von Abfällen auf die Kohlegaszusammensetzung sowie auf die Emissionen ermittelt werden. Darüber hinaus wurde der Verbleib der Schadstoffe im Rohgas sowie im Bodenprodukt und im Warmgasfilterstaub bestimmt. Zusätzlich wurden Eluatuntersuchungen dieser Reststoffe vorgenommen.

Bei den Hauptgasbestandteilen führte die Mitvergasung von Reststoffen nur im Methangehalt durch einen leichten Anstieg von 5 auf 7 % zu einer merklichen Änderung. Die H<sub>2</sub>-, CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalte gingen entsprechend diesem Anstieg leicht zurück. Insgesamt gesehen hatte der Einsatz von Mischkunststoff keine Auswirkungen auf die Synthesegasqualität.

Bei den Spurstoffkomponenten zeigte sich bei einem Einsatz von ca. 3 t/h Mischkunststoff bzgl. des Benzolgehaltes ein Anstieg von ca. 200 mg/m<sup>3</sup>(i.N.) auf ca. 900 mg/m<sup>3</sup>(i.N.). Der Naphthalin Gehalt erhöhte sich von 50 mg/m<sup>3</sup>(i.N.) auf etwa 400 mg/m<sup>3</sup>(i.N.). Mit diesem Anstieg wurden die Auslegungsgrenzen der HTW-Demoanlage erreicht. Auf die Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgehalte hatte die Mitvergasung keinen Einfluß.

Dioxine und Furane sind im Rohgas nachweislich nicht vorhanden. Eine Teerbildung wurde in allen Phasen der Mitvergasung von Abfallstoffen nicht festgestellt.

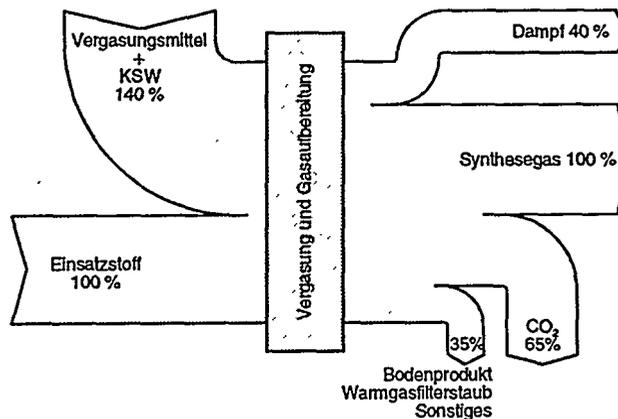
Die mit dem Mischkunststoff eingetragenen **Schwermetalle** werden nahezu vollständig in das Bodenprodukt und in den Warmgasfilterstaub eingebunden. Dies gilt weitgehend auch für die im Rohgas enthaltenen Halogene. Sie werden gemeinsam mit dem im Rohgas enthaltenen Staub im Warmgasfilter abgeschieden und ebenso wie das Bodenprodukt aus dem Prozeß ausgeschleust. Die Warmgasfiltertechnik wurde bei Rheinbraun in mehreren Schritten erprobt und zur großtechnischen Reife geführt. Das mit keramischen Filterkerzen bestückte Warmgasfilter, das an der HTW-Demonstrationsanlage über einen Zeitraum von 15.000 Stunden erfolgreich betrieben wurde, leistet einen wesentlichen Schritt zur Optimierung des Verfahrens.

Aufgrund teilweise hoher Chlorgehalte im Mischkunststoff kann im Gegensatz zu den übrigen Abfallstoffen die Anlagerungskapazität des Feststoffes für Halogene überschritten werden. Deshalb wird im Fall der stofflichen Nutzung eine einfache Wasserwäsche ergänzt, um den nachgeschalteten Konvertierungsreaktor zu schützen. Bei der Route der energetischen Nutzung ist diese Wasserwäsche je nach Anforderung aus dem Einsatzstoff optional.

Während der gesamten Betriebszeit der Kunststoffvergasung über ca. 15.000 Stunden gab es keine Erhöhung der betrieblichen Emissionen.

#### Energetische und stoffliche Ausnutzung

Die effiziente stoffliche oder energetische Umsetzung ist eine wesentliche Anforderung an die Verfahren zur Behandlung von Reststoffen. Bild 4 zeigt die Effizienz des HTW-Verfahrens bei der stofflichen Nutzung der Reststoffe.



Grundlage: O<sub>2</sub>-Vergasung

Bild 4: Massenbilanz bei stofflicher Nutzung

Aus einer Tonne Mischkunststoff werden ca. 1.000 kg Synthesegas erzeugt, die wiederum, unter Berücksichtigung der Ausbeute des Methanolprozesses zur Herstellung von 780 kg Reinmethanol führen.

Bild 5 zeigt die Ausbeute bei einer energetischen Nutzung des Rohgases.

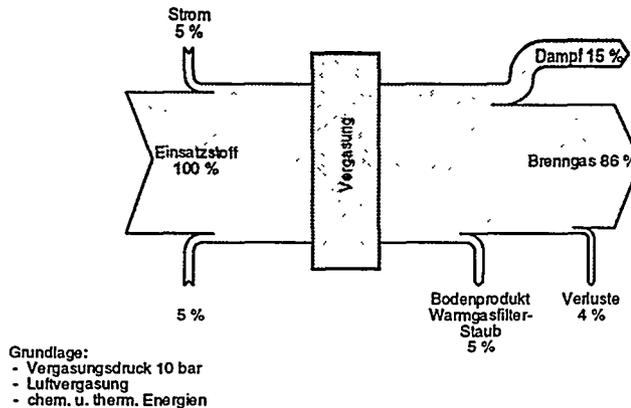


Bild 5: Energiebilanz bei energetischer Nutzung

Die im Mischkunststoff enthaltene chemische Energie wird im Vergasungsprozeß unter Zugabe von Vergasungsmitteln zu 86 % auf das als Brenngas nutzbare Rohgas übertragen. Zusätzlich erzeugt der Prozeß einen Dampfstrom.

Beide Darstellungen zeigen aus Gründen der Vereinfachung nur die direkt an der Umsetzung der Abfälle teilnehmenden Stoffe sowie die Produkte aus der Vergasung und Gasaufbereitung. Externe Stoffströme sind hierbei nicht berücksichtigt.

Neben den durch die Umsetzung im HTW-Verfahren erzeugten Produkten Synthesegas oder Rohgas fallen Bodenprodukt und Warmgasfilterstaub als Reststoffe des Vergasungsprozesses an.

Das Bodenprodukt der HTW-Demoanlage wurde als Regelbrennstoff im Kraftwerk der benachbarten Brikettfabrik problemlos eingesetzt. Der Warmgasfilterstaub diente als Filterhilfsstoff bei der biologischen Abwasserbehandlung des Prozeßkondensates.

Die im Hinblick auf weitergehende Anwendungen des Verfahrens durchgeführten Eluatuntersuchungen des Bodenproduktes aus der Reststoffvergasung zeigen, daß die Anforderungen der Deponieklasse I erfüllt werden. Diese Voraussetzungen sind beim Warmgasfilterstaub nicht gegeben. Verantwortlich hierfür sind insbesondere der hohe Kohlenstoffgehalt des Staubes sowie die am Staub haftenden, aus dem Rohgas entfernten Schadstoffe. Je nach Anwendung des Verfahrens und der zu behandelnden Staubmenge ist im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu bewerten, ob eine thermische Nachbehandlung des Warmgasfilterstaubes zweckmäßig ist oder eine Abgabe zur Sondermülldeponie erfolgen soll.

### Zusammenfassung/Ausblick

Die Ergebnisse der Mitvergasung von DSD-Mischkunststoffen an der HTW-Demonstrationsanlage haben zusammenfassend gezeigt:

- der Abfallstoff läßt sich nach einer Aufbereitung problemlos in den Vergaser eintragen
- es tritt keine Beeinträchtigung des Betriebsverhaltens des Vergasers und der nachgeschalteten Teilanlagen auf
- die Synthesegasqualität verändert sich nicht
- Änderungen am Spurstoffverhalten sind durch entsprechende Auslegung beherrschbar
- der große Wirbelbettinhalt führt zu einer Unempfindlichkeit gegenüber Inhomogenitäten des Reststoffes sowie Fremdeinschlüssen
- die Umsetzung führt zu einer hohen Ausbeute des Abfallstoffes
- für die Reststoffe Bodenprodukt und Warmgasfilterstaub gibt es geklärte Entsorgungswege.

Diese Aussagen gelten im gleichen Sinne auch für die anderen an der HTW-Demonstrationsanlage eingesetzten Abfälle.

(G.J./SR)

Die umfangreichen Erfahrungen mit der Verwertung von Reststoffen ermöglichen auch die Auslegung von Anlagen zur Nutzung reiner Abfallstoffe (Monovergasung). Das HTW-Verfahren kann damit für eine Vielzahl von Anwendungen zur stofflichen und energetischen Nutzung von Abfällen eingesetzt werden. Betriebserfahrungen liegen dabei sowohl für hohe Drücke (Gasturbinenprozeß, Synthese) als auch für abgesenkte Drücke (Gasmotor, Kesselbrenner) vor. Darüber hinaus ist sowohl der Einsatz von Sauerstoff als auch von Luft als Vergasungsmittel betrieblich nachgewiesen.

Bild 6 zeigt abschließend ein vereinfachtes Anlagenkonzept zur energetischen und stofflichen Nutzung von Abfällen.

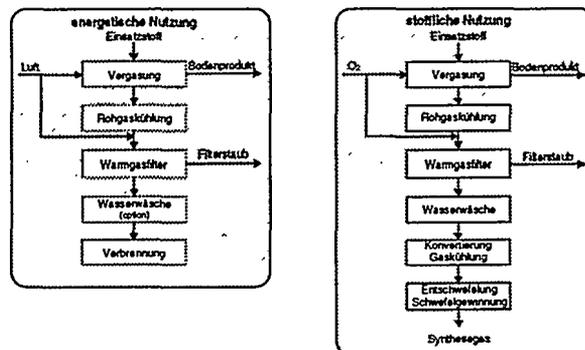


Bild 6: Einsatz des HTW-Verfahrens zur energetischen und stofflichen Nutzung von Abfällen, Anlagenkonzepte

Bei dem Konzept für eine energetische Nutzung erfolgt vor dem Warmgasfilter durch Zufuhr von Sauerstoff eine Umsetzung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes zu Schwefel und  $\text{H}_2\text{O}$ . Dieses sogenannte Direktentschwefelungsverfahren wurde an der HTW-Demonstrationsanlage ebenfalls erprobt. Der elementare Schwefel wird mit dem Staub durch das Warmfilter aus dem Prozeß abgetrennt. Die nachgeschaltete Wasserwäsche entfernt Ammoniak und ggf. Chloride (im Fall eines hohen Chlorgehaltes im Einsatzstoff) aus dem Rohgas. Dieses Konzept der energetischen Nutzung erfüllt alle Anforderungen der 17. BImSchV.

Das Konzept der stofflichen Nutzung entspricht weitgehend dem Prozeßaufbau der HTW-Demoanlage für die Synthesegaserzeugung.

#### Literatur

- [1] Schiffer, Adlhoch, Meyer: Die Wirbelschichtvergasung: Ein Verfahren zur rohstofflichen Verwertung von Restkunststoffen  
VGB Kraftwerkstechnik 75 (1995) Heft 6



\*DE01171624X\*

R. Stahlberg  
Thermoselect Engineering S.r.l., Via dell'Industria, 25, Località Piano Grande  
I-28924 Verbania-Fondotoce

## UNTERBRECHUNGSLOSES HOCHTEMPERATURRECYCLING - ABFALLVEREDLUNG DURCH THERMOSELECT

### Zusammenfassung

Weniger als fünf Gewichtsprozent der durchschnittlichen "pro-Kopf"-Verbrauchsmengen von Produkten und Gebrauchsgütern macht heute die Menge der Restabfälle aus. Die Mehrzahl der gebrauchten Produkte wird in gut entwickelten Volkswirtschaften in die Wirtschaftskreisläufe zurückgeführt. Abfallmengen von etwa 1 kg pro Person und Tag sind dennoch so erheblich, daß die Abfallentsorgung von allgemeinem Interesse ist. Unausgereifte oder prinzipiell ungünstige Entsorgungsverfahren haben die Akzeptanz bisheriger Abfallbeseitigungsverfahren mehrfach stark erschüttert, da die Öffentlichkeit die verbleibenden ökologischen Belastungen nicht länger tolerieren wollte. Mit kostenaufwendigen Nachrüstungen können konventionelle Müllverbrennungsanlagen zwar die gesetzlich vorgeschriebenen Abgasgrenzwerte der 17. BImSchV einhalten, doch sind die verbleibenden etwa 30% Aschen sowie rund 5% Filterstäube und sonstige Rauchgasreinigungsrückstände für die Nachwelt unzumutbar. Nur durch teure Nachbehandlung dieser instabilen Reststoffe könnten die bestehenden Umweltbelastungen gemindert werden. Das Thermoselect-Verfahren gewinnt aus Restabfall – Haus- und Gewerbemüll, Industrie- und Sondermüll – in einem geschlossenen unterbrechungslosen Recyclingprozeß Energie sowie ausschließlich wiederverwertbare Produkte, die natürliche Rohstoffe ersetzen. Die bei anderen Verfahren notwendige Reststoffdeponie sowie diesbezügliche ökologische Belastungen entfallen.

Die unabhängig von allen Bemühungen um eine weitere Müllvermeidung dennoch zu erwartenden Müllmengen und die wachsenden Anteile komplex zusammengesetzter Fraktionen im Abfall sind durch die bisherigen Wege der Müllbehandlung weder ökologisch vertretbar noch wirtschaftlich zu beseitigen:

- Die Abfallvermeidung ist begrenzt, da am erreichten Wohlstand festgehalten wird und derzeit noch schwach industrialisierte Regionen durch ihre Weiterentwicklung künftig mehr Müll hinterlassen werden.
- Die Produktverantwortung (z.B. realisiert durch Recycling von Glas, Metallen, Papier, Kunststoffmonofraktionen) wird sich nie vollständig durchsetzen lassen infolge der Verbreitung von komplex zusammengesetzten, langlebigen Produkten, die nicht mehr getrennt werden können (z.B. Leiterplatten, elektronische Bauelemente, elektronische Massenprodukte, Verbundwerkstoffe aus dem Apparatebau und der Bauindustrie).
- Die Deponierung von Abfällen wurde bereits durch gesetzliche Vorschriften (Technische Anleitung Siedlungsabfall) zeitlich begrenzt. Die langfristig verbleibenden Umweltrisiken sind nicht abschätzbar. Auch Untertagedeponien werden nur akzeptiert, weil technische Lösungen zur Abfallaufarbeitung fehlen. Die erkennbaren Interessen, über das Jahr 2005 hinaus weiter zu deponieren, sind gegen den technischen Fortschritt gerichtet und setzen sich über gesetzliche Ziele hinweg. Es besteht die Sorge, daß die bestehende gesetzliche Toleranz zu Ausnahmen führt und territorial begrenzt zur Regel werden kann.
- Biologische und biologisch-mechanische Abfallbehandlungen führen immer zu Rückständen mit erheblichem Schadstoffpotential, da eine konsequente Schadstoffvernichtung oder eine definierte Schadstoffselektion nicht erfolgt.

- Die konventionelle Müllverbrennung beherrscht die eigenen Mängel (z.B. Rostdurchfall, Filterstäube, Aschen) sowie die erheblichen NOx-Anteile und die bei der Abhitzenutzung entstehenden neuen toxischen Verbindungen (z.B. Dioxine, Furane u.a.) sowie unvermeidbare Korrosionsprobleme durch hohen technischen Aufwand nur begrenzt. Die erhöhten Kosten und verbleibende ökologische Belastungen setzen der Akzeptanz enge Grenzen. Die Müllverbrennung führt auch durch die zu geringen Temperaturen zwangsläufig zu einem erheblichen Anteil zu deponierender Reststoffe (s.o.).
- Die unausgereiften, getrennt ablaufenden Drehrohr-Pyrolyse-Verfahren mit anschließender Vergasung oder Verbrennung haben sich infolge unvollständiger stofflicher Umsetzungen und der Korrosionsprobleme bisher nicht durchsetzen können.
- Die Entwicklungen zur Integration nachgeschalteter Anlagen zur Einschmelzung der Rückstände aus Müllverbrennungsanlagen sind bisher nicht im industriellen Maßstab erprobt. Der zusätzliche Aufwand (Energieverbrauch, Flächenbedarf) ist beträchtlich. Das erklärt letztendlich weltweite Bemühungen, anfallende Aschen durch Auslagerung (Alterung) oder Waschung aufzubessern (International Ash Working Group). Es wird aber dabei übersehen, daß der unbefriedigende und unvollständige Stoffumsatz bei der Abfallverbrennung dadurch nicht überwunden werden kann.

Die bisher geschaffenen, progressiven Umweltgesetze (z.B. 17. BImSchV, Technische Anleitung Siedlungsabfall, usw.) haben einerseits den Druck auf technische Weiterentwicklungen verschärft und sind jedoch andererseits Kompromisse an den Stand der Technik (z.B. Restkohlenstoffgehalte  $\leq 3\%$  in Feuerungsrückständen, Katalysatoren zur Denoxierung und Dedioxinierung). Da der technische Ausbau o.g. Müllbehandlungen durch zusätzliche, schärfere Umweltgesetze erzwungen wird, sind kompliziertere technische Lösungen und erhöhte Entsorgungskosten eine zwangsläufige Folge. So haben z. B. die erreichten Fortschritte bei den Abgasreinigungstechniken bereits zu einer erheblichen Kostenexplosion geführt. Diese Tendenzen sind mit der Entwicklung neuer Verfahren (z.B. THERMOSELECT) aufgehalten worden. Um die geplanten hohen Investitionskosten zu begrenzen bzw. auch zu senken, haben die Befürworter der konventionellen Verfahren sich deshalb auf eine Abwertung bisheriger Umweltziele verständigt. Die alleinige Erfüllung gesetzlich geregelter Grenzwerte und nicht eine deutliche Unterschreitung derselben sowie die Beibehaltung von aufwendig nachzubehandelnden Aschen werden vordergründig vertreten. Diese zeitlich begrenzten Erscheinungen werden durch die zügige Realisierung neuer Verfahren des Hochtemperaturrecyclings von Abfällen zur Gewinnung vollständig verwertbarer Stoffe und Energie und Prozeßunterbrechung mit kostengünstigen Verfahren überwunden.

#### **THERMOSELECT - der neue Weg, Restmüll umweltgerecht zu behandeln**

THERMOSELECT hat nach gründlicher Analyse der Ursachen und Wirkungen bisheriger Müllbehandlungen erkannt, daß nur durch konsequente Vermeidung der Nachteile bisheriger Verfahren der Abfallbehandlung – also nur mit einem neuen Konzept – eine vollständige Umwandlung aller Müllinhaltsstoffe in industriell nutzbare Produkte erfolgen kann [1, 2, 3].

Die wesentlichen Merkmale dabei betreffen:

- ausreichend hohe Temperaturen und Reaktionszeiten (Verweil- oder Aufenthaltszeiten) bis zum Erreichen stabiler gasförmiger und schmelzflüssiger Gleichgewichtszustände;
- Einsatz von Sauerstoff (kein Stickstoffballast!) an Stelle von Luft zur schnellen Erreichung erforderlicher hoher Temperaturen, Vermeidung der Bildung von Stickoxid und drastischen Reduzierung entstehender Gasvolumenströme (Gasreinigung in kompakteren Aggregaten!);
- Überführung der stabilen Hochtemperaturzustände gebildeter Gase und Schmelzen durch Schockkühlung in den Raumtemperaturbereich, so daß die kleinstmöglichen anorganischen gasförmigen Hauptbestandteile (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf) ohne Neubildung größerer organischer Moleküle vollständig erhalten bleiben und die erstarrten Mineralstoffe und Metalle mit einem Becherwerk außerhalb des thermischen Systems auf einfache Weise ausgetragen werden können.

Somit entstehen aus unterschiedlichen Abfallzusammensetzungen und -bestandteilen durch das THERMOSELECT-Hochtemperatur-Recycling ohne Prozeßunterbrechung sofort nutzbare

industrielle Produkte [Bild 1], d.h. bisher bei anderen Verfahren übliche Reststoffdeponierungen bzw. aufwendige Nachbehandlungen entfallen [4, 5].

Das THERMOSELECT-Verfahren beginnt mit der Aufnahme von unbehandelten Abfällen aus einem mit Stickstoff inertisierten Bunker (keine Brandgefahren, vgl. [11]).

Ein automatisierter Kran beschickt eine Abfallpresse diskontinuierlich mit Mengen von etwa 500 kg (6 bis 15 Mg/h). Die Abfallverdichtung zerstört spröde Bestandteile, verteilt Flüssigkeitsreste in Hohlräume und preßt die eingebrachten Luftreste heraus (Entfernung des Stickstoffballastes!). Es wird mit mehreren Hundert Tonnen Preßkraft ein schubsteifes Abfallpaket erzeugt, welches in kleinen Intervallen in einen direkt angeschlossenen, von außen beheizten Entgasungskanal eingepreßt wird (vgl. Bild 2). Die Aufheizung, Trocknung und Verkohlung (Entgasung) ist nach einer Verweilzeit von mindestens einer Stunde so weit fortgeschritten, daß im unterbrechungslos angeschlossenen Hochtemperaturreaktor mit technisch reinem Sauerstoff (ca. 500 kg / Mg Abfall) und hochoverhitztem Wasserdampf alle nachfolgenden Stoffumwandlungen mit hoher Geschwindigkeit ablaufen können. Aus den organischen Müllbestandteilen entstehen bei Verweilzeiten von mindestens 2 Sekunden und Temperaturen oberhalb 1200 °C die kleinstmöglichen anorganischen Moleküle, als Hauptbestandteile H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und Wasserdampf. Durch Einschmelzen aller anorganischen Müllinhaltsstoffe (z.B. Metalle, Legierungen, Verbundwerkstoffe, Füllstoffe, usw) entstehen bei Temperaturen oberhalb 2000 °C und in einem unmittelbar gekoppelten Homogenisierungsreaktor (ca. 1600 °C) zwei stabile Hochtemperaturphasen:

- Mineralstoffe mit den typischen Bestandteilen mineralstoffbildender Oxide insbesondere von Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, P u.a.
- Metalle mit typischen Legierungsbildnern Fe, Cu, Ni, Cr, P u.a.

Die Qualität der erzeugten Produkte ist gut reproduzierbar, da im Müll bei ausreichend großem Mengendurchsatz > 500 kg/h und dem in der thermischen Behandlung befindlichen Anteil von ca. 15 Mg/Linie infolge der hohen Temperaturen aus den anorganischen Bestandteilen erdkrustennahe Zusammensetzungen entstehen müssen. Das ist plausibel, weil letztlich alle Produkte aus Rohstoffen (z.B. Eisen aus Eisenerzen, Aluminium aus Bauxit, Chlor aus Steinsalz, Kunststoffe aus Kohle, Erdgas oder Erdöl usw) durch chemische Stoffwandlungsprozesse erzeugt werden.

Sobald Monofractionen nach endlicher Nutzung nicht mehr einfach recycelt werden können (z.B. Mischglasbruch, kunststoffummantelte Kabelreste, kurzfasriges Papier, Elektronikschrott u.a.), dann bleibt nur noch die Möglichkeit der unterbrechungslosen Vergasung und Einschmelzung, um neue Produkte zu erzeugen. Mit Bild 3 wird am Beispiel der 225.000 Mg/a-Anlage Karlsruhe die Ausbeute wiederverwertbarer Produkte dargestellt. Es ist damit belegt, daß Deponien der Vergangenheit angehören können. Zum besseren Verständnis des gesamten, unterbrechungslos ablaufenden Verfahrens wird auf Bild 4 verwiesen.

#### Vergleich der Qualität von festen Reststoffen thermischer Verfahren

Die Vergleiche zwischen den Elementgehalten in Müllverbrennungsschlacken, der Erdkruste und in den glasartigen Mineralstoffen aus dem THERMOSELECT-Verfahren [2,3,4,5] zeigt nachfolgende Übersicht [Tabelle 1], wobei von Reimann zusammengestellte Daten [6] herangezogen wurden. Es ist sofort erkennbar, daß die Direkteinschmelzung anorganischer Müllbestandteile zu Produktqualitäten führt, die mit Naturstoffen gut vergleichbar sind. Die analytischen Daten sind bei homogenen Schmelzprodukten verläßlich.

Die Probenahme ist bei heterogenen Müllverbrennungsschlacken demgegenüber sehr problematisch.

Insbesondere sind extreme Unterschiede der Teilchengrößen, der Geometrie von Müllbestandteilen, der Phasen und der zeitlichen Instabilität von Aschen und Schlacken zu beachten [10,12]. Die nachgewiesenen Heterogenitäten sind die Ursache für die fehlende Akzeptanz solcher Produkte.

Eine höhere Qualität ist ohne Einschmelzung nie erreichbar, da bei den Verbrennungstemperaturen von 850 bis 900 °C nur flüchtige Verbrennungsprodukte als stabile Komponenten (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Luftüberschuß) oder verflüchtigte Schadstoffe das System verlassen. Alle sonstigen anorganischen Rückstände verbleiben nach teilweiser Oxidation in instabilen, heterogenen Zuständen.

Die Vergleichsdaten der MV-Schlacken vor und nach 1990 [Tabelle 1] belegen, daß mit den konventionellen Methoden ohne Nachschaltung einer separaten Einschmelztechnik keine durchgreifenden Fortschritte bei der Qualitätsverbesserung erreichbar sind.

Um aus dieser Sackgasse herauszukommen, wird seit Jahren versucht, entweder durch energieaufwendige, nachträgliche Schmelzprozesse die Aschen zu stabilisieren oder durch zeitaufwendige Auslagerung die erkannten Probleme zu überwinden.

Nach Reimann [6] ist z.B. für nachträgliche Schmelzprozesse zu beachten:

*"Der Energieaufwand für die externe Schmelze liegt bei 0,8-1,2 MWh/Mg Schlacke, gleichbedeutend ca. 4000 MJ/Mg. Für die Verbrennung 1 Mg Restabfalls werden demgegenüber verfahrenstechnisch bisher ca. 100-150 kWh benötigt. Durch das Schmelzen der Schlacke in einer Größenordnung von 250 kg/Mg Restabfall würde sich der Energiebedarf auf 300-400 kWh/Mg Restabfall erhöhen. Legt man bei der thermischen Restabfallbehandlung eine heute übliche, mittlere Stromerzeugung mit 400-500 kWh/Mg Restabfall zugrunde, verbleiben als Überschuß maximal 100-200 kWh/Mg Restabfall, so daß die Stromabgabe aus der thermischen Restabfallbehandlung stark reduziert wird."*

Kostenschätzungen führen bei externer Einschmelzung zu Werten von 200 DM/Mg Schlacke, d.h. pro Tonne Abfall würden sich Entsorgungskosten um ca. 50 DM erhöhen.

Die Alterung von Aschen und Schlacken ist nach Lindert und Görtz [7] ebenso kritisch bewertet worden:

*"Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, daß die Alterung der MV-Asche so gut wie keinen Einfluß auf die Verteilung der Bindungsformen der Metalle hat. Die Schlackealterung hat lediglich auf die Elution nach DEV S4 einen deutlichen Einfluß in Richtung geringerer Auslaugung. Die gegenwärtig durchgeführte dreimonatige Alterung eignet sich also nur bedingt zur Immobilisierung der Schwermetalle in der MV-Asche."*

*Leitlinie bei einer Verwertungsmaßnahme sollte das Vorsorgeprinzip sein: Vorrang hat das unschädlichste verwendbare Recycling-Material. Verwertung "um jeden Preis" hingegen sollte nicht das Ziel sein, gegebenenfalls müssen problematische Abfälle eben doch einer schadlosen Beseitigung zugeführt werden."*

Gegenüber z.B. Schotter oder Kies wurden für das Eluierungsverhalten der Elemente Cd, Pb, Cr, Cu, Ni und Zn in Müllverbrennungsschlacken um die Faktoren 10 bis 1000 höhere Werte bestimmt [7].

Vergleiche bleiben insgesamt problematisch, da das in der Literatur vorhandene Datenmaterial von konventionellen Anlagen stark verstreut und extrem unvollständig ist (vgl. Tabelle 2).

THERMOSELECT hat durch eine zusammengefaßte Gesamtdarstellung [2] von umfangreichem Datenmaterial zu End- und Zwischenprodukten ermöglicht, technologische Zusammenhänge eindeutig aufzuklären und den Vorteil einer Homogenisierung der anorganischen Bestandteile belegt [Tabelle 2, [4]]. Von besonderer Bedeutung ist es, zu verstehen, daß nur eine Direkteinschmelzung anorganischer Müllbestandteile bei Homogenisierungstemperaturen oberhalb 1600 °C [Bild 2] die Einstellung der Verdampfungs- und Redoxgleichgewichte ermöglicht. Diese werden durch Schnellabschreckung stabilisiert.

Mit Tabelle 3 wird dargestellt, daß auch extrem unterschiedliche Summengehalte in Mineralstoffen infolge stabiler Einbindung der Elemente in den diversen Mineralstoffphasen das Eluierungsverhalten kaum beeinflussen.

Die strukturanalytischen Beweise sind in [5] ausführlich dargestellt worden:

Die Zusammensetzung des Materials verdeutlicht, daß es sich um ein glas- resp. gesteinsähnliches Produkt handelt, im Sinne des schweizerischen Abfalleitbildes. Die relativ geringe Zunahme der Eluatwerte in der 'worst case study' mit feinst gemahlenen Material zeigte an, daß die Spurengehalte effektiv in inerte Form vorlagen und nicht nur optimal eingeschlossen sind. Beim Einsatz dieses Produktes als Baumaterial, Füllstoff usw. und bei einer späteren Entsorgung sind daher nach heutigem Stand des Wissens keine negativen Umweltbeeinträchtigungen zu erwarten.

Als Beweise für die erreichte Stabilisierung der Mineralstoffe dienen neben den reproduzierten Eluierungsparametern vor allem der geringe Restkohlenstoffgehalt < 0,1 Massenprozent und die Freiheit von Dioxin- und Furanderivaten. Bereits im Bachema Gutachten [5] und in weiteren

Bewertungen [z. B. 6] wurde der Nachweis erbracht, daß die gefundenen PCDD/PCDF-Gehalte der Ubiquität dieser Verbindungen entsprechen. D.h. die Ergebnisse mit Toxizitätsäquivalenten von etwa 2 ng TE/kg (ppt) sind vergleichbar mit Gehalten in unbelasteten Böden oder z.B. Rinderfettgewebe.

Die Beurteilung der geringen Kristallinitätsanteile mittels Röntgenkleinwinkelstreuung hat ergeben, daß der basaltähnliche Zustand in den kristallinen Anteilen durch typische Pyroxenstrukturen belegt wird mit erwarteten Magnetit- und Eisenspinellanteilen und Abhängigkeiten vom Oxidationszustand der Eisenionen. Daraus wurde abgeleitet, daß der Kristallinitätsanteil mit dem  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ -Gehalt der Schmelze eng zusammenhängt. Die ermittelten Kristallitlängen lagen bei etwa 10 µm. Aus allen Daten ist verständlich, daß die glasartigen Mineralstoffe bei Anwendung als Zuschlagstoffe in Beton natürliche Gesteine ersetzen. Die unterschiedlichen Eisengehalte (verursacht durch Magnetitbildung) sind die hauptsächliche Ursache dafür, daß die entsprechenden glasartigen Mineralstoffe Dichteunterschiede aufweisen können.

Diese Beispiele belegen im Zusammenhang insbesondere mit den Parametern "El. Leitfähigkeit, Chlorid, Fluorid, Kupfer, PAK" in Tabelle 2 bzw. Glühverlust, C, PCDD/F" den eindeutigen Vorteil der Direkteinschmelzung. Auch aus neueren Daten umfangreicher Untersuchungen an festen Rückständen des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz (LfU) und des Bayerischen Instituts für Abfallforschung GmbH (BIfA) sind die Vorteile der Einschmelzung gegenüber einer Asche- bzw. Schlackenproduktion entnehmbar [Bild 5].

Letztlich zeigt Tabelle 4 die durch das Hochtemperaturrecycling von Abfällen erreichbaren stabilen Elementverteilungen, die eine industrielle Verwertbarkeit aller erzeugten Produkte ermöglichen.

Das glasartige Mineralstoffgranulat ist infolge seiner Stabilität sofort industriell nutzbar [5]:

- in aufgemahlener Form direkt auf der Baustelle analog dem Einsatz von Steinkohlenflugasche als teilweiser Zementersatz bei der Betonherstellung, auch als Füller (> 90 µm) für Asphalt;
- in aufgemahlener Form unter Zusatz von Treibmitteln zur Herstellung von Blähkörpern mit guten Isolationseigenschaften;
- als Strahlmittel zur Metallbearbeitung;
- als Zuschlag für Beton mit teilweiser oder vollständiger Substitution einer Zuschlagfraktion;
- als Frostschuttschicht (Unterbau-Material) für den Straßenbau oder in bituminösen Deckschichten des Straßenbaus;
- Herstellung von Mineralfasern direkt aus der Schmelze.

Eine beispielhafte Siebanalyse (Korngrößenverteilung) wurde [13] entnommen [Bild 6]. Die Hauptmenge des Mineralgranulates entspricht üblichen Sand- und Kiesqualitäten. Die Korngrößenverteilung ist durch den Schockkühlvorgang der Schmelzen mit Wasserstrahlen noch variierbar. Die Rohdichten liegen im Bereich von 2,6 bis 3 g/cm<sup>3</sup>, die Schüttdichten bei etwa 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Die industrielle Nutzung als z.B. Betonzuschlagstoff ist ausführlich untersucht worden und sichert den Rücklauf in die Kreislaufwirtschaft ohne Umweltbelastungen [14,15].

#### Ausblick

Auf Basis der großtechnischen Erfahrung mit einer seit 1992 in Fondotoce (Italien) betriebenen THERMOSELECT-Anlage (Kapazität 100 Mg/d), Restmüll umweltgerecht zu behandeln, wird 1998 der Aufbau einer 225.000 Mg/a-Anlage mit 3 Linien (720 Mg/d) in Karlsruhe (Deutschland) abgeschlossen.

Die Produktbilanz und die genehmigten Emissionswerte sind mit den Bildern 3 und 7 belegt. Bild 8 zeigt die für das Projekt Karlsruhe vorgesehene Energienutzung. Die Endproduktqualitäten und die Energieausbeute verdeutlichen die Unterschiede zu bisherigen konventionellen thermischen Verfahren. Eine erarbeitete Ökobilanz mit einem Vergleich von THERMOSELECT und Rostfeuerung [16] zeigt die deutlich geringe Belastung der Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft durch das neue THERMOSELECT-Verfahren.

Neben hohen Produktqualitäten wird – verglichen mit traditionellen Techniken – ein deutlich verringerter Entsorgungspreis erreicht, wobei gleichzeitig ökologische Belastungen auszuschließen sind.

(05.15R)

### Literatur

- [1] THERMOSELECT-Verfahren zur Ent- und Vergasung von Abfällen, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin 1994, Hrsg. F.J. Schweitzer.
- [2] THERMOSELECT – Der neue Weg, Restmüll umweltgerecht zu behandeln, Verlag Karl Goerner, Karlsruhe 1995, Hrsg. G. Häßler.
- [3] R. Stahlberg, K. O. Paul, in: Zukunftsgestaltung durch Innovation, Thermische Entsorgungsanlagen und ihr Innovationsbedarf, S. 36-115, Economica Verlag GmbH, Essen, 1996, Hrsg. AGR Abfallentsorgungs-Gesellschaft Ruhrgebiet mbH.
- [4] VIK-Bericht 208 "Thermische Verfahren zur energetischen und stofflichen Verwertung und Entsorgung von Abfall", Kapitel 11, THERMOSELECT, S. 83-95, Oktober 1996.
- [5] R. Stahlberg, Müll und Abfall, Beiheft 31, "Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen", Kapitel 3.3., THERMOSELECT, Abfallvergasung und -einschmelzung unter Einsatz von Sauerstoff im geschlossenen System, Erich Schmidt Verlag, Hrsg. D. O. Reimann, 1994
- [6] D. O. Reimann, Müll und Abfall, Beiheft 31, "Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen", 1.4 Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke -- Gesamtübersicht, S. 30-37, 1994.
- [7] M. Lindert, W. Görtz, Vergleich der Verwertbarkeit von Aschen und Schlacken, Müll und Abfall, 29(11), 701-705 (1997).
- [8] A. Christmann, B. Rütten, DBA-Walzenrost-Gleichstromfeuerung zur Optimierung der Schlackequalität, Müll und Abfall, Beiheft 31, S. 44-50 (vgl. [6]).
- [9] F. Rampp, St. Behnke, J. Martin, Qualitätsverbesserungen von Schlacke durch Primärmaßnahmen nach dem System Martin, ebenda S. 51-56.
- [10] J. Schneider, G. Pfrang-Stotz, H. Kössl, Charakterisierung von MV-Schlacken, ebenda, S. 38-43.
- [11] R. Stahlberg, Abfallagerung vor thermischer Behandlung, Abfallwirtschaftsjournal, S. 22-27 (Heft 3, 1996).
- [12] G. Pfrang-Stotz, J. Reichelt, Characterisation and Valuation of Municipal Solid Waste Incineration (MSW) Bottom Ashes, First Int. Symp. on Incineration and Flue Gas Treatment Technologies, 7./8.7.1997, Sheffield.
- [13] BfA-Report, Augsburg/München, 1996.
- [14] Zentrum für Energie- und Umwelttechnik an der TH Wismar e.V., Untersuchung glasartiger Mineralstoffe, November 1995.
- [15] RWTÜV/TÜV Thüringen, Abschlußbericht zur Untersuchung von THERMOSELECT – Glasartige Mineralstoffe als Zuschlagstoff für Beton, April 1994.
- [16] F. Steiger, R. Stahlberg, Ökobilanzen für die thermische Abfallbehandlung – THERMOSELECT und Rosifeuerung, Abfallwirtschaftsjournal 7 (4), Seiten 232-245 (1995).

**Tabelle 1**  
**Elementverteilungen in Mineralstoffen**  
 (Angaben in g/kg bezogen auf Trockensubstanz)

Elemente	MV-Schlacke		Erdkruste	THERMOSELECT
	vor 1990	nach 1990		
Si	168-215	140-320	280	225
Al	80-180	5-95	82	80
Ca	25-100	30-140	41	98
Na	10-60	5-35	24	37
Mg	6-18	4-18	23	17
K	5-20	3-21	21	12
Fe	40-230	20-110	56	66
P	7-14	3-34	1.1	3.1
S	2-4	2-4	0.26	0.44
Cl	2-6	0.3-6.3	0.13	< 1
C	15-40	5-50	0.2	< 0.1
GlDhverlust (%)	1.0-8	0.5-7.9	k.A.	+ 0.5%
Cu	1-4	0.2-7	0.06	0.4-1.5
Cr	1-10	0.1-0.6 (65)	0.1	0.7-3.6
Zn	4-15	0.5-21 (34)	0.07	0.1-0.6
Pb	1-17	0.6-5.2	0.013	< 0.1
Ni	0.1-1.3	0.04-0.76	0.08	< 0.1
Cd	0.01-0.03	0.0001-0.082	0.0002	< 0.0005
Hg	0.0001-0.0007	0.0001-0.02	0.00008	< 0.005
Sn	k.A.	0.2-1.7	0.0015	< 0.1
As	k.A.	0.003-0.022	0.002	< 0.001
F	k.A.	0.02-1.1	0.65	< 0.1
PCCD/F (ng/kg)	k.A.	7.2-25	k.A.	< 0.4

**Tabelle 2**

**Eluierungsparameter in diversen Rückständen thermischer Abfallbehandlungsverfahren**

(DEV S4: Eluierungstest Deutschland CHRL: Eluierungstest Schweiz)

Komponente	Dim.	THERMOSELECT [2]		DBA [8]	MARTIN [9]	TAMARA [10]		Basalt [10]	
		CHRL	DEV S 4	DEV S 4	DEV S 4	CHRL	DEV S 4	CHRL	DEV S 4
pH-Wert		6,0	8,6	11,07	12,2				
El. Leitfähigkeit	mS/m	9	7	956	2830				
CSB	mg/l	< 15	< 15	15	14,5				
Phenolindex	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,023				
Kohlenw.stoffe	mg/l	< 0,01	< 0,01						
EOX	mg/l	< 0,01	< 0,01						
Antimon	mg/l	< 0,01	< 0,01						
Arsen	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,1				
Barium	mg/l	0,06	0,03						
Beryllium	mg/l	< 0,001	< 0,001						
Blei	mg/l	< 0,05	< 0,02	< 0,04	< 0,1	< 0,04	0,2	0,06	0,2
Bor	mg/l	< 0,01	< 0,03						
Cadmium	mg/l	< 0,002	0,001	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Chrom	mg/l	< 0,009	< 0,006						
Chrom (VI)	mg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,05	< 0,0005				
Eisen	mg/l	4,8	1,4						
Kobalt	mg/l	< 0,007	< 0,006						
Kupfer	mg/l	< 0,2	< 0,1	< 0,33	0,24	0,1	0,1	0,08	0,1
Mangan	mg/l	< 0,06	< 0,03						
Nickel	mg/l	< 0,07	< 0,02	< 0,05	< 0,1				
Quecksilber	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,0005				
Selen	mg/l	< 0,01	< 0,01						
Silber	mg/l	< 0,01	< 0,01						
Thallium	mg/l	< 0,01	< 0,01						
Vanadium	mg/l	< 0,01	< 0,01						
Zink	mg/l	< 0,16	< 0,08	< 0,02	< 0,05	0,4	0,2	0,27	0,2
Zinn	mg/l	< 0,02	< 0,02						
Fluorid	mg/l	< 0,1	< 0,03	3,78	0,13				
Ammonium-N	mg/l	< 0,03	< 0,2	< 0,08	0,49				
Chlorid	mg/l	< 1	< 6		341		210		210
Cyanid (ges.)	mg/l	< 0,07	< 0,02						
Cyanid (l. frei.)	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,001	< 0,005				
Nitrat-N	mg/l	< 0,3	< 0,3						
Nitrit-N	mg/l	< 0,3	< 0,3						
Phosphat (P)	mg/l	< 0,1	< 0,1						
Sulfat	mg/l	< 1,8	< 2,7		255		2		
PAK (≙ TVO)	mg/l	< 0,0002	< 0,0002		21				2

**Tabelle 3**  
**Zusammenhang der Konzentration von Kupfer und Chrom mit dem Eluerverhalten**  
**glasartiger Mineralstoffe**

Komponente	Mittelwerte div. Meßzyklen	Grenzwert Deponieklasse 1
Kupfer [mg/kg]	413 <sup>1</sup>	1.580 <sup>2</sup>
DEV S4 [mg/l]	0,071	0,1 ≤ 1
CH RL [mg/l]	0,101	0,23
Chrom [mg/kg]	760	2.517
Cr DEV S4 [mg/ml]	< 0,005	< 0,007
Cr CH RL [mg/ml]	< 0,005	< 0,01
CrIV DEV S4 [mg/ml]	< 0,02	< 0,02 ≤ 0,05
CrIV CH RL [mg/ml]	< 0,02	< 0,02

**Tabelle 4**  
**Elementverteilungen nach dem THERMOSELECT-Hochtemperaturrecycling-Verfahren**

	mineralischer Granulat	metallisches Granulat	Metallfällungs- produkt	Schwefel	Mischsalz
Zink	< 20	<< 1	> 70	<< 1	<< 1
Blei	< 20	<< 1	> 70	<< 1	<< 1
Kupfer	< 60	> 30	<< 10	<< 1	<< 1
Nickel	< 50	> 30	<< 5	<< 1	<< 1
Antimon	> 25	< 2	< 70	<< 1	<< 1
Arsen	< 20	< 5	> 70	<< 1	<< 1
Quecksilber	< 20	<< 1	> 70	<< 1	<< 1
Schwefel	< 20	<< 1	<< 10	> 70	< 10
Chlor	<< 5	--	<< 5	<< 1	> 90
Zinn	< 50	< 10	< 50	<< 1	<< 1

<sup>1</sup> Mittelwerte aller Meßwerte < 500 (Cu) bzw. < 1000 (Cr)

<sup>2</sup> Mittelwerte aller Meßwerte > 500 (Cu) bzw. > 1000 (Cr)

## Ergebnisse der Restabfallbehandlung (nach dem Thermostelect-Verfahren)

**THERMOSELECT**  
Energie- und Rohstoffgewinnung

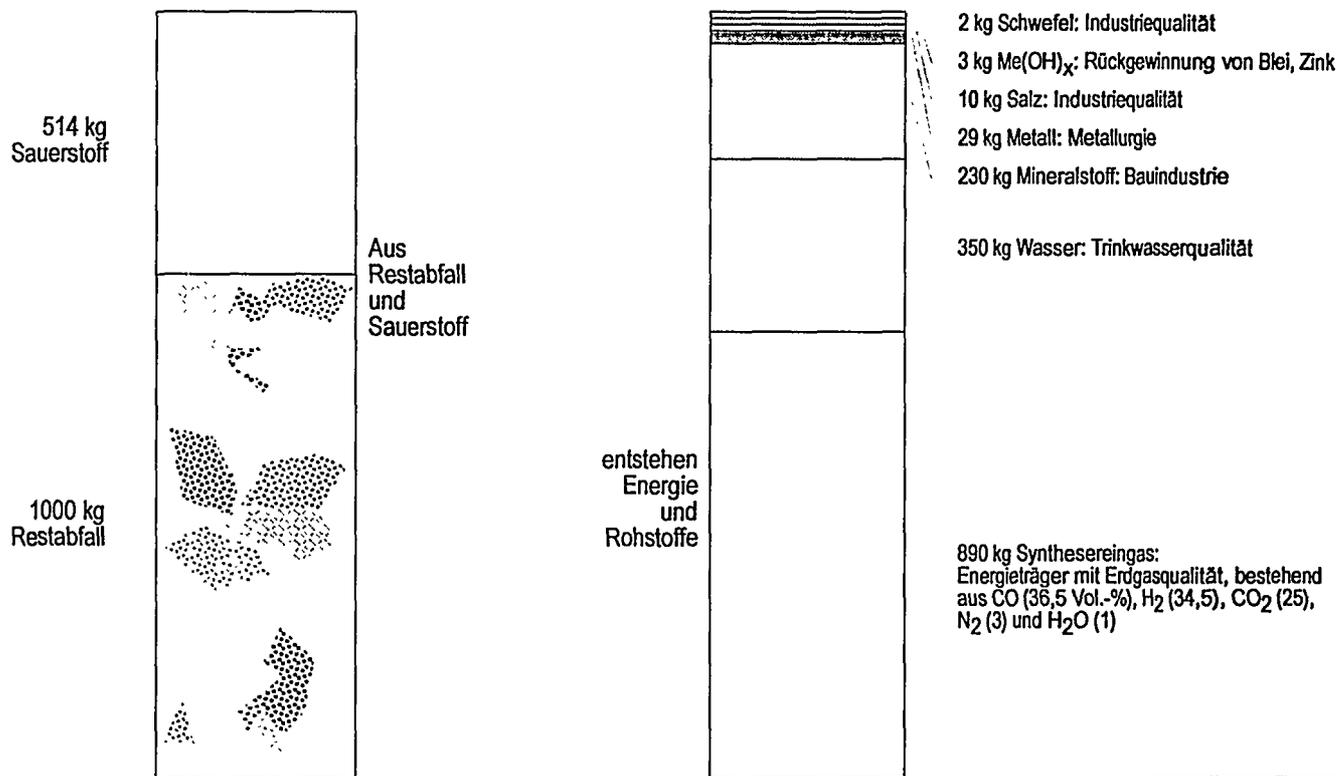


Bild 1: Massenbilanz

# Prozeßverlauf

**THERMOSELECT**  
Energie- und Rohstoffgewinnung

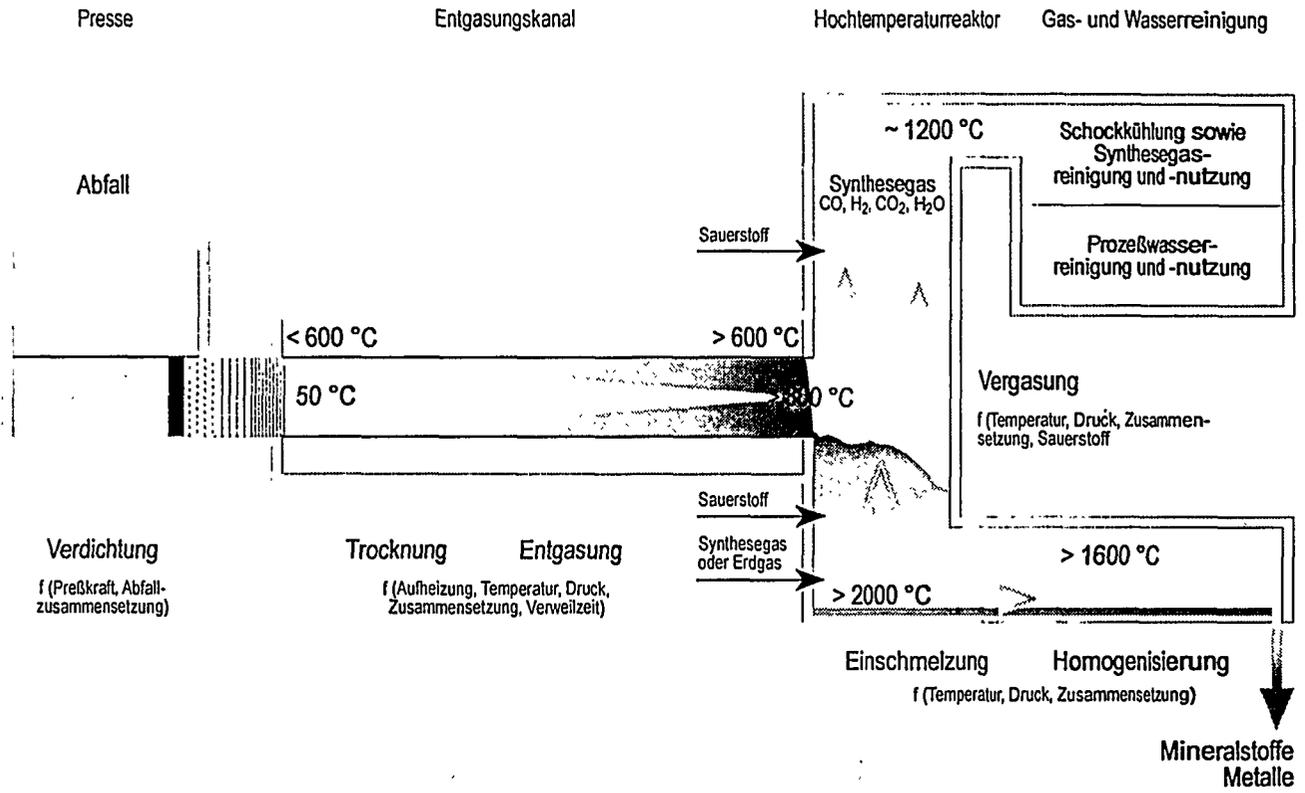


Bild 2: Prozeßverlauf

# Projekt Karlsruhe: Produkte

**THERMOSELEC**  
Energie- und Rohstoffgewinnung

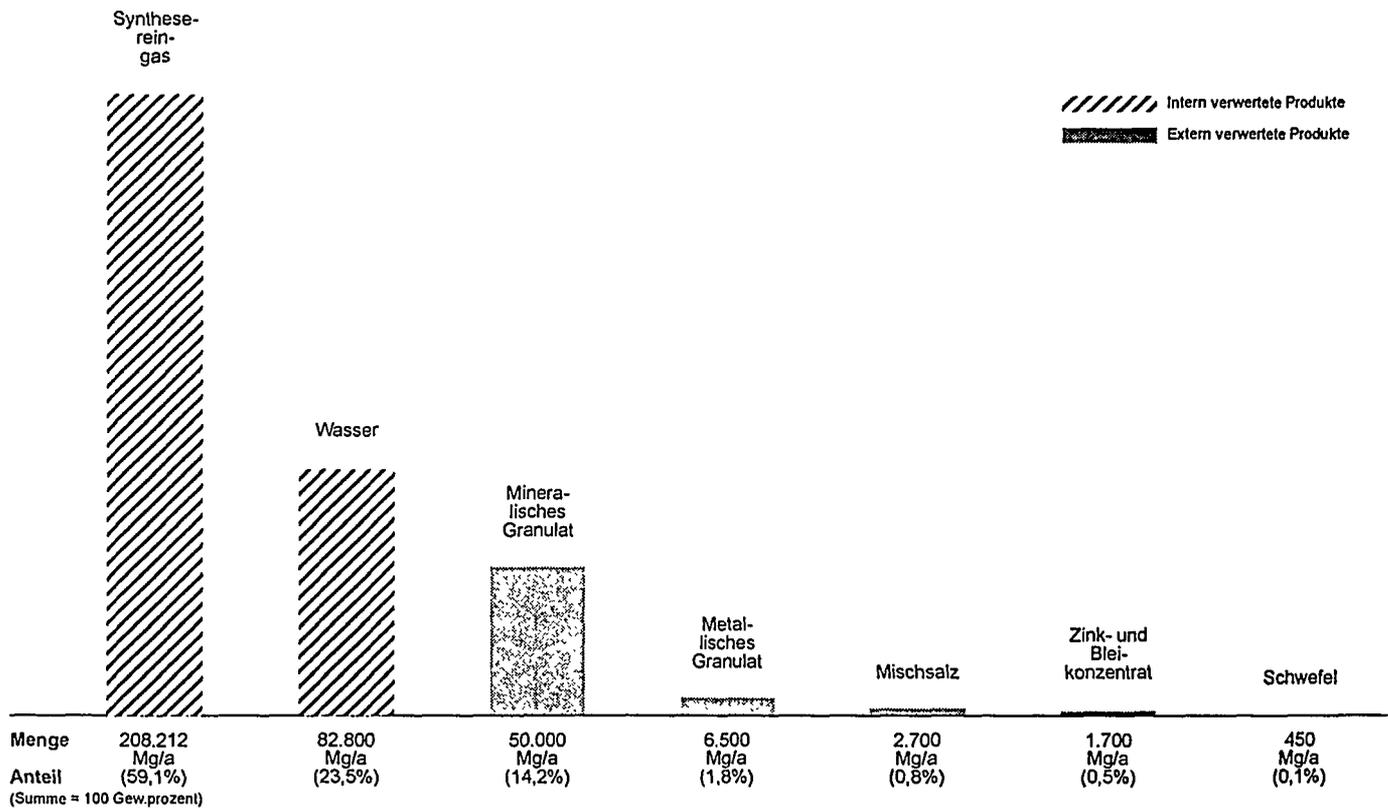


Bild 3: Projekt Karlsruhe – Massenbilanz

# Verfahrensübersicht

**THERMOSELECT**  
Energie- und Rohstoffgewinnung

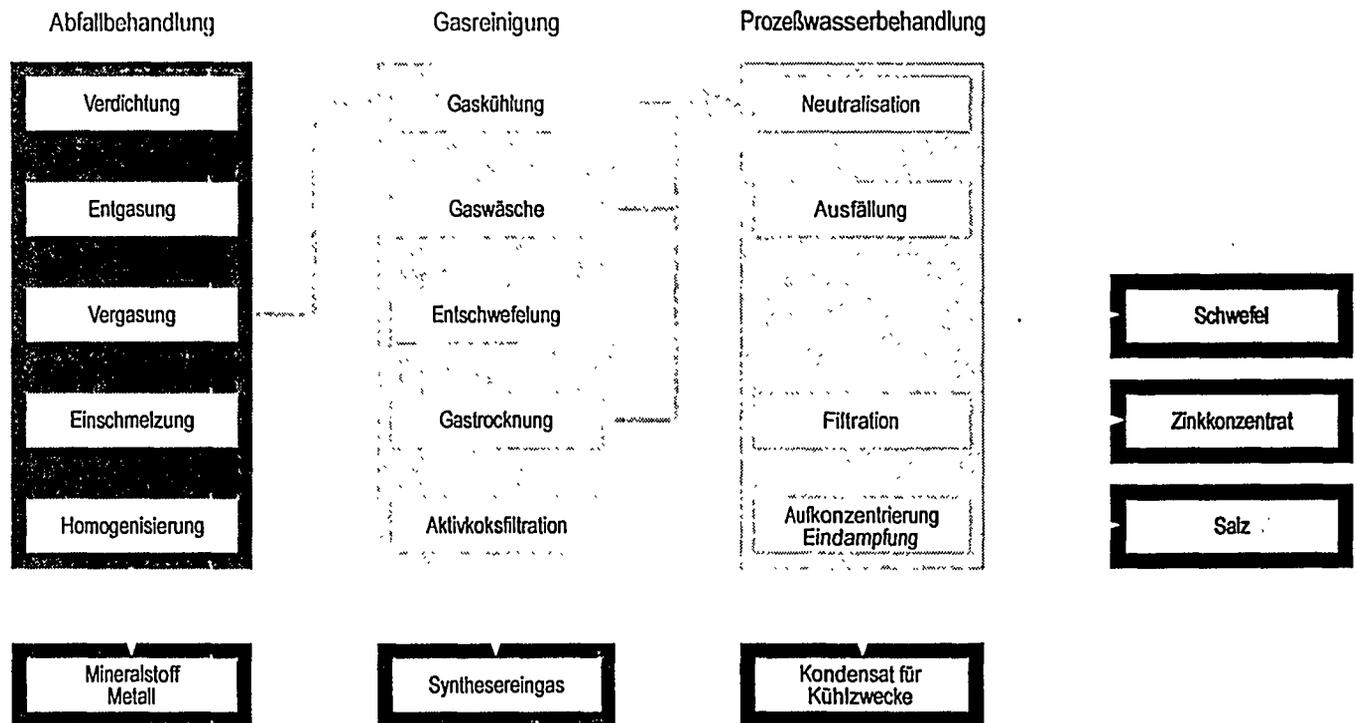
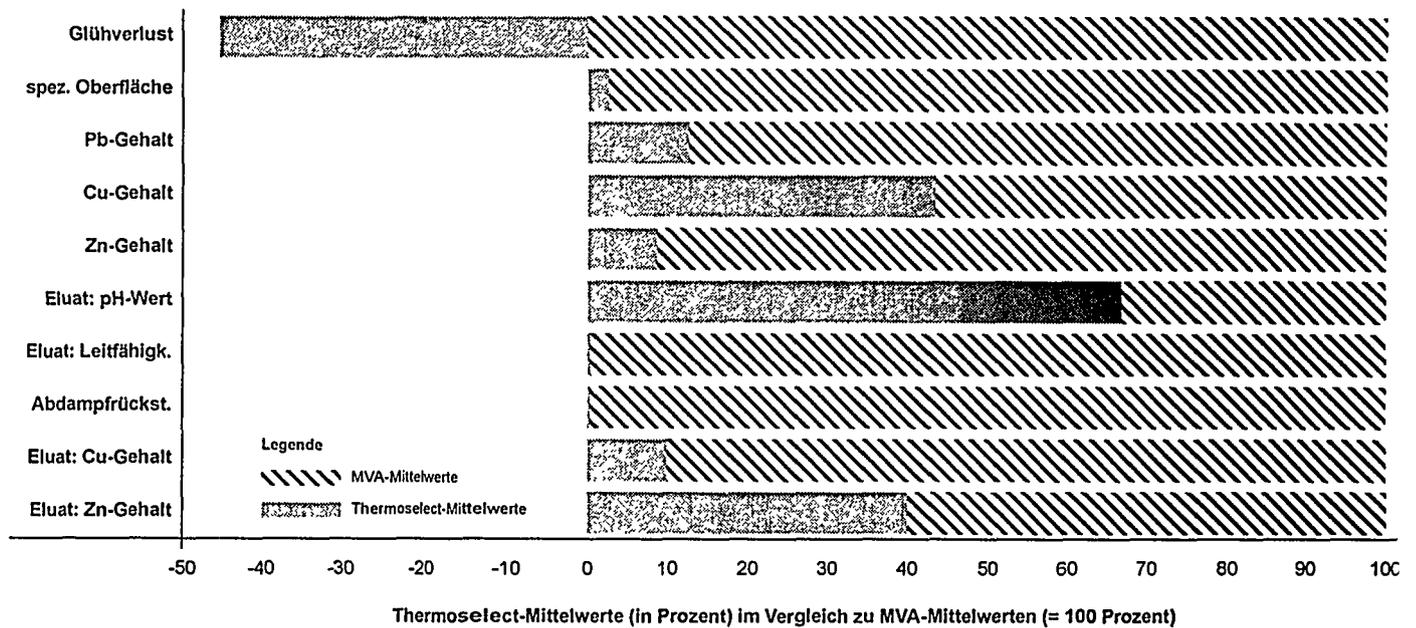


Bild 4: Verfahrensübersicht

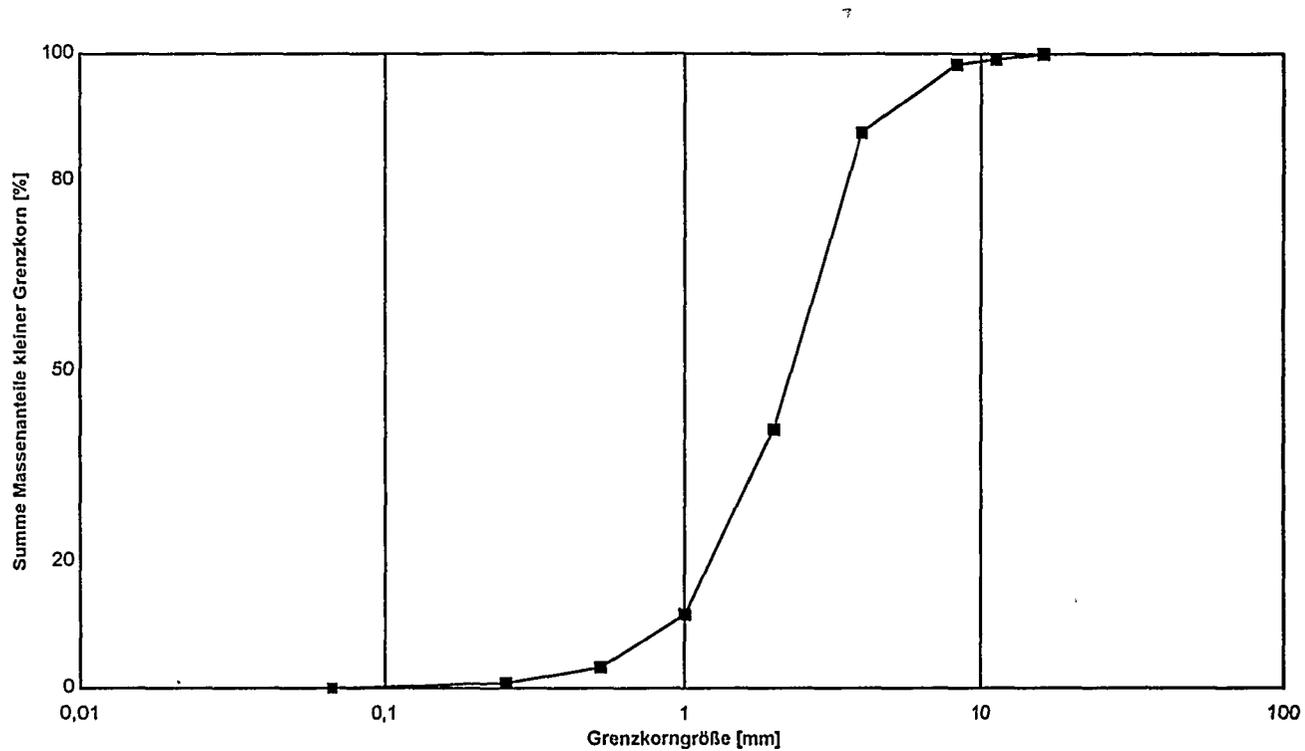
# Qualität des Mineralstoffgranulats (Probenahme: 15. - 19.07.1996)

**THERMOSELECT**  
Energie- und Rohstoffgewinnung



Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LIU) und Bayerisches Institut für Abfallforschung (BIA)

Bild 5: Qualität des Mineralstoffgranulats



Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (LfU) und Bayerisches Institut für Abfallforschung (BIA)

Bild 6: Korngrößenverteilung im Mineralstoffgranulat

# Projekt Karlsruhe: Genehmigungswerte und 17. BImSchV

**THERMOSELEC**  
Energie- und Rohstoffgewinnung

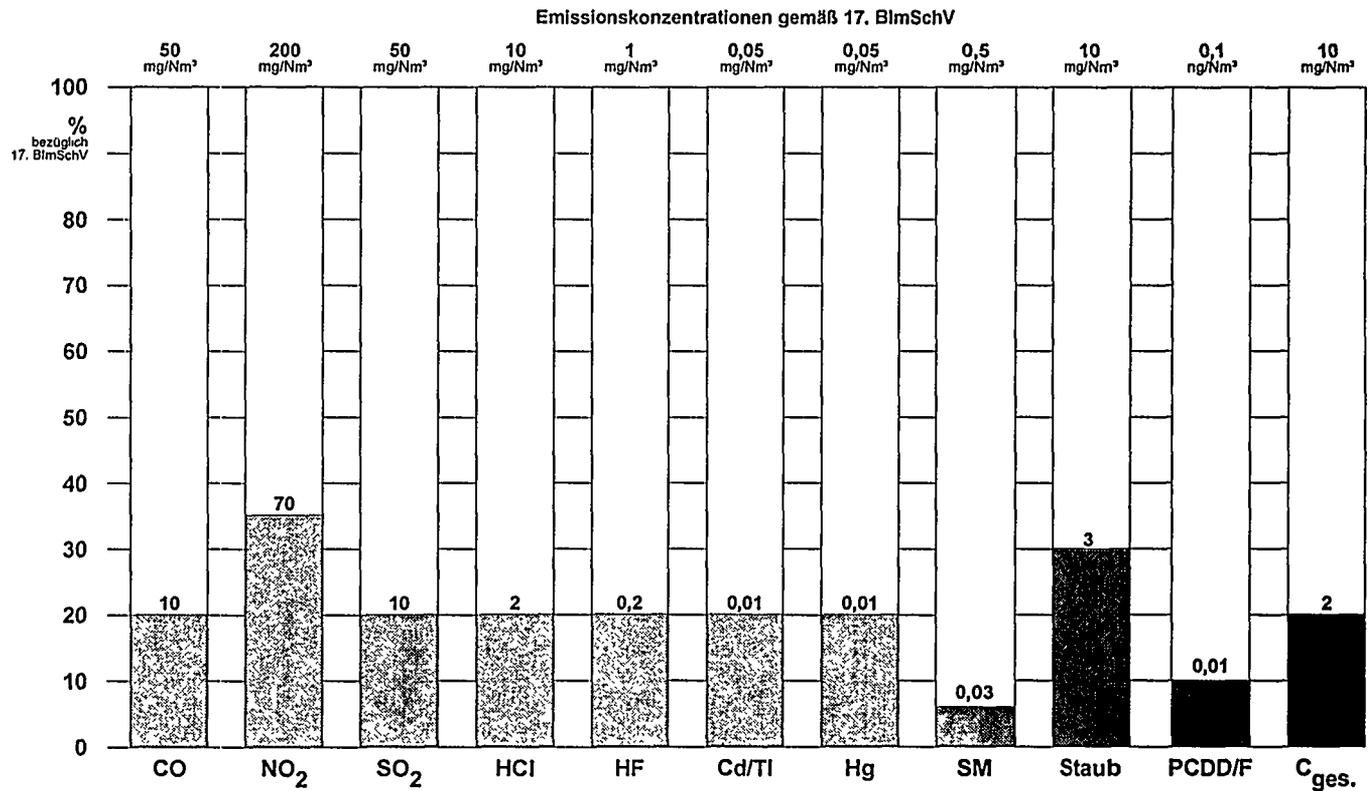


Bild 7: Projekt Karlsruhe – Emissionskonzentrationen

# Projekt Karlsruhe: Konzept der Synthesegasnutzung

THERMOSELEC<sup>1</sup>  
Energie- und Rohstoffgewinnung

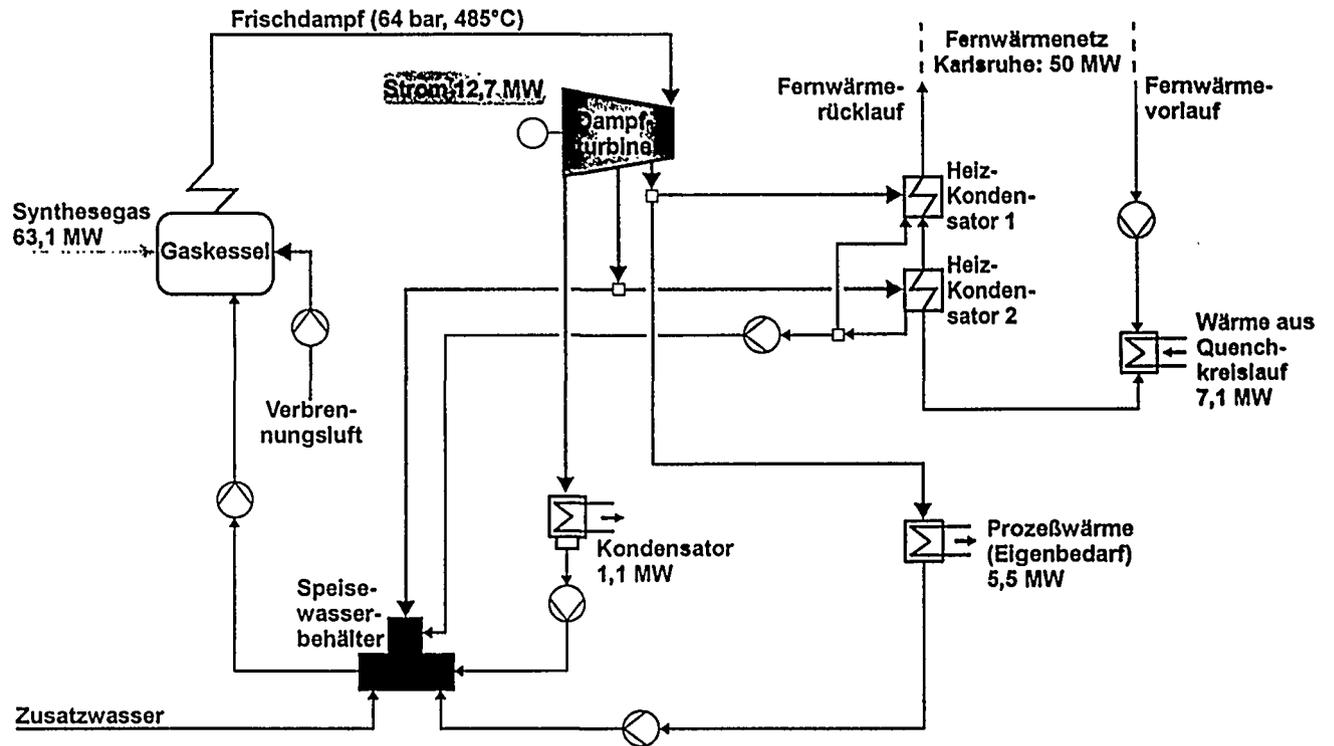


Bild 8 Projekt Karlsruhe – Konzept der Synthesegasnutzung mit Gaskessel/Dampfturbine



J. Klein, Ch. Lütge, M. Deutsch,<sup>1)</sup> R. Wischnewski, A. Mittelstädt<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup> Krupp Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, D-44141 Dortmund  
<sup>2)</sup> Rheinbraun AG, Stüttgenweg 2, D-50935 Köln



## VERGASUNG VON RESTMÜLL NACH DEM PRECON<sup>®</sup>-VERFAHREN AUF BASIS DER HOCHTEMPERATUR-WINKLER VERGASUNG (HTW)

### Einleitung

Die aktuell niedrigen Deponiepreise und der daraus entstehende Müllmangel für die vergleichsweise teure thermische Behandlung erwecken in der Öffentlichkeit den falschen Eindruck von Überkapazitäten bei der thermischen Behandlung von Abfällen. Entsprechend dem Kreislaufwirtschaftsgesetz und der TA Siedlungsabfall kommt jedoch der energetischen Verwertung in Zukunft eine besondere Bedeutung zu, da sie der stofflichen Verwertung quasi gleichgesetzt wird. Bei konsequenter Umsetzung der Bestimmungen der TA Siedlungsabfall entsteht ein Bedarf von ca. 30 Neuanlagen in Deutschland.

Die derzeitige Lage ist aufgrund der Marktsituation von einer Kostendiskussion geprägt, wobei gleichzeitig die einzusetzende Technik immer mehr in den Hintergrund tritt. Die in den Nachbarländern längst realisierten Bestrebungen, die geforderten gesetzlichen Auflagen mit möglichst einfacher und bezahlbarer Technik zu realisieren, dürften auch in Deutschland zu einem Umdenken führen. Der hohe Aufwand für die Abgasreinigung bei den Verbrennungsverfahren führte in der Vergangenheit auch zu der Entwicklung einer Vielzahl neuer Vergasungsverfahren. Diese Vergasungsverfahren bieten die Möglichkeit der Kopplung mit anderen Prozessen der Energieerzeugung bzw. der chemischen Synthese.

### Neue innovative thermische Behandlungsverfahren

#### Anforderungen an moderne thermische Abfallbehandlungsverfahren

Wichtige Marktanforderungen an moderne Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung sind neben der Entsorgungssicherheit und der optimalen Nutzung des Energieinhaltes die sichere Zerstörung von organischen Schadstoffen sowie die Minimierung von Emissionen und deponierungspflichtigen Reststoffen. Daraus lassen sich die nachfolgenden Forderungen an eine moderne thermische Abfallbehandlung ableiten:

- Vermeidung einer nicht selektiven, thermischen Behandlung  
Heizwertarme Stoffe, die auch ohne weitere Behandlung wiederverwertbar sind, werden abgetrennt und einer direkten Verwertung zugeführt (z. B. Eisen- und Nichteisenmetalle). Dadurch wird der zu behandelnde Reststoff homogenisiert und der Heizwert steigt an.
- Reduzierende Atmosphäre  
Bei Vergasungsverfahren entsteht ein vielseitig nutzbares Produktgas, wobei gegenüber der Verbrennung wesentlich kleinere Gasströme entstehen. Im

Gegensatz zu der oxidierenden Atmosphäre im Rauchgas von Verbrennungsanlagen wird durch die reduzierende Produktgasatmosphäre die Neubildung von Dioxinen und Furanen auf dem Weg der De-Novo-Synthese sicher vermieden.

- **Kosteneffiziente Verfahren**

Steigende Kosten und Defizite bei Staat und Kommunen in Europa führen dazu, daß die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens immer mehr in den Vordergrund gerückt wird.

**Kriterien für die Wahl des geeigneten Vergasungsprozesses**

Wesentliches Kriterium für eine kosteneffiziente und zugleich umweltfreundliche Behandlung von Abfällen ist die Wahl eines auf die Eigenschaften des Abfalls abgestimmten Temperaturbereiches für die thermische Behandlung.

Abbildung 1 zeigt die wichtigsten Aspekte für die Auswahl des geeigneten Temperaturbereiches, die nachfolgend kurz diskutiert werden.

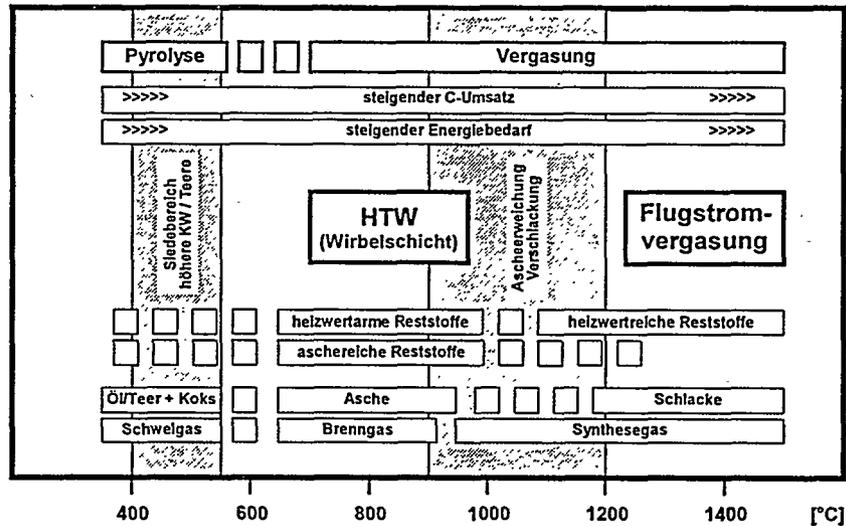


Abbildung 1: Kriterien für die Wahl des geeigneten Vergasungsprozesses

**Merkmale der Vergasungsverfahren**

- **Temperatur**

Mit steigender Temperatur, d.h. mit steigendem Energieniveau steigt auch der Umsatz der eingetragenen Reststoffe zu den Produkten. Gleichzeitig muß jedoch mehr Energie zur Erwärmung der eingetragenen Reststoffe und zum Ausgleich von Wärmeverlusten aufgewendet werden, d.h. der Eigenbedarf an Energie für die Prozeßführung nimmt zu.

- **Vergasungsgut**

Mit zunehmender Temperatur wird ein immer größerer Anteil des Heizwertes der Abfälle für die Prozeßführung genutzt. Bei heizwertarmen Abfällen mit hohen Inertanteilen, z.B. Restmüll, Klärschlamm oder Shredderleichtfraktion, wird für eine Prozeßführung mit gleichzeitiger Verschlackung vielfach der gesamte Energieinhalt der Abfälle benötigt.

- **Zwischenprodukte / Produkte**

Bei Temperaturen unterhalb ca. 550 °C entstehen drei Zwischenprodukte:

➤ Ein Koks, bestehend aus den Inertstoffen des Einsatzmaterials und nicht umgesetztem Kohlenstoff.

➤ Ein Öl/Teer Gemisch bestehend aus hoch siedenden Kohlenwasserstoffen.

➤ Ein Schwelgas mit hohen Anteilen an Methan und leicht siedenden Kohlenwasserstoffen.

Koks und Öl/Teer müssen in jedem Fall weiter behandelt werden. Das Schwelgas kann als Brenngas, vorzugsweise zur Wärmeerzeugung genutzt werden.

Oberhalb des Siedebereiches für höhere Kohlenwasserstoffe entstehen nur noch eine Gas- und eine Feststoffphase. Aufgrund seiner Qualität kann das Gas jetzt auch als Brenngas in Motoren und Turbinen eingesetzt werden und ermöglicht so eine sehr hohe Energieausbeute.

Ebenso sinkt mit zunehmender Temperatur der Kohlenstoffgehalt in der Asche. Bereits unterhalb des Ascheerweichungspunktes erreichen die Aschen in der Regel Qualitäten, die auch künftig eine Entsorgung auf Deponien der TA Siedlungsabfall erlauben.

Je nach Konzept werden die Inertstoffe innerhalb des Prozesses aufgeschmolzen und in eine eluatbeständige Schlacke umgewandelt.

### **Versuche zur Einsatzfähigkeit des HTW-Verfahrens für die Abfallbehandlung**

An der HTW-Technikumsanlage (PDU) der RWTH Aachen wurden im Frühjahr vergangenen Jahres erste Versuche zur Vergasung von Abfallstoffen, wie Restmüll und Autoschredderleichtfraktion (ASR), durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche bewiesen die Eignung des HTW-Verfahrens für diesen Einsatzzweck.

Die Vergasung im Temperaturbereich von ca. 800 - 1000°C gewährleistet eine hohe Qualität der Rückstände (Abbildung 3) sowie geringe Konzentrationen an Teeren im Gas bei gleichzeitig optimaler Nutzung der mit dem Abfall eingetragenen Energie. Dieser Temperaturbereich ist daher optimal für heizwertarme Abfallstoffe geeignet.

Um die Eignung der HTW-Vergasung für die Behandlung von Abfällen in einer kommerziellen Anlage zu demonstrieren wurden an der HTW-Demonstrationsanlage der Rheinbraun AG in Berrenrath Co-Vergasungsversuche mit aufbereitetem Hausmüll und Trockenbraunkohle durchgeführt. Das Projekt wird von der Europäischen Kommission im Rahmen des EU-Vorhabens "THERMIE" - mit einer Förderung von 40% der Gesamtaufwendungen - unterstützt. Partner in diesem Projekt sind die Firmen Krupp Uhde GmbH, Dortmund und Rheinbraun AG, Köln sowie die Intecsa Uhde Industrial S. A., Madrid.

- Ziele des Vorhabens
  1. Darstellung zur großtechnischen Einsetzbarkeit und Zuverlässigkeit des HTW-Verfahrens zur effizienten Verwertung von Restmüll und Braunkohle
  2. Verifizierung der Ergebnisse aus Simulation und Technikumsanlage
  3. Effiziente und kostengünstige Verwertung der Einsatzstoffe und Erschließung neuer europäischer und internationaler Marktsegmente
- Vorgehensweise
  4. Co-Vergasung von über 1000 t aufbereitetem Restmüll (unterschiedlicher Herkunft) in der HTW-Demoanlage in Berrenrath während des regulären Produktionsprozesses.

Die Versuche in Berrenrath wurden während der normalen Produktion von Synthesegas für eine nachgeschaltete Methanol-Anlage durchgeführt. Die Co-Vergasungsrate von Hausmüll wurde in drei Versuchskampagnen von 25% auf 50% gesteigert. Es ist zu bemerken, daß die Co-Vergasungsrate von 50% keine technische, sondern eine genehmigungsrechtliche Grenze darstellt.

#### Ergebnisse der Demonstrationsversuche

Insgesamt wurden in den drei Versuchskampagnen planmäßig 1050 t aufbereiteter Abfall problemlos vergast. Der Vergaserbetrieb verlief über alle Versuchskampagnen planmäßig und zur vollen Zufriedenheit aller Partner.

Die Konzentrationen der untersuchten Schwermetalle im Gas hinter dem Warmgasfilter lägen meist im Bereich der Nachweisgrenze. Die Cl<sup>-</sup> - Gehalte lagen mit 3 - 20 mg/m<sup>3</sup>(i.N.) ebenso erwartet niedrig wie die Dioxin/Furan - Konzentrationen mit deutlich unter 0,1 ng/m<sup>3</sup>(i.N.) TE nach NATO.

Die Abbildungen 4 und 5 zeigen Ergebnisse der Onlineanalyse für die Hauptbestandteile bzw. für einige Spurstoffe im Rohgas. Im linken Teil ist die Analyse für eine Monovergasung von Trockenbraunkohle dargestellt, rechts die Analyse während der dritten Versuchskampagne der Co-Vergasung (50% Hausmüllanteil).

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Abweichungen der Rohgaszusammensetzung für die Hauptbestandteile des Gases unauffällig sind. In der Online-Analytik zeigte sich lediglich ein erwarteter Anstieg des H<sub>2</sub>S Gehaltes. Erste überschlägige Auswertungen der Gas- und Feststoffanalysen bezüglich der Schwermetall- und Spurstoffverteilung ergeben ebenfalls keine signifikanten Abweichungen von Erfahrungswerten beim Einsatz anderer Abfallstoffe, wie z.B. DSD-Mischkunststoff.

Die abschließende Auswertung und Interpretation des in den drei Versuchskampagnen erhaltenen Datenmaterials ist in Vorbereitung.

#### Das PreCon<sup>®</sup> - Gesamtkonzept

Das Krupp Uhde PreCon<sup>®</sup>-Verfahren nutzt das Hochtemperatur-Winkler-Verfahren (HTW) der Rheinbraun AG<sup>1</sup> zur energetischen Verwertung von Restabfällen. Seit den 70er Jahren wurde das Verfahren von Rheinbraun in enger Zusammenarbeit mit Krupp Uhde

<sup>1</sup> Vortrag „Merkmale und Vorzüge des HTW-Verfahrens zur effizienten energetischen und stofflichen Nutzung von Abfällen“

kontinuierlich weiterentwickelt. Das ursprünglich für den Einsatzstoff Braunkohle entwickelte Verfahren kann nun auch zur Vergasung von Biomassen, Restabfällen und Autoshredder-Leichtfraktion sowie zur Co-Vergasung von DSD-Rückständen und Klärschlamm eingesetzt werden. Das PreCon<sup>®</sup>-Verfahren basiert auf einem modularen Aufbau (Abbildung 2) und verknüpft hierbei großtechnisch erprobte Komponenten aus der mechanischen Aufbereitungstechnik und der Vergasungstechnologie.

Die Module 01, 02 und 03 stellen mit Vorbehandlung, HTW-Vergasung und Gasreinigung die Grundmodule dar. Besteht die Möglichkeit, das vorgereinigte niederkalorische Produktgas an einen externen Verbraucher abzugeben, kann das Modul 4 (Gasnutzung) entfallen. Dabei kann es je nach den projektspezifischen Einbindungsmöglichkeiten stofflich oder energetisch verwertet werden.

Falls eine Verglasung der Bodenasche und der Filterstäube gewünscht wird, um die Deponierung zu vermeiden und einen Wertstoff zu erzeugen, kann optional das Modul 5 (Aschenachbehandlung) als weitere Behandlungsstufe nachgeschaltet werden.

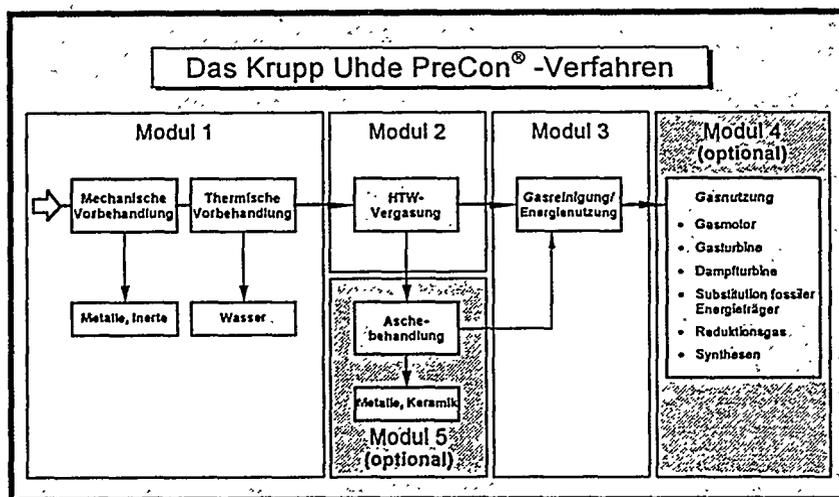


Abbildung 2: Modularer Aufbau des PreCon<sup>®</sup>-Verfahrens

#### Modul 1: Vorbehandlung

Die Zusammensetzungen erprobter und „neuer“ Einsatzstoffe für das HTW-Verfahren wurden im vorangegangenen Vortrag<sup>1</sup> näher erläutert.

Eine Besonderheit von Restmüll und Shredderteichtfraktion ist die Inhomogenität. Beide Einsatzstoffe weisen Schwankungen in der Zusammensetzung und den chemisch-physikalischen Eigenschaften (Ascheanteil, Feuchteanteil, Brennwert, etc.) auf, die durch eine Vorbehandlung vergleichmäßig werden müssen. Eine solche Vorbehandlung gewährleistet zum einen eine kontinuierliche Vergaserleistung im Betrieb und zum anderen

wird auf diese Weise „Mass Burn“, also die nicht selektive thermische Behandlung, vermieden.

Der Restmüll wird in einer mechanischen Vorbehandlung zunächst zerkleinert und sortiert. Direkt wiederverwertbare Fraktionen wie Eisen- und Nichteisenmetalle werden, wie auch inerte Störstoffe, abgetrennt. Der mechanisch aufbereitete Restmüll wird in einem nächsten Schritt (Thermische Vorbehandlung) auf einen Restfeuchtegehalt von etwa 10 Gew.% getrocknet.

#### **Modul 2: HTW-Vergasung**

Der Feststoffeintrag in den unter Druck betriebenen HTW-Vergaser erfolgt über ein Schleusensystem. Die Vergasung kann - abhängig von den Qualitätsanforderungen für das Produktgas - wahlweise mit Luft oder technischem Sauerstoff erfolgen. Die organischen Verbindungen der eingetragenen Reststoffe werden in der HTW-Vergasung in ein  $H_2$ - und CO-haltiges Produktgas umgesetzt. Während sich im Bereich der Wirbelschicht ein einheitliches Temperaturniveau einstellt, sind in der Nachvergasungszone durch gezielte partielle Oxidation deutlich höhere Temperaturen erreichbar. Diese Temperaturstufung ermöglicht in Kombination mit einer großen Verweilzeit eine effektive Zerstörung stabiler organischer Verbindungen und führt zu einem teerarmen Rohgas.

Die nicht gangfähigen Bestandteile verbleiben in der Wirbelschicht und werden von dort als Bodenprodukt über gekühlte Austragsschnecken und ein Schleusensystem ausgetragen.

#### **Modul 3: Gasreinigung und Energienutzung**

Das aus dem Vergaser austretende Rohgas wird zunächst indirekt gekühlt und in einem nachfolgenden Filter vom mitgeführten Flugstaub getrennt.

Je nach Rahmenbedingungen kann die Abwärme aus der Gaskühlung zur Dampferzeugung genutzt oder als Prozeß- oder Fernwärme eingesetzt werden. Der Flugstaub einer HTW-Vergasung enthält prozeßbedingt Kohlenstoff mit Eigenschaften ähnlich einem Aktivkoks. Er ist daher in der Lage, Schadstoffe zu adsorbieren, welche dann mit ihm abgeschieden werden. Je nach Zusammensetzung der Reststoffe werden mit dieser „in situ“ Adsorption bereits in einer Reinigungsstufe die Anforderungen an das Produktgas erfüllt. Bei einer Verbrennung des Gases werden die Anforderungen gemäß 17. BImSchV erfüllt und eine zusätzliche Rauchgasreinigungsstufe kann dann entfallen.

#### **Besondere Vorteile des PreCon<sup>®</sup>-Verfahrens**

- **Modularer Aufbau**  
Durch den beschriebenen modularen Aufbau läßt sich damit ein Anlagenkonzept den jeweiligen Standortbedingungen ideal anpassen und ermöglicht somit auch die Einbindung in eine bestehende Infrastruktur (Kraftwerk, Produktionsbetrieb etc.), wobei beachtliche Kosteneinsparungen entstehen.
- **Vermeidung einer nicht selektiven Restmüllbehandlung**  
Durch die Trocknung und mechanische Aufbereitung werden der größte Teil des Wassers sowie mineralische Störstoffe abgetrennt. Der thermisch zu behandelnde Massenstrom wird dadurch bei Restmüll um etwa 30 % reduziert. Das auf niedrigem

Temperaturniveau ausgeschleuste Wasser reduziert die Größe der nachgeschalteten Vergasung deutlich und erhöht die Effizienz des Verfahrens.

- **Optimierung der Auslastung**  
Durch die Vorbehandlung (Zerkleinerung, Homogenisierung) entsteht ein lagerstabiler Restabfall. Hierdurch ist bei entsprechender logistischer Planung eine optimale Auslastung der nachgeschalteten thermischen Behandlungsanlage, bei gleichzeitiger Erhöhung der Entsorgungssicherheit, gewährleistet. Jahreszeitliche Schwankungen in der Anlieferung können hierdurch ausgeglichen werden.
- **Teillastverhalten / Lastwechselverhalten**  
Günstiges Teillastverhalten und Lastwechselverhalten (ca. 3 bis 4 % / Minute). Das große Wirbelbettvolumen ist relativ unempfindlich gegenüber Schwankungen im Eintrag.
- **Reduzierende Atmosphäre**  
Durch die reduzierende Atmosphäre im Vergaser wird die Bildung von Dioxinen und Furanen sicher vermieden. Dioxine und Furane entstehen auch bei einer anschließenden Verbrennung nicht, da dioxinfördernden Bestandteile (z.B. Halogene, Staub) vorher aus dem Produktgas entfernt werden.
- **Temperaturstufung**  
Durch die gestufte Temperaturführung in der Wirbelschicht bilden sich im Produktgas nur sehr geringe Gehalte an Teeren. Wie die Betriebserfahrung von über 60.000 h in der Anlage in Berrenrath zeigt, wird hierdurch Plugging im nachgeschalteten Rohgaskühler weitestgehend vermieden, so daß die geforderten Verfügbarkeiten sicher erreicht werden.
- **Kleine Gasvolumina**  
Im Vergleich zur Verbrennung sind die effektiven Gasströme aufgrund des geringeren spezifischen Luftbedarfs der Vergasung und der Überdruckfahrweise wesentlich kleiner (Faktor 4 - 5). Auch bei einer nachfolgenden Verbrennung des Produktgases ist das Rauchgasvolumen aufgrund des niedrigen Wasseranteils und der geringeren Luftüberschußzahl geringer.  
Dies erlaubt eine kompaktere Ausführung der Gasbehandlungsanlagen und wirkt sich somit günstig auf die Investitionskosten aus.

## Ausblick

Das HTW-Verfahren präsentiert sich als eine bewährte, großtechnisch erprobte Technologie für eine geänderte Applikation. Die Umsetzung der in den Versuchen im Technikum und an der Demonstrationsanlage gewonnenen positiven Ergebnisse führt zu einer abgesicherten Auslegungsgrundlage für das PreCon<sup>®</sup>-Verfahren. Die Wirtschaftlichkeit und Wettbewerbsfähigkeit des Verfahrens läßt sich schon heute darstellen. Die Lizenzierung an einen asiatischen Partner wird Anfang 1999 zur Inbetriebnahme einer ersten Pilotanlage in Japan führen.

(08.152)

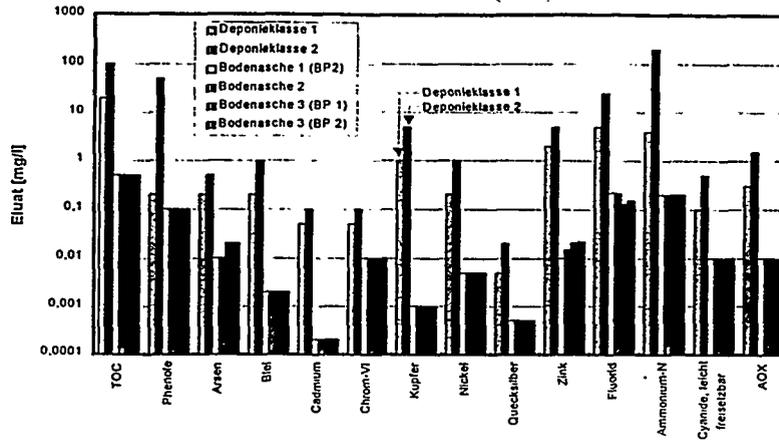


Abbildung 3: Eluatergebnisse der Bodenäsche

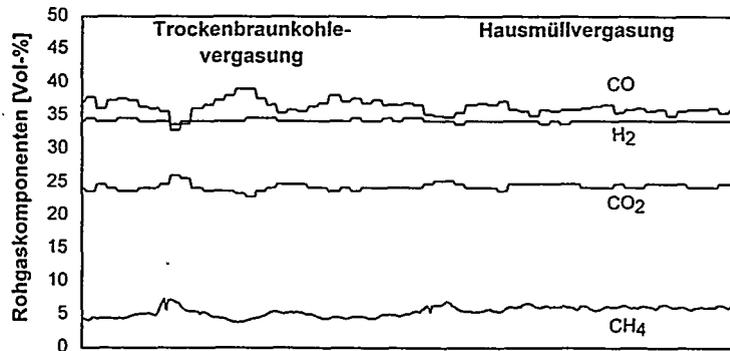


Abbildung 4: Ergebnisse der Onlineanalyse - Produktgas Hauptkomponenten

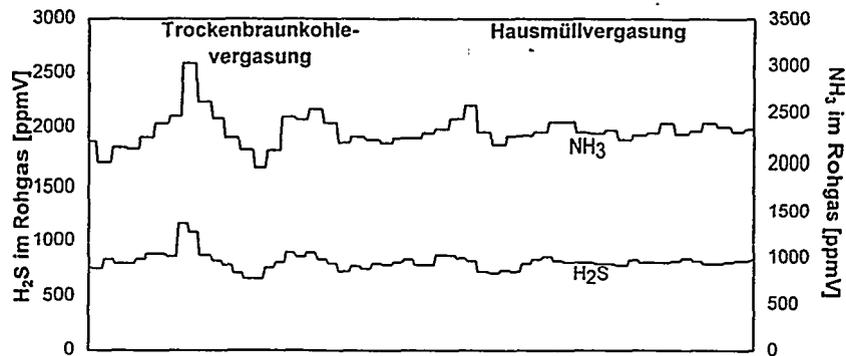


Abbildung 5: Ergebnisse der Onlineanalyse - Produktgas Spurstoffe



\*DE011716268\*

M. Ising, D. Hölder, C. Backhaus, W. Althaus  
Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT,  
Osterfelder Str. 3, D-46047 Oberhausen

## VERGASUNG VON BIOMASSE IN DER ZIRKULIERENDEN WIRBELSCHICHT

### 1. Einleitung

Zur energetischen Nutzung von Biomasse stehen eine Vielzahl von Umwandlungstechnologien zur Verfügung. Für feste Brennstoffe erlangen derzeit neben den gängigen Verbrennungstechniken die Vergasungsverfahren mehr und mehr an Bedeutung, da in der jüngeren Vergangenheit immer wieder Holzheizwerke und -heizkraftwerke an wirtschaftlichen Hürden gescheitert sind. Zur gekoppelten Erzeugung von Strom und Wärme bietet die Vergasungstechnologie den grundsätzlichen Vorteil, daß das produzierte Gas direkt über Verbrennungskraftmaschinen, z. B. in Blockheizkraftwerken, zur Verstromung genutzt werden kann. Die niedrigeren Wirkungsgrade von Dampfturbinenprozessen, besonders bei kleinen Leistungen, werden so umgangen. Aber auch für die reine Wärmeerzeugung sind Biomassevergaser von hohem Interesse, da sie in Kombination mit einem Gasbrenner eine sehr saubere Verbrennung des schwierigen Brennstoffs Biomasse erlauben.

Obwohl die Holzvergasungstechnologie z. T. auf sehr alte Entwicklungen zurückgeht und in den 30er und 40er Jahren eine breite Anwendung hatte, sind die meisten Vergaser noch mit Problemen behaftet, so daß die Technologie am Markt kaum verfügbar ist. Besonders die Erzeugung eines ausreichend teerfreien Gases bereitet große Probleme. Der Einsatz eines Gaswäschers zur Teerentfernung stellt meist keine befriedigende Lösung dar, da das Teerproblem dadurch auf das Abwasser verlagert wird und die Zusatzinvestitionen und die Reststoffentsorgung die Anlagen unwirtschaftlich machen.

### 2. Verfahrenskonzepte zur thermischen Biomassenutzung

Am Fraunhofer UMSICHT werden seit 1993 auch innovative Konzepte zur thermischen Biomasseverwertung erarbeitet. Seit 1996 wird eine 0,5 MW-Versuchsanlage mit Wirbelschicht-Vergasung betrieben. Aus Holz und anderen biogenen Festbrennstoffen wird ein Brenngas für die kombinierte Strom- und Wärmeerzeugung in einem Gasmotor erzeugt. Mit Fördermitteln des Bundeslandwirtschaftsministers (FKZ 94 NR 140-F) soll das Projekt zur Entwicklung wettbewerbsfähiger Techno-

logien beitragen. Für die kombinierte Strom- und Wärmeerzeugung ist dabei besonders der Leistungsbereich von ca. 5 - 30 MW Feuerungswärmeleistung interessant /1/.

Die heute verfügbaren Technologien führen oft zu Anlagen, die spezifisch teuer und mit technischen Problemen behaftet sind, die systembedingt nur schwer gelöst werden können. Bei Rostfeuerungsanlagen läßt sich das Emissionsverhalten vergleichsweise schlecht beeinflussen; Eingriffsmöglichkeiten bestehen im Feuerraum durch komplizierte Luftstufung (Ober- und Unterwindzonen, Rezigas etc.). Oftmals sind die Grenzwerte für NO<sub>x</sub> und CO trotzdem kaum einzuhalten. Bewegte Teile wie Rost und Entaschungseinrichtungen sind starkem Verschleiß unterworfen und müssen z. T. gekühlt werden. Da derartige Anlagen nicht standardisiert sind, sondern für den Einzelfall ausgelegt werden müssen, entfällt ein wesentlicher Teil der Kosten auf die Auslegung des Feuerraumes und der Heizflächen. Bei kleinen und mittleren Anlagengrößen lohnt sich der hohe Aufwand oft nicht und die Anlagen sind unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten schlecht darstellbar. Die Technologie der Brennstoffvergasung bietet hier vielversprechende Perspektiven /2/.

## 2.1 Wärmeerzeugung mit ZWS-Vergasung

Für die Biomassevergasung ist in dem oben genannten Leistungsbereich ein Vergaser nach dem Prinzip der atmosphärischen zirkulierenden Wirbelschicht besser geeignet, als ein Festbettvergaser oder andere Bauarten. Ein Biomasseheizwerk auf Basis der autothermen ZWS-Vergasung ist in der Abbildung 1 dargestellt.

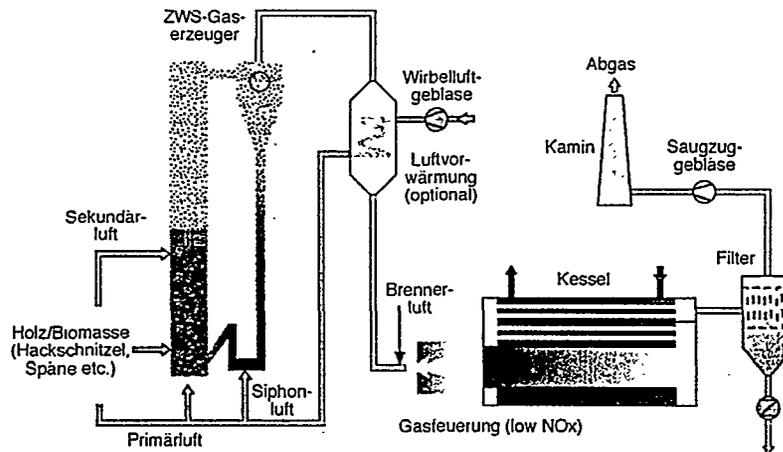


Abb. 1: Prinzipschema einer ZWS-Vergasung mit gasgefeuerten Großwasserraumkessel

Der ZWS-Vergaser zeichnet sich durch einfachen und damit preiswerten anlagentechnischen Aufbau ohne Heizflächen und bewegte Teile im Vergasungsraum aus. Die Reaktionsbedingungen in der ZWS sorgen für einen sehr guten Wärme- und Stoffaustausch. Das Schwachgas aus der Vergasung wird auf Temperaturen  $\geq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, so daß keine Kondensationsgefahr besteht, und gelangt in einen Gasbrenner mit nachgeschaltetem Kessel. Die Qualitätsanforderungen an das Gas hinsichtlich kondensierbarer Bestandteile sind hierbei wesentlich geringer als beim Einsatz in Verbrennungskraftmaschinen. Es kann ein breites Brennstoffband bezüglich Körnung und Feuchte eingesetzt werden.

Ein entscheidender technischer Vorteil des Konzeptes liegt in der räumlichen Trennung der Feststoffreaktionen von der Wärmeerzeugung. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, auf vielfältige konventionelle Brenner- und Kesseltechnik für gasförmige Brennstoffe zurückgreifen zu können. Zudem sind Gasfeuerungen naturgemäß besser regelbar als Festbrennstofffeuerungen und hinsichtlich  $\text{NO}_x$ - und  $\text{CO}$ -Emissionen deutlich besser beeinflussbar. Der geringere Luftüberschuß bei Gasfeuerungen und die damit verbundenen geringeren Abgaswärmeverluste lassen einen höheren Wirkungsgrad zu. Im Vergleich mit Rostfeuerungsanlagen stellt sich das Konzept daher auch unter betriebswirtschaftlichen Aspekten sehr attraktiv dar.

Die bislang aus dem Betrieb der Versuchsanlage gewonnenen umfangreichen Erfahrungen mit der ZWS-Vergasung zeigen, daß das Verfahren kommerziell eingesetzt werden kann. Ein Demonstrationsprojekt ist angestrebt.

## 2.2 Kraft-Wärme-Kopplung mit ZWS-Vergasung

Die Möglichkeit elektrischen Strom zu erzeugen, bedeutet in jedem Fall eine höhere Wertschöpfung als die reine Wärmeerzeugung. Die Vergasungstechnologie bietet hier den grundsätzlichen Vorteil, das produzierte Gas direkt zum Antrieb von Verbrennungskraftmaschinen, z. B. in Blockheizkraftwerken, nutzen zu können. Die niedrigeren Wirkungsgrade (im KWK-Betrieb) von Dampfturbinenprozessen, besonders im unteren Leistungsbereich, werden so umgangen.

Das UMSICHT-Konzept für die gekoppelte Strom- und Wärmeerzeugung aus Biomasse/Holz basiert auf der luftgeblasenen Vergasung des Brennstoffs in der atmosphärischen ZWS und anschließender Nutzung des Gases in einem Blockheizkraftwerk mit Gasmotor. Abbildung 2 zeigt ein Prinzipschema des Konzeptes, das in dieser Form bislang noch nicht realisiert wurde /3/.

Das Rohgas wird für die motorische Nutzung von der Vergasungstemperatur (ca.  $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) auf unter  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Die dabei abgeführte Wärme wird teilweise zur Luftvorwärmung verwendet, außerdem kann noch Nutzwärme auf hohem Temperaturniveau ausgekoppelt werden. Bei entsprechendem Einsatzbrennstoff (ohne Kontaminationen, d. h. Brennstoffe für Anlagen gem. 4. BImSchV, Anh. 1.2) sieht das Konzept für die Gasreinigung eine reine Entstaubung vor. Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Gaswäsche das Gesamtverfahren unwirtschaftlich macht. Das so gereinigte Gas wird einem BHKW zugeleitet, wo es in einem Gasmotor verbrannt wird. Bei der Motorkühlung und beim Abgas bestehen weitere Möglichkeiten zur Nutzwärmeauskopplung.

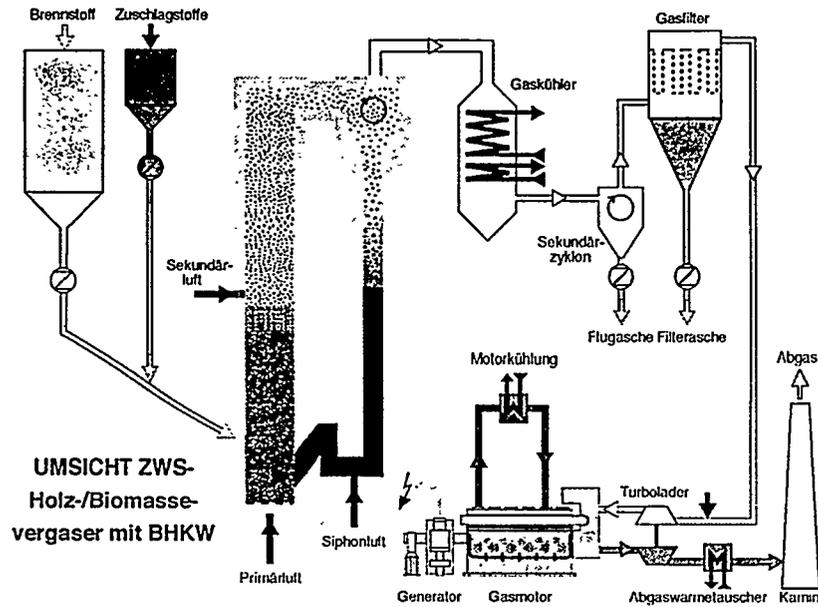


Abb. 2: Prinzipschema einer ZWS-Vergasung mit Blockheizkraftwerk

Im genannten Leistungsbereich sind in Verbindung mit einem Schwachgas-BHKW elektrische Wirkungsgrade von 25 - 28 % für die Gesamtanlage zu erwarten. Diese Werte liegen deutlich über dem mit konventioneller Feuerung und Dampfturbinenprozeß erreichbaren Wirkungsgrad bei KWK-Betrieb.

### 3. Experimentelle Untersuchungen an einer ZWS-Technikumsanlage

Auf dem Institutsgelände wurde 1995 eine ZWS-Versuchsanlage zur Biomassevergasung errichtet. Der Aufbau der Anlage entspricht in etwa der schematischen Darstellung in Abbildung 2. Sie ist ausgelegt für einen Durchsatz von 80 - 100 kg<sub>TS</sub>/h Holz, dies entspricht einer Feuerungswärmeleistung von 400 - 500 kW. Das erzeugte Holzgas wird zunächst in einer außerhalb aufgestellten Brennkammer mit Erdgasstützfeuerung verbrannt. Als Gasnutzungseinheit wurde parallel zur Brennkammer ein BHKW mit Gasmotor installiert. Die Anlage ist neben einer Vielzahl von Meßgeräten für Temperatur, Druck und Durchfluß mit einer Online-Analytik für die permanente Kontrolle der Gaszusammensetzung (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(D)</sub>) ausgestattet /4/.

Bislang wurden ausschließlich Vergasungsversuche mit Holzspänen durchgeführt, deren Brennstoffdaten in der Tabelle 1 aufgelistet sind.

Immediat- analyse [Ma.-%]	Wasser (roh)	9,5
	Flüchtige (wf)	77,2
	Asche (wf)	0,7
Elementaranalyse (wf) [Ma.-%]	C	49,2
	H	5,9
	O	44,8
	S + N	0,1
H <sub>u</sub> (wf) [kJ/kg]		16600

Tab. 1: chemische Analyse der Holzspäne

In der Tabelle 2 sind Ergebnisse aus einigen Vergasungsversuchen aufgelistet. Bei den beschriebenen Versuchen wurde die Anlage mit einer Feuerungswärmeleistung bis rund 500 kW betrieben. Der bislang maximal gefahrene Brennstoffdurchsatz betrug 180 kg/h, was einer Feuerungswärmeleistung von ca. 750 kW entspricht.

Versuch	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
Holzdurchsatz [kg/h, roh]	94	95	94	95	111	111	
Luftmenge [Nm <sup>3</sup> /h]	100	110	110	110	125	120	
Luftzahl $\lambda$	0,27	0,31	0,28	0,27	0,26	0,25	
Lufttemperatur	280°C	450°C	220°C	230°C	210°C	310°C	
Vergasungstemp.	890°C	892°C	895°C	920°C	915°C	930°C	
Gasanalyse [Vol.-%]	CO	16,4	15,0	16,7	16,1	17,6	18,2
	CO <sub>2</sub>	12,6	13,6	12,9	12,9	13,2	12,7
	CH <sub>4</sub>	4,1	3,7	4,1	3,9	4,2	4,2
	H <sub>2</sub>	5,7	6,4	6,7	6,4	6,8	7,0
	H <sub>2</sub> O	15,3	16,3	13,5	14,4	10,0	10,0
	N <sub>2</sub>	45,9	45,0	46,1	46,3	48,2	47,9
Heizwert H <sub>u</sub> [kJ/Nm <sup>3</sup> <sub>u</sub> ]	4896	4668	4856	4814	4960	5080	
Feuerungswärme- leistung [kW]	390	370	366	420	490	490	
spez. Gasproduktion	1,9	2,1	2,0	1,9	1,9	1,9	
Kaltgaswirkungsgrad	0,558	0,599	0,584	0,557	0,559	0,586	

Tab. 2: Versuchsergebnisse Holzvergasung

Die aufgeführten Ergebnisse stellen jeweils Mittelwerte über einen Zeitraum von wenigstens einer Stunde dar. Alle Versuche wurden bei ähnlicher Luftzahl durchgeführt. Die mittels Online-Analytik gemessenen Gaskonzentrationen und der sich

daraus ergebende Heizwert entsprechen den Erwartungswerten. Der ermittelte Kohlenstoffumsatzgrad der Vergasung beträgt > 99,4 %.

Die Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Meßwerte über einen Zeitraum von 100 Minuten, in dem ein Lastwechsel um 40 % vorgenommen wurde. Hinsichtlich der motorischen Nutzung des Gases ist von Bedeutung, daß die Gasqualität und der Heizwert praktisch unverändert bleiben.

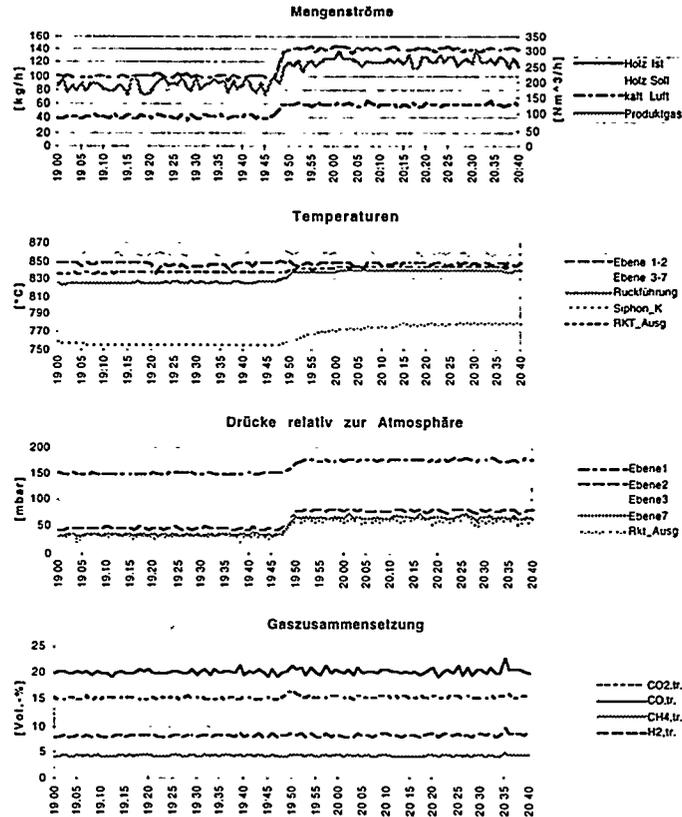


Abb. 3: Zeitlicher Verlauf der Meßwerte während eines Lastwechsels

Parallel zur Online-Analytik besteht die Möglichkeit, einen Teilgasstrom für die Bestimmung der höheren Kohlenwasserstoffe (Teere) abzusaugen. Dabei wird das Gas über beheizte Leitungen in ein System aus gekühlten Waschflaschen mit geeigneten Extraktionsmitteln geführt. Vor der Meßgaspumpe schließlich wird der Durchfluß und die Gasmenge gemessen. Die angewandte Methodik orientiert sich an erfolgreich getesteten Vorrichtungen anderer Autoren. Nach entsprechender

Aufbereitung werden die Proben einer GC-MS-Analyse unterzogen. Die so durchgeführten Analysen weisen für die Gesamtmenge an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (von BTX bis PAK) Beladungen zwischen 700 mg/Nm<sup>3</sup> und 2900 mg/Nm<sup>3</sup> aus. Durch geeignete Maßnahmen soll in weiteren Versuchsreihen der Teergehalt des Gases soweit verringert werden, daß die Motorenverträglichkeit garantiert werden kann. In ersten Vorversuchen konnten an katalytisch wirksamen Oberflächen rund 95 % der Teere gecrackt werden.

## 5. Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

Die Mindestgröße einer Anlage nach dem in Abbildung 2 dargestellten Verfahrenskonzept liegt bei rund 5 MW Feuerungswärmeleistung (FWL). Da die Technologie einen gewissen apparativen Aufwand erfordert, erscheint ihr Einsatz unterhalb dieser Größe wenig sinnvoll. Nach dem Stromspeisungsgesetz liegt die Leistungsobergrenze einer Anlage für Restholz aus der gewerblichen Be- und Verarbeitung bei 5 MW installierter elektrischer Leistung, was bei diesem Verfahren etwa 18 MW FWL entspricht. Der jährliche Brennstoffbedarf (TS) einer solchen Anlage beträgt ca. 25.200 t, entsprechend einem Durchsatz von ca. 3,6 t/h bei 7.000 Betriebsstunden pro Jahr.

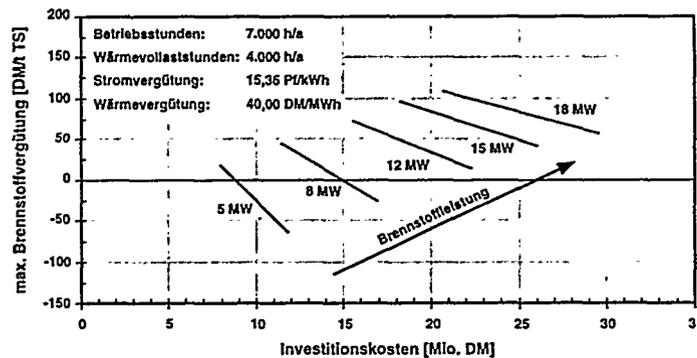


Abb. 4: Wirtschaftlichkeit des Verfahrenskonzeptes

Eine Abschätzung der Investitionskosten eines ZWS-Gaserzeugers mit BHKW zeigt, daß diese für eine 18 MW-Anlage unter 5.000 DM/kW<sub>el</sub> liegen. In diesen Kosten sind die kompletten Anlagenkosten einschließlich Bauleistungen, Brennstofftrocknung und BHKW enthalten. Nicht berücksichtigt sind Grundstücke und größere Einrichtungen für die langfristige Bevorratung von Brennstoff.

Abbildung 4 zeigt die bei ausgeglichenem Betriebsergebnis bezahlbaren Brennstoffpreise, aufgetragen gegen die Investitionskosten bei verschiedenen Anlagengrößen. Zur Berechnung der Kapitalkosten wird von einer Abschreibungszeit von 15 Jahren bei einem Kalkulationszins von 8 % ausgegangen. Die Grafik zeigt eine

Spanne für die jeweils geschätzten Investitionskosten, wobei die von Fraunhofer UMSICHT vertretenen Aufwendungen trotz konservativer Annahmen eher im vorderen Drittel dieser Spannen liegen. Während für die größeren Anlagen die bezahlbaren Preise durchweg bei positiven Werten liegen, ist ersichtlich, daß für Anlagen mit einer Leistung unterhalb von ca. 8 MW FWL entsprechende Erlöse für den angelieferten Brennstoff erzielt werden müssen.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Vergasung von Biomasse in der zirkulierenden Wirbelschicht ist in Kombination mit einem Gasmotor oder einem Gasbrenner eine vielversprechende Option für die energetische Biomassenutzung. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen auf Basis der UMSICHT-Anlage zeigen, daß diese Technologie für die gekoppelte Strom- und Wärmeerzeugung aus Biomasse auch im Leistungsbereich unter 10 MW große Chancen verspricht. Dabei ist die ökonomische Situation einer Anlage im Einzelfall unter Beachtung der energiewirtschaftlichen Randbedingungen zu beurteilen.

Durch den Betrieb einer Demonstrationsanlage in Oberhausen konnte die Funktion des Verfahrens nachgewiesen werden. In weiteren umfangreichen Versuchsreihen werden die Anlage weiter optimiert und verschiedene Konzepte zur Teerminderung untersucht und weiterentwickelt. Angestrebt ist der Nachweis des Dauerbetriebs von ZWS-Vergasung zusammen mit dem Gasmotoren-BHKW.

Zur Unterstützung der Markteinführung der ZWS-Vergasungstechnik strebt Fraunhofer UMSICHT derzeit den Bau einer kommerziellen Pilotanlage basierend auf einem ZWS-Vergaser mit Gasbrenner und Kessel an.

(e-d) 5/2

## Schrifttum

- /1/ Schönberg, I., Hölder, D., Althaus, W.: New Applications for Cogeneration. UTA International 2 (1997), 199-203
- /2/ Brunner, W.: Energetische Verwertung von Holzresten in einem Möbelwerk mit dem Thermo-Prozessor. In: Marutzky, R. (Hrsg.): Moderne Feuerungstechnik zur energetischen Verwertung von Holz und Holzabfällen, 199-220, Springer-VDI-Verlag, 1997
- /3/ Ising, M., Hölder, D., Backhaus, C., Althaus, W. (1998): Holzvergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht. Brennstoff-Wärme-Kraft Bd. 50 (1998), Nr. 1/2, 59-62
- /4/ Ising, M., Hölder, D., Backhaus, C.: Betriebserfahrungen aus der Vergasung von Holz in der zirkulierenden Wirbelschicht. VDI-Berichte Nr. 1314. Wirbelschichtfeuerungen: Erfahrungen und Perspektiven. Berlin, 18./19. Feb. 1997

R. Dürrfeld, R. Abraham  
Krupp Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, D-44141 Dortmund

## **EIN HOLZGASKRAFTWERK MIT MOTORISCHER ENERGIEUMWANDLUNG AUF BASIS DES HOCHTEMPERATUR-WINKLER-VERFAHRENS (HTW)**

### **Abstract**

**„Ein Holzgaskraftwerk mit motorischer Energieumwandlung auf Basis des  
Hochtemperatur Winkler Verfahrens (HTW)“**

**Dr.-Ing. R. Dürrfeld, Dipl.-Ing. R. Abraham  
Krupp Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund**

Unter den Randbedingungen des Stromeinspeisungsgesetzes, des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes sowie den Gegebenheiten des Abfallholzmarktes wird auf Basis der Erfahrungen, die mit Kohle und Torf gefeuerten HTW-Vergasungsanlagen gemacht wurden, ein BHKW-Konzept mit einer Holzvergasung vorgestellt.

Die Betrachtungen werden beispielhaft für einen Standort in Brandenburg angestellt. Dabei spielt insbesondere die vorhandene Infrastruktur am Standort eine wesentliche Rolle.

Es wird das technische Konzept in seinen Teilschritten beschrieben und bewertet. Auf die Besonderheiten der Kopplung der Vergasung mit dem Diesel-/Gas-Motor wird vertieft eingegangen.

Auch die Wirtschaftlichkeitsaspekte werden erörtert.





C. Greil, H. Hirschfelder  
Lurgi Umwelt-GmbH, Lurgiallee 5, D-60296 Frankfurt a.M.

## BRENNGAS AUS BIOMASSE – INNOVATIVE ANLAGENKONZEPTE AUF BASIS DER ZIRKULIERENDEN WIRBELSCHICHTVERGASUNG

### 1 Einführung

Die Gaserzeugung aus festen Brennstoffen in der zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS-G) wurde direkt aus der Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht abgeleitet. Die ZWS-Technologie ist weltweit kommerziell eingeführt und hat ihre Fähigkeit, Kohle, Biomasse und Rückstände aller Art in Brenngas, Strom oder Dampf umzusetzen, erfolgreich bewiesen. Im folgenden wird über die Anwendung des Lurgi-ZWS-Gaserzeugers berichtet. Nach heutiger Sicht stehen drei Anwendungsgebiete im Vordergrund:

- direkte Einspeisung des Brenngases in z. B. einen Zementdrehrohrofen zur Substitution von Kohle oder Öl, ohne Entstaubung und Gasreinigung.
- Einspeisung des Brenngases nach Entstaubung und gegebenenfalls Entfernung weiterer Komponenten wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  in den Dampferzeuger eines Kohlekraftwerkes
- Einsatz des Brenngases in einer Gasturbine oder Gasmotor nach spezifikationsgerechter Gasreinigung.

Die aufgeführten Einsatzmöglichkeiten werden am Beispiel von Projekten beschrieben. i

### 2 Prinzip der Vergasung in der zirkulierenden Wirbelschicht

Die zirkulierende Wirbelschicht ist zwischen der stationären Wirbelschicht und dem Flugstaubreaktor einzuordnen. Das Verfahren ist charakterisiert durch eine hohe Geschwindigkeitsdifferenz („Slip velocity“) zwischen dem Feststoff – Brennstoff und Bettmaterial – und dem entstehenden Produktgas [1].

Diese Differenz führt zu einer intensiven Mischung von Gas und Feststoff und bewirkt damit einen hohen Stoff- und Wärmeaustausch. Die Vergasungsreaktionen starten praktisch sofort nach Eintrag des Brennstoffes in den Reaktor. Durch die hohe Umlaufzahl des Bettmaterials durch Reaktor und Rückführzyklon bildet sich ein gleichmäßig hohes Temperaturprofil aus. Die schnelle Aufheizung des Brennstoffes ist dadurch gewährleistet. Ein weiterer bedeutender Effekt der hohen Umlaufzahl ist die hohe Expansion des Wirbelbettes. Ein sogenanntes „freeboard“ existiert praktisch nicht, d. h. es besteht eine gleichmäßige Verteilung des Bettmaterials im Reaktor. Der Vorteil dieser gleichmäßigen Bettverteilung besteht im hohen C-Umsatz des Brennstoffes (C-Gehalt der Asche < 2 %) und in der niedrigen Teerbildungsrate. Die niedrige Teerbildungsrate ist insbesondere hinsichtlich der Entstaubung des Brenngases von elementarer Bedeutung (Bild 1).

Die angeführten Eigenschaften des Lurgi-ZWS-Vergasungsprozesses gewährleisten daher einen Betrieb des Gaserzeugers ohne nachgeschalteten Teer-cracker und ohne kontinuierliche Zugabe von z. B. Dolomit zur Minderung der Teerbildung. Der Vergasungsprozeß läuft bei atmosphärischem Druck mit Luft als Vergasungsmittel.

Typische Brenngasanalyse bei der Gaserzeugung aus Biomasse:

CO	22 %-vol
H <sub>2</sub>	13 %-vol
CH <sub>4</sub>	4 %-vol
CO <sub>2</sub>	12 %-vol
H <sub>2</sub> O	7 %-vol
N <sub>2</sub>	42 %-vol
Total	100 %-vol
Heizwert	ca. 6.500 kJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup>

### 3 Entwicklung des Lurgi-ZWS-Vergasungsprozesses

Ausgehend vom ZWS-Verbrennungsprozeß wurde die Pilotanlage im Lurgi-Forschungslabor für den Vergasungsbetrieb umgerüstet (zusätzliche Meßstellen, modifiziertes Brennstoffeintragssystem, Zugabe verschiedener Vergasungsmittel, wie z. B. Luft, Sauerstoff) und in Betrieb genommen. Seit 1983 wurde der ZWS-Reaktor insgesamt mehr als 6.000 h in zumeist mehrtägigen Testfahrten im Vergasungsmodus betrieben. Die Versuchsprogramme dienen im wesentlichen dazu, die Eignung verschiedenster Brennstoffe zu untersuchen.

Getestete Brennstoffe:

- Petrolkoks, Steinkohle, Lignit
- Rinde, Frischholz, Gräser
- Abbruchholz, Bauholz
- Papier, Gummiabfälle
- RDF, Kunststoffabfälle
- Sonstige Abfälle
- Lignitasche mit hohem C-Anteil
- Klärschlamm

Die Versuche haben gezeigt, daß alle getesteten Brennstoffe für die ZWS-Vergasung geeignet sind.

### 4 Betriebserfahrung

Aufbauend auf den Versuchsergebnissen aus der 1,7-MW<sub>th</sub>-Pilotanlage wurde 1987 ein 27-MW<sub>th</sub>-ZWS-Gaserzeuger in Pöls, Österreich in Betrieb genommen. Als Einsatzbrennstoff diente Baumrinde. Das Brenngas wird nach grober Entstaubung in einen Kalkdrehrohrofen zur Unterfeuerung geführt. 1996 ging der bisher weltweit größte ZWS-Gaserzeuger (Bild 2) mit einer thermischen Leistung von 100 MW<sub>th</sub> in Betrieb. Das Brenngas wird ohne weitere Aufbereitung

zur Unterfeuerung in einem Zementdrehrohrofen der Rüdersdorfer Zementwerke genutzt. Als Brennstoff dient Kohle, kohlenstoffhaltige Braunkohlenasche und sonstige Reststoffe.

Eine Besonderheit ist hier der Einsatz der Braunkohlenasche. Nach Vergasung des hohen Restkohlenstoffgehaltes wird die Asche, aufgrund ihres hohen Tonmineralgehaltes, als Zuschlagstoff für die Zementproduktion genutzt.

1997 erhielt Lurgi den Auftrag zum Bau einer Gaserzeugung mit Gasaufbereitung für das Thermie-Projekt Bioelettrica in der Nähe von Pisa, Italien. Aus Waldholz wird ein Brenngas erzeugt, das nach spezifikationsgerechter Aufbereitung in einem Gas-/Dampfturbinenkraftwerk eingesetzt wird. Die Gasturbine wird von Nuovo Pignone geliefert, die Gesamtleistung des Biomassenkraftwerkes wird bei ca. 12 MW<sub>e</sub> liegen.

## 5 Anwendungsmöglichkeiten

Prinzipiell eignet sich das ZWS-Vergasungsverfahren für die Erzeugung von

- Brenngas zur Zusatzfeuerung in therm. Prozessen
- Strom, Dampf, Fernwärme mit Gasturbine (Kombikraftwerk) oder Gasmotor [2]
- Synthesegas für die Herstellung von z. B. Methanol

aus den unterschiedlichsten Brennstoffen. Die Flexibilität der Technologie erlaubt in jedem Anwendungsfall eine maßgeschneiderte Lösung hinsichtlich der jeweils verfügbaren Einsatzstoffe und des gewünschten Produktes [3], [4]. Die Vorteile sind dabei:

- der hohe Wirkungsgrad Brennstoff zu Gas
- die mögliche Bandbreite der Einsatzstoffe (Festlegung auf nur eine Brennstoffart ist nicht nötig)
- der modulare Aufbau der Anlage, der einen zeitlich versetzten Ausbau z. B. von der reinen Brenngaserzeugung bis zum Biomassenkraftwerk auf Gasturbinenbasis ermöglicht.

Im folgenden werden drei typische Anwendungsfälle dargestellt:

- Herstellung eines Brenngases zur Unterfeuerung in einem nachgeschalteten Produktionsprozeß, z. B. Zementdrehrohrofen (Bild 3).  
In der Regel ist für diese Anwendung eine Gasreinigung nicht erforderlich. Ebenso kann auf eine Kühlung des Brenngases zur Dampferzeugung verzichtet werden. Der Lieferumfang begrenzt sich daher im wesentlichen auf Brennstofflager, Dosierbunker, Gaserzeuger, Brenngasleitung und Gasbrenner.
- Erzeugung eines Brenngases zur Unterfeuerung in einem Kraftwerk.  
In diesem Fall muß das Brenngas bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Konzentration einiger Gaskomponenten erfüllen. Zu nennen sind hier Staub, HCl, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>S. Da moderne Kohlekraftwerke üblicherweise mit

einer Rauchgasentschwefelung ausgerüstet sind, kann meist auf die Entfernung des  $H_2S$  verzichtet werden. In einem ersten Reinigungsschritt wird das Brenngas in einem Schlauchfilter bei Temperaturen um  $230\text{ }^\circ\text{C}$  bis auf einen Restgehalt  $< 5\text{ mg/m}^3$  entstaubt. Anschließend wird in einer Naßwäsche  $HCl$  und  $NH_3$  entfernt. Der Grad der  $NH_3$ -Abscheidung richtet sich nach den zulässigen  $NO_x$ -Emissionswerten und danach, ob das Kraftwerk mit einer DeNO<sub>x</sub>-Anlage ausgerüstet ist. Gegebenenfalls kann auf eine Naßwäsche auch ganz verzichtet werden.

- Brenngaserzeugung für den Einsatz in einem Gas-/Dampfturbinenkraftwerk (Bild 4).  
Für diesen Anwendungsfall ist eine Brennstofftrocknung dem Gaserzeuger vorzuschalten. Bei Einsatz von Biomasse z. B. ist der Feuchtegehalt des Brennstoffes auf Werte  $< 10\%$  einzustellen. Für die Trocknung des Brennstoffes kann das Rauchgas aus dem Gasturbinenabhitzeessel genutzt werden. Je nach Eintrittsfeuchtegehalt wird das Rauchgas im Temperaturbereich  $120\text{ }^\circ\text{C} - 190\text{ }^\circ\text{C}$  benötigt. Die Trocknung des Brennstoffes ist erforderlich, um den von der Gasturbine benötigten Heizwert des Brenngases zu erzielen. In einem dem Gaserzeuger nachgeschalteten Gaskühler wird die fühlbare Wärme des Brenngases zur Dampferzeugung genutzt. Der Dampf (z. B.  $60\text{ bar}/400\text{ }^\circ\text{C}$ ) wird zusammen mit dem Dampf aus dem Abhitzeessel der Gasturbine direkt zur Dampfturbine geführt. Nach Abkühlung des Brenngases auf Werte um  $230\text{ }^\circ\text{C}$  folgt die Entstaubung im Schlauchfilter und eine zweistufige Naßwäsche zur Entfernung der unerwünschten Gaskomponenten. Anschließend an die Gaswäsche wird das Gas auf den für die Gasturbine erforderlichen Eintrittsdruck verdichtet.

## 6 Schlußfolgerung

Die Lurgi-ZWS-Vergasungstechnologie hat ihre Eignung für den kommerziellen Betrieb nachgewiesen. Die in der Versuchsanlage getesteten Brennstoffe können mit hohem Wirkungsgrad in ein Brenngas umgewandelt werden, das für die verschiedensten Zwecke anwendbar ist. Die Flexibilität dieser Technologie erlaubt eine fallweise Anpassung an die jeweiligen Anforderungen des künftigen Betreibers.

## Referenzen

- [1] Hirschfelder, H. et al., Gaserzeugung aus Biomasse und Restabfällen in der zirkulierenden Wirbelschicht, Chemie Ingenieur Technik 9/95
- [2] Löffler, J. C. et al., Biomassenverstromung durch Vergasung und integrierte Gasturbinenprozesse, VGB Kraftwerkstechnik 74 (1994), Heft 7
- [3] Greil, C. et al., Circulating Fluidized Bed Technologies for the Conversion of Biomass into Energy, Paper presented at UNIDO Symposium, Vienna, Austria
- [4] Löffler, J. C., et al., Low BTU Gas from Tree Bark for Firing a Rotary Lime Kiln in a Sulphate Pulp Mill

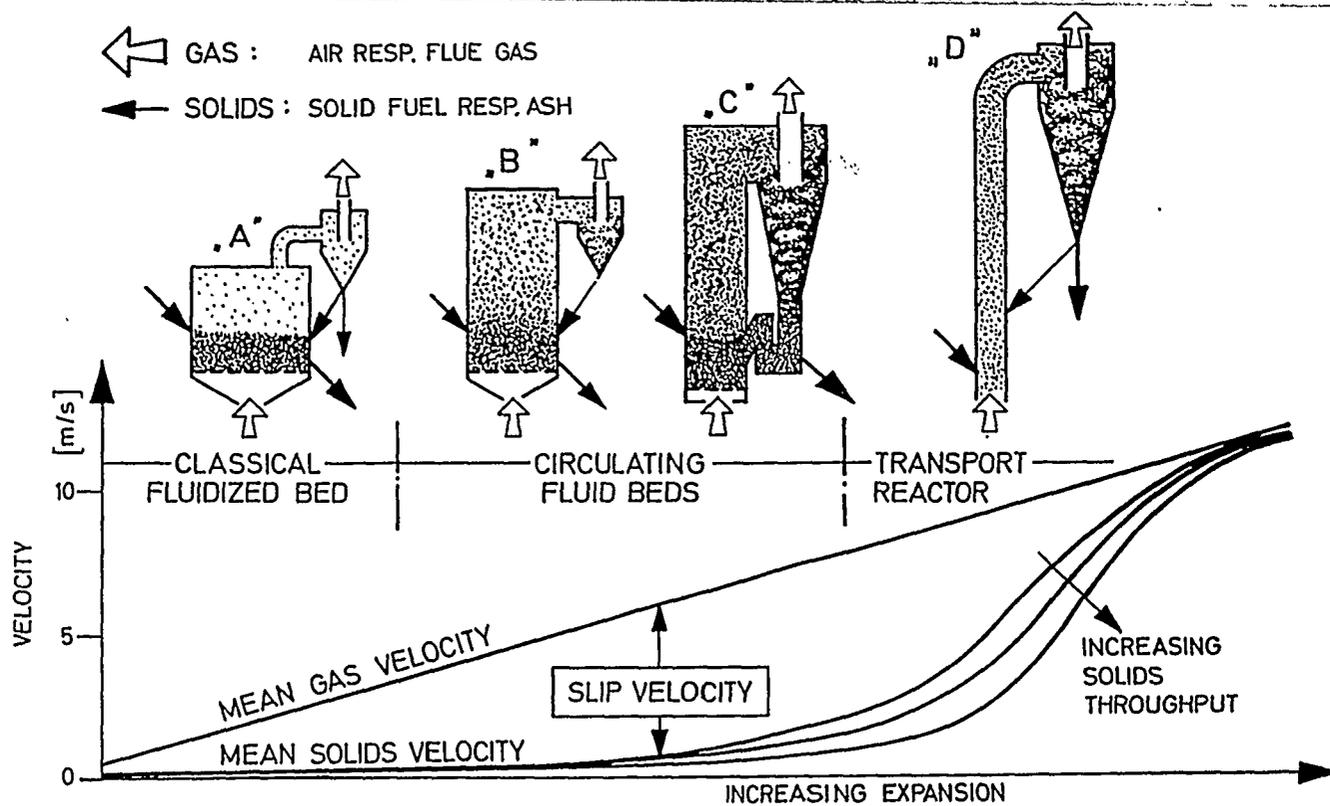


Fig. 1

(LURGI)

BASIC COMBUSTION SYSTEMS FOR FINE PARTICLES

C77-1207E

# CFB Gasification Gasifier Unit

**LURGI**

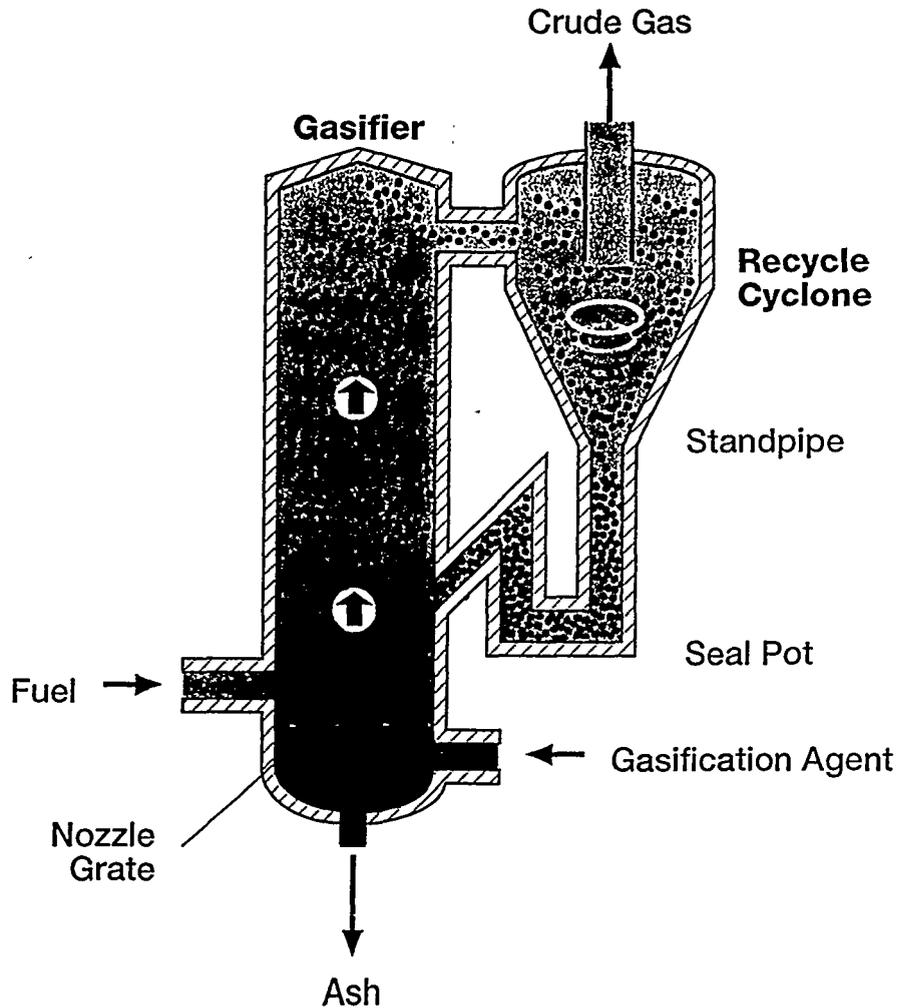


Fig. 2

930136

# CFB Gasification

**LURGI**

## Waste Fuels for Cement Kiln Firing

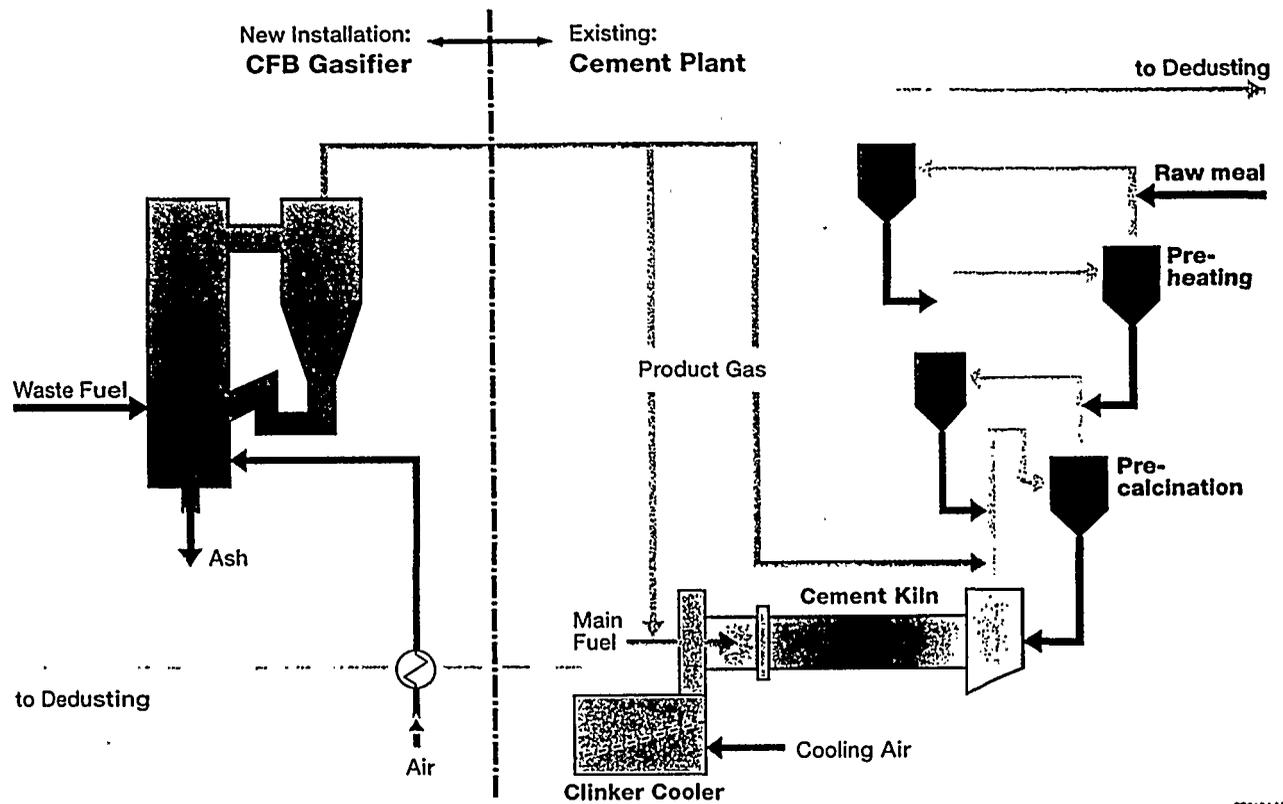


Fig. 3

## Overall Process Scheme

# Power from Biomass Atmospheric Gasification Combined-Cycle

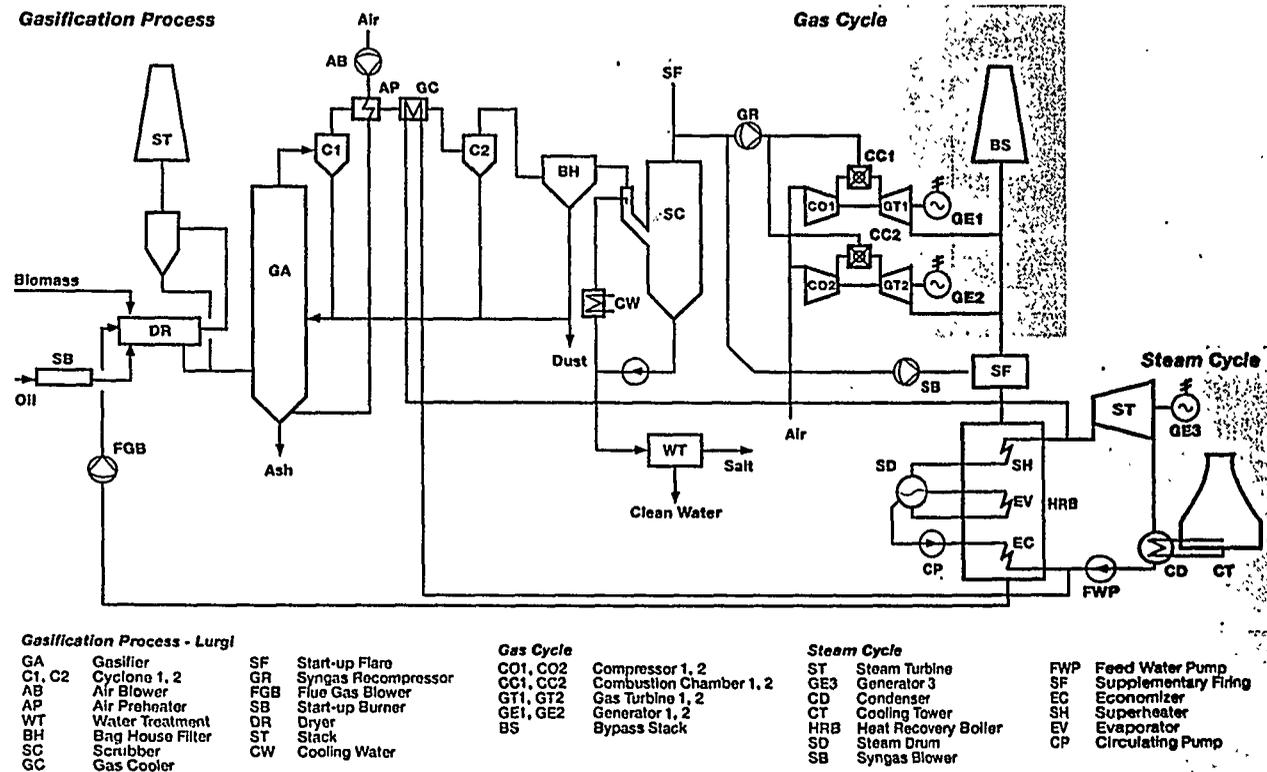


Fig. 4

940179 M

M. Yaqub Chughtai <sup>1)</sup>, H.-J. Mühlen <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> H & C-Engineering GmbH, Robert-Wilhelm-Bunsen-Str. 5,  
D-51647-Gummersbach

<sup>2)</sup> DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Franz-Fischer-Weg 61  
D-45307 Essen

## GAS-, STROM- UND WÄRMEERZEUGUNG AUS BIOMASSE DURCH ALLOTHERME VERGASUNG



\*DE011716286\*

### 1. Einleitung

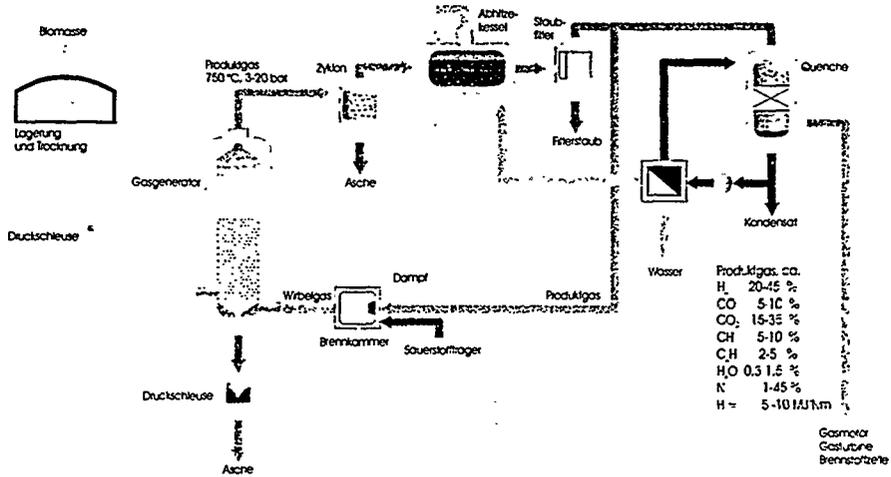
Die Nutzung regenerativer Energiequellen, wie z. B. Biomassen kann einen erheblichen Beitrag zur Reduktion des Verbrauchs fossiler Energieträger und gleichermaßen zum Schutz der Umwelt leisten. Wirtschaftlich wird die Nutzung erst, wenn aus der Biomasse ein für den industriellen Prozeß hochwertiges Produkt erzeugt wird und die Umwandlung bei einem hohen Wirkungsgrad erfolgt.

Die Umwandlung von Biomasse oder allgemein kohlenstoffhaltiger Stoffe in der Größenordnung von 0,3 bis 3 t/h im Zuge einer Ent- und Versorgung kleinerer und mittlerer Industriestandorte ist von wachsendem Interesse. Ziel ist es, die nicht weiter stofflich zu verwertenden Reststoffe in Strom, Wärme und Kälte umzuwandeln. Da diese Strategie zur Verwertung und Versorgung aus wirtschaftlichen Gründen nur in einem eng begrenzten Einzugsgebiet stattfindet, wird hierbei von einer dezentralen Anwendung gesprochen.

Die Firma H&C Engineering GmbH verfügt als Ingenieurunternehmen über die Erfahrung und Kompetenz auf dem Gebiet Energie · Wasserstoff · Umwelt. Wir konzipieren hocheffiziente verfahrenstechnische Anlagen im Detail und führen das Projektmanagement bis zur Übergabe der schlüsselfertigen Anlage durch. Die Lizenz eines Verfahrens, mit dem ein wasserstoffreiches Produktgas durch die Vergasung kohlenstoffhaltiger Stoffe wie Biomasse mit Wasserdampf erzeugt wird, ist in unserem Besitz und wird in Zusammenarbeit mit unserem Lizenzgeber weiterentwickelt und an den verschiedensten kohlenstoffhaltigen Einsatzstoffen erprobt. Das Verfahren wurde vom Technologiepartner DMT (Deutsche Montan-Technologie, ehem. Bergbauforschung) Essen in den 80er Jahren entwickelt und in mehreren kleintechnischen Anlagen mit bis zu 500 kg/h über mehr als 27.000 Betriebsstunden erprobt. Heute verfügen wir über ein sicheres und wirtschaftliches Verfahren zur Vergasung von Biomassen und vielen anderen kohlenstoffhaltigen Stoffen.

## 2. Verfahrensbeschreibung

Im hier betrachteten Verfahren werden kohlenstoffhaltige Einsatzstoffe wie Biomassen in einer stationären Wirbelschicht mit überhitztem Wasserdampf vergast.



### Das allotherme Verfahren zur Gaserzeugung aus Biomasse

Die für die Vergasung benötigte Wärme wird außerhalb des Generators erzeugt und über das Vergasungsmittel, d. h. als fühlbare Wärme im überhitzten Wasserdampf, an den zu vergasenden Stoff übertragen, deshalb wird auch von einem allothermen Verfahren gesprochen. Die allotherme Vergasung mit Wasserdampf erzeugt im Vergleich zu autothermen Verfahren, bei denen im Generator ein Teil der Vergasungsprodukte zur Wärmeerzeugung mit Luft verbrannt werden, ein heizwertreiches Gas mit hohem Wasserstoffanteil, geringer Staubfracht und nur geringem Teergehalt.

Im wesentlichen funktioniert das Verfahren so:

Die Biomasse wird über ein Schleusensystem in den unter Überdruck stehenden Vergasungsgenerator eingebracht. Dort verteilt sich die Biomasse in dem stationären Wirbelbett, das von unten fluidisiert wird.

Das Fluidisierungsmedium, im wesentlichen überhitzter Dampf, erfüllt gleichzeitig zwei weitere Funktionen: Es ist zum einen das Wärmeträgermedium und zum anderen das Vergasungsmittel. Daher kann auf alle wärmeübertragenden Einbauten im Vergaser selbst verzichtet werden. Der Wirbeldampf wird dadurch erzeugt, daß ein Teilstrom des wasserstoffreichen Produktgases abgezweigt und verbrannt wird, wodurch hauptsächlich Wasserdampf entsteht. Diesem Verbrennungsgas wird weiter Dampf zugemischt, der durch Abhitzenutzung des Produktgases erzeugt wird. Die anderen Beimengungen des Wirbeldampfes, Stickstoff und Kohlendioxid, stören die Vergasung nicht. Durch Einsatz von Sauerstoff bei der Erzeugung des Wirbeldampfes kann, wenn gefordert, die Qualität des Produktgases weiter verbessert werden. Das frisch erzeugte Produktgas durchläuft einen Zyklon und den oben angesprochenen Abhitzeessel, in dem ein Teil des Wirbeldampfes erzeugt wird. Danach erfolgt die Feinentstaubung.

Anschließend wird das Produktgas in einer Quenche mit Wasser gekühlt und gereinigt, wobei der größte Teil des Wasserdampfes im Produktgas auskondensiert. Mit dem hier beschriebenen allothermen Vergasungsverfahren wird ein mittelkaloriges Gas mit hohem Wasserstoffanteil erzeugt. Das Gas steht als Wertstoff zur Verfügung und kann je nach Reinigung und Aufbereitung als Brennstoff, Treibstoff oder zur Herstellung von Wasserstoff dienen. Der zur Wirbelgaserzeugung benötigte Teilstrom wird nach der Feinentstaubung abgezweigt. Die Kondensationswärme aus der Quenche fällt bei niedriger Temperatur an, kann aber z. B. zur Biomassetrocknung in einem Niedertemperaturtrockner genutzt werden. Abgase und damit Emissionen fallen nicht an.

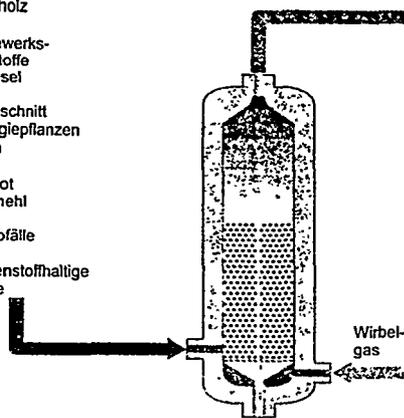
### **3. Einsatzstoffe und Produktgasnutzung**

Das allotherme Vergasungsverfahren wurde von der DMT für die Kohle entwickelt und später für die Vergasung verschiedener Biomassen und Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft modifiziert. Dabei stellte sich heraus, daß das Verfahren durch den Einsatz von Wasserdampf als Vergasungsmedium und die sehr gute Kontrolle der Betriebsbedingungen durch die Wärmezufuhr von außen besonders für Biomassen geeignet ist.

Im Bild unten ist dargestellt, welche Bandbreite der Begriff „Biomasse“ im Hinblick auf die allotherme Vergasung bietet, und wie vielfältig die Einsatzmöglichkeiten des Produktgases sind.

#### Einsatzmaterial

- Biomasse
- Schwachholz
- Restholz
- Sägewerk-
- reststoffe
- Treibsel
- Grünschnitt
- Energiepflanzen
- Stroh
- Tierkot
- Tiermehl
- Bioabfälle
- kohlenstoffhaltige
- Stoffe



#### Energienutzung

- Strom- und
- Wärmeerzeugung:
- Gasmotor
- Gasturbine (GuD)
- Brennstoffzelle
- Treib-/Brennstoff:
- Wasserstoff-
- Fahrzeuge
- ÖPNV
- Gasversorgungsnetz
- Prozeßgas:
- Methanolherstellung
- Synthesegas
- Reduktionsmittel für
- Metallwerke

#### Der Gasgenerator: Einsatzmaterial und Energienutzung

Das Produktgas zeichnet sich im Vergleich zu anderen Vergasungsverfahren durch seinen hohen Heizwert und hohen Wasserstoffanteil von über 50 Vol.-% aus. Für die Verwendung des Gases als Treibstoff in einem Gasmotor oder einer Gasturbine ist nur noch ein geringer Reinigungsaufwand notwendig.

Durch weitere Umsetzung des bei der Vergasung gebildeten Kohlenmonoxids mit Wasserdampf sowie durch Spaltung des Methans kann der Wasserstoffanteil im Produktgas erhöht und im nachgeschalteten Druckwechseladsorptions- oder Membran-Trennverfahren weiter aufkonzentriert werden. Dieser Wasserstoff kann zur Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle oder als Reduktionsmittel in der Metallindustrie eingesetzt werden. Die Verwendungsmöglichkeiten des Produktgases sind vielfältig, müssen aber anhand der vorhandenen Infrastruktur wirtschaftlich bewertet werden.

#### 4. Vorteile des allothermen Verfahrens

- Das Verfahren ist durch den langjährigen Betrieb von Versuchsanlagen zur allothermen Vergasung von Kohle technisch abgesichert.
- Durch die Verwendung von Wasserdampf statt Luft als Vergasungsmittel wird ein wasserstoffreiches Gas mit konkurrenzlos hohem Heizwert bei konstant guter Gasqualität produziert
- Der Einsatz von Wasserdampf als Hauptvergasungsmittel macht den dezentralen Einsatz des allothermen Vergasungsverfahrens wirtschaftlich.
- Durch die flexible Anpassungsmöglichkeit der Gasreinigung kann auch bei dem Einsatz kontaminierter Hölzer ein nahezu schadstoffreies Produktgas hergestellt werden, so daß bei einer nachgeschalteten Verbrennung keine schädlichen Emissionen entstehen.
- Die optimale Nutzung der Abwärme bzw. die Optimierung der internen Energieflüsse führt zu einem hohen Gesamtwirkungsgrad des Verfahrens.
- Das Vergasungsverfahren unterbindet weitgehend die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe. Teere werden bis auf Spuren (< 0,05 %) umgewandelt und können sich somit nicht störend auf den weiteren Prozeß auswirken.

#### 5. Stand der Entwicklung, Ausblick

Der Einsatz des allothermen DMT-Vergasungsverfahrens für Biomasse ist neu. Derzeit werden im Rahmen von Projektstudien Lösungen für Gesamtanlagen erarbeitet, die auf eine Vielzahl von Biomassen zugeschnitten sind. Begleitend hierzu werden bei unserem Lizenzgeber umfangreiche Brennstoffanalysen und Vergasungsversuche in einer Laborwirbelschicht durchgeführt.

Für jeden Standorte sind wir in der Lage, Untersuchungen zur Anpassung der Vergasungsanlage an die örtlichen Randbedingungen durchzuführen und die Mindestgröße der Anlage für einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermitteln.

(b.j. / SR)





\*DE011716295\*

F. Miccio <sup>1)</sup>, O. Moersch, H. Spliethoff, K.R.G. Hein <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Istituto Ricerche sulla Combustione - CNR, via Metastasio 17,  
I-80125 Napoli

<sup>2)</sup> Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen,  
Pfaffenwaldring 23, D-70569 Stuttgart

## BIOMASSEVERGASUNG IN DER WIRBELSCHICHT: UMSATZ VON FEINEN KOHLENSTOFFPARTIKELN IM FREEBOARD

### Abstract

In dieser Arbeit wird die Umsetzung von Kohlenstoffpartikeln unter Vergasungsbedingungen untersucht. Die Versuche wurden an einem Wirbelschichtreaktor des Instituts für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart durchgeführt. Dieser Reaktor wird elektrisch auf Prozeßtemperatur beheizt. Mit Hilfe einer isokinetischen Sonde können Proben von Kohlenstoffpartikeln im Freeboard genommen werden. Als Brennstoff wurden zerkleinerte Buchenholz-Hackschnitzel eingesetzt. Variiert wurden als Hauptparameter des Prozesses Temperatur und Luftzahl. Untersucht wurde der Einfluß dieser Parameter auf die Qualität des Produktgases und die Umsetzung des Kohlenstoffes.

Kornzersetzungs- und Austragsvorgänge von Kohlenstoffpartikeln spielen eine wichtige Rolle für den Kohlenstoffumsatz. Unter Vergasungsbedingungen findet im Freeboard eine weitere Umsetzung der Partikel statt.

### 1 Einleitung

Die Biomassevergasung in atmosphärischen Anlagen ist ein vielversprechendes Verfahren, weil die elektrische Energie mit hohem Wirkungsgrad und ohne Beitrag zum Treibhauseffekt erzeugt werden kann. Anders als bei der Kohlevergasung, die für die Synthese in der Chemieindustrie und für Kraftwerk ein erprobtes Verfahren der Gaserzeugung darstellt [1], gilt es für Biomasse wesentlich kleinere Anlagen zu realisieren. Für kleine und mittlere Leistungen (bis 20 MW<sub>el</sub>) ist die Wirbelschichtvergasung in atmosphärischen Anlagen eine aussichtsreiche Technologie [2], die sich auch für minderwertige Brennstoffe wie Biomassen und Abfälle eignet. Die Wirbelschichttechnologie bietet Vorteile, wie z.B. hohe Wärmeübertragungskoeffizienten und hohe thermische Trägheit. Es können Brennstoffe mit zeitlich veränderlichen Eigenschaften eingesetzt werden, wobei diese nur teilweise hinsichtlich Wassergehalt und Partikelgröße vorbehandelt werden müssen. Während der Vergasung spielen Kornzersetzungs- und Austragsvorgänge für den Kohlenstoffumsatz und den Feinstaubgehalt des Produktgases eine wichtige Rolle. Zwei Hauptmechanismen, mechanischer Abrieb [3] und perkolativer Zerfall [4], sind für die Stauberzeugung verantwortlich. Der erste Mechanismus wird vom Bettmaterial verursacht. Der zweite Mechanismus tritt auf, wenn die innere Partikelporosität zunimmt. Als weitere unerwünschte Komponente wird bei der Biomassevergasung Teer erzeugt [2]. Stäube

und Teer müssen aus dem Produktgas entfernt werden, weil ihre maximale Konzentration für den Einsatz in Motoren und Turbinen 30 ppm nicht überschreiten darf [5]. In dieser Arbeit werden Untersuchungen der Biomassevergasung hinsichtlich Gasqualität sowie Produktion und Umsetzung von Flugstaub vorgestellt. Bestimmt wurde die Partikelkonzentration, die Umsetzungseffizienz des Kohlenstoffs und die Gaszusammensetzung in verschiedenen Höhen des Freeboards.

## 2 Versuchsanlage

Abbildung 1 zeigt eine Gesamtansicht der stationären Wirbelschichtversuchsanlage. Der Vergasungsreaktor besteht aus einem hochtemperaturbeständigen Stahlrohr mit einem Durchmesser von 110 mm im Bereich des Wirbelbetts und anschließend Freeboard (D = 135 mm). Die Beheizung des Reaktionsrohrs erfolgt über fünf getrennt regelbare Heizzonen mit jeweils 3,8 kW Leistung. Die Reaktortemperatur kann stufenlos auf maximal 950 °C eingestellt werden. Über die Reaktorhöhe verteilt sind Stutzen zur Temperatur- und Druckmessung sowie für Sondenmessungen angebracht. Zur Fluidisierung des Betts wird Luft eingesetzt, die mit einem Vorwärmer mit 3,8 kW Leistung auf bis zu 550 °C vorgewärmt werden kann. Die Brennstoffzufuhr erfolgt mittels eines Schneckendosierers, dessen Förderleistung über die Drehzahl stufenlos eingestellt werden kann. Dosierer und Vorratsbehälter befinden sich zur Kontrolle der Dosierleistung auf einer Waage. Über ein senkrechtes Fallrohr gelangt der Brennstoff auf die Förderschnecke. Diese läuft mit konstant hoher Drehzahl und transportiert den Brennstoff in den unteren Bettbereich. Zur Grobentstaubung dient ein Zyklon mit einem Grenzkorn von ca. 20 µm. Der Feinstaub wird in einem hinter dem Zyklon angeordneten Keramikfilter mit einer Porenweite von ca. 2 µm abgeschieden. Beide Abscheider sind auf 550 °C beheizt, um ein Auskondensieren von Teeren zu verhindern. Zyklon und Filterasche werden jeweils in Probebehältern gesammelt und im Labor untersucht. Das Produktgas wird in einer Nachbrennkammer mit Erdgas-Stützfeuer unter Zugabe der benötigten Verbrennungsluft nachverbrannt, bevor die Abgase über einen Saugzug ins Freie gelangen.

Die Messung der zur Prozeßführung wichtigen Gaskomponenten O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> erfolgt online. Für die Ermittlung der genauen Gaskonzentration dient ein Online-

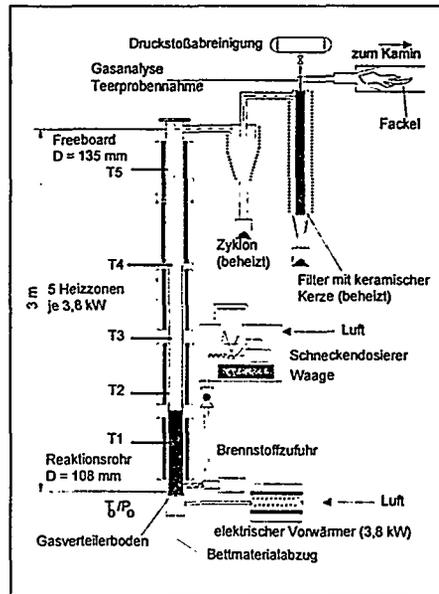


Abb. 1: Stationärer Wirbelschichtreaktor

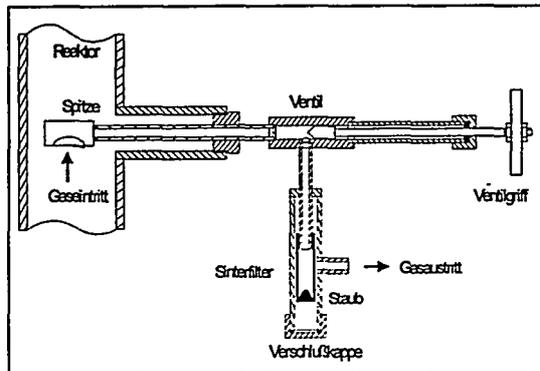


Abb. 2: Isokinetische Staubsonde

Gaschromatograph, mit dem die Komponenten  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_n$ ,  $C_3H_n$  und  $C_4H_n$  bestimmt werden. Abbildung 2 zeigt schematisch die Sonde der Staubprobennahme. Die Staubpartikel werden in einem Metall-Sinterfilter abgeschieden und aufgefangen. Der Metall-Sinterfilter ist leicht auswechselbar. Die Staubsonde ist elektrisch auf  $450\text{ }^\circ\text{C}$  beheizt, um ein Auskondensieren von Teeren und Wasser zu verhindern. Sie kann in ver-

schiedenen Höhen des Freeboards eingebaut werden. Der Gasfluß wird mit einem Durchflußmesser und einem Ventil so reguliert, daß das Gas isokinetisch abgesaugt wird. Die Sondenspitze ist austauschbar, um den Eintrittsquerschnitt zu variieren. Nach der Probennahme werden die Staubproben in fünf Fraktionen, von  $120\text{ }\mu\text{m}$  bis  $1000\text{ }\mu\text{m}$ , gesiebt. Anschließend wird der Kohlenstoffgehalt dieser Fraktionen mittels Elementaranalyse bestimmt. Daraus wird die Verteilung des Kohlenstoffes auf die Partikelgrößenklassen berechnet.

### 3 Einsatzstoffe und Prozeßparameter

Der verwendete Brennstoff für die Versuche ist Buchenholz aus der lokalen Waldwirtschaft. Das in Form von Hackschnitzeln angelieferte Holz wurde auf 20 % Wassergehalt getrocknet und mit einer Schneidmühle mit 8 mm Siebeinlage zerkleinert. Tabelle I zeigt die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Brennstoffs. Der Flüchtiganteil des Brennstoffes liegt bei 85% bezogen auf die Trockenmasse. Die Partikelgröße liegt zwischen 0 und 4 mm, wobei die Masse der feinen Partikel (kleiner  $500\text{ }\mu\text{m}$ ) kleiner als 18% ist.

Das Bettmaterial ist Quarzsand mit einer eng begrenzten Partikelgröße (0,40-0,60 mm). Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit des Sandes mit Luft bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  beträgt  $11\text{ cm/s}$ . Tabelle II zeigt die für die Versuche gewählten Prozeßparameter. Die Versuche wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und Luftzahlen durchgeführt. Die Luft wurde auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  vorgewärmt. Um die Austragsbedingungen konstant zu halten wurden Luftvolumenstrom und Brennstoffstrom so angepaßt, daß die tatsächliche Gasgeschwindigkeit im Freeboard bei allen Versuchen  $0,38\text{ m/s}$  betrug.

### 4 Ergebnisse

Abbildungen 3 und 4 zeigen den unteren Heizwert ( $H_U$ ) des Produktgases und der Kaltgaswirkungsgrad ( $\eta_V$ ) über der Luftzahl ( $\lambda$ ) für verschiedene Prozeßtemperaturen. Der Heizwert wurde aus der Zusammensetzung des trockenen Gases ermittelt.

Tabelle I: Brennstoffeigenschaften

Brennstoff	Buche
Dichteit , kg m <sup>3</sup>	510
Partikelgröße, mm	0 - 4
Feuchtegehalt	18-22
Heizwert, MJ kg <sup>-1</sup>	15.0
Luftbedarf, kg kg <sup>-1</sup>	3.8
Kurzanalyse (Wasser frei)	
Flüchtige	84.91
Asche	1.03
Fixed C	14.07
Elementaranalyse (Wasser frei)	
C	42.18
N	0.22
H	6.03
O	50.50
Asche	1.07

Abbildung 3 zeigt, daß der untere Heizwert  $H_u$  stark abnimmt, wenn die Luftzahl  $\lambda$  erhöht wird. Dies ist auf eine stärkere Oxidation des Brennstoffes sowie auf eine erhöhte Verdünnung durch den Luft-Stickstoff zurückzuführen. Im Gegensatz dazu hat die Temperatur einen geringeren Effekt auf den Heizwert. Bei höherer Temperatur ist der Vergasungsprozeß effizienter (Abb. 4), da die Teerpyrolyse und die Umsetzung der Flugstäube schneller ablaufen [6, 7]. Die Steigerung ist von 700 auf 800 °C größer als von 800 auf 900 °C. Die relative Erhöhung von  $H_u$  und  $\eta_v$  durch die Temperatur ist ungefähr gleich (23% und 35% auf 800 und 900 °C). Der minimale untere Heiz-

wert des Gases für den Einsatz in Motoren und Turbinen beträgt ungefähr 4 MJ/nm<sup>3</sup> [8]. Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß ein höherer  $H_u$ -Wert durch die Optimierung der Prozeßparameter erzielt werden kann.

Da die Wirbelschichtversuchsanlage elektrisch beheizt wird, kann jede Kombination von Temperatur und Luftzahl in den Versuchen eingestellt werden. Im Gegensatz dazu ist die Temperatur eines autothermen Reaktors abhängig von der Energiebilanz des Vergasungsprozesses. Dabei gibt es endotherme Prozesse (z. B. Trocknung und Pyrolyse des Brennstoffes) und exotherme Reaktionen der Oxidation. Abhängig von der Vorwärmung der Luft und den Wärmeverlusten der Anlage ergibt sich die Prozeßtemperatur in Abhängigkeit von der Luftzahl und dem Wassergehalt des Brennstoffes. Da der Vorwärmung technische Grenzen gesetzt sind, können nicht alle dargestellten Zustände erreicht werden. In den Abbildungen ist daher der Bereich der tatsächlich erreichbaren Werte eingetragen (gestrichelte Linien). Dabei wurde eine Luftvorwärmung von 300-500 °C und Wärmeverluste von 2-5 % zugrunde gelegt.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse der Staubprobennahme im Freeboard mittels isokinetischer Sonde. Der Kohlenstoffumsatz ( $\eta_c$ ) ist über der Reaktorhöhe ( $z$ ) für feste Prozeßtemperaturen und Luftzahlen dargestellt.  $\eta_c$  ist dabei das Verhältnis des umgesetzten Kohlenstoffes zum mit dem Brennstoff zugeführten Kohlenstoff. Für die Berechnung von  $\eta_c$  wurde eine konstante Verteilung der Partikel über die Fläche des Freeboards angenommen. Die Positionen der Staubsonde waren in den Versuchen 1.2 und 1.8 m über der Gasverteilerboden. Der Reaktoraustritt ist bei 2.8 m.

Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit von  $\eta_c$  von der Prozeßtemperatur ( $T=700, 800$  und  $900$  °C). Die Luftzahl ist konstant ( $\lambda=0.25$ ). Kohlenstoffpartikel werden auch unter Vergasungsbedingungen im Freeboard umgesetzt, wobei die Reaktionskinetik allerdings gegenüber der Verbrennung stark verlangsamt ist. Der Kohlenstoffumsatz

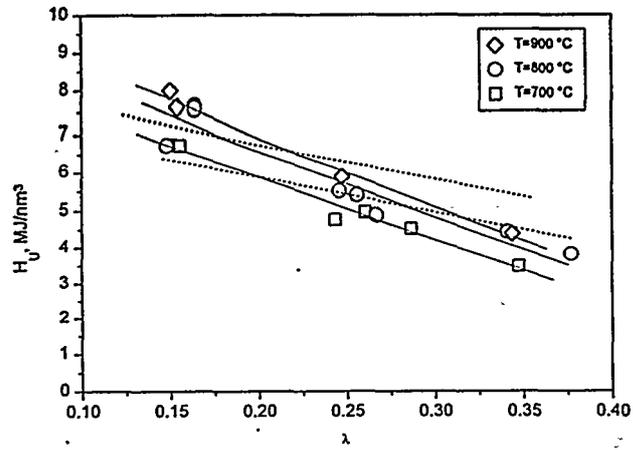


Abb. 3: Heizwert des Produktgases in Abhängigkeit der Luftzahl

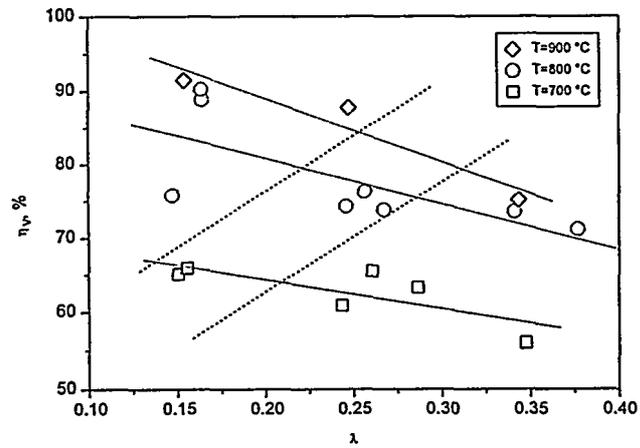


Abb. 4: Kaltgaswirkungsgrad in Abhängigkeit der Luftzahl

Tabelle II: Prozeßparameter

Prozeßtemperatur, °C	700-900
Temperatur der vorgewärmter Luft, °C	500
Luftzahl	0.15 - 0.35
Partikelgröße des Sandes, mm	0.50
Statische Betthöhe, mm	500
Luftgeschwindigkeit in der Wirbelschicht, $\text{cm s}^{-1}$	30 - 40
Luftgeschwindigkeit im Freeboard, $\text{cm s}^{-1}$	38

nimmt mit zunehmender Reaktorhöhe und damit zunehmender Verweilzeit zu. Die maximale Verweilzeit im Freeboard beträgt ungefähr 4 s. Die Kurven von  $\eta_C$  zeigen im rechten Teil der Abbildung eine asymptotische Tendenz. Die Umsetzung der Kohlenstoffpartikel findet also hauptsächlich am Beginn des Freeboards statt. Der Kohlenstoffumsatz hängt stark von der Prozeßtemperatur ab. Der größte Wert ( $\eta_C = 97.5$ ) wird bei 900 °C am Reaktorausstritt erreicht.

Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes  $\eta_C$  von der Luftzahl ( $\lambda=0.15, 0.25$  und  $0.35$ ) bei einer Temperatur von 800 °C. Die Verläufe sind ähnlich denen in Abb. 5. Der Kohlenstoffumsatz wird mit zunehmender Luftzahl größer.

Da im Freeboard kein molekularer Sauerstoff zur Verfügung steht, findet die Vergasung von Kohlenstoff mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  statt. Die Steigerung der Temperatur erhöht dabei sowohl die Reaktionskinetik als auch die Diffusion. Bei zunehmender Luftzahl steigt das Angebot an  $\text{CO}_2$ . Bei 800 °C und einer Luftzahl von 0.35 nimmt der Kohlenstoffumsatz ab einer Reaktorhöhe von 1.8 m nicht mehr zu, bei einer Luftzahl von 0.15 hingegen wird ein ähnlich guter Wert erst am Reaktorausstritt erreicht.

Abbildung 7 zeigt die Verteilung des Kohlenstoffes ( $P_c$ ) auf die verschiedenen Partikelfraktionen bei 700 °C und einer Luftzahl von 0.25. Die Partikel sind vorwiegend kleiner als 300  $\mu\text{m}$ . Dabei ist zu erkennen, daß der Durchmesser der Kohlenstoffpartikel mit zunehmender Höhe  $z$  abnimmt. In der Höhe 1.2 m werden von der Sonde teilweise noch große Partikel aufgefangen die durch aufplatzende Blasen aus dem Bett geschleudert werden, aber vom Gasstrom nicht ausgetragen werden können. Außerdem werden Feinstäube ( $< 120 \mu\text{m}$ ) durch perkolutiven Zerfall erzeugt, wenn Kohlenstoffpartikel im Freeboard umgesetzt werden.

### 5 Schlußfolgerungen

Die Prozeßparameter haben einen starken Einfluß auf die Qualität des Produktgases und die Reaktorleistung. Durch eine Optimierung der Prozeßparameter kann ein Gas erzeugt werden, welches den Anforderungen von Motoren und Turbinen hinsichtlich des Heizwertes genügt.

Die Ergebnisse der Partikelmessungen bestätigen, daß während der Vergasung Kornzersetzungs- und Austragsvorgänge eine wichtige Rolle spielen. Der mechanische Abrieb und der perkulative Zerfall sind für die Stauberzeugung verantwortlich. Um eine gute Umsetzung des Kohlenstoffes zu erreichen, ist daher eine Umsetzung des Feinanteils im Freeboard erforderlich. Da dieser Umsatz unter Vergasungsbedingungen relativ langsam abläuft, ist eine ausreichende Dimensionierung des Freeboards notwendig.

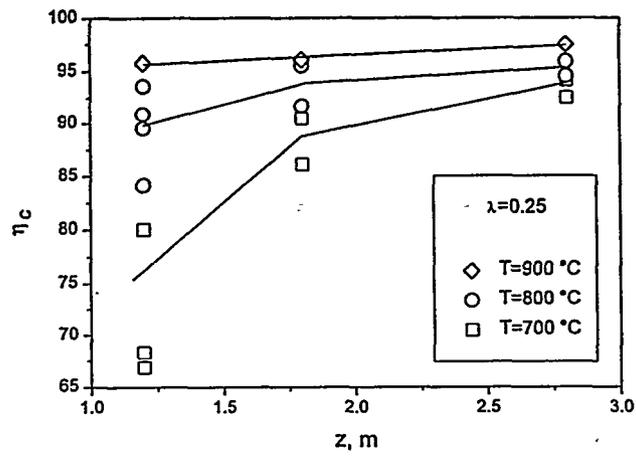


Abb. 5: Kohlenstoffumsatz über der Reaktorhöhe ( $\lambda=0.25$ )

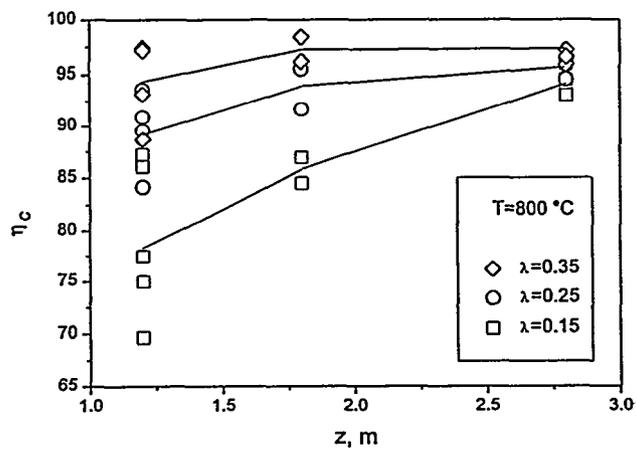


Abb. 6: Kohlenstoffumsatz über der Reaktorhöhe ( $T=800^\circ\text{C}$ )

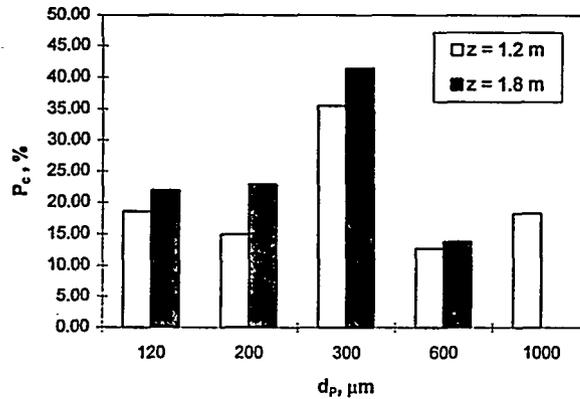


Abb. 7: Verteilung des Kohlenstoffes auf die Partikelfractionen ( $T=700$  °C,  $\lambda=0.25$ )

#### Danksagung

Der Autor, Dr. F. Miccio dankt der Alexander Von Humboldt Stiftung für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums, in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wurde.

#### Literatur

1. Littlewood, K., "Gasification: Theory and Application", Prog. Energy Combust. Sci. 3:35-71, 1977
2. Bridgewater, A.V. "The Technical and Economical Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation", Fuel 74:631-653, 1995
3. Chirone, R., Massimilla, L., and Salatino, P., "Comminution of Carbons in Fluidized Bed Combustion", Prog. Energy Combust. Sci. 17:297-326, 1991
4. Kerstein and Niksa, "Fragmentation during Carbon Conversion: Prediction and Measurements", 22nd Int. Symp. on Combust., p. 941, The Combustion Institute, 1995
5. Beenackers, A., Maniatis, K., "Gasification Technologies for Heat and Power from Biomass", Proc. of 9<sup>th</sup> European Bioenergy Confer. 1:228-259 Copenhagen (DK), 1996
6. Moersch, O., Spliethoff, H. and Hein K.R.G., "Quasi-kontinuierliche Online-Messung des Teergehalts in Gasen aus der Biomassevergasung", VI Symp. Biobrennstoffe und umweltfreundliche Energietechnik, Regensburg-Pentling, 205-209, 1997
7. Miccio, F., Moersch, O., Spliethoff, H. and Hein K.R.G., "Tar and Char Measurements in the Freeboard of a Fluidized Bed Combustor/Gasifier", FRANTIC-97 Meeting, Sezione Italiana Combustion Institute, VI-3.1, 1997
8. Bridgewater, A.V. and Evans, G.D., "An Assessment of Thermochemical Conversion Systems for Processing Biomass and Refuse", ETSU B/T1/00207/REP, 1993

C. Rösch <sup>1)</sup>, M. Kaltschmitt <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 36 40, D-76021 Karlsruhe

<sup>2)</sup> Universität Stuttgart, Stuttgart

## VERGLEICH VON SYSTEMEN ZUR STROMERZEUGUNG MIT INTEGRIERTER BIOMASSEVERGASUNG



\*DE011716301\*

### 1 Einleitung

Biomasse wird als einer der wesentlichen Hoffnungsträger unter den erneuerbaren Energien für eine umwelt- und klimaverträglichere Energieversorgung angesehen //1/. Dies gilt sowohl für die Bereitstellung von Wärme als auch für die Erzeugung von Strom. Während jedoch die Wärmenachfrage in Deutschland und in der EU in den letzten Jahren keine nennenswerten Zuwachsraten verzeichnet hat, stieg der Bedarf an elektrischer Energie weiter an. Dies liegt im wesentlichen in den universalen Einsatzmöglichkeiten dieses Endenergieträgers begründet. Strom ist einfach handhabbar, problemlos zu transportieren und kann unmittelbar in nahezu jede andere Nutzenergieform überführt werden.

Biomasse kann in elektrische Energie durch direkte Verbrennung (oder Verbrennung der Produktgase aus der Biomassevergasung) und Nutzung der dabei entstehenden Wärme zur Dampferzeugung und zur Stromgewinnung in einem Dampfmotor oder einer Dampfturbine genutzt werden (Abbildung 1). Damit lassen sich in kleinen und mittleren Gegendruckanlagen jedoch nur relativ geringe elektrische Wirkungsgrade von 15 bis 18 % erzielen. Deutlich höhere elektrische Wirkungsgrade von etwa 22 bis 37 % sind durch eine Biomassevergasung mit anschließender Gasnutzung in Gasmotoren oder Gasturbinen möglich. Noch höhere Stromwirkungsgrade können durch die Gasnutzung in Brennstoffzellen erreicht werden.

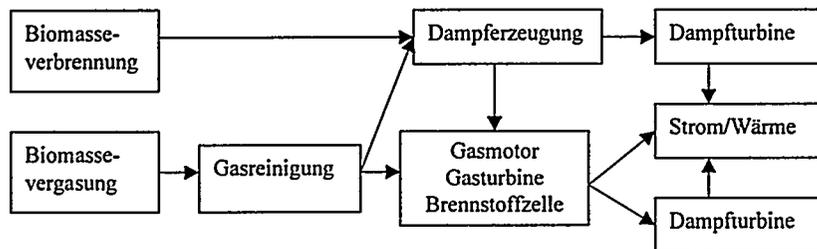


Abbildung 1 Wege der Stromerzeugung aus Biomasse

Die nachfolgenden Ausführungen beschäftigen sich mit ausgewählten Systemen, mit denen diese Bandbreite möglicher Techniken beschrieben werden kann. Neben einem BHKW mit Gasmotor und Festbettvergasung (Festbettvergaser und Gasmotor) wird eine GuD-Anlage mit integrierter Wirbelschichtvergasung (Wirbelschichtvergaser und Gasturbine) und eine Brennstoffzelle mit allothermer Dampf-Wirbelschichtvergasung (allothermer Wirbelschichtvergaser und Brennstoffzelle) betrachtet, da diese Möglichkeiten aus gegenwärtiger Sicht am vielversprechendsten erscheinen. Die genannten unterschiedlichen Vergasungssysteme für Biomasse zur Strombereitstellung mit Kraft-Wärme-Kopplung sollen anhand ihres potentiellen Anwendungsbereichs, ihrer Eignung zur Vergasung unterschiedlicher Biobrennstoffe, ihrer technischen Reife bzw. Marktnähe sowie anhand ausgewählter ökonomischer und umweltrelevanter Kenngrößen analysiert werden.

## 2 Anwendungsbereich

**Festbettvergaser mit Gasmotor.** Durch den Einsatz von Schwachgasen aus der Biomassevergasung in Gasmotoren können im Bereich  $100 \text{ kW}_{el}$  bis etwa  $2$  bis  $5 \text{ MW}_{el}$  bessere elektrische Wirkungsgrade erzielt werden als durch deren Nutzung in Gasturbinen. Da Gasturbinen in diesem Leistungsbereich relativ geringe Wirkungsgrade aufweisen, erscheint die motorische Nutzung von Produktgasen aus der Biomassevergasung aus gegenwärtiger Sicht als interessante Variante für eine dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung. Eine Kombination mit Festbettvergasern wird dabei als geeigneter angesehen als mit einem Wirbelschichtvergaser, da Festbettvergaser eher im unteren Leistungsbereich ( $100 \text{ kW}_{th}$  bis  $10 \text{ MW}_{th}$ ) und Wirbelschichtvergaser überwiegend im oberen Leistungsbereich (über  $20 \text{ MW}_{th}$ ) eingesetzt werden.

**Wirbelschichtvergaser mit Gasturbine.** Im Falle einer Strom- und Wärmergewinnung aus Biomasse im Leistungsbereich  $5$  bis  $20 \text{ MW}_{el}$  sind Heizkraftwerke mit Gasturbinen, Gasturbinen mit Dampfinjektion (Cheng-Kreislauf) und Anlagen mit einem Gas- und Dampfturbinen-Kreislauf (GuD) aufgrund ihrer höheren elektrischen Wirkungsgrade vorteilhafter als BHKW mit Gasmotoren. In dieser Größenklasse besitzt die Biomassevergasung in stationären oder zirkulierenden Wirbelschichtvergasern Kostenvorteile gegenüber Festbettreaktoren.

**Allothermer Wirbelschichtvergaser mit Brennstoffzelle.** Brennstoffzellen eignen sich aufgrund ihres modularen Aufbaus für einen Einsatz in dezentralen BHKW und in großen HKW oder GuD-Anlagen. Sie haben ein gutes Teillastverhalten und kommen grundsätzlich auch für die Nutzung von Produktgasen aus der Biomassevergasung in Frage. Zum Betrieb mit Schwachgasen aus der Biomassevergasung mit Luft ( $3$  bis  $5 \text{ MJ/m}_N^3$ ) sind sie allerdings weniger gut geeignet. Die potentiell hohen elektrischen Wirkungsgrade lassen sich nur bei einem Einsatz wasserstoffreicher mittelkaloriger Gase ( $12$  bis  $17 \text{ MJ/m}_N^3$ ) realisieren. Um solche Rohgase zu erzeugen, müssen Vergaser verwendet werden, die mit Sauerstoff angereicherter Vergasungsluft arbeiten, oder allotherme Vergaser, die Wasserdampf als Vergasungsmittel verwenden (wie z. B. die Vergaser von DMT, Batelle oder ThermoChem).

## 3 Brennstoffspektrum

Die Vergasung von naturbelassenem Holz in Festbettvergasern und die Vergasung von holzartigen Rückständen und Abfallstoffen in Wirbelschichtvergasern ist Stand der Technik. Das Gas wird jedoch bisher nur zur Wärme- und Dampferzeugung und zur Befeuerung von Kalk- und Zementöfen genutzt.

Im Gegensatz dazu befindet sich die technisch deutlich schwierigere Vergasung von Stroh und anderen halmartigen Biobrennstoffen wegen ihrer für Festbettreaktoren ungeeigneten

Stückigkeit sowie ihrer im Vergleich zu Holz höheren Konzentrationen an Stickstoff, Schwefel, Chlor und Alkalimetallen noch in einer frühen Forschungs- und Entwicklungsphase. Ein zentrales Problem hierbei ist, daß manche dieser Biomassefraktionen wegen ihres hohen Kaliumgehalts und des daraus resultierenden relativ niedrigen Ascheerweichungspunktes bei Vergasungstemperaturen um 800 °C zu Schlackenbildungen neigen. Deshalb wird in den vorhandenen Vergasungsanlagen nahezu ausschließlich Holz als Brennstoff eingesetzt. Andere Bioenergieträger wurden zwar vereinzelt in Rahmen von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben untersucht, haben aber noch keine größere Bedeutung erlangt.

#### 4 Stand der Technik

Marktgängige Biomasse-Vergasungssysteme für einen Einsatz zur Stromerzeugung existieren auch für Holz noch nicht. Es sind jedoch einige Anlagen zur (kommerziellen) Demonstration der Wirbelschichtvergasung von Holz und Holzabfällen mit anschließender Gasnutzung zur Stromerzeugung in Gasturbinen oder Gasmotoren vorhanden bzw. geplant /2/.

**Festbettvergaser mit Gasmotor.** Grundsätzlich sind Zündstrahldieselmotoren und auf Fremdzündung (Zündkerzen) umgebaute Dieselmotoren sowie Ottomotoren zur Nutzung von Schwachgasen aus der Biomassevergasung geeignet. Die gegenwärtig verfügbaren Gasmotoren benötigen allerdings ein Gas, das möglichst wenig kondensierbare Teerverbindungen und Partikel enthält, weil diese zu Verklebungen bzw. Erosionen der Ventilsitze und Zuleitungen führen können. Einen Festbettreaktor zur Vergasung von Biomasse, der die von den Gasmotorenherstellern geforderten hohen Gasqualitäten erzeugen kann, gibt es jedoch (noch) nicht. Die kommerziell verfügbaren Vergasertypen haben Vor- und Nachteile im Hinblick auf die jeweils zu vergasende Biomasse, die gewünschte Gasqualität und die Investitions- bzw. Betriebskosten. Gleichstromvergaser sind aufgrund des deutlich geringeren Teergehalts im erzeugten Produktgas prinzipiell besser geeignet für die Gasbereitstellung zur motorischen Nutzung als Gegenstromvergaser (Tabelle 1). Dies gilt für Holz als Brennstoff, aber aufgrund der diskutierten Probleme nicht im gleichen Maße für halmartige Biobrennstoffe.

Tabelle 1 Charakteristische Merkmale von Festbett- und Wirbelschichtvergaser /3, 4, 5, 6/

	Festbettvergaser		Wirbelschichtvergaser	
	Gegenstrom	Gleichstrom	stationär	zirkulierend
<i>Brennstoffanforderungen</i>				
Stückigkeit in cm	0,5 - 20	2 - 20	0,2 - 5	
Feuchtegehalt in %	< 40	5 - 25	< 40	
<i>Vergaserleistung</i>				
Kapazität in MW	0,1 - 10	0,1 - 2	> 5 - 10	
Verweilzeit <sup>a</sup> in h	0,5 - 1		< 0,1	
<i>Rohgasqualität</i>				
Gastemperatur in °C	75 - 500	300 - 700	700 - 950	
Partikel <sup>b</sup> in g/mN <sup>3</sup>	0,1 - 3 (1)	0,01 - 8 (1)	1 - 100 (4)	1 - 200 (20)
Teere <sup>b</sup> in g/mN <sup>3</sup>	10 - 100 (50)	0,01 - 6 (0,5)	8 - 100 (20)	1 - 30 (8)

<sup>a</sup>Verweilzeit des Brennstoffs im Reaktor; <sup>b</sup>Spanne, Mittelwert in Klammern

In den vergangenen Jahren sind neue Vergasungskonzepte entwickelt worden, die ein Rohgas von vergleichsweise hoher Qualität (d. h. mit geringen Teer- und Partikelgehalten) erzeugen sollen. Es handelt sich dabei um

- einstufige Verfahren, bei denen Kombinationen von Gleichstrom- und Gegenstromvergasungsverfahren in einem Reaktorbehälter stattfinden (z. B. der Zweizonen-Vergaser von Jäckel und der Wamsler Thermoprozessor) und um
- mehrstufige Verfahren, bei denen zwei oder drei räumlich getrennte Reaktorbehälter eingesetzt werden, um die verschiedenen Stufen der Vergasung von Biomasse ihren jeweiligen, besonderen Anforderungen entsprechend gut regulieren zu können (z. B. der Michel-Kim-Vergaser).

Diese Weiterentwicklungen können z. T. auf gute Versuchsergebnisse hinweisen; jedoch konnte bislang keiner von den auf dem Markt angebotenen Festbettvergäsern in Verbindung mit anschließender motorischer Gasnutzung seine Funktionsfähigkeit im Dauerbetrieb erfolgreich unter Beweis stellen.

Die Qualität des Rohgases aus der Biomassevergasung wird nicht nur vom Vergasertyp, sondern auch von den Vergasungsbedingungen (insbesondere vom Vergasungsmittel) und den Eigenschaften des Brennstoffs bestimmt. Von diesen Faktoren hängt auch der Gehalt an unerwünschten Verunreinigungen im erzeugten Produktgas ab. Um Erosionen, Korrosionen oder Ablagerungen in nachgelagerten Anlagenteilen und emissionsseitige Umweltbelastungen durch Partikel, Alkalien, Teer-, Schwefel-, Halogen- und Stickstoffverbindungen zu minimieren, muß vor der motorischen Gasnutzung ein teilweise erheblicher technischer Aufwand zur Gasreinigung betrieben werden. Trotz der in den letzten Jahren erreichten Fortschritte gibt es noch kein optimales Gasreinigungsverfahren. Mit konventionellen Gaswäschern können Partikel, hydrophile Teere und andere wasserlösliche Verunreinigungen (z. B.  $\text{NH}_3$ ) aus dem Rohgas entfernt werden. Das Verfahren ist jedoch aus ökonomischer und ökologischer Sicht wenig befriedigend.

**Wirbelschichtvergaser mit Gasturbine.** Die Verwendung von Schwachgasen aus der Biomassevergasung in für den stationären Betrieb mit Erdgas entwickelten Industrieturbinen oder in für Flugzeuge konzipierten Gasturbinen ist technisch möglich. Für den Einsatz von Schwachgas in diesen Turbinen ist bei gleicher Leistung ein deutlich höherer Brenngasvolumenstrom im Vergleich zu Erdgas notwendig, der der Brennkammer der Turbine zugeführt werden muß. Eine Anpassung der Brenner der Gasturbinen an den geringen Heizwert der Schwachgase ist deshalb zwingend erforderlich.

Voraussetzung für eine dauerhaft erfolgreiche Gasnutzung in derart modifizierten Gasturbinen ist eine sorgfältige Reinigung der Produktgase. Bei der Reduktion des Gehaltes an Feinstaub und Alkalien durch zweilagige Keramikfilter konnten in den letzten Jahren nennenswerte Fortschritte erzielt werden (Tabelle 2). Bei einer atmosphärischen Wirbelschichtvergasung sind Teerverbindungen im Produktgas ebenfalls unerwünscht, da diese während der Abkühlung (auf unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) und Verdichtung des Gases kondensieren und im nachgelagerten Kompressor zu Verklebungs- und Korrosionserscheinungen führen können. Eine beschleunigte Abnutzung und ein höherer Wartungs- und Instandhaltungsaufwand sind die Folge. Durch eine Erhöhung der Gastemperatur oder durch den Einsatz von Katalysatoren (Dolomit und Nickel) kann der Teergehalt im Gas inzwischen wirksam verringert werden. Bei der Vergasung von halmartigen Biobrennstoffen könnten möglicherweise zusätzliche Maßnahmen zur Gasreinigung erforderlich sein, um den Gehalt an Schwefel- und Halogenverbindungen im Produktgas auf ein für Gasturbinen erträgliches Maß zu verringern.

Vor der Nutzung des gereinigten Gases ist meist noch eine Druckanpassung an den Auslegungsdruck der Gasturbine notwendig. Sofern es sich um für Erdgas entwickelte Gasturbinen handelt, ist eine Gaskompression auf etwa 10 bis 20 bar erforderlich. Auf diese Gasverdich-

tung kann verzichtet werden, wenn die Wirbelschichtvergasung unter erhöhtem Druck (20 bis 30 bar) erfolgt. Bei der druckaufgeladenen Vergasung sind Teerverbindungen im Produktgas wenig problematisch, sofern die Gastemperatur bis zum Eintritt in die Gasturbine oberhalb 450 bis 550 °C bleibt, da dann eine Kondensation der Teere vermieden werden kann. Vorteile der Wirbelschichtvergasung unter erhöhtem Druck sind die verringerten Reaktorausmaße bei gleicher Leistung und die höheren elektrischen Gesamtwirkungsgrade im Vergleich zur Vergasung unter atmosphärischem Druck. Dem steht jedoch ein größerer technischer Aufwand zum Eintrag der Biomasse in den Vergaser und mögliche Schwierigkeiten bei der Gasreinigung gegenüber, der aus ökonomischen Gründen erst bei Anlagen mit über 20 bis 30 MW<sub>e</sub> gerechtfertigt erscheint. Solche Anlagen kommen wegen der Probleme bei der Brennstoffbeschaffung und Logistik für die Biomassevergasung in Deutschland und anderen mittel- und insbesondere südeuropäischen Ländern jedoch kaum in Frage.

Tabelle 2 Gasverunreinigungen, deren Problematik, Verfahren zu ihrer Verringerung und Anforderungen unterschiedlicher Gasnutzungsarten an die Gasreinheit /4, 5, 6/

Art der Verunreinigung	Problem	Reinigungsverfahren	Forderungen an die Gasreinheit		
			Gasmotor	Gas-turbine	Brennstoffzelle
Partikel (Staub, Asche, Bettmaterial)	Erosion, Schäden in GM, GT, BZ	Zyklon, Gewebe-, Elektro-, Keramik-, Sandfilter, Gaswäsche	5 - 50 ppm	<2 - 30 ppm	?
Kondensierbare organische Verbindungen (Teere)	Ablagerungen, Verklebungen, Verstopfungen in GM, GT, WT	Therm. Zerstörung bei 800 - 1 000 °C, Nickel-/Dolomitskatalysatoren, Gaswäsche	<50 -100 ppm	keine kondensierbaren Kohlenwasserstoffe	
Alkalimetalle (Na, K) und deren Salze	Heißgaskorrosion an GT, Ablagerung von Alkalisalzen an WT	Kondensation an Partikeln bei 500-600 °C	?	0,05 - 1 ppm Na, K	?
Stickstoff (N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , HCN)	NO <sub>x</sub> -Bildung (bei Verbrennung der Gase)	Gaswäsche, allotherme Vergasung oder Vergasung mit O <sub>2</sub>	55 ppm	?	< 10 ppm
Halogene (HCl, HF)	Korrosion, Emissionen	Gaswäsche	100 - 400 ppm	?	< 0,1 ppm
Schwefel (H <sub>2</sub> S, COS, CS <sub>2</sub> )	Deaktivierung von Katalysatoren, Emissionen	Kalkzugabe	1 200 - 2 000 ppm	20 ppm	< 0,1 - 50 ppm

GM=Gasmotor, GT=Gasturbine, BZ=Brennstoffzelle, WT=Wärmetauscher

**Allothermer Wirbelschichtvergaser mit Brennstoffzelle.** Unter den bisher entwickelten Typen von Brennstoffzellen erscheinen die Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) und die Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) wegen der möglichen höheren elektrischen Gesamtwirkungsgrade langfristig attraktiver als die Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) und die Solid Polymer Fuel Cell (SPFC). Außerdem kann bei einer Stromerzeugung in diesen Hochtemperatur-Brennstoffzellen Abwärme auf einem hohen Temperaturniveau ausgekoppelt werden (Tabelle 3). Ein weiterer Vorteil der MCFC und SOFC ist, daß die Gasreformierung innerhalb der Zelle erfolgen und deshalb auf eine apparativ getrennte CO-Shiftreaktion vor dem Gaseintritt in die Brennstoffzelle verzichtet werden kann. Obwohl die Anforderungen an die Gasreinheit geringer sind als bei der PAFC und SPFC können Schwefel- und Halogenverbindungen im Produktgas auch in der MCFC und SOFC zu Reaktionshemmungen führen.

Tabelle 3 Kenngrößen der verschiedenen Typen von Brennstoffzellen

	PAFC	SPFC	MCFC	SOFC
Betriebstemp. in °C	190 - 210	60 - 90	600 - 700	750 - 1 000
Betriebsdruck in bar	1 - 8	1	1 - 5	1 - 10
Brennstoff	H <sub>2</sub> (reform. Erdgas, Methanol)		H <sub>2</sub> , CO, Erdgas, KW-Gase	
Oxidationsmittel	Luft	Luft/O <sub>2</sub>	Luft	
Sekundäre Brennstoffaufbereitung	Externe Konditionierung und Reformierung		Interne Reformierung	
Stand der Markteinführung	Kleinserienfertigung	Kommerzialisierung	bis 2005	bis 2005 - 2010
Größte realisierte Einheit in MW <sub>el</sub>	11	0,075	1,8 (Prototyp)	0,15 (Prototyp)
Einsatzgebiet	BHKW, HKW	BHKW, Verkehr	BHKW, HKW, Kraftwerke	
Elek. Wirkungsgrad (H <sub>el</sub> ) in %	37 - 43	ca. 40	48 - 53	50 - 55

### 5 Ökonomische Kenngrößen

Über die Investitions-, Betriebs- und Wartungskosten, den Wirkungsgrad und die Lebensdauer von Systemen zur Stromerzeugung mit integrierter Biomassevergasung liegen nur wenig verlässliche Informationen vor, da die bisher realisierten Anlagen im Rahmen von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben errichtet wurden bzw. als solche geplant sind.

**Festbettvergaser mit Gasmotor.** Berechnungen zeigen, daß die spezifischen Investitionen für Festbettvergaser mit motorischer Gasnutzung bei wenigen zu realisierenden Anlagen zwischen 5 000 und 10 000 DM/kW<sub>el</sub> für Anlagen mit Leistungen zwischen 100 und 200 kW<sub>el</sub> und zwischen 4 000 und 6 000 DM/kW<sub>el</sub> für Anlagen mit 1,5 bis 3 MW<sub>el</sub> liegen dürften /7, 8/. Bei einer Kleinserienfertigung könnten die Kosten um rund ein Viertel gesenkt werden.

**Wirbelschichtvergaser mit Gasturbine.** Die spezifischen Investitionen für Demonstrationsanlagen mit integrierter Biomasse-Wirbelschichtvergasung und GuD-Kreisläufen (Leistungsbereich 6 bis 12 MW<sub>el</sub>) liegen zwischen 4 200 und 5 300 DM/kW<sub>el</sub> bei einer atmosphärischen Vergasung und zwischen 9 500 und 10 700 DM/kW<sub>el</sub> bei der druckaufgeladenen Vergasung /9/. Die verglichen mit der Druckvergasung höheren Kosten für die Kaltgasreinigung und die Gaskompression werden bei der atmosphärischen Vergasung im hier diskutierten Leistungsbereich mehr als aufgewogen durch die niedrigeren Kosten für den Vergaser und die Brennstoffzuführung.

**Allothermer Wirbelschichtvergaser mit Brennstoffzelle.** Angesichts des sehr frühen Entwicklungsstandes bei Systemen mit Brennstoffzellen und Biomassevergasung sind nur sehr grobe Schätzungen der zu erwartenden Kosten möglich. Die Größenordnung für ein System mit allothermer Dampf-Wirbelschichtvergasung (2 000 bis 3 000 DM/kW<sub>el</sub>), Gasreinigung und -reformierung (ca. 2 000 DM/kW<sub>el</sub>) und Brennstoffzelle (2 000 DM/kW<sub>el</sub>) dürfte unter günstigen Bedingungen zwischen 6 000 und 8 000 DM/kW<sub>el</sub> liegen /3/. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei den Kosten für die Brennstoffzellen von Preisen ausgegangen wurde, die einer Serienfertigung der Brennstoffzellen entsprechen. Die genannten Preise dürften deshalb erst langfristig erreicht werden können.

## 6 Umweltaspekte

Durch die Biomassevergasung und die anschließende Gasnutzung in Gasmotoren, Gasturbinen oder Brennstoffzellen kann aufgrund der potentiell höheren Wirkungsgrade mehr CO<sub>2</sub> pro verbrauchter Brennstoffeinheit substituiert werden als im Falle einer Stromerzeugung mit einem konventionellen Dampfprozeß, der durch eine Biomasseverbrennung gespeist wird. Damit hat die Biomassevergasung und die anschließende Verstromung des Schwachgases unter Klimaschutzaspekten eindeutige Vorteile im Vergleich zu anderen Möglichkeiten der Strombereitstellung aus Biomasse.

Die NO<sub>x</sub>-Emissionen aus der motorischen Gasnutzung können stark schwanken, da sie u. a. vom Stickstoffgehalt des Biobrennstoffs, vom Vergasungsmittel, vom Gasgemisch und Zündzeitpunkt abhängig sind. Entsprechend den bisher verfügbaren Informationen liegen die NO<sub>x</sub>-Emissionen bei der motorischen Nutzung von Holzgas meist deutlich unter dem Grenzwert der TA Luft, während die CO-Emissionen um den Faktor 3 bis 5 höher liegen können /6/. Ebenfalls niedrige NO<sub>x</sub>-Emissionen sind bei der Nutzung von niederkalorigem Schwachgas in einer Gasturbine zu erwarten, da der Anteil an thermischen NO<sub>x</sub>-Emissionen aufgrund der relativ niedrigen Flammentemperatur gering ist. Insbesondere beim Einsatz des Schwachgases in Brennstoffzellen führt der hier erreichbare höhere Wirkungsgrad in Verbindung mit der vor der Gasumwandlung erforderlichen Gasreinigung und der flammenlosen Energieumwandlung zu NO<sub>x</sub>-Emissionen, die um eine Größenordnung niedriger sind als die zukünftig erwartbaren Emissionswerte von Gasmotoren und Gasturbinen; dies gilt auch für die CO- und Kohlenwasserstoffemissionen.

Bei der Absenkung der Temperatur der Produktgase vor ihrer Nutzung in Gasmotoren oder Gasturbinen (im Falle einer Komprimierung) fallen, je nach Restfeuchte des eingesetzten Brennstoffs und Menge an zugegebenem Wasserdampf, unterschiedliche Kondensatmengen an. Die Aufarbeitung und umweltgerechte Entsorgung der mit Teerverbindungen belasteten Kondensatabwässer ist mit teilweise hohen Kosten verbunden, die bei kleineren Vergasungssystemen meist nicht wirtschaftlich sind. Eine direkte Einleitung der Kondensate ins Abwassersystem ist wegen ihrer Belastung mit organischen Verbindungen und Ammonium nur im Falle einer vorausgegangenen guten Gasreinigung möglich.

## 7 Resümee

In Verbindung mit Gasmotoren oder Gasturbinen können durch die Biomassevergasung deutlich höhere elektrische Wirkungsgrade (etwa 22 bis 37 %) im Vergleich zu einer Biomasseverbrennung mit nachgeschalteter Dampferzeugung und Dampfturbine (etwa 15 bis 18 % in Gegendruckanlagen) erreicht werden. Dies macht die Biomassevergasung zu einem Hoffnungsträger für die geplante deutlich weitergehende Biomassenutzung in Europa. Trotz der in den letzten Jahren erreichten Fortschritte ist der Stand der Technik bei den derzeit verfügbaren Biomasse-Vergasungsanlagen mit anschließender Gasnutzung zur Stromerzeugung noch unbefriedigend. Deshalb sollten verstärkt F,E&D-Anstrengungen zur erfolgreichen Realisierung der folgenden, aus gegenwärtiger Sicht interessanten Konzepte unternommen werden:

Für BHKW unter 2 bis 5 MW<sub>e</sub> ist die Festbettvergasung und die anschließende Gasnutzung in Gasmotoren interessanter als in Gasturbinen. Für Anlagen mit Leistungen zwischen 3 und 20 MW<sub>e</sub> erscheint die Stromerzeugung über Gasturbinen oder in GuD-Anlagen mit vorgehalteter Biomasse-Wirbelschichtvergasung unter atmosphärischem Druck aus technisch-ökonomischer Sicht die derzeit aussichtsreichste Technik. Langfristig könnte eine Verstromung in Brennstoffzellen eine vielversprechende Perspektive darstellen. Die Kosten für Gas-

motoren-BHKW bzw. GuD-Anlagen mit integrierter Biomassevergasung liegen aus gegenwärtiger Sicht zwischen 4 000 und 6 000 DM/kW<sub>e</sub> und sind damit deutlich niedriger als die Kosten für eine Biomassevergasung mit anschließender Gasnutzung in Brennstoffzellen. Dies könnte sich jedoch durch weitere Fortschritte in der Entwicklung von Brennstoffzellen in den nächsten 10 Jahren ändern.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Biomassevergasung mit anschließender Verstromung des Schwachgases einen nennenswerten Beitrag zu einer umwelt- und klimaverträglicheren Energiebereitstellung in Europa leisten kann. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund der erreichbaren hohen Stromwirkungsgrade und der vielversprechenden Umweltkenngrößen, durch die diese Technik gekennzeichnet ist. Um die Vorteile der Biomassevergasung realisieren zu können, müssen jedoch noch verschiedene technische Probleme gelöst und nicht technische Hindernisse ~~aus~~ aus dem Weg geräumt werden. Dies könnte im Rahmen einer gemeinsamen europäischen Aktion im Bereich Forschung, Entwicklung und Demonstration von Biomassevergasungsanlagen geschehen. Dabei sollte eine Konzentration auf die hier diskutierten Konzepte erwogen werden, um zumindest für diese Verfahren einen Marktdurchbruch zu erreichen. Das Ziel der Aktion sollte sein, die Technik der Biomassevergasung dahingehend weiterzuentwickeln, daß sie technisch verfügbar und problemlos einsetzbar ist. Parallel dazu müßten auch entsprechende Maßnahmen getroffen werden, damit eine erfolgreiche Markteinführung sichergestellt werden kann und die genannten Umweltvorteile zum Tragen kommen.

#### Quellen

- 1/1 EU-Kommission (1997). Weißpapier der EU-Kommission
- 1/2 Kaltschmitt, M., Rösch, Ch., Dinkelbach, L. (eds.) (1998). Biomass Gasification in Europe. EU-Bericht (in Druck)
- 1/3 Solantausta, Y., Bridgwater, T., Beckman, D. (1996). Electricity production by advanced biomass power systems. VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo
- 1/4 Rösch, Ch., Wintzer, D. (1997). Vergasung und Pyrolyse von Biomasse. TAB Arbeitsbericht Nr. 49, Bonn
- 1/5 Bühler, R. (1998). Internal Combustion (IC) Engines for Biomass Gasifiers. In: IC Engines for LCV Gas from Biomass Gasifiers. Proceedings of the IEA Thermal gasification Seminar in Zürich, S. 7-13
- 1/6 Wagner, M. (1998). Utilization of Producer Gas in Jenbacher Gas Engines. In: IC Engines for LCV Gas from Biomass Gasifiers. Proceedings of the IEA Thermal gasification Seminar in Zürich, S. 81-95
- 1/7 Steinbrecher, N. (1996). Bereitstellung von Strom aus fester Biomasse und dessen Bedeutung für die Energieversorgung unter Berücksichtigung der Nutzung von Restholz in BHKW im Bereich 0,5-5 MW. Institut für Elektrische Energieversorgung Darmstadt
- 1/8 Juch, P. (1998). The Juch Gasifier in Espenhain. In: Proceedings of the workshop „Biomass Market Introduction“ (in Druck)
- 1/9 Beenackers, A.A.C.M., Maniatis, K. (1996). Gasification technologies for heat and power from biomass. In: Chartier et al. (1996). Biomass for energy and the environment. Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, Copenhagen, Denmark, 24.-27.06.1996, Oxford, S. 228-260
- 1/10 Rösch, Ch., Kaltschmitt, M., Kwant, K.W. (1998). Non-technical Barriers for Biomass Gasification Projects - Identification, Analysis, Solutions. In: Proceedings of the workshop „Biomass Market Introduction“ (in Druck)

DGMK-Fachbereichstagung  
„Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen“  
vom 20. bis 22. April 1998 in Velen/Westfalen

S. Palitzsch, T. Marzi, R. Beckmann  
Fraunhofer Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik UMSICHT,  
Osterfelder Str. 3, D-46047 Oberhausen

**VERFAHRENSTECHNISCHE MAßNAHMEN ZUR VERBESSERUNG DER  
QUALITÄT VON ROSTASCHEN**

## Problemstellung

Die Qualität von Rostaschen wird durch den Restkohlenstoffgehalt, den Gehalt löslicher Neutralsalze und die eluierbare Schwermetallfracht ausgedrückt. Die Kriterien für eine umfassende Verwertung der Aschen entsprechend der gesetzlichen Vorgaben werden nicht immer vollständig erfüllt.

Um die Absatzchancen für Rostaschen zu erhöhen und die Kosten der Entsorgung sowie der Aufbereitung zu senken, bieten sich thermische (Schmelzverfahren, Sinterung) oder chemisch/physikalische (Laugung, Alterung) Verfahren an, die integriert oder additiv zum Verbrennungsprozeß ausgeführt sein können.

Die einzelnen Maßnahmen sind jedoch bezüglich Energieverbrauch und erreichbarer Aschequalität unterschiedlich zu bewerten.

## Vorgehensweise

Ausgehend von einer Analyse des thermischen Prozesses (Abb. 1) wurden unterschiedliche Verfahren (Sinterung, Laugung, Alterung) bewertet.

Anhand von Laborversuchen wurden wesentliche Einflußparameter, die die Elution von Schadstoffen bestimmen, ermittelt und ein Maßnahmenkatalog zur Optimierung der untersuchten Verfahren erarbeitet.

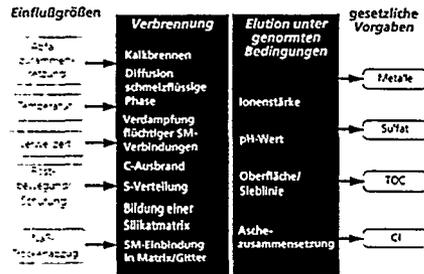


Abb. 1: Systemanalyse Verbrennungsprozeß im Hinblick auf die Anforderungen der TASI

## Ergebnisse

Die untersuchten Möglichkeiten zur Qualitätsverbesserung von Rostaschen zeigen, daß verfahrensspezifisch Verbesserungen möglich sind (Abb. 2). Eine umfassende Qualitätsverbesserung ist allein durch thermische Verfahren, die jedoch energetisch entsprechend aufwendig sind, realisierbar. Die derzeitig praktizierte 3-monatige Alterung bietet dagegen nur eine eingeschränkte Qualitätsverbesserung.

Thermische Verfahren			
• Schmelzen	Chlorid:		Schwermetalle:
• Sintern			
Chemisch-physikalische Verfahren			
• Laugung	Chlorid:		Schwermetalle:
• Alterung	Chlorid:		Schwermetalle:

Abb. 2: Bewertung von integrierten und additiven Aschebehandlungsverfahren

Zur Beschleunigung der Alterung ist eine Carbonatisierung der gesamten Asche durch Begasung oder Berieselung des Materials mit CO<sub>2</sub>-haltigen Medien wie gasförmiges CO<sub>2</sub> oder synthetisches Rauchgas denkbar. Die prinzipielle Machbarkeit konnte im Rahmen der Untersuchungen gezeigt werden (Abb. 3).

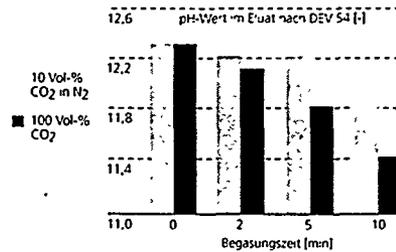


Abb. 3: Die Begasung von Aschen führt zu einer Abnahme des pH-Wertes im Eluat nach DEV S4 und somit zu einer Verringerung der Schwermetalllöslichkeit



\*DE011716310\*

W. Bernstein, T. Brunne, A. Hiller <sup>1)</sup>; J. Albrecht <sup>2)</sup>; N. Quang <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> TU Dresden, Institut für Energietechnik, Mommsenstr. 13, D-01062 Dresden

<sup>2)</sup> Lurgi Umwelt GmbH, Frankfurt a. M.

<sup>3)</sup> Polytechnic Institut, Danang, Vietnam

## EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG UND MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DER VERBRENNUNG VON BRAUNKOHLE, ABFALLSTOFFEN UND MISCHBRENNSTOFFEN IN EINER ZIRKULIERENDEN WIRBELSCHICHTFEUERUNG

### Abstrakt

An dem Lehrstuhl für Kraftwerkstechnik der TU Dresden werden seit Anfang der 90-iger Jahre umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Verbrennung von Bio- und Reststoffen in Wirbelschicht- und Staubfeuerungen durchgeführt *17, 72*. Dabei war vor allem die Zufeuerung dieser Stoffe in Wärmeerzeugeranlagen auf Braunkohlenbasis von besonderem Interesse. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß sowohl Biobrennstoffe als auch Abfälle in zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen umweltschonend zur Wärmeerzeugung eingesetzt werden können. Als Beispiel wird das an Hand von Braunkohle-Klärschlammgemischen sowie Bagasse- und Holz-Braunkohlegemischen gezeigt.

Neben den experimentellen Untersuchungen bietet die Modellierung der Verbrennungsvorgänge ein geeignetes Mittel um Voraussagen zu anderen Mischungsanteilen sowie anderen geometrischen Abmessungen machen zu können. Seit Anfang 1997 wird dazu ein vom BMBF und der Firma Lurgi gefördertes Forschungsvorhaben *23* bearbeitet. Ein von der Universität Gesamthochschule Siegen für die Braunkohleverbrennung konzipiertes Zellenmodell *44* wird auf die neuen Brennstoffgemische erweitert. Da grundsätzlich andere Stoffzusammensetzungen vorliegen, wurden an einem Batch-Reaktor Voruntersuchungen zum Pyrolyseverhalten der Brennstoffe durchgeführt. Erste durchgeführte Testrechnungen liegen vor. Die Arbeiten am Modell sind aber noch im vollen Gange.

### 1 Einführung

Die gemeinsame Verbrennung von Abfällen und fossilen Energieträgern verbindet auf wirtschaftliche Weise die Vorteile einer thermischen Entsorgung mit einer ressourcenschonenden Energieerzeugung. Gerade vor dem Hintergrund des Inkrafttretens der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TA Si) *5* im Jahre 2005 wird deutlich, daß eine größere Anzahl von Anlagenkapazitäten benötigt wird, um alle anfallenden Abfälle thermisch behandeln zu können.

\* Vorhaben wird mit Mitteln des BMBF unter dem Fördervorhaben 0326818A gefördert

Die Akzeptanz für die Errichtung neuer Abfallverbrennungsanlagen ist in der Bevölkerung recht gering und Genehmigungen ziehen sich zeitlich sehr in die Länge. Eine Alternative könnte dazu die Zuführung von Abfallstoffen in konventionellen Kraftwerksanlagen sein. An Investitionskosten würden hier Kosten für Abfallager, -transport und -dosierung sowie eventuell zusätzliche Filtertechnik anfallen.

Als bewährtes Feuerungskonzept würde sich u.a. die Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung anbieten. Diese Feuerung ist in der Lage, bei entsprechender Anpassung ein breites Brennstoffband zu nutzen. In einem breit angelegten vom BMBF und der Firma Lurgi Umwelt unterstützten Forschungsprogramm wird dazu an der TU Dresden die Mitverbrennung von diversen Abfallstoffen in kohlegefeuerten ZWSF - Anlagen systematisch untersucht.

Neben den experimentellen Untersuchungen wird ein für Braunkohle entwickeltes mathematisches Zellenmodell auf die neuen Brennstoffe und vor allem Brennstoffgemische erweitert.

## 2 Beschreibung der ZWSF - Pilotanlage der TU Dresden

Die ZWSF - Pilotanlage der TU Dresden (Bild 1) läßt sich in folgenden Baugruppen einteilen:

- Zirkulationssystem
- Brennstoffzuführung
- Meßwerterfassung
- Luftsystem
- Rauchgasreinigung

Das Zirkulationssystem besteht aus einem thermisch - isolierten 6,7 m hohen Verbrennungsreaktor, einem luftgekühlten Abscheidezyklon und einem wassergekühlten Siphon (Bild 2).

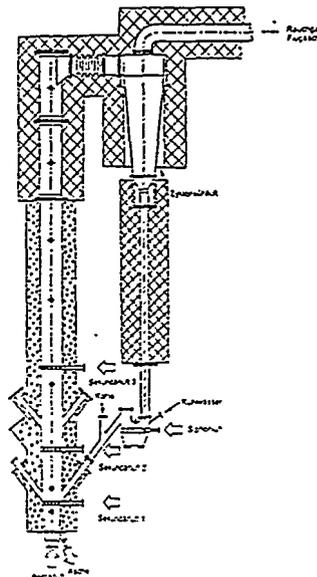
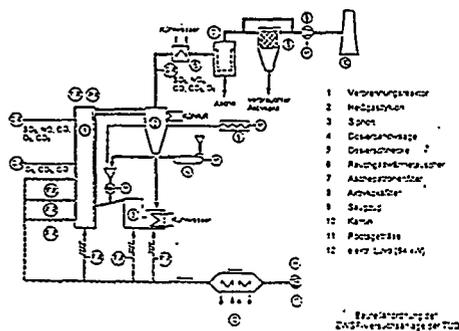


Bild 1: Baugruppenanordnung der ZWSF- Pilotanlage

Bild 2: Das Zirkulationssystem

Der Reaktor hat einen Durchmesser von 320 mm und ist zum Düsenboden hin konisch auf 200 mm eingezogen. Neben der Primärluftzugabe ist eine Sekundärluftzugabe über drei Höhen möglich.

Das Luftversorgungssystem wird von einem drehzahleregelten Drehkolbengebläse gespeist. In die Hauptluftleitung ist ein elektrisch beheizter Luftvorwärmer mit einer Anschlussleistung von 68 kW integriert. Damit läßt sich die Verbrennungsluft auf über 400°C vorwärmen.

Zur Brennstoffzuführung gehören neben Transportbehälter und Hebezeug eine Dosierbandwaage und eine Zellradschleuse. Zusätzlich steht eine Dosierschnecke zur Verfügung.

Das Rauchgasreinigungssystem besteht aus einem Kühler, einem Patronenasche- und einem Aktivkohlefilter sowie dem Sauglüfter.

Die Meßwerterfassung umfaßt 51 Meßaufnehmer (Temperatur, Druck sowie Mengenströme). Ferner gehören zwei Rauchgasanalysensysteme dazu. Alle Meßwerte werden online gemessen, auf einem PC zur Anzeige gebracht und gespeichert.

### 3 Das mathematische Simulationsprogramm

Das Simulationsmodell ist als eindimensionales Zellenmodell konzipiert. Die Geometriedaten werden dabei von der ZWSF - Pilotanlage übernommen. Die Zelleneinteilung der Anlage erfolgt gemäß Bild 3 in 24 Zellen. Dem Reaktor werden dazu 17 Zellen, dem Querzug 1 Zelle, dem Zyklon 3 Zellen und der Siphon in 2 Zellen zugewiesen. Für jede Zelle werden 22 Bilanzgleichungen für 12 Feststoffe, 9 Gasbestandteile und den Energiestrom formuliert. Die gasförmigen Stoffe bestehen aus CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> und C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> und bewegen sich nur in Strömungsrichtung. Für die Feststoffe, bestehend aus 10 Kokspartikelklassen, CaO und CaSO<sub>4</sub>, ist innerhalb des Reaktors eine Rückvermischung vorgesehen. Im Bild 4 ist für eine Zelle beispielhaft die Bilanzierung für eine Kokspartikelklasse dargestellt.

Als Ergebnis der Bilanzierung erhält man ein nichtlineares Gleichungssystem, daß iterativ mit einem Newton - Verfahren gelöst wird.

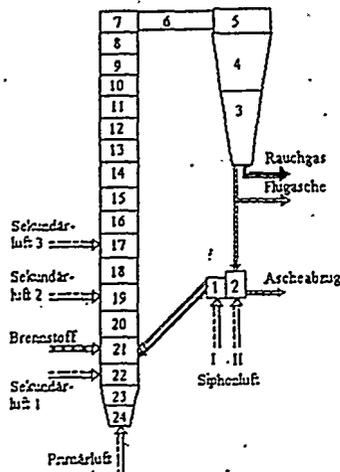
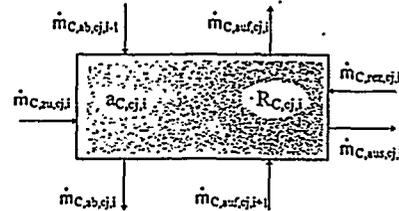


Bild 3: Zelleneinteilung der ZWSF - Pilotanlage



$\dot{m}$ : Massenstrom  
 zu: zugeführter Strom  
 rez: rezirkulierter Strom  
 aus: austretender Strom  
 auf: Aufwärtsstrom  
 ab: Abwärtsstrom  
 R: gesamte Reaktionsrate  
 aC: Abtrieb  
 i: Zellenummer  
 ej: Partikelklasse

Bild 4: Bilanzierung einer Kokspartikelklasse für den Bilanzraum i

#### 4 Voruntersuchungen zum Pyrolyseverhalten verschiedener Brennstoffe

Die neu zu untersuchenden Brennstoffe unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung zum Teil erheblich von Braunkohle. Vor allem die Stoffe, die während der Pyrolysephase freigesetzt werden, differieren erheblich. Hinzu kommt ein erheblicher Einfluß der Temperatur sowohl auf die Stoffausbeute, als auch auf die Zusammensetzung der Produkte bei der Pyrolyse. Um für die Modellierung eine sichere Datengrundlage für die Pyrolysegas der verschiedenen Brennstoffe und Brennstoffgemische zu erhalten, wurden Versuche an einem Pyrolysereaktor der Universität Gesamthochschule Siegen durchgeführt /6/. Dazu wurden über 200 Proben bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Ein Ergebnis war die Aufteilung der Pyrolysebestandteile in einer gasförmigen, flüssigen und feste Komponente für die einzelne Ausgangsbrennstoffe. In den Bildern 5 und 6 ist das Pyrolysegas und der Restkoks dargestellt. Der Temperatureinfluß ist in beiden Bildern deutlich zu erkennen. Weiterhin ist zu bemerken, daß bis auf Braunkohle die Restkoksgehalte aller anderen Brennstoffe ab 450 °C unter 25 Masseprozent liegen.

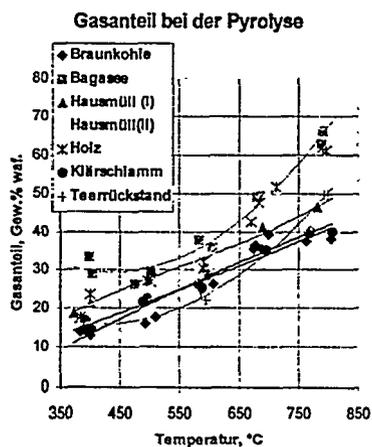


Bild 5: Pyrolysegasanteil für verschiedene Brennstoffe in Abhängigkeit der Temperatur

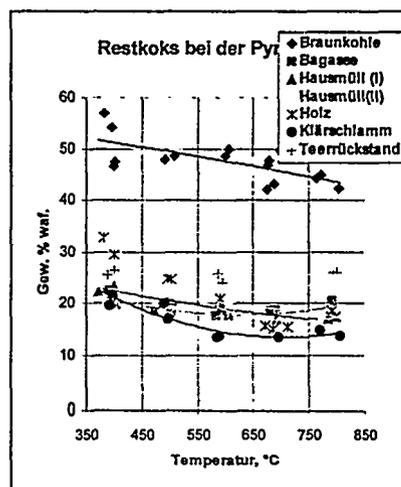


Bild 6: Anteil des Pyrolysekokes für verschiedene Brennstoffe in Abhängigkeit der Temperatur

Ein Beispiel für die Pyrolysegaszusammensetzung der Brennstoffgemische, bestehend aus Braunkohle und Holz, soll Bild 7 verdeutlichen. Dabei ist der Energieanteil der Stoffe Holz und Braunkohle variiert worden.

Auf der linken Seite des Diagramms ist der Holzanteil 100% und der Kohleanteil 0%. Auf der rechten Bildseite ist das Verhältnis genau entgegengesetzt. Man erkennt sehr deutlich die nicht lineare Abnahme des CO<sub>2</sub>-Ausbeute mit steigende Braunkohleanteil. Bis auf CO<sub>2</sub>, was bei 60% Braunkohle ein leichtes Maximum durchläuft, fallen alle weiteren gemessenen Gasbestandteile mit steigendem Braunkohleanteil geringfügig.

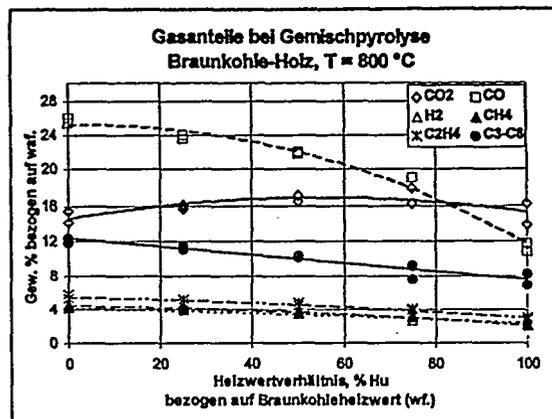


Bild 7: Zusammensetzung der Pyrolysegase für verschiedene Braunkohle - Holzgemische

### 5 Zusammensetzung der untersuchten Brennstoffe und Brennstoffgemische

Bei ersten Versuchen in der ZWSF-Pilotanlage sowie bei den ersten Simulationsrechnungen wurden folgende Brennstoffmischungen (Tabelle 8) eingesetzt:

Masseanteil Braunkohle	Masseanteil Zusatzbrennstoff
75 Masseprozent	25 Masseprozent Holz
54 Masseprozent	46 Masseprozent Holz
31 Masseprozent	69 Masseprozent Holz
52 Masseprozent	48 Masseprozent Hausmüll

Tabelle 8: Massemäßige Zusammensetzung der Brennstoffgemische

Beim Holz handelt es sich um Holzhackschnitzel aus Kiefernholz. Hausmüll war aufbereitet, das heißt er war zerkleinert, getrocknet, von Metallteilen befreit und pelletiert.

Die Elementarzusammensetzung der Ausgangsbrennstoffe ist aus Tabelle 9 zu entnehmen.

Bestandteile	Braunkohle	Holz	Hausmüll
Wasser	27,8	22	5,6
Asche	3,9	0,9	44,7
Kohlenstoff	46,6	35,7	23,7
Wasserstoff	3,3	4,7	3,16
Stickstoff	0,5	0,7	1,0
Schwefel	0,6	0,1	0,4

Tabelle 9: Elementarzusammensetzung der Ausgangsbrennstoffe

Neben den Elementarzusammensetzungen sind weiterhin die Flüchtigengehalte und die Heizwerte der Ausgangsbrennstoffe interessant. Die dazugehörigen Werte sind in **Tabelle 10** enthalten.

	Braunkohle	Holz	Hausmüll
Flüchtigengehalt in %	37,9	55,2	41,7
Heizwert in kJ/kg	16.918	11.1970	8.697

**Tabelle 10: Flüchtigengehalte und Heizwerte der Ausgangsbrennstoffe**

## 6 Ergebnisse aus Experiment und mathematischem Modell

Da die Arbeiten an der Erweiterung des Simulationsprogrammes noch im vollem Umfang laufen, können nur erste Simulationsergebnisse zum Gemisch Braunkohle - Holz präsentiert werden.

Als erstes soll die Temperaturverteilung über dem Reaktor zwischen den Versuchspunkten und der Simulationsrechnung verglichen werden.

Es wird dabei ein Versuchspunkt mit dem Brennstoffgemisch Braunkohle und Holz mit einem Massenverhältnis von 31/69 näher betrachtet. Als Versuchsrandbedingungen wurden die Werte nach **Tabelle 11** eingestellt :

Versuchsparameter	Gemisch Kohle/Holz 31/69
thermische Leistung in kW	252
Luftverhältnis	1,22
Primärluft / Gesamtluft	0,44
Lufttemperatur in °C	22

**Tabelle 11: Versuchsparameter für die Verbrennungsversuche und die Simulationsrechnung**

Der gemessene und berechnete Temperaturverlauf für den Versuchspunkt ist im **Bild 13** enthalten. Das **Bild 12** soll verdeutlichen, an welchen Stellen Stoffströme in den Reaktor eingebracht werden.

Der Temperaturverlauf zeigt deutliche Abweichungen zwischen Messung und Rechnung im unteren Reaktorteil (0 - 1,5 m Höhe). Der nachfolgende Verlauf wird deutlich besser wiedergegeben.

Als Emissionswerte sollen die  $\text{NO}_x$ - Werte näher betrachtet werden, die im **Bild 14** über dem Luftverhältnis aufgetragen wurden.

Bei den  $\text{NO}_x$ - Werten ist für die gesamten Gemische der Einfluß des Luftüberschusses erkennbar. Für einen Holzanteil von 46 Masseprozent werden die geringsten Emissionen erreicht. Sie sind noch geringer als für die reine Kohleverbrennung. Erhöht man die Holzzugabe auf 69 Masseprozent, erhält man etwas höhere Emissionswerte.

Als nächstes soll der Zugabeort des Holzes innerhalb des Reaktors variiert werden. Das würde quasi einer Brennstoffstufung entsprechen. Erste positive Erfahrungen wurden damit bereits bei Verbrennungsuntersuchungen mit Bagasse gesammelt. Bei Versuchen für einen ägyptischen Aspiranten mit der Verbrennung von Bagasse in der ZWSF.- Pilotanlage traten recht interessante Effekte auf.

1. Durch die Zugabe der Bagasse direkt in den Reaktor (1,5 m über Düsenboden) wurde eine ungenügende Temperaturverteilung erreicht.

2. Durch den hohen Flüchtigengehalt des Brennstoffes und der Verbrennungsreaktion, erst oberhalb der letzten Sekundärluftzugabe, wurden hohe  $\text{NO}_x$ -Werte gemessen.
3. Bei der zusätzlichen Zugabe von Braunkohle wurde das Temperaturprofil ausgeglichener und die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sanken.

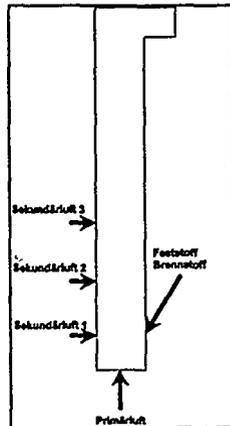


Bild 12: Schematische Reaktoransicht

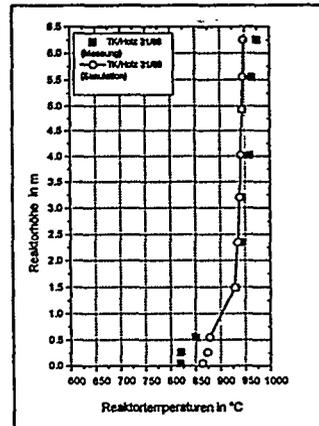


Bild 13: Gemessene und berechnete Temperaturverläufe für Kohle/Holz

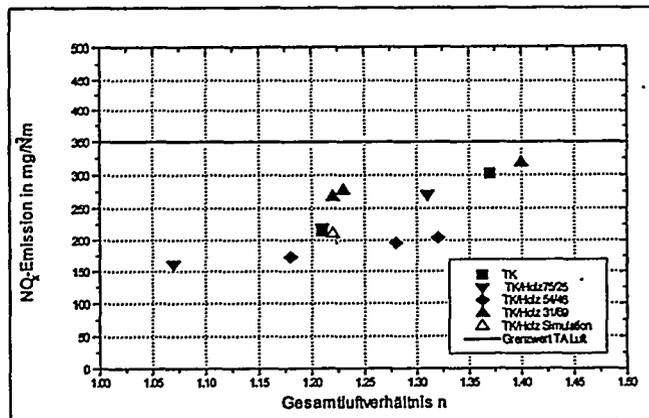
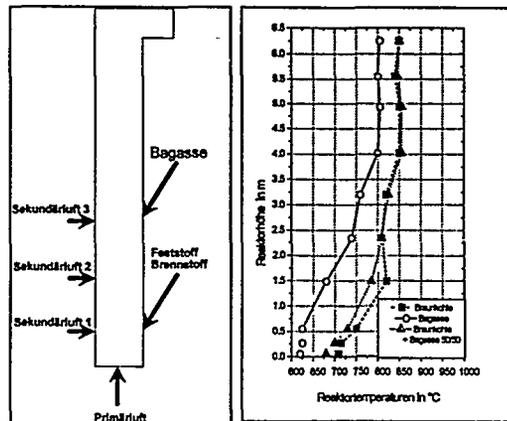


Bild 14: Gemessene und berechnete  $\text{NO}_x$ -Emissionen für Braunkohle/Holz und Braunkohle/Hausmüll Gemische

Die Bilder 15 und 16 und die Tabelle 17 sollen die Verhältnisse bei der Bagasseverbrennung und den gemessenen  $\text{NO}_x$ -Werten verdeutlichen.



**Bild 15:** Schematische Reaktoransicht mit Bagasseeintrag

**Bild 16:** Gemessene und berechnete Temperaturverläufe für Kohle, Bagasse und Kohle + Bagasse

Brennstoff	NO <sub>x</sub> mg/Nm <sup>3</sup>
Braunkohle	210
Bagasse	405
Braunkohle + Bagasse	220

**Tabelle 17:** NO<sub>x</sub>-Werte für verschiedene Brennstoffe

## 7 Zusammenfassung, Schlußfolgerungen und Ausblicke

Ein von der Universität Gesamthochschule Siegen für die Braunkohleverbrennung konzipiertes Zellenmodell wird auf die neuen Brennstoffgemische erweitert. Da grundsätzlich andere Stoffzusammensetzungen vorliegen, wurden an einem Batch-Reaktor Voruntersuchungen zum Pyrolyseverhalten der Brennstoffe durchgeführt.

Erste durchgeführte Testrechnungen zur Verbrennung von Braunkohle/Holz liegen vor. Die Arbeiten am Modell sind aber noch in vollem Gange und werden bis Ende 1998 abgeschlossen. Als weitere Stoffe sollen Hausmüll, Klärschlämme, Papierschlämme sowie Teerrückstände untersucht werden. Der Eintragsort der Zusatzbrennstoffe soll dabei variiert werden.

Aus Sicht der Autoren bietet die Modellierung damit die Möglichkeit, neben den experimentellen Untersuchungen der Verbrennungsvorgänge Voraussagen zu neuen Brennstoffgemischen machen zu können. Weiterhin kann mit dem Modell leicht mit anderen geometrischen Anlagenabmessungen gerechnet werden.

## 8 Literatur

- /1/ Brunne, T.; Bernstein, W.; Wandel, S.; Richter, B.: Zur Verbrennung von Klär- und Chemieschlämmen in zirkulierenden Wirbelschicht- und Staubfeuerungen 16. Deutscher Flammentag, VDI Bericht 1090 Clausthal- Zellerfeld 1993
- /2/ Brunne, T.; Bernstein, W.; Albrecht, J.; Daradimos, G.: Experimentelle Untersuchungen zum feuerungstechnischen Verhalten von Klärschlämmen bei Verbrennung in der Zirkulierenden Wirbelschicht 17. Deutscher Flammentag, Hamburg- Harburg 1995

- /3/ Energetische Nutzung von unkonventionellen Brennstoffen in kohlegefeuerten ZWSF-Anlagen - experimentell gestützte Modellierung der Verbrennung  
BMBF- Forschungsprojekt 0326818A 1996
- /4/ Dersch, J.: Modellierung von Feuerungsanlagen mit zirkulierender Wirbelschicht beim Einsatz von Braunkohlen mit hohem Feuchtigkeitsgehalt  
Diss. Universität- Gesamthochschule Siegen 1994
- /5/ Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (Technische Anleitung Siedlungsabfall) vom 14.05.1993 Beilage Berliner Anzeiger 99
- /6/ Quang, N., T.: Bericht zu Pyrolyseversuchen an der Universität- Gesamthochschule Siegen; TU Dresden Institut für Energietechnik 1997 (unveröffentlicht)



J. Burgorf  
Saarberg-Oekotechnic GmbH, Hafenstr. 25, D-66111 Saarbrücken

## KOSTENGÜNSTIGE THERMISCHE ABFALLVERWERTUNG UND KREISLAUFWIRTSCHAFTSGESETZ AUS BETREIBERSICHT



### Einführung

Das im Oktober 1996 in Kraft getretene Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) schreibt in den Grundsätzen der Kreislaufwirtschaft fest, daß Abfälle in erster Linie zu vermeiden und in zweiter Linie stofflich oder energetisch zu verwerten sind. Die Beseitigung von Abfällen - und darunter fällt auch die „klassische“ Müllverbrennung - ist nur dann zugelassen, wenn sie gegenüber der Verwertung die umweltverträglichere Lösung darstellt.

Für die thermische Behandlung von Abfällen definiert das KrW-/AbfG deshalb zwei Wege mit unterschiedlichen Ansätzen: Zum einen die thermische Behandlung von „Abfällen zur Beseitigung“, wie sie bisher in vielen Anlagen zur Müllverbrennung realisiert worden ist und zum anderen die energetische Nutzung von „Abfällen zur Verwertung“.

Der vorliegende Beitrag soll die Auswirkung dieser Vorgabe auf zukünftige Abfallwirtschaftskonzepte unter Berücksichtigung der derzeitigen Situation der thermischen Restabfallbehandlung darstellen.

### Thermische Abfallbehandlung oder energetische Verwertung?

In der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi) ist festgelegt, daß Abfälle nur nach Inertisierung abgelagert werden dürfen. Diese Forderung wird z. Z nur durch thermische Verfahren erfüllt. Das KrW-/AbfG unterscheidet darüber hinaus zwischen der zu bevorzugenden energetischen Verwertung und der thermischen Abfallbehandlung.

Um eine energetische Verwertung von Abfällen zuzulassen, verlangt das KrW-/AbfG die Einhaltung bestimmter Voraussetzungen. Anders als bei der herkömmlichen thermischen Abfallbehandlung, wo die Reduktion von Abfallmengen und Schadstoffen im Vordergrund steht, ist bei einer energetischen Verwertung die Energienutzung der

eigentliche Zweck der Maßnahme. Als Bedingungen der energetischen Verwertung werden im KrW-/AbfG genannt:

- Der Heizwert des einzelnen Abfalls, ohne Vermischung mit anderen Stoffen, beträgt mindestens 11000 kJ/kg.
- Es wird ein Feuerungswirkungsgrad von mindestens 75 % erzielt.
- Entstehende Restwärme wird selbst genutzt oder an Dritte abgegeben.
- Die verbleibenden Reststoffe sollen jedoch ohne weitere Behandlung abgelagert werden können.

Abfälle werden in diesem Sinne als Ersatzbrennstoffe aufgefaßt, und müssen typische Eigenschaften eines Brennstoffs aufweisen. Dazu gehört neben einem Heizwert über 11 MJ/kg auch die Lager- und Transportstabilität. Typische Abfälle, die diese Forderung erfüllen, können z. B. Altholz, Papier und Pappe, aber auch Kunststoffe, Gummi und Altöl sein. Unklar ist dagegen, inwieweit heizwertreiche Fraktionen, die durch Aufbereitung gemischtgesammelter Siedlungsabfälle gewonnen werden, in die Kategorie Ersatzbrennstoff aufgenommen und somit zu Abfällen zur Verwertung werden.

Das Gebot der energetischen Verwertung der Abfälle beinhaltet auch die Verpflichtung, die bei der Abfallverwertung erzeugte Wärme effizient und kontinuierlich zu nutzen. Aufgrund der Standortsituation ist bei vielen existierenden Müllverbrennungsanlagen jedoch eine Wärmenutzung nicht bzw. nicht umfassend möglich oder nicht wirtschaftlich. Das Hauptaugenmerk bezüglich der Anwendungstechnik richtet sich demgemäß verstärkt auf industrielle Anwendungen. Betriebe mit eigenem Abfallpotential und entsprechendem Energiebedarf bieten sicher günstigere Voraussetzungen für eine thermische Verwertung heizwertreicher Abfälle.

Der im KrW-/AbfG für die energetische Verwertung geforderte Feuerungswirkungsgrad von über 75 % stellt schon für die klassische Müllverbrennung kein Problem dar. Realisiert sind in heute bereits Feuerungswirkungsgrade von 85 - 90 %. Zur Zeit sind an verschiedenen Standorten Überlegungen im Gange, ehemalige Müllverbrennungslinien, die aufgrund des Anlagenalters oder der vorhandenen Technik den heutigen Anforderungen an eine thermische Abfallbehandlung nach dem Stand der Technik nicht mehr entsprechen, auf die thermische Verwertung von Abfällen, wie z. B. Altholz umzustellen. Aber auch für speziell auf die thermische Verwertung von Abfällen ausgelegte Verbrennungseinheiten in z. B. Wirbelschicht- oder Drehrohrtechnik sollte die Forderung eines 75 %igen Feuerungswirkungsgrades kein Problem darstellen.

Die Forderung, daß die Verbrennungsreste ohne weitere Behandlung abzulagern sein müssen, erfordert eine vollständige Umsetzung der organischen Substanz und entspricht in dieser Hinsicht auch dem Grundgedanken der TA Siedlungsabfall. In den heute verwendeten Verbrennungstechniken ist die Erfüllung dieser Forderung nor-

malerweise kein Problem. Allerdings ist aus dieser Forderung auch der gebotene Verzicht auf eine reine Pyrolysetechnologie ableitbar.

Da weder das Auffinden geeigneter Abfälle, noch die Realisierung des notwendigen Feuerungswirkungsgrades oder die Anforderungen an die Reststoffe ernsthafte Probleme für die Realisierung darstellen, verbleiben die Verpflichtung zur tatsächlichen thermischen Nutzung im eigenen Prozeß oder durch Energieabgabe an Dritte und ihre Darstellung in wirtschaftlicher Weise als die zu überwindenden Hürden. Wie in der Abfallwirtschaft bereits bisher üblich wird auch dem Ersatzbrennstoff eine Kostendeckungsfunktion zugewiesen. Vor allem bei schlechten Brennstoffqualitäten wird wegen des für die Verbrennung und Rauchgasreinigung notwendigen erhöhten Aufwandes überwiegend die Zuzahlung auf den Ersatzbrennstoff und nicht der Energieerlös der Kostendeckung dienen.

Nur wenn es gelingt, die Energie in hochwertiger Form auszubinden und nahezu vollständig zu verwerten, können sich auch Erlöse aus dem Energieverkauf nachhaltig günstig in einer Wirtschaftlichkeitsrechnung darstellen.

#### Logistik und Technik zur thermischen Verwertung heizwertreicher Abfälle

Aufgrund der sehr großen Palette an einsatzfähigen Abfällen zu thermischen Verwertung ist auch eine entsprechende Anzahl von Verbrennungstechniken erforderlich. Sie reicht für Feststoffe vom Staubbrenner über Rostverbrennungsanlagen, Drehrohranlagen und Wirbelschichtverbrennungsanlagen bis hin zu den sogenannten innovativen Verfahren unter Einschluß einer Pyrolyse- oder Vergasungsstufe. Bezüglich ihrer Eignung zur thermischen Abfallverwertung sind im Einzelfall jeweils die chemisch/physikalischen Parameter des Brennstoffes hinsichtlich Zündfähigkeit, Flammenbild, Rauchgaskorrosivität und Flugascheerweichungspunkt zu prüfen.

Für die Beurteilung der erforderlichen Rauchgasreinigung gelten hauptsächlich die Schadstoffinhalte als Maßstab. Besonders bei Einstoffverbrennungsanlagen hat sich bereits in der Vergangenheit gezeigt, daß - unabhängig von der Erfüllung der Anforderung gem. 17. BImSchV - hierfür in der Regel nicht der übliche Umfang der Rauchgasreinigungsanlage einer normalen Müllverbrennungsanlage notwendig ist. Mitunter werden aber auch bei komplex vorliegender Schadstoffmatrix Ausnahmen von der 17. BImSchV diskutiert und zugelassen, wenn wie z. B. in Zementwerken die Einhaltung der geforderten Grenzwerte Probleme bereitet.

Aus dem vorgenannten ist bereits ersichtlich, daß die Verbrennung heizwertreicher Fraktionen sich hauptsächlich für kommunale und industrielle Kraft- und Wärmeerzeugungsanlagen sowie produktionsintegrierte Anlagen anbietet. Neben Kraftwerken und Fernheizwerken sind vor allem industrielle Anlagen mit einem hohen und gleichmäßigen Strom- und Wärmebedarf interessant. Hier bietet sie sich z. B. für Papierwerke, Chemieanlagen und andere große Produktionsbetriebe in besonderer Weise

an, weil oft schon das Vorhandensein einer genügend großen eigenen Abfallmenge die Grundlast für eine Abfallverbrennungsanlage darstellt.

In Verbindung mit bereits vorhandenen Strom- und Wärmeerzeugungsanlagen auf der Grundlage fossiler Energieträger ergibt sich durch thermische Verwertung heizwertreicher Abfälle die Möglichkeit sowohl einer kostengünstigen Abfallverwertung als auch einer kostengünstigen Energiebereitstellung. Es ist in solchen Fällen sicherlich konsequent, wenn das in diesen Betrieben gewonnene Know-how und die bereits getätigten Vorleistungen genutzt werden, um auch Abfälle Dritter in den eigenen Anlagen thermisch zu verwerten. Das Potential dieser Anlagen ist selbst dann beachtlich, wenn der Anteil an Ersatzbrennstoffen gem. §1, Abs. 2 BImSchG auf 25 % beschränkt wird, um in den Genuß gewisser Erleichterungen zu kommen.

Mehr oder weniger ausschließlich zur thermischen Verwertung von Dritten angelieferter Abfälle sind die produktionsintegriert arbeitenden Zementwerke oder Anlagen der Ziegelindustrie, die kaum heizwertreiche Abfälle in nennenswerter Menge selbst erzeugen. Leider arbeiten viele dieser Anlagen lediglich saisonorientiert und benötigen die Energie nur über einen gewissen Teil des Jahres.

Sowohl die Verbrennungstechnik als auch die betrieblichen Besonderheiten (z. B. Einsatz zur jahreszeitlich gezielten Energieproduktion ) stellen besondere Anforderungen an die Bereitstellung der Ersatzbrennstoffe. Hier unterscheiden sich die kommunale Abfallverbrennung und die industrielle Verwertung heizwertreicher Abfälle grundlegend. So wird im allgemeinen von Ersatzbrennstoffen eine gewisse Schüttgut- oder Fließguteigenschaft und eine Speicherfähigkeit über einige Monate bei neutralen Lagerungsbedingungen erwartet. Je nach Abfallstoff bedeutet dies eine mehr oder weniger intensive Vorbehandlung in Form einer Klassierung, Granulierung, Pelletierung oder auch einer weitergehenden Behandlung wie Verpackung oder ähnliches.

Der Einsatz von Ersatzbrennstoffen in einer Staubfeuerung erfordert eine staubfeine Aufmahlung, die mit den in Kraftwerken vorhandenen Anlagen nicht immer zu bewerkstelligen ist. Eigene Versuche mit BRAM aus der Siedlungsabfallaufbereitung haben bestätigt, daß hierzu auch an die BRAM-Herstellung besondere Anforderungen zu stellen sind. Für den Einsatz in Wirbelschichtverbrennungsanlagen wird beispielsweise eine homogene Kornverteilung bei gleichmäßigem spezifischem Gewicht verlangt, um optimale Fluidisierungsbedingungen in der Wirbelschicht zu erreichen. Für Abfälle, die in Zementwerken oder anderen Industrieanlagen eingesetzt werden sollen, sind in der Regel aus platz- und betriebstechnischen Gründen die Lagerung und Bevorratung in Siloanlagen erforderlich. Das Einspeichern und Ausspeichern aus diesen Siloanlagen erfordert üblicherweise ebenfalls ein Produkt mit Schüttguteigenschaften.

Unabhängig von der Art der Abfälle zur Verwertung führt ihre von der öffentlichen Entsorgung abgekoppelte Bewirtschaftung zu gravierenden Veränderungen bzgl. Menge und Zusammensetzung der Restabfälle. Während der heute verschiedentlich

bereits festgestellte Rückgang der kommunal zu entsorgenden Abfälle auch noch andere Ursachen hat, so ist doch zumindest ein Hinweis gegeben, wie sich eine von der kommunalen Entsorgung getrennte industrielle Verwertung heizwertreicher Abfälle auf den Restabfall auswirkt.

Da vor allem der günstigere Preis den Ausschlag für die thermische Verwertung heizwertreicher Abfälle gibt, werden sie zur Handelsware und somit den bisherigen Entsorgungsstrukturen entzogen. Gelingt es dann den betroffenen Gebietskörperschaften nicht, die entstandenen Auslastungslücken durch gleichwertigen Ersatz zu schließen, sind Steigerungen in den Behandlungskosten für die verbleibenden Abfälle unvermeidbar. Probleme dieser Art wurden in den letzten Monaten bereits zur Genüge in der Öffentlichkeit diskutiert.

Aber nicht nur das Mengenproblem kann zum Stolperstein für heute noch intakte Entsorgungslösungen werden. Mit dem Abzug relevanter Mengen heizwertreicher Abfälle aus der kommunalen Entsorgung gerät auch die energieseitige Optimierung einer Müllverbrennungsanlage aus dem Gleichgewicht. Besonders gravierend ist dies dann für Müllverbrennungsanlagen, die in regionale Energiekonzepte eingebunden sind und zur ersatzweisen Erfüllung von Energielieferverpflichtungen Primärenergie einsetzen müssen.

In Gebietskörperschaften, in denen noch keine thermische Behandlungsanlage vorhanden ist, kann der mögliche Heizwert- und Mengenverlust in vorsichtigen Anlagenauslegungen berücksichtigt werden. Es zeigt sich derzeit in verschiedenen Anlagen, daß bei einem Absinken des unteren Heizwertes auf unter 2 000 kWh/t zur Erreichung der vorgeschriebenen Mindesttemperatur von 850 °C eine regelmäßige Zuschaltung der Stützbrenner erforderlich wird.

#### **Voraussetzungen für technisch/wirtschaftlich erfolgversprechende Lösungen**

Es ist als selbstverständlich vorauszusetzen, daß auch die industrielle Verwertung heizwertreicher Abfälle nach den einschlägigen gesetzlichen Regelungen erfolgt, um eine unzulässige Beeinträchtigung der Umwelt zu vermeiden. Dennoch bieten industrielle Anwendungen Optimierungsmöglichkeiten, die ohne Aufgabe ökologischer Positionen auch bei vergleichsweise kleinen Anlagen zu technisch/wirtschaftlich akzeptablen Lösungen führen.

Ein erster Ansatzpunkt ist die Standortwahl zur Vermeidung unnötiger Transportaufwendungen. Es bleibt zu hoffen, daß die industriellen Verwerter heizwertreicher Abfälle bevorzugt die in der umgebenden Region anfallenden geeigneten Abfälle übernehmen. Ein Mülltourismus, wie er derzeit noch aufgrund geringer Verwertungskapazitäten stattfindet, sollte in der Zukunft vermieden werden.

Ein wesentliches Merkmal der industriellen Anlagen ist die normalerweise streng zweckoptimierte Bauweise. Architektonische Gesichtspunkte müssen nicht völlig vernachlässigt werden. Sie treten aus Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten jedoch meist in den Hintergrund. Repräsentative Bauten oder Baubesonderheiten ohne Funktionalität dienen in kommunalen Anlagen meist der Förderung der Akzeptanz und sind im industriellen Umfeld verzichtbar.

Entscheidender als die Bauwerkskosten sind die Anlagenkosten. Industrielle Anlagen werden exakt nach dem Bedarf geplant. Überkapazitäten werden möglichst vermieden und Reserveenergieerzeuger in kostengünstigerer Technik mit fossilen Energieträgern realisiert. Diese Planungsmaxime sichert eine Vollaustattung der installierten Kapazitäten und damit ein wirtschaftliches Optimum. Von der Entsorgungsverpflichtung schwankender Abfallmengen ist eine solche Anlage befreit. Das volle Durchschlagen günstiger Herstellungskosten auf die Wirtschaftlichkeit wird oft jedoch durch konjunkturabhängig kurze Abschreibungszeiten unterbunden.

Durch die Realisierung eines Anlagenverbundes innerhalb mehrerer Energieerzeugungsanlagen eines Industriebetriebes kann für die thermische Verwertung heizwertreicher Abfälle mitunter auf die Errichtung einer eigenen Stromerzeugungsanlage verzichtet werden. Damit sind solche Installationen hinsichtlich der Energieabgabe ähnlich günstig zu bewerten, wie Abfallverbrennungsanlagen zur Prozeßdampferzeugung. Bei Stromvergütungen von 4 - 6 Pfennig je kWh ist selbst für größere Abfallheizkraftwerke die Erzeugung von Kondensationsstrom kaum wirtschaftlich.

Werden heizwertreiche Abfälle zur thermischen Verwertung in bereits vorhandenen, z. B. nach der Großfeuerungsanlagenverordnung oder der TA Luft genehmigten Anlagen eingesetzt, können sehr günstige spezifische Anlagenbaukosten bezogen auf die eingesetzte Abfallmenge erreicht werden. Verbrennungs- und Rauchgasreinigungseinrichtungen sind vielfach bereits ausreichend vorhanden und die Anlagenbaukosten konzentrieren sich somit im wesentlichen auf die Abfallvorbehandlung und die Logistik.

Im Bereich der Betriebskosten wirken sich vor allem Synergismen im Personalbereich bei Bedienung, Wartung und Reparatur, eine andere Tarifstruktur und die bedarfsorientierte Fahrweise der Anlagen kostensenkend aus. Die Auswahl der Ersatzbrennstoffe ermöglicht einen verschleißarmen und korrosionsreduzierten Betrieb der Verbrennungsanlage. Bei näherer Betrachtung der Kostenstruktur bestehender Abfallverbrennungsanlagen kommt gerade dieser Kostenposition eine oft unterschätzte Bedeutung zu.

Nach Vorgabe des KrW-/AbfG ist der Hauptzweck der Verbrennung auf die Gewinnung und den Einsatz des in den Abfällen enthaltenen Energiepotentials auszurichten. Die energiebedarfsorientierte Fahrweise bei Großanlagen und die Einbettung der Energieerzeugung einer kleineren Anlage in ein großes Abnahmepotential sind ideale Voraussetzung für einen gesetzeskonformen und wirtschaftlichen Anlagenbetrieb.

Während bei Abfallverbrennungsanlagen im Kondensationsbetrieb lediglich ca. 30 % der enthaltenen Energie genutzt werden können, ist je nach Abnehmerstruktur im Kraft-Wärme-Koppelungsbetrieb oder im reinen Wärmebetrieb eine Energienutzung bis 85 % denkbar.

Weil Abfallheizkraftwerke aufgrund ihrer Aufgabenstellung rund um die Uhr und fast gleichmäßig zu allen Jahreszeiten ohne Berücksichtigung eines Energiebedarfes in der Abnehmerstruktur produzieren müssen, werden in aller Regel nur geringe Vergütungen für die erzeugte Energie bezahlt. Bedarfsorientiert eingesetzte Anlagen zur Verwertung heizwertreicher Abfälle dagegen können in Zeiten einer Energieüberproduktion abgeschaltet oder leistungsreduziert gefahren werden und können durch die Substituierung eines Energiezukaufs oder eines Primärenergieeinsatzes wesentliche Erlösbeiträge liefern.

Letztlich trägt auch die Reststoffentsorgung oder Reststoffverwertung zu günstigeren Konditionen der thermischen Verwertung heizwertreicher Abfälle bei. Zum Teil sind es die geringen Aschengehalte, teils die geringeren Schadstoffanteile, die in Summe zu geringeren Aufwendungen für die Reststoffentsorgung oder Reststoffverwertung führen können.

Vom Aufwand für die Reststoffseite nahezu freigestellt sind die produktionsintegriert arbeitenden Verfahren wie z. B. beim BRAM-Einsatz in der Zementindustrie. Hierbei werden Stoffe, die in Abfallheizkraftwerken in Form von Flugstaub oder Rauchgasreinigungsprodukten teuer zu entsorgen sind, ins Produkt eingebunden. Inwieweit BRAM aus Siedlungsabfällen uneingeschränkt in der Zementindustrie einsetzbar sein wird muß abgewartet werden. In früheren Versuchen; entsprechende Verträge abzuschließen, war meist ein in der BRAM-Herstellung unvermeidbarer Chlorgehalt von über 1% ein Ausschlußkriterium.

### **Langfristigkeit der Lösungen, Entsorgungssicherheit**

Der Einsatz von Ersatzbrennstoffen in Kraftwerken und Heizwerken für kommunale oder private Fernwärmanlagen ist hinsichtlich der erreichbaren Vertragslaufzeiten ähnlich zu bewerten wie eine Abfallbehandlung in kommunalen Abfallheizkraftwerken. Dafür sprechen die zu tätigen Investitionen, die üblichen Abschreibungszeiten und die Vertragsstrukturen auf der Energieseite. Damit bieten sich diese Verwerter insbesondere als Partner der abfallbeseitigungspflichtigen Gebietskörperschaften an, deren Übernahmeverpflichtung weder von der Konjunktur einer bestimmten Branche noch von Wettbewerbsüberlegungen abhängt und die zur sicheren Gebührenkalkulation an längeren Vertragslaufzeiten interessiert sind.

Gänzlich anders stellt sich die Situation in echten industriellen Anwendungen dar. Die günstige Energiebereitstellung durch die Verwertung heizwertreicher Abfälle trägt im allgemeinen zur Standortsicherung bei. Sie allein kann eine langfristige Sicherung

jedoch nicht bewerkstelligen. In Zeiten der Globalisierung der Märkte sind auch große Produktionsstätten nicht frei bestimmbar. Sicherungsparametern unterworfen.

Andererseits sind gerade Gewerbebetriebe und Industrieproduktionen die potenten Erzeuger heizwertreicher Abfälle zur thermischen Verwertung. Es ist durchaus davon auszugehen, daß in vielen Fällen auch kürzere Vertragslaufzeiten sowohl vom Abfallproduzenten als auch vom Abfallverwerter gewünscht sind und sich somit eine funktionierende Abfallwirtschaft unter dem Dach des neuen KrW-/AbfG entwickelt. Es ist zu erwarten, daß eine Vielzahl kleinerer Verwertungsanlagen eine ähnliche Sicherheit bietet wie wenige Großanlagen.

### Ausblick

Die Realisierung einer thermischen Verwertung heizwertreicher Abfälle stellt eine gleichermaßen technische wie organisatorische Herausforderung dar. Die eigenverantwortliche Abfallbewirtschaftung in und zwischen Gewerbe- und Industriebetrieben ist grundsätzlich geeignet, die öffentliche Entsorgung mengenmäßig nachhaltig zu entlasten. Für bestehende, öffentliche Abfallverbrennungsanlagen bedeutet der damit verbundene Rückgang der Anlieferungsmengen die Notwendigkeit, durch überregionale Kooperationen die Auslastung zu sichern.

Es wäre wenig sinnvoll, wenn durch den Entzug relevanter Mengen mit gleichzeitig beachtlichem Energiepotential in bestehenden Abfallverbrennungsanlagen Primärenergie zur permanenten Stützung des Verbrennungsprozesses oder zur Erfüllung von Energielieferverpflichtungen erforderlich wäre.

Für die Aufbereitung geeigneter Abfälle zu Ersatzbrennstoffen sind vereinzelt Verfahren verfügbar. Im Hinblick auf die Anforderungen durch die Verwendungsstellen in Kraftwerken, Zementwerken, Ziegelwerken oder ähnlichen Industrieanlagen sind allerdings jeweils Einzelbetrachtungen erforderlich, die auch die Bereiche der Logistik und der ggf. saisonalen Zwischenlagerung erfassen. Die grundsätzliche Machbarkeit ist in zahlreichen Pilotprojekten nachgewiesen worden.

Für eine breitere Anwendung dieser Abfallverwertung ist in der Zukunft insbesondere auch die Bereitschaft der potentiellen Verwerter gefragt. Sie haben zumindest in der Vergangenheit zumeist mit dem Argument des mit der Abfallbehandlung schlechthin verbundenen negativen Image eine Öffnung ihrer Anlagen für die thermische Verwertung von Ersatzbrennstoffen aus heizwertreichen Abfällen abgelehnt. Die mit der Inkraftsetzung des KrW-/AbfG geschaffene klarere Rechtsgrundlage hat für ein Überdenken dieser Haltung ein positives Signal gesetzt.

M. Fink, J. K. Fink  
Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Str. 18, A-8700 Leoben

**USAGE OF WASTE PRODUCTS FROM THERMAL RECYCLING OF PLASTICS  
WASTE IN ENHANCED OIL RECOVERY OR IN-SITU COAL CONVERSION**



**Introduction**

Plastics recycling has become a major challenge because either resources are restricted or because of the increasing problems of waste disposal management, which nowadays is deeply linked to environmental aspects. Various routes have been invented and are actually in use, covering the range from material recycling, chemical recycling, to energy recycling.

In this contribution a thermal method for crude oil mobilization and in-situ liquefaction of coal is discussed, which will finally yield more organic material, as which has been put in from plastics waste originally into the process. The conversion product from thermal treatment is pumped down into exhausted crude oil reservoirs, where the hydrogen can degrade the residual high viscous oil to cause it to become more prone to flow so that it can be recovered. Such a process will envision two goals:

1. more organic raw material (as crude oil) will be recovered then is initially put in as waste product.
2. atmospheric pollutants from the conversion plant will be trapped in the reservoir, which simplifies the construction of the plant.

An analogous process may be performed with coal seams. Coal seams with their high porosity and large specific surface are believed to be in particular useful to filter atmospheric pollutants. Depending on the type of coal the mobilization of organic material by this process may be in the background.

The conversion of plastics materials into synthesis gas has already been established. Also injection of hydrogen into wells for enhanced oil recovery has been

described. The combination of both processes has not been applied hitherto. This contribution will give a critical discussion of this complex concept.

On the other hand enhanced oil recovery is not of major interest at the moment, because the oil price is down and resources are estimated to be sufficient for the next decades. It is believed that the situation will change in time, however. Certainly it would be an economical benefit for the petroleum industry, if exhausted wells could be used as a sink for waste material, moreover if there could be a chance in near future in increasing the potential resources of raw material.

### ***Basic Concepts of Plastics Recycling Coupled with Enhanced Oil Recovery and or In-situ Coal Conversion***

The underlying basic ideas to achieve a positive mass balance are simple, once enumerated.

1. Convert plastics waste thermally under the influence of oxygen so that it will be converted mainly into synthesis gas, i. e. carbon monoxide and hydrogen. Minor other components will be hydrogen chloride, from polyvinylchloride, and some organic impurities.

2. Inject the crude mixture of synthesis gas into an exhausted crude oil well or in deep coal seams. In an oil reservoir in general a lot of high molecular organic material is inside, which cannot be recovered readily with common methods. Hydrogen itself will crack the long chains of the sticking organics and will make it more prone to flow due to conversion into smaller fragments. In this way enhanced recovery of geopolymers can be achieved together with plastics waste disposal by oxidative pyrolysis, followed by in-situ degradative hydrogenation of geopolymers.

3. The concept should be applicable both to coal and oil reservoirs.

Thus in the process two degradative thermal conversion steps are involved. The first is oxidative degradation of plastics, and the second is a degradative in-situ hydrogenation.

### ***Flow Diagram of the Process***

The method is best illustrated in a flow chart figure (Fig. 1).

## ***Recovery and Total Oil Resources***

Hitherto, in the technical age, some  $1.1 \cdot 10^{12}$  bbl of crude oil have been produced with an average recovery yield, including enhanced oil recovery, of ca. 60 %. For example the reserves in the North Sea ( $60 \cdot 10^9$  bbl) are assumed to be recovered to an extent of 35 to 42% by primary and secondary recovery methods, and some 5 % to 40 % of the original oil in place can be recovered by enhanced oil recovery. This means that still some  $4 \cdot 10^{11}$  bbl of crude oil can be withdrawn by suitable methods. This is more than the amount expected to be discovered in the future.

## ***Pressure and Temperature Conditions in Reservoirs***

Table 1: Dependence of Temperature and Pressure and Thermodynamic Free Energy Correction in Relation to Depth

Depth (km)	Temperature (K)	Pressure (MPa)	$RT \ln(p/p_0)$ (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ )
1	300	10	11.6
2	330	20	14.6
3	360	30	17.1

The properties regarding pressure and temperature in various depths are listed in Table 1. The temperature will increase with depth at ca. 30 K/km and the hydrostatic pressure will increase at the rate of 10 MPa/km ( $\sim 100$  at/km).

## ***Structure of Geopolymers***

The structure of geopolymers is given in the literature [1,2]. The composition varies from reservoir to reservoir. The main constituents are hydrocarbons up to 97 %. Further there are linkages with contributions from hetero elements as sulfur, nitrogen and oxygen. Also metallic compounds are found. Olefins, which would give undesired side reactions with hydrogen, are found rarely if at all in natural petroleum. Aromatic compounds are reported, however. There is a certain

resemblance in chemical structure between geopolymers and some manmade polymers.

### ***Thermodynamic considerations***

A chemical reaction is likely from thermodynamics, if the Gibbs function is negative. The inversion temperature is defined as

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$$

$$T_i = \frac{\Delta H_0}{\Delta S_0}$$

*Eq. 1*

The inversion temperature is that temperature at which the Gibbs function changes its sign from positive to negative. Thus the inversion temperature gives an idea in which temperature range a reaction might occur or not.

Table 2: Important Reactions in In-situ Degradation

Reaction	$\Delta G_0$ (J)	Inversion Temperature (K)
$-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-} + \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2\text{-NH}_2 + \text{CH}_3\text{-}$	$-70\,500 - 24.5 \cdot T$	-
$-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-} + \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2\text{-OH} + \text{CH}_3\text{-}$	$-80\,000 - 27 \cdot T$	-
$-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow -\text{CHCl-CH}_3$	$-65\,700 + 147 \cdot T$	446
$-\text{CH}=\text{CH-} + \text{HCl} \rightarrow -\text{CH}_2\text{-CHCl-}$	$-56\,700 + 146 \cdot T$	388
$-\text{CH}=\text{CH-} + 2\text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C-}$	$-168\,000 + 114 \cdot T$	1470
Benzene + 2H <sub>2</sub> → Cyclohexane	$-210\,000 + 386 \cdot T$	540
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-} + \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{-}$	$-48\,000 - 14 \cdot T$	-

-: equilibrium is on the side of products at any temperature

The temperature will not be sufficiently high to initiate thermal degradation of polymeric chains by carbon-carbon bond scission. This is reasonable, because

otherwise crude oil would not occur at such depths. Pressure changes are appreciable, but the pressures required to change equilibrium are logarithmic in nature. Table 1 is sufficient to illustrate the conditions in a reservoir, which can be used to give an idea, of which reactions are possible on the basis of thermodynamic considerations. The term  $RT \ln(p/p_0)$  may be interpreted also as the energy of compression of one mol of ideal gas, which is irreversibly consumed when the gas is pumped down into the well. This energy is small, but not negligible in comparison to the energy obtained from the conversion of aliphatic chains into synthesis gas.

### ***Special Aspects for Oil Reservoirs***

#### *Viscosity Breaking due to Carbon-Carbon Scission*

To estimate the potential of in-situ degradation of heavy oils, it is worthwhile to have a closer look to similar procedures that are already performed in chemical processes. Actually there are depolymerization processes described in the literature that use hydrogen as a reagent [3]. It is indicated that waste plastics material can be undergo viscosity breaking, i. e. depolymerization in the presence of hydrogen at pressures at 20 MPa and temperatures of 530 K to 690 K. Typical residence times are about 5 hours. Because of basic similarities in structure between geopolymers and plastics, it can be expected that the conclusions obtained from plastics viscosity breaking can be adapted also to geopolymers. The pressure obtained in the reactor simulates the conditions in a reservoir, but the temperature is significant lower. This will cause longer reaction times. In contrast to an industrial plant, however, there is basically no need for degradation to be very rapid. If times to achieve sufficient conversion would be in the range of several months, this would not cause a problem. There are no data available to give a more accurate picture.

#### *In-Situ Hydrogenation*

In-situ hydrogenation is described in the patent literature [4]. Also combined processes are described. The authors propose a two-step process. In the first step in-situ combustion is performed, and afterwards in-situ hydrogenation [5] is carried out.

## ***Special Aspects for Coal Seams***

Coal is definitely known to be highly active as filter material for environmental pollutants that are expected in the raw products of thermal conversion of wastes. Therefore coal seams are ready to be used for filtering raw gases of pyrolysis. Coal seams on the other hand are not as much closed to their environment than oil reservoirs. Therefore the chance for pollutants to migrate is enhanced in this case. The porosity of coals in deep coal seams may be reduced because of the high tectonic pressure. These points are open for experimental investigation.

With respect to in-situ conversion the Fischer-Tropsch process is well known long ago, but has never found application as in-situ method. Besides of high pressure and high temperature the hydrogen content of coals is lower in comparison with crude oil. Therefore the yield of additional organic material by in-situ conversion may lower in comparison to oil reservoirs.

## **Conclusions - Advantages and Disadvantages of the Combined Process**

The combination of plastics conversion combined with enhanced oil recovery meets two requirements, waste disposal with a minimum atmospheric pollution and its simultaneous use in increasing the crude oil balance. Coal seams may act in first line as filters for pollutants.

There are some conditions that need to be met in order to expect success of the method, even when the basic principles are reasonable. Suitable reservoirs must be preselected. According to the concept a deep reservoir with heavy oil would be required, even when these demands are somewhat contradictory, because most heavy oils are found in reservoirs of low depth. It seems desirable to introduce heat into the reservoir. Transport of plastics waste to a conversion unit, which should be near a suitable well is required. This transport must be achieved economically. So it would be most favorable, for a suitable reservoir to be in vicinity of a location where waste would accumulate.

The concept described here does not require cleaning of the end products of pyrolysis, because they will essentially not come into contact with atmosphere. The mass balance of organics will be positive. The primary advantage would be to save

organic raw material for future use, because for energy production there are other methods available besides fossil fuel combustion.

On the other hand the oil price is very low today, so that the economic advantage would not be realized by industry. For this reason the main goal of the project is the disposal of waste in a safe way.

Companies may have potential interest to gain profit with their exhausted wells or not economic coal reservoirs for waste management and environmental protection purpose even when the production aspect is in the background. Moreover it is expected that within the next few decades the oil price will be increase sufficiently, so that the interest in the second opportunity of the concept, i. e. enhanced oil recovery will be become dominant.

There is a void however in experimental experience for some of these concepts, even on a laboratory scale.

## References

- 1 A. Hollerbach, Grundlagen der organischen Geochemie, Springer-Verlag, Berlin, 1985
- 2 J.G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, 2nd edn., Marcel Dekker Inc., New York, 1994, p. 75
- 3 K. Niemann, in J. Brandrup (Ed.), Die Wiederverwertung von Kunststoffen, Petrochemische Verfahren zur Kunststoffverwertung, Hydrierung. Carl Hanser Verlag, München, 1995, p. 451
- 4 M. Gondouin, FR 2593854, 1987
- 5 C.H. Ware and L.C. Rose, US 4691771, 1987

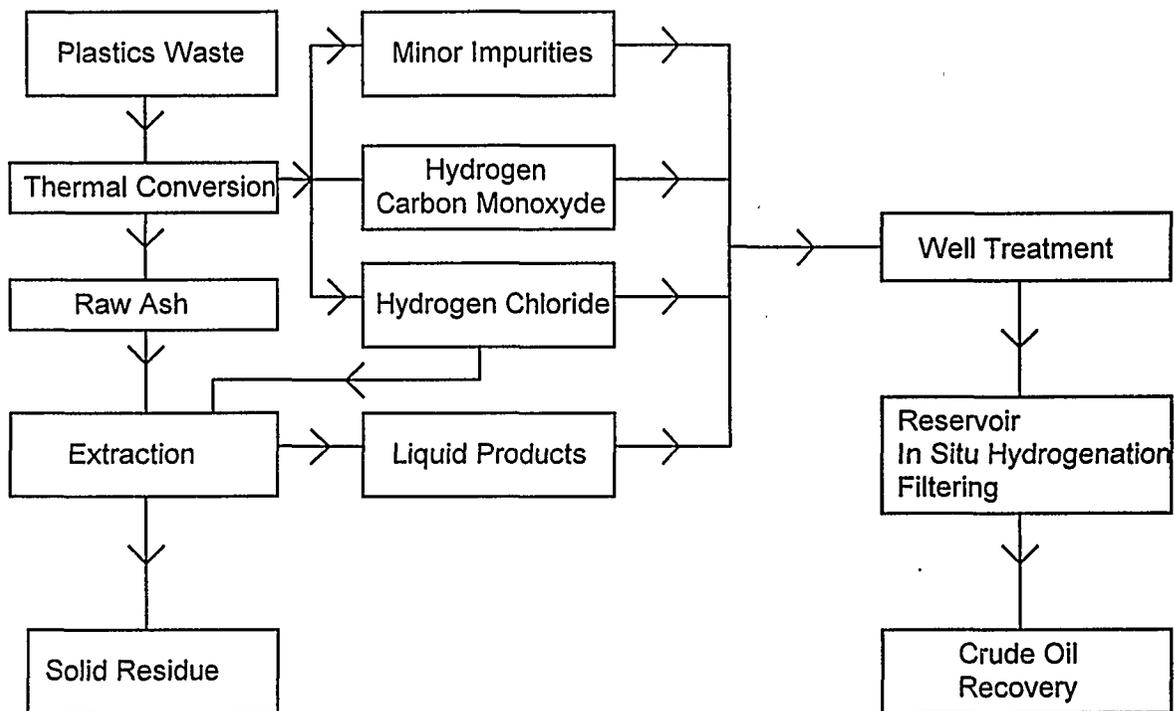


Fig. 1. Flow Diagram of Plastics Recycling Coupled with Enhanced Oil Recovery



F. Hahnel, R. Gadiou, G. Prado  
Université de Haute Alsace, Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement,  
25, rue de Chemnitz, F-68200 Mulhouse

## MECHANISMS OF FORMATION AND DESTRUCTION OF NITROGEN OXIDES DURING POLYAMIDE INCINERATION IN A FLUIDIZED BED

### 1. Abstract.

In order to study the incineration of nitrogen-containing polymers, a fluidized bed has been built. This paper reports the results for polyamide 6-6 incineration. The main nitrogen containing species have been identified, and the axial profiles of concentration of nitrogen oxides, HCN and NH<sub>3</sub> have been measured. The main steps of decomposition of the polyamide were identified.

We present an experimental investigation of the influence of operating parameters (temperature, excess air) on the formation and reduction of polymer combustion products. The yields of conversion of nitrogen to the different N-species have been calculated as a function of excess air in the fluidized bed.

### 2. Introduction.

Combustion of plastic materials is a suitable economical way of valorisation of this type of waste because it allows the recuperation of its important energetic content. These wastes are nevertheless an important source of pollutants if the combustion is not controlled. Among the different burner types, fluidized bed can be used because it allows a good control of combustion parameters (temperature, residence time, etc.). These advantages can be used at a laboratory scale, a fluidized bed allows the combustion of an amount of waste which is sufficient to be representative in well defined experimental conditions. The GRE laboratory has built a fluidized bed in order to study waste incineration, and used it to study fuel-nitrogen behaviour during nitrogen-containing polymer incineration.

Fluidized bed has been successful for the reduction of NO emissions during combustion and incineration, but important emissions of N<sub>2</sub>O have been reported [1,2,3]. This pollutant increases greenhouse effect and contributes to the destruction of the stratospheric ozone layer. NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emissions depend upon fuel characteristics and experimental conditions [4,5], and many homogeneous and heterogeneous reactions influence the formation of these pollutant species [6].

In order to obtain a better knowledge of the complex mechanism of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O formation, we studied the incineration of polyamide 6-6 in a fluidized bed. The main topic of this work was the conversion of the plastic material to cyanide and ammonia, and then to nitrogen oxides and N<sub>2</sub>.

Most studies done on polyamide combustion were related to toxicological effects during fire, and they emphasized on the formation of toxic species (mainly HCN) during pyrolysis or rich combustion [7,8]. Only few authors reported formation of nitrogen oxides during polyamide combustion, and this formation was not considered important because most of fuel-nitrogen was converted to  $N_2$  [9].

During the combustion of organic nitrogen containing species, the primary decomposition of the molecule is a pyrolysis step, nitrogen is converted to simple species. Aromatics will lead mainly to cyanides, and amines to ammonia. Degradation experiments at low temperature (400 °C) showed that the main product is ammonia, and small quantities of mono- and di- cyanides were observed [10]. Above 600°C, the decomposition of the polymer is complete. Some studies were performed at higher temperatures, up to 1000 °C, amide functional group was detected. The dehydration of these species lead to cyanides, and then to HCN [11]. Temperature or oxygen content of the gas doesn't seem to have a great influence on the first steps of decomposition of the polymer, including HCN formation [12].

The mechanism of transformation of the N-species during the oxidative step of the combustion is complex, and has been the aim of many studies during the last two decades. Extensive reviews of the homogeneous and heterogeneous reactions have been presented [6,13,14]. Because of the complexity of the mechanisms, and of the lack of kinetic data, it is not possible to obtain reliable prediction of NO and  $N_2O$  emissions over a wide range of operating conditions.

### 3. Experimental set-up

The fluidized bed used in our experiments is shown in Figure 1, the reactor is a refractory stainless steel cylindrical tube with a height of 2.4 m and an internal diameter of 106 mm. The range of experimental combustion conditions are :

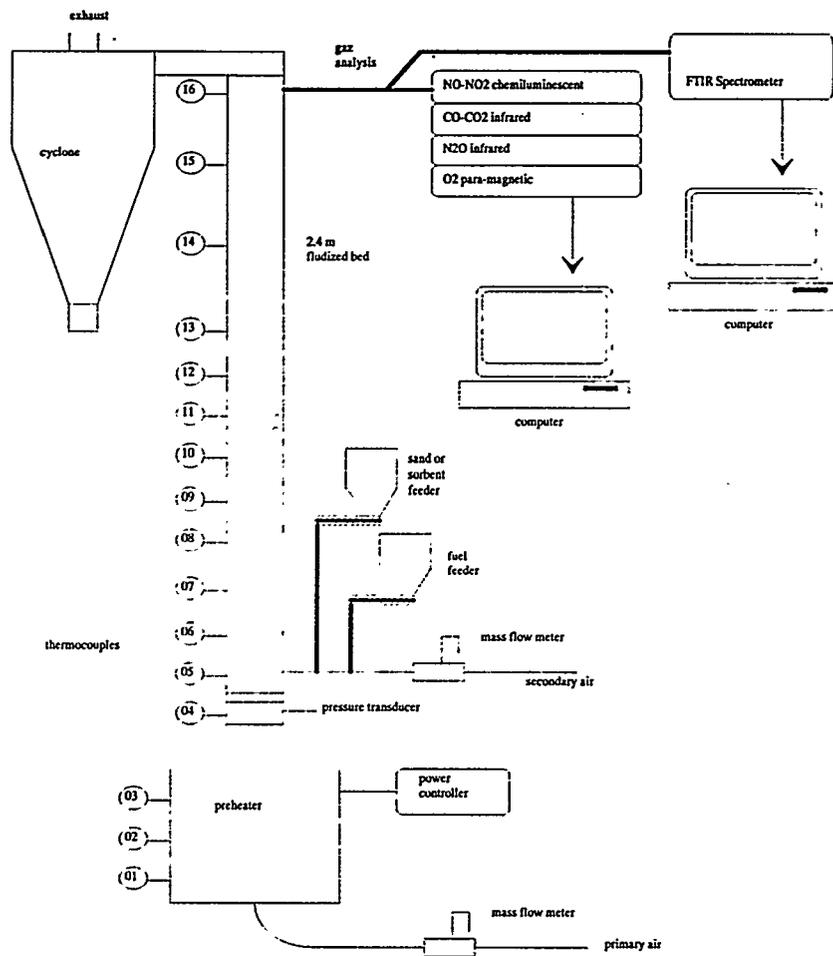
- temperature : up to 1000 °C
- gas velocity : 0.8 to 1.3 m/s
- fuel feed rate : 0.3 to 1 kg/h of polyamide
- inert solid : 2 kg of sand, particle size ranging from 80 to 320  $\mu\text{m}$

The gas feed of the burner can be preheated by a 6 kW electrical furnace, the temperature obtained at the entry of the fluidized bed is typically 650 °C, which is sufficient to allow the ignition of plastic particles. At nominal operating conditions, this preheating can be removed.

The fuel feed is controlled by an endless screw volumetric feeder, and plastic particles are injected in the reactor through a water cooled probe. The fuel is injected with a secondary air stream at 375 mm above the distribution plate. For all the experiments, the secondary to total air ratio was fixed at 0.115. A second solid feeder can be used to inject sand or calcium carbonate in the bed. The fuel is polyamide 6-6, the nitrogen content of this fuel is 12.4 % on a mass basis, particle size is ranging between 2 and 4 mm.

The entrained particles are separated from the exhaust gases by a cyclone. 16 type-K thermocouples allow the measurement of temperature profiles in the bed, and pressure drop is also controlled. The gas analysis can be done through five probes in the bed, and one after the cyclone. All the measurements are done in the axis of the reactor. After filtration, a

part of the gas is injected through a heated line in the gas cell of an on-line FT-IR spectrometer ( Bruker IFS 28 ). This allows the identification, and the quantification of intermediate species like HCN, NH<sub>3</sub>, cyanides and hydrocarbons. The other part of the gas is cooled, separated from water by a permeation tube, and injected in on-line analysers : NDIR for carbon oxides, chemi-luminescent for NOx, paramagnetic for oxygen.

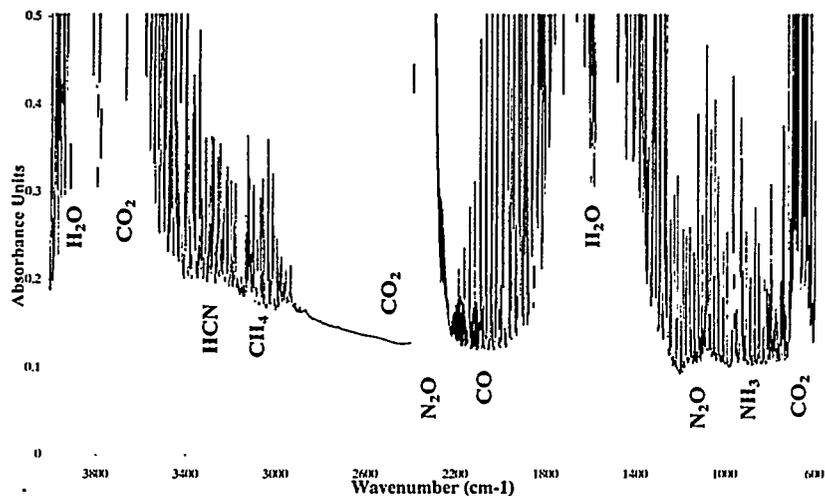


*Figure 1 : Experimental set-up*

## 4. Results.

### 4.1. Identification of species

The FTIR spectrometer allows us to record high resolution spectra between 4000 and 600  $\text{cm}^{-1}$ , a spectrum is shown on Figure 2. Carbon oxides and water were of course detected, and we were able to identify nitrogen oxides: NO and  $\text{N}_2\text{O}$ , light hydrocarbons like  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$ , and N-species : HCN,  $\text{NH}_3$ , and cyanides like acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) or acrylonitrile ( $\text{CH}_2\text{CHCN}$ ).  $\text{NO}_2$  was not detected in our experiments.



*Figure 2 : FTIR spectrum of polyamide decomposition product ( 900 °C )*

In order to identify the mechanisms of decomposition of the polyamide, we have done experiments in fuel rich conditions. The measurements along the height of the reactor showed a maximum concentration of cyanides and ammonia in the injection zone of the bed. Then, the molar fraction of these species decreases, cyanides species are converted to light hydrocarbons like acetylene and HCN. An important result is that only a small fraction of fuel nitrogen is converted to cyanide species, the major decomposition product in the injection zone is ammonia, this correlates well with results obtained on different experimental set-up [10].

#### 4.2. Evolution of species concentrations inside the reactor.

The evolution of concentration of NO and N<sub>2</sub>O is shown in Figure 3, NO formed in the injection zone is partially converted to N<sub>2</sub>O at the top of the reactor. This result was already noticed by Amand et al. in experiments of coal combustion in circulating fluidized bed [2,3]. This reduction can be the consequence of a heterogeneous reaction. The main product of this conversion of NO is N<sub>2</sub>. In Figure 4, we observe a similar behaviour for non oxidised species like HCN and NH<sub>3</sub>. A correlation between NH<sub>3</sub> decrease and NO evolution can be done, NH<sub>3</sub> can reduce NO to N<sub>2</sub> by the thermal deNOx mechanism.

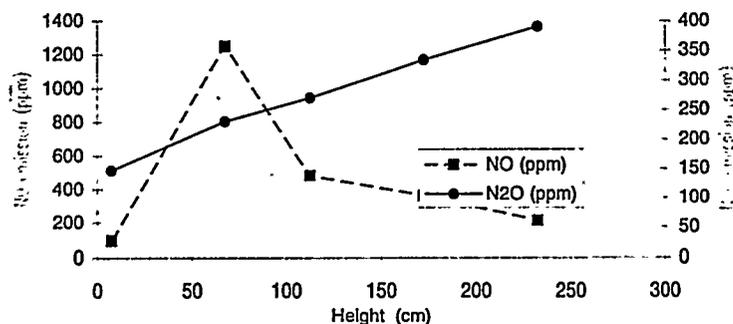


Figure 3: axial profiles of NO and N<sub>2</sub>O inside the reactor ( fuel mass flow : 580 g/h , excess air 17 % , bed temperature 900 °C ).

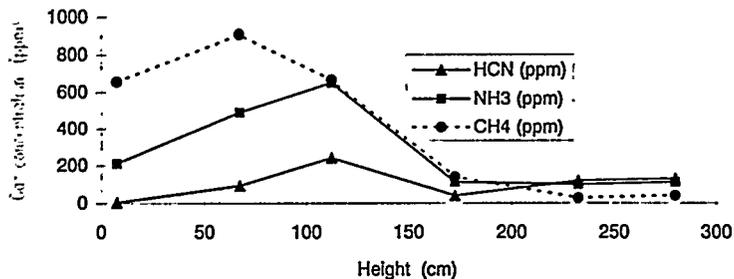


Figure 4: axial profiles of HCN, NH<sub>3</sub> and methane inside the reactor ( fuel mass flow 580 g/h, excess air 17 %, bed temperature 900 °C ).

The decomposition of polyamide in the fluidized bed can be divided in three mechanisms :

- primary thermal decomposition leads to hydrocarbons, cyanides species and ammonia.
- hydrocarbons are then converted to smaller organic molecules like methane, ethylene. Nitrogen containing species are transformed to acetonitrile or acrylonitrile, and in a second step to HCN and acetylene.
- transformation of HCN and  $\text{NH}_3$  to nitrogen oxides and  $\text{N}_2$  is the consequence of a fuel-NO mechanism.

#### 4.3. Influence of temperature on fuel-N conversion

The effect of combustion temperature on the  $\text{NO}_x$  and  $\text{N}_2\text{O}$  emission is shown in Figure 5, we called bed temperature the mean value between the distribution plate and a height of 675 mm. The measurement of concentrations was done at the top of the reactor. It can be seen that the  $\text{NO}_x$  emissions increase and  $\text{N}_2\text{O}$  emissions decrease when the temperature increases. This behaviour had been noticed in coal combustion experiments [3,15].

The mechanism of  $\text{N}_2\text{O}$  decrease is not elucidated, some authors believe that  $\text{N}_2\text{O}$  result from heterogeneous reduction of  $\text{NO}$  by the char, an increase of temperature leads to a decrease in char concentration inside the bed, and then to higher emissions of  $\text{N}_2\text{O}$  [3]. On the other hand, it was suggested from gas phase kinetic modelling that  $\text{N}_2\text{O}$  resulted from  $\text{NCO}$  chemistry. An increase of temperature resulted in an oxidation of  $\text{NCO}$  to  $\text{NO}$  rather than to  $\text{N}_2\text{O}$  [16].

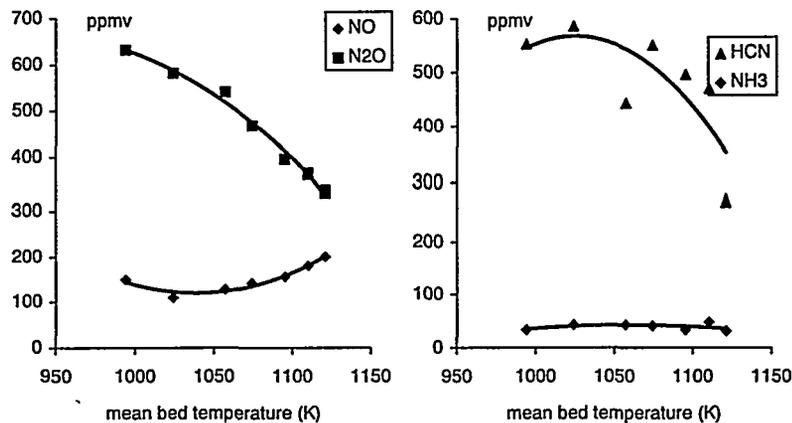
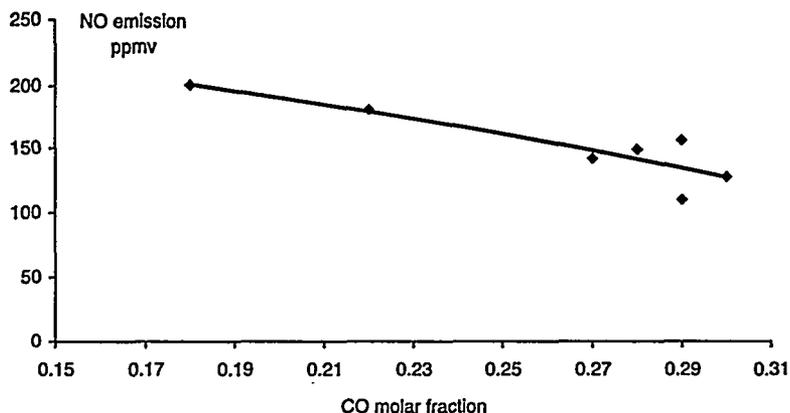


Figure 5: influence of temperature on N-species emissions (fuel mass flow 570 g/h, excess air 54% )

De Diego et al. [15] supposed that the evolution of NO emissions with increasing temperature was related to the lower concentration of char and CO in the bed. In our experiments, we observed a decrease of CO emission with increasing bed temperature. In Figure 6, it can be seen that NO correlates with the molar fraction of CO. The global behaviour of NO is the result of this homogeneous mechanism, and of the increase of NCO oxidation to NO.



*Figure 6 : evolution of NO emission with CO concentration*

#### 4.4. Influence of excess air on fuel-N conversion

The yield of fuel-N transformation to nitrogen oxides has been determined as a function of excess air of the bed. In the two following experiments, the excess air was 26 and 54 %. The bed temperatures were respectively 1180 and 1217 K. The results are shown in table 1. The increase of NO and N<sub>2</sub>O with increasing excess air was also been observed during coal combustion [15].

	26 %	54 %
fuel-N → NO (%)	1.0	1.7
fuel-N → N <sub>2</sub> O (%)	1.8	3.0

*table 1: fuel-N conversion yields as a function of excess air*

The increase in NO emission can be related to the reduction of CO and char concentration in the reactor at higher oxygen molar fraction. O<sub>2</sub> concentrations were respectively 4.6 and 8.2 % for the two experiments. As pointed out by de Diego [15], the increase in N<sub>2</sub>O concentration shows that the formation of nitrous oxide through NO reduction is not the only mechanism.

## **5. Conclusion**

A fluidized bed has been built to study the combustion of wastes at temperatures between 750 and 1000 °C. It was used to study the influence of excess air and bed temperature on fuel nitrogen conversion during polyamide incineration.

The main decomposition products were identified, and concentration profiles along the riser were measured. The main part of NO<sub>x</sub> formed in the bottom of the reactor is gradually reduced along the riser, and leads partially to N<sub>2</sub>O formation. This behaviour was observed whatever the operating conditions. The results show that NO<sub>x</sub> emissions increase and N<sub>2</sub>O decrease with increasing temperatures. Both the NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O concentrations increase when the excess air is increased.

All the results show that homogeneous gas-phase reaction has a great influence on nitrogen oxides evolution. Further work will include kinetic modelling to improve our understanding of these phenomena.

## **6. References**

- 1 Collings M. E. and Mann M. D. , Energy and Fuels , 1994 , 8 , 1083
- 2 Amand L. E. and Leckner B. , Combustion and Flame , 1991 , 84 , 181
- 3 Amand L. E. , Leckner B. and Anderson, S. , Energy and Fuels , 1991 , 5 , 585
- 4 Pels J. R. , Wojtowicz M. A. and Moulign J. A. , Fuel , 1993 , 72 , 373
- 5 Hiltunen M. , Kilpinen P. , Hupa M. and Lee Y. Y. , Proc. 11<sup>th</sup> International Conference on Fluidized Bed Combustion, ASME, New-York , 1991 , 687
- 6 Johnsson J. E. , fuel , 1994 , 73 , 1378
- 7 Hilado C. J. , Cumming H. J. and Schneider J. E. , Fire and materials , 1979 , 3 ; 193
- 8 Einsele V. , Melland Textilberichte , 1988 , 69 , 820
- 9 Esposito F. M. and Alarie Y. , J. Fire Science , 1988 , 6 , 195
- 10 Hornsby P. R. , Wang J. , Rothon R. , Jackson G. , Wilkinson G. and Cossick K. , Polymer Degradation and Stability , 1996 , 51 , 235
- 11 Dussel H. J. , Rosen H. and Hummel D. O. , Makromolekulare Chemie , 1976 , 177 , 2343
- 12 Mapperley B. W. and Sewel P. R. , European Polymer Journal , 1973 , 9 , 1255
- 13 Miller J. A. and Bowman C. T. , Progress in Energy and Combustion Science, 1989 , 15 , 287
- 14 Li Y. H. , Lu G. Q. and Rudolph V. , Chemical Engineering Science , 1998 , 53 , 1
- 15 de Diego L. F. , Londono C. A. , Wang X. S. and Gibbs B. M. , Fuel , 1996 , 75(8) , 971
- 16 Kilpinen P. and Hupa M. , Combustion and Flame , 1991 , 85 , 94

E. I. Galpern <sup>1)</sup>, L. V. Pashchenko <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Scientific-Manufacturing Enterprise „Ceramics“, 151, ap. 81, 50-years USSR str.,  
340100, Donetsk, Ukraine

<sup>2)</sup> Institute of Physical, Organic and Coal Chemistry of NASU, 70, R. Luxemburg str.,  
340114, Donetsk, Ukraine

## RAW-MATERIALS MIXTURES FROM WASTE OF THE COAL INDUSTRY FOR PRODUCTION OF CERAMIC MATERIALS



### 1. INTRODUCTION

The liquidation of waste dumps on the surface of mining enterprises and realization of measures by environment protection of air and aquatic basins are connected to the complex processing of mining mass. The main directions of utilization of mining rocks and coal wastes realized in Ukraine industry are:

- filling of mines worked-out area by grouting solutions [1];
- ceramic brick, porous filling materials and binding materials production;
- road-making, construction of hydrostructures and industrial objects;
- output of concrete items predominantly for using in mining conditions .

The peculiarity of wastes using in above-mentioned fields is the possibility of their mass application in quantities commensurable with volumes of their yields. The experience of enterprises work which process mining rocks into building materials by burning method (ceramic brick, porous aggregates of concretes as agglomerite, expanded clay aggregate) has shown that unconstant and, as the rule, exceeding norms content of carbon and sulphur in the rock results to deterioration of products quality and technological factors of production. Unstability of carbon content in raw material makes the burning process hardly operated. Obtained products having residual carbon in the view of coke residue are often characterized by lower physical-mechanical characteristics [2].

That is why to obtain high-quality products on the basis of unstable carboncontaining raw material it is needed the creation of raw material mixture with given and constant carbon content on the stage of preparation. It has been established by our investigations and experience of burnt materials production

that the carbon content in mixtures on the basis of mining rocks should be 8-10 % to obtain high-quality ceramic brick and agglomerite and should not exceed 1,5-2 % at the moment of bloating at obtaining of expanded clay aggregate [3]. The resources of fresh mining rocks with a such carbon content in Donbas are sharply limited. It was the reason of carrying out of our investigations and development of methods of raw material mixtures with given and constant carbon content creation on the stage of preparation and also the stabilization of raw material mineralogical composition.

## 2. EXPERIMENTAL

The objects of investigation were coal enrichment wastes, run-in-mine coal rocks, burnt rocks of refuse dumps, rocks thermal oxidized in furnaces of fluidized bed, rocks with addition of alkali- and ferrocontaining additives.. The chemical composition of raw material are shown in Table 1.

Table 1. Chemical composition of wastes

Waste	C, %	Oxides content, %								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Run-in-mine rock	14,3	54,9	28,0	9,0	1,2	1,4	1,6	0,4	1,4	1,1
Burnt rock of refuse dump	1,2	56,9	26,2	7,9	1,5	3,0	1,7	1,0	1,4	0,8
High-carbon fraction of rock (0-15 mm) therm. oxidized	0,8	54,4	27,6	9,0	3,0	1,8	1,7	1,2	1,2	0,2

The ceramic mixtures from rock samples were prepared by the method of semi-dry pression. The rock varieties were mixed in needed ratio and grinded in the mill to size less than 2 mm. From the charge humidificated to 7-8 % the samples were pressed at specific pressure of 25 MPa.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

For regulation of carbon content in charge it is needed the studying of regularities of its distribution in raw material and establishment the factors exerted the most influence on this index. The creation of raw material mixtures with a needed carbon content can be realized by following methods: rock re-enrichment; addition of rock burned in natural conditions in refuse dumps or mixing with a high-carbon fractions of rock thermally treated in furnaces of

fluidized bed. The carbon distribution in mining rock in dependence from its size has been investigated. The samples of anthracite enrichment waste were selected during 15 days for establishment of the possible fluctuations of carbon content in the samples of run-in-mine rock of enrichment and in samples fractionated on size. The curves of carbon content change in daily average samples are shown in Figure 1.

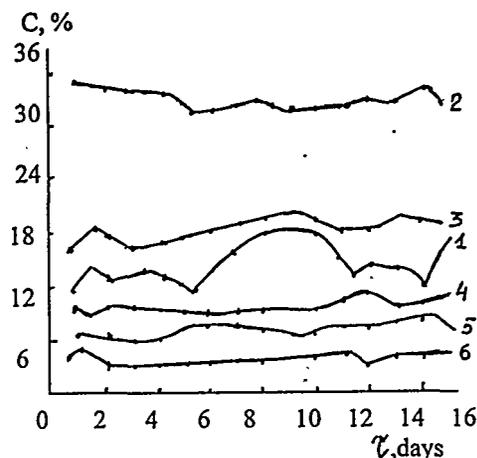


Figure 1. The curves of carbon content change in daily average run-in-mine and fractionated on size coal enrichment waste samples:  
1-run-in-mine sample; 2-fraction 0-5 mm; 3-fraction 5-15 mm; 4-fraction 15-40 mm; 5-fraction 40-80 mm; 6-fraction >80mm.

It is clear from curves that the carbon content in run-in-mine samples (curve 1) is exposed to considerable variations. It is connected with imperfection of coal enrichment methods in Ukraine. In the same time the fluctuations of carbon content in separating rock fractions of certain size is considerably lower. The main part of carbon-containing material is in rock fractions of small size because coal and coal shales as the more brittle materials are exposed to larger grinding at extraction and enrichment than clayey and sand-clayey materials. From the curves it is seen that raw material can be stabilize on carbon content by division of waste on size and we can use the fractions of certain size or the mixtures of fractions in the technology of ceramic products provided the needed carbon content in mixture. So, for the waste of Ukraine concentrating mills it is expediently the separation of fractions larger than 15 mm that provides carbon content in mixture 8-10 %, satisfied the conditions of wall ceramic materials and agglomerate burning. For technology of expanded clay aggregate gravel production it is expediently to separate of waste fraction larger than 80 mm. The

high-carbon waste fractions of size less than 15 mm can be used as low-grade fuel or combustible additions in wall ceramic makes production from clayey raw material.

In that work the possibilities of technological properties improvement of coal enrichment wastes by the way of their mixing with burnt rock of refuse dumps and high-carbon rock fractions thermal oxidized in furnaces of fluidized bed are considered. The compositions and physical-mechanical properties of burnt samples are shown in Table 2.

**Table 2.** Compositions and physical-mechanical properties of ceramic samples

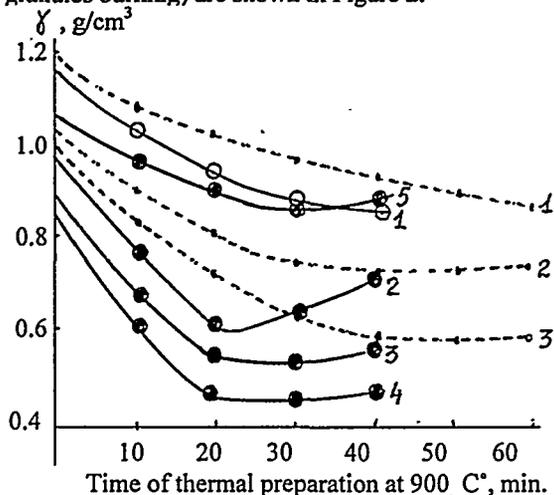
Charge composition, %			Physical-mechanical sample properties				
Initial rock	Thermal oxidized rock	Burnt rock	Density, kg/m <sup>3</sup>	Water absorption, %	Compressive strength, MPa	Air shrinkage, %	Frost resistance cycle
30	70	-	1780	7.6	45.2	4.5	25
40	60	-	1710	7.9	35.6	4.6	25
50	50	-	1640	8.2	33.4	4.9	25
70	30	-	1590	12.5	26.5	5.1	25
30	-	70	1720	7.3	42.4	5.2	25
50	-	50	1630	8.5	43.4	5.0	25
40	-	60	1710	7.7	46.7	4.2	25
70	-	30	1580	11.3	34.6	6.2	25

From data of Table 2 it is seen that it were obtained the high-strength ceramic samples from raw material mixtures «fresh rock+burnt rock or thermally oxidized rock», physical-mechanical properties of which are satisfied to needed standards. The utilization of such systems in ceramic materials production has series of advantages the main of which are:

- the possibility of raw material charges obtaining with needed and constant carbon content;
- the possibility of shaped brick burning on traditional regimes of burning which used in technology of brick obtaining by semi-dry method;
- the simplicity of binding of fluidized bed installation for thermal oxidation of high-carbon rock fraction to technology;
- the possibility of efficacious heat utilization for raw material drying at grinding.

The results of investigations of rock bloating in natural view show that the bloating of granules happens irregularly in consequence of structure stratification

and rock composition inhomogeneity. The density of burnt samples was from 0.6 to 1.0 g/cm<sup>3</sup>. The irregularity of expanded clay aggregate bloating is excluded completely at powder preparation of rocks. For decreasing of density of expanded clay aggregate gravel the rock composition was corrected by alkali- and ferrocontaining additives such as alkaline waste of phenol plant and waste of steelmaking production (open-hearth slag and converter slag). The experiments were carried out on the granules with diameter of 8 and 10 mm for estimation of granule size influence. The results of tests of rock bloating by powder mean of preparation (rock grinding, granulation, decarbonization and granules burning) are shown in Figure 2.



Time of thermal preparation at 900 C°, min.  
**Figure 2.** The influence of time of thermal preparation and additives on density of expanded clay aggregate obtained from waste granules of different diameter: 1-100 % of rock; 2-98 % of rock+2 % of alkaline additive; 3-97 % of rock+3 % of alkaline additive; 4-96 % of rock+4 % of alkaline additive; 5-97 % of rock+3 % of ferrocontaining additive;  
 — diameter of granule is 8 mm;  
 - - - diameter of granule is 10 mm.

Data of Figure 2 show that granules obtained from grinding rock without preliminary thermal preparation do not bloat. After preliminary burning at 900° C for 20-40 minutes the granules density decreases to 0.87 g/cm<sup>3</sup>. Such raw material in natural composition is estimated as low-bloating.

The addition of 3 % of alkaline additives leads to considerable decreasing of expanded clay aggregate density from 0.87 g/cm<sup>3</sup> to 0.55 g/cm<sup>3</sup> and provides the uniform porosity of samples. The next increase of alkaline additives content

to 4 % results to decrease of granules density to  $0.45 \text{ g/cm}^3$  but it is accompanied by considerable reduction of expanded clay aggregate strength in consequence of coarse-porous structure formation. Granule diameter does not effect considerably on its bloating but the strength of expanded clay aggregate obtained from granules of diameter 8 mm is in 1,5-2 times higher than expanded clay aggregate from granules 10 mm. It has been investigated the bloating of granules obtained from mining rock thermally oxidized in natural conditions and correcting by ferrocontaining additives such as waste of metallurgical production. Results of experiments are shown in Figure 3.

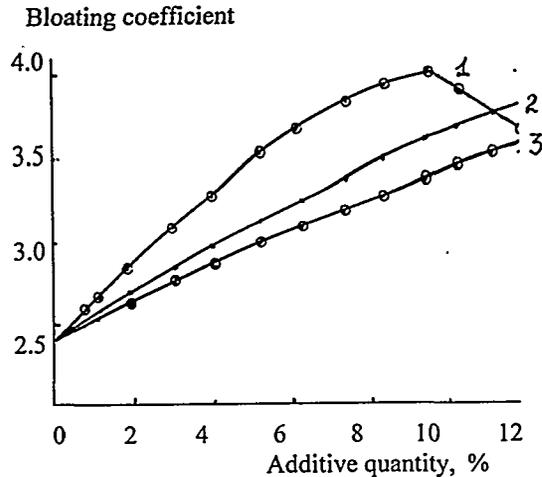


Figure 3. Dependence of bloating coefficient of burnt rock from content of ferrocontaining additives in charge: 1-metal-oil scale; 2-open-hearth slag; 3-converter slag.

As it is seen from Figure 3 the addition of ferrocontaining components allows to rise the coefficient of rock bloating to 3,5-4. The best results were obtained for addition of organo-mineral additive such as metal-oil scale. Its composition is: 18 % of oil matters with addition of surface-active matters; mineral part is represented by gematite, magnetite and calcite. The addition of ferrocontaining components intensifies the melt formation in which the quartz dissolutes intensively. The oxides of alkaline-earth metals which are involved in the melt at burning exert the active influence on melt formation.

Results obtained in laboratory conditions were completely confirmed at industrial tests of developed compositions on production technological lines and formed the basis for series of projects of enterprises on brick, agglomerate and

expanded clay aggregate production. There is brick factory in Donbas which processes raw material mixture «fresh rock+burnt rock of refuse dumps».

#### 4. CONCLUSIONS

1. On the basis of coal enrichment wastes it has been elaborated the compositions of ceramic charges for production of burnt wall materials and porous fillers on resourcesaving technologies.

2. It has been shown that the application of simple technological method such as division of rock by size could essentially improve the homogeneity of raw material on carbon content and obtain raw material fractions with needed carbon content.

3. It has been shown the possibility of obtaining of high-quality ceramic wall products from raw material mixtures «fresh rock+burnt rock or thermally oxidized rock».

4. The introduction of correcting alkali- and ferrocontaining additives in coal enrichment wastes allow to increase of rock bloating at burning and to obtain the expanded clay aggregate gravel of bulk density to 500 kg/m<sup>3</sup>.

#### REFERENCES

1. Galpern E.I., Pashchenko L.V., Saranchuk V.I. Proc. of 9th Int. Conf. on Coal Science ICCS'97, Essen, Germany, 3, 1927 (1997).
2. Galpern E.I., Pashchenko L.V. Proc. of Int. Conf. Eurocarbon'96, Newcastle-upon-Tyne, UK, 1, 102 (1996).
3. Galpern E.I. Proc. of 8th Int. Conf. on Coal Science ICCS'95, Oviedo, Spain, 2, 1633 (1995).

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank the Germany Research Association and Organising Committee of 9th International Conference on Coal Science for anxiety and financial support.



A. Hornung, U. Hornung, H. Bockhorn  
Universität Karlsruhe, Institut für Chemische Technik, Kaiserstr. 12,  
D-76128 Karlsruhe

## **GESTUFTE PYROLYSE VON KUNSTSTOFFGEMISCHEN - PROZESSINTEGRIERTE SCHADSTOFF- UND WERTSTOFFTRENNUNG**

### **Einleitung und Problemstellung**

Die Behandlung von Abfallstoffen ist zu einem wichtigen Thema der innenpolitischen Diskussion geworden. Wachsende Abfallmengen, begrenzter Deponieraum und Akzeptanzprobleme von Müllverbrennungsanlagen haben für neue Wertbegriffe für die Entsorgung von Abfällen gesorgt. Nicht zuletzt ist auch der Rückgang und die Verknappung der Erdölreserven dafür verantwortlich, daß man heute Abfälle als Wertstoffe betrachtet und sie als ressourcenschonende Rohstoffe verwerten will.

Einer der Hauptgründe, weshalb in der öffentlichen Diskussion Kunststoffe im Vordergrund stehen, liegt darin, daß - obwohl nur 8 Gew.-% des Hausmülls auf synthetische Polymere zurückgehen - dieser Anteil außer durch sein Volumen gerade auch durch die Beständigkeit der Materialien besonders auffällt. Diese Beständigkeit und die geringe Dichte sind aber zugleich Voraussetzungen für den Einsatz moderner Kunststoffe. Die Kunststoffproduktion ist in der Vergangenheit stetig gestiegen und wird in Zukunft die Menge an Kunststoffabfällen erhöhen.

Gesetzliche Regelungen, wie die Verpackungsverordnung und die noch zu verabschiedende Elektronikschrottverordnung und Altauto-Rücknahmepflicht stellen die Rahmenbedingungen für den zukünftigen Umgang mit Abfällen, speziell von Kunststoffabfällen, dar. Dadurch werden die Anforderungen an die bestehenden Verwertungsverfahren höher und der Einsatz neuer Verfahren notwendig.

Grenzen der mechanisch-thermischen Verfahren hinsichtlich auftretender Qualitätseinbußen, z. B. durch Verschmutzungen und strukturelle Schädigungen des Polymers. bzw. aufwendige Vorsortierung von Kunststoffgemischen in einzelne Fraktionen machen es notwendig, chemische Wiederverwertungsverfahren verstärkt anzuwenden und im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes neue Verwertungszyklen zu schaffen. Hierbei ist zu überprüfen, inwieweit eine chemische Umsetzung der Polymere in ihre Monomere bzw. in Chemierohstoffe möglich und ökonomisch ist. Eine erste grobe Einschätzung

des ökologischen und ökonomischen Sinns von Material- oder Rohstoffrecycling bei verschiedenen Kunststoffen ist aus ihrer Stellung in der Wertschöpfungskette zu erhalten. Durchläuft ein Kunststoff bis zu seiner Herstellung sehr viele Stufen in der Wertschöpfungskette, sind Wiederverwertungsverfahren innerhalb der letzten Stufe (Materialrecycling) oder innerhalb der letzten Synthesestufen (rohstoffliches Recycling) ökologisch und ökonomisch sinnvoll. Beispiele für solche Kunststoffe sind Polyamid 6 und Polymethylmethacrylate (Plexiglas). Polystyrol ist ein Grenzfall, bei dem je nach Marktsituation das rohstoffliche Recycling bzw. das Materialrecycling ökonomisch sinnvoll sein kann bzw. eine thermische Verwertung günstiger ist.

Im Gegensatz dazu sind wiedergewonnene Rohstoffe aus Verwertungsverfahren für Kunststoffe, wie Polyethylen und Polypropylen, die nur wenige Stufen der Wertschöpfungskette durchlaufen haben, gegenüber Rohstoffen der Petrochemie, die in wenigen Schritten aus Erdöl erhalten werden, nicht konkurrenzfähig. Für solche Kunststoffe ist ein sinnvoller Weg die Verwendung als Brennstoffe bzw. die Vergasung.

Verwertungsverfahren müssen berücksichtigen, daß in der Regel Kunststoffgemische aufzuarbeiten sind. Aus einer Studie der Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung von 1991 [1] geht hervor, daß bei Verpackungen ca. 5 % PVC, 12,6 % PS, 14,3 % PP und 62,9 % PE eingesetzt werden. Davon fallen nach der Sortierung der Kunststoffverpackungen des Dualen Systems etwa 60 % als Mischkunststoff an, diese Abfallfraktion wird zur Zeit noch überwiegend exportiert [1]. Wenn weiterhin die politischen Rahmenbedingungen hohe Verwertungsquoten für Kunststoffabfälle bei gleichzeitiger Einschränkung der rein thermischen Verwertung vorschreiben, kann nur ein rohstoffliches Recycling für diese Fraktion in Betracht gezogen werden, da sich die Aufarbeitung mit mechanisch-thermischen Verfahren verbietet. Derzeit angewendete Verfahren sind zum einen die Hydrierung [2] und zum anderen die Vergasung [3,4] sowie die Zugabe von Kunststoffabfällen als Schweröl im Hochofenprozeß [5]. All diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Kunststoffe unter äußerst drastischen Reaktionsbedingungen zu chemischen Rohstoffen umgesetzt werden bzw. als Substituenten für den Eintrag von Reduktionsmitteln beim Hochofenprozeß dienen. Mit Blick auf die Wertschöpfungskette ist festzustellen, daß sich die erhaltenen Produkte (Hydrierung: Ölfraction, Vergasung: Synthesegas) im Vergleich zu den Kunststoffen auf einem sehr niedrigen Wertschöpfungsniveau befinden, also die Wertschöpfung der Kunststoffsynthese zunichte gemacht wird. Bei Einsatz weniger drastischer Reaktionsbedingung hingegen können höherwertige Produkte erhalten werden. Die einfachste chemische Reaktion hierbei ist die Niedrigtemperaturpyrolyse. Ein optimales rohstoffliches Verwertungskonzept solcher Mischkunststoffe wäre daher, die wertvollen Kunststoffe (z. B. Polyamid 6, Polystyrol) einer Mischung durch die Niedrigtemperaturpyrolyse in Monomere zu zerlegen und die minderwertigen

Kunststoffe oder deren Pyrolysate selektiv einer ökonomischen Umsetzung, wie z. B. der Verbrennung oder Vergasung zuzuführen. Dabei müssen natürlich Schadstoffe, wie sie bei der Polyvinylchlorid-Pyrolyse anfallen, abgetrennt werden.

Die Ermittlung formalkinetischer Parameter der thermischen Zersetzung von Kunststoffen und die Aufklärung der Reaktionsmechanismen ist daher die Grundlage für die Entwicklung von Verfahren, die ganz gezielt durch fraktionierte Pyrolyse von Kunststoffgemischen wertvolle Polymere zu Monomeren umsetzen und von minderwertigen Zersetzungsprodukten und Schadstoffen trennen. Im Rahmen von Arbeiten am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe konnte gezeigt werden, daß die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung einzelner Kunststoffe ausreicht, um eben diese Trennung eines Kunststoffgemisches in Wertstoffe, Schadstoffe und minderwertige Reststoffe zu realisieren. An Hand der ermittelten formalkinetischen Daten lassen sich die Umsatzkurven eines Kunststoffgemisches für eine temperaturprogrammierte Pyrolyse bestimmen. Abbildung 1 zeigt die mit Hilfe der gemessenen formalkinetischen Parameter vorausgerechneten Umsätze in einer temperaturprogrammierten Pyrolyse einer Mischung aus Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polyethylen in drei Stufen. Es wird deutlich, daß die Temperaturabhängigkeit der thermischen Zersetzung der einzelnen Kunststoffe so unterschiedlich ist, daß eine fraktionierte Pyrolyse von Kunststoffmischungen möglich ist.

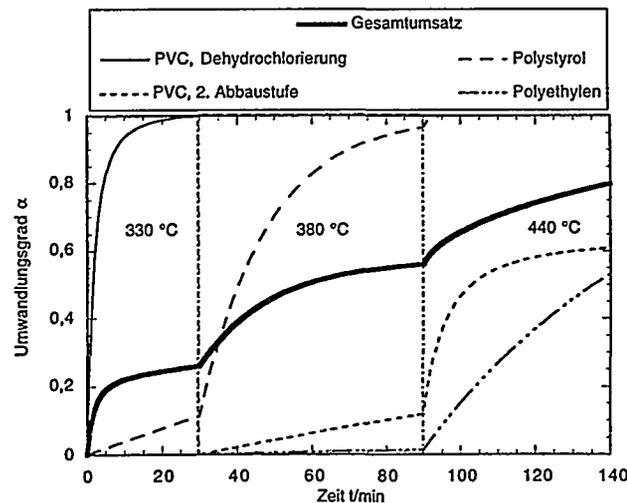


Abbildung 1: Umsatz für eine Mischung aus Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polyethylen für eine temperaturprogrammierte Pyrolyse bei 330 °C, 380 °C und 440 °C

In einer mit 330 °C angenommenen ersten Stufe findet die Dehydrochlorierung von Polyvinylchlorid sowie eine ca. 10 %ige Zersetzung von Polystyrol statt. Es werden Chlorwasserstoff und geringe Mengen Benzol aus der Polyvinylchlorid Zersetzung freigesetzt sowie Styrolmonomer. In der mit 380 °C angenommenen zweiten Stufe findet die vollständige Umsetzung von Polystyrol, hauptsächlich zu Styrolmonomer, statt. In untergeordnetem Maß findet der thermische Abbau der dehydrochlorierten Polymerkette des Polyvinylchlorids und kaum nennenswert der thermische Abbau von Polyethylen statt. Diese Polymere zersetzen sich nahezu vollständig in der dritten Stufe bei 440 °C (Bildung von aliphatischen Verbindungen).

### Experimenteller Aufbau

Um das Verfahrenskonzept einer fraktionierten Pyrolyse zur chemischen Wiederverwertung von Kunststoffmischungen in den Labormaßstab umzusetzen, kommt es auf die genaue Kontrolle der Verweilzeiten und der Temperaturen in den einzelnen Stufen an. Daher wurde eine dreistufige Reaktorkaskade [5-10] im Labormaßstab entwickelt. In der der Kunststoffeintrag und die Schmelzeförderung zwischen den einzelnen Reaktoren durch Extruder geregelt werden. Die zum Einsatz kommenden Pyrolysereaktoren (Kugelkreislaufreaktoren) wurden eigens für die thermische Zersetzung von viskosen und hochviskosen Kunststoffgemischen entwickelt [6,7]. Ein Hauptkonstruktionsmerkmal der Reaktoren ist ein innerer Kugelumlauflauf. Die Kugeln werden am Reaktorboden durch eine spezielle Förderschnecke eingezogen und durch eine Heizzone hindurch nach oben transportiert, um dann wieder aufgeheizt auf das Kugelbett zu fallen. Durch diese Kugeln wird der Energieeintrag in den Reaktor verbessert und eine fast ideale Durchmischung der Kunststoffschmelze erzielt.

Mit Hilfe der dreistufigen Reaktorenkaskade (maximaler Eintrag: 3 kg/h) ist die prozeßintegrierte Trennung der Pyrolyseprodukte analog Abbildung 1 in Schadstoffe, Wertstoffe (Monomere) und Rohstoffe (Öle, Wachse) möglich.

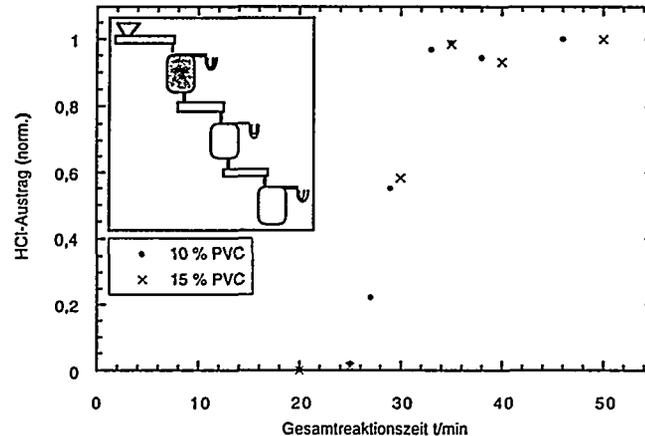
### Ergebnisse

#### *Prozeßintegrierte Schadstoffabtrennung*

In kontinuierlichen Vorversuchen mit Kunststoffgemischen aus PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1:6:3 und PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1,5:4,5:4 wurde getestet, welche Reaktionszeiten bei einer Temperatur von 330 °C im ersten Reaktor erforderlich sind, damit die Chlorwasserstofffreisetzung stationär verläuft bzw. wie sich diese Zeit durch einen veränderlichen PVC-Anteil verändert. Der aus dem ersten Reaktor austretende Chlorwasserstoff wird zunächst über einen mit Glaswolle gefüllten Adsorber geleitet, um

organische Bestandteile wie Styrolmonomer zu entfernen, und anschließend in Waschflaschen absorbiert und potentiometrisch quantifiziert.

Nachdem der Reaktor mit 170 g Polystyrol beschickt ist, wird nach 20 min Gesamtreaktionszeit das PVC-haltige Kunststoffgemisch eingetragen, der Chlorwasserstoffausstrag ist 15 min später, also ab 35 min Gesamtreaktionszeit stationär, siehe Abbildung 2. Am Ausgang des zweiten Extruders kann kein Chlorwasserstoff im Produktgas detektiert werden.



**Abbildung 2:** Chlorwasserstoff-Austrag aus der ersten Reaktorkaskadenstufe für zwei Kunststoffgemische (PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1:6:3 und PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1,5:4,5:4), Reaktionstemperatur 330°C

Für die kontinuierlichen Versuche mit einer Mischung aus PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1:6:3 ergibt sich die in Abbildung 3 dargestellte Gesamtbilanz für Chlor über die drei Reaktoren. Die Dehydrochlorierung von PVC im ersten Reaktor erfolgt wie zuvor bei 330 °C mit einer Verweilzeit für die Schmelze von 26 min. Das verwendete Kunststoffgemisch mit einem Anteil von 10 Gew.-% Polyvinylchlorid weist einen Chlortrag in die Kaskade von 57 g pro Kilogramm auf. Für die Produkte der zweiten Kaskadenstufe wird ein Chloranteil von 0,021 Gew.-% bestimmt. Für die Produkte der dritten Kaskadenstufe ein Chloranteil von 0,0044 Gew.-%. Der Chlorgehalt des Reaktorrückstandes aus der dritten Stufe beträgt 0,2 Gew.-%. Hieraus berechnet sich der Grad der Dehydrochlorierung zu 99,6 %. Für die Mischung mit 15 Gew.-% PVC ergeben sich analoge Werte.

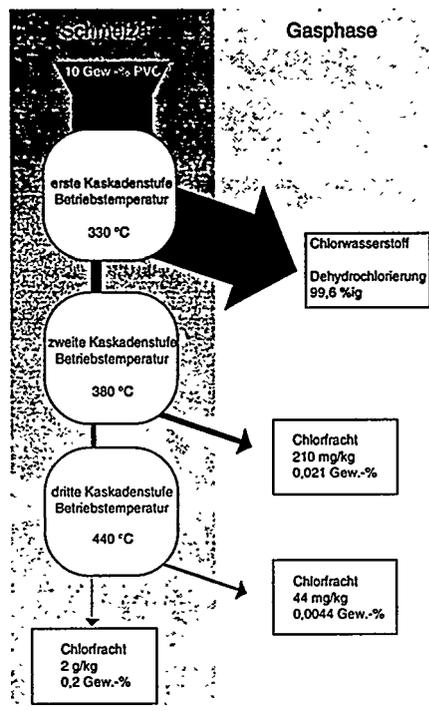


Abbildung 3: Gesamtchlorbilanz für den kontinuierlichen Betrieb der Kaskade aus Kugelkreislaufreaktoren; Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyethylen im Massenverhältnis 1:6:3

#### Wertstoffgewinnung

In den Abbildungen 4 und 5 wird die mit Hilfe von GC/MS analysierte Produktverteilung des zweiten Reaktors für Mischungen aus PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1:6:3 und PVC:PS:PE im Massenverhältnis 1,5:4,5:4 dargestellt. Der zweite Reaktor wird mit 380 °C und einer Verweilzeit für die Schmelze von 26 min betrieben. In dieser Stufe erfolgt die Gewinnung des Wertstoffes Styrol. Der ermittelte Molanteil von Styrol von ca. 60 Mol-% entspricht der Umsetzung von reinem Polystyrol. Das gebildete Ethylbenzol neben dem Styroldimer bzw. Trimer kann ebenfalls als Wertstoff betrachtet werden, da es durch eine katalytische Dehydrierung an Eisen-Katalysatoren in Styrol überführt werden kann. Dieser Prozeß ist ohnehin Element der regulären Styrolsynthese. Es werden keine Zersetzungsprodukte des Polyethylen detektiert.

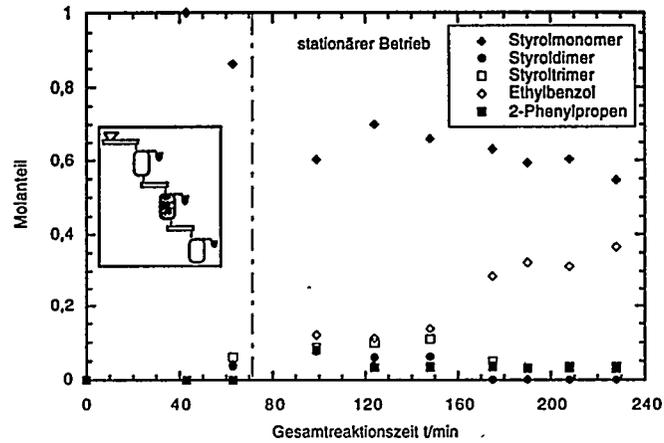


Abbildung 4: Produkte der Pyrolyse eines Gemisches aus Polyvinylchlorid, Polyethylen und Polystyrol (im Massenverhältnis 1:3:6), zweite Kaskadenstufe, 380 °C

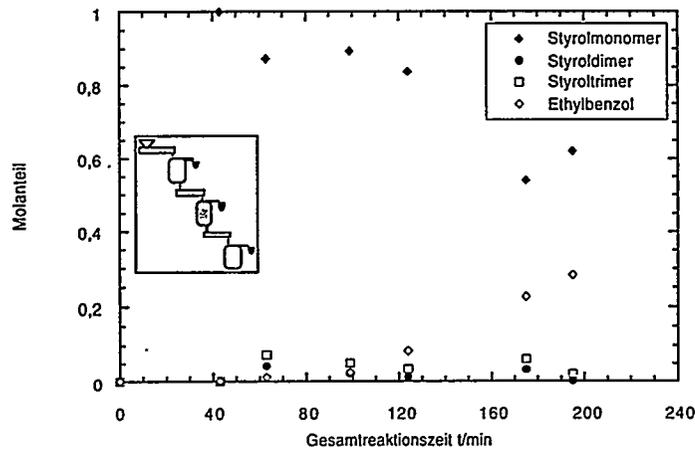


Abbildung 5: Produkte der Pyrolyse eines Gemisches aus Polyvinylchlorid, Polyethylen und Polystyrol (im Massenverhältnis 1,5:4:4,5), zweite Kaskadenstufe, 380 °C

### Reststoffabtrennung

Der dritte Reaktor wird bei 440 °C betrieben und dient der Abtrennung der Reststoffe aus der Polyethylenpyrolyse vom Wertstoff Styrol. In der Abbildung 6 ist das Ergebnis einer Destillation der aufgefangenen Pyrolyseprodukte der dritten Reaktorstufe für eine Mischung (PS : PE : PA 6, im Massenverhältnis 3:1:1), die 20 % Polyethylen enthält, zu sehen. In diesem Fall lassen sich GC/MS-Chromatogramme auf Grund der großen Vielzahl an aliphatischen Verbindungen nicht mit Standarddeichsubstanzen quantifizieren. Es ergibt sich ein Anteil an Polyethylenpyrolysat von 58 Gew.-%. Dies entspricht einer Anreicherung des Polyethylens um den Faktor 2.9. Der Anteil des Styroltrimer beträgt 25,9 Gew.-%. Das Styrolmonomer hingegen ist mit 5,7 Gew.-% gut in der vorangegangenen Stufe abgetrennt worden.

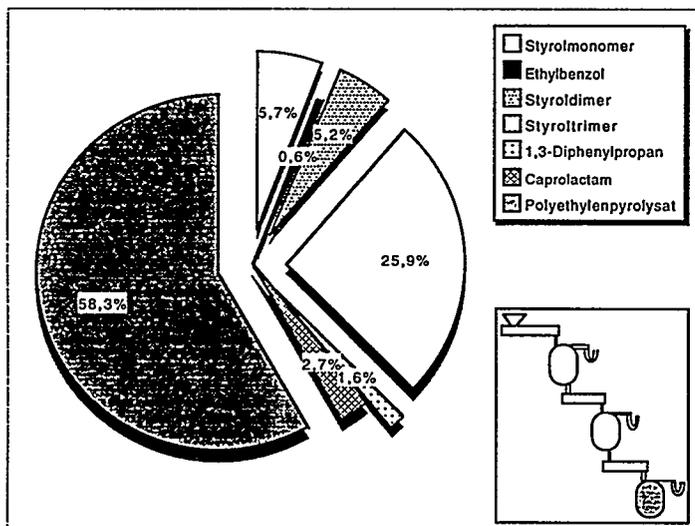


Abbildung 6: Zusammensetzung der Pyrolyseproduktes der dritten Reaktorstufe

Insgesamt ergibt sich der Effekt, daß mit Erhöhung der Verweilzeit im zweiten Reaktor eine Erhöhung der Kohlenstoffzahl in den aliphatischen Produkten einhergeht. siehe Abbildung 7.

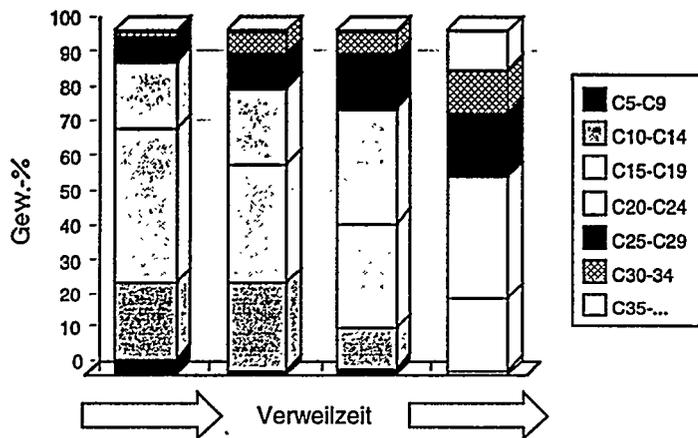


Abbildung 7: Pyrolyseproduktverteilung der dritten Reaktorstufe mit Erhöhung der Verweilzeit in Stufe 2 und 3

### Zusammenfassung

Es konnte ein neues rohstoffliches Verwertungskonzept für Mischkunststoffe projiziert werden, in dem wertvolle Kunststoffe (z. B. Polystyrol) einer Mischung durch Niedrigtemperaturpyrolyse in Monomere zerlegt und von den Zersetzungsprodukten der minderwertigen Kunststoffe getrennt werden. Diese minderwertigen Pyrolysate könnten selektiv einer ökonomischen Umsetzung, wie z.B. der Verbrennung oder Vergasung zugeführt werden. Die Abtrennung von Schadstoffen, wie sie bei der Polyvinylchlorid-Pyrolyse anfallen, erfolgt prozeßintegriert in der ersten Kaskadenstufe.

### Literatur

- [1] J. Brandrup: "Einbindung der Verwertung in eine nachhaltige Entwicklung für Kunststoffe" in: DGfMK Tagungsbericht 9603, S. 11, 1996.
- [2] K. Niemann: "Verwertung von Altkunststoffen durch Hydrierung" in: DGfMK Tagungsbericht 9603, S. 35, 1996.

- [3] J. Schneider, W. Seifert, B. Buttker: "Verwertung von Sekundärrohstoffen durch Vergasungstechnik im Verwertungszentrum Schwarze Pumpe" in: DGМК Tagungsbericht 9603, S. 45, 1996.
- [4] M. Schingnitz, P. Göhler: "Der Einsatz niederkaloriger Energieträger aus Reststoffen und Bioabfällen zur Synthesegas erzeugung nach dem Noell-Konversionsverfahren" in: DGМК Tagungsbericht 9603, S. 69; 1996.
- [5] J. Janz: "Kunststoffverwertung im Hochofen - ein Beitrag zum ökologischen und ökonomischen Recycling von Altkunststoffen" in: DGМК Tagungsbericht 9603, S. 83, 1996.
- [6] A. Hornung, in: Entwicklung eines Verfahrens zur fraktionierten thermischen Zersetzung von Kunststoffgemischen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Band 484, VDI-Verlag, Düsseldorf 1997.
- [7] A. Hornung, U. Hornung, H. Bockhorn, Deutsches Patentamt, Patentschrift 19620721, 1997.
- [8] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, J. Anal. Appl. Pyrolysis, in press.
- [9] A. Hornung, H. Bockhorn, U. Hornung, Chemie-Ingenieur-Technik, 3/4 (1998).
- [10] A. Hornung, U. Hornung, H. Bockhorn, A. Schöneberger, J. Weichmann: "Gestufte Pyrolyse als Verfahrensprinzip zur chemischen Auftrennung von Kunststoffgemischen" in : DGМК Tagungsbericht 9603, S. 291, 1996.

#### Danksagung

Die Arbeiten wurden durch die Volkswagenstiftung im Programm "Umweltverfahrenstechnik", die Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation, die Brabender OHG (Duisburg), die BASF AG (Ludwigshafen) und AIF finanziell und materiell unterstützt.

M. Kaloc

VSB - Technical University of Ostrava, 708 33 Ostrava, Czech Republic

### CO-PYROLYSIS OF CARBOCHEMICAL COMPOUNDS WITH WASTE PLASTIC MATERIALS

There are about 60 000 tons per year of plastic based waste in the Czech Republic. Industrial recycling of such an amount of waste is neither technically not economically feasible, apart from the fact, that this waste is mostly unsorted and polluted by various substances.

A hypotheses to utilise waste plastic materials at co-pyrolysis with higher aromatic substances has been verified by laboratory tests. To that end high temperature coal tar and pitch mixed with a choice of waste has been employed. This paper presents results of comparison of products of standard tar and pitch pyrolysis and that of co-pyrolysis with waste plastic.

The laboratory experimental equipment illustrates Fig. 1.

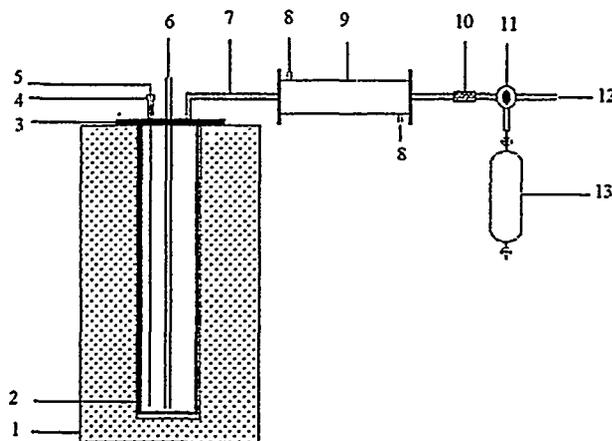


Fig. 1 Experimental equipment diagram

- 1 - Furnace, 2 - Retort, 3 - Retort lid, 4 - Specimen duct and thermometer,  
5 - Thermometer, 6 - Inert gas duct, 7 - Gas fractions exhaust, 8 - Cooling water,  
9 - Cooler, 10 - Filter, 11 - Valve, 12 - Gas outlet, 13 - Gas sample container

These in-put materials were used:

- coal pitch (s. p. 95 °C / Mettler, TI 27.3 %, QI 9.9 %),
- package polystyrene,
- melamine,
- phenol-formaldehyde resin.

They were added to the pitch always in the ratio 25 or 5 %. Such mixtures were heated to the final temperature of 800 °C.

The specimen likeness illustrates Fig. 2.

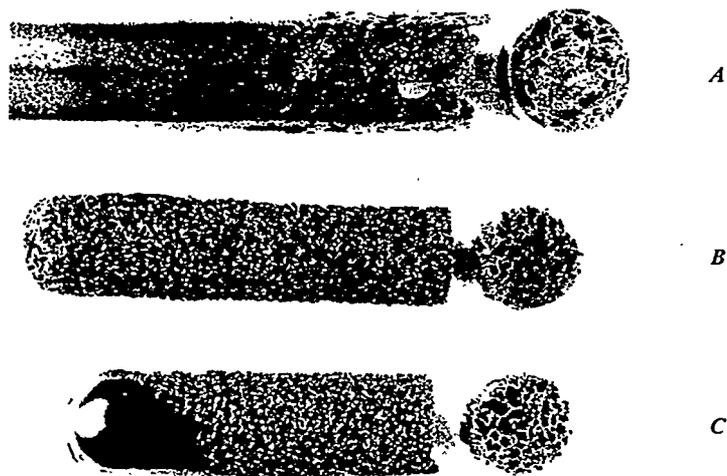


Fig. 2 The specimen likeness

*A - 100 % pitch*

*B - 75 % pitch, 25 % polystyrene*

*C - 75 % pitch, 25 % phenol - formaldehyde R - 212*

Material balances of experiments are given in Tab. 1.

Products	Mixture 1	Mixture 2	Mixture 3	Mixture 4	Mixture 5	Mixture 6	Pitch
Solid	61,33	72,8	57,6	73,3	68,6	72,8	74,52
Liquid	34,66	22,37	23,89	16,6	21,49	24,82	18,37
Gas and Losses	4,01	4,83	18,51	10,07	9,91	2,38	7,11
M	166	177	197	198	209	214	258

Tab. 1 Process Material Balances

- M* - Mean molecule mass of liquid products  
*Mixture 1:* 75 % pitch, 25 % phenol-formaldehyde N - 70  
*Mixture 2:* 95 % pitch, 5 % phenol-formaldehyde N - 70  
*Mixture 3:* 75 % pitch, 25 % melamine  
*Mixture 4:* 95 % pitch, 5 % melamine  
*Mixture 5:* 95 % pitch, 5 % polystyrene  
*Mixture 6:* 95 % pitch, 5 % phenol-formaldehyde R - 212

In expectancy accordance, an admixture of plastic results in the increase of liquid and gaseous products output. Solid residue output decreases.

Apart from process balances, the products formed have been evaluated as follows:

- ▲ **Solid pyrolytic residue** - apart from the chemical composition, physical properties have been detailed. A positive influence of plastic waste admixture on anisotropy degree of the solid residue has been established from the microscopic analysis. Some examples are illustrated by Fig. 3.
- ▲ **Condensate** - apart from hydrocarbons, typical for coal tar and pitch, also products of decomposition as precursors of plastic waste employed, have been identified of which the subsequent isolation seems to be purpose.

Interesting results have been yielded by IR analysis evaluation. For comparison. Fig. 4 illustrates IR spectra of some mixtures. The data are subject to further scrutiny.

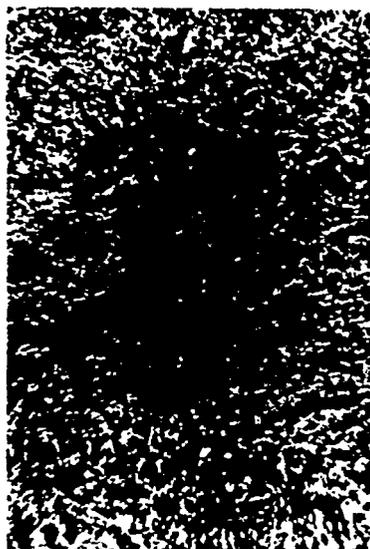
*Pitch structure*



*Structure of mixture pitch + melamine*



*Structure of mixture pitch + N - 70*



*Structure of mixture pitch + polystyrene*



*Fig.3 Example results of microscopic evaluation of solid residues*

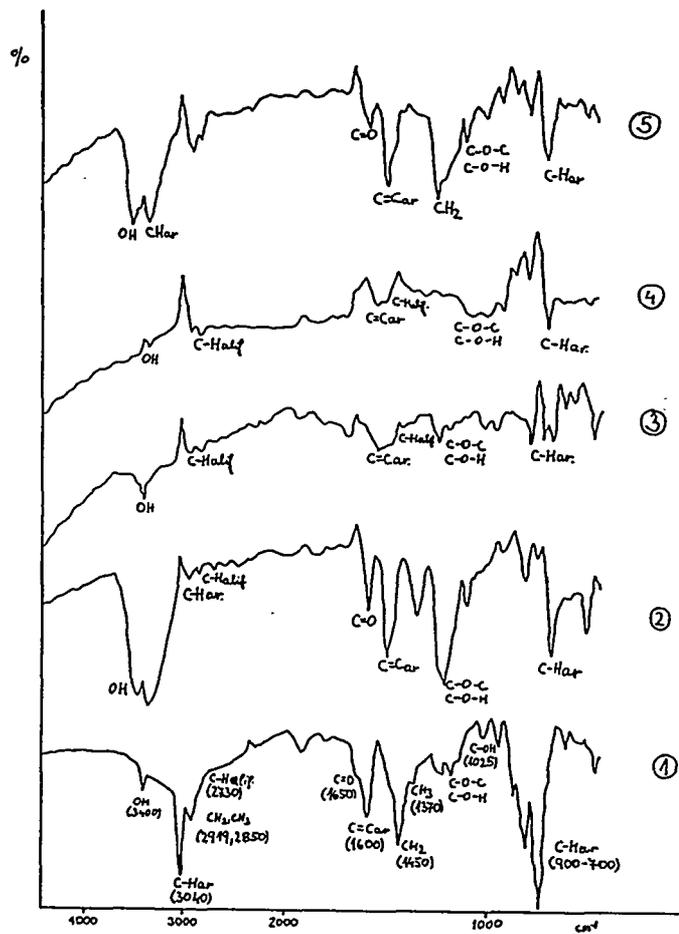


Fig. 4 IR spectra of pyrolysis mixtures

1 - pitch, 2 - mixture 1, 3 - mixture 4, 4 - mixture 5, 5 - mixture 6

Elementary analysis of liquid fractions is summarised in Tab. 2.

Elements	Mixture 1	Mixture 2	Mixture 3	Mixture 4	Mixture 5	Mixture 6	Pitch
C [%]	83,04	87,84	87,76	91,02	92,74	88,96	90,98
H [%]	6,32	4,99	5,02	4,97	5,63	6,12	5,20
N [%]	0,76	2,54	3,22	3,42	1,58	1,37	1,20

*Tab. 2 Elementary analysis of liquid fractions*

Capillary GLC with FID detection further proved the following facts:

- In all specimens analysed, aromatic hydrocarbons typical for coal tar and pitch are present.
- In specimens with an polystyrene admixture, its decomposition residues have been identified: toluene, ethylbenzene, styrene, isopropylbenzene, isomeric styrene dimers. Their content increases with increasing admixture of polystyrene,
- In specimens with an admixture of phenolformaldehyde resin, these substances have been identified: phenol, isomeric cresol and xylenol.

▲ **Pyrolytic gas**

- admixture of plastic waste initiates, in comparison to the results of pyrolysis of original pitch, a higher occurrence of some valuable saturated and non-saturated hydrocarbons. Also some new, for carbochemistry untypical components, do not occur.

Appearing gases have been sampled after reaching the temperature of 500 and 800 °C. Tab. 3 shows the results.

Components	100 % Pitch		75 % Pitch 25 % R 212		75 % Pitch 25 % PS		95 % Pitch 5 % R 212		75 % Pitch 25 % N 70	
	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C	500°C	800°C
[g . m <sup>-3</sup> ]										
H <sub>2</sub>	0	76,70	60,00	88,74	28,04	85,00	7,75	81,15	32,65	86,20
CH <sub>4</sub>	66,90	18,37	28,96	9,61	41,95	12,83	69,89	14,95	51,78	10,60
CO	4,28	0,75	1,51	0,58	4,44	0,46	4,45	0,40	3,05	0,55
CO <sub>2</sub>	9,47	0,64	3,02	0,29	6,75	0,19	3,63	0,18	2,77	0,13
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	15,36	2,78	3,40	0,48	13,12	1,02	9,95	0,99	5,05	0,34
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,63	0,23	0,38	0,04	1,75	0,08	1,64	0,09	0,76	0,04
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,96	0,35	0,50	0,04	1,76	0,11	2,14	0,11	0,76	0,01
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>					0,64					< 0,01
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,32	0,06	0,01	0,01	0,83	0,03	0,35	0,02	0,14	< 0,01
C <sub>3</sub> H <sub>n</sub>	0	0,01	0,01	0	0,18	0,01	0,08	< 0,01	0,01	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	2,37	12,30	0,78	2,80	2,40	1,72	1,91	24,15	2,61
Sum	99,92	99,78	97,80	99,79	99,28	99,73	99,78	97,89	97,01	97,87

Tab. 3 Composition of gaseous products of mixture pyrolysis.

### Conclusions

1. The co-pyrolysis of carbochemical products with waste plastic is technically feasible.
2. Plastic admixture influences the yield of liquid and gaseous products of co-pyrolysis.
3. A more detailed research of liquid co-pyrolysis products is worth while,
4. A microscopic research of carbon products have shown the increase of matter anisotropy.





I. Klemens, T. Butz, I. Rahimian, A. Linde  
Institut für Erdöl- und Erdgasforschung, Walther-Nernstr.-Str. 17,  
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

## PYROLYSE VON ERDÖLRÜCKSTÄNDEN UNTER NUTZUNG DES WASSERSTOFFPOTENTIALS VON POLYMERABFÄLLEN

### Problemstellung

In den letzten Jahren wurden in zunehmendem Maße die zur Energieerzeugung eingesetzten schweren Erdölfractionen durch andere Energieträger substituiert. Eine weitere Verstärkung des Anfalls dieser Fractionen ergibt sich aus der Tatsache, daß sich die Welterdölförderung trendmäßig zu schwereren Provenienzen verschiebt. Um diesem Überschuß an schweren Prozeßrohstoffen und einem Defizit an leichten Mineralölerzeugnissen entgegenzuwirken, ist es dringend erforderlich neue Konversions-Verfahren, die eine Umwandlung schwerer Erdölfractionen in leichte Produkte (Treibstoffe, petrochemische Grundstoffe) ermöglichen, zu entwickeln.

Schwere Erdölrückstände können allerdings ohne Wasserstoffzufuhr nur begrenzt in Kohlenwasserstofffractionen des Benzin- und Dieselmotortreibstoff-Siedebereiches umgewandelt werden. Bei einer unzureichenden Verfügbarkeit von Wasserstoff während der Reaktion kommt es zu einer verstärkten Koksbildung und dies kann zu Problemen im industriellen Verfahrensablauf führen (Wandablagerungen, Katalysatordeaktivierung, u.ä.).

Ein großer Teil des Haus- bzw. Industriemülls besteht aus Kunststoffabfällen (z.B. Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol), die aufgrund des Kreislaufwirtschafts-/Abfallgesetzes wiederverwertet werden müssen.

Basierend auf dieser Problematik stellt sich die Frage, ob eine gemeinsame Verarbeitung der Sekundärrohstoffe Erdölestillationsrückstand und Kunststoffabfall in einem Cocracking-Prozeß ökologisch und ökonomisch sinnvoll ist. Hierbei soll der Kunststoff als Wasserstoffdonor fungieren und zu einer verbesserten Rückstandsspaltung ohne kostenintensive Fremdwasserstoffzufuhr führen, verbunden mit einer erhöhten Bildung leichter Produkte im Siedebereich der Treibstoffe.

### Zielstellung

Ziel dieses Vorhabens ist es, das in den Kunststoffabfällen vorhandene Wasserstoffpotential optimal für eine tiefergehende Spaltung der Erdölrückstände nutzbar zu machen. Durch eine homogene Verteilung der Kunststoffpartikel im Erdölrückstand soll ein möglichst kurzer Transportweg zwischen Wasserstoff-Donor und -Akzeptor, eine ausreichend große Reaktionsoberfläche und eine für weitere Verarbeitungsschritte notwendige stabile Mischung erreicht werden.

Ebenso interessant wie die Homogenität solcher Gemische ist auch der Einfluß der eingemengten Polymerteilchen auf die Kolloidstabilität des Erdölrückstandes und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Mischungen.

Im Hinblick auf eine technische Weiterverarbeitung werden die Gemische besonders auf ihre Stabilität bei erhöhten Temperaturen (Heißlagerstabilität), ihr Fließverhalten sowie ihr Reaktionsverhalten während der Pyrolyse untersucht.

(o.v.)

#### **Herstellung von Mischungen aus Erdölrückständen und Polymerabfällen**

Weder bei Erdölrückständen noch bei Polymerlösungen handelt es sich um echte Lösungen, deren äußere Eigenschaften durch das Anteilsverhältnis ihrer Komponenten eindeutig vorgegeben wären. Sowohl die Rückstände als auch Polymerlösungen sind komplexe kolloiddisperse Systeme und als solche submikroskopisch letztlich inhomogen, äußerlich allenfalls „quasihomogen“.

Da sich Kunststoffe nicht vollständig in Erdölrückständen lösen lassen, konnten mit Hilfe eines speziell gefertigten Rührwerks bei Rührgeschwindigkeiten von 650 - 1500 U/min, Rührzeiten zwischen 4,5 und 6 Stunden und in einem Temperaturbereich von 200 - 280°C Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS) mit unterschiedlichen Gehalten (5 - 25 Gew.%) in den Erdölrückständen dispergiert werden.

#### **Heißlagerstabilität**

Technisch wichtige Aspekte der Rückstands-Polymer-Mischungen wie Streuung des Dispersitätsgrades, Veränderungen der beiden dispersen Phasen Asphaltene und Polymere durch Wechselwirkung mit der Intermicellarphase (Maltene) des Destillationsrückstandes, Aufschwimmen und Sedimentieren und damit die Zeitabhängigkeit des Zustandes der Mischung, sind eng mit deren Stabilität verknüpft.

Stabilitätsuntersuchungen bieten einen Einstieg in den strukturellen Wirkungsmechanismus der im Rückstand dispergierten Polymere. Sie sind geeignet, das Phasenverhalten der Mischung beider Komponenten zu erklären.

Um die Heißlagerstabilität von Rückstands-Polymer-Proben zu testen, wird das Tuben-Verfahren nach Zenke [1] angewandt. Hierfür wird die Mischung kurz nach ihrer Herstellung blasenfrei in Aluminiumtuben gegossen. Danach wird sie ohne Lufteinschlüsse verfalzt und senkrecht 1 bis 14 Tage lang in einem Trockenschrank bei 160°C gelagert.

Zur Vorwegprüfung auf Entmischungseffekte legt man das Prüfgut bei Raumtemperatur auf eine ebene Unterlage. Optisch ist bereits am Fließbild eine Entmischung zu erkennen, wenn sich durch das dichtebedingte Aufrahmen der dispergierten Polymere ein „tischtennisschlägerartiges“ Fließbild zeigt. Ergänzend zu den Fließbildern wird die Entmischung der Proben, also die unterschiedlichen Polymergehalte der oberen und unteren Tubendrittel, mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt.

In Abbildung 1 ist die Heißlagerstabilität in Abhängigkeit vom Polyethylengehalt eines harten und eines weichen Erdölrückstandes dargestellt.

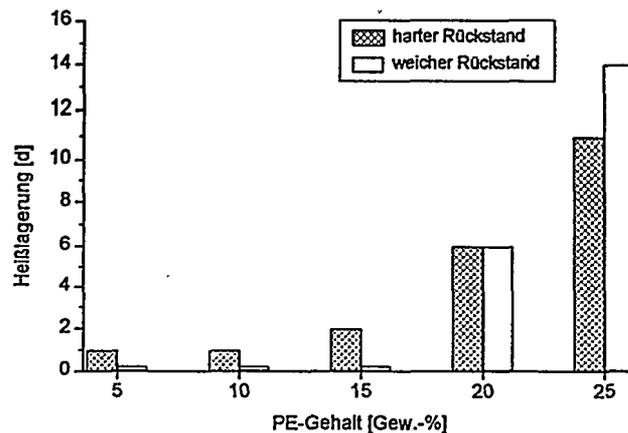


Abbildung 1: Heißlagerstabilität von Erdölrückstands-Polyethylen-Mischungen

Je höher der Anteil an eingemengtem Polyethylen ist, umso mehr erhöht sich die Stabilität der Mischungen unabhängig von der Art des Rückstandes. Die Gemische des härteren Rückstandes weisen eine längere Heißlagerstabilität als die des weichen Rückstandes auf. Dies basiert auf der höheren Viskosität des harten Erdölrückstandes. Hierdurch wird ein schnelleres Aufrahmen der Kunststoffpartikel verhindert.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Heißlagerstabilität der Mischungen, besonders jene mit hohem Polymergehalt, kein einschränkender Faktor für die Verarbeitung solcher Gemische in der Industrie darstellt.

#### Fließverhalten

Für die technische Weiterverarbeitung von Mischungen aus Erdölrückständen und Polymerabfällen ist es von großer Bedeutung, inwieweit das Fließverhalten der Rückstände durch den Zusatz von Kunststoffen beeinflusst oder sogar soweit verändert wird, daß es zwischen dem Mischbehälter und dem Crackreaktor zu Transportproblemen im Rohrleitungssystem der Anlage kommen kann.

Das Fließverhalten von Stoffen wird durch ihre Viskosität bestimmt. Viskositätsuntersuchungen im für die Technik relevanten Temperaturbereich können Aufschluß über möglicherweise auftretende Schwierigkeiten bei der Verpumpbarkeit der Gemische geben.

In Abbildung 2 und 3 ist der Einfluß des Rührprozesses bei der Mischungsherstellung und der Zusatz von 5 - 25 Gew.-% Polyethylen bzw. Polypropylen auf die Viskosität eines harten bzw. weichen Erdölrückstandes (hRS bzw. wRS) dargestellt.

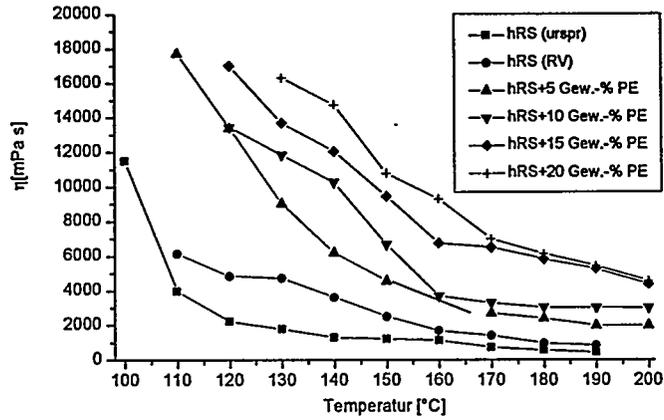


Abbildung 2: Viskosität des ursprünglichen (urspr) und des gerührten (RV) harten Erdölrückstandes (hRS) und dessen Gemischen mit Polyethylen

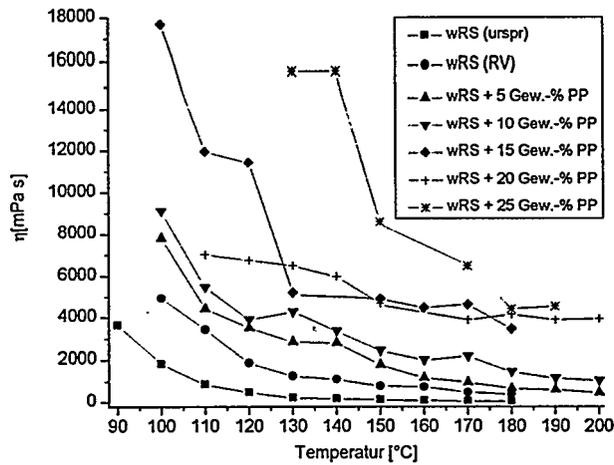


Abbildung 3: Viskosität des ursprünglichen (urspr) und des gerührten (RV) weichen Erdölrückstandes (wRS) und dessen Gemischen mit Polypropylen

Es ist klar erkennbar, daß die Viskositätswerte der Proben mit zunehmendem Polymergehalt ansteigen und daß sie innerhalb eines Gemisches mit steigender Temperatur abnehmen.

Bei einer Temperatur von 140°C liegen die Viskositäten der Mischungen in einem Bereich von 1000 bis 16000 mPas. Pumpen, die in der heutigen Technik eingesetzt werden, können hochviskose Medien mit Viskositäten bis zu 50000 mPas zuverlässig fördern, so daß bei der o.g. Temperatur weder bei Gemischen aus Erdölrückständen und Polyethylen noch den mit Polypropylen versetzten Rückständen Schwierigkeiten bei der Verpumpbarkeit zu erwarten sind.

### Pyrolyse

Das Cracken von Erdölrückständen verläuft über Radikalreaktionen. Die entstehenden Kohlenwasserstoffradikale können durch Wasserstoffumlagerungen zu ungesättigten oder durch Wasserstoffanlagerungen zu kürzerkettigen gesättigten Verbindungen reagieren. Der hierbei benötigte Wasserstoff wird in sekundären Crackreaktionen gebildet. Zusätzlich können die radikalischen Bruchstücke cyclische Verbindungen ausbilden und durch nachfolgende Dehydrierung und Kondensation Aromaten, Asphaltene und letztendlich Koks produzieren. Diese unerwünschte Koksbildung kann durch ausreichend vorhandenen Wasserstoff oder zur Verfügung stehende Wasserstoffdonoren reduziert werden.

Die Kunststoffabfälle aus Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol weisen ein günstigeres H/C-Verhältnis als Erdölrückstände auf. Beim Cracken dieser Polymere wird Wasserstoff frei, der bei Cracken des Rückstandes, einer Erhöhung der Koksproduktion entgegenwirken und zu einer verbesserten Ausbeute an leichten Erdölprodukten führen kann.

Um auftretende synergetische Effekte während der Pyrolyse von Erdölrückstand-Kunststoff-Mischungen beobachten zu können, werden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 25 und 800°C.

Die Auswertung dieser Messungen ergab folgende Resultate:

- 1) Die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes der Gemische liegt nicht wie erwartet zwischen den Temperaturmaxima der beiden reinen Ausgangssubstanzen Erdölrückstand und Kunststoff, sondern sie ist zu höheren Werten verschoben.
- 2) Der bei 600°C gemessene Crackrückstand der Mischungen liegt niedriger als die zuvor theoretisch angenommenen Werte.

Sowohl die geringeren Rückstandsmengen der Erdölrückstands-Polyethylen-Mischungen als auch die Verschiebung der Temperaturen des maximalen Reaktionsumsatzes verglichen mit denen der Ausgangsstoffe, weisen auf eine chemische Reaktion zwischen Erdölrückstand und Polyethylen während des Crackprozesses hin. Würde es sich um zwei voneinander unabhängig ablaufende Abbaureaktionen handeln, so wäre die daraus resultierende theoretische Rückstandsmenge bei 600°C wesentlich größer als die des experimentell ermittelten Rückstandes. Diesen Sachverhalt verdeutlicht die Abbildung 4, in der die theoretisch (schraffierte Balken) und experimentell (weiße Balken) bestimmten Rückstandsmengen bei 600°C miteinander verglichen werden.

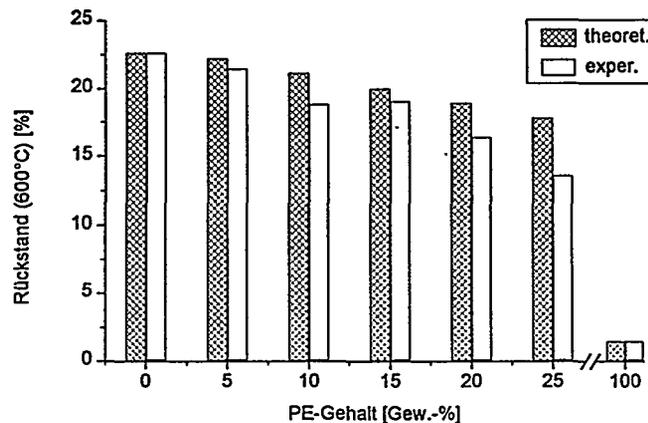


Abbildung 4: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Rückstände von Gemischen aus hartem Erdölrückstand und Polyethylen bei 600°C

Läge also eine Additivität der Crackprozesse der Einzelkomponenten vor, so wären die schraffierten Balken zu erwarten. Die Differenz zwischen der theoretischen und der aus den Ergebnissen der Thermogravimetrie resultierenden experimentellen Balkenhöhe zeigt jedoch ganz deutlich ein Auftreten von synergetischen Effekten zwischen den beiden Sekundärrohstoffen. Diese Effekte verringern die unerwünschte Bildung von Rückstand (Koks), so daß größere Mengen flüssiger Produkte zu erwarten sind.

Diese Ergebnisse können auch beim Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Crackrückstände von Gemischen aus Erdölrückständen mit dem Kunststoff Polypropylen beobachtet werden wie in Abbildung 5 dargestellt ist.

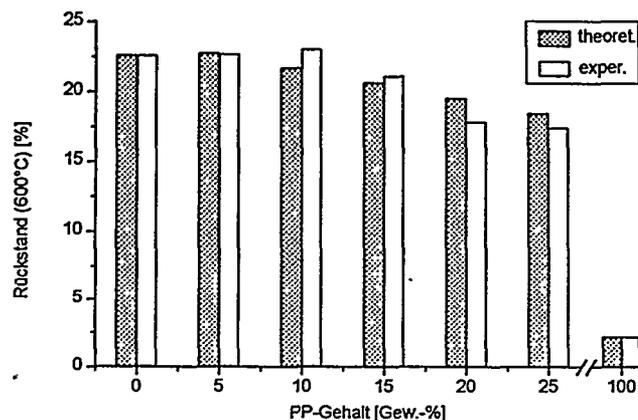


Abbildung 5: Vergleich der theoretisch und experimentell bestimmten Rückstände von Gemischen aus hartem Erdölrückstand und Polypropylen bei 600°C

Bei einem Zusatz von Polyethylen zum Erdölrückstand und anschließender Pyrolyse der Mischungen zeigt sich ein stärkerer synergetischer Effekt als bei Verwendung von Polypropylen als Kunststoffkomponente. Bereits bei einem 5 Gew.-%igen PE-Gehalt liegt die experimentell gemessene Rückstandsmenge deutlich unter dem theoretischen Wert. Bei den Erdölrückstands-PP-Mischungen ist dies erst ab einem 20 Gew.-%igen Kunststoff-Anteil erkennbar. Bei einem 10 bzw. 15 Gew.-%igen PP-Gehalt liegen die experimentell ermittelten Rückstände sogar über dem theoretischen Wert. Diese Ergebnisse können zwei Ursachen haben:

- a) Polyethylen hat ein größeres H/C-Verhältnis als Polypropylen. Damit steht während der Crackreaktion mehr Wasserstoff zur Verfügung, um die radikalischen Bruchstücke der Erdölrückstandskomponente abzusättigen. Somit werden vermehrt leichterflüchtige Produkte gebildet und die Rückstandsmenge nimmt stärker ab als bei den Erdölrückstands-PP-Proben.
- b) Schärfere Herstellungsbedingungen für Erdölrückstands-PP-Proben forcieren die Bildung von asphaltenartigen Produkten durch Oxidationsreaktionen infolge des Luftzutritts beim Rühren stärker als dies bei der Herstellung der Erdölrückstands-PE-Mischungen eintritt. Dadurch steigt die experimentell ermittelte Rückstandsmenge bei einem geringeren PP-Zusatz über den theoretischen Wert an. Mit steigendem PP-Gehalt wird ein synergetischer Effekt beobachtet, da durch die zunehmende Menge an Kunststoff ein größeres Wasserstoffpotential zur Verfügung steht, welches zur Bildung leichter Produkte führt und die Koksbildung verringert.

### **Zusammenfassung**

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß

- homogene PE- bzw. PP-Erdölrückstands-Mischungen mit einem Kunststoffanteil von 5 - 25 % hergestellt werden können,
- die Heißlagerstabilität mit zunehmendem Polymergehalt der Mischungen wächst,
- die Verpumpbarkeit der Mischungen bei höheren Temperaturen gewährleistet ist und
- die Bildung von Koks bei der Pyrolyse der Gemische mit zunehmendem Kunststoffanteil reduziert wird.

### **Literatur**

[1] G.Zenke: Bitumen, 35, 11 (1973)

### **Danksagung**

Wir danken für die Förderung dieses Projektes durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)

J. Schmalfeld, J. Albrecht, S. Solmaz, U. Zentner  
Lurgi Umwelt GmbH, Lurgiallee 5, D-60295 Frankfurt a.M.

## SCHNELL-PYROLYSE MIT ZIRKULIERENDEN WÄRMETRÄGERN



### EINFÜHRUNG

Ausbeuten und Produktzusammensetzung von Pyrolyse-Reaktionen werden weitestgehend durch die Art und Weise der Wärmezufuhr, das Temperaturniveau und die Verweilzeit bei Reaktionstemperatur bestimmt.

Mit Hilfe des Prinzips heißer, umlaufender, körniger Wärmeträger in Vermischung - für die Pyrolyse-Reaktion - mit festen oder flüssigen Einsatzstoffen (z.B. biogene oder kohlenwasserstoffreiche Rest-/Abfallstoffe, Raffinerie-Rückstände) lassen sich folgende wichtige, häufig gewünschte Vorgänge realisieren:

- Trennung von Pyrolyse-Reaktion und Wärmeversorgung
- Temperaturgenaue Pyrolyse-Reaktion auf gewünschtem, optimalem Niveau wählbar zwischen z.B. 500°C und 850°C
- Erhalt eines unverdünnten, unvermischten Pyrolysegases
- Kurze Verweilzeiten des Pyrolysegases zur Unterdrückung von Sekundärreaktionen

### DAS PRINZIP

Das Verfahren der Schnell-Pyrolyse mit zirkulierenden Wärmeträgern läßt sich zurückführen auf das in den 50iger Jahren für den Kohle- und Benzineinsatz (Schnellentgasung, Feinkokserzeugung, „Sandcracker“) kommerziell eingesetzte LR-Verfahren (Lurgi-Ruhrgas).

Koks, Asche aus dem Einsatzstoff oder mitzugeführte, körnige Feststoffe (z.B. Sand) bilden die Basis für den zirkulierenden Wärmeträgerkreislauf.

Das typische prinzipielle Verfahrensschema für den Einsatzfall bis 650°C zeigt die Abb. 1. Als Pyrolyse-Reaktor kommt im Temperaturbereich bis 650°C ein mechanisches Mischwerk, oberhalb 650 °C z.B. ein Riesel-Reaktor oder Drehrohr zum Einsatz.

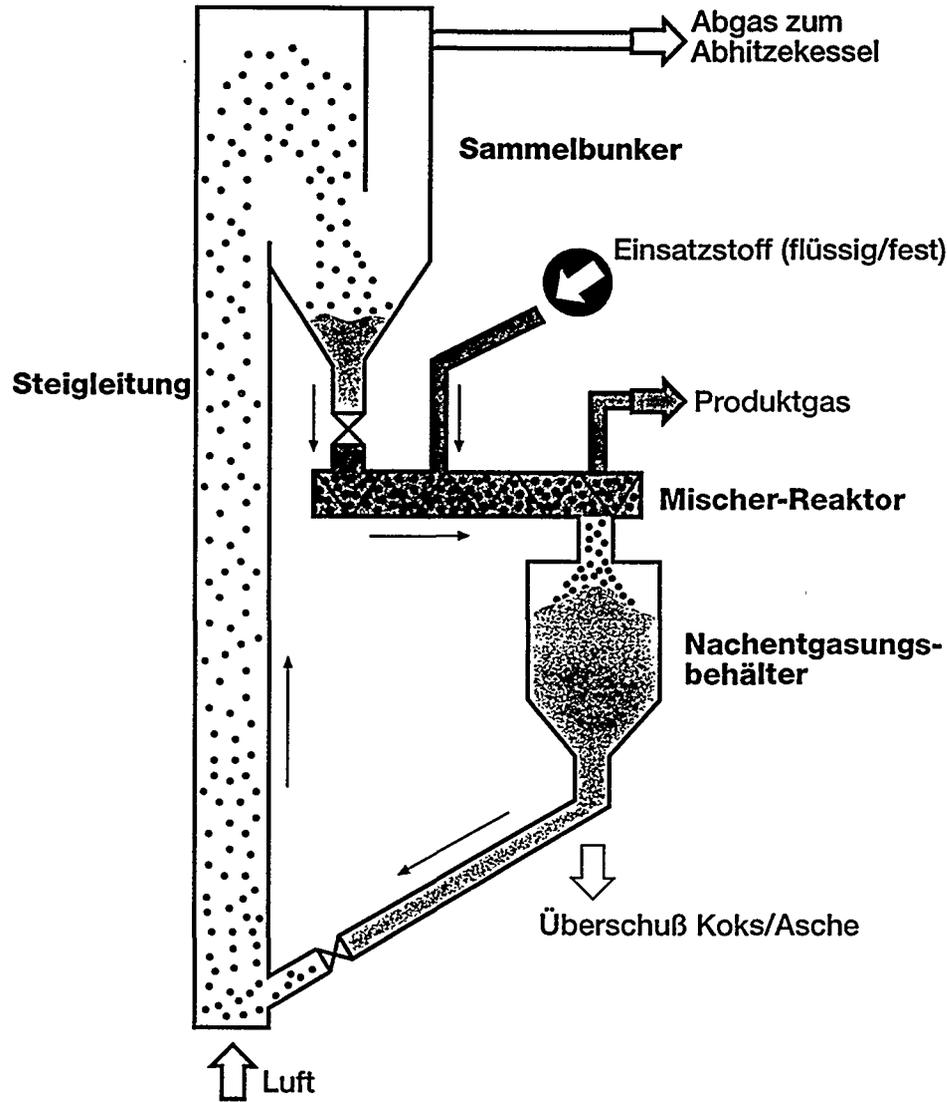


Abb. 1: Verfahrensprinzip Pyrolyse mit umlaufenden Wärmeträger bis 650 °C

Im Pyrolyse-Reaktor werden erhitzter Feinkorn-Wärmeträger in mehrfachem Verhältnis mit dem frischen Einsatzstoff in wenigen Sekunden sehr intensiv vermischt und die zur Pyrolyse notwendige Wärme unmittelbar übertragen. Eine vorabbestimmte, einzuhaltende Pyrolyse-Temperatur dient dabei als Steuergröße für das zuzuführende Volumen an heißem Wärmeträger.

Den Pyrolyse-Reaktor verläßt zum einen das unverdünnte, sehr heizwertreiche Kohlenwasserstoff-Gas-Dampf-Gemisch, das - von Staub über Zyklone vorgereinigt - einer fraktionierenden Kondensation, Reinigung und Komponenten-Trennung bzw. thermischen Nutzung zugeführt wird.

Zum anderen gelangt der abgekühlte Wärmeträger mitsamt frischgebildetem Koks aus dem Pyrolyse-Reaktor in einen Nachentgasungsbunker und von dort in eine pneumatische Steigleitung.

In die Steigleitung wird von unten vorgewärmte Luft in einer solchen Menge zugeführt, daß vom gebildeten Koks auf oder mit dem Wärmeträger soviel verbrannt wird, daß der Wärmeträger über die dabei freiwerdende Wärme unmittelbar wiedererhitzt und dabei simultan pneumatisch in einen Sammelbunker zur Wieder-Bereitstellung als Wärmeträger für den Pyrolyse-Prozeß gelangt. Als Temperatur für den erhitzten Wärmeträger ist nach Bedarf eine Temperatur bis 950°C erzielbar.

Hierdurch schließt sich der Wärmeträger-Kreislauf.

## **DIE ANWENDUNG**

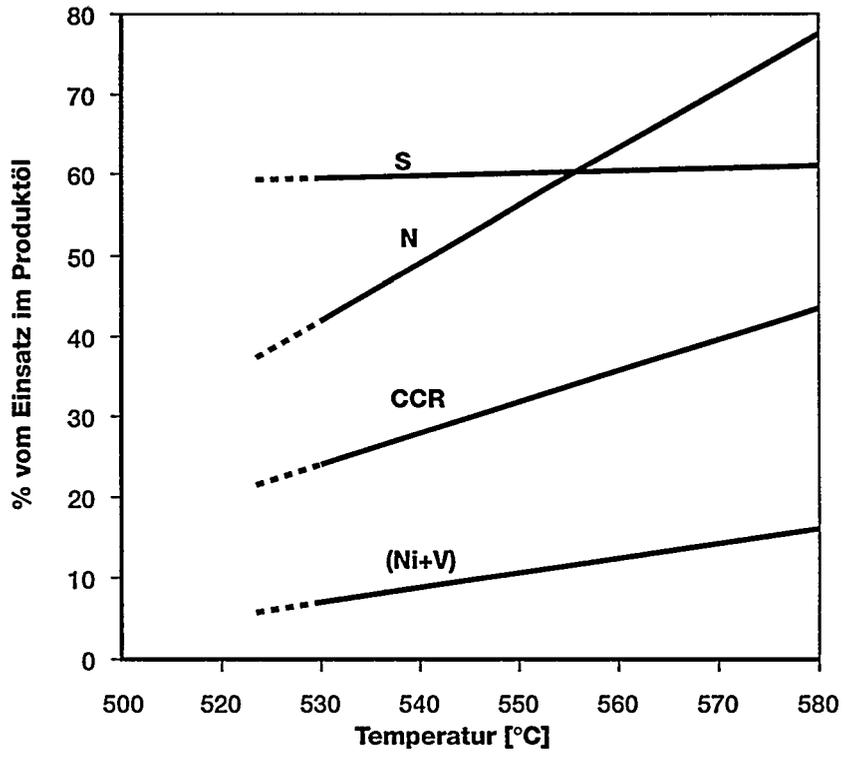
### **Konversion von Raffinerie-Vakuum-Rückständen**

Raffinerie-Rückstände, z.B. Vakuum-Rückstände, lassen sich sehr vorteilhaft bei einem möglichst niedrigen Temperaturniveau (bis 550°C) mit Hilfe heißer, umlaufender Wärmeträger verarbeiten. Hierbei treten zwei Effekte auf:

1. Eine Hochtemperatur-Schnell-Destillation
2. Eine simultane Verkokung nicht-destillierbarer Asphaltene.

Diese Effekte haben zur Folge:

1. Eine höhere Ausbeute destillierbarer, weiterverarbeitbarer Produktöle und niedrigere Ausbeute von Koks und Gas im Vergleich mit bekannten konventionellen Konvertern (Cokern) oder Solvent-Extraktions-Prozessen
2. Eine Entasphaltinierung des Einsatzöles von 80% und mehr
3. Konzentration unerwünschter Begleitstoffe aus dem Einsatzrückstand, wie Schwermetalle (Ni + V), Stickstoff und Schwefel, im aus der Entasphaltinierung gebildeten Koks.



**Abb. 2:** *Begleitstoffe im Produktöl verbleibend aus typischem Raffinerie-Vakuum-Rückstand*

Eine Übersicht in Abhängigkeit von der Konversionstemperatur gibt Abb. 2 (1).

Eine erste technische Anlage für 52 t/h Einsatz von Vakuum-Rückstand ist zur Zeit in Bau.

#### Gaserzeugung aus getrocknetem Klärschlamm

Getrockneter Klärschlamm läßt sich bei einer Temperatur zwischen 800 und 900°C mit Hilfe umlaufender Wärmeträger hervorragend in ein Kohlenwasserstoffgas mit einem Heizwert von mehr als 20 KJ/m<sup>3</sup> verwandeln. Der Prozeß läßt sehr wenig Öl entstehen, welches zudem bis zur Extinktion und damit wieder Gas-Koks-Gewinnung rezirkuliert werden kann.

Eine typische Zusammensetzung des staubfreien Produktgases aus dem Reaktor ist (2)

H <sub>2</sub>	29.8 vol%
CO	24.9 vol%
CH <sub>4</sub>	19.0 vol%
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12.3 vol%
CO <sub>2</sub>	12.0 vol%
N <sub>2</sub>	1.0 vol%
<u>Übrige</u>	<u>1.0 vol%</u>
Total	100.0 vol %

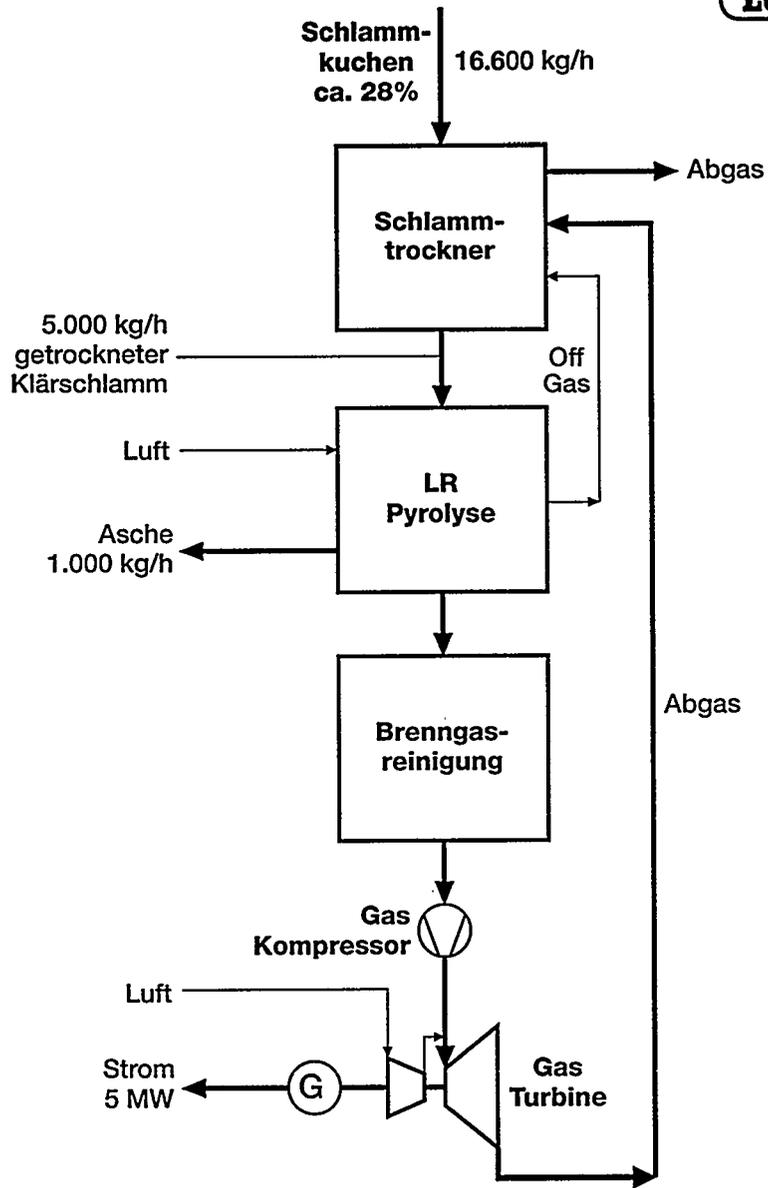
Northumbrian Water (UK) und Lurgi planen zur Zeit die Errichtung einer ersten kommerziellen Einheit zur Gaserzeugung aus getrocknetem Klärschlamm und thermischen Nutzung des Gases in einer Gas-Turbine.

Das Basis-Schema der geplanten Anlage (5 t/h) zeigt Abb. 3.

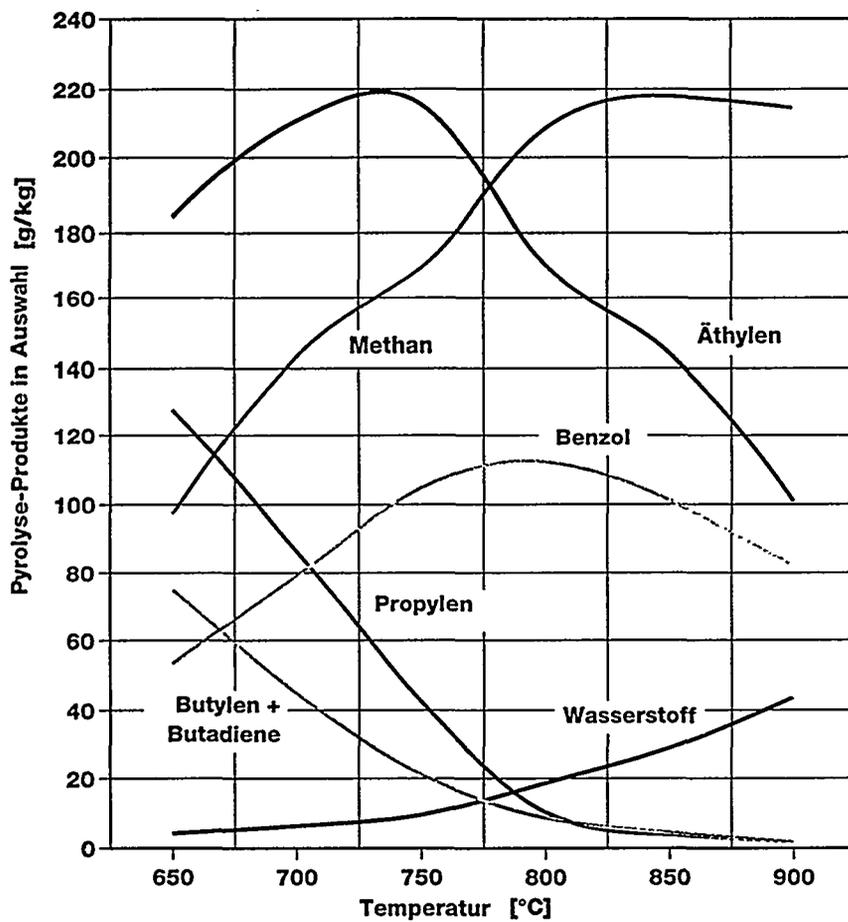
Pro Tonne Klärschlamm-Trockengut (Restfeuchte 7%) werden 1 MW Strom, 1,5 MW Wärme sowie ca. 200 kg Asche gebildet.

#### Pyrolyse von Kunststoffen (DSD-MIX)

Die Pyrolyse von Kunststoffen mit Hilfe umlaufender Wärmeträger stellt eine attraktive Lösung bei der rohstofflichen Wiederverwertung von Abfall-Polymeren (Rein-Polymere, DSD-Kunststoff-Mix) dar. Je nach Einsatzgut, Aufgabenstellung und Temperaturniveau wird der Einsatz-Kunststoff überwiegend in seine Monomere, Olefine etc. (Einsatz Rein-Polymere) oder zu einem Gemisch aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Kohlenstoffoxiden gespalten (Einsatz DSD-Kunststoff-Mix). Ein kleiner Teil des Einsatzstoffes kann sich in Koks umwandeln.



**Abb. 3: Hochtemperatur Gaserzeugung  
Projekt Northumbrian Water/BranSands**



**Abb.4: Pyrolyse von DSD-Kunststoff-Mix  
mit Hilfe umlaufender Wärmeträger**

Abb. 4 zeigt den Einsatzfall der Pyrolyse mit umlaufenden Wärmeträgern bei verschiedenen Temperaturen für ein DSD-Mix mit folgender Zusammensetzung:

Asche	4,40 Gew%
Organ. Kohlenstoff	80,50 Gew%
Wasserstoff	12,37 Gew%
Stickstoff	0,23 Gew%
Schwefel	0,03 Gew%
Chlor	0,68 Gew%
<u>Sauerstoff (Diff.)</u>	<u>1,79 Gew%</u>
Total	100,00 Gew%

Im weiteren Prozeßverlauf werden aus dem Pyrolysegas die kondensierbaren Anteile abgetrennt. Hauptbestandteil des Kondensats sind Benzol/Naphthalin und deren Abkömmlinge. Diese Stoffe können leicht abgetrennt und der verbleibende Rückstand in den Prozeß zurückgeführt werden. Das Gas enthält Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan und C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefine. Die Olefinausbeute kann durch die Prozeßtemperatur in weiten Grenzen variiert werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an Wasserstoff, Methan und Benzol zu. Ethen erreicht bei 750°C ein Maximum und Benzol bei 800-850°C. Die Bildung von Propen, C<sub>4</sub>-Olefinen und Butadien wird dagegen im unteren Temperaturbereich (650°C) begünstigt. Das Pyrolysegas kann nach einer alkalischen Wäsche und anschließender Trocknung durch Tieftemperaturdestillation bei mittleren Drücken in seine Komponenten zerlegt werden. Endprodukte sind ein Wasserstoff/Methan Gemisch, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Butadien und eine C<sub>4</sub>-Fraktion. Die Auftrennung in obige Chemierohstoffe ist besonders attraktiv, wenn bereits eine Tieftemperaturdestillationsanlage zur Verarbeitung von LPG vorhanden ist.

#### AUSBLICK, PROJEKTE

Lurgi besitzt auf ihrem F&E-Gelände eine Laboreinheit im 1-3 kg/h Maßstab für Versuche zur Pyrolyse von verschiedenen Einsatzstoffen. Eine Pilot-Anlage im 50-100 kg/h Maßstab ist in Planung. In diesen Anlagen können Projekte für Einsatzfälle auf Anfrage zur Auftragsreife entwickelt werden.

Mehrere Projekte sind zur Zeit in Bearbeitung.

(1) H. Weiss, J. Schmalfeld  
10<sup>th</sup> Refinery Technology Meeting, Feb. 11<sup>th</sup>-13<sup>th</sup>, 1998, Mumbai, India

(2) H. Weiss, C.J. Hamilton  
Treatment & Disposal of Sewage Sludge, Scien. Soc. Lect. Theatre, Oct. 14<sup>th</sup>, 1997, London, UK



\*DE011716384\*

M. Steger <sup>1)</sup>, W. Meißner, R. Herold <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Martin Steger GmbH, Stadtplatz 11, D-84307 Eggenfelden

<sup>2)</sup> Max Aicher Umwelttechnik GmbH, Freilassing

## GEWINNUNG VON ÖL UND KOKS AUS ORGANISCH BELASTETEN SCHLÄMMEN

### 1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland beschäftigt sich die Max Aicher Umwelttechnik GmbH in Hammerau seit Mitte der Achtzigerjahre mit der Niedertemperaturkonvertierung (Pyrolyse) von Klärschlamm. Versuche im Labor- und im halbtechnischen Maßstab führten zur Realisierung einer betriebstechnischen Anlage mit den Komponenten Schlamm-trocknung und Konvertierung. Ziel des AICHER-SCHLAMM-RECYCLING-VERFAHRENS ist die Umwandlung der organischen Schlammfraktion in stofflich und energetisch verwertbare Öle. Bei der Umwandlung entsteht fixer Kohlenstoff, der im festen Rückstand (Konversionskoks) angereichert wird. Neben dem gewonnenen Öl ist auch der produzierte Koks verwertbar.

Einsatzstoffe für das Verfahren sind neben Klärschlamm aus der kommunalen Abwasserreinigung vor allem industrielle Schlämme mit hohen organischen Anteilen z.B. Schlämme und Klärschlämme aus der Erdölverarbeitung.

### 2. Verfahrensbeschreibung

Der Verfahrensablauf des AICHER-SCHLAMM-RECYCLING-VERFAHRENS zeigt Bild 1. Hauptaggregat des Prozesses ist die Konvertierung. Weitere Verfahrensschritte sind zur Entwässerung des Schlammes und zur Behandlung bzw. Speicherung der Produkte erforderlich. Da die mechanische Schlamm-entwässerung (z.B. durch Zentrifugen) in aller Regel in den Verfahrensablauf einer Kläranlage eingebunden ist, wird das Verfahren als zweistufiger Prozeß aus den Schritten

- Trocknung
- Konvertierung

definiert.

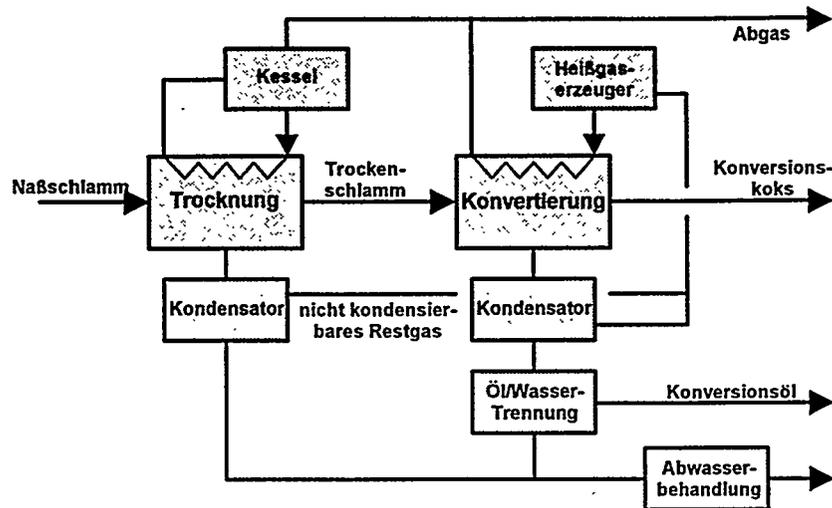


Bild 1: Blockdiagramm des Verfahrens

## 2.1 Trocknung

Für die Trocknung des Konversionsgutes vor der Konvertierung wird ein Knetrockner eingesetzt (Bild 2). Die Trocknung erfolgt im Vakumbetrieb unter einem Druck von 200 - 300 mbar (abs.).

Für die Beheizung des Trockners wird Heißwasser (Druckwasser) oder Niederdruckdampf eingesetzt. Die Trocknungstemperatur beträgt 65 bis 70 °C. Die Temperatur des Heizmediums liegt im Bereich von 130 bis 150 °C. Häufig fällt solche Niedertemperaturenergie als Abfallenergie in industriellen Anlagen an. Soweit am Standort vorhanden wird für die Trocknerbeheizung externe Abfall-Energie auf diesem Temperaturniveau bezogen. Ansonsten wird für die Trocknerbeheizung ein handelsüblicher Heißwasserkessel (Druckwasserkessel) eingesetzt. Der thermische Energiebedarf bewegt sich um 3,0 MJ/kg verdampften Wassers.

Die aus dem Trockner austretenden Brüden werden unter Vakuum in einem Einspritzkondensator kondensiert. Das nichtkondensierbare Brüdenrestgas wird mittels einer Wasserringpumpe auf atmosphärischen Druck verdichtet. Das Restgas wird von dort zum Heißgaserzeuger der Converterbeheizung geführt.

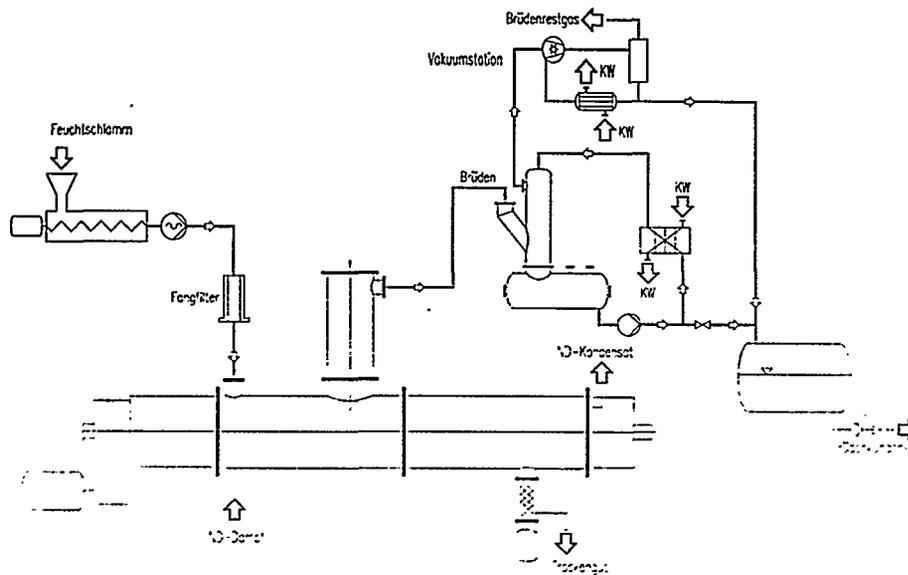


Bild 2: Verfahrensschema der Trocknung

Die Baugröße des Trockners wird in Abhängigkeit vom Wassergehalt der zu behandelnden Schlämme gewählt. Üblich sind Trocknereinheiten mit einer Verdampfungsleistung von 1 t/h und von 2,5 t/h.

## 2.2 Konvertierung

Der Konversionsreaktor ist als liegender Rohrreaktor ausgeführt (Bild 3). Die Umschichtung des Konversionsgutes und die Förderung im Reaktor erfolgt durch eine zentrale Welle, die mit speziell ausgebildeten Paddeln bestückt ist. Die Reaktionstemperatur beträgt 420 bis 450 °C. Die Reaktionen finden unter sauerstofffreien Bedingungen und unter atmosphärischem Druck statt. Der spezifische Energieeinsatz liegt bei 1,5 MJ/kg Konversionsgut.

Der Konverter wird über einen Doppelmantel mit Heißgas beheizt. Der Heizmantel ist entlang der Reaktorachse in Einzelsegmente unterteilt. Die Temperaturregelung im Reaktor geschieht mittels Temperaturfühlern im Reaktor durch kontinuierlich regelbare Heißgasklappen im Abstrom des Konverters. Die Heizgastemperatur im Zustrom zum Konverter beträgt 600 bis 650 °C. Das aus dem Konverter mit einer Temperatur von 450 bis 500 °C austretende Abgas wird zur Luftvorwärmung für den Heißgaserzeuger genutzt.

Das pastöse Konversionsgut wird dem Konverter über eine Exzentrerschneckenpumpe eingetragen, die gleichzeitig als Eingangsschleuse fungiert. Aus dem Konverter wird der feste Rückstand (Konversionskoks) über ein Schleusensystem und über eine Kühlschnecke abgezogen und in einem mit Stickstoff inertisierten Kokssilo zwischengespeichert.

Die bei der Konvertierung entstehenden Schwelgase werden über einen Gasdom in einen Einspritzkondensator abgezogen und bei Temperaturen zwischen 30 und 50 °C kondensiert. Die Auftrennung des Kondensates in die Ölphase (Konversionsöl) und in die wäßrige Phase (Schwelwasser) erfolgt in einer nachgeschalteten Zentrifuge. Zurück bleibt hier ein geringer Anteil einer Feststofffraktion (Zentrifugenschlamm), die sich insbesondere aus den aus dem Konverter mitgerissenen Staubeilchen zusammensetzt. Nicht kondensierbare Anteile (Permanentgase) werden am Kopf des Kondensators abgezogen und zum Heißgaserzeuger der Konverterbeheizung geführt. Der Heizwert dieser Gasfraktion wird dort thermisch genutzt.

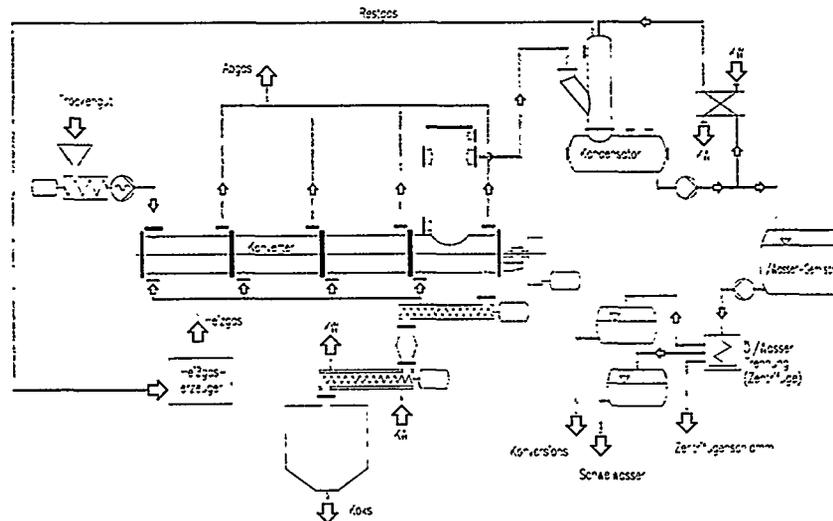


Bild 3: Verfahrensschema der Konvertierung

Der Konvertierungsreaktor wird standardisiert in einheitlichen Baugrößen erstellt. Übliche Dimensionen für einen Durchsatz von 1 t/h Trockengut sind:

Innendurchmesser: 1100 mm  
Länge: 9000 mm

### 3. Massen- und Energiebilanz

In Bild 4 ist die Massenbilanz des Verfahrens beispielhaft für den Einsatz von Klärschlamm aus der Abwasserreinigung einer Raffinerie dargestellt.

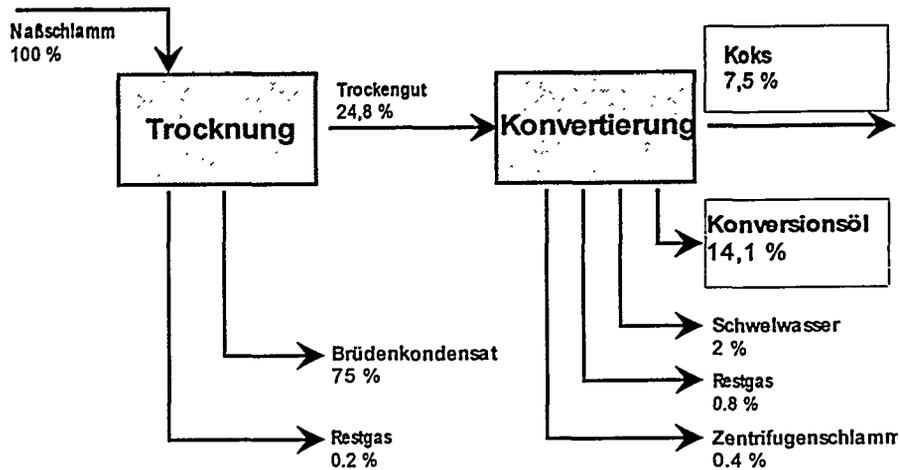


Bild 4: Massenbilanz des Verfahrens (Beispiel)

#### Energieeinsatz

Der Hauptteil der thermischen Energie wird zur Wasserverdampfung in der Trocknung verbraucht (Bild 5). Der Aufwand an thermischer Energie für die Konvertierung ist demgegenüber gering.

Zu Vervollständigung der Bilanz ist in der Darstellung der Energieinhalt der energetisch verwertbaren Produkte Öl und Koks angegeben. Aus der Gegenüberstellung der eingesetzten und der als Sekundärrohstoff gewonnenen Energie ergibt sich eine Ausbeute um 740 kWh pro Tonne verarbeiteten Klärschlamm.

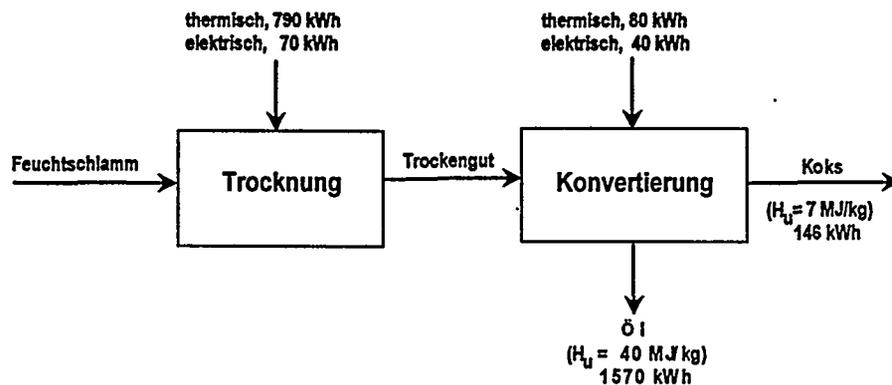


Bild 5: Energiebilanz einschließlich der Heizwerte der Produkte

#### 4. Produkte

##### *Charakteristik und Verwendung*

Die Produkte des Verfahrens sind

- Konversionsöl
- Konversionskoks.

Das Konversionsöl findet derzeit als Ersatz für Regelbrennstoff (Heizöl SA) im industriellen Einsatz Verwendung. Die erforderlichen behördlichen Genehmigungen liegen vor.

In Tabelle 1 sind die Brennstoffparameter des Konversionsöls dargestellt. Mit Ausnahme des Flammpunkts werden sämtliche Anforderungen erfüllt.

Tabelle 1: Brennstoffparameter der gewonnenen Öle

Parameter	Dim.	Konversionsöl	Heizöl SA (Anforderungen nach DIN 51603)
Viskosität	mm <sup>2</sup> /s	15,4	≤ 50
Koksrückstand	%	0,007	≤ 17
Heizwert	MJ/kg	42,1	≥ 39,5
Aschegehalt	%	0,007	≤ 0,06
Flammpunkt	°C	56	≥ 80

Der Konversionskoks stellt einen verwertbaren Sekundärrohstoff dar. Sein Einsatz hängt vom Kohlenstoffgehalt und damit vom organischen Anteil im Konversionsgut ab. Der Koks wird als Energieträger bzw. Reduktionsmittel und Schlackebildner bei der Stahlerzeugung eingesetzt. Eine weitere Verwertung ist in der Ziegelindustrie als Porosierungsmittel gegeben.

#### Schadstoffverhalten

Aufgrund der niedrigen Behandlungstemperatur von ca. 450 °C verbleiben eingebrachte Schwermetalle mit einer Ausnahme im Feststoffpfad (Konversionskoks): Quecksilber und seine Verbindungen liegen bei Konvertierungstemperatur dampfförmig vor und werden zusammen mit dem Schwelgas ausgetragen. Bei der Kondensation adsorbiert das Quecksilber an mitgerissenen Koksstaubpartikeln. Schadstoffsinke für Quecksilber ist der bei der Öl/Wasser-Trennung anfallende Zentrifugenschlamm.

Mit dem Feuchtschlamm eingebrachte halogenorganische Verbindungen werden in der ersten Stufe des Verfahrens, der Trocknung, im Feststoff festgehalten. Während der Konvertierung wird die Halogenorganik nahezu quantitativ zerstört. Nicht abgebaute Restfraktionen finden sich adsorbiert am Konversionskoks und im Zentrifugenschlamm.

Mit dem Konversionsgut polyzyklische aromatische Verbindungen werden zu einem großen Anteil aus dem Produktstrom entfernt. PAK finden sich im Konversionsöl und in überdurchschnittlicher Konzentration im Zentrifugenschlamm wieder.

Tabelle 2:  
Bilanzierung kritischer Stoffe in der Konvertierung; Angaben in Gewichts-%

	Trocken-gut	Konversions-koks	Konversions-öl	Schwel-was-ser	Zentrifugen-schlamm	Konv.-restgas	Summe Kon-vertierung
PAK	100	0.7	11.0	n.b.	4.6	n.b.	16.3*)
AOX/TX	100	1.17	< 0.04	< 0.35	0.02	< 0,002	1.57
Hg	100	< 0.1	< 0.3	0.01	109,5	0.003	110.0

\*) ohne Restgas und Schwelwasser  
n.b.: nicht bestimmt

## 5. Referenzanlagen, technische Umsetzung

Das AICHER-SCHLAMM-RECYCLING-VERFAHREN ist derzeit in zwei Anlagen umgesetzt (Stand März 1998):

In der Anlage Hammerau/Freilassing wird Klärschlamm aus der biologischen Abwasserreinigung von Raffineriebetrieben verarbeitet. Die Kapazität der Anlage beläuft sich auf 10.000 t/a (entsprechend 1,3 t/h). Zur Reinigung des Brüdenkondensates vor Einleitung in den Kanal wurde am Anlagenstandort eine eigene biologische Abwasserreinigung (Festbettechnik) errichtet. Die Anlage ist seit Juni 1997 in Betrieb.

Bis Februar 1998 wurden 3050 t Feuchtschlamm verarbeitet. In 1998 wird eine Steigerung der Betriebszeiten und Durchsatzmengen aufgrund feuerungstechnischer und apparatetechnischer Optimierung erwartet. Die erzeugten Öle wurden als Brennstoff bei der Zementherstellung eingesetzt. Hier-

für wurde der Max Aicher Umwelttechnik GmbH eine zollamtliche Anerkennung als mineralölerzeugender Betrieb erteilt.

Eine weitere Anlage befindet sich derzeit zur Sanierung eines Teersees in Thüringen (Standort Rositz) im Bau. Die Anlage wird zweistraßig mit einem Gesamtdurchsatz von 8 t/h ausgeführt. Zur Verarbeitung kommen dort pastöse bis zähpastöse teer- und ölhaltige Schlämme, die seit Mitte der Dreißigerjahre als Abfallprodukte eines Teerverarbeitungswerks deponiert wurden.

C. Storm, H. Spliethoff, K. R. G. Hein  
Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen,  
Pfaffenwaldring 23, D-70550 Stuttgart

## PYROLYSE VON KLÄRSCHLAMM ALS AUFBEREITUNGSVERFAHREN ZUR THERMISCHEN NUTZUNG IN FEUERUNGSANLAGEN



\*DE011716393\*

### Einleitung

Aufgrund verschärfter gesetzlicher Grenzwerte wird die Entsorgung und Verwertung von Klärschlamm künftig einen verstärkten Einsatz thermischer Verfahren erfordern. Neben der Mitverbrennung von Klärschlamm in Feuerungsanlagen von Kraftwerken stellt hierbei die Pyrolyse von Klärschlamm mit nachfolgendem Einsatz der Pyrolysegase und -teerdämpfe in einer Feuerung einen Weg zur Verwertung dar. Dieses Verfahren weist neben dem getrennten Anfall der Aschen auch die Möglichkeit zur Entstickung von Rauchgasen durch einen gestuften Einsatz der Brennstoffe auf.

Biogene Brennstoffe und organische Reststoffe, wie Klärschlamm, tragen bei thermischer Nutzung in Feuerungsanlagen zur CO<sub>2</sub> Reduktion bei. Bei der direkten Mitverbrennung fester biogener Brennstoffe in herkömmlichen Kraftwerken können Probleme durch ungewünschte Bestandteile der biogenen Einsatzstoffe auftreten, so z.B. durch Schwermetalle, Alkalimetalle und Chlorverbindungen. Neben dem Umweltaspekt der Luftverunreinigung durch Schadstoffemissionen treten auch betriebliche und wirtschaftliche Aspekte (Verschlackung und Korrosion, zusätzliche Belastung der Asche) in den Vordergrund.

Die thermische Vorbehandlung der biogenen Brennstoffe mittels Pyrolyse oder Vergasung soll die Probleme der direkten Mitverbrennung minimieren. In diesem Vorbehandlungsprozeß wird der feste Einsatzstoff in ein energiereiches Gas und einen festen Reststoff getrennt. Das Gas kann als Stufungsbrennstoff mit guten Eigenschaften zur NO<sub>x</sub> Reduktion in Kohlekraftwerken eingesetzt werden, der Reststoff kann anderweitig verwendet oder muß entsorgt werden. Ziel der thermischen Vorbehandlung ist die Bindung der Problemstoffe in den festen Reststoff und um so eine Belastung des Feuerungsanlage zu vermeiden. Weiterhin kann die in der Feuerungsanlage anfallende Asche ohne zusätzliche Schadstoffbelastung auf dem herkömmlichen Weg abgesetzt werden.

Am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen wurde die Pyrolyse verschiedener Klärschlämme hinsichtlich der NO<sub>x</sub> Reduktionswirkung der Pyrolysegase und der Freisetzung anorganischer Verbindungen untersucht. Die Versuche wurden an einer

kleintechnischen Flugstromanlage unter inerter Atmosphäre durchgeführt, in Verbindung mit einer atmosphärischen Staubfeuerungsanlage zur Ermittlung der  $\text{NO}_x$  Reduktionswirkung der Pyrolysegase.

## Verfahrensbeschreibung

In Bild 1 ist das Verfahren der thermischen Vorbehandlung von Klärschlamm und der Brennstoffstufung mit Pyrolysegas dargestellt. Die thermische Vorbehandlung besteht aus einem Pyrolyseprozeß in den der trockene biogene Brennstoff aufgegeben wird. Im beschriebenen Fall wird als Brennstoff Klärschlamm mit einem Aschegehalt von ca. 50 % verwendet. Der Pyrolyseprozeß kann sowohl in Wirbelschichtanlagen als auch in Flugstromreaktoren oder in anderen geeigneten Reaktortypen ablaufen. Nach Abschluß des Pyrolyseprozesses wird der feste Pyrolyserückstand in der Heißgasreinigungseinheit vom Pyrolysegas und den Teerdämpfen getrennt. Der Pyrolyserückstand, der einer weiteren Verwendung oder der Deponierung zugeführt wird, besteht im wesentlichen aus den anorganischen Bestandteilen des Klärschlammes. Die Trennung der festen Bestandteile vom Pyrolysegas muß aufgrund der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe, die einen Großteil des Heizwertes des Gases ausmachen, in heißer Umgebung stattfinden.

In einem zweiten aus drei Zonen bestehenden Reaktor wird der zur thermischen Nutzung in Feuerungsanlagen zur Verfügung stehende Teil des Klärschlammes, der sich auf ca. 45 % der trockenen Substanz beläuft, in Form von Pyrolysegas und -teer verbrannt. In der ersten Zone der Staubfeuerung, der Leistungsbrennzone, wird Steinkohle überstöchiometrisch vollständig verbrannt. In der zweiten Zone wird das Pyrolysegas aus Klärschlamm ohne weitere Luftzugabe eingespritzt. Dadurch stellt sich eine reduzierende Atmosphäre ein, in der die in der Leistungsbrennzone entstandenen Stickoxide auf ein sehr niedriges Niveau abgebaut werden. Zur Gewährleistung eines vollständigen Abbrandes der eingespritzten Pyrolysegase wird in einer weiteren Zone Ausbrandluft zugegeben. Am Reaktoraustritt verbleiben die Kohleasche und die Rauchgase.

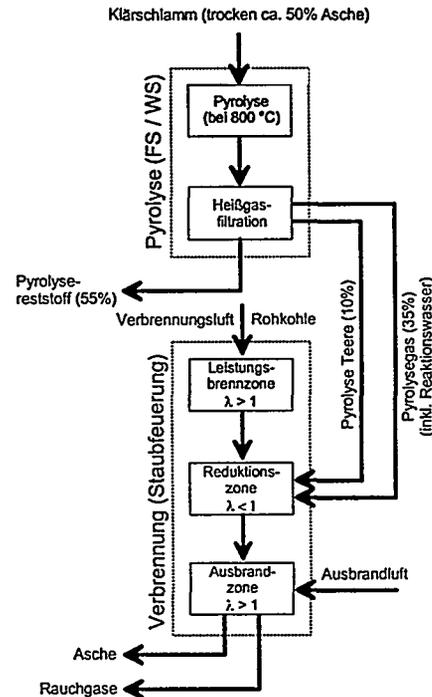


Bild 1: Prozessschema der thermischen Vorbehandlung von Klärschlamm zur Mitverbrennung in Kohlestaubfeuerungen

## Versuchsaufbau und -beschreibung

Die für die beschriebene Arbeit verwendete Pyrolyseeinheit besteht aus einem kleintechnischen Flugstromreaktor. Für die  $\text{NO}_x$  Reduktionsversuche steht am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen eine kleintechnische Staubfeuerung zur Verfügung. Das Schema der kombinierten Versuchsanlage ist in Bild 2 dargestellt.

Der biogene Brennstoff wird in den Flugstrompyrolysereaktor durch einen inerteren Treibgasstrom von der gravimetrischen Dosiereinrichtung mit einer Kapazität von 1-5 kg/h durch ein wassergekühltes Rohr zum Brenner gefördert. Im Brenner trifft der Brennstoff mit dem auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Traggas zusammen, das je nach Betriebsweise aus Stickstoff oder Luft besteht. Das Reaktionsrohr (CrNi-Stahl) wird auf Reaktionstemperatur beheizt, die sich zwischen 400 °C und 1200 °C variieren läßt. Die beheizte Reaktionsstrecke beträgt 2400 mm. Das Rohr hat eine Gesamtlänge von 2700 mm, einen Innendurchmesser von 90 mm und ist elektrisch beheizbar bis 1200 °C. Die Aufheizrate liegt nach Berechnungen zufolge bei ca. 5000 K/s, die Verweilzeit des Brennstoffes beträgt 2 - 5 s abhängig von der Reaktionstemperatur, dem Traggasvolumenstrom und der Partikelgröße.

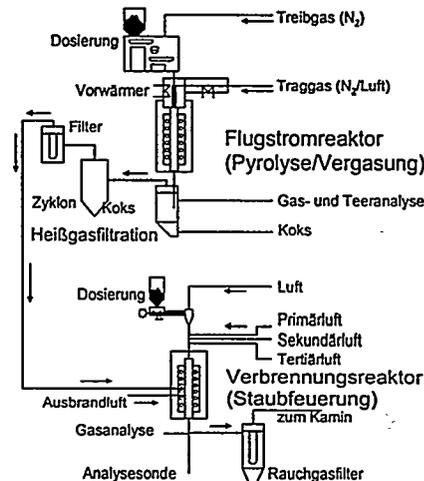


Bild 2: Versuchsanlage zur Untersuchung von Pyrolyse und Brennstofftrennung am IVD

In der Heißgasfiltration werden die groben Partikel des festen Pyrolysereststoffs durch einen Schwerkraftabscheider vom Pyrolysegas getrennt, für die kleineren Partikel wird ein Zyklon verwendet. Als Sicherheitsfilter ist ein keramischer Kerzenfilter nachgeschaltet. Die gesamte Heißgasfiltration sowie die Leitungen zum Verbrennungsreaktor sind zur Vermeidung von Teerkondensation auf 400 °C beheizt.

Der Verbrennungsreaktor für die Untersuchungen zur Stickoxidminderung in Kohlefeuerungen besteht aus einem Keramikrohr mit einer Länge von 2,5 m und einem Durchmesser von 200 mm. Er kann auf voller Länge bis zu 1350 °C elektrisch beheizt werden. Für die hier dargestellten Versuche wurden die Temperaturen in den Zonen der Verbrennungskammer konstant auf 1300 °C gehalten. Der Leistungsbrennstoff, in diesem Fall die Steinkohle Göttelborn, wird über eine gravimetrische Dosierung mit einer Dosierleistung von 1-5 kg/h zum Brenner befördert. Dort wird ebenfalls die Primär- und Sekundärluft zugeführt. In der ersten Zone wird der Brennstoff vollständig verbrannt. Die Reduktionszone beginnt mit einem Abstand von 900 mm vom Brenner mit der Eindüsung des Pyrolysegas. Die Ausbrandluft wird über eine von unten eingeführte Sonde zugegeben. Somit läßt sich die Verweilzeit der Brennstoffe in der Reduktionszone variabel im Bereich von 0,5 s und 6 s einstellen. In den dargestellten Versuchen wurde die Verweilzeit konstant auf 2 s eingestellt. Nähere Untersuchungen zum Einfluß der

Temperatur und der Verweilzeit auf die Reduktionswirkung sind in [1] dargestellt. Eine genaue Beschreibung der gesamten Versuchsanlage ist in [1, 2] gegeben.

Durch den Aufbau der Heißgasreinigung nach der Pyrolyseeinheit konnten für die Analyse des Pyrolysereststoffes zwei Proben entnommen werden. Die Probe aus dem Schwerekraftabscheider zeichnet sich durch Partikelgrößen über 40 µm aus, die Zyklonprobe beinhaltet die kleineren Partikel. Ein weiterer Unterschied der beiden Proben besteht in der Aufenthaltszeit der Partikel in Pyrolysegasatmosphäre. Partikel kleiner 40 µm werden nicht direkt nach Austritt aus dem Reaktionsrohr abgeschieden, sondern befinden sich noch etwa eine weitere Sekunde in der auf 400 °C beheizten Heißgasreinigung. Somit sind in diesem Bereich eine weitere Entgasung sowie die Kondensation schon freigesetzter Komponenten auf den Reststoffpartikeln und Rekombinationsreaktionen nicht auszuschließen.

Es wurde neben der Gaszusammensetzung auch die Zusammensetzung des festen Reststoffes und somit die Freisetzung verschiedener Komponenten bei Pyrolysetemperaturen von 400 - 1200°C untersucht. Reststoffproben wurden analysiert auf den Glühverlust, Ascheanteil, Elementarzusammensetzung hinsichtlich C, H, N, S und die Aschezusammensetzung insbesondere im Hinblick auf leichtflüchtige anorganische Komponenten.

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung der verwendeten Klärschlämme und der Steinkohle Göttelborn gegeben.

**Tabelle 1:** Analysen der verwendeten Brennstoffe

Brennstoff	Swiss Combi Klärschlamm	Saarberg Klärschlamm	Göttelborn Steinkohle
<b>Kurzanalyse [%<sub>w</sub>]</b>			
Fixed C	2,6	7,7	57,0
Flüchtige	51,0	45,2	33,9
Asche	46,4	47,1	9,1
<b>Elementaranalyse [%<sub>wat</sub>]</b>			
C	52,1	52,6	81,4
H	7,7	6,8	5,6
N	6,7	6,8	1,5
S	2,1	1,9	1,0
Cl	0,05	*	*
O (diff.)	31,4	31,9	10,6
Feuchte [g/kg]	2,3	7,4	5,3
Partikelgröße d <sub>50</sub> [µm]	28,6	33,5	58,8
<b>Asche [%]</b>			
SiO <sub>2</sub>	22,4	38,3	42,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0	14,8	24,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,6	12,5	11,3
CaO	12,5	9,1	6,5
MgO	2,8	2,8	4,1
K <sub>2</sub> O	0,8	2,2	3,3
SO <sub>3</sub>	2,6	1,1	6,6
<b>Schwermetalle [mg/kg<sub>Asche</sub>]</b>			
Ba	419	1738	1087
Pb	<20	382	767
Cd	6,2	11,2	19,4
Cr	710	297	1049
Cu	1043	869	367
Ni	163	207	563
Hg	< 5	< 5	< 5
Zn	2139	4855	1039

\* nicht bestimmt

## Versuchsergebnisse

### Pyrolyse - thermische Aufbereitung von Klärschlamm

#### Pyrolysegas

Das Pyrolysegas setzt sich im wesentlichen zusammen aus den gasförmigen Bestandteilen CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie aus dampfförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die gemeinhin als Teere bezeichnet werden. In Bild 3 sind die Verläufe der Gase über der Pyrolysetemperatur aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Ausgleichskurven eingezeichnet. Kohlenwasserstoffe (CH<sub>4</sub> bis C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) weisen im Temperaturbereich zwischen 700°C und 900°C ein Maximum auf. Die maximal freigesetzte Menge an Kohlenwasserstoffen beträgt 0,23 m<sup>3</sup>/kg<sub>waf</sub>. Die Wasserstoff- und Kohlenmonoxidfreisetzung steigt stetig mit der Pyrolysetemperatur bis auf ca. 0,57 m<sup>3</sup>/kg<sub>waf</sub> bzw. 0,46 m<sup>3</sup>/kg<sub>waf</sub>. Aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts im Rohbrennstoff werden Kohlenmonoxid und Kohlendioxid vermehrt gebildet. Die CO<sub>2</sub> Produktion liegt im untersuchten Temperaturbereich zwischen 0,03 und 0,08 m<sup>3</sup>/kg<sub>waf</sub>.

Der Verlauf der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe (Teere) bei der Klärschlammpyrolyse über der Temperatur ist in Bild 4 dargestellt. Die Teere können in eine leichte Fraktion, die im wesentlichen aus Benzol, Toluol, Xylol (BTX) und anderen einringigen Aromaten besteht, und in eine schwere Fraktion (höhsiedende Aromaten) unterteilt werden. Mit steigender Temperatur nehmen die Teere stetig ab, wobei die leichte Teerfraktion, ähnlich wie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, ein Maximum zwischen 700°C und 800°C aufweist. Die mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung der Aromaten trägt mit zum steigenden Anteil der leichten Gasbestandteile H<sub>2</sub> und CO bei.

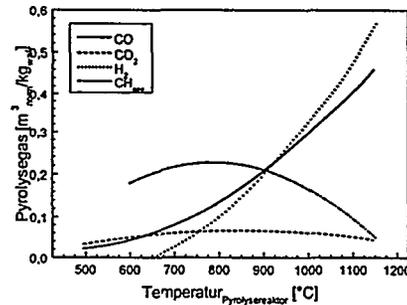


Bild 3: Gasbestandteile bei der Pyrolyse von Klärschlamm im Flugstrom

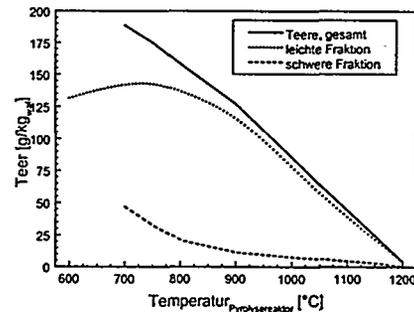


Bild 4: Teere bei der Pyrolyse von Klärschlamm im Flugstrom

## Pyrolyserückstände

Die in Bild 5 dargestellte Kurzanalyse des Rohbrennstoffs und der Pyrolyserückstände gibt Aufschluß über die Entgasungsrate und somit über den Glühverlust bei verschiedenen Temperaturen. Schon bei Pyrolysetemperaturen von über 900 °C wird ein Glühverlust von unter 5 % erreicht. Dieser Wert ist allerdings stark vom Gehalt des festgebundenen Kohlenstoffs im Klärschlamm abhängig. Bei der Verwendung des Klärschlammes Saarberg wird der Glühverlust von 5 % erst bei Temperaturen über 1000 °C unterschritten.

Bild 6 zeigt das Verhalten von einigen ausgesuchten Schwermetallen während der Pyrolyse von Klärschlamm. Bei schwerflüchtigen Metallen ist keine Freisetzung erkennbar, daher sind sie nicht dargestellt. Erhöhte Freisetzungsraten von allen Schwermetallen werden erst bei Temperaturen größer 1200 °C erwartet [3]. Tendenzen lassen sich aber schon anhand der dargestellten Elemente Zink, Mangan und Blei erkennen. Erst bei hohen Temperaturen ist eine Freisetzung erkennbar. Die vollen Symbole markieren den Gehalt der Elemente in der Probe, die dem Schwerkraftabscheider entnommen wurde. Hier ist bei 1000 °C und 1150 °C ein geringerer Anteil der untersuchten Schwermetalle zu erkennen als bei den Proben, die dem Zyklon entnommen wurden (offene Symbole). Daraus läßt sich schließen, daß freigesetzte Metalle im Laufe der Gasreinigung auf Partikeln wieder auskondensieren und somit nicht mit dem Pyrolysegas in den Verbrennungsreaktor gelangen. Ausnahme hierbei ist das hochflüchtige Quecksilber, von dem ca. 75 % im Gas verbleibt. Quecksilber wird stetig mit steigender Temperatur bis 800 °C ausgetrieben. Über dieser Temperatur bleibt die Freisetzungsrate konstant. Eine Freisetzung von den anorganischen Klärschlammbestandteilen Eisen, Silizium, Kalzium, Alumi-

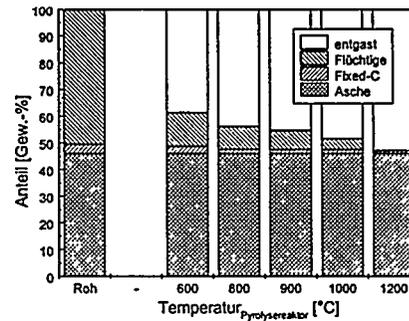


Bild 5: Kurzanalyse von Rohbrennstoff und Pyrolyserückständen

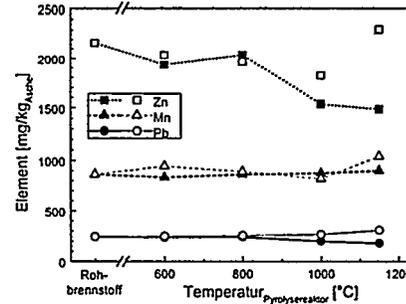


Bild 6: Verhalten von einigen Schwermetallen während der Pyrolyse von Klärschlamm

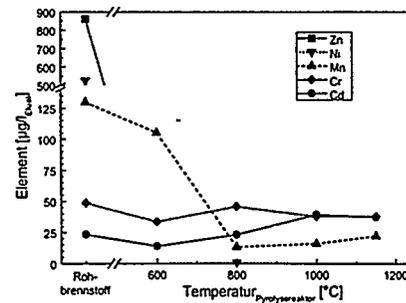


Bild 7: Eluierung von Schwermetallen aus Klärschlamm und Pyrolyserückstand

nium und Magnesium konnte bei den Untersuchungen nicht festgestellt werden. Die Freisetzung von Natrium und Kalium beginnt erst bei Pyrolysetemperaturen über 800°C

Eluatuntersuchungen nach DIN 38414 S4 (Bild 7) ergaben eine um 90 % verminderte Eluierung von Mangan gegenüber dem unbehandelten Klärschlamm. Zink und Nickel konnten in den Eluaten der Pyrolyserückstände nicht nachgewiesen werden. Aus dem Rohmaterial konnten diese Elemente nahezu vollständig ausgewaschen werden. Bei Chrom und Cadmium ergaben sich keine Veränderungen durch die thermische Behandlung.

### NO<sub>x</sub> Reduktion in Kohlestaubfeuerungen - thermische Nutzung der Pyrolysegase

In Bild 8 sind die NO<sub>x</sub> Emissionen einer Steinkohleflamme unter Einsatz von Pyrolysegases als Reduktionsbrennstoff aufgetragen. Der Grundwert der Emissionen ohne Pyrolysegaszugabe liegt bei ca. 1400 mg/m<sup>3</sup> bei einer Luftzahl λ von 1,15. Bei zunehmender Zugabe von Pyrolysegasen in die Reduktionszone (abnehmende Luftzahlen) verringern sich die NO<sub>x</sub> Emissionen nahezu unabhängig von der Pyrolysetemperatur bei der der Klärschlamm entgast wurde.

Es wird ein ausgeprägtes NO<sub>x</sub>-Emissionsminimum von unter 200 mg/m<sup>3</sup> bezogen auf 6 % O<sub>2</sub> im Rauchgas erreicht bei einer Luftzahl von ca. 0,92 in der Reduktionszone des Verbrennungsreaktors. Mit sinkender Luftzahl steigt die NO<sub>x</sub>-Emission durch die Nachverbrennung unverbrannter stickstoffhaltiger Komponenten des Pyrolysegases in der Ausbrandzone an. Einen wesentlichen Einfluß auf die Reduktion haben nach Untersuchungen mit Pyrolysegasen aus verschiedenen Steinkohlen die stickstoffhaltigen Verbindungen im Pyrolysegas bzw. -teer [1]. Die Pyrolysetemperatur zeigt zwischen 500°C und 900°C keinen signifikanten Einfluß auf die Lage des Emissionsminimums. Bei hohen Pyrolysetemperaturen ist ein etwas vermindertes NO<sub>x</sub>-Reduktionsverhalten festzustellen, was sich möglicherweise mit dem unterschiedlichen Stickstoffgehalt und unterschiedlichen Stickstoffverbindungen in den Pyrolysegasen bei niedrigen und hohen Pyrolysetemperaturen erklären läßt. Die geringeren NO<sub>x</sub>-Emissionen bei sinkender Luftzahl unter Einsatz von Pyrolysegas aus hohen Pyrolysetemperaturen läßt sich ebenfalls mit dem Gehalt an Stickstoffverbindungen und unverbrannten Komponenten erklären.

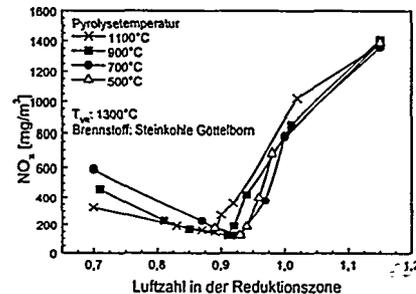


Bild 8: Einsatz von Pyrolysegas aus Klärschlamm als Stufungsbrennstoff in einer Kohlenstaubfeuerung

## Zusammenfassung

Mit steigender Pyrolysetemperatur steigt die Entgasungsrate der Klärschlämme. Bei der Klärschlammpyrolyse wird schon bei Temperaturen ab 900°C ein Glühverlust von unter 5% erreicht. Die Pyrolysegaszusammensetzung ändert sich mit steigender Temperatur zugunsten von leichten Gasen wie Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe werden bei hohen Temperaturen zersetzt.

Schwerflüchtige anorganische Verbindungen werden während der Pyrolyse nicht freigesetzt. Leichtflüchtige anorganische Bestandteile zeigen ein unterschiedliches Verhalten, bei allen Komponenten besteht aber eine vermehrte Freisetzung bei hohen Temperaturen. Abhängigkeiten der Freisetzungsraten von der Brennstoffzusammensetzung (insb. Chlorgehalt) werden derzeit untersucht.

Bei Eluierungsversuchen von Klärschlammpyrolyseresten wurde festgestellt, daß alle untersuchten Komponenten fest in die Reststoffmatrix eingebunden werden und keine Auswaschung erfolgte. In weiteren Untersuchungen wird das Verhalten der Brennstoffe und der anorganischen Komponenten in Luft untersucht, um einen autothermen Prozeß zu realisieren.

Bei der thermischen Nutzung von Gasen aus der Klärschlammpyrolyse als Reduktionsbrennstoff in Kohlefeuerungen können  $\text{NO}_x$  Emissionen von unter 200 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden. Ein Einfluß der Pyrolysetemperatur auf die  $\text{NO}_x$  Emissionen konnte nur bei niedrigen Luftzahlen festgestellt werden. Hier wiesen Gase, die bei hohen Pyrolysetemperaturen entstanden, geringere Emissionen auf.

(0-15R)

## Danksagung

Die Forschung wurde teilweise mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft durch die Arbeitsgemeinschaft industrielle Forschung e.G. (Vorhaben Nr. 10640 N) und mit Mitteln der Kommission der Europäischen Union, JOULE III Forschungsprogramm (JOR3-CT95-0057) unterstützt.

## Literatur

- 1 Greul U., Magel C., Moersch O., Rüdiger H., Storm C., Schnell U., Spliethoff H., Hein K.R.G.: Einsatz von kohlestämmigem Pyrolysegas als Reduktionsbrennstoff. Endbericht, Proj. Nr. 0326766A, Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie BMBF, Bonn, 1996
- 2 Rüdiger H.: Pyrolysegas von festen biogenen und fossilen Brennstoffen zur Erzeugung eines Zusatzbrennstoffes für Feuerungsanlagen. Berichte aus der Energietechnik, Shaker Verlag, Aachen, 1997
- 3 Storm C., Spliethoff H., Hein K.R.G.: Behaviour of trace elements during the pyrolysis of biomass and sewage sludge. 9<sup>th</sup> ICCS'97, Essen, Germany, 7.-12.9.1997, DGKM Tagungsbericht 9703, Vol. II, Pp. 721-724, 1997



O. Moersch, H. Spliethoff, K. R. G. Hein  
Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen,  
Pfaffenwaldring 23, D-70569 Stuttgart

## VERGLEICH VERSCHIEDENER METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES TEERGEHALTS IN GASEN AUS DER HOLZVERGASUNG

### Abstract

In dieser Arbeit wird ein am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) entwickeltes Verfahren zur quasikontinuierlichen Online-Messung des Teergehalts im Gas aus der Biomassevergasung vorgestellt und mit anderen Methoden aus der Literatur im Hinblick auf Zeitaufwand, Genauigkeit und Kosten verglichen. Untersucht wurden dabei eine gravimetrische Methode, die naßchemische Bestimmung, das Solid-Phase-Amino Adsorptionsverfahren (SPA), sowie die Online Analyse mittels Prozeß-Gaschromatograph. Die Messungen wurden an der Wirbelschichtvergasungsanlage des IVD durchgeführt. Vergast wurde Holz bei 800 °C und einer Luftzahl von 0,25. Der mit den verschiedenen Verfahren ermittelte Teergehalt unterscheidet sich zum Teil erheblich. Es ergaben sich Werte zwischen 0,8 und 6,8 g/m<sup>3</sup>.

### 1 Einleitung

Die Vergasung von Biomasse zum Betrieb eines Motors oder einer Turbine verspricht gute elektrische Wirkungsgrade bei vergleichsweise geringem technischen Aufwand und bietet sich daher insbesondere für Anlagen kleinerer und mittlerer Leistung an. Ein Haupthindernis für die Verbreitung dieser Technik stellt nach wie vor der relativ hohe Gehalt an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen (Teeren) im Produktgas des Vergasers dar. Ohne eine aufwendige Gasaufbereitung kommt es zu starken Verschmutzungen in den nachgeschalteten Anlagenteilen, und ein kontinuierlicher Betrieb ist nicht möglich.

Unter Teeren werden in diesem Zusammenhang eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen zusammengefaßt. In der Literatur existiert dabei keine einheitliche Abgrenzung des Begriffs. Häufig werden alle Verbindungen, deren Siedepunkt über der Umgebungstemperatur liegt, als Teere bezeichnet. Nach dieser Definition gehört beispielsweise auch Benzol zu den Teerverbindungen, obwohl es, aufgrund seines hohen Dampfdrucks, auf den Betrieb von Gasturbinen und -motoren keinen negativen Einfluß hat. In der Vorliegenden Arbeit bezieht sich die Bezeichnung Teer auf die Kohlenwasserstoffkomponenten, die bei einer vergasertypischen Gaszusammensetzung tatsächlich auskondensieren und damit zu Problemen im Anlagenbetrieb führen. Ob eine Komponente Kondensat bildet, hängt neben der Siedetemperatur vor allem von ihrer Konzentration und ihrem Dampfdruck ab. In Abbildung 1 ist die Sättigungskonzentration in Stickstoff für einige Aromaten

dargestellt. Man erkennt dabei, daß die Sättigungskonzentrationen von Benzol und Toluol bei 20 °C über 100 g/m<sup>3</sup> betragen und damit um mehr als eine Größenordnung über der typischen Konzentration im Produktgas liegen. Dreiringaromaten, wie z.B. Fluoren, haben hingegen eine Sättigungskonzentration von wenigen mg/m<sup>3</sup>. Dazwischen liegen Komponenten wie Naphthalin und Phenol. In dieser Arbeit wird eine Einteilung in BTX-Komponenten (Benzol, Toluol, Xylol) und in Teerbestandteilen (Phenol und mehrringige Aromaten) vorgenommen.

Wegen der Bedeutung der Teerproblematik, ist die Bestimmung des Teergehalts für Forschung, Entwicklung und Betrieb von Vergasern von großer Bedeutung. In der Literatur sind hierfür verschiedene Meßverfahren zu finden, die sich hinsichtlich Aufwand, Aussage und Genauigkeit unterscheiden. Allen Verfahren gemeinsam ist, daß das Ergebnis erst mit erheblicher zeitlicher Verzögerung vorliegt und somit ein online-Monitoring des Teergehalts nicht möglich ist. An der Universität Stuttgart

wurde daher ein Verfahren entwickelt, das aufgrund der kurzen Analysendauer eine nahezu kontinuierliche Überwachung des Teergehalts ermöglicht.

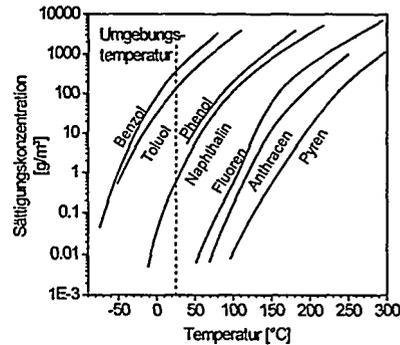


Abb. 1: Sättigungskonzentration einiger Aromaten in Stickstoff

## 2 Methoden zur Bestimmung des Teergehalts

Die in der Literatur beschriebenen Probennahme- und Meßverfahren unterscheiden sich zum Teil erheblich hinsichtlich des Aufwands und der Genauigkeit sowie der Zielsetzung. Während für den Betrieb von Anlagen die Gesamtbeladung an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen von entscheidender Bedeutung ist, ist in der Forschung häufig auch die genaue Zusammensetzung der Teere von Interesse. Die Verfahren lassen sich einteilen in Online- und Offline-Verfahren. Bei den Offline-Verfahren erfolgt eine Probennahme und eine anschließende Analyse der Probe im Labor. Bei den Online-Verfahren wird das zu untersuchende Gas aus dem Vergaser direkt in den Analysator geleitet und sofort analysiert.

### Filter (Gravimetrisches Verfahren)

Beim gravimetrischen Verfahren wird ein Gasstrom über ein Filter gezogen. Dabei kondensieren die Teere aus. Das Filter wird anschließend gewogen und aus der Gewichtszunahme wird der Teergehalt des Gases errechnet. Diese Methode ist sehr einfach und preiswert, weist allerdings gravierende Mängel auf. Um Kondensation von Wasser zu verhindern, muß das Filter auf 110 °C gehalten werden. Bei dieser Temperatur passiert allerdings ein beträchtlicher Anteil der Teere das Filter. Bei den

hier vorgestellten Messungen wurde das Gas hinter dem Filter daher mit einem Prozeß-GC (hier BTX-Prozeß-GC genannt) auf Aromaten analysiert /1/.

**Tabelle 1: Verfahren zur Bestimmung des Teergehalts**

Verfahren	Analyse	Qualifizierung	Quantifizierung	Dauer der Probenahme	Dauer Aufbereitung/Analyse	Materialkosten pro Probe	Kosten Geräte
gravimetrisch	Offline	nein	Wiegen	15 min	5 min	1,-	Waage 10 000,-
naßchemisch	Offline	ja	Chromatographie	30 min	3 h	20,-	GC-FID 45 000,-
SPA	Offline	ja	dito	1 - 2 min	2 h	10,-	GC-FID 45 000,-
Prozeß-GC	Online	ja	dito	1 min	1 h	-	GC-FID 50 000,-
Differenz-FID	Online	nein	Fid-Signal	0,5 min	1,5 min	-	35000,-

#### Naßchemische Probennahme

In der Literatur werden eine Reihe von naßchemischen Probennahmeverfahren beschrieben. Sie arbeiten mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen, sind aber von der prinzipiellen Anordnung ähnlich. Für diese Arbeit wurde ein Verfahren ähnlich dem von VTT/Finnland angewandten benutzt /2/. Das Gas wird über einen kurzen Teflonschlauch aus der Anlage entnommen und durch vier, mit jeweils 50 ml Dichlormethan gefüllten Waschflaschen geführt. Die Waschflaschen befinden sich zur Kühlung in einem Bad aus Azeton, das durch Zugabe von gefrorenem CO<sub>2</sub> (Trockeneis) unterhalb -50 °C gehalten wird. Über ca. eine halbe Stunde werden 20 l Gas abgezogen. Anschließend wird der Teflonschlauch ausgespült und der Inhalt der Waschflaschen zusammengesüttet. Die Lösung wird dann mit Gaschromatographie auf aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht /3/.

#### SPA Methode

Die SPA-Methode basiert auf Festkörperadsorption (solid phase adsorption) an einer Amino-Phase. Mit einer Spritze werden 100 ml Gas über ein Probenröhrchen mit einer Packung aus 100 mg der Amino-Phase gezogen. Anschließend erfolgt im Labor die Extraktion und Analyse, wobei Aromate und Phenole getrennt analysiert werden. Die Methode wurde von Brage et al. am Royal Institute for Technology (KTH) in Stockholm, Schweden entwickelt, die auch das Material für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Proben stellten und die Analyse durchführten. Eine ausführliche Beschreibung der Methode und der verwendeten Chemikalien findet sich in /4/.

#### Prozeß-Gaschromatograph

Das Gas aus der Anlage wird in einer auf 300 °C beheizten Leitung direkt einem Prozeß-GC zugeführt. Dieser ist mit einem Hochtemperaturventil mit einer Gasprobenschleife von 2ml ausgestattet. Der Ventilofen ist ebenfalls auf 300 °C beheizt. Der GC ist mit eine Kapillarsäule ausgestattet. Als Detektor dient ein Flammenioni-

sationsdetektor. Die Analysendauer beträgt 60 Minuten, wobei der Säulenofen ein Temperaturprogramm von 40 bis 300 °C ausführt. Es werden Aromaten von Benzol bis Benz(a)pyren aufgetrennt. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe von Standardlösungen mit jeweils 20 ng/µl pro Komponente.

### 3 Differenz-FID

Keines der beschriebenen Verfahren erlaubt eine kontinuierliche Überwachung des Teergehalts. An der Universität Stuttgart wurde daher ein quantifizierendes Meßverfahren entwickelt. Das Meßprinzip beruht auf dem Ver-

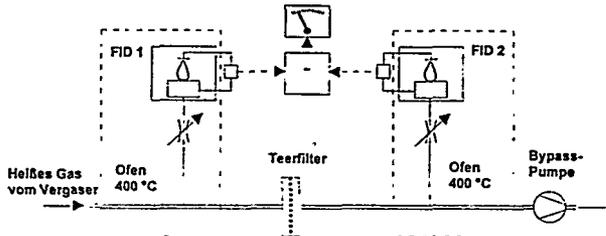


Abb. 2: Prinzipielle Anordnung des Differenz-FID

gleich der Messung des Gesamtgehalts an Kohlenwasserstoffen und des Gehalts an nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen, wobei zum Nachweis der Kohlenwasserstoffe ein Flammenionisations-Detektor dient. Wie in Abbildung 3 dargestellt, birgt die Anordnung allerdings einige Probleme die eine direkte Umsetzung verhindern. So benötigen beide Detektoren einen identischen und konstanten Durchfluß. Da sich aber durch das Auskondensieren von Wasser das Bezugsvolumen erheblich verändert, kann dies nicht gewährleistet werden. Zudem besteht zwischen den beiden Detektoren ein Zeitverzug, der bei schwankenden Gaszusammensetzungen zu Fehlmessungen führt. Erschwert wird die Problematik dadurch, daß die Differenz der beiden Messungen bei niedrigen Teergehalten sehr klein ist im Vergleich zu ihrem Absolutwert.

Basierend auf dem dargestellten Prinzip wurde das in Abbildung 3 dargestellte Verfahren entwickelt, mit dem die oben genannten Probleme gelöst werden. Um für beide Messungen identische Referenzvolumen zu garantieren, werden zwei Probenschlaufen gleichzeitig durch Ansaugen des heißen Gases befüllt. Mittels Hochtemperaturventilen werden die Probenschleifen in den Gasweg zum Detektor gebracht. Durch einen Traggasstrom wird nacheinander das Gas aus den Probenschleifen dem Detektor zugeführt. Der Inhalt der zweiten Probenschleife wird dabei über die Filterstrecke geleitet. Auf dem Filter werden die kondensierbaren Kohlenwasserstoffe (sowie andere kondensierbare Gasbestandteile) abgeschieden. Die Filtertemperatur wird mittels Peltier-Elementen auf einer definierten Temperatur gehalten (bei den durchgeführten Messungen 25 °C). Bis auf die Kondensationsstrecke ist die gesamte Anordnung auf 310 °C beheizt. Das Detektorsignal wird über den gesamten Zeitraum aufgezeichnet und für beide Probenschlaufen getrennt integriert. Es ergibt sich der in Abbildung 4 dargestellte Verlauf. Die so ermittelten Flächen sind ein direktes Maß für den Kohlenwasserstoffgehalt mit bzw. ohne kondensierbare Bestandteile. Aus der Differenz läßt sich daher direkt der Gehalt an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen ermitteln. Eine Messung dauert dabei zwei Minuten.

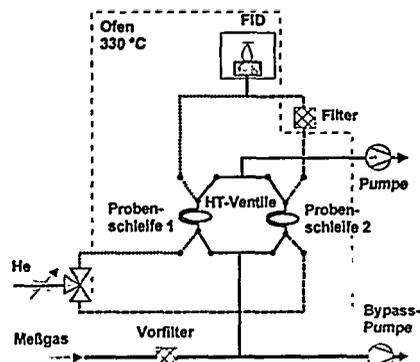


Abb. 3: Meßverfahren des Differenz-FID

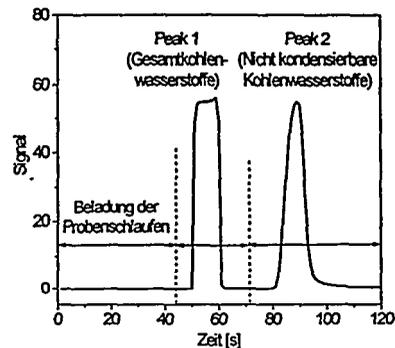


Abb. 4: Signalverlauf während eines Meßzyklus

#### 4 Versuchsdurchführung

Zum Vergleich der Methoden wurden Messungen an der stationären Wirbelschichtversuchsanlage des IVD durchgeführt [5]. Der Vergasungsreaktor besteht aus einem hochtemperaturbeständigen Stahlrohr mit einem Durchmesser von 110 mm. Durch eine externe elektrische Beheizung können unabhängig von den Prozeßbedingungen Temperaturen von bis zu 950 °C gefahren werden. Als Vergasungsmittel wurde Luft eingesetzt. Die Brennstoffzufuhr erfolgte in den unteren Bettbereich. Brennstoff waren zerkleinerte Holzhackschnitzel mit einer Feuchte von 20 %. Die Vergasungstemperatur war 800 °C bei einer Luftzahl von 0,25. Der Teilgasstrom (ca. 200 l/h) zur Bestimmung des Teergehalts wurde nach dem Feinstaubfilter der Anlage (keramischer Kerzenfilter) entnommen und war daher nahezu frei von Partikeln. Über eine auf 300 °C beheizte Leitung wurde das Gas in den Meßschrank geleitet, wo die Probenahme für die unterschiedlichen Verfahren stattfand. Komponenten, die bei 300 °C bereits auskondensieren, wurden durch ein Filter aus Quarzwatte am Ende der Leitung zurückgehalten.

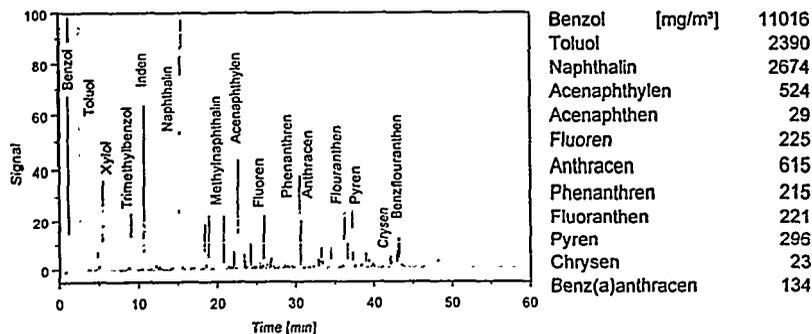


Abb. 5: Chromatogramm und Ergebnisse des Prozeß-GC

#### 4 Ergebnisse

Abbildung 5 zeigt ein Chromatogramm, das mit dem Prozeß-GC aufgezeichnet wurde sowie die daraus ermittelten Konzentrationen für einige BTX- und Teerkomponenten. Es ist zu erkennen, daß sich der Teer aus einer Vielzahl von Komponenten zusammensetzt. Der Benzolgehalt beträgt ungefähr 10 g/m<sup>3</sup>. Naphthalin stellt mit 3,6 g/m<sup>3</sup> rund ein Drittel der Teerverbindungen.

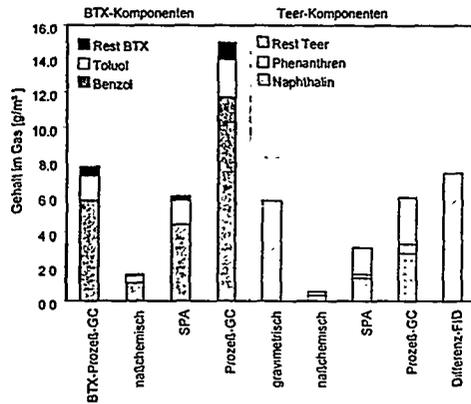


Abb. 7: Vergleich der absoluten Werte für BTX- und Teerkomponenten

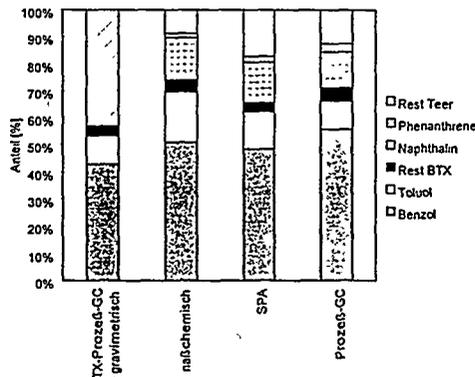


Abb. 8: Vergleich der relativen Verteilung der Komponenten

z wird also von den Verfahren jeweils sehr ähnlich wiedergegeben.

In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der verschiedenen Meßmethoden für BTX (soweit mit der Methode meßbar) und Teer dargestellt. Es ergeben sich ganz erhebliche Unterschiede. Die naßchemische Methode liegt bei den BTX mit Abstand am niedrigsten. Der Prozeß-GC liegt deutlich am höchsten. SPA-Methode und der BTX-Prozeß-GC ergaben ähnliche Werte.

Auch bei den Teerkomponenten liefert die naßchemische Methode deutlich geringere Werte als die anderen Verfahren. Das gravimetrische Verfahren, der Differenz-FID und der Prozeß-GC liegen hier relativ eng beieinander. Bei der gravimetrischen Methode wurden allerdings im Gas nach dem Filter noch ca. 2.4 g/m<sup>3</sup> an Teerkomponenten (hauptsächlich Naphthalin und Inden) gefunden. Dies entspricht ca. 30 % der gesamten Teermenge (in Abb. 7 gestrichelt gezeichnet). Der tatsächliche Teergehalt dürfte zwischen den Werten der SPA-Methode und dem Differenz-FID liegen.

Betrachtet man die relative Verteilung der einzelnen Komponenten (Abbildung 8), so ergibt sich eine deutlich bessere Übereinstimmung der verschiedenen Verfahren. Die Teerzusammensetzung wird also von den Verfahren jeweils sehr ähnlich wiedergegeben.

Alle gezeigten Werte beruhen auf mindestens vier Messungen, wobei die Streuung jeweils maximal 20 Prozent betrug. Die Unterschiede sind also auf systematische Fehler zurückzuführen. Eine Reihe von Ursachen ist denkbar:

- gravimetrisches Verfahren: Es werden auch Partikel und sich eventuell nach dem Filter bildender Ruß miteingefasst. Ebenso werden Komponenten die aufgrund ihres Siedepunktes einer gaschromatographischen Analyse nicht zugänglich sind gemessen.
- Naßchemisches Verfahren: Möglicherweise kommt es zu einem Gasschlupf, so daß nicht alle Komponenten in Lösung gehen.
- SPA-Verfahren: Die relativ geringen Teermengen auf dem Probenröhrchen lassen sich möglicherweise bei der Probenaufbereitung nicht vollständig desorbieren. Darüber hinaus wurden, anders als beim Prozeß-GC, wo nicht kalibrierte Komponenten mit einem durchschnittlicher Responsefaktor berücksichtigt wurden, bei der SPA-Methode nur die kalibrierten Komponenten ausgewertet. Eine weitere mögliche Fehlerquelle der SPA-Methode ist die Kondensation von hochsiedenden Komponenten bereits in der Spitzennadel. Eine Nadel wurde daher mit Lösungsmittel gespült. Die Analyse des Lösungsmittels ergab allerdings nur sehr geringe Mengen von Teer ( $0.03 \text{ g/m}^3$ ).
- Prozeß-GC: Da gasförmige Prüfgase für die Teerkomponenten nicht erhältlich sind, wurde der GC durch Einspritzen einer PAH-Kalibrierlösung kalibriert. Fehler können dabei durch Undichtigkeiten im Injektor und ungenaue Bestimmung der Einspritzmenge entstehen.
- Differenz-FID: Die Kalibrierung des Differenz-FID wurde mit Methan durchgeführt, die Teerkomponenten dürften allerdings etwas abweichende Responsefaktoren aufweisen. Es werden auch hochsiedende Komponenten erfaßt die mit dem GC nicht nachweisbar sind, sofern sie bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  in der Gasphase verbleiben.

## 5 Schlußfolgerungen

Das gravimetrische Verfahren ist von den Kosten deutlich am günstigsten wobei auch der zeitliche Aufwand mit ca. 20 min. pro Messung relativ gering ist. Gravierender Nachteil ist, daß bei der Filtertemperatur von  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  eine große Menge an Teerkomponenten den Filter passiert. Mit abnehmendem Teergehalt wird dabei der prozentuale Fehler immer größer. Die Methode eignet sich daher nur für sehr hohe Teergehalte. BTX-Komponenten werden nicht registriert.

Bei den naßchemischen Verfahren ist der Aufwand für Probenvorbereitung, Probenahme und Probennachbereitung sehr hoch. Die Zahl der möglichen Fehlerquellen ist groß. Darüber hinaus wird eine beträchtliche Menge an Lösungsmittel verbraucht. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen lieferte das Verfahren deutlich geringere Werte als die übrigen.

Beim SPA-Verfahren ist der zeitliche Aufwand für die Probenahme äußerst gering und auch die Materialkosten sind mit rund 10,- DM pro Probe durchaus vertretbar. Der zeitliche Aufwand für die Probenaufbereitung ist ähnlich wie für die naßchemische Bestimmung, wobei der Verbrauch an Lösungsmittel sehr viel geringer ist.

Mit dem Prozeß-GC lassen sich Teerzusammensetzung und -menge bestimmen, wobei der Aufwand durch die online-Probennahme sehr gering ist. Nachteilig ist, daß nur alle 90 Minuten eine Messung durchgeführt werden kann. Zudem führen eventuell nicht entfernte feine Partikel zu einer schnellen Verschlechterung der Trennleistung der Säule. Für Feldmessungen ist das System aufgrund der Größe und des Gewichts des GC nur bedingt geeignet.

Der Differenz-FID ist das einzige Verfahren, daß eine quasi-kontinuierliche Überwachung des Teergehalts erlaubt. Das System ist von den Abmessungen her auch für Feldmessungen geeignet. Es wird der Gehalt an kondensierbaren Kohlenwasserstoffen ermittelt und damit direkt der Gehalt an Komponenten die im Prozeß Probleme bereiten. Allerdings liefert das Verfahren keine Information über die Zusammensetzung.

Die starken Unterschiede der Messungen zeigt, daß die Bestimmung des Teergehalts nach wie vor schwierig ist. Die Teerzusammensetzung wird dagegen von den qualifizierenden Verfahren mit guter Übereinstimmung wiedergegeben. Die einzelnen Verfahren weisen jeweils Vor- und Nachteile auf. Aufgrund der einfachen Probennahme ist die SPA-Methode für Feldmessungen am besten geeignet. Da beim Prozeß-GC eine Reihe von Fehlerquellen, die mit Probennahme und -aufbereitung zusammenhängen entfallen, sollte das Verfahren die genauesten Ergebnisse liefern. Ist nur die Teermenge von Interesse, ist der Differenz-FID aufgrund der kurzen Meßzeit am besten geeignet.

Zur genaueren Klärung der gefundenen Unterschiede sind weitere Meßreihen geplant.

#### **Danksagung**

Die Autoren danken Herrn Claes Brage und der KHT für die Bereitstellung und Analyse der SPA Proben. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden teilweise von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt in Osnabrück gefördert. Die Autoren anerkennen dankbar diese Unterstützung.

#### **Literatur**

- 1 Moersch O., Spliethoff H. and Hein K.R.G. : "A New System for Tar Sampling and Analysis", präsentiert bei der Tagung "Gasification and Pyrolysis of Biomass", Stuttgart, 9. - 11.4.1997
- 2 Kurkela E., Lappi M., Pitkänen P., Ståhlberg P., Leppämäki E., Strategies for sampling and analysis of contaminants from biomass gasifiers, VTT Energy, Gasification Research Group
- 3 Mai M., Struschka M., Baumbach G.: Meßverfahren zur Bestimmung von gas- oder aerosolförmigen organischen Emissionen. Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 75, VDI-Verlag Düsseldorf, 1990
- 4 Brage, C., Yu, Q. Chen, G. und Sjöström, K.: "Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation", Fuel Volume 72, Nummer 2, Seite 137-142, 1997
- 5 Moersch O., Spliethoff H. and Hein K.R.G.(1996). Influence of the Stoichiometry on Gas Quality and Carbon Conversion in Fluidised Bed Gasification of Biomass" in Chartier P., Ferrero G.L., Henius U.M., Hultberg S., Sachau J. and Winblad M. (editors): "Biomass for Energy and Environment", Pergamon, p. 1398-1403



J. Andries, W. de Jong, K. R. G. Hein  
Delft University of Technology, Mekelweg 2, NL-2628 CD Delft

## **GASIFICATION OF BIOMASS AND COAL IN A PRESSURISED FLUIDISED BED GASIFIER**

### **Abstract**

During a 3 year (1996-1998) multinational JOULE project, partly funded by the EU, experimental and theoretical research is being done on co-gasification of biomass (pelletised straw and Miscanthus) and coal in a pressurised fluidised bed reactor.

The influence of feedstock and operating conditions on gasification characteristics has been studied using a 1.5 MW<sub>th</sub> gasifier, which has been operated at a pressure of 5 bar and temperatures up to 900 °C.

The project and the test rig are described and results obtained in the first part of the project are presented and analysed.

### **Introduction**

Solid fuels (coal, biomass and waste) play an important role as primary fuel in present and future energy supply systems. They can be converted into usable energy in an efficient, reliable, environmentally benign- and sustainable way by gasification and subsequent conversion of the product gas into electricity and heat.

Substitution of coal by biomass and organic waste decreases the net emissions of greenhouse gases and helps to alleviate the growing waste disposal problem.

Air-blown fluidized bed gasification integrated with a gas- and steam turbine combined cycle (BIGCC) is one of the ways to realize this.

There exist a number of technical uncertainties with regard to this option which have to be understood better and in more detail before industrial-scale systems can be designed, optimized, controlled and assessed with regard to technical feasibility and costs. Some of the design choices which cannot be made convincingly on the basis of currently available knowledge are: atmospheric versus pressurized gasification, bubbling versus circulating fluidized bed, dry versus wet gas cleaning, in-bed or ex-bed tar removal, required gas turbine modifications.

All of these choices have an impact on issues like the fate of nitrogen components (NO<sub>x</sub> emissions), tars (fouling), alkalis (fouling), trace components (ash-utilization, air toxics), gas turbine combustion (LCV fuel gas), dynamic behaviour and control (integration gasifier - gasturbine, part-load behaviour). To be able to predict the influence of the system choices on these issues, one needs validated, reliable and possibly mechanistic models, simulating the relevant processes.

The section Thermal Power Engineering of the Delft University of Technology is doing theoretical and experimental research in the area of energy production from biomass and organic waste with the aim to assist in solving the uncertainties mentioned above.

A 1.5 MW<sub>th</sub> Process Development Unit is used to obtain experimental data which are needed to develop and validate the models. The size of the PDU is such that at the one hand the experimental results are applicable to industrial-size installations and that on the other hand the experiments can be done under well-controlled and well-defined conditions. Because the main 'active' components of a BIGCC are included in the PDU, one can obtain experimental information about the fate of different gaseous, solid and liquid components during their passage through the system.

The PDU basically consists of a dedicated compressed air-supply system, a solids mixing system (coal, biomass and sorbent), a pneumatic solids feed system, a pressurized bubbling fluidized bed gasifier, a high temperature ceramic filter and a gas turbine combustion section which includes a pressurized heated air supply system, simulating compressor air.

The test rig is equipped with a high temperature ceramic filter, because in this way the product gas can be presented in a flexible way to the gas turbine combustion section (hot pressurized-direct, 'warm' pressurized-controlled, cold pressurized controlled, cold re-pressurized controlled). In this way a number of possible BIGCC configurations can be simulated realistically with regard to integration of the gasifier and the gas turbine. In the current configuration the hot pressurized gas, coming from the hot ceramic filter, is directly entering the gas turbine combustor. The experiments described in this paper have been carried out before the ceramic filter was installed.

#### Scope

The influence of feedstock and operating conditions on the gasification of biomass (pelletised straw and Miscanthus) and coal in a pressurised bubbling fluidised bed reactor has been experimentally studied using a 1.5 MW<sub>th</sub> gasifier, which has been operated at a pressure of 5 bar and temperatures up to 900 °C. The results obtained in the first part of the experimental programme are presented and analysed.

#### Installation

A schematic of the Delft pressurized process development unit is shown in figure 1. The main components: a pressurized bubbling fluidized bed gasifier (which can also be operated as a combustor), a high temperature ceramic filter and a gas turbine combustor are shown in more detail in figure 2. The installation is equipped with two dedicated diesel-driven air-compressors, a solids-feed system enabling independent metering of three solids streams into the gasifier (coal, pelletized biomass and sorbent material like limestone or dolomite), a pressurized wet scrubber which cleans and cools the combustion gas coming out of the gas turbine combustor before it is either depressurized or recirculated using a booster compressor which sends a controllable part of the flue gas to the gasifier, the gas turbine combustor or the scrubber. Combustible components in the depressurized fuel gas can be incinerated at atmospheric pressure using a natural gas-assisted internal flare before being vented into the atmosphere.

A hot slipstream, downstream of the high temperature ceramic filter, with a capacity of up to 30 % of the total energy input, can be used for simultaneously for research on processes involving a (hot) dust-free, low calorific value, fuel gas (gas cleaning, DLE combustion, catalytic combustion, electrochemical conversion).

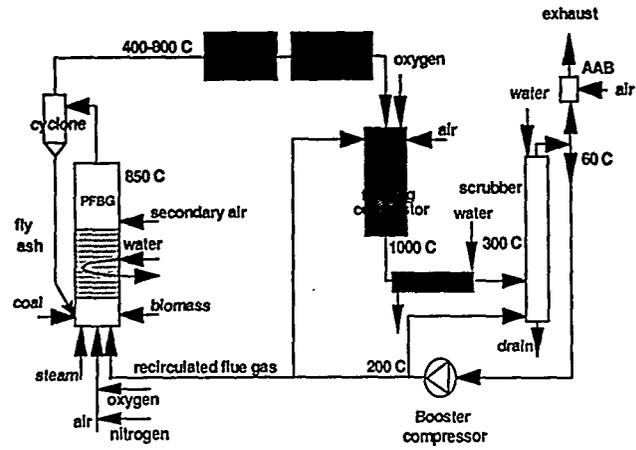


Figure 1. Schematic of the Delft PDU.

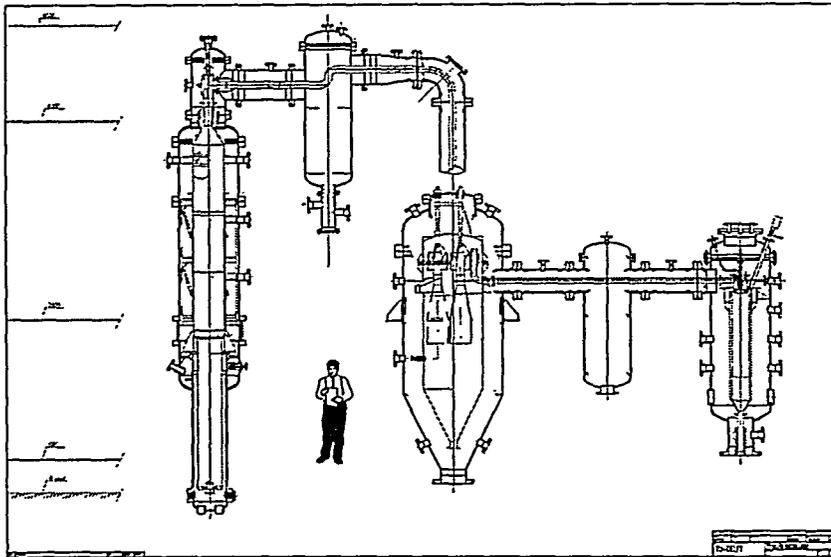


Figure 2. Main components of the Delft PDU.

### The gasifier

The main design data of the gasifier are given in table 1.

Bed diameter	0.38	m
Bed height	2	m
Freeboard diameter	0.485	m
Freeboard height	4	m
Operating pressure	0.3 – 0.8	MPa
Maximum bed temperature	950	°C
Fluidization velocity	0.5 – 1.0	m/s
Maximum thermal capacity	1.5	MW <sub>th</sub>

Table 1. Main design data of the pressurized fluidized bed gasifier.

The gasifier consists of 2 sections: a cylindrical bed section which is cooled by an annular heat exchanger which preheats the fluidization air and a thermally insulated cylindrical freeboard section. The bed- and freeboard sections are placed in a pressure vessel. The air and steam enter the bed through a central nozzle with a large number of small holes at the bottom of the bed section. The premixed coal, biomass and sorbent material are injected pneumatically into the bottom of the bed through a pipe which extends vertically upward into the bottom of the bed through the air distributor plate. The bed content is kept constant during the experiments by an automatic bed material removal system, installed at the bottom of the bed. Secondary air and nitrogen can be injected into the lower part of the freeboard. The freeboard region is equipped with a number of traversible probes at different heights above the bottom plate, which are used to determine axial and radial gas-concentration and temperature profiles.

### The ceramic filter

The test rig is equipped with a high temperature ceramic filter, because in this way a the product gas can be presented in a flexible way to the gas turbine combustion section (hot pressurized-direct, warm pressurized-controlled, cold pressurized controlled, cold re-pressurized controlled). In this way a number of possible BIGCC configurations can be simulated realistically with regard to integration of the gasifier and the gas turbine.

A single cylindrical filter vessel houses three identical cylindrical filter elements, each with its own pulse cleaning system. The nitrogen used as pulse cleaning medium is obtained at a pressure of 16 bar from the central nitrogen supply system and heated to 250 °C in vessel mounted on top of the gas cleaning vessel.

### Combustor section

The hot, dust-free, low calorific value fuel gas enters a pressure vessel which houses a gas turbine combustor. Two different combustors are being used. The first combustor is designed in-house, and consists of a burner specially designed for the combustion of low calorific value fuel gas which is mounted in a slightly modified GE frame 5 combustor can. A more detailed description of this combustor is given in [1]. The second combustor is designed by European Gas Turbines Ltd. and is a modified Typhoon combustor can which is scaled down to 5 bars.

### Experimental results

Table 2 shows the composition of the coal and pelletized biomass fuels: straw and miscanthus respectively.

Fuel	Daw Mill Coal	Straw	Miscanthus
	[wt %]	[wt%]	[wt%]
Moisture	3.4	7.6	7.9
Volatiles (dry)	35.6	68.8	78.8
Ash (dry)	13.5	10.1	1.9
Carbon (dry)	69.4	43.4	48.9
Hydrogen (dry)	4.4	4.2	4.6
Nitrogen (dry)	1.2	0.6	0.4
Oxyg (dry,calc.)	10.0	40.3	45.7
Sulphur (dry)	1.6	0.2	0.1

Table 2. Composition of the fuels used.

Gasification experiments were carried out at a pressure of 5 bar and fluidisation velocities of 0.8 m/s during stable periods of 1 to 4 hours.

The air factor,  $\lambda$  is defined as the actual air/fuel ratio divided by the stoichiometric air/fuel ratio. Three series of experiments were performed: one with miscanthus (M1-M16); a second series with miscanthus/coal (MC1-MC5, using 15-25% coal on thermal basis); and a third series using coal/straw (CS1-CS3, using coal and CS4 with 15% straw on thermal basis). Sand was used as bed material. Up to 5% limestone was added to the fuel mix on mass basis. In experiment CS4, SiC was used as the main bed material, as it is considered to be less problematic regarding sintering in combination with straw ash.

Experiments with pure miscanthus and miscanthus-coal mixtures were performed with the in-bed heat exchanger. This piece of equipment was removed before the third series of experiments. Pressurised product gas combustion was performed during the experiments CS3 and CS4, see [1] and [2]. In Table 3 a summary of the process conditions is presented.

Figures 3, 4 and 5 show CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> concentrations as a function of the air factor. These figures indicate that gasification of pure biomass produces higher concentrations of combustible product gases than gasification of coal-biomass mixtures. This can be explained by the higher reactivity of biomass with respect to devolatilisation processes and the main gasification reactions. During co-gasification the concentrations of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the product gas are lower than for gasification of pure miscanthus for the same air factor. This indicates that concentrations of hydrocarbons in general, e.g. light tars, as benzene, and heavy tars, like PAH's, are lower. Sampling and analysis of these components have not been performed so far. Figure 6 depicts the lower heating value (LHV) of the product gas as a function of the air factor. The LHV of miscanthus derived gas follows the same extrapolated trend as observed for pressurised gasification of peat, carried out at lower air factors by Kurkela and Ståhlberg [3]. The gas obtained during the miscanthus gasification experiments, in the lower air factor range, is suitable for combustion in a modern gas turbine combustion chamber, although somewhat higher values are recommended for this application (of the order of 4-6 MJ/Nm<sup>3</sup>).

Exp.	Tbed (°C)	T top (°C)	Eq. Ratio (-)	H <sub>2</sub> O/fuel in ratio (kg/kg daf)	Sec.air/ pr.air ratio (kg/kg)
M1	830	902	0.97	0.09	0.00
M2	836	874	0.87	0.09	0.00
M3	840	846	0.76	0.09	0.00
M4	846	808	0.95	0.09	0.00
M5	833	758	0.75	0.09	0.00
M6	823	715	0.59	0.09	0.00
M7	827	802	0.66	0.09	0.12
M8	802	741	0.60	0.09	0.00
M9	829	847	0.69	0.09	0.18
M10	839	868	0.75	0.09	0.18
M11	868	883	0.73	0.09	0.19
M12	824	747	0.63	0.09	0.00
M13	764	802	0.69	0.44	0.00
M14	766	746	0.61	0.45	0.00
M15	682	677	0.51	0.76	0.00
M16	682	771	0.61	0.77	0.20
MC1	789	772	0.56	0.39	0.00
MC2	772	803	0.64	0.54	0.23
MC3	817	820	0.59	0.34	0.22
MC4	808	816	0.56	0.33	0.22
MC5	886	859	0.45	0.40	0.00
CS1	905	875	0.86	2.06	0.00
CS2	902	846	0.70	1.70	0.00
CS3	906	852	0.59	1.44	0.00
CS4	891	846	0.51	0.97	0.00

Table 3. Experimental conditions.

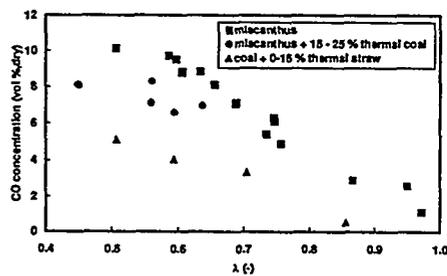


Figure 3. CO concentration vs air factor.

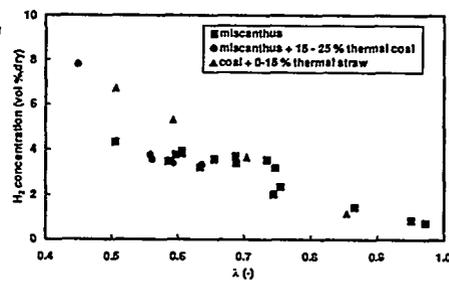


Figure 4. H<sub>2</sub> concentration vs air factor.

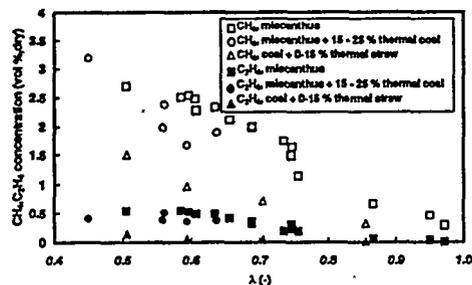


Figure 5. Lower hydrocarbons vs air factor.

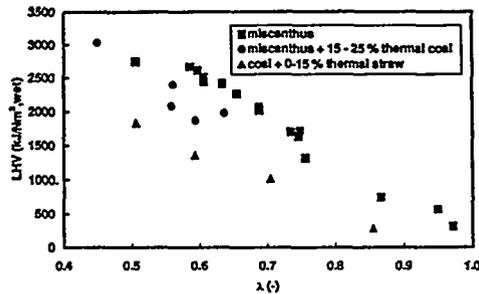


Figure 6. LHV product gas vs air factor.

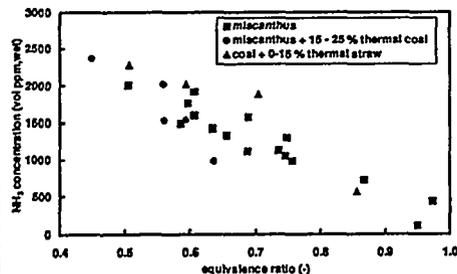


Figure 7.  $\text{NH}_3$  concentration vs air factor.

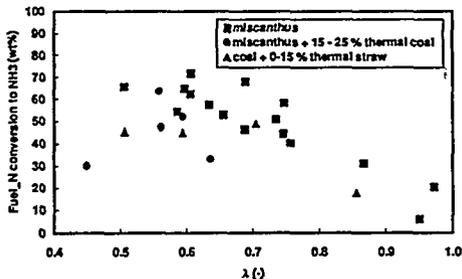


Figure 8. Conversion of fuel-bound nitrogen.

Figures 7 and 8 show the  $\text{NH}_3$  concentration in wet product gas and the conversion of fuel bound nitrogen into  $\text{NH}_3$  versus the air factor, respectively. These results indicate a decreasing conversion of fuel bound nitrogen into  $\text{NH}_3$  when applying biomass and coal in mixtures. For miscanthus gasification values of around 70 wt% are observed in the lower air factor range. This is comparable to results obtained for peat gasification at freeboard temperatures in the range of 800 - 900 °C (see [4] and [5]). For pure coal (exp. CS1-3) values of about 50-60 % conversion to  $\text{NH}_3$  are observed. For temperatures around 900 °C, fuel-nitrogen conversions to  $\text{NH}_3$  of around 60 % are expected, extrapolating VTT data [5] from the range of 950 - 1000 °C freeboard temperatures. The lower fuel-nitrogen conversion to  $\text{NH}_3$ , observed for coal, can be explained by the fact that a relatively large part of the fuel nitrogen is maintained in the char, whereas for biomass the fuel nitrogen is readily released during the initial devolatilisation step, see e.g. [6]. Also, more direct  $\text{NH}_3$  release is reported to be formed by biomass gasification [6]. This is due to the fact that in biomass species proteins and aminoacids are present leading to direct ammonia formation during devolatilisation. Coal consists of pyrrolic and pyridinic structures releasing nitrogen into the gas phase more in HCN than  $\text{NH}_3$  form. Further experiments are needed, in which also other nitrogen products are considered: HCN and higher N-containing hydrocarbons. The results will be used to validate a steady-state mathematical model for prediction of (pressurised) fluidised bed emissions of main gas components, sulphur and nitrogen species as a function of process conditions (pressure, temperature, air stoichiometry, secondary/primary air ratio and steam/air ratio), feedstock and site specific parameters (bed contents, fluidisation velocity).

### Conclusions and future work

- Miscanthus, miscanthus/coal and coal/straw mixtures were converted by pressurised fluidised bed gasification. The gas quality was reasonably good in line with experiments observed in PFBG experiments by other investigators, although our experiments have been carried out at higher air factors.
- The heating value of the gas was just suitable for combustion in a gas turbine combustor.
- No sintering was observed.
- To attain lower air factors, the fluidisation velocity will be lowered and also a new parallel feeding system will be installed.
- A tar sampling system will be used to study synergistic effects of co-gasification on the formation of tars, also HCN will be analysed by FTIR spectroscopy to study the fate of fuel-bound nitrogen.
- Finally, prolonged test series concerning co-gasification of coal and straw, of coal and miscanthus and gasification of pure biomass, will be performed.

### References

- [1] Andries, J., Hoppsteyn, P. D. J. and Hein, K. R. G. (1997). Pressurised Combustion of Biomass-derived Low Calorific Value, Fuel Gas. Proc. Gasification and Pyrolysis of Biomass, Stuttgart, Germany.
- [2] Andries, J., Hoppsteyn, P. D. J. and Hein, K. R. G., Combustion of biomass-derived, low calorific value, fuel gas in a gas turbine combustor, Paper presented at the DGMK-Conference 'Energetic and material utilization of waste and biomass', April 20-22, 1998, Velen/Westf., Germany
- [3] Kurkela, E. and Ståhlberg, P. (1992a). Air Gasification of Peat, Wood and Brown Coal in a Pressurized Fluidised Bed Reactor .I. Carbon Conversion, gas yields and tar formation. Fuel Processing Technology, 31, p. 1-21.
- [4] Kurkela, E. and Ståhlberg, P. (1992b). Air Gasification of Peat, Wood and Brown Coal in a Pressurized Fluidised Bed Reactor .II. Formation of Nitrogen Compounds. Fuel Processing Technology, 31, p. 23-32.
- [5] Leppälähti, J. (1994). Reactions of fuel-bound Nitrogen in Gasification Processes. Technical Research Centre of Finland, Espoo, VTT Publications 203.
- [6] Leppälähti, J. (1995). Nitrogen Evolution from Coal, Peat and Wood during Gasification: Literature Review. Fuel Processing Technology, 43, p. 1-45.

### Acknowledgement

The work described in this paper is funded in part by the European commission in the framework of the JOULE R&D programme (contract JOF3-CT95-0018).



M. Beckmann <sup>1)</sup>, H. Griebel <sup>2)</sup>, R. Scholz <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Clausthaler Umwelttechnik-Institut, Leibnizstr. 21+23, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

<sup>2)</sup> Fels-Werke GmbH, Geheimrat-Ebert Straße 12, D-38640 Goslar

<sup>3)</sup> Technische Universität Clausthal, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, Agricolastr. 4, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

## EINFLUß VON TEMPERATUR, DURCHMISCHUNG UND VERWEILZEIT AUF DEN ABBAU ORGANISCHER SPURENSTOFFE BEI DER THERMISCHEN BEHANDLUNG VON ABFALLHOLZ

### 1 EINLEITUNG

Abfallhölzer, wie z.B. Fensterrahmen oder mit Steinkohlenteerpech behandelte Eisenbahnschwellen, werden nach Zerkleinerung und Abtrennung von Wert- und Störstoffen (Glas, Metalle usw.) häufig in Rostsystemen thermisch behandelt. Bei der Diskussion der Prozeßbedingungen liegt ein besonderer Schwerpunkt in der Fragestellung nach geeigneten Abbaubedingungen für organische Spurenstoffe wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polychlorierte Biphenyle (PCB), Chlorbenzole, polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) im Nachverbrennungsprozeß.

(162)

Insgesamt sind bei der thermischen Behandlung von stückigen Abfällen mehrere Teilaufgaben zu berücksichtigen, die u.a. den Ausbrand und die Eluateigenschaften der Asche, die Minderung von Stickstoffoxiden sowie den Ausbrand insgesamt in der Gasphase betreffen. Bei Rostsystemen sind diesbezüglich eine Reihe von Möglichkeiten zur Steuerung der Haupteinflußgrößen und damit zur Optimierung gegeben. Die mit dem Feststoffumsatz auf dem Rost (1. Einheit) und mit dem Nachverbrennungsprozeß (2. Einheit) zusammenhängenden Teilaufgaben lassen sich um so besser optimieren, je deutlicher die beiden Einheiten voneinander entkoppelt sind. Bei einer solchen getrennten Prozeßführung können der Feststoffumsatz auf dem Rost unterstöchiometrisch (Vergasung) und der Nachverbrennungsprozeß als eigenständige Feuerung betrieben werden [1]. Bei Anwendung von Primärmaßnahmen in der Nachverbrennungseinheit zum Abbau organischer Spurenschadstoffe müssen ebenso wie zur Minderung von NO usw. die Haupteinflußgrößen Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Verweilzeit und Verweilzeitverhalten (Durchmischung) im Zusammenhang betrachtet werden. Dabei ist auch der Einfluß der Maßnahmen untereinander auf die jeweils anderen Schadstoffe zu berücksichtigen. Die Betrachtung nur einer Haupteinflußgröße für sich allein – wie z.B. die Temperatur ( $\vartheta \approx 1200$  °C) im Zusammenhang mit dem Abbau organischer Spurenstoffe – ist für Interpretationen nicht ausreichend. Untersuchungen an industriellen Anlagen zur Sonderabfallbehandlung zeigen hierzu, daß sich unter entsprechend optimierten Verbrennungsbedingungen z.B. bei  $\vartheta \approx 1050$  °C keine höheren Emissionen an PCDD/F, PAK, PCB und gesamtem organischen Kohlenstoff als bei  $\vartheta \approx 1200$  °C ergeben [2].

Für die Behandlung o.g. Abfallhölzer in Rostsystemen müssen systematische Untersuchungen zur Beurteilung geeigneter Prozeßbedingungen für den Abbau organischer Spurenstoffe in der Nachverbrennungseinheit noch erbracht werden. Die hier dargestellten Ergebnisse sollen in diesem Zusammenhang einen Beitrag liefern. Die Untersuchungen wurden an einer Rost-Pilotanlage (0,5 MW<sub>th</sub>) mit unabhängigem Brennkammersystem, unter Vergasungsbedingungen auf dem Rost, mit Abfallhölzern durchgeführt. Im Hinblick auf die Diskussion der o.g. Haupteinflußgrößen werden zunächst jeweils kurz die Bildungs- und Abbaupfade organischer Spurenstoffe zusammengefaßt und eine Beschreibung der Versuchsanlage mit zugehöriger Analytik vorangestellt.

## 2 ABBAU ORGANISCHER SPURENSTOFFE IN FEUERUNGEN

Besonderes Augenmerk bei der Optimierung der Nachverbrennung ist auf die Komponenten zu legen, deren Abbaukinetik deutlich langsamer als die von CO ist. Hierzu gehören Verbindungen der Chlorbenzole, PCB und PCDD/F. Als sehr stabile Komponenten sind insbesondere Hexachlorbenzol und Tetrachlordibenzodioxin anzusehen. Bekanntlich können für das Auftreten von organischen Spurenstoffen und speziell von PCDD/F im Abgas einer thermischen Behandlungsanlage im wesentlichen folgende Ursachen in Betracht gezogen werden:

- Die Verbindungen liegen im Abfall bereits vor und werden durch unzureichende Reaktionsbedingungen während des Verbrennungsprozesses nicht in entsprechendem Maße abgebaut.
- In der Nachverbrennung liegen keine optimierten Reaktionsbedingungen vor, so daß die aus Vorläufersubstanzen (z.B. PCB) während des Verbrennungsprozesses neu gebildeten Verbindungen nur ungenügend zerstört werden.
- Dioxine und Furane können im Niedertemperaturbereich unterhalb 500 °C durch Oxychlorierung von partikulärem Kohlenstoff und durch oberflächenkatalysierte Reaktionen aus Vorläuferverbindungen neu gebildet werden.

In dem hier gesteckten Rahmen soll weniger auf die einzelnen Bildungs- und Abbaumechanismen eingegangen werden, hierzu wird auf das Schrifttum verwiesen [z.B. 3 bis 7]. Vielmehr sei vor dem Hintergrund der durchgeführten Untersuchungen zusammenfassend auf den Einfluß der Prozeßbedingungen in dem Nachverbrennungsprozeß auf den Abbau der organischen Spurenstoffe eingegangen.

Betrachtet man zunächst die Temperatur als Einflußgröße getrennt, so führt eine Temperaturerhöhung zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, d.h., sowohl die Abbaureaktionen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, Brennstoff-NO) als auch Bildungsreaktionen (z.B. Thermisches NO) werden beschleunigt. Bei den organischen Spurenstoffen spielt die Temperaturabhängigkeit für die Radikalbildung als Vorstufe für die Bildung (Rekombination) und für den Abbau z.B. von PCDD/F und deren Precursor eine Rolle. Darüber hinaus erhöht sich mit der Temperatur die Zähigkeit der Gase, was bei gleicher Mischungsleistung eine Verschlechterung der Durchmischung zur Folge haben kann. Aus Laboruntersuchungen und Berechnungen ist bekannt, daß bereits Temperaturen von  $\vartheta \approx 950$  °C für den Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen

ausreichend erscheinen [8], sofern die Vermischungs- und Verweilzeitverhältnisse entsprechend abgestimmt sind. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Abbau von chlorierten organischen Verbindungen ist eher als gering einzustufen. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den Abbau von TCDD und Pentachlorbiphenyl bei verschiedenen Temperaturen ist u.a. in [8] beschrieben. In einem für den Nachverbrennungsprozeß üblichen Bereich der Sauerstoffkonzentration von  $\psi_{O_2} \approx 5$  Vol.-% bis  $\psi_{O_2} \approx 10$  Vol.-% zeigt sich für einen vorgegebenen Abbaugrad bei gleicher Verweilzeit nur ein geringer Einfluß der Sauerstoffkonzentration.

Wichtig für den Ausbrand bzw. den Abbau organischer Spurenstoffe sind weiter die Verweilzeit und das Verweilzeitverhalten. Der Einfluß der Reaktorcharakteristik auf den Abbaugrad von TCDD in Abhängigkeit von der Verweilzeit ist in Bild 1 dargestellt. Bei einer Temperatur von  $\vartheta = 1000$  °C wird nach einer Verweilzeit von  $\tau = 0,5$  s in einem Rohrreaktor ein nahe-

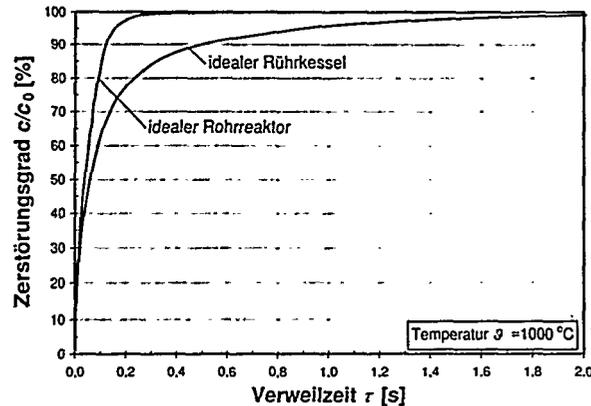


Bild 1. Thermische Zersetzung von TCDD im idealen Rohrreaktor und idealen Rührkessel [8].

zu vollständiger, in einem Rührkesselreaktor jedoch erst ein ca. 90 %-iger Abbau erreicht [8]. Um bei Eintritt in den Rohrreaktor eine gleichmäßige Verteilung der Komponenten über dem Querschnitt zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung (Rührkessel-element) erforderlich, was z.B. über Injektorfreistrahlen aus Sekundärluft und/oder rückgeführtem Abgas oder durch entsprechende Drallströmung erreicht werden kann. Zusammengefaßt sollte sich daher aus reaktionstechnischer Sicht an ein Rührkessel-element eine beruhigte Strömungsstrecke (Rohrreaktor) anschließen.

Zur Vermeidung einer PCDD/F- Neubildung ist weiter auf eine Minimierung und auf einen hohen Ausbrand des Flugstaubes zu achten. Dabei besitzen die Feinstäube ein deutlich höheres Bildungspotential für die De-Novo Synthese als die Grobfraktionen [9]. Der Ausbrand der Flugstäube wird jedoch in ähnlicher Weise wie bereits erläutert von den Haupteinflußgrößen Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Verweilzeit und Verweilzeitverhalten beeinflusst.

Die v.g. Gesichtspunkte sollen zeigen, wie wichtig es ist, auch hinter Rostsystemen den Nachverbrennungsprozeß wie eine eigenständige Feuerung zu gestalten, um damit entsprechende Möglichkeiten zur Minderung der Schadstoffe zu erhalten. Das Bild 2 zeigt schematisch diese Möglichkeiten bei einer getrennten Prozeßführung [10].

### 3 PILOTANLAGE, MESS- UND ANALYSENTECHNIK, PARAMETERVARIATIONEN

#### Pilotanlage

Der Aufbau der Rost-Pilotanlage mit getrenntem Nachbrennkammersystem entspricht der in Bild 2 schematisch dargestellten Prozeßführung.

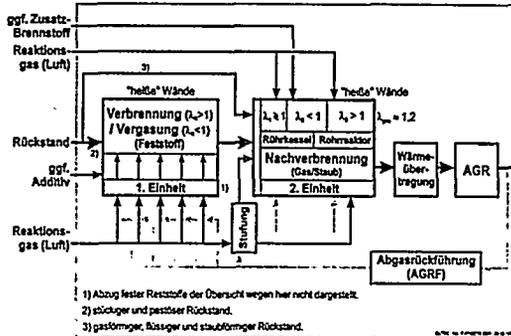


Bild 2. Schematische Darstellung der getrennten Prozeßführung.

zusammen mit dem nicht vermeidbaren Flugstaub aus der Rostanlage einem Brennkammersystem zur eigenständigen, mehrstufigen Verbrennung zugeführt wird. Abhängig von den zu untersuchenden Primärmaßnahmen im Bereich der Brennkammeranlage kann man zur Einstellung gewünschter Temperatur-, Konzentrations- und Verweilzeitverhältnisse entlang des Reaktionsweges eine Luft- und, falls erforderlich, Brennstoffstufung sowie eine Abgasrückführung vorsehen. Die Zuführung der Verbrennungsluft bzw. des rückgeführten Abgases erfolgt radial und/oder tangential. Die thermische Leistung bis zu ca. 0,5 MW gestattet eine Übertragung der ermittelten Versuchsergebnisse auf die Verhältnisse industrieller Systeme.

#### Meß- und Analysetechnik

Hinsichtlich des Betriebes und der Bilanzierung werden u.a. folgende Meßgrößen erfaßt [11]: **Rost:** Massenstrom Einsatzstoff; Temperaturen im Feuerraum, im Brennbett und der Roststäbe; **Brenngas (Vergasung):** Temperatur; Gaskonzentrationen: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO, SO<sub>2</sub>; Massenstrom Gas; **Brennkammersystem:** Temperaturen im Feuerraum; Gaskonzentrationen: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, SO<sub>2</sub>, HCl.

Die Probenahme für die PCDD/F- Bestimmung und weiterer organischer Komponenten (PAH, PCB, Polychlorierte Benzole) im Brennkammersystem wurde entsprechend der VDI-Richtlinie 3499, Blatt 3, durchgeführt. Zur Absorption wurden ein Kondensatsammelgefäß und zwei parallel geschaltete Waschflaschenstrahlen mit je drei Impinger mit Methoxyethanol als Absorptionslösung verwendet. Die Analyse des Probenmaterials erfolgte durch das GSF<sup>1</sup> Forschungszentrum Institut für Ökologi-

Die Anlage setzt sich aus den Hauptkomponenten

- 5-Zonen Rückschubrost,
- 3-Zonen Vorschubrost (wahlweise),
- Brennkammersystem,
- Wärmetauscher und
- Abgasreinigung

zusammen [11]. Bei der unterstöchiometrischen Betriebsweise des Rostprozesses (Vergasung) wird ein Brenngas erzeugt, welches

<sup>1</sup> An dieser Stelle möchten wir uns für die Zusammenarbeit bei den Herren Zimmermann, Schramm und Blumenstock der GSF bedanken.

sche Chemie, München. Die Bestimmung der PCDD/F-Konzentrationen im Probenmaterial wurde nach entsprechendem clean up mittels GC-MS durchgeführt.

Die PCDD/F-Konzentrationen im Abgas ergeben sich aus den in Toxizitätsäquivalente (ng TE) umgerechneten Analysenwerten des Probenmaterials, bezogen auf das abgesaugte, trockene Gasvolumen im Normzustand ( $m^3$ (i.N.tr.)).

#### Parametervariationen

Im Rahmen erster Tastversuche sollte zunächst der Einfluß deutlich unterschiedlicher Bedingungen im Nachverbrennungsprozeß auf den Abbau organischer Substanzen gezeigt werden. Insgesamt wurden fünf verschiedene Einstellungen (Tabelle 1) vorgesehen. Bei der vorgegebenen Geometrie der Brennkammer sind die Einflußgrößen Temperatur, Stöchiometrie, Verweilzeit usw. entsprechend miteinander gekoppelt.

Bei einer ersten Einstellung (V1) mit nahstöchiometrischen Bedingungen im Brennkammerkopf wurde eine Temperatur von  $\vartheta \approx 1200$  °C angestrebt. Mit dem Ziel, die Vermischung im Brennkammerkopf zu verbessern, ist in einem zweiten Versuch die Primärluftzufuhr erhöht (V2) worden. Zur Verbesserung der Vermischung wurde dann Stickstoff zur Simulation einer Abgasrückführung der Primärluft beigemischt (V3). In den beiden letzten Versuchen war durch Erhöhung der Luftzufuhr (V4) und durch zusätzliche Stickstoffzufuhr (V5) eine Absenkung der Temperaturen beabsichtigt.

Der vorgeschaltete Rostprozeß wurde unverändert (gleiche Last,  $\lambda_R \approx 0,6$ ) jeweils für V1 bis V3 und für V4 und V5 mit zerkleinertem Abfallholz (Mischung aus beschichteten Hölzern, Paletten, Kunststoff, Fensterholz usw.) als Vergasung betrieben.

#### 4 DISKUSSION DER HAUPT-EINFLUSSGRÖSSEN (TEMPERATUR, VERWEILZEIT, VERMISCHUNG)

Die Ergebnisse der v.g. Parametervariationen (Tabelle 1) sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die angegebenen Temperaturen wurden in der Mitte der Brennkammer ( $\vartheta_{NBK1}$ ), in der Anschlußgeometrie nach der Sekundärluftzufuhr ( $\vartheta_{NBK2}$ ) und am Austritt

Tabelle 1. Variationen der Versuche V1 bis V5 (Erklärung im Text).

Versuch Nummer			1	2	3	4	5
Brennstoffmessenstrom Rost	$\dot{m}_{B,R}$	[kg/h]	60	60	60	80	80
Luftmassenstrom Nachbrennkammer	$\dot{m}_{L,NBK,1}$	[kg/h]	110	150	130	200	120
Messenstrom Stickstoff	$\dot{m}_{N_2,NBK,1}$	[kg/h]	0	0	145	0	145
Luftmassenstrom Nachbrennkammer	$\dot{m}_{L,NBK,2}$	[kg/h]	135	60	55	315	280

Tabelle 2. Ausgewählte Ergebnisse der Versuche V1 bis V5 (Erklärung im Text).

Versuch Nummer			1	2	3	4	5
Temperatur in der Nachbrennkammer	$\vartheta_{NBK1}$	[°C]	1 200	1 050	1 050	1 050	750
	$\vartheta_{NBK2}$	[°C]	950	1 000	950	750	750
	$\vartheta_{NBK3}$	[°C]	900	900	900	700	750
Verweilzeit	$\tau$	[s]	2,8	3,1	2,2	2	2,4
Mischindex	$\delta$	[-]	0,61	0,85	1,63	1,00	1,33
O <sub>2</sub> -Konzentration	$\psi_{O_2,NBK}$	[Vol.-%]	4,34	4,31	2,76	10,2	6,47
CO-Konzentration	$\psi_{CO,NBK}$	[mg/m <sup>3</sup> ]	<10	<10	<10	<10	<10
NO <sub>x</sub> -Konzentration	$\psi_{NO_2,NBK}$	[mg/m <sup>3</sup> ]	265	357	254	409	297
PCDD-Konzentration	$\psi_{PCDD,NBK}$	[pg/m <sup>3</sup> ]	224	201	204	1 046	89
PCDF-Konzentration	$\psi_{PCDF,NBK}$	[pg/m <sup>3</sup> ]	333	180	605	2 322	2 774
PCDD/F-Konzentration	$\psi_{PCDD/F,NBK}$	[pg/m <sup>3</sup> ]	556	381	810	3 368	2 862
PCDD/F (TEQ)	$\psi_{PCDD/F,NBK}$	[pg/m <sup>3</sup> ]	21	10	20	59	32

der Anschlußgeometrie ( $\vartheta_{NBK3}$ ) bestimmt. Die Gaskonzentrationen wurden ebenfalls am Austritt der Anschlußgeometrie ermittelt. Zur Beschreibung der Mischungsintensität im Brennkammerkopf wird hier vereinfacht ein Verhältnis  $\delta$  aus der Summe des Primärluft- und des Stickstoffmassenstromes bezogen auf den Massenstrom des Brenngases vom Rost gebildet.

Zunächst sei festgehalten, daß alle PCDD/F- Konzentrationen, unabhängig der durchgeführten Einstellungen, unterhalb von  $0,1 \text{ ngTE/m}^3$  liegen. Weiterhin können die Werte für die Versuche **V1** bis **V3** und für **V4**, **V5** als nahezu auf demselben Niveau innerhalb einer vertretbaren Schwankungsbreite angesehen werden. Die unter deutlichen Parameteränderungen aus den Tastversuchen erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß bei der Vergasung/Verbrennung von Abfallholz für die Zerstörung der organischen Komponenten auch Temperaturen von  $\vartheta \approx 950 \text{ }^\circ\text{C}$  bei entsprechend abgestimmten Verweilzeitverhältnissen (insbesondere Durchmischung) ausreichend sind. Die hier ermittelten PCDD/F-Konzentrationen liegen in derselben Größenordnung wie bei Einsatz von mit Teeröl getränkten Eisenbahnschwellen [12].

Ausgehend von **V1** wird bei **V2** im Brennkammerkopf eine Erhöhung der Primärluftzufuhr vorgenommen. Es ergeben sich im Fall **V1**, bezogen auf den Nachverbrenungsprozeß des Brenngases, in dieser Stufe leicht unterstöchiometrische Bedingungen ( $\lambda_{NBK1,V1} \approx 0,9$ ) während für **V2** dann mit  $\lambda_{NBK1,V2} \approx 1,2$  überstöchiometrische Bedingungen vorliegen. Dabei stellt sich eine Temperatursenkung von  $\vartheta_{NBK1,V1} \approx 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $\vartheta_{NBK1,V2} \approx 1050 \text{ }^\circ\text{C}$  ein. Das Massenstromverhältnis erhöht sich von  $\delta_{V1} \approx 0,6$  auf  $\delta_{V2} \approx 0,8$ . Im Hinblick auf den Abbau der organischen Spurenstoffe kann die Temperatursenkung im vorliegenden Fall durch eine Verbesserung der Vermischung kompensiert werden. Der Übergang von unter- zu überstöchiometrischen Bedingungen in der ersten Stufe wirkt sich jedoch nachteilig auf die NO-Konzentrationen aus, diese steigen von  $\psi_{NO2,V1} \approx 265 \text{ mg/m}^3$  auf  $\psi_{NO2,V2} \approx 360 \text{ mg/m}^3$  an. Die zusätzliche Zufuhr von Stickstoff in die Primärstufe der Brennkammer (Simulation einer Abgasrezirkulation) führt bei Versuch **V3** zu einer deutlichen Verbesserung der Durchmischung ( $\delta_{V3} \approx 1,6$ ). Dabei wird die Primärluft gleichzeitig abgesenkt, so daß sich in der ersten Stufe nahstöchiometrische Bedingungen ( $\lambda_{NBK1,V3} \approx 1,0$ ) einstellen. Durch den zusätzlichen Stickstoffmassenstrom ergibt sich eine entsprechende Verkürzung der Verweilzeit gegenüber den v.g. Einstellungen von  $\tau_{V1,V2} \approx 3 \text{ s}$  auf  $\tau_{V3} \approx 2 \text{ s}$ . Die genannten Änderungen haben wie erwähnt keinen Einfluß auf das PCDD/F- Niveau, wirken sich jedoch positiv auf die NO-Konzentrationen aus ( $\psi_{NO2,V3} \approx 255 \text{ mg/m}^3$ ). Bei entsprechender Optimierung z.B. durch weitere Absenkung der Stöchiometrie in der ersten Stufe (z.B.  $\lambda_{NBK1} \approx 0,5$ ) können die NO-Konzentrationen deutlich unter  $\psi_{NO2} \approx 200 \text{ mg/m}^3$  gesenkt werden [13]. Eine solche Optimierung war im Rahmen der hier erfolgten Tastversuche nicht beabsichtigt. Zunächst kann anhand der Ergebnisse gezeigt werden, daß auch bei der Vergasung/Verbrennung kontaminierter Hölzer die Einflußgrößen Temperatur, Verweilzeit, Verweilzeitverhalten gleichermaßen zum Abbau der organischen Spurenstoffe beitragen.

Die Sensibilität der Meßmethode und die damit verbundene Aussagekraft der Untersuchungen sei anhand der Ergebnisse der Versuche **V4** und **V5** diskutiert. In beiden

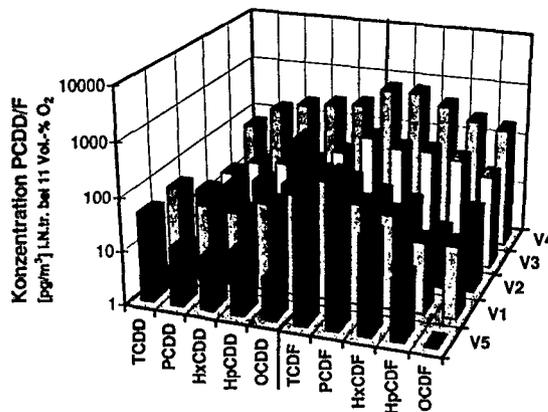


Bild 3. Verteilungsmuster der PCDD/F (Versuch 1 bis 5).

man die Verteilungsmuster der PCDD/F in Bild 3, so weisen die Muster der Versuche V1 bis V4 die für die Abfallverbrennung typische Verteilung mit einem Maximum der höherchlorierten Dibenzodioxine und der niederchlorierten Dibenzofurane auf. Im Versuch V5 ergibt sich bei den Dioxinen ein umgekehrter Verlauf mit einem Maximum der niedrig chlorierten Dioxine. Möglicherweise ist die Ursache dafür in dem bei V5 insgesamt sehr niedrigen Temperaturniveau ( $\vartheta_{NBK1,2,3,V5} < 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zu sehen.

Bisher ist der Abbau der organischen Spurenstoffe im Zusammenhang mit den PCDD/F-Konzentrationen betrachtet worden. Wie eingangs erwähnt sind als weitere organische Verbindungen insbesondere die Chlorbenzole und die Polychlorierten Biphenyle interessant. Zwischen den PCDD/F und den Chlorbenzolen besteht ein direkter Zusammenhang, der u.a. im Hinblick auf die Ermittlung sogenannter Leitkomponenten genutzt wird und auch, wie das Bild 4 deutlich macht, bei den hier in Rede stehenden Untersuchungen gegeben ist. Hinsichtlich der Polychlorierten Biphenyle sei erwähnt, daß diese für alle Versuche in einem Bereich von ca. 1000 bis 3000 ng/m³ liegen, wobei keine Abhängigkeit von den hier betrachteten Parametervariationen erkennbar ist.

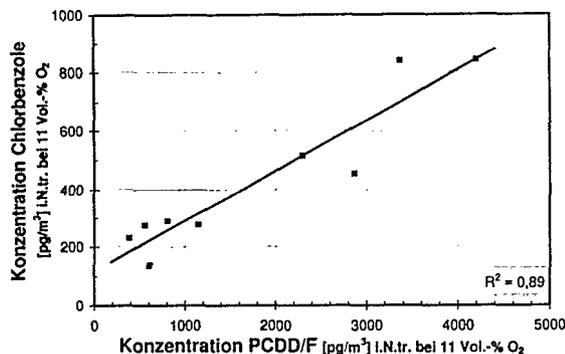


Bild 4. Chlorbenzole in Abhängigkeit von PCDD/F (Versuch 1 bis 5 und zusätzliche, hier nicht weiter erwähnte Einstellungen).

Fällen sind die Nachverbrennungsbedingungen durch Herabsetzung der Temperatur, der Verweilzeit und der Vermischungsleistung (insbesondere gegenüber V3) deutlich ungünstiger als in den v.g. Beispielen. Obwohl die PCDD/F-TE Werte für die Versuche V4 und V5 wiederum unterhalb von 0,1 ng/m³ liegen, zeigt sich bei den PCDD/F-Summenwerten im Vergleich zu den Versuchen V1 bis V3 ein Anstieg um nahezu den Faktor Zehn. Betrachtet

## 5 SYMBOLVERZEICHNIS

### Symbole

<b>AGR</b>	Abgasreinigung
<b>T</b>	Temperatur [K]
<b>V</b>	Versuche <b>V1</b> bis <b>V5</b>
$\delta$	Massenstromverhältnis
$\vartheta$	Temperatur [°C]
$\lambda$	Luftzahl
$\tau$	Verweilzeit
$\psi$	Konzentration (auf Volumen bezogen, alle Schadstoffe auf 11 Vol.-% O <sub>2</sub> i.N.tr. bezogen)

### Indices

<b>B</b>	Brennstoff
<b>G</b>	Brenngas/Abgas
<b>ges</b>	gesamt
<b>i.N.tr.</b>	im Normzustand, trocken
<b>NBK</b>	Nachbrennkammer (Stufe 1, 2, 3)
<b>R</b>	Rost
<b>RG</b>	Reaktionsgas
<b>V</b>	Versuch <b>V1</b> bis <b>V5</b>

## 6 SCHRIFTTUM

- [1] Scholz, R.; Beckmann, M.; Schulenburg, F.: Modellierung und Vergleich verschiedener Feuerungsführungen in Rostsystemen. VDI-Berichte 1313: „Verbrennung und Feuerungen, 18. Deutsch-Niederländischer Flammentag, Delft, 28. und 29.08.1997, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf.
- [2] Kolb, T.; Seifert, W.: Neue Entwicklungen bei der Rückstandsverbrennung. Vortragsveranstaltung CUTEC-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 9. November 1995.
- [3] Lenoir, D.; Fiedler, H.: Bildungswege für chlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane bei der Abfallverbrennung. Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (3) 1992.
- [4] Stieglitz, L.; Vogg, H.: On formation conditions of PCDD/F in fly ash from municipal waste incinerators. Chemosphere 16, S. 1917, 1987.
- [5] Hagenmaier, H.; Brunner, H.; Haag, H.; Kraft, M.: Copper-catalyst dechlorination/hydrogenation of polychlorinated dibenzo-p-dioxines, polychlorinated dibenzo-p-furanes and other chlorinated aromatic compounds. Environ.Sci.Technol. 21, S. 1085, 1987.
- [6] Vehlou, J.; Vogg, H.: Thermische Zerstörung organischer Schadstoffe. Müllverbrennung und Umwelt, Bd. 5, S. 447, 1991.
- [7] Ballschmiter, K.; Braunmiller, I.; Niemczyk, R.; Swerev, M.: Reaction path ways for the formation of polychloro-dibenzodioxines and -dibenzofuranes in combustion processes. Chemosphere 17, S. 995, 1988.
- [8] Hasberg, W.; Römer, R.: Organische Spurenschadstoffe in Brennräumen zur thermischen Entsorgung. Chem.-Ing.-Techn. 60 (1988) 6.
- [9] Birnbaum, L.: Das Verhalten von Chloraromaten bei der Staubabscheidung in Müllverbrennungsanlagen. IUTA-Statusseminar. Februar 1996.
- [10] Scholz, R.; Beckmann, M.: Möglichkeiten der Verbrennungsführung bei Restmüll in Rostfeuerungsanlagen. VDI-Berichte 895: „Prozeßführung und Verfahrenstechnik der Müllverbrennung“, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1991.
- [11] Beckmann, M.: Mathematische Modellierung und Versuche zur Prozeßführung bei der Verbrennung und Vergasung in Rostsystemen zur thermischen Rückstandsbehandlung. CUTEC-Schriftenreihe, 1995.
- [12] Beckmann, M.; Scholz, R.; Wiese, C.; Busch, M.; Pepler, E.: Gasification of Waste Materials in Grate Systems. 4th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers; Espinho-Porto, 01.-04.04.1997.
- [13] Beckmann, M.; Scholz, R.; Wiese, C.; Davidovic, M.: Optimization of Gasification of Waste Materials in Grate Systems. 1997 International Conference on Incineration & Thermal Treatment Technologies, San Francisco-Oakland Bay, California, 12.-16. Mai 1997.

K. Jung, G. Saller, G. Funk, W. Krumm  
Universität Siegen, Institut für Energietechnik, Paul-Bonatz-Str. 9-11,  
D-57068 Siegen

**MATHEMATISCHE MODELLIERUNG DER VERGASUNG ZELLULOSEHALTIGER  
BIOMASSE MIT HILFE EINES ZONENMODELLS**



\*DE011716437\*

**Einleitung**

Neben einer rationellen Nutzung der Energie aus herkömmlichen Primärenergie-trägern wie Kohle, Erdöl oder Gas ist die Substitution fossiler durch regenerative Energieträger eine Möglichkeit, den Erschöpfungszeitraum der Vorräte zu verlän-gern und die Kohlendioxidemissionen zu senken. Ein großes energetisches Po-tential besitzt dabei zellulosehaltige Biomasse, wie z. B. Holz. Sie kann durch ther-mochemische Konversionsverfahren zu gasförmigen Energieträgern wie Synthe-segas oder Schwachgas und zu flüssigen Energieträgern wie z. B. Methanol ver-arbeitet werden. Diese Sekundärenergieträger sind zur Substitution von fossilen Energieträgern in verschiedenen Endenergieverbrauchssektoren geeignet, wie z. B. in der Methanolsynthese, der Wasserstofferzeugung oder zur direkten Ver-stromung.

Einen wesentlichen Prozeßschritt der thermochemischen Konversion stellt der Vergasungsprozeß dar, da die Zusammensetzung des erhaltenen Gases für die weiteren Prozeßschritte von entscheidender Bedeutung ist. Im Gegensatz zur Ver-gasung von Kohle, die bereits seit fast 100 Jahren untersucht wird, besteht bei der Vergasung von Biomasse ein starker Nachholbedarf in Bezug auf das theoretische und experimentelle Detailwissen. In diesem Beitrag wird im Rahmen eines mathematischen Modells ein Ansatz vorgestellt, in dem der Gleichstrom-Festbett-vergaser, der bisher meist als „blackbox“ betrachtet wurde, weiter aufgeschlüsselt wird.

(08, 15R)

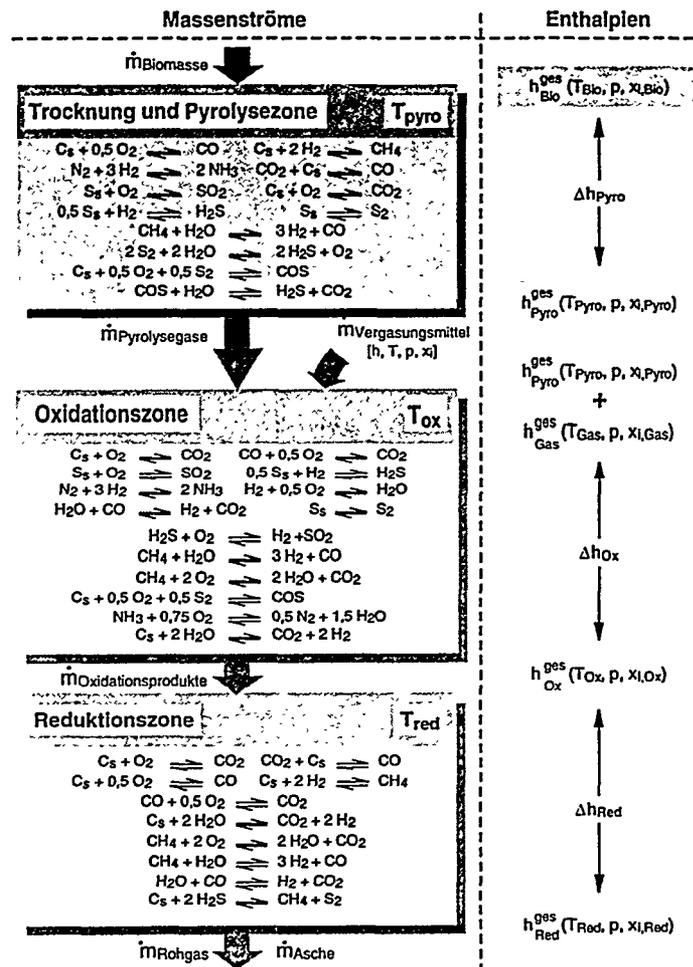
### **Zielsetzung**

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Gaszusammensetzung bei der Gleichstrom-Festbettvergasung als Funktion der Vergasungsparameter Druck, Temperatur, Art des Vergasungsmittels sowie der Zusammensetzung der Biomasse und dem Massenverhältnis des Vergasungsmittels zur Biomasse. Durch die Analyse dieser Abhängigkeiten soll die Möglichkeit gegeben werden, auf eine Modifikation der Anlagenkonfiguration oder auch z. B. auf einen Störfall mit einer Neukalkulation der Gaszusammensetzung zu reagieren und die Betriebsparameter entsprechend anzupassen. Weiterhin kann auf der Grundlage der ermittelten Gaszusammensetzung eine Beurteilung der Weiterverwendung des erzeugten Schwach- bzw. Synthesegases erfolgen, was bei unveränderlichen technischen Gegebenheiten (wie z. B. bei vorgegebenem Reaktordruck) oder bei festgelegten physikalisch-chemischen Randbedingungen (wie z. B. bei Vorgabe des Vergasungsmittels oder einer bestimmten Biomassezusammensetzung) zur Anwendung kommen kann.

### **Vorgehensweise**

Die meisten Biomassevergasungsanlagen befinden sich noch im Versuchsstadium; deshalb kann im Regelfall nicht auf genügend zuverlässige empirische Daten zurückgegriffen werden. Aus diesem Grund werden hier nur die physikalisch-chemischen Größen und Vorgänge im Vergaser betrachtet, um die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang bestimmen zu können.

Der Gleichstrom-Festbettvergaser wird hierzu in vier Zonen aufgeteilt: Trocknung, Pyrolyse, Oxidation und Reduktion. In der Trocknungszone wird die in der Biomasse enthaltene Feuchte verdampft, wobei vorausgesetzt wird, daß es sich bei der Gutsfeuchte des Holzes um reines Wasser handelt. Die Entgasung der Biomasse sowie die weiteren heterogenen Gas-/Feststoff- und homogenen Gasreaktionen im Vergaser werden durch die theoretischen Reaktionsmöglichkeiten der Pyrolyse-, Oxidations- und Reduktionszone beschrieben. Auf der Basis des chemischen Gleichgewichts kann hieraus die Gaszusammensetzung am Reaktorausgang ermittelt werden. Die Berechnung der Energiebilanz erfolgt auf der Basis der verschiedenen Reaktions- und Bildungsenthalpien der Komponenten. Zur Verdeutlichung der Vorgänge im Vergaser sind in Bild 1 die Zonen mit den zugehörigen Massen- und Energieströmen sowie den berücksichtigten Reaktionsgleichungen dargestellt.



**Bild 1:** Enthalpien und Massenströme sowie Reaktionen in den verschiedenen Zonen eines Festbettvergaser

Für die mathematische Beschreibung der Biomassevergasung werden einige Annahmen zugrundegelegt. Die strömungsdynamischen Vorgänge im Festbett und die Reaktorgeometrie werden nicht miteinbezogen; es werden z. B. Wandverluste durch Haftung von Stoffmolekülen an der Reaktorwand nicht berücksichtigt. Die Teerbildung während der Pyrolyse wird quantitativ durch die Entstehung einer

Teerkomponente beschrieben, die im weiteren Vergasungsverlauf als inert angesehen wird und schließlich als Schadstoff im Kondensat anfällt. Ein evt. durch eine Begrenzung der Verweildauer im Reaktor resultierendes Ungleichgewicht wird nicht betrachtet, es wird davon ausgegangen, daß alle Reaktionen bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts ablaufen können. Ebenso werden die Reaktionskinetiken nicht berücksichtigt, so daß die Geschwindigkeit bzw. auch die Reihenfolge des Reaktionsablaufs für die Berechnung keine Rolle spielen. Diese vereinfachenden Annahmen sind zulässig, da es sich bei dem betrachteten Reaktor um einen Gleichstrom-Festbettreaktor handelt, der sowohl eine äußerst lange Verweildauer der Biomasse im Reaktor sowie eine geringe Teerbildung aufweist /Reed et al. 1981/.

Spurengase wie z. B. Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxisulfid oder auch Schwefeldioxid sowie höhersiedende Kohlenwasserstoffe wie z. B. Teere werden nicht detailliert betrachtet, da sie bei Erreichen des chemischen Gleichgewichts nicht als Produkte vorkommen bzw. die berechnete Menge nicht der tatsächlich im Reaktor auftretenden Größenordnung entspricht.

Da die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung einen erheblichen Rechenaufwand darstellt, werden die Gleichungen in einen dafür konzipierten mathematischen Algorithmus eingebunden. Somit kann der Einfluß einer Variation der Inputgrößen oder der Prozeßparameter auf die Outputgrößen durch ein rechnergestütztes Modell ermittelt werden, Bild 2.

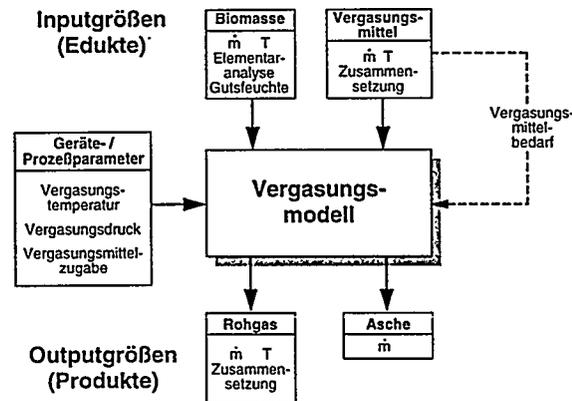


Bild 2: Input- und Outputgrößen sowie Prozeßparameter für das Prozeßmodell eines Biomassevergasers

Nach Eingabe des Brennstoffmassenstroms, der Brennstoffzusammensetzung, der Vergasungsparameter Druck und Temperatur sowie dem Volumenstrom des Vergasungsmittels wird mit Hilfe der Relaxationsmethode die jeweilige Gleichgewichtszusammensetzung des Produktes am Zonenausgang durch das Modell berechnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Validierung des Modells erfolgt auf der Basis von Meßdaten. Die aus der Simulationsrechnung für die Gleichgewichtszusammensetzung des Rohgases hervorgehenden Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit verschiedenen Meßwerten aus der Praxis /Beenackers et al. 1984; Reed et al. 1981/, Tabelle 1.

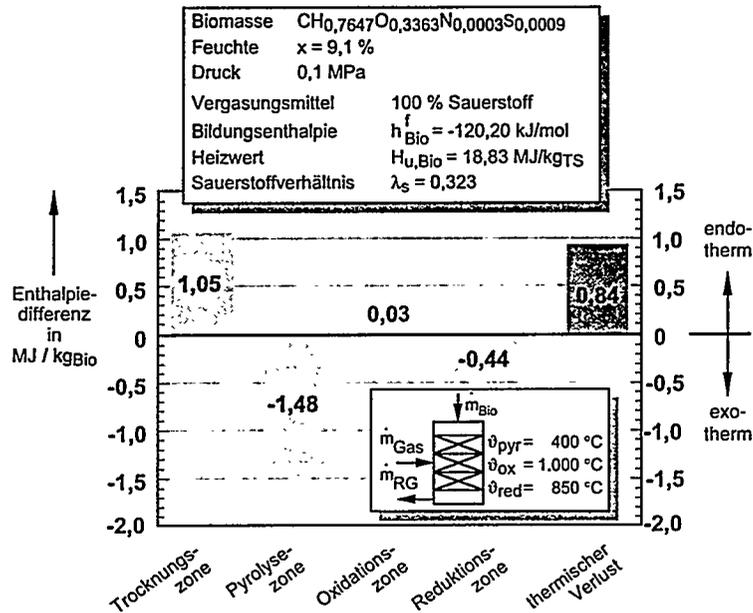
Tabelle 1: Validierung des Modells anhand von Meßwerten

Vergasungsmittel 100 % Sauerstoff; $\lambda_s = 0,43$		Meßwerte nach /Beenackers et al. 1984/	eigene Werte	Meßwerte nach /Reed et al. 1981/	eigene Werte (Feuchte Rohgas $x = 10,4 \text{ vol.-%}$ )
Komponente	Einheit	(Rohgas, feucht)		(Rohgas, trocken)	
CO	vol.-%	43,3	38,3	48	49,3
CO <sub>2</sub>	vol.-%	12,7	13,8	15	12,9
H <sub>2</sub>	vol.-%	26,7	33,3	32	37,1
N <sub>2</sub>	vol.-%	2,4	0,05	3	$1,29 \cdot 10^{-3}$
CH <sub>4</sub>	vol.-%	2,4	0,007	2	$1,27 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> O	vol.-%	10,5	14,1	k. A.	-
H <sub>2</sub> S*	vol.-ppm	k. A.	$3,4 \cdot 10^{-3}$	k. A.	-
SO <sub>2</sub> *	vol.-ppm	k. A.	176,0	k. A.	132,6
NH <sub>3</sub>	vol.-ppm	k. A.	$2,0 \cdot 10^{-7}$	k. A.	-
S <sub>2</sub>	vol.-ppm	k. A.	$3,1 \cdot 10^{-3}$	k. A.	-
COS*	vol.-ppm	k. A.	0,2	k. A.	-

\* Lediglich /Hasler et al. 1994/ macht Angaben zum Anteil an Spurengasen im Rohgas von Gleichstrom-Festbettvergasern mit Sauerstoff als Vergasungsmittel: H<sub>2</sub>S: 6,2 ppm, SO<sub>2</sub>: 130 ppm sowie COS: 20 ppm.

Der aus Tabelle 1 ersichtliche zu niedrig berechnete Methangehalt ergibt sich daraus, daß das während der Pyrolyse gebildete Methan im Reaktor nicht bis zum Erreichen des Gleichgewichts mit Wasser zu Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff umgesetzt wird. Aus diesem Grund weist das Rohgas der Modellrechnung auch höhere Wasser und Wasserstoffgehalte auf als die Meßkampagnen. Der höhere Stickstoffgehalt bei /Beenackers 1984/ und /Reed 1981/ kann auf die unterschiedliche Elementarzusammensetzung der eingegebenen Biomasse oder auch des Vergasungsmittels zurückgeführt werden.

Die für die Modellzonen berechneten Enthalpiedifferenzen ergeben sich aus der Summe der fühlbaren Wärmen der Einzelgase und der Reaktionsenthalpien, Bild 3. Negative Werte bezeichnen hierbei die bei Ablauf der (exothermen) Reaktionen freigesetzte Wärme, und positive Enthalpiedifferenzen kennzeichnen die Wärme, die zum Ablauf der (endothermen) Reaktionen benötigt wird.



**Bild 3:** Enthalpiedifferenzen am Ausgang der einzelnen Vergaserzonen und thermischer Gesamtverlust bei der Biomassevergasung mit Sauerstoff

Die hohe Energieaufwendung in der Trocknungszone ist auf den Energiebedarf, der zur Verdampfung des in der Biomasse enthaltenen Wassers nötig ist, zurückzuführen. Durch die geringe Bildungsenthalpie der Biomasse und den hohen Sauerstoffgehalt wird in der Pyrolysezone Energie frei. Die Energiebilanz in der Oxidationszone ist nahezu ausgeglichen, da die in den Oxidationsreaktionen freiwerdende Energie zur Erwärmung des Vergasungsmittels und der Pyrolyseprodukte auf Reaktionstemperatur benötigt werden. Aufgrund der sinkenden Temperatur im

Verlauf der Reduktionszone wird dort ebenfalls Energie frei. Die Summe der Enthalpiedifferenzen der vier Zonen decken den angenommenen thermischen Verlust. In Bild 4 ist die Abhängigkeit verschiedener Kenngrößen von der Vergasungstemperatur dargestellt. So wird deutlich, daß bei 720°C das Rohgas den höchsten Heizwert besitzt, da der Kohlenstoffumsatz größtenteils abgeschlossen ist. Aus diesem Grund nimmt auch der Gasvolumenstrom ab dieser Temperatur nicht mehr nennenswert zu. Das steigende Sauerstoffverhältnis, das zum Erreichen der höheren Vergasungstemperaturen benötigt wird, bewirkt eine Senkung des Heizwertes des Gases, da bereits im Reaktor ein Teil der brennbaren Substanzen oxidiert wird.

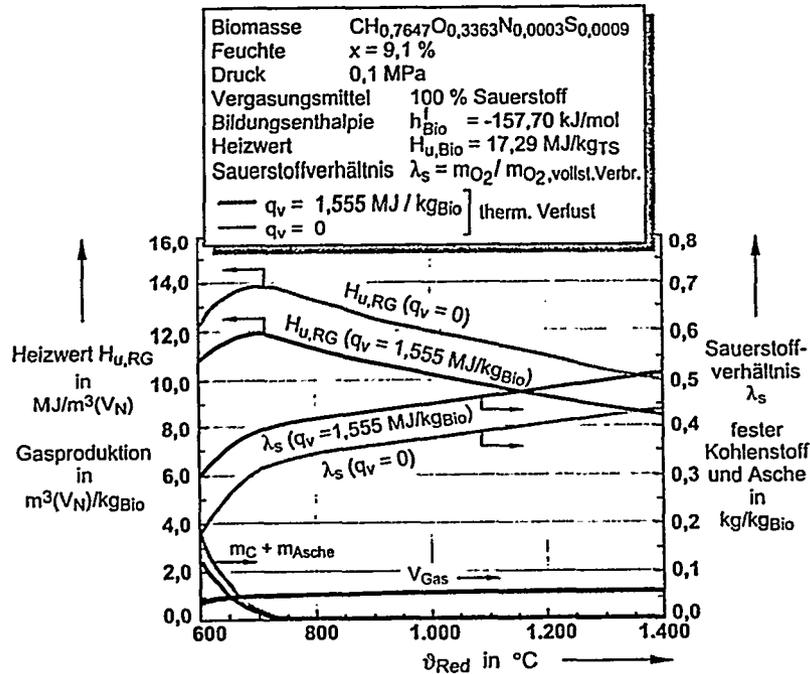


Bild 4: Abhängigkeit von Rohgasvolumenstrom, -heizwert, dem erforderlichen Sauerstoffverhältnis sowie dem Kohlenstoffumsatz von der Vergasungstemperatur (Parameter: Wärmeverlust  $q_v$ )

## Zusammenfassung und Ausblick

Das erstellte Modell ist geeignet zur Berechnung der Gaszusammensetzung nach der Gleichstrom-Festbettvergasung. Weiterhin können mit Hilfe des Modells der Anteil an Restkohlenstoff, der Rohgasvolumenstrom, die zur Vergasung benötigte Masse an Vergasungsmittel sowie der resultierende Heizwert des Rohgases bestimmt werden. Das Modell kann somit entweder zur Anpassung der Betriebsparameter bei einer gewünschten Gaszusammensetzung genutzt werden oder bei vorgegebenen Vergasungsparametern zur Bestimmung der Gaszusammensetzung. Somit kann die Simulationsrechnung ein Entscheidungskriterium bieten zur Weiterverarbeitung bzw. zum späteren Einsatzgebiet des Gases bei gegebenen Anlagendaten und/oder Biomassezusammensetzung. Die entstehenden Teere werden quantitativ anhand eines Modellteeres in Abhängigkeit der eingesetzten Biomasse bestimmt.

Ziel der Modellweiterentwicklung ist die Erhöhung der Genauigkeit der Simulationsrechnung durch z. B. Korrelation mit empirischen Daten, wobei speziell die Methanbildung berücksichtigt werden soll. Effekte wie das Ungleichgewicht der chemischen Reaktionen oder auch die Bildung höhersiedender Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Betriebsparameter sollen durch die Einführung von Korrekturfunktionen erfaßt und somit genauer bestimmt werden.

## Literatur

- /Beenackers et al. 1984/ Beenackers, A.; Van Swaaij, W;  
Methanol from Wood I, Int. J. Solar Energy, Vol. 2,  
pp. 349 - 367, Harwood Academic Publishers, 1984
- /Reed et al. 1981/ Reed, T.; Graboski, M.; Markson, M.;  
Synthesis gas from Biomass: Proceedings at the 13th  
Biomass Thermochemical Conversion Contractors  
Meeting, p.175 - 197; 298 - 329 Richland, 1961
- /Hasler et al. 1984/ Hasler, P.; Nussbaumer, T.; Bühler, R.;  
Vergasung von Biomasse für die Methanol-Synthese  
Bundesamt für Energiewirtschaft, April 1994

G. Saller, W. Krumm  
Universität Siegen, Institut für Energietechnik, Paul-Bonatz-Str. 9-11,  
D-57068 Siegen

## SIMULATION DES EINFLUSSES DER TEERBILDUNG BEI DER VERGASUNG VON HOLZ AUF DIE KOSTEN DES GEREINIGTEN PRODUKTGASES



\*DE011716446\*

### 1. Einleitung

Bei der Vergasung von Biomasse entsteht bei allen bekannten Vergasungsverfahren und Vergasungsmitteln ein Rohgas, welches kondensierbare höhere Kohlenwasserstoffe, üblicherweise als Teer bezeichnet, enthält. Der Teergehalt des Rohgases weicht bei den verschiedenen Vergasungsverfahren stark voneinander ab. Generell gilt, daß der Gleichstrom-Festbettreaktor die geringste Teerbildung aufweist und der Gegenstrom-Festbettreaktor die höchste Teerbildung, Tabelle 1. Wirbelschichtreaktor und bzw. Reaktoren mit anderen Strömungsführungen liegen zwischen diesen beiden Reaktortypen. Die Mechanismen der Teerbildung bei der Vergasung von Biomasse sind noch nicht geklärt [1]. Versuche deuten darauf hin, daß Lignin an der Teerbildung entscheidend beteiligt ist [2]. Bei der Vergasung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen scheint Kalzium einen positiven Einfluß auf das katalytische Cracken von Teer [3] zu zeigen. Holz hat im Vergleich zu Kohle einen niedrigen Kalziumgehalt, dies führt dazu, der Teergehalt im Rohgas bei der Vergasung von Holz wesentlich höher ist als bei der Vergasung von Kohle bzw. bei der Mitvergasung von Holz mit Kohle. Die Ergebnisse zeigen, daß mit steigender Vergasungstemperatur der Teergehalt des Rohgases abnimmt.

Tabelle 1: Teergehalt des Rohgases verschiedener Vergasertypen

Teergehalt im Rohgas		
Quelle	[4]	[5]
Reaktortyp	$\text{g/m}^3(\text{V}_N)$	$\text{g/m}^3(\text{V}_N)$
Gleichstrom-Festbett	0,05 - 1,0	0,05 - 6,0
Gegenstrom-Festbett	5,0 - 10,0	10,0 - 100,0
Wirbelschicht	k. A.	2,0 - 20,0
zirkulierende Wirbelschicht	k. A.	1,0 - 30,0

Die thermische Zersetzung von Teer erfolgt ab Temperaturen von 1.100 °C bis 1.300 °C [6]. Eine Maßnahme im Vergasungsreaktor zur Verminderung des Teergehalts im Rohgas ist die Wahl einer hohen Vergasungstemperatur. Der sogenannte Juch-Vergaser arbeitet in der Oxidationszone mit Temperaturen über 1.500 °C und eignet sich auch zur Vergasung von kontaminiertem Holz [7]. In einer Demonstrationsanlage konnte der Teergehalt im Rohgas auf 0,085 g/m<sup>3</sup>(V<sub>N</sub>) bei trockenem Brennstoff (Brennstofffeuchtigkeit 6 %) gesenkt werden. Neuere Forschungsvorhaben beschäftigen sich mit dem katalytischen Cracken des Teers an Holzkohle innerhalb des Vergasungsreaktors [8, 9].

Trotz dieser Maßnahmen und selbst beim Einsatz von Sauerstoff als Vergasungsmittel ist mit einer Teerbildung bei der Holzvergasung zu rechnen [10]. Für eine weitere Verwendung des Rohgases beispielsweise als Synthesegas für eine Methanolsynthese ist deshalb eine Entfernung des Teers aus dem Rohgas erforderlich. Das einfachste Verfahren zur Teerabscheidung ist die Kühlung des Rohgases, damit die höheren Kohlenwasserstoffe kondensieren und flüssig aus dem Rohgas entfernt werden können. Bei einer indirekten Kühlung über einen Wärmeübertrager besteht die Gefahr, daß sich Kohlenwasserstoffe auf den Übertragerflächen ablagern. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren, das eine Wärmerückgewinnung ermöglicht, nicht weiter betrachtet. Damit kann das Rohgas nur in einer Quench gekühlt werden. Der kondensierte Teer wird mit dem Waschwasser abgeführt und in einem Aktivkohlefilter aus dem Waschwasser entfernt. Andere Verfahren zur Abwasseraufbereitung werden nicht betrachtet.

Mit Hilfe von Prozeßmodellen wird untersucht, welchen Einfluß das Vergasungsverfahren und die damit verbundene Teerbildung mit entsprechenden Reinigungsverfahren auf die Produktionskosten des gereinigten Produktgases besitzt. Hierfür werden die Prozesse der Vergasung, Gasreinigung und adsorptiven Abwasseraufbereitung hinsichtlich verfahrenstechnischer Zusammenhänge und Kosten mathematisch modelliert. Durch Simulation des Gesamtprozesses werden quantitativ die Kosten des Produktgases in Abhängigkeit von Prozeßparametern wie Vergasungsverfahren und Teerbildung ermittelt.

(20.1.82)

## 2. Prozeßkonfiguration und Grundlagen der Modellbildung

Das verfahrenstechnische Fließbild zur Erzeugung eines teerfreien Gases aus Holz ist in Bild 1 dargestellt. Vor der Vergasung werden die angelieferten Holzhackschnitzel in einem Trommeltrockner auf eine Feuchte von  $u = 10$  % getrocknet. Als Brenngas für den Trockner wird ein Teil des erzeugten Rohgases verwendet. Im Hinblick auf eine spätere Nutzung des erzeugten Rohgases zur Methanolsynthese ist eine Vergasung der Holzhackschnitzel mit Sauerstoff erforderlich, damit der Inertgasanteil im Synthesegas möglichst gering ist. In der Quench wird das Rohgas auf ca. 50 °C gekühlt, damit der Teer kondensiert und mit dem Waschwasser in den

Aktivkohlefilter transportiert werden kann. Der Teer wird in einem Reaktivierungs-  
 ofen von der Aktivkohle entfernt und zusammen mit dem Abgas zum Brenner des  
 Trockners geführt und dort verbrannt. Bei der Reaktivierung wird angenommen, daß  
 die Aktivkohle vollständig reaktiviert werden kann und dabei ca. 5 % mit verbrennen.  
 Die Entschwefelung des Rohgases erfolgt in einem Aktivkohlefilter. Zur  
 Sauerstoffproduktion wird eine adsorptive Lufterlegungsanlage eingesetzt.

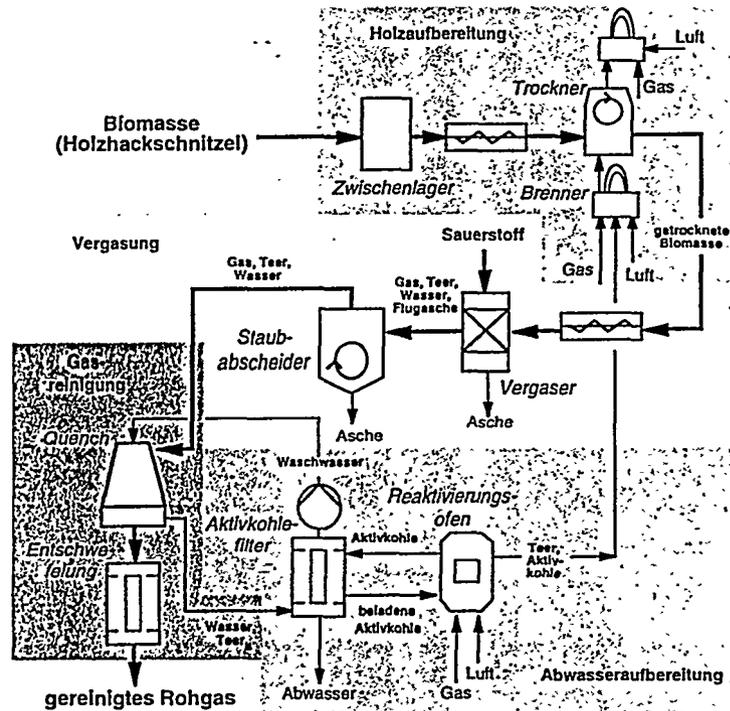


Bild 1: Fließbild des angenommenen Prozesses zur Erzeugung eines teerfreien Synthesegases aus Holz

Das Modell eines Aggregats ist aufgeteilt in ein verfahrenstechnisches Modell und ein Kostenmodell [11]. Das verfahrenstechnische Modell basiert auf den Gleichgewichtsbeziehungen in chemischen Reaktionen sowie auf den Massen- und Energiebilanzen. Reaktionskinetiken und Speichereffekte bezüglich der Massen- und Energiebilanz werden nicht berücksichtigt. Das verfahrenstechnische Modell des Vergasungsreaktors beschreibt die Massen- und Energiebilanz in Abhängigkeit der Vergasungstemperatur und des Vergasungsdrucks [12]. In Bild 2 sind die angenommenen Reaktionen im Vergasungsreaktor dargestellt. Als Modells substanz für

Teer wird im Modell Phenol C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O angenommen. Vor den Berechnungen muß im Modell die Teerbildungsrate vorgegeben werden. Aus der Energiebilanz wird der zum Erreichen der vorgegebenen Vergasungstemperatur benötigte Sauerstoff berechnet.

Zur Berechnung der Produktionskosten werden in jedem Prozeßmodell aus dem Investment, der Nutzungsdauer und dem kalkulatorischen Zins die Kapitalkosten berechnet. Die variablen Kosten ergeben sich aus dem Bedarf an Energie oder Einsatzstoffen und werden zu Fixkosten addiert. In der Prozeßkette kann der Anteil eines jeden Prozesses an den Gesamtkosten ausgewiesen werden.

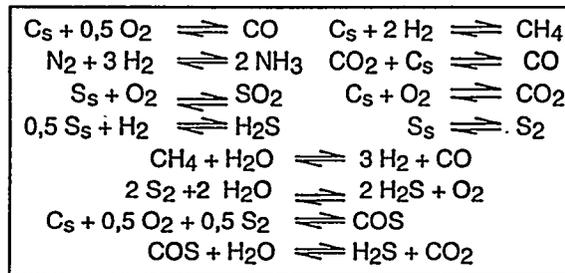


Bild 2: Betrachtete chemische Modellreaktionen zur Berechnung der Rohgaszusammensetzung

### 3. Ergebnisse

Die Auslegungsdaten der Anlage sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Simulation zeigt, daß für die Vergasung von 2,0 t<sub>TS</sub>/h Holz in einem Gleichstromvergaser die Sauerstoffproduktionsanlage auf eine Kapazität von 20 t/d ausgelegt sein muß. Der Teergehalt des Rohgases soll im Auslegungspunkt für die Gleichstromvergasung 1,0 g/m<sup>3</sup>(V<sub>N</sub>), bei der Gegenstromvergasung 10,0 g/m<sup>3</sup>(V<sub>N</sub>) betragen.

Tabelle 1: Auslegungspunkt der Vergasungsanlage

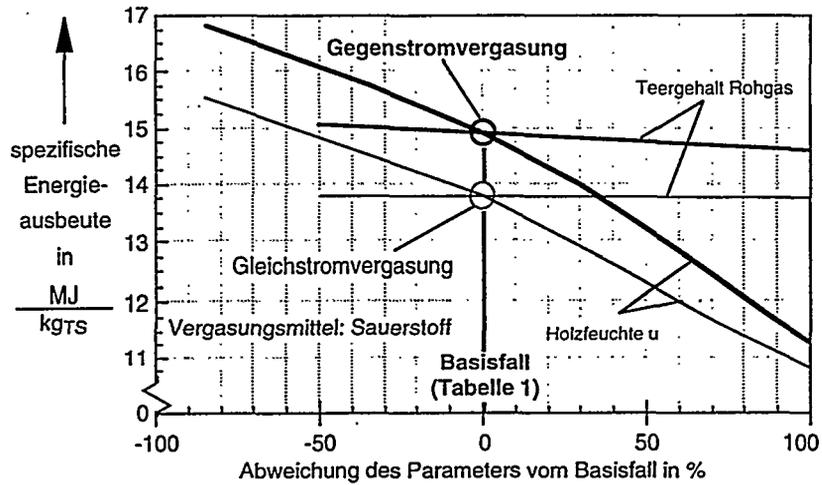
Feuchte der Holzhackschnitzel	%	60,0
Vergaserleistung	t <sub>TS</sub> /h	2,0
Holzfeuchte vor Vergaser	%	10,0
Vergasungstemperatur	°C	800,0
thermische Verluste (bezogen auf Heizwert der Biomasse)	%	4,0
Teergehalt Rohgas	g/m <sup>3</sup> (V <sub>N</sub> )	
Gleichstromvergasung		1,0
Gegenstromvergasung		10,0
Temperatur gereinigtes Gas	°C	50,0

Das angenommene Investment für diese Anlage mit den finanzmathematischen Rahmenbedingungen zur Berechnung der Kosten für das produzierte Gas sind in Tabelle 2 dargestellt. Bei dem Vergleich von Gegen- und Gleichstromvergasung werden die Investitionskosten für Gebäude, Lagerung und Inbetriebnahme nicht berücksichtigt. Für die weiteren Rechnungen wird angenommen, daß für die angelieferte Biomasse ein Festpreis für die "Trockensubstanz" von  $96,0 \text{ DM/t}_{\text{TS}}$  vergütet wird. Für angelieferte Biomasse mit einer Feuchte von  $u = 60 \%$  wird für die Tonne Biomasse somit  $60,0 \text{ DM/t}_{\text{Bio}}$  bezahlt.

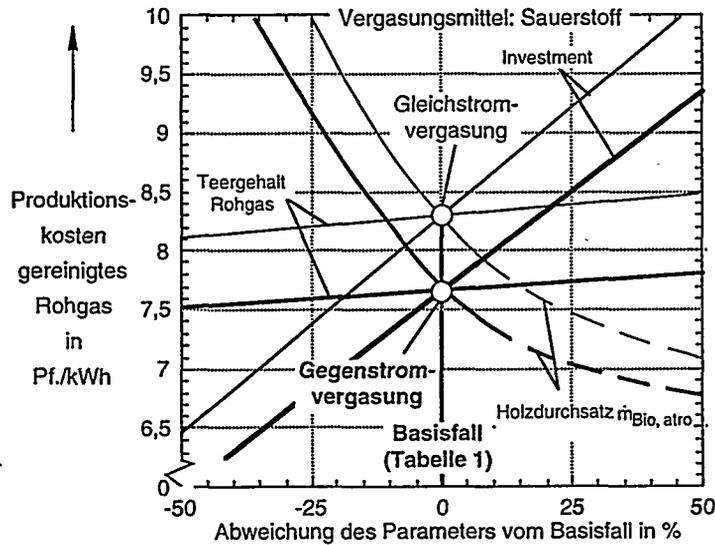
**Tabelle 2:** Angenommene Investmentkosten und finanzmathematische Rahmenbedingungen

		Investment Mio. DM
Aufbereitung, Trocknung		1,4
Vergasung, Gasreinigung, Gebäude etc.		7,7
Abwasseraufbereitung		1,4
Sauerstoffproduktion		2,0
<b>Summe</b>		<b>12,5</b>
finanzmathematische Rahmenbedingungen		
kalkulatorischer Zins	%	10,0
Nutzungsdauer	a	10,0
Restwert	DM	0,0
Instandhaltung	%/a	3,0
Personalkosten	DM/a	700.000,--
Kosten für Biomasse	$\text{DM/t}_{\text{TS}}$	96,--
Stromkosten	$\text{DM/kWh}$	0,12

In Bild 3 sind die spez. Energieausbeuten für die Gleichstrom- und Gegenstromvergasung in Abhängigkeit der Teerbildungsrate und der Feuchte der angelieferten Biomasse gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Gegenstromvergasung durch die "interne" Wärmerückgewinnung eine höhere Energieausbeute besitzt. Damit ist zu erwarten, daß die Produktionskosten bezogen auf den Energieinhalt des Rohgases bei der Gleichstromvergasung höher sind als bei der Gegenstromvergasung. In Bild 4 sind die spez. Produktionskosten des Rohgases für die Gleich- und Gegenstromvergasung dargestellt. Hier zeigt sich, daß die Produktionskosten für das Rohgas bei der Gleichstromvergasung geringfügig um ca.  $0,06 \text{ DM/kWh}$  höher sind als bei der Gegenstromvergasung. Im Teillastbetrieb steigen die Produktionskosten bei beiden Vergasungsverfahren überproportional an. Der Teergehalt des Rohgases nach dem Vergaser besitzt einen relativ kleinen Einfluß auf die Produktionskosten.



**Bild 3:** Vergleich der spez. Energieausbeute für die Gleich- und Gegenstromvergasung in Abhängigkeit des Teergehalts im Rohgas nach dem Vergaser und der Feuchte der angelieferten Biomasse



**Bild 4:** Vergleich der spez. Produktionskosten für die Gleich- und Gegenstromvergasung in Abhängigkeit des Teergehalts im Rohgas nach dem Vergaser, den Investitionskosten und dem Holzdurchsatz

#### 4. Technisch-wirtschaftliche Bewertung

Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Holzvergasungstechnik haben zum Ziel, den Teergehalt des Rohgases zu senken. Trotz dieser Maßnahmen ist jedoch nicht absehbar, daß das entstehende Rohgas aus der Holzvergasung teerfrei sein wird. Für den Einsatz des produzierten Rohgases als Synthesegas für die Methanolsynthese wird eine Reinigung erforderlich bleiben. Es stellt sich die Frage, welchen Einfluß der Teergehalt des Rohgases auf die Kosten der Gaserzeugung besitzt.

Mit Hilfe der Prozeßkettenanalyse und der mathematischen Modellbildung werden die Kosten der Gaserzeugung für die Gleich- und Gegenstromvergasung mit reinem Sauerstoff bei einem Durchsatz an Holz von 2,0 t<sub>TG</sub>/h bestimmt. Die Gasreinigung erfolgt in einer Quench. Bei den Berechnungen wurde angenommen, daß die Investitionskosten zur Aufbereitung des Waschwassers für beide Vergasungsverfahren gleich sind. Die geringeren Produktionskosten bei der Gegenstromvergasung von 0,06 DM/kWh bedeuten, daß die Investitionskosten insgesamt um ca. 20 % bzw. um 2,5 Mio. DM gegenüber der Gleichstromvergasung höher liegen dürfen, damit der Kostenvorteil auf Grund des höheren Vergasungswirkungsgrads nicht aufgebraucht ist. Die Investitionskosten für die Abwasseraufbereitung dürfen demnach bei der Gegenstromvergasung ca. 3,9 Mio. DM anstelle der angenommenen 1,4 Mio. DM betragen.

Die Investitionskosten für die Abwasseraufbereitung betragen im angenommenen Fall ca. 12 % des Gesamtinvestments. Bei Vergasungsverfahren, die ein teerfreies Rohgas liefern, würden sich durch den Wegfall der Abwasseraufbereitung die Produktionskosten für das Rohgas um ca. 5 % vermindern.

Bei der angenommenen Prozeßkonfiguration besitzt der Teergehalt im Rohgas einen linearen Einfluß auf die Produktionskosten des gereinigten Rohgases. Unter der Voraussetzung, daß bei gleichem Investment für die Abwasseraufbereitung der Teergehalt im Rohgas direkt nach dem Vergaser um ca. 50 % gesenkt werden kann, werden die Kosten für das Produktgas um ca. 3 % geringer. Die Maßnahmen dürfen jedoch nur Mehrkosten im Gesamtinvestment von 5 % (ca. 0,65 Mio. DM) verursachen, damit bei gleichem Investment für die Abwasseraufbereitung die Produktionskosten sinken. Unter Berücksichtigung einer Verminderung der Investitionskosten für die Abwasseraufbereitung von ca. 30 % sinkt das Gesamtinvestment um ca. 4 %. Maßnahmen zur Reduzierung des Teergehalts im Rohgas direkt nach dem Vergaser dürfen dann insgesamt Mehrkosten für die Vergasung von ca. 1,0 Mio. DM nicht überschreiten, um eine Senkung der Produktionskosten zu bewirken.

## 5. Zusammenfassung

Für die Vergasung von Holz mit Sauerstoff wird mit Hilfe der mathematischen Modellbildung der Einfluß des Teergehalts im Rohgas auf die Produktionskosten des Synthesegases untersucht. Es zeigt sich, der Teergehalt im Rohgas nur von untergeordneter Bedeutung für die Produktionskosten ist. Die relativ geringen Kosten der Abwasseraufbereitung engen den Kostenrahmen für Maßnahmen zur Verminderung des Teergehalts im Rohgas nach dem Vergaser entscheidend ein. Eine wesentliche Senkung der Produktionskosten von Synthesegas bei der Vergasung von Holz mit Sauerstoff ist von einer generellen Senkung der Investitionskosten zu erwarten. Beim Betrieb ist darauf zu achten, daß der Anlage kontinuierlichen im Auslegungspunkt der Anlage betrieben wird, da im Teillastbereich die Produktionskosten überproportional ansteigen.

## Literatur

- [1] Bettagli, N.; Desideri, U.; Fiaschi, D.; Journal of Energy Resources Technology, 117, Nr. 4, S. 329-336, (1995).
- [2] Castillio, S.; Bennini, S.; Gas, G.; Traverse, J. P.; in: Ferrero, G. M. et al.: Pyrolysis and Gasification, S. 640-645, Elsevier Applied Science, London (1989).
- [3] Kurkela, E.; Stahlberg, P.; Fuel Processing Technology, 31, S. 1-21, (1992).
- [4] Willocx, J.; Buekens, A.; in: Ferrero, G. M. et al.: Pyrolysis and Gasification, S. 492-495, Elsevier Applied Science, London (1989).
- [5] Hasler, P.; Nussbaumer, T.; Bühler, R.; Schlussbericht im Sektor Technik im Projekt BIOMETH, Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern, (1994).
- [6] Hodek, W.; Erdöl-Erdgas-Kohle, 108, Nr. 5, S. 237-241, (1992).
- [7] HTV Energietechnik AG, Olten (1995).
- [8] Siempelkamp Energie- und Anlagentechnik, Dresden (1997).
- [9] Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e. V. (IUTA), Duisburg (1997).
- [10] Wan, E. I.; Fraser, M. D.; Energy from Biomass and Wastes, XIII, S. 791-827 (1989).
- [11] Saller, G.; Krumm, W.; DGMK-Tagungsbericht Nr. 9603, S. 417 - 424, (1996).
- [12] Jung, K.; Saller, G.; Funk, G.; Krumm, W.; DGMK-Fachbereichstagung, Velen, 20. bis 22. April 1998.

## Abkürzungen

Bio Biomasse (feucht)  
C<sub>s</sub> fester Kohlenstoff  
TS Trockensubstanz (wasserfrei)  
u Holzfeuchte



S. Hamel, W. Krumm  
Universität GH Siegen, Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik,  
Paul-Bonatz-Str. 9-11, D-57068 Siegen

## DIE KINETIK DER VERGASUNG UND VERBRENNUNG UNTERSCHIEDLICHER ABFÄLLE, BIOMASSEN UND KOHLEN IN DER BLASENBILDENDEN WIRBELSCHICHT

### Kurzfassung

Das Verbrennungs- und Vergasungsverhalten von Rheinischer Braunkohle, Hausmüll, Restkunststoff, Holz und Klärschlamm wurde in einer blasenbildenden, atmosphärischen Laborwirbelschicht untersucht. Die Einsatzstoffe wurden in der mit Stickstoff fluidisierten Wirbelschicht pyrolysiert. Der verbleibende Restkoks wurde anschließend unter Variation der Betriebsparameter mit Sauerstoff verbrannt oder mit Kohlendioxid vergast. Die unterschiedlichen Einsatzstoffe wurden durch globale Verbrennungsraten charakterisiert. Für die Restkoksverbrennung wurden kinetische Parameter ermittelt.

### 1 Einleitung

Die Wirbelschichttechnologie stellt eine effiziente Methode zur Verbrennung und Vergasung von Biomassen, Abfällen, minderwertigen Brennstoffen und Kohlen dar. Die Planung neuer Anlagen wird zunehmend durch die Verwendung mathematischer Modelle unterstützt, welche die verschiedenen im Reaktor ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge berücksichtigen. Um die Verbrennungs- und Vergasungsphänomene sowie den Brennstoffumsatz im Wirbelschichtreaktor modellieren zu können, sind Informationen über das Pyrolyseverhalten, die Kenntnis kinetischer Parameter ebenso wie die Wahl geeigneter Reaktionsmodelle für den jeweiligen Brennstoff von besonderer Bedeutung. Die Reaktionsmodelle berücksichtigen verschiedene Vorgänge, wie Wärme- und Stoffübergang zwischen Wirbelschicht und

Brennstoffpartikel, Transport des Sauerstoffs oder Vergasungsmittels an die Reaktionsoberfläche und chemische Reaktion. Die Anwendbarkeit solcher Reaktionsmodelle ist abhängig von den Reaktionsbedingungen im Reaktor, wie z.B. Strömungsmechanik und Temperatur. Über Brennstoffeigenschaften wie Partikeldurchmesser, Flüchtig- und Wassergehalt sowie die Brennstoffstruktur müssen ebenfalls Informationen vorliegen. Während die Verbrennung von Kohlen im wesentlichen durch den Umsatz des entgasten Kokes bestimmt wird, kommt dem Entgasungsprozeß bei den meisten Biomassen und Reststoffen eine größere Bedeutung zu.

In dieser Arbeit werden Braunkohle, Holzabfälle, Restkunststoff, Hausmüll und Klärschlamm anhand ihres Verbrennungs- und Vergasungsverhalten in der blasenbildenden Wirbelschicht charakterisiert. Mit Hilfe von globalen Verbrennungsraten wird die Brennstoffumsetzung in der Wirbelschicht beschrieben. Insbesondere wird die Umsetzung des aus der Pyrolyse verbliebenen Restkokes bei der Verbrennung und der Kohlendioxidvergasung untersucht. Die Verbrennung des Restkokes wird mit bekannten Koksabbrandmodellen beschrieben und für die genannten Stoffe werden zugehörige kinetische Parameter bestimmt. Die Anwendbarkeit dieser Reaktionsmodelle auf die Beschreibung der Verbrennung von Koksen aus Biomassen und Reststoffen wird diskutiert. Weiterhin wird die Vergasung der verschiedenen Restkoke in Kohlendioxidatmosphäre untersucht.

## 2 Aufbau der Versuchsanlage

Die Experimente wurden in einer atmosphärischen, blasenbildenden Wirbelschicht im Labormaßstab durchgeführt. Die Wirbelschicht wird im Batch-Modus betrieben. Dabei wird eine genau eingewogene Masse Brennstoff über den Einwurf im Freiraum zugeführt und die Gaskonzentrationen werden bis zur vollständigen Umsetzung des Brennstoffs aufgezeichnet. Der Innendurchmesser des Reaktors im Bereich des Wirbelbettes beträgt 54 mm und erweitert sich auf 110 mm im Freiraum. Die Höhe der expandierten Wirbelschicht beträgt etwa 80 mm. Es können Leerrohrgeschwindigkeiten bis 1,5 m/s und Wirbelschichttemperaturen bis 950°C eingestellt werden. Als Bettmaterial wurde Quarzsand mit Partikeldurchmessern zwischen 0,35 und 0,5 mm verwendet. Das der Wirbelschicht zugeführte Fluidisierungsgas kann aus Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder aus Mischungen daraus zusammengesetzt werden. Das Wirbelgas wird über eine u-förmig angeordnete elektrische Heizung erhitzt. Der erste Schenkel des U-Rohres ist mit einem innenliegenden Keramikrohr mit Heizdrahtwicklung versehen. Der zweite Schenkel ist, ebenso wie das Wirbelbett, mit außenliegenden Strahlungsheizelementen umgeben. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs an das Wirbelgas ist der zweite Schenkel mit einer Schüttung aus feuerfestem Schamottewerkstoff gefüllt. Die Meßgasentnahme findet 800 mm über dem Düsenboden statt. In einem beheizten Zyklon ( $\approx 250^\circ\text{C}$ ) wird das Meßgas von ausgetragenen Partikeln und in einem weiteren ebenfalls beheizten Filter ( $\approx 170^\circ\text{C}$ ) von verbliebenem Flugstaub befreit. In der Gasanalyse werden die Konzentrationen von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{C}_{\text{org}}$  gemessen und mit einer Taktrate von 1 Hz in einem PC gespeichert. Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung der Versuchsanlage.

### 2.1 Brennstoffe

Bei den untersuchten Brennstoffen handelt es sich im einzelnen um Rheinische Trockenbraunkohle mit Korndurchmessern bis 6 mm,

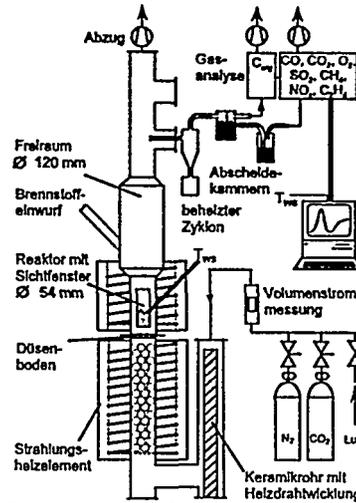


Bild 1: Schematische Darstellung der Laborschichtanlage

Restkunststoff aus der DSD-Sammlung, der bereits zerkleinert und in Pelletform mit Durchmessern von ca. 5 - 10 mm gepreßt vorlag, Hausmüll, der ebenfalls zerkleinert und in Pelletform (ca. 10 - 30 mm) gepreßt vorlag, Klärschlamm, der ausgefault war, mit Zentrifugenverfahren getrocknet wurde, mit Flockungsmittel und Steinmehl versetzt und zur Deponierung vorgesehen war und Holz. Bei dem Holz handelt es sich um Abfall aus der Möbelproduktion. Der Staub und die Späne setzen sich aus Kiefer und Tropenhölzern zusammen und sind in Pelletform gepreßt. Für die Versuche wurden die Restkunststoffpellets auf einen Durchmesser von ca. 4 mm und die Hausmüllpellets auf ca. 8 mm zerkleinert. Die aus mehreren Proben jeweils ermittelte Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben.

## 3 Globale Verbrennungsraten

Zur Charakterisierung des Verbrennungsverhaltens der verschiedenen Stoffe in der blasenbildenden Wirbelschicht wurden unter Variation der Wirbelschichttemperatur, der Eingangssauerstoffkonzentration und der Leerrohrgeschwindigkeit die globalen Verbren-

Tabelle 1: Analyse der untersuchten Brennstoffe

Brennstoff	Wasser <sup>*</sup>	Asche <sup>*</sup>	Flüchtige <sup>*</sup>	C <sup>**</sup>	H <sup>**</sup>	S <sup>**</sup>	N <sup>**</sup>	O <sup>***</sup>
Rhein. Braunkohle	10,8	3,49	45,97	66,85	4,77	0,38	0,60	27,40
Restkunststoff	2,0	10,72	82,67	75,39	9,02	0,29	0,70	14,60
Hausmüll	1,5	11,94	76,44	56,60	7,68	0,32	0,70	34,70
Holz	8,9	0,51	70,79	52,25	5,94	0,02	0,04	41,75
Klärschlamm	57,57	32,82	3,77	15,24	2,81	0,48	2,06	79,41

\* in Gew.-% bezogen auf die analysenfeuchte Probe

\*\* in Gew.-% bezogen auf die wasser- und aschefreie Probe (waf)

\*\*\* in Gew.-% bezogen auf die wasser- und aschefreie Probe (waf) ermittelt aus der Differenz

nungsraten ermittelt. Im Falle der untersuchten Rheinischen Trockenbraunkohle wurde als weiterer Parameter der Partikeldurchmesser variiert. Eine für alle Versuche gleiche Brennstoffmenge von 2,5 g, Zustand nach Tab. 1, wird in die Wirbelschicht eingeworfen, die mit voreingestellter Temperatur und O<sub>2</sub>-Konzentration betrieben wird. Die gemessenen Gaskonzentrationen werden bis zur vollständigen Umsetzung des Brennstoffs aufgezeichnet. Die globale Verbrennungsrate ist definiert als die inverse Zeit, nach der 90 Gew.-% der eingesetzten Brennstoffmenge umgesetzt wurde [1]:

$$k = \frac{1}{t_{90}} \quad (1)$$

Bei den Verbrennungsexperimenten wurde die Wirbelschichttemperatur zwischen 500 und 900°C, die O<sub>2</sub>-Konzentration im Wirbelgas zwischen 5 und 21 Vol.-% und die Leerrohrgeschwindigkeit zwischen 0,6 und 1,3 m/s variiert. Im Falle der Braunkohle wurde der Partikeldurchmesser zwischen 1,0 und 4,0 mm untersucht. Bild 2 zeigt globale Verbrennungsraten für eine O<sub>2</sub>-Konzentration von 21 Vol.-% im Wirbelgas. Die globalen Verbrennungsraten zeigen deutlich den Einfluß des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen. Die Umsetzung von Restkunststoff und Holz ist im Vergleich zu Braunkohle und Klärschlamm schnell. Die benötigte Zeit zur Verbrennung von Braunkohle sinkt erwartungsgemäß mit geringeren Partikeldurchmessern. Trotz des hohen Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen ist die globale Verbrennungsrate von Hausmüll ähnlich der von Braunkohle.

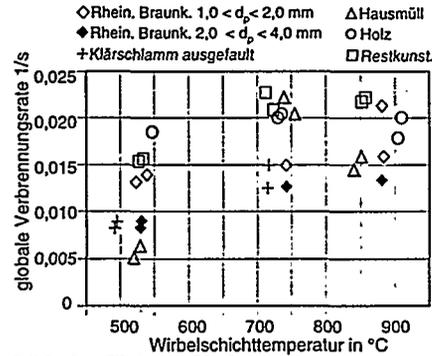


Bild 2: Globale Verbrennungsraten verschiedener Brennstoffe in Abhängigkeit der Wirbelschichttemperatur für eine O<sub>2</sub>-Konzentration von 21 Vol.-% in der Wirbelfluft

Ein Grund dafür scheint zu sein, daß der Hausmüll von allen untersuchten Reststoffen die größten Partikeldurchmesser und gleichzeitig die Pellets im Vergleich zu Restkunststoff und Holz die höchste Verdichtung aufwies.

Die experimentellen Ergebnisse der globalen Verbrennungsraten werden mit den untersuchten Parametern in Anlehnung an Wirsum [1] mit folgendem Ausdruck korreliert:

$$k = x_1 (c_{O_2, \infty})^{x_2} \exp\left(-\frac{1}{T_B}\right) \cdot u_0^{x_3} \frac{1}{(d_p)^{x_4}} \quad (2)$$

Die für Gleichung (2) ermittelten Koeffizienten (Tab. 2) sind für die untersuchten Brennstoffe, mit der in Tab. 1 beschriebenen Zusammensetzung, gültig. Bild 3 zeigt die nach Gl. (2) berechneten globalen Verbren-

nungsraten im Vergleich zu den experimentell ermittelten.

Tabelle 2: Koeffizienten der Gleichung (2)

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
Rhein. Braunk.	$2,538 \cdot 10^{-3}$	0,7296	0,886	0,658
Restkunststoff	$4,809 \cdot 10^{-3}$	0,5050	2,970	0
Hausmüll	$1,353 \cdot 10^{-3}$	0,8049	2,721	0
Holz	$3,636 \cdot 10^{-3}$	0,6064	2,062	0
Klärschlamm	$6,064 \cdot 10^{-3}$	0,2311	0,782	0

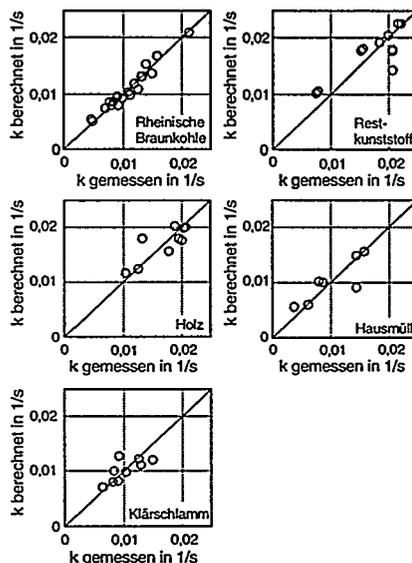


Bild 3: Vergleich der nach Gleichung (2) berechneten mit den experimentell ermittelten globalen Verbrennungsraten

#### 4 Kinetik der Restkoksverbrennung

Aus der Literatur ist eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen zur Bestimmung von kinetischen Parametern der Koksverbrennung in verschiedenen Laborreaktoren bekannt. Eine Übersicht über experimentelle Arbeiten ist z.B. in van der Honing [2] zu finden. In dieser Arbeit wird kein Versuch unternommen ein neues Koksabbrandmodell abzuleiten sondern es werden bekannte Modelle verwendet, die in der Simulation von Verbrennungsprozessen vielfach Anwendung

finden. Anhand eigener Meßergebnisse wird die Übertragbarkeit dieser Modelle auf die Verbrennung der beschriebenen Brennstoffe unter Wirbelschichtbedingungen untersucht und die kinetischen Parameter ermittelt.

Die eingewogene Masse Brennstoff wird bei verschiedenen Temperaturen in die mit Stickstoff fluidisierte Wirbelschicht eingebracht. Der Verlauf der Pyrolyse wird anhand der gemessenen Gaskonzentrationen verfolgt. Nach beendeter Pyrolyse wird anstelle des Stickstoffs auf Verbrennungsluft mit vereiniger O<sub>2</sub>-Konzentration umgeschaltet und der Verlauf der Verbrennung des verbliebenen Restkokes aufgezeichnet. Durch Integration der zeitlichen Verläufe der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen kann der zeitliche Umsatz an Kohlenstoff direkt ermittelt werden.

Untersuchungen von Weber [3] und Wirsum [1] ergaben, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Restkoksverbrennung vorzugsweise an der Oberfläche eines stetig schrumpfenden brennbaren Kerns abläuft. Die Asche verbleibt nach dieser Modellvorstellung (Kunii, Levenspiel [4]) entweder als Hülle mit zunehmender Schichtdicke um den Koks Kern („shrinking-core“), wodurch der Außendurchmesser des Partikels konstant bleibt oder wird vollständig abgetragen („shrinking-particle“). Es wird weiterhin berücksichtigt:

- Diffusion von Sauerstoff aus der Emulsionsphase der Wirbelschicht durch die den Partikel umgebende Grenzschicht zur Reaktionsoberfläche und im Falle des „shrinking-core“-Ansatzes durch die Ascheschicht
- Wärmetransport zwischen Partikel und Emulsionsphase zur Abschätzung der Partikelübertemperatur
- chemische Reaktion an der als kugelförmig angenommenen Koks Oberfläche.

Für die Berechnung der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit wird ein Arrhenius-Ansatz gewählt:

$$\ln(k_{ch}) = \ln(k_0) - \frac{E}{R T_c} \quad (4)$$

$T_{ws}$ [°C]	$d_p$ [mm]	$O_2$ [Vol.-%]	$T_{ws}$ [°C]	$d_p$ [mm]	$O_2$ [Vol.-%]
○ 583	1,2	21	+ 635	0,86	21
× 549	1,7	21	- 637	1,2	21
△ 645	0,86	5	◇ 735	0,86	10
× 650	1,2	5	● 747	1,2	10
■ 630	1,2	10	- 927	1,2	21

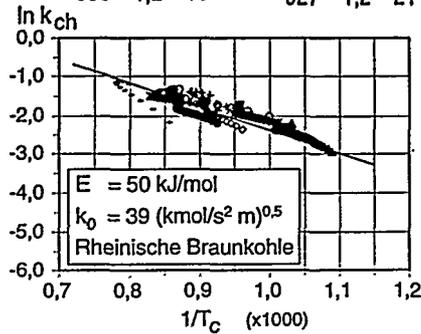


Bild 4: Arrheniusdiagr. der Restkoksverbrennung Rheinischer Braunkohle für „Shrinking-core“ Modell mit einer Reaktionsordnung von  $n = 0,5$  bezügl. Sauerstoff.

$T_{ws}$ [°C]	$O_2$ [Vol.-%]	$T_{ws}$ [°C]	$O_2$ [Vol.-%]
○ 530	9,5	■ 707	9,3
× 529	9,3	+ 708	9,7
△ 530	21	- 704	21
* 530	21	◇ 699	21

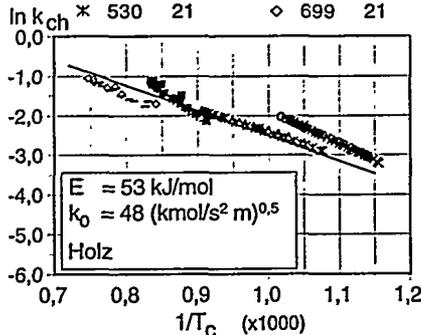


Bild 5: Arrheniusdiagr. der Restkoksverbrennung von Holz. „Shrinking-particle“ Modell mit einer Reaktionsordnung von  $n=0,5$  bezügl. Sauerstoff.

Die Berechnung der Übertemperatur  $T_c$  des brennenden Partikels wird nach einem Vorschlag von La Nauze [5] aus dem thermischen Gleichgewicht zwischen Reaktionsent-

halpie der Oberflächenreaktion und Wärmeabgabe durch Konvektion und Strahlung ermittelt. Unter Vernachlässigung eines Temperaturgradienten innerhalb des Partikels gilt im stationären Zustand: (5)

$$R_c \Delta h_{R_c} = A_p \alpha_{p,g} (T_c - T_B) + A_p \sigma \epsilon_p (T_c^4 - T_B^4)$$

Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Gleichungen findet sich bei Wirsum [1]. Aus den gemessenen Reaktionsumsätzen, der Temperatur sowie  $O_2$ -Konzentration in der Wirbelschicht und der mit den Modellgleichungen berechneten Partikelübertemperatur, der berechneten  $O_2$ -Konzentration an der Reaktionsoberfläche wird die chemische Reaktionsrate  $k_{ch}$  ermittelt. Die Bilder 4 bis 8 zeigen für jeweils mehrere Versuche eines Brennstoffs die chemische Reaktionsrate über der zugehörigen inversen Partikelübertemperatur aufgetragen. Zwischen zwei Punkten eines Versuchs liegt jeweils ein Zeitintervall von  $\Delta t = 2s$ . Jeder Versuch wird zwischen einem Restkoksumsatz von 10% und 80% ausgewertet. Da Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor als brennstoffspezifische Größen betrachtet werden und unabhängig von den Verbrennungsbedingungen sind, müssen die Ergebnisse aller Versuche in einem Arrheniusdiagramm nach Gl. (4) durch eine Ausgleichsgerade zusammengefaßt werden können. Dadurch, daß nahezu der gesamte Bereich der Restkoksverbrennung ausgewertet wurde, ist die Abweichung der experimentellen Daten von der Ausgleichsgeraden ein Maß für die Anwendbarkeit der gewählten Modellansätze.

#### 4.1 Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen von Weber [3] und Wirsum [1] haben in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Lorenz [6] gezeigt, daß die Restkoksverbrennung von Braunkohle mit einem „shrinking-core“ Ansatz beschrieben werden kann. Diese Untersuchungen zeigen weiter, daß die Meßwerte am besten durch ein „shrinking-core“ Modell mit einer Reaktionsordnung von  $n = 0,5$  bezüglich Sauerstoff nachgebildet werden können. Bild 4 zeigt die

in ein Arrheniusdiagramm eingetragenen experimentellen Ergebnisse der chemischen Reaktionsrate für die untersuchte Rheinische Trockenbraunkohle sowie die aus der Ausgleichsgeraden ermittelten kinetischen Parameter.

Für Holz, Restkinstoff und Hausmüll wurde mit einem „shrinking-particle“ Ansatz eine geringfügig bessere Übereinstimmung als mit der Berechnung nach „shrinking-core“ erzielt. Der ausgefaulte Klärschlamm wurde dagegen aufgrund des hohen Ascheanteils mit einem „shrinking-core“ Ansatz ausgewertet. Für alle Brennstoffe führt die Wahl einer Reaktionsordnung von  $n = 1$  zu einer starken Streuung um die Ausgleichsgerade. Die getroffene Annahme, daß die Größe des Restkokspartikels der Größe des Brennstoffpartikels entspricht, liefert bei der Auswertung der Versuche mit Braunkohle gute Ergebnisse (Bild 4). Diese Annahme wirft insbesondere bei den zerkleinerten und anschließend gepreßten Proben Probleme auf, da keine Informationen über die tatsächliche Größe des durch Wirbelschichtpyrolyse erzeugten Koks vorliegen. Die Wahl von kleineren Koksdimensionen führt bei der Auswertung bereits zu einer erheblichen Streuung um die Ausgleichsgerade. Bei den betrachteten Reststoffen wurde als Koksdimension der Durchmesser der aus der eingeworfenen rohen Probe abgeschätzte mittlere Durchmesser zugrundegelegt. Besonders die heterogene Zusammensetzung des Hausmülls und Restkinstoffs (Bild 6) führt hier zu einer entsprechenden Streuung. Tabelle 3 enthält die ermittelten kinetischen Parameter und den verwendeten Modellansatz.

### 5 Restkoksvergasung in CO<sub>2</sub>

Zur Beschreibung der Vorgänge und Elementarschritte bei der Vergasung von Kohlenstoffen mit Kohlendioxid sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Eine Übersicht und neuere Ergebnisse enthalten z.B. Nill [7] und Nattermann [8].

Die Durchführung der CO<sub>2</sub>-Vergasung des Restkoks erfolgt analog zur Vorgehensweise bei der Untersuchung der Restkoksver-

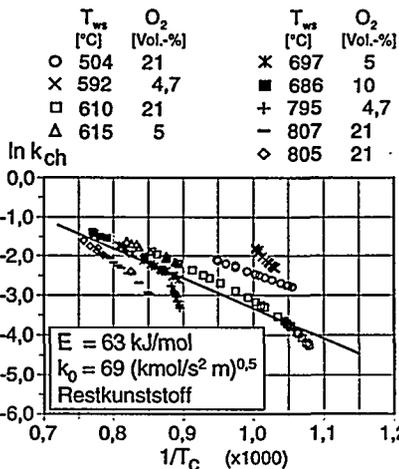


Bild 6: Arrheniusdiagr. der Restkoksverbrennung Restkinstoff. „Shrinking-particle“ Modell mit einer Reaktionsordnung von  $n=0,5$  bezügl. Sauerstoff.

Tabelle 3: Experimentell ermittelte kinetische Parameter der Restkoksverbrennung

	$E$	$k_0$	Modell
Rhein. Braunk.	50	39	shrinking-core
Klärschlamm	63	103	shrinking-core
Restkinstoff	63	69	shrinking-particle
Hausmüll	50	40	shrinking-particle
Holz	53	48	shrinking-particle

brennung. Es wird zunächst durch Wirbelschichtpyrolyse in Inertatmosphäre durchgeführt. Der verbleibende Restkoks wird anschließend mit einem CO<sub>2</sub>-Stickstoffgemisch vergast. Die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der unterschiedlichen Versuche variierten zwischen 10 und 40 Vol.-% CO<sub>2</sub> im Fluidisierungsgas. Die Wirbelschichttemperatur ist über den gesamten Vergasungsverlauf eines Versuches als konstant anzusehen. Das in verschiedenen Versuchen untersuchte Temperaturintervall lag zwischen 800 und 950°C. Durch Integration des zeitlichen Verlaufs der CO-Konzen-

trationen kann der Umsatz an Kohlenstoff direkt ermittelt werden.

Zur Beschreibung der Veränderung des festen Reaktionspartners im Laufe der fortschreitenden Vergasung finden Reaktionsordnungs-, Teilchen- oder Porenmodelle Anwendung. Bei der Vergasung von Kohlen tragen nicht nur, wie in den meisten Modellen angenommen, die Veränderung der inneren und äußeren Reaktionsoberfläche zu einer sich mit dem Vergasungsfortschritt ändernden Reaktionsgeschwindigkeit bei. Sondern es spielen beispielsweise auch die unterschiedliche Strukturen, Einflüsse katalytisch aktiver Bestandteile und bei Kohlekoks der Verlauf der Pyrolyse eine wichtige Rolle. Für die Vorausberechnung der Reaktivität von Kohlen ist derzeit noch keine zuverlässige Beziehung bekannt. Daher wird für die Simulation von Vergasungsreaktoren häufig auf die Korrelation experimenteller Ergebnisse, die unter vergleichbaren Bedingungen erzielt wurden, zurückgegriffen (Weeda [9]). Für die nachträgliche Beschreibung der experimentell ermittelten Vergasungsverläufe von Kohlenstoff und Kohlekoks hat sich das Porenmodell von Bhatia und Perlmutter [10] als geeignet erwiesen (Weeda [10], Merdes [11]). Untersuchungen zur Vergasung von Braunkohlekoks in der Druckwirbelschicht zeigen, daß sich die experimentell bestimmten Vergasungsverläufe mit einem Volumenmodell beschreiben lassen (Hegermann [12]). Bild 7 zeigt eigene Ergebnisse zur Vergasung von Koks aus Rheinischer Braunkohle in der blasenbildenden Wirbelschicht. Die Approximation der Meßergebnisse mit Hilfe eines Teilchenmodells liefert über den untersuchten Temperaturbereich von 800 bis 950°C bei CO<sub>2</sub>-Gehalten von 10 bis 40 Vol.-% im Fluidisierungsgas die besten Anpassungen:

$$r_c = \frac{dX_c}{dt} = r_{c,0}(1 - X_c)^n \quad (6)$$

Wobei die Ermittlung des Exponenten  $n$ , der von einigen Autoren als Formfaktor von anderen als Reaktionsordnung interpretiert wird, Werte im Bereich von 0,5 bis 0,6 liefert.

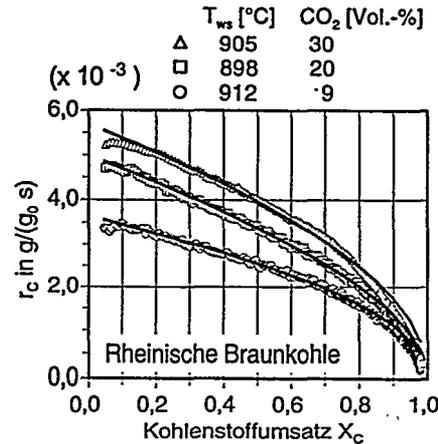


Bild 7: Gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten der CO<sub>2</sub>-Vergasung in Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes im Restkoks. Abstand der Meßwerte beträgt  $\Delta t = 2s$ . Approximation der Meßwerte nach Gleichung (6) dem Exponenten  $n$ :

△  $n = 0,57$ ; □  $n = 0,57$ ; ○  $n = 0,52$

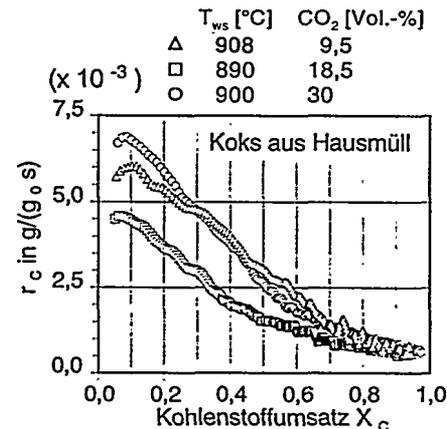


Bild 8: Gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten der CO<sub>2</sub>-Vergasung in Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes im Restkoks. Abstand der Meßwerte beträgt  $\Delta t = 2s$ .

Die in Bild 8 dargestellten Ergebnisse zum Vergasungsverlauf von Koks aus Hausmüll zeigen eine anfänglich höhere Reaktivität als die des Braunkohlenkokses (Bild 7). Die Vergasungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Umsatz schnell ab. Der Vergasungsverlauf des Kokses aus Restkinstoff verhält sich ähnlich dem des Braunkohlenkokses, allerdings mit etwa halb so großen Reaktionsgeschwindigkeiten. Aufgrund der stark unterschiedlichen Zusammensetzung der Reststoffproben in Verbindung mit den geringen eingesetzten Mengen je Verbrennungs- oder Vergasungsversuch ist erwartungsgemäß starke Streuung der erzielten Ergebnisse festzustellen.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Verbrennungs- und Vergasungsverhalten verschiedener Reststoffe und Rheinischer Braunkohle in der blasenbildenden Wirbelschicht untersucht. Die Verbrennung des in der Wirbelschicht erzeugten Restkokses wurde mit bekannten und in der Simulation von Feuerungsanlagen häufig angewendeten Koksabbrandmodellen („shrinking-core“, „shrinking-particle“) beschrieben. Es hat sich gezeigt, daß die Restkoksverbrennung der untersuchten Stoffe durch die genannten Modelle beschrieben werden kann. Die Ermittlung von, für die Simulation geeigneten, gemittelten kinetischen Parametern, erfordert für die Koke aus Reststoffen aufgrund deren heterogener Zusammensetzung entsprechend umfangreichere Untersuchungen.

## Symbolverzeichnis

$A_a$	mittlere Oberfläche der Ascheschicht	$m^2$
$A_c$	Reaktionsoberfläche des Kokses	$m^2$
$A_p$	äußere Partikeloberfläche	$m^2$
$c_{O_2, \infty}$	Eintritts $O_2$ -Konzentration des Wirbelgases	Vol.-%
$d_p$	mittlerer Brennstoffpartikeldurchmesser	mm
$E$	Aktivierungsenergie	kJ/mol
$k$	globale Verbrennungsrate	1/s

$k_{ch}$	chemische Reaktionsrate	$(kmol/m^2s) \cdot (m^3/kmol)^n$
$k_0$	Frequenzfaktor	$(kmol/m^2s) \cdot (m^3/kmol)^n$
$m_{c,0}$	Anfangskohlenstoffmasse d. Kokses	kg
$m_c(t)$	Zur Zeit $t$ vorhandene Masse Kohlenstoff im Koks	kg
$n$	Reaktionsordnung	-
$r_c$	Kohlenstoffreaktionsrate	kg/(kg <sub>0</sub> s)
$r_{c,0}$	Anfangskohlenstoffreaktionsrate	kg/(kg <sub>0</sub> s)
$R$	allgemeine Gaskonstante	J/(mol K)
$R_c$	Kohlenstoffreaktionsrate	kmol/s
$t$	Zeit	s
$T_B$	Temperatur des Wirbelbettes	K
$T_c$	Partikelübertemperatur	K
$u_0$	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
$X_c$	Kohlenstoffumsatz	$\frac{m_{c,0} - m_c(t)}{m_{c,0}}$

$\alpha_{p,g}$	gaskonvektiver Wärmeübergangskoeffizient	$W/(m^2K)$
$\epsilon_p$	Emissionskoeffizient	-
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$W/(m^2K^4)$

## Literatur

- [1] Wirsum; M.C.; Weber, T.S.; Fett, F.N. Proceedings ICCS '97, edited by: A. Ziegler et. al., 1997.
- [2] van der Honing, G.; Dissertation, Universität Twente, Niederlande, 1991
- [3] Weber, T.S.; Studienarbeit, Universität Siegen, 1995.
- [4] Kunii, D.; Levenspiel, O.; Verlag Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 1991.
- [5] La Nauze, R.D.; Chem. Eng. Res. Dev., 63:3-33, 1985.
- [6] Lorenz, H.; Dissertation, Universität Magdeburg, 1992.
- [7] Nill, J.-S. W.; Dissertation, Universität Karlsruhe, 1989.
- [8] Nattermann, C.; Dissertation, Universität Karlsruhe, 1993.
- [9] Bhatia, S.K.; Perlmutter, D.D.; AIChE J., 26, 379-385, 1980.
- [10] Weeda, M.; Dissertation, Universität Amsterdam, Niederlande, 1995.
- [11] Merdes, W.F.; Dissertation, Universität Karlsruhe, 1991.
- [12] Hegermann, R.; Dissertation Universität Karlsruhe, 1990.

M. Kaiser  
DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH, Franz-Fischer-Weg 61,  
D-45307 Essen

## ERGEBNISSE EINES DEMONSTRATIONSVERSUCHS ZUR HYDRIERUNG VON PYROLYSEÖLEN AUS BIOMASSEN



\*DE011716464\*

### ZUSAMMENFASSUNG

Die für die Kohleverflüssigung entwickelte Sumpfpfhasenhydrierung bietet die Möglichkeit, die Flüssigprodukte der Pyrolyse von Biomassen zu hochwertigen Vergaserkraftstoffen zu veredeln. Im Hydriertechnikum der DMT wurde hierzu ein Demonstrationsversuch durchgeführt. Die Anlage ist für einen Kohledurchsatz von 10 kg/h ausgelegt. In einem kontinuierlichen Versuchslauf wurde mit dieser Anlage die technische Machbarkeit der Hydrierung von Bio-Ölen demonstriert. In dem vorliegenden Beitrag werden die Versuchsbedingungen, Ausbeuten und Produktqualitäten vorgestellt.

### EINLEITUNG

Die Verfahren zur energetischen Nutzung von Biomassen orientieren sich weitgehend an den Verfahren der Kohleumwandlung. Zur Herstellung synthetischer, flüssiger Brennstoffe ist die auch in der Kohleveredelung erprobte Schnell-Pyrolyse ein geeignetes Verfahren. Bis zu 70 % der trockenen Biomasse können als Flüssigprodukt gewonnen werden. Eine Nutzung der flüssigen Pyrolyseprodukte als Brennstoff erfordert in der Regel eine Nachbehandlung. Der Aufwand dieser Nachbehandlung resultiert aus der Qualität, die an den Brennstoff gestellt wird. Eine Möglichkeit der Nachbehandlung ist die für Kohle und Teer entwickelte Sumpfpfhasenhydrierung. Durch Einsatz der IGOR\*-Technik können die Pyrolyseflüssigkeiten zu hochwertigen Heizölen und Vergaserbrennstoffen veredelt werden.

## ENTWICKLUNG DER HYDRIERTECHNIK

Die Kohlehydrierung geht auf eine Entwicklung von Friedrich Bergius zurück, der 1913 in Autoklavenversuchen Kohle zu ölhaltigen Verbindungen hydrierte. Durch Matthias Pier wurden die Erfahrungen aus der katalytischen Hochdrucksynthese, wie Ammoniak- oder Methanolsynthese in das Verfahren eingebracht. 1927 wurde die erste Großanlage in Leuna in Betrieb genommen. Bis zum Ende des zweiten Weltkrieges wurden insgesamt 12 Anlagen zur Hydrierung von Braunkohle, Steinkohle sowie Teer und Pech betrieben. Die jährliche Benzinproduktion betrug 1944 ca. 4 Mio. Tonnen.

Nach dem zweiten Weltkrieg wurde in den USA versucht, Kohleverflüssigungsanlagen aufzubauen. Durch die rasche Verbreitung des Erdöls zu Anfang der fünfziger Jahre wurden diese Arbeiten eingestellt.

Die Ölkrise der 70er Jahre und die damaligen Prognosen über die nutzbaren Erdölreserven hatten zu einer intensiven Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der chemischen Kohleveredelung geführt. Eine Entwicklungslinie war die direkte Verflüssigung von Kohle durch die Sumpfasenhydrierung.

Durch die Nutzung moderner verfahrens- und anlagentechnischer Kenntnisse konnte das hohe Entwicklungspotential gegenüber der Altanlagen ausgeschöpft werden. Hierdurch gelang eine deutliche Steigerung von Ausbeute und Qualität der Produktöle und Senkung der Kosten insbesondere durch einen niedrigeren Prozeßdruck und einen erhöhten spezifischen Kohledurchsatz.

Ein wichtiger Schritt innerhalb dieser Entwicklung war der Bau und der Betrieb eines kleintechnischen Hydriertechnikums. Diese Anlage wird seit mehr als 20 Jahren von der DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH in Essen betrieben. Die Auslegung und der Betrieb der Anlage erfolgt für einen Durchsatz von 200 kg Kohle pro Tag. Mit dieser flexiblen Anlage wurden die Grundlagen für den Bau und betriebliche Änderungen der KOHLEOEL-Anlage Bottrop geschaffen. Die KOHLEOEL-Anlage Bottrop ist für einen Kohledurchsatz von 200 t/d ausgelegt; sie wird heute zur kommerziellen Hydrierung von Altkunststoffen betrieben.

### Verfahrenskonzepte

#### Deutsche Technologie

Die erste Entwicklungsstufe der kleintechnischen Versuchsanlage war das als "Deutsche Technologie - DT" realisierte Anlagenkonzept /1/.

Die Zusammensetzung des so nach dem DT-Verfahren erzeugten Kohleöls hat für die notwendige Weiterverarbeitung entscheidende Nachteile. Der Anteil der Heteroatome (Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel) ist mit mehr als ca. 35.000 mg/kg zu hoch, um das Öl durch Hydrocracken und Reformieren zu Vergaserkraftstoff zu veredeln, da die verwendeten hochaktiven Katalysatoren gegen die im Kohleöl vorhandenen Heteroatome empfindlich sind. Die daher notwendige Raffination auf

einem Heteroatomgehalt von wenigen mg/kg wird dadurch erschwert, daß sich aus basischen Stickstoff- und sauren Sauerstoffverbindungen in wenigen Tagen hochmolekulare Addukte bilden, die wiederum auch eine Raffination unmöglich machen. Die Herstellung von Vergaserkraftstoffen aus Kohleöl setzt also eine direkte Raffination des Öls voraus.

#### Integrierte Raffination

Als Maßnahme zur Verbesserung der Lagerstabilität des Kohleöls wurden verschiedene Konzepte zur Raffination entwickelt und erprobt, die an den Prozeß angebunden oder in den Prozeß integriert sind. Die Lösung die hierbei entstand und 1985 in der Technikums-Anlage umgesetzt wurde, ist die Integrierte Gesamtöl Raffination (IGOR\*). Durch die Einführung der IGOR\*-Fahrweise gelang eine entscheidende Verbesserung der Kohlehydrierung, und es entstand ein bis heute bestehender Vorsprung gegenüber Konkurrenzverfahren.

Das Produkt der Kohleverflüssigung ist ein lagerstabiles Öl mit weniger als 10 ppm Heteroatomen, d.h. die Konzentration der Heteroatome liegt unterhalb der Mindestanforderungen aller internationaler Normen für Diesel- und Benzin-Treibstoffe. Als günstiges Nebenergebnis fällt bei der Integrierten Raffination das Prozeßwasser phenolfrei an /2/.

Diese IGOR\*-Technik wurde für die hier beschriebene Hydrierung von Bio-Öl eingesetzt.

### HYDRIERUNG VON BIO-ÖL

#### Einsatzmaterial

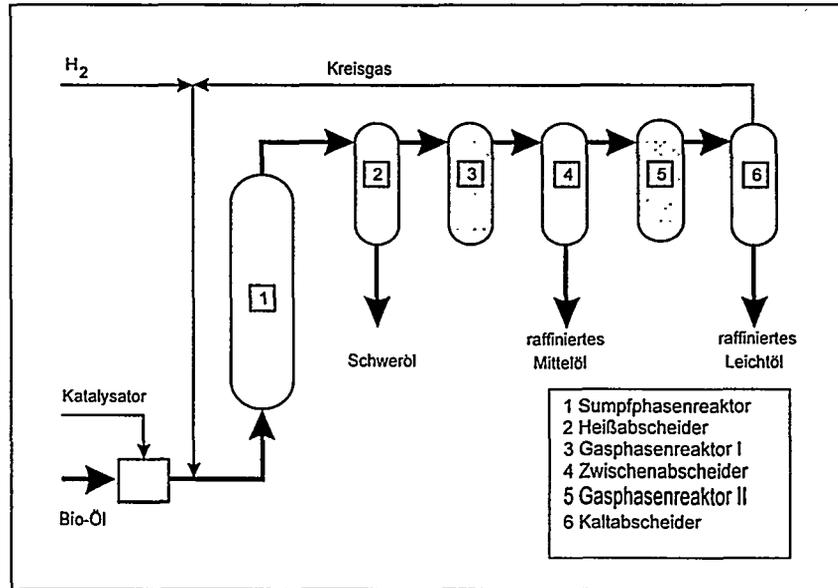
Für die Untersuchungen zur Hydrierung von Bio-Öl wurde eine Probe der WFPP Pyrolyse Anlage der Union Fenosa, Spanien, bereitgestellt. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1: Analysenergebnisse des Ausgangsmaterials**

Wasser	20,4 %
Dichte (20 °C)	1,258 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität (20 °C)	857,8 mm <sup>2</sup> /s
Elementaranalyse	
Kohlenstoff	46,0 %
Wasserstoff	6,9 %
Sauerstoff	(42,0 %)
Stickstoff	352 mg/kg
Schwefel	57 mg/kg

## Versuchsanlage zur Hydrierung von Bio-Öl

Ein Fließbild der zur Hydrierung von Bio-Öl eingesetzten Anlagenkonfiguration ist im Bild 1 schematisch dargestellt.



**Bild 1: KOHLEÖL-Versuchsanlage der DMT mit integrierter zweistufiger Raffination**

Das Ausgangsmaterial wird faßweise homogenisiert und mit einem pulverförmigen Katalysator versehen. Für diese Versuche wurde ein in der Kohlehydrierung bewährter NiMo-Katalysator eingesetzt, bei dem es sich um einen gebrauchten Gasphasenkatalysator einer Raffinerie handelt. Mit Rotmasse oder Eisenoxiden werden vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die Suspension wird in Chargen bereitgestellt, die für einen Versuchszyklus von 12 Stunden ausreichen. Nach 12 Stunden wird auf einen 2. Vorratsbehälter umgeschaltet, so daß die Anlage mit Ausnahme der Herstellung der Suspension kontinuierlich arbeitet. Die Suspension wird mit Kreislaufgas und Wasserstoff auf den Reaktionsdruck von 300 bar verdichtet und in einen Sumpphasenreaktor gepumpt. Dies ist ein 2,0 m langer Rohrreaktor aus hochlegiertem Stahl mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis von 20. Ein Hubrührer verhindert die Sedimentation der Feststoffe aus der niedrigviskosen Suspension. Die exotherme Umsetzung findet bei 300 bar und etwa

375 °C statt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend in mehreren Stufen getrennt. Noch unter Druck und Reaktionstemperatur werden in einem Heißabscheider die schweren und nichtflüchtigen Öle zusammen mit den Feststoffen (Asche und Katalysator) von den leichtflüchtigen Reaktionsprodukten getrennt. Der feststoffhaltige Rückstand enthält noch Öle, um das Material fließfähig zu halten. Diese Öle können zur Erhöhung der Ausbeute in den Prozeß zurückgeführt werden. An den Heißabscheider schließt sich ein Reaktor mit einem Katalysator-Festbett an, der die dampfförmigen Sumpffhasenprodukte praktisch unmittelbar weiterhydriert. Darauf folgt eine Teilkondensation bei 290 °C, wobei der dampfförmig bleibende, leichtere Ölanteil als Produktöl abgezweigt wird. Der auskondensierte, schwerere Ölanteil wird über den Hochdruck-Zwischenabscheider abgetrennt und im Kohlebetrieb als Kreislauföl in die Sumpffphase zurückgeführt. Im Bio-Öl-Betrieb bildet dieser Teilstrom ein Nebenprodukt. In einem zweiten Katalysator-Festbett zur Hydrierung des Produktöls wird ein Produkt mit einem geringen Heteroatomanteil erzeugt. Durch weiteres Abkühlen und Entspannen wird das aus Leichtöl und Mittelöl bestehende Produkt sowie das Hydrierwasser abgeschieden. Das Restgas wird nach einer Ölwäsche als wasserstoffreiches Hochdruckkreislaufgas zum Reaktor zurückgeführt.

#### Betriebsbedingungen

Der Versuchsbetrieb in der Technikumsanlage der DMT war im März 1997 für einen Zeitraum von 2 Wochen geplant, worin eine kontinuierliche Betriebsphase von mindestens 3 Tagen demonstriert werden sollte. Bei ersten Tastversuchen traten Schwierigkeiten auf, da das Material bei zu niedrigen Temperaturen, bzw. zu niedrigem Wasserstoffpartialdruck zur Verbackung neigt. Nach einem mißlungenen Versuchsstart mußte der Reaktor ausgebaut werden, um die Verbackungen mechanisch zu entfernen.

Nach Ermittlung geeigneter Versuchsbedingungen konnte ein kontinuierlicher, störungsfreier Lauf von 6 Tagen realisiert werden. Die Betriebsbedingungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Betriebsbedingungen

Bio-Öl Dosierate	11 kg/Std.
Reaktorvolumen	11 dm <sup>3</sup>
Spezifische Dosierate	1 kg/dm <sup>3</sup> h
Gesamtdruck	30,0 MPa
Reaktionstemperatur	380 °C

## Produkte

Die Hydrierung von Bio-Öl führt zu verschiedenen Produkten, deren Anteile sich durch entsprechende Wahl der Betriebsparameter in gewissen Grenzen steuern lassen. Von einem ölhaltigen Rückstand über ein Mitteldestillat, bis zum benzinähnlichen Leichtöl reicht die Palette der Öle. Daneben entstehen Gase und Wasser. Die Entscheidung darüber, welches Öl als Hauptprodukt gewonnen werden soll, ist eher von der Wirtschaftlichkeit abhängig, als von der technischen Machbarkeit.

In der Tabelle 3 sind die auf das wasserfreie Ausgangsöl bezogenen Massenströme der Aufgabe und der Produkte zusammengestellt.

**Tabelle 3: Massenbilanz**

	Basis: wasserfreies Bio-Öl
<b>INPUT</b>	
Bio-Öl (waf)	100
Wasser	25,9
Asche	0,5
Katalysator	1,2
Wasserstoff	9,1
<b>OUTPUT</b>	
Raffiniertes Leichtöl	33,9
Raffiniertes Mittelöl	3,9
"Schweröl"	5,3
Fester Rückstand	1,3
Wasser	60,2
C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> KW-Gase	15,5
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> KW-Gase	9,7
CO <sub>x</sub> Gase	0,1
Wasserstoff	1,0

Der hohe Wassergehalt der Produkte ergibt sich aus dem Wasser des Ausgangsmaterials und dem aus dem Sauerstoff des Bio-Öls gebildeten Wassers.

Der Bilanzverlust von ca. 8 %-abs. ist im Vergleich zum Kohlebetrieb sehr hoch. Im Kohlebetrieb konnten in der Regel Bilanzverluste von weniger als 2 % realisiert werden. Der Grund für den hohen Bilanzverlust liegt in der Überlastung der Gaswäsche, die für niedrigere Gasmengen des Kohlebetriebs ausgelegt ist. Nach der Entspannung des Öls wurde eine Nachentgasung festgestellt, bei der es sich in erster Linie um C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub>-Kohlenwassergase handeln wird.

### Destillatöle

Die Gesamtölausbeute, welche die C<sub>5</sub>\* KW-Gase einschließt, betrug 52,8 % bezogen auf die wasser- und aschefreie Masse des Bio-Öls. 43,6 % des Öls besteht aus zweifach raffiniertem Produktöl. Durch Rückführung der schwereren Öle aus den vorgeschalteten Abscheidern könnte dieser Anteil weiter gesteigert werden. In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Produktcharakterisierung des raffinierten Leichtöls zusammengestellt.

**Tabelle 4: Charakterisierung des raffinierten Leichtöls**

Dichte (20 °C)	0,801 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität (20 °C)	1,35 mm <sup>2</sup> /s
Pourpoint	< - 35 °C
Zündtemperatur	< 6 °C
Heizwert	43,7 MJ/kg
Koksrückstand (Conradson)	0 %
Asche	0 %
Wasser	< 0,05 %
Siedeverlauf	
Siedebeginn	40 °C
50 %	263 °C
95 %	349 °C
Elementaranalyse	
Kohlenstoff	87,3 %
Wasserstoff	12,7 %
Sauerstoff	<< 0,1 %
Stickstoff	2 mg/kg
Schwefel	32 mg/kg

### Gase

Bei der Hydrierung ist die Gasbildung hauptsächlich deshalb unerwünscht, weil im Gas, das selbst keinen ausreichenden wirtschaftlichen Anreiz bietet, eine unverhältnismäßig hohe Menge an Wasserstoff gebunden wird. Im besprochenen Versuch beträgt die Gasbildung an Kohlenwasserstoffen etwa 20 %. Zusätzlich muß ein Teil des Bilanzverlustes diesem Teilstrom zugerechnet werden.

## AUSBLICK

Durch den Demonstrationsversuch in der Versuchsanlage KOHLEÖL der DMT konnte die technische Machbarkeit der Hydrierung von Bio-Ölen belegt werden. Charakteristische Merkmale dieser Bio-Öle sind der hohe Wassergehalt sowie der hohe Sauerstoffgehalt des wasserfreien Öls. Der hierdurch zwangsläufig anfallende hohe Wassergehalt der Produkte ist sicherlich ein Nachteil des Verfahrens. Durch die Flexibilität des IGOR<sup>+</sup>-Verfahrens können trotz der schwierigen Randbedingungen Produktöle erzeugt werden, welche die Anforderungen für Heizöle und Vergaserkraftstoffe erfüllen. Durch Änderungen der Betriebsbedingungen, insbesondere der Temperaturen der Abscheider und durch eine Rückführung der Zwischenprodukte kann zur weiteren Optimierung Einfluß auf die Produktzusammensetzung genommen werden. Die hier gewonnenen Daten können die Grundlage für eine Beurteilung der wirtschaftlichen Machbarkeit des Prozesses bilden. Unter Einbeziehung von Standortdaten sowie Konzepten zur Nutzung der Gase für die Wärmeerzeugung und Verwendung der Rückstände zur Wasserstofferzeugung kann hiermit eine Entscheidungshilfe für den Bau einer Demonstrationsanlage bereitgestellt werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Ahland, E., Friedrich, F., Romey, I., Strobel, B., Weber, H., "Process Development Activities in the Coal Hydrogenation Plant of Bergbau-Forschung", Erdöl Erdgas Kohle, 102, (3), 1986, pp 148-154
- 2 Strobel, B.O. and Löring, R., "IGOR - Taking the short cut in coal hydrogenation", Proceedings of 203rd ACS National Meeting Fuel Chemistry Division 'Novel approaches in coal liquefaction', San Francisco, USA, April 1992

---

Die Arbeiten wurden im Auftrag für die Universität Sassari, Italien, im Rahmen des AIR Programms der EU durchgeführt (Contract AIR1-CT92-0216)

M. Nüchter <sup>1)</sup>, U. Nüchter <sup>2)</sup>, B. Ondruschka <sup>1,2)</sup>, G. Kerns <sup>3)</sup>, K. Fischer <sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie, Lessingstr. 12,  
D-07743 Jena

<sup>2)</sup> Institut für Nichtklassische Chemie an der Universität Leipzig, Permoserstr. 15,  
D-04303 Leipzig

<sup>3)</sup> Sächsisches Institut für Angewandte Biotechnologie an der Universität Leipzig,  
Permoserstr. 15, D-04303 Leipzig

<sup>4)</sup> Technische Universität München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und  
Umweltanalytik, D-85350 Freising-Weihenstephan

## BEHANDLUNG VON BIOMASSERESTSTOFFEN IM MIKROWELLENFELD

### 1. Einleitung

Die verstärkte zukünftige Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der chemischen Industrie läßt die Entwicklung neuer kostengünstiger Technologien erwarten. Dabei ist es notwendig, die ökonomischen und ökologischen Vorteile des Einsatzes nachwachsender Rohstoffe bei ihrer Gewinnung, Verarbeitung und Reststoffverwertung nachhaltig zu nutzen [1]. Die wertschöpfende Verarbeitung und Nutzung von insbesondere Biomassereststoffen und Abfällen wird mehr und mehr in den Blickpunkt des Interesses von Chemikern, Biochemikern und Verfahrenstechnikern rücken, da gesetzliche Vorgaben (Kreislaufwirtschaftsgesetz) ihre Verwertung verlangen [2].

Seit etwa zehn Jahren gibt es Bestrebungen, mikrowellenassistierte Niedertemperatursynthesen zu etablieren. Hierzu werden Reaktionsmedien unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung dissipativ angeregt [3-6]. Aus wirtschaftlichen und historischen Gründen kommen in erster Linie Mikrowellengeräte der Frequenz 2,45 GHz zum Einsatz [6]. Bei der dissipativen Anregung im Mikrowellenfeld werden polare Moleküle (neben Wasser z. B. Alkohole und Ketone) zur Rotation sowie Ionen zu Pendelbewegungen angeregt, und auf diese Weise Energie in Reaktionssysteme eingebracht. Durch „molekulare“ Reibung wird kinetische Energie in Wärmeenergie umgewandelt, was sich makroskopisch als Temperaturerhöhung des Systems manifestiert. In Tabelle 1 sind die Aufheizzeiten für häufig verwendete Lösungsmittel zusammengefasst.

Tabelle 1: Aufheizzeiten oft genutzter Lösungsmittel bei Behandlung im Mikrowellenfeld <sup>1)</sup>

Substanz	Aufheizzeit [min]
Dimethylformamid	1:10
Dimethylsulfoxid	1:22
Isopropanol	1:29
Methanol	1:34
Wasser	2:33
Tetrahydrofuran	2:35
Methylenchlorid	2:51
Essigsäureethylester	3:51
Methyl-tert-butylether	4:06
Diethylether	11:29
Toluol	<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 200 ml Lösungsmittel, 750 W, 22°C - 130°C, MEGA 1200 mit HPR 3000/1 „K“,

Fa. MLS Leutkirch / Allgäu

<sup>2)</sup> nach 15 min. 107 °C erreicht

Für die teilweise beträchtlichen Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Prozessen im Mikrowellenfeld sind neben der Erwärmung offenbar weitere Phänomene verantwortlich. Zusätzlich zur Brownschen Molekularbewegung kommt es zum einen auch durch die o. g. Rotation zu Stößen zwischen den Molekülen, welche Reaktionen auslösen. Zum anderen führt die Lageveränderung der Moleküle zueinander (günstige Orbitalüberlappungen!) ebenfalls zu vermehrten Reaktionen. Weiterhin entstehen durch Reflexion von Mikrowellen an Grenzflächen Zonen mit hoher Mikrowellendichte, die sogenannten „hot-spots“. Diese führen zu Verschiebungen im chemischen Gleichgewicht bei einer Vielzahl von Reaktionen.

## 2. Eingesetzte Mikrowellengeräte

Die Ergebnisse wurden vorzugsweise in Versuchsanordnungen der Fa. MLS Leutkirch/Algäu erhalten (Tab. 2). Im Gegensatz zur Mehrzahl bekannt gewordener Experimente [7] erlauben diese MW-Geräte (2.45 GHz), die Reaktionsbedingungen reproduzierbar einzustellen und PC-gestützt zu protokollieren.

Tabelle 2: Eingesetzte Mikrowellengeräte und ihre Kurzcharakteristik

Mikrowellengerät	Reaktortyp	Grenzparameter
LAVIS <sup>3</sup>	Rückflußapparatur	Siedepunkt des Reaktionsgemisches, Normaldruck, KPG-Rührer
MEGA 1200 <sup>3</sup>	HPR 1000/6	280 °C, 80 bar, 6 x 50 ml
	HPR 3000/1 „K“	250 °C, 30 bar, 250 ml
ETHOS <sup>3</sup>	Rückflußapparatur	Siedepunkt des Reaktionsgemisches, Normaldruck, KPG-Rührer
	HPR 1000/6	280 °C, 80 bar, 6 x 50 ml
	HPR 3000/1 „K“	250 °C, 30 bar, 250 ml, Magnetührer
	Durchflußreaktor	160 °C, 50 bar, max.1,6 l/Std.
	Glasreaktor	250 °C, 3 bar, 500 ml, Magnetührer
ECOCLAV <sup>3</sup>		320 °C, 200 bar, 6 x 50 ml oder 2,5 l

## 3. Reaktionen im Mikrowellenfeld

### 3.1 Aufschluß von Reststoffen mit hohem Lignocelluloseanteil

Reststoffe, wie Stroh, Mühlentrückstände oder Restholz, zählen zu den Biomassereststoffen, die in großen Mengen anfallen, für die aber noch zu wenige Verwendungsmöglichkeiten bekannt sind. Auf Grund ihrer Struktur sind Getreidehalme oder Holzschnitzel nicht ohne weiteres für technische, mikrobiologische oder enzymatische Prozesse verfügbar, da eine Ligninschicht die verwertbare Cellulosefaser umschließt [8]. Neben der rein energetischen Nutzung solcher Reststoffe sind Prozesse mit dem Ziel entwickelt worden, Lignocellulosen als Energieträger, für die Tierernährung und / oder als chemischen Rohstoff zu nutzen [9].

Da bekannte Verfahren (z. B. Steam-Explosion [10]) technisch relativ anspruchsvoll und zeitaufwendig sind und sich bisher am Markt nur bedingt durchsetzen konnten, überprüfen wir am Beispiel von Gerstenstroh die Möglichkeit der Vorbehandlung von Getreidereststoffen im Mikrowellenfeld. Dazu kamen die Mikrowellengeräte MEGA 1200 und ECOCLAV zum Einsatz. Die Versuche wurden entweder als Aufschlammung von Strohhacksel in

Wasser (10 g Stroh auf 150 ml Wasser) oder mit über Nacht vorgequollenem Stroh (20 g Stroh auf 105 ml Wasser; ECOCLAV bei 60 bar Ladedruck) durchgeführt. Die vorbehandelten Proben wurden im Anschluß gezielt enzymatisch aufgeschlossen (T. reesei-Cellulase) und auf ihren Gehalt an reduzierenden Zuckern und Glucose untersucht. In Abbildung 1 sowie in Tabelle 3 sind vorläufige Ergebnisse zusammengefaßt.

Abb. 1: Bildung reduzierender Zucker nach enzymatischem Aufschluß (T. reesei-Cellulase) von im Mikrowellenfeld vorbehandeltem Gerstenstroh

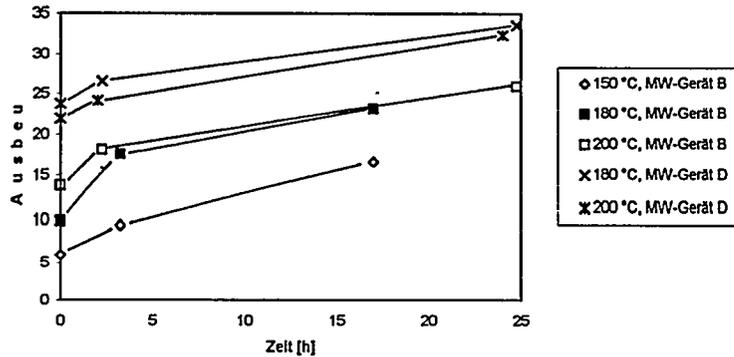


Tabelle 3: Glucosebildung nach enzymatischem Aufschluß (T. reesei-Cellulase) von im Mikrowellenfeld vorbehandeltem Gerstenstroh

Reaktionsansatz	Temperatur im Reaktionsgefäß	Glucosegehalt [g/l] nach enzym. Aufschluß		
		0 h	3 h	24 h
ohne Vorbehandlung	-	0	0,1	0,3
Mikrowellengerät MEGA 1200 mit HPR 3000/1"K"	150 °C	0,25	1,2	3,6
	180 °C	0,20	1,2	3,9
	200 °C	0,1	1,0	3,5
Mikrowellengerät ECOCLAV	180 °C	0,3	0,5	1,8
	200 °C	0,1	0,4	3,5

Getreidereststoffe lassen sich somit durch die Kombination des Mikrowellenaufschlusses mit nachfolgender enzymatischer Transformation kostengünstig wandeln. Der Anfall an reduzierenden Zuckern ist durch Optimierung allerdings noch zu verbessern.

### 3.2. Oxidativer Abbau von zucker- und stärkehaltiger Reststoffe

Die Nutzung organischer Säuren als Komplexbildner zur Behandlung schwermetallbelasteter Böden wurde an einer Reihe von Beispielen erfolgreich getestet [11]. Dabei kam ein Oxidationsprodukt aus Zuckerrübenmelasse zum Einsatz, welches durch konventionelle Oxidation von Melasse mit Salpetersäure erhalten wurde. In diesem Zusammenhang sollte die Wirksamkeit von anderen Oxidationsmitteln auf die Bildung organischer Carbonsäuren und die Möglichkeit einer Gewinnung einzelner wertvoller Verbindungen überprüft werden.

Die Oxidationsversuche im Mikrowellenfeld erfolgten im Gerät MEGA 1200 und sollten erste Erkenntnisse zur Machbarkeit dieser Reaktion erbringen. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Produkte der Oxidation von Melasse-Wasser-Mischungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ( 1g Melasse in 30 ml Wasser, alle Angaben in mmol/l)

Verbindung	Oxidationsmittel			
	ohne <sup>1)</sup>	10 Ma% Wasserstoffperoxid <sup>2)</sup>	5 Ma% Natriumperoxodisulfat <sup>3)</sup>	konventionell, Salpetersäure <sup>4)</sup>
Armeisensäure	0	130	8,7	22
Essigsäure	5	5,5	10,3	17
Glykolsäure	0,4	0	3	34
Milchsäure	13	35	21	49
Gluconsäure	3,3	6,7	2,4	0
Glucarsäure	0	0	1	120
Weinsäure	0	0	0	14
Glycerin	0,8	1,5	2,3	39

<sup>1)</sup> 10 min, 80 °C, MW-Leistung 750 W

<sup>2)</sup> 10 min, 80 °C, MW-Leistung 750 W

<sup>3)</sup> 10 min, 110 °C, MW-Leistung 750 W,

<sup>4)</sup> 240 min, 85 °C, konventionelle Heizung, 30 %ige Salpetersäure, Substrat : Säure = 1:10

Damit wird gezeigt, daß die Energieeinbringung in die Oxidationsreaktion von Melasse prinzipiell mit Mikrowellen erfolgen kann. Aussagen zu einer Änderung der Produktselektivität sollten an dieser Stelle noch nicht getroffen werden. Die Reaktionsparameter bedürfen noch einer weiteren Optimierung, da zur Zeit in den Reaktionen im Mikrowellenfeld die einfachen Monocarbonsäuren bevorzugt gebildet werden, was für einen drastischen Abbau spricht. Erstaunlich erscheint, daß es selbst in reinem Wasser bereits zur Oxidation kommt. Weitere Versuche sollen bei geringeren Konzentrationen an Oxidationsmittel aber höheren Temperaturen und erhöhtem Druck durchgeführt werden, um die Konzentration an Säure im Hydrolysat zu erhöhen und dabei insbesondere die Dicarbonsäuren zu bilden.

### 3.3. Aufschluß von proteinhaltigen Reststoffen

Proteinhaltige Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie wie Blutmehl, Fischmehl und Mehl aus Geflügelfedern sind wichtige Rohstoffe zur Verwertung als Tierfutter, Düngemittel u.ä. Die Hydrolyse dieser Stoffe ist ein wichtiger Vorgang zu deren chemischer und mikrobiologischer Verwertung. Vorstellbar ist Proteinhydrolysate als Nährmedien für Zellkulturen im Pharmabereich und in der Mikrobiologie allgemein einzusetzen. Dazu müssen diese Stoffe in großen Mengen kostengünstig und nach strengen Qualitätsstandards hergestellt verfügbar sein [12].

Die konventionelle Hydrolyse von Proteinen bzw. proteinhaltigen Reststoffen verläuft mit 6N Salzsäure unter Normaldruck oder leichtem Überdruck über einen relativ langen Zeitraum (Stunden/Tage). Die dabei auftretenden Nebenreaktionen beeinträchtigen die Qualität des Produktes sowie die Ausbeute an gewünschten Produkten.

Aus diesem Grunde wurde die Hydrolyse unter Einfluß eines Mikrowellenfeldes durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse am Beispiel der Hydrolyse von Blutmehl sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Es ist augenscheinlich, daß es bei der angewandten Reaktionsführung zu großen Zeitersparnissen kommt. Des weiteren zeigt die Umsetzung in Wasser ohne weitere Zusätze, daß auch unter diesen Bedingungen bereits Hydrolyse eintritt. Da bislang lediglich nach freien Aminosäuren gesucht wurde, läßt sich vermuten, daß auf diese Weise hergestelltes Hydrolysat bereits für mikrobiologische Zwecke genutzt werden könnte.

Tabelle 5: Produkte der sauren Hydrolyse von Blutmehl  
(Mikrowellengerät MEGA 1200)

Aminosäure (mmol l <sup>-1</sup> )	6N HCl, 24h unter Rück- fluß kochen <sup>1)</sup>	6N HCl, 4 min, 130°C, MW <sup>2)</sup>	H <sub>2</sub> O, 30 min, 200°C, MW <sup>3)</sup>
Asp(araginsäure)	18,0	18,2	1,5
Thr(eonin)	8,5	6,8	0,1
Ser(in)	10,2	14,0	1,0
Glu(taminsäure)	14,4	16,1	0,1
Gly(zin)	12,7	19,7	1,8
Ala(nin)	19,5	26,5	2,9
Val(in)	15,0	8,1	0,6
Met(hionin)	1,3	1,8	0,2
Ile (Isoleuzin)	2,2	1,1	0,1
Leu(zin)	16,4	20,1	1,3
Lys(in)	14,3	11,4	0,4
Arg(inin)	6,0	5,8	0,2
Tyr(osin)	3,4	3,3	0,2
Phe(nylalanin)	9,3	8,5	0,6
His(tidin)	8,8	9,3	0,7
Σ	160,0	170,7	11,7

<sup>1)</sup> 8 g Blutmehl in 200 ml 6N HCl, mit 0,1 Vol% Phenol stabilisiert, auf pH=1 eingestellt

<sup>2)</sup> 2 x je 1,2 g Blutmehl in 30 ml 6N HCl (0,25 MPa), wie <sup>1)</sup>

<sup>3)</sup> 2 x je 1,2 g Blutmehl in 30 ml entionisiertes Wasser (1,7 Mpa), nach der Umsetzung mit konz. Salpetersäure auf pH<1 eingestellt.

#### 3.4. Solvolyse von Kohlehydraten

Die Solvolyse von Stärke bzw. von stärkehaltigen Produkten ist ein wichtiger Prozeß der Lebensmitteltechnologie und der chemischen Technologie. Die Reaktionsprodukte werden in verschiedensten Bereichen eingesetzt. Die Nachfrage nach kostengünstigen und qualitativ hochwertigen Produkten ist ungebrochen.

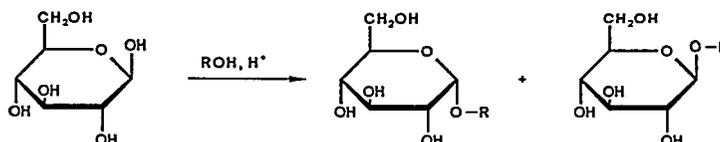
Die Hydrolyse von Stärke im Mikrowellenfeld in Gegenwart katalytischer Mengen Säure (z. B. HCl-Gas) führt in sehr kurzen Reaktionszeiten (5 min bei 130 °C) bei quantitativen Umsatz zu monomeren Zuckern.

Alkylglykoside mit geradkettigen Alkylketten >C<sub>8</sub> sind wichtige nichtionische Tenside aus nachwachsenden Rohstoffen, welche auf Grund ihrer technologischen Eigenschaften und ihrer leichten biologischen Abbaubarkeit zunehmend für die Herstellung grenzflächenaktiver

Formulierungen genutzt werden [13]. Daneben spielen Substanzen dieses Typs als Zwischenprodukte und Hilfsmittel in der Biotechnologie eine bedeutende Rolle [14].

Die Fischer-Glycosidierung von Zuckern mit Alkoholen in Gegenwart einer Säure (Schema 1) führt bei Temperaturen von 65 °C bis 140 °C und langen Reaktionszeiten (24 - 72 h) entweder zum  $\alpha$ -Anomeren oder zu Gemischen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren [15]. Während bei Einsatz der Alkylglycoside in normalen grenzflächenaktiven Formulierungen, wie Waschmitteln oder Körperpflegemitteln, das  $\alpha/\beta$ -Verhältnis bisher keine Rolle spielte, werden die Anwendungseigenschaften der  $\beta$ -Anomere als schwerer zugängliche Produkte, insbesondere auf mikrobiologischem Gebiet, als vorteilhaft beschrieben [14].

Schema 1



Bei konventionellen Fischer-Glycosidierungen werden infolge der langen Reaktionszeiten die in kinetisch kontrollierter Reaktion gebildeten  $\beta$ -Anomere nicht oder nur zu geringen Anteilen gebildet, da sie schnell zu den thermodynamisch stabilen  $\alpha$ -Anomeren weiterreagieren.

Die Fischer-Glycosidierung wurde in den Mikrowellengeräten LAVIS (mit eingebauter Rückflußapparatur), MEGA 1200 und ETHOS (in Druckgefäßen HPR 3000/1"K") durchgeführt.

Bei den Reaktionen in Batch-Reaktoren wurden jeweils 30 g Zuckerderivat mit der 10fachen molaren Menge Alkohol in Gegenwart katalytischer Mengen Säure umgesetzt. Die Ergebnisse der Konversion von Glucose, Mannose und Galactose mit verschiedenen Alkoholen im Batch-Reaktor ist in Tabelle 6 zusammengefaßt. Darüber hinaus wurde die Fischer-Glycosidierung kontinuierlich in einem MW-Durchflußreaktor (MW-Gerät ETHOS) überprüft [16]. Die Ergebnisse sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 6: Reaktion von Zuckern bzw. Zuckerderivaten mit verschiedenen Alkoholen

Zucker	Alkohol	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [Ma%] Alkyl-D-glucosid
D-Glucose	Methanol	Rückfluß, 40 min, 500 W	100 %, $\alpha:\beta=90:10$
	Methanol	140 °C, 20 min, 500 W	100 %, $\alpha:\beta=100:0$
	Ethanol	140 °C, 30 min, 750 W, MR	100 % <sup>a)</sup>
	Butanol	Rückfluß, 40 min, 750 W	90 % <sup>a)</sup>
	Butanol	Rückfluß, 60 min, 750 W, MeR	100 %, $\alpha:\beta=95:5$ <sup>b)</sup>
	Octanol	120 °C, 20 min, 500 W,	10 % <sup>c)</sup>
	Octanol	120 °C, 20 min, 500 W, MR	95 % <sup>a)</sup>
D-Mannose	Methanol	Rückfluß, 35 min, 500 W	100 %, $\alpha:\beta=100:0$
	Ethanol	Rückfluß, 40 min, 750 W	100 % <sup>a)</sup>
D-Galactose	Methanol	Rückfluß, 35 min, 500 W	100 %, $\alpha:\beta=100:0$
	Ethanol	Rückfluß, 40 min, 750 W	100 % <sup>a)</sup>
Butylglucose	Decanol	120 °C, 30 min, 500 W, MR	85 % <sup>a)</sup>
Stärke	Methanol	140 °C, 20 min, 500 W	60 % $\alpha:\beta=100:0$
	Methanol	140 °C, 20 min, 500 W, MR	100 % $\alpha:\beta=100:0$

MR = magnetische Rührung bzw. MeR= mechanische Rührung des Reaktionsgemisches,

<sup>a)</sup> Anomerengemisch, <sup>b)</sup> dreifacher Ansatz, <sup>c)</sup> 90 % der Glucose wurde zersetzt.

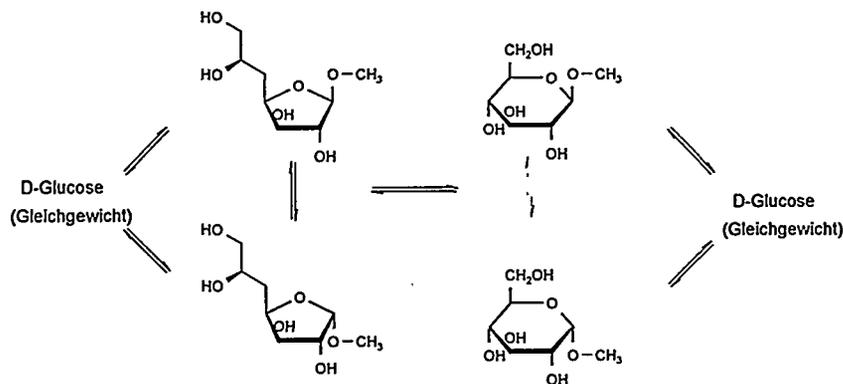
Tabelle 7: Umsetzungen von Glucose bzw. Glucosederivaten mit Alkoholen im Mikrowellendurchflußreaktor

Zucker	Alkohol	Reaktionsbedingungen	Verweilzeit [min]	Ausbeute [Ma%] Alkyl-D-glucopyranosid
Glucose	Methanol	140 °C, 16 bar	10	100 $\alpha:\beta=95:5$
	Methanol	140 °C, 12 bar	5	100 $\alpha:\beta=10:90$
	Octanol	120 °C, 12 bar	5	95 *
Ethylglucose	Octanol	120 °C, 12 bar	5	100 *
Butylglucose	Decanol	110 °C, 12 bar	5	100 *

\* Anomergemisch

Die Durchführung der Fischer-Glycosidierung im Mikrowellenfeld zeigt neben der Reaktionsbeschleunigung - beim Übergang von der diskontinuierlichen zur kontinuierlichen Fahrweise - auch eine Umkehr des Anomerenverhältnisses bei der Synthese von Methyl-D-glucose. Eine solche Änderung der Produktselektivität wurde unseres Wissens in der mikrowellen-assistierten Chemie noch nicht beschrieben und kann mit der kinetischen Kontrolle der Bildung von  $\beta$ -Methyl-D-glucose diskutiert werden (Schema 2).

Schema 2



Durch die Quenchung der Reaktion im kontinuierlichen Verfahren wird die Isomerisierung von  $\beta$ -Methyl-D-glucose zu  $\alpha$ -Methyl-D-glucose dem thermodynamisch stabilen Anomeren verhindert und es gelingt so, das kinetisch kontrollierte Reaktionsprodukt anzureichern.

#### Zusammenfassung:

Im Beitrag werden Stroh, Melasse, Blutmehl und Kohlehydrate als Feedstocks eingesetzt. Diese werden einerseits im Mikrowellenfeld chemisch (und z. T. enzymatisch) aufgeschlossen d.h. einer chemischen Reaktion oder einem Gewinnungsprozeß zur Verfügung gestellt und andererseits im Mikrowellenfeld einer chemischen Wandlung unterworfen.

Voranstehende Beispiele demonstrieren, daß der Einsatz der Mikrowellenstrahlung zu stark verbesserten Raum/Zeit-Ausbeuten führt. Durch gezielten Einsatz der Mikrowellentechnik ist es möglich, die Vorteile der dissipativen Energieeinbringung, wie kurze Aufheizzeiten und geringen Energieverbrauch, auch für stoffwandelnde Reaktionen auf dem Gebiet der Biomassereststoffe und der nachwachsenden Rohstoffe einzusetzen.

Die vorläufigen Ergebnisse lassen erwarten, daß Behandlung dieser Feedstocks im Mikrowellenfeld mehrheitlich zu innovativen Lösungen führt.

#### Literatur:

- [1] K. Lüderitz, *Chemie Ingenieur Technik* 1997, 69, 546 (DECHEMA-Regional-Kolloquium „Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe“)
- [2] K. J. Thome-Kozmiensky „Kreislaufwirtschaft“, EF-Verlag für Energie und Umwelt technik GmbH, Berlin, 1994, Kap. III
- [3] R. N. Gedye, F. E. Smith, K. Ch. Westaway, *Can. J. Chem.* 1988, 66, 17
- [4] R. A. Abramovitch, *Org. Prep. Proc. Int.* 1991, 23, 685
- [5] S. Caddick, *Tetrahedron* 1995, 51, 10403
- [6] Ch. R. Strauss, R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 1665
- [7] z. B. a) A. Srikrishna, S. Nagaraju, P. Kondaiah, *Tetrahedron* 1995, 51, 1809  
b) A. Diaz-Ortiz, P. Prieto, E. Vazquez, *SYNLETT*, 1997, 269
- [8] z. B.: E. S. Lipinski, *Adv. Chem. Ser.* 1979, 181, 1
- [9] H. Gerstenkorn „Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Eine ökonomische Analyse“, Wissenschaftsverlag Vauk Kiel KG, Kiel 1995
- [10] L. T. Fan, M. M. Gharpuray, Y.-H. Lee, *Biotechn. Bioeng. Symp.*, 1981, 11, 24
- [11] K. Fischer, H.-P. Bipp, D. Bieniek, A. Kettrup in P. A. Wilderer, R. Koralewska [Hrsg.] Berichtsheft 4, 3. BayFORREST Statusseminar, S. 281, München 1995
- [12] K. Fischer, P. Riemenschneider, D. Bieniek, A. Kettrup, *Fresenius J. Anal. Chem* 1994, 350, 520
- [13] z. B.: K. Hill, W. v. Rybinski, G. Stoll, „Alkyl Polyglycosides“, VCH, Weinheim 1997
- [14] G. W. Stubbs et al., *Biochim. Biophys. Acta* 1976, 426, 46
- [15] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1893, 26, 40 und 1895, 28, 1145
- [16] Zum Einsatz kam eine Membranpumpe der Fa. ALLDOS Eichler GmbH, Pfinztal, vom Typ 281-9.6V63/G02.

V.N. Shevkoplyas, V. I. Saranchuk  
L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry,  
R. Luxemburg str. 70, UA-340141 Donetsk

## INFLUENCE OF IMPREGNATION BY INORGANIC SUBSTANCES ON THE YIELD OF PYROLYSIS PRODUCTS



\*DE011716473\*

### 1. INTRODUCTION

In papers [1,2] was shown that fossil coals impregnation by aqueous solution of inorganic substances with a subsequent pyrolysis leads to the rise of the rate and depth of its organic mass destruction into liquid and gaseous products. This is, apparently, conditioned by changes in coals structure already on the stage of treatment. But, there are few papers that study an activating effect of inorganic reactants upon natural coals structure and their behaviour at pyrolysis. One of the methods which allows to judge structural transformation in coals at their impregnation by inorganic substances is a X-ray analysis [3-5].

### 2. EXPERIMENTAL

Coals of low and middle rank with a carbon content of  $C^{daf} = 64,3 - 87,2 \%$  were taken to be analyzed. The coals impregnation was carried out by a following method. The sample of original coal was treated with 1 M of inorganic substances solution (KOH, CaO, HCL) and water in the weight ratio of 2:1 coal - solution. The mixture obtained was left in exicator 12 hours to react at the temperature of 20 °C with a successive drying up in the thermostat at 105 °C up to receiving an air-dry state. The pyrolysis of original and impregnated coals was carried out at the temperature of 500 °C. The X-ray investigations of coals samples were realized on the diffractometer line "DRON-1" with a  $CuK_2$  -radiation with a wave length equal to 0,154 nm. Soller slits and nickel filtre were used.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Data of X-ray analysis for coals of low and middle rank are shown in Tabl. 1.

Table 1. X-ray parameters of coals under study

Sort of coal, $C^{daf}$ , %	$d_{002}$ nm	$d_{y1}$ nm	$L_c$ nm	$L_a$ nm	$h/l_{002}$	$h/l_{y1}$	$S_{002}$	$S_{y1}$	$n$
brown 64,3	0,370	0,480	1,38	2,50	0,78	0,48	75,3	17,9	4,4
brown 71,0	0,380	0,520	1,42	2,29	0,97	1,00	71,5	23,5	4,7
salty 74,9	0,370	0,494	1,33	2,59	0,90	0,66	78,5	12,6	4,6
candle 79,0	0,370	0,520	1,40	2,37	1,22	0,62	76,5	20,2	4,8
candle 76,2	0,370	0,484	1,45	2,30	0,95	0,79	70,6	22,0	4,9
gaseous 82,2	0,370	0,520	1,85	2,49	3,13	1,40	72,3	18,7	6,9
gaseous 82,7	0,370	0,520	2,20	2,30	1,88	1,08	68,4	24,7	6,0
rich 87,2	0,365	0,510	0,87	2,32	2,48	1,26	62,6	28,6	7,4

It has been seen from the Tabl. 1 that a rank being changed, the change of parameters  $L_c$  ( thickness of stack ) and  $L_a$  ( layer average diameter ) of fossil coals are observed. The interplane distance of polyarene fragments (  $d_{002}$  ) consist 0,380 - 0,370 nm fo brown coals (  $C^{daf} = 64,3 - 71,0$  % ), and for a rich coal (  $C^{daf} = 87,2$  % ) - 0,365 nm. The presence of y-band of different intensity is characteristic for all coals. The integral intensity of maximum 002 and y-band proportional to the quantity of structural elements is given by indexed of

$S_{002}$  and  $S_{y1}$  respectively. The  $S_{002}$ - value is proportional to the quantity of ordered aromatic structural fragments, and  $S_{y1}$  - aliphatic structures.

Data of X-ray analysis by the effect of inorganic substances upon structural organization of fossil coals are shown in Tabl. 2.

**Tabl. 2.** X-ray parameters of coals impregnated by inorganic substances solutions

Sort coal	Activ. matter	$d_{002}$ nm	$d_{y1}$ nm	Lc nm	La nm	$h/l_{002}$	$h/l_{y1}$	$S_{002}$	Sy1	n
brown	origin	0,387	0,520	1,42	2,29	0,97	1,00	71,0	23,5	4,7
	H <sub>2</sub> O	0,387	0,520	1,37	3,12	0,92	0,93	71,9	23,6	4,5
-"-	CaO	0,387	0,500	1,14	3,13	0,52	0,67	74,0	23,0	4,0
-"-	KOH	0,387	0,520	0,94	3,08	0,35	0,24	80,3	17,3	3,4
-"-	HCL	0,387	0,520	1,35	2,87	0,80	0,74	72,2	21,7	4,5
rich	origin	0,365	0,510	2,32	2,48	1,26	0,87	62,6	28,6	7,4
-"-	H <sub>2</sub> O	0,365	0,510	1,74	2,81	1,17	0,83	66,2	27,2	5,7
-"-	CaO	0,365	0,510	1,59	2,66	0,80	0,64	66,6	29,5	5,4
-"-	KOH	0,365	0,510	1,63	2,32	0,64	0,47	66,8	27,2	5,5
-"-	HCL	0,365	0,510	1,90	2,81	1,05	0,74	64,3	25,0	6,2

One can see from the Tabl. 2 that already on the stage of impregnation aqueous solution of inorganic substances have a considerable effect on fossil coals, that leads to changing of their original structural characteristics ( Lc , La ). Decreasing of the interplane ordering index (  $h/l_{002}$  ) in 2,7 times for brown coal and 2,0 times for rich coal could testify a considerable disordering of main elements of the structure in the presence of inorganic substances. It is especially well seen on the example of brown and rich coals impregnated by 1 M solution of KOH. Thus, the activating effect of a chemical addition depends on the nature of inorganic substance. Carrying out pyrolysis of coals under study in the temperature region of the basic thermal decay of its organic mass, the dependence between liguid products yeild from coals and interplane odering index (  $h/l_{002}$  ) has been detected ( Fig. 1). It is seen from Fig.1, that the ordering of aromatic component of Coal Organic Mass (COM) determined a yeild of liguid products from coals under study. We also detected the dependence between the yeild of liquid products of pyrolysis at 500 °C and the interplane ordering index (  $h/l_{002}$  ) of coals impregnated by inorganic substances ( Fig.2 ).

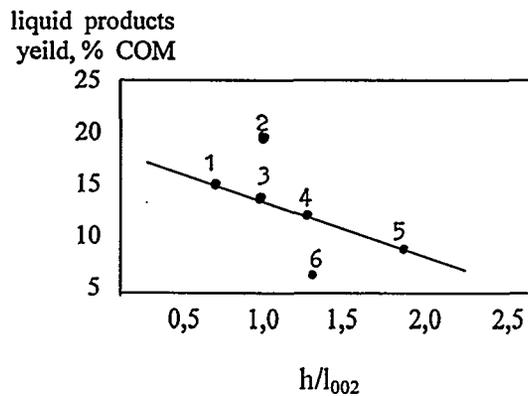


Fig.1 Dependence of pyrolysis liquid products yeild from coals at 500 °C on the parameters of  $h/l_{002}$  : 1-2 - brown; 3 - salty; 4 - candle; 5 - gaseous; 6 - rich

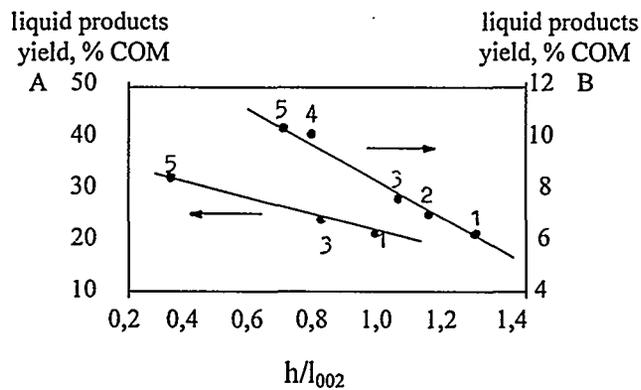


Fig.2 Dependence of pyrolysis liquid products at 500 °C from brown ( A ) and rich ( B ) coals on the parameters  $h/l_{002}$  impregnated coals: 1 -original; 2 - impregnated by H<sub>2</sub>O; 3 - HCL; 4 - CaO; 5 - KOH

Results of investigations demonstrate conclusively that impregnating of coals by inorganic substances allows to change the original structure of fossil coals and also carry out purposefully pyrolysis and effect on the liquid products yield.

#### REFERENCES

1. Tamko V.A., Shevkoplyas V.N. *Khimia tverd.topliva*,6,43(1996).
2. Tamko V.A., Shevkoplyas V.N. (Book of Abstr. II Int.Conf. on Catal. and Adsorp. in Fuel Proces. and Environm.Protect.) Wroclaw, Poland, 227 (1996).
3. Korolev Ju.M. *Khimia tverd.topliva*,6,11 (1989).
4. Skripchenko G.B., Nikiforov D.V. *Khimia tverd.topliva*,3,31 (1996).
5. Shevkoplyas V.N. (Book of Abstr. III Int.Symp. on Catal. in Coal Conver.) Novosibirsk, Russia, 1,197 (1997).





R. Stülpnagel  
Universität GH Kassel, Institut für Nutzpflanzenkunde, Steinstr. 19,  
D-37213 Witzenhausen

## UNTERSUCHUNG ZUR CHEMISCHEN UND PHYSIKALISCHEN BESCHREIBUNG VERSCHIEDENER BIOMASSEN

Biomassen aus der Landwirtschaft können entsprechend unterschiedlicher Formen der Ernte, Konservierung und Aufbereitung zu Brennstoff als Trockengut oder als Feuchtgut bereitgestellt werden: Als lagerstabiles Trockengut mit Wassergehalten von etwa 15%, wenn z.B. Getreide als Ganzpflanze zur Vollreife geerntet, Stroh aufgesammelt oder aus Gras Heu bereitet wird. Diese Biomassen der sogenannten „Trockengutlinie“ werden bevorzugt zu Ballen verpreßt und außer bei „Zigarrenbrennern“ vor der thermischen Verwertung zerkleinert. Biomassen können aber auch als Feuchtgut bereitgestellt werden, wenn Feldkulturen wie Getreide, Mais, Hirse, Raps, Rüben, Sonnenblumen, Hanf usw. vor ihrer Vollreife geerntet werden. Aus den Biomassen wird ein Häckselgut bereit, das einsiliert und vor der thermischen Verwertung mechanisch bis auf Wassergehalte deutlich unter 50% entwässert wird. Mit einem auf dieser Silagebereitung aufbauenden Ackerbaukonzept kann mit der Vielzahl der Pflanzenarten, der Chance zum Verzicht auf Pflanzenschutzmittel, der Minderung von Bodenerosion und Nährstoffaustrag durch ganzjährige Bodenbedeckung ein pflanzenbaulich und ökologisch zu bevorzugender Weg bei der Bereitstellung des Energieträgers eingeschlagen werden [1;2]. Auch Biomassen vom Grünland können mit diesem Verfahren, der „Feuchtgutlinie“, als Energieträger bereitgestellt werden [3].

Wird die gleiche Biomasse zu unterschiedlichen Zeitpunkten geerntet, auf verschiedenen Wegen konserviert und beim Feuchtgut mechanisch zu Brennstoff aufbereitet, so wird dies Einfluß auf die physikalischen und chemischen Charakteristika eines Brennstoffes nehmen. Nach einer ersten Beschreibung des Brennstoffes Biomasse aus der „Feuchtgutlinie“ [4] sollten durch Untersuchungen zur Stückigkeit, Schüttdichte und Materialdichte von Häckselgut aus beiden Verfahren eine erste physikalische Charakterisierung durchgeführt werden, in die auch zwei Proben von Holzhackschnitzeln einbezogen wurde. Mit der Analyse der Nährstoffgehalte sowie der Acidität und der Gehalte an Garsäuren in den Biomassen aus der Feuchtgutlinie sollte die chemische Beschreibung begonnen werden.

### Material und Methoden

**Material:** Winterraps, Wintergerste, Winterroggen, Triticale und Weizen als Erstkulturen sowie Mais, Sonnenblumen und Hanf als die ihnen folgenden Zweitkulturen wurden durch Silierung - eine Lagerung in anaeroben, sauren Milieu, das vornehmlich durch Milchsäurebakterien erzielt wird - konserviert. Hierzu wurden die Pflanzen etwa 3 Wochen vor der Vollreife mit einem Feldhäcksler mit Messertrommel und Gegenschneide aus dem Stand - d.h. ohne Bodenablage - geerntet. Entsprechend der weiteren Verwertung des Erntegutes können am Feldhäcksler unterschiedliche theoretische Schnittlängen eingestellt werden. Für die

vorliegende Untersuchung war sie einheitlich auf 4 mm eingestellt. Direkt nach der Ernte wurde das Häckselgut in 60 l Kleingärbehälter eingefüllt, stark verdichtet und verschlossen.

Unmittelbar vor den Untersuchungen wurden die Kleingärbehälter geöffnet, das Material entnommen, durchmischt und entweder frisch oder nach Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz den einzelnen Untersuchungen zugeführt. Parallel hierzu wurden die Silage mit einem Wassergehalt (WG) von 65 - 72% mit einer Labor-Schneckenpresse auf 45 - 50% WG, teilweise sogar auf weniger als 40% WG entwässert. Es werden hierbei die Fraktionen Preßgut - der Brennstoff - und der Preßsaft - ein Flüssigdünger - der einen Teil der in der Biomasse enthaltenen Nährstoffe enthält, die bei der Entwässerung aus der Silage in ihn übergetreten sind und auf die Felder zurückgeführt wird, gewonnen.

Mit diesem Feldhäcksler wurden zum Vergleich mit den feucht-konservierten Pflanzen bei gleicher Einstellung (4 mm) reifer Winterweizen (15 % WG) bzw. Triticale geerntet.

In die vorliegende Untersuchung wurden auch zwei Proben von Holzhackschnitzeln (Hackgut) unterschiedlicher Herkunft einbezogen: Einerseits Hackschnitzel von Stämmen (> 8 cm Durchmesser) der Schwarzkiefer, die als Durchforstungsholz nach dem Fällen für zwei Jahre zur Nach Trocknung im Freiland gepoltet wurden. Sie wurden in einem Trommelhacker mit Siebboden und einer theoretischen Schnittlänge von 20 mm erzeugt. Andererseits Hackschnitzel von Kronenholz (Äste, Zweige) von frisch gefällten Weiden, die in einem Trommelhacker ohne Siebboden bei einer theoretischen Schnittlänge von 10 mm erzeugt wurden. Alle Hackschnitzel wurden bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Methoden: Die Korngrößenverteilung wurde in Anlehnung an DIN 22 019 durch horizontales Sieben von 100 g trockenem Material von Hand für 1 min. in 0,2 m<sup>2</sup> Rundsieben mit einer Quadratlochung von 1; 2; 3,15; 5; 10; 20 und 40 mm ermittelt. Probenmenge und Siebdauer wurden gewählt, um eine Verzerrung der Ergebnisse durch Materialabrieb zu verhindern. Die Siebung aller Materialien wurde mit sechs Wiederholungen ohne Zurücklegen der Stichprobe durchgeführt. Der statistische Vergleich (zweiseitiger t-Test) innerhalb einer Korngrößenklasse wurde nur zwischen Silage und Preßgut durchgeführt.

Nach Rosin, Rammler, Sperling, Bennett (kurz RRSB; DIN 66 145) berechnet sich der Rückstand eines Siebes der Maschenweite  $d$  als  $R = \exp(-(d/d')^n)$ . Die darin enthaltenen Feinheitensparameter, die Steigung der RRSB-Geraden ( $n$ ) und die Abszisse zu  $R = 0,368$  ( $d'$ ), wurden nach dem Auftragen der Siebergebnisse in das RRSB-Netz ( $\ln \ln 1/R$ ,  $\ln d$  - Diagramm) durch lineare Regression ermittelt sowie das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der Regression berechnet.

Am unsortierten, trocken Material und an dem trockenen Material der einzelnen Korngrößenklassen wurden die Kenngrößen Schüttdichte und Materialdichte nach folgenden Verfahren ermittelt: In einen 1,36 l fassenden Zylinder wurde das teilweise sperrige Häckselgut bzw. Preßgut gleichmäßig und unter Vermeidung von Brückenbildung von Hand eingefüllt. Aus dem Gewicht der Biomasse und dem Volumen des Zylinders wurde die Schüttdichte berechnet. Danach wurde die Luft zwischen den Pflanzenteilen in dem Zylinder innerhalb von 30 sec. mit Wasser verdrängt. Aus der Differenz zwischen dem Behältervolumen und dem Volumen des zugeführten Wassers wurde das Volumen der Biomasse abgeleitet. Aus der Masse des trockenen Materials und dem Volumen der Biomasse wurde durch Division eine Materialdichte abgeleitet. Da Wasser die in den Poren eingeschlossene Luft nicht verdrängt, kann die Materialdichte bei porösen Körpern unterschätzt werden. Daher wird der nach diesem Verfahren ermittelte Wert im ersten Ansatz nur als „scheinbare Materialdichte“ bezeichnet.

Die Gehalte an N, P, K, Ca, Mg, Na, Cl, S und Si der landw. Biomassen wurden nach [5] ermittelt; die Veraschungstemperatur betrug 550°C. Für die Bestimmung der Gehalte an Gärsäuren und Alkohol in Silage, Preßgut und Preßsaft wurden die ungetrockneten Proben nach einer Lagerung bei -20°C aufgetaut, anschließend nach [5] aufgeschlossen und diese

Kenngrößen gaschromatographisch bestimmt. Beide Analysen (Nährstoffgehalte und Gärssäuren) wurden von der LUFA Kassel-Harleshausen durchgeführt.

Zur Bestimmung des pH-Wertes von Silage, Preßgut und Preßsaft wurden 20 g Frischmaterial bzw. 100 cm<sup>3</sup> Preßsaft mit 400 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser versetzt und nach 20 min. Rührzeit mit der pH-Elektrode gemessen. Danach wurde zur Bestimmung des Laugenbindungsvermögens dem Gemisch aus Prüfsubstanz und destilliertem Wasser soviel 1 n NaOH zugesetzt, bis innerhalb eines Zeitraumes von 30 Minuten ein stabiler pH-Wert von 7 erreicht war.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Stückigkeit verschiedener Biomassen, die im Rahmen der Ernte gehäckselt oder gehackt wurden, wurden mit Hilfe der Siebsortierung ermittelt (Tab. 1) und nach DIN 16 455 weiter ausgewertet (Tab. 2). Bei den vor der Vollreife bzw. zur Vollreife gehäckselten Biomassen aus der Landwirtschaft ist im Bereich von 2-10 mm, in der sich auch die theoretische Häcksellänge befindet, der überwiegende Anteil der Partikel zu finden. Etwa 20% des Gutes bestehen aus deutlich kleineren bzw. deutlich größeren Partikeln. Da der Kornertrag am Gesamtertrag einen Anteil von etwa 30% (Raps) bis 50% (Getreide) einnimmt, ist in den Korngrößenklassen, die der Größe der Körner (Samen) entsprechen, ein hoher Anteil der Biomasse zu finden.

Tab. 1: Korngrößenverteilung (Gewichtsanteile (%)) in den Siebfractionen < 1 bis 20-40 mm von Silagen, den entwässerten Silagen (Preßgut), reifem Triticale und Weizen sowie von Holzhackschnitzeln von Kiefer und Weide. \* = Fraktion mit einem hohen Anteil Samen; + = signifikante Differenz zwischen Silage und Preßgut bei P = 5% (t-Test)

Kultur	Behandlung	Gewichtsanteile (%) in den Siebfractionen (mm)						
		< 1	1-2	2-3,15	3,15-5	5-10	10-20	20-40
Wintergerste	Silage	4,6	10,2	17,8	46,8*	14,8	4,4	1,4
	Preßgut	13,3+	15,0+	18,5	27,2+	23,3+	2,7+	-
Winterroggen	Silage	4,1	12,6	35,7*	25,9	16,8	4,5	0,4
	Preßgut	9,9+	12,3	22,6+	28,4+	20,4+	6,4	-
Winterraps	Silage	3,8	20,8*	25,5	23,6	19,1	6,5	0,7
	Preßgut	7,5+	14,5+	26,4	26,3+	23,2+	2,1+	-
Sonnenblumen	Silage	2,5	7,2	18,1	23,5*	29,0	16,6	3,1
	Preßgut	15,3+	20,8+	24,9+	25,0	13,1+	0,9+	-
Mais	Silage	4,5	12,0	21,0	30,8*	24,3	6,1	1,3
	Preßgut	8,7+	14,6+	20,3	26,2+	26,0	4,2+	-
Triticale	vollreif	2,0	7,8	43,9*	32,7*	7,7	4,5	1,4
Winterweizen	vollreif	2,8	10,5	29,4	52,0*	3,4	1,6	0,3
Kiefer	Hackgut	2,8	3,7	6,3	10,9	31,4	41,1	3,8
Weide	Hackgut	0,8	1,1	2,7	7,7	33,5	46,8	7,4

Im Rahmen der Entwässerung der Silagen mit einer Schneckenpresse werden durch den hohen Preßdruck (bis zu 150 bar [6]) und die innere Reibung in der Presse nicht nur die Samen zerquetscht sondern auch längere Pflanzenteile zerrissen bzw. zerrieben. Hierdurch werden die Anteile an Biomasse in den einzelnen Korngrößenklassen signifikant verändert und gleichzeitig nimmt der Feinanteil zu. Dies wird auch durch kleinere Werte für d' und ein höheres

Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) beim Preßgut unterstrichen (Tab.2). Da gewöhnlich in einem Brennstoff mit mehr feinen Partikeln der Anteil an Flugasche zunimmt, ist diese Änderung der Stückergebnisse bei der Planung von Energieanlagen für die Feuchtgutlinie zu berücksichtigen [7].

Tab. 2: Exemplarische Ergebnisse der Auswertung der Korngrößenanalyse zu verschiedenen Biomassen nach DIN 66 145:  $n$  = Steigung der Regression zwischen LN D und LN LN 1/R;  $d'$  = Maschenweite des Siebes, bei dem der Siebrückstand 36,8% beträgt;  $R^2$  = Bestimmtheitsmaß der Regression

Kultur	Behandlung	n	d'	$R^2$
Wintergerste	Silage	1,579	5,813	0,944
	Preßgut	1,420	4,144	0,997
Winterraps	Silage	1,548	5,342	0,931
	Preßgut	1,718	4,320	0,996
Triticale	vollreif	1,815	5,794	0,871
Winterweizen	vollreif	1,844	5,093	0,898
Kiefer	Hackgut	1,576	10,664	0,993
Weide	Hackgut	1,990	13,198	0,991

Beim Hacken von Kiefern bzw. Weiden werden auch die meisten Hackschnitzel im Bereich der theoretischen Schnittlänge erzeugt. Im Gegensatz zu den landwirtschaftlichen Biomassen ist aber der Anteil der Fein- und Feinstpartikel deutlich geringer. Sie resultieren bei den Kiefernstämmen besonders aus Rindenteilen, die beim Hacken durch innere Reibung am Siebboden zerfallen, beim Hackgut von Weiden-Kronenholz aus Ästchen, Knospen usw. bestehen. Mit dieser Korngrößenverteilung, die sich im hohen Maße an die RRSB-Gerade annähert ( $R^2 > 0,99$ ; Tab.2), wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt, wie sie an Hackgut von Pappeln ermittelt wurden [8]. Gleichzeitig entsprechen beide Hackgut-Materialien mit diesen Kriterien der Klasse G 50 der ÖNORM M7 133 für Hackschnitzel [9].

Eine Siebsortierung zur Analyse der Korngrößenverteilung ist dann am exaktesten, wenn die zu untersuchenden Teile Kugelform haben. Häckselgut und Hackgut hat aber mit Ausnahme der Samen eher eine rechteckige Form. Dadurch fallen auch Partikel durch ein Sieb hindurch, die länger als die Lochweite des Siebes sind, wenn ihre Breite bzw. Dicke dieses Maß unterschreiten. Diese Tatsache ist bei Wertung und Vergleich der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Um die Unterschiede zwischen land- und forstwirtschaftlichen Biomassen und den Einfluß der Aufbereitung von Silagen weiter zu charakterisieren, wurden die Schüttdichte und „scheinbare Materialdichte“ der Biomassen ermittelt und in einer Auswahl in Tab. 3 dargestellt. Landwirtschaftliche Biomassen haben im unsortierten Zustand (vor der Siebung) mit in der Regel  $0,07 \text{ g TM/cm}^3$  Schüttdichten in vergleichbarer Größenordnung. Sie sind aber niedriger als die von forstlichen Biomassen. Auch für sie werden in der Literatur vergleichbare Werte genannt [9].

Aus den im Labor ermittelten Werten für landwirtschaftliche Biomassen dürfen aber keine Transportdichten abgeleitet werden, da sich das Material auf den Transportfahrzeugen selbst verdichtet. Als Transportdichten wurden bei reifem Getreide (15% WG) [10] bzw. grün geernteter Zuckerhirse (72% WG) [11] Transportdichten von  $0,13 \text{ g TM/cm}^3$  ermittelt.

Entsprechend den Ergebnissen der Siebsortierung nimmt die Schüttdichte mit zunehmender Korngröße ab. Jedoch ist in den Korngrößenklassen die Schüttdichte am höchsten, in denen sich viele Samen befinden, da die Schüttdichte des porösen Körpers Stroh um ein vielfaches

geringer ist als die der kompakt gefüllten Samen (Tab. 4). Solche Unterschiede sind im Preßgut nicht mehr zu erkennen, da bei der Entwässerung die Samen zerquetscht werden.

Tab. 3: Schüttdichte ( $\text{g/cm}^3$ ; Tabelle oben) und „scheinbare Materialdichte“ ( $\text{g/cm}^3$ ; Tabelle unten) von Silage, Preßgut, vollreifem Getreide und Holzhackschnitzeln vor (unsortiert) und nach der Siebsortierung, geordnet nach Korngrößenklassen (mm); \* = Fraktion mit hohem Anteil Körner

Schüttdichte		unsortiert	Korngrößenklassen (mm)					
			< 1	1-2	2-3,15	3,15-5	5-10	10-20
Gerste	Silage	0,07	0,12	0,08	0,08	0,11*	0,04	0,03
	Preßgut	0,07	0,14	0,09	0,07	0,07	0,06	0,05
Triticale	vollreif	0,08	0,09	0,08	0,18*	0,09	0,03	0,02
Weizen	vollreif	0,12	0,11	0,10	0,15	0,27*	0,04	0,03
Kiefer	Hackgut	0,17	0,18	0,16	0,15	0,15	0,14	0,13
Weide	Hackgut	0,14	0,20	0,16	0,15	0,15	0,15	0,13
„scheinbare Materialdichte“								
Gerste	Silage	0,38	0,45	0,31	0,36	0,52*	0,33	0,27
	Preßgut	0,38	0,38	0,31	0,36	0,38	0,42	0,41
Triticale	vollreif	0,38	0,33	0,29	0,45*	0,39	0,20	0,21
Weizen	vollreif	0,52	0,33	0,31	0,49	0,82*	0,37	0,31
Kiefer	Hackgut	0,45	0,47	0,41	0,44	0,43	0,44	0,47
Weide	Hackgut	0,47	0,47	0,45	0,46	0,49	0,50	0,48

Ähnlich der Schüttdichte ist auch die „scheinbare Materialdichte“ in der Regel bei den landwirtschaftlichen Biomassen etwas niedriger als bei den forstwirtschaftlichen Biomassen. Wiederum sind die „scheinbaren Materialdichten“ aller Fraktionen recht ähnlich, mit Ausnahme von der Fraktion, die die Samen enthält. Denn mit Dichten über  $1 \text{ g/cm}^3$  haben die Samen der meisten Kulturpflanzen wesentlich höhere Dichten als das Stroh, wie beispielhaft in Tab. 5 für Triticale dargelegt ist. Nach der Entwässerung der Silagen, wenn die Samen zerquetscht sind, sind diese Unterschiede zwischen den Siebfraktionen nicht mehr zu erkennen.

Tab. 4: Schüttdichte ( $\text{g/cm}^3$ ) und „scheinbare Materialdichte“ ( $\text{g/cm}^3$ ) des Korn-Stroh-Gemisches sowie der Fraktionen Korn bzw. Stroh von Häckselgut von reifem Triticale

	Korn + Stroh	Korn	Stroh
Schüttdichte	0,08	0,67	0,04
„scheinbare Materialdichte“	0,38	1,12	0,27

Die großen Unterschiede in der Dichte zwischen Korn und Stroh sind zum Teil auch auf die gewählte Methode zurückzuführen. Wäre zur Dichtebestimmung anstatt von Wasser Helium verwandt worden, wären vermutlich bei dem porösen Körper Stroh höhere Dichten ermittelt worden, da Wasser die in den Poren eingeschlossene Luft nicht verdrängt. Diese teure und zeitaufwendige Methode ist noch zur weiteren Beschreibung der Unterschiede heranzuziehen.

Mit der vorliegenden Untersuchung sollte zunächst nur auf die großen Unterschiede in der Dichte zwischen Korn und Stroh in Hinblick auf den Abbrand des Brennstoffes hingewiesen werden. Da Korn und Stroh nahezu gleiche Energiegehalte je kg Trockenmasse haben, jedoch sehr unterschiedliche Energiegehalte je Volumeneinheit, müssen entweder Kesselanlagen hieran angepaßt werden oder das Korn muß deutlich feiner aufgemahlen werden als das Stroh [12]. Soll Stroh hingegen eine ähnlich hohe Materialdichte bekommen wie das Korn, muß es sehr hoch verdichtet werden [13], um in dem porösen Körper Stroh die mit Luft gefüllten Poren zu beseitigen.

Im Gegensatz hierzu kann durch die Einsilierung der Biomassen und die nachfolgende mechanische Entwässerung mit dem Zerquetschen der Körner ein Brennstoff geschaffen werden, dessen „scheinbare Materialdichte“ zwar recht niedrig ist, - sie ist nur etwas höher als die von Stroh - aber über fast alle Siebfraktionen recht homogen ist.

Tab. 5: Wassergehalt (% WG) und Nährstoffgehalte (%) in der Trockenmasse von Silage und Preßgut von Winterroggen bzw. Mais sowie von Wintergerstenstroh

	Winterroggen		Mais		Wintergersten- stroh
	Silage	Preßgut	Silage	Preßgut	
% WG	71,3	38,9	77,2	40,4	15
% N	1,33	0,74	1,4	1,05	1,19
% P	0,21	0,06	0,31	0,1	0,17
% K	1,23	0,36	1,55	0,47	2,76
% Ca	0,47	0,19	0,33	0,2	0,77
% Mg	0,13	0,04	0,18	0,06	0,11
% Na	0,014	0,014	0,023	0,007	0,058
% S	0,14	0,08	0,12	0,1	0,16
% Si	0,4	0,35	1,19	1,1	1,28
% Cl	0,39	0,17	0,65	0,15	0,55

Die hier geprüften Silagen sind alle aufgrund ihrer Struktur und Beschaffenheit sehr gut mechanisch zu entwässern. So konnte vergleichbar den Ergebnissen zum Abpressen von Zuckerhirse zur Zuckersaftgewinnung [11] das Material bis auf 40% WG entwässert werden. In diesem Rahmen treten in mehr oder weniger großem Umfang Teile von fast allen Nährstoffen der Biomasse in den Preßsaft über [14]. Dieser wird wie auch die Asche aus der Verbrennung der Biomasse wieder auf die Felder ausgebracht und damit nahezu alle Nährstoffe zurückgeführt. Nur derjenige Anteil an Stickstoff, der nicht bei der Entwässerung aus dem Brennstoff ausgetragen wird, geht während der thermischen Nutzung verloren und ist im Rahmen der Düngung zu ersetzen. Im Vergleich hierzu resultiert bei der thermischen Nutzung von Biomassen der Trockengutlinie aus dem vollständigen Verlust des Stickstoffs der Biomasse höhere Belastungen und zusammen mit größeren Verlusten an Kalium auch ein vermehrter Düngerbedarf.

Neben dem geringeren N-Gehalt im Brennstoff ist der Austrag an Kalium und Chlor ein wichtiger Fortschritt zur Verbesserung der Brennstoffqualität landwirtschaftlicher Biomassen. Die Minderung des Gehaltes an Kalium läßt eine Erhöhung des Ascheschmelzpunktes erwarten [7;15]. Diese Kenngröße ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen.

Chloridgehalte < 1% in der Trockenmasse [7] können bis heute nur in einigen Fällen erreicht werden. Mit dem Verfahren der Feuchtgutkonservierung mit anschließender mechanischen

Entwässerung kommt man diesem Ziel recht nahe, und mit Versuchen zur Preßtechnologie und Ernährung der Pflanzen können sicherlich weitere Fortschritte erzielt werden.

Wie eingangs dargelegt, werden während der Silierung in unterschiedlichem Umfang organische Säuren gebildet. Typisch für gelungene Silagen - alle untersuchte Silagen können so eingestuft werden - ist ein hoher Gehalt an Milch- und Essigsäure - besonders an Milchsäure - und ein geringer Gehalt an Buttersäure sowie an Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), wie es exemplarisch in Tab. 6 für die Silage von Wintergerste dargestellt ist.

Tab.6: pH-Wert, Gehalt (%) an Gärtsäuren, an Alkohol und Ammoniak in der Frischmasse von Wintergerstensilage sowie von Preßgut und Preßsaft aus dieser Wintergerstensilage sowie Massenanteile (rel.) dieser Inhaltsstoffe in Silage, Preßgut und Preßsaft

	pH	Milchsäure		Essigsäure		Buttersäure		Alkohol		Ammoniak	
		%	rel.	%	rel.	%	rel.	%	rel.	%	rel.
Silage	3,87	4,477	100	0,521	100	<0,01	-	0,875	100	0,018	100
Preßgut	3,83	3,918	64	0,540	75	<0,01	-	0,706	79	0,013	58
Preßsaft	3,95	5,742	36	0,473	25	<0,01	-	0,484	21	0,025	42

Entsprechend der Massenanteile an Preßgut und Preßsaft, die aus dieser Wintergerstensilage durch die Entwässerung gewonnen wurden, verbleibt der größere Anteil der Gärtsäuren, des Alkohols und Ammoniaks im Preßgut. Obwohl in allen drei Fraktionen ähnliche pH-Werte gefunden wurden, ist aufgrund unterschiedlicher Pufferkapazitäten das Laugenbindungsvermögen je Gewichtseinheit im Preßsaft höher als im Preßgut. Unabhängig von diesen Unterschieden ist das Vorhandensein von Säuren und ihrer Eigenschaften bei der Wahl der Verfahren und Materialien im Bereich der Aufbereitung und thermischen Verwertung zu beachten.

Da nach der Auslagerung und Entwässerung der Silage das Preßgut aerob ist, sinkt in diesem Milieu durch beginnende Zersetzung der ursprünglich konservierenden Gärtsäuren die Stabilität des Brennstoffes. Eine thermische Verwertung des Preßgutes innerhalb von 2-3 Tagen ist daher notwendig und bei einem zweitägigen (Kleinanlagen) bzw. täglichem (einschl. Samstag; Großanlagen) Rhythmus von Entnahme und Aufbereitung der Silagen zu Brennstoff einschließlich seinem Transport auch praktikabel.

### Zusammenfassung

Biomassen aus der Landwirtschaft können einerseits zur Vollreife geerntet und als trockener Brennstoff (15% WG) in Form von Ballen oder als Häckselgut bereitgestellt werden. Andererseits als Feuchtgut mit einem Wassergehalt (WG) deutlich unter 50%, wenn die Pflanzen vor der Vollreife geerntet, kurz gehäckselt, durch Silierung konserviert und vor der thermischen Verwertung konserviert werden. In die Untersuchung zu einer ersten physikalischen und chemischen Charakterisierung von Biomassen in Form von Häckselgut mit einer theoretischen Schnittlänge von 4 mm wurden auch Holzhackschnitzel mit der theoretischen Schnittlänge von 10 bzw. 20 mm einbezogen. Folgende maßgebende Ergebnisse wurden erzielt: Häckselgut beinhaltet neben dem überwiegenden Anteil an Teilchen im Bereich der theoretischen Schnittlänge auch deutlich kleinere und deutlich größere Teilchen. Bedeutend für die Korngrößenverteilung in landwirtschaftlichen Biomassen sind die Größe der Samen, da sie einen Anteil von 30% (Raps) bzw. 50% (Getreide) an Gesamtertrag haben.

Samen haben mit „scheinbaren Materialdichten“ (Bestimmung mit Wasser) von in der Regel über 1 g/cm<sup>3</sup> mehrfach höhere Dichten als das Stroh. Aus ihnen kann auf Unterschiede im Abbrandverhalten geschlossen werden. Diese Dichteunterschiede sind im Gegensatz zu den Biomassen der Trockengutlinie in den Biomassen der Feuchtgutlinie nach der mechanischen Entwässerung, in der die Samen zerquetscht werden, nicht mehr zu erkennen. In diesem Rahmen werden auch aus den Silagen Teile von fast allen Nährstoffen der Biomasse sowie Teile der während der Silierung gebildeten Gärssäuren ausgetragen. Besonders durch die Verringerung der N-, K- und Cl-Gehalte erfahren die Brennstoffe der Feuchtgutlinie eine qualitative Aufwertung. Jedoch führt das aerobe Milieu im Preßgut zu einer verminderten Stabilität und erfordert eine thermische Verwertung innerhalb von 2-3 Tagen. Dies ist bei zweitägiger bzw. täglicher (einschl. Samstag) Entnahme und Aufbereitung der Silage sowie Transport des Preßgutes zu einer kleineren bzw. größeren Energieanlage praktikabel.

### Literatur

- [1] Scheffer, K. und Stülpnagel, R. (1993). Wege und Chancen bei der Bereitstellung des CO<sub>2</sub>-neutralen Energieträgers Biomasse - Grundgedanken zu einem Forschungskonzept. Jutzi, S.C. und Becker, B. (Hrsg.) „Pflanzengenetische Ressourcen- Erhaltung und multiple, nachhaltige Nutzung“. Der Tropenlandwirt. Beiheft Nr. 49. S. 147-161
- [2] Stülpnagel, R. (1997) Dry or humid biomass from agriculture for energy. El Bassam, (Hrsg.) Sustainable agriculture for food, energy and industry. Braunschweig, 23.-27. 6.1997. in Druck
- [3] Stülpnagel, R. (1991). Thermische Verwertung der Biomassen vom Grünland - eine Chance für Landwirtschaft und Umwelt? In W. Böhm (Hrsg.) Ziele und Wege der Forschung im Pflanzenbau. Festschrift für Kord Baumeier zum 65. Geburtstag. Triade-Verlag E. Claupein. Göttingen
- [4] Scheffer, K., Stülpnagel, R., Geilen, U. und Osefein, Th. (1996). Einfluß von Aufbereitung und Lagerung auf die Brennstoffeigenschaften feuchter Brennstoffe. In „Biomasse als Festbrennstoff. Anforderungen - Einflußmöglichkeiten Normung“. Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 6. Landwirtschaftsverlag Münster. S. 89-106
- [5] VDLUFA (1993). VDLUFA-Methodenbuch Band 3. Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA-Verlag, Darmstadt
- [6] Vetter, U. (1998). Telefonische Mitteilung am 16.2. 1998. Maschinenfabrik Vetter GmbH., Kassel
- [7] Obernberger, I. (1996). Erforderliche Brennstoffeigenschaften holz- und halmgutartiger Biomass für den Einsatz in Großanlagen . In „Biomasse als Festbrennstoff. Anforderungen - Einflußmöglichkeiten Normung“. Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe Band 6. Landwirtschaftsverlag Münster. S. 122-154
- [8] Hartmann, H. und Thunek, K. (1997). Ernteverfahren für Kurzumtriebsplantagen - Maschinenerprobung und Modellbetrachtungen- Landtechnik Weihenstephan, Landtechnik-Bericht, Heft 29
- [9] Wörgetter, M. und Lasselsberger, L. (1996). Biobrennstoffnormung in Österreich. In „Biomasse als Festbrennstoff. Anforderungen - Einflußmöglichkeiten - Normung“. Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ Band 6. Landwirtschaftsverlag Münster. S. 198-211
- [10] Bludau, D. und Turowski, P. (1992). Verfahrensrelevante Untersuchungen zur Bereitstellung und Nutzung jährlich erntbarer Biomasse als Festbrennstoff unter besonderer Berücksichtigung technischer, wirtschaftlicher und umweltbezogener Aspekte. Bayer. Staatsm. für Ernährung, Landw., Forsten, Gelbes Heft Nr.44
- [11] Bludau, D. und Turowski, P. (1992). Erarbeitung geeigneter Verfahren zur Ernte, Lagerung und Bagasseverwertung von Zuckerhirse. Bayer. Staatsm. für Ernährung, Landwirt. und Forsten, Gelbes Heft Nr.43
- [12] Siegele, V., Spliethoff, H. und Hein, K.R.G (1996): Aufbereitung und Mitverbrennung von Ganzpflanzen mit Steinkohle in einer Staubfeuerung. In „Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und nachwachsenden Rohstoffen“ Velen. 22.-24.4 1996. S. 425-432
- [13] Hartmann, H. (1997). Analyse und Bewertung der Systeme zur Hochdruckverdichtung von Halmgut. Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.) Gelbes Heft Nr.60
- [14] Turn, S.Q., Kinoshita, C.M. and Ishimura, D.M. (1997). Removal of inorganic constituents of biomass feedstock by mechanical dewatering and leaching. Biomass and Bioenergy, 12, S. 241-252
- [15] Hofbauer, H. (1995). Charakterisierung von biogenen Brennstoffen und Verwertung von Holzaschen. T. Nussbaumer (Hrsg.) 3. Holzenergie-Symposium am 21.10.1994 in ETH Zürich. S. 7-32

K. Tippmer  
Universität Dortmund, FB Chemietechnik - MV-TMB

## DIE GEWINNUNG VON CHEMIEROHSTOFFEN AUS BIOMASSEN MITTELS MIKROBIELLER UND PHYSIKALISCHER VERFAHRENSTECHNIKEN

### Einführung

Basis für die nachwachsenden Rohstoffe ist die Biomasse. Das ist die von sämtlichen Pflanzen und Tieren auf der Erde ständig neu gebildete organische Materie. Sie beträgt jährlich ca. 200 Mrd. Tonnen. Ihr rechnerischer Energiewert ist um ein Vielfaches höher als der jährliche Erdölverbrauch. Aber z.Z. werden nur 3 bis 4% der Biomasse verwertet. Bei dem rasch steigenden Energie- und Rohstoffverbrauch der Weltbevölkerung wird es immer wichtiger, die Biomasse umfangreicher als Rohstoff- und ggf. auch stärker als Energiequelle zu nutzen.

Nachwachsende Rohstoffe sind in erster Linie pflanzliche Inhaltsstoffe wie Cellulose, Stärke, Zucker, Eiweiße und Öle, aber auch tierische Fette.

Bei der Entwicklung neuer Verfahren zur Gewinnung von Chemierohstoffen aus Biomassen ist es deshalb ökonomisch sinnvoll, die bereits vorhandenen chemischen Strukturen bei der Umwandlung oder Freisetzung weitgehend zu erhalten.

Forderungen dieser Art können i.d.R. nur von Prozessen erfüllt werden, die auf der Basis nativer Abläufe, wie z.B. der Hydrolyse oder der Fermentation (Gärungsprozeß) oder einer Kombination aus beiden entwickelt wurden.

Durch die Anwendung physikalischer Systeme wie der Membrantechnik zur Trennung oder Aufkonzentrierung von Metaboliten, können strukturzerstörende Thermoprozesse vermieden werden.

### Entwicklungsziele

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens, mit dem Kohlenhydrate (KH) in Form von Hydrolysaten der Biomasse nachwachsender Rohstoffe, z.B. Holz, oder Abfallbiomassen, z.B. Abfallaugen der Cellulosegewinnung (SSL), fermentativ in Chemierohstoffe, wie z.B. Essig- und/oder Butter-

säure sowie Wasserstoff umgewandelt werden können (1). Diese Hydrolysate können selbstverständlich auch bei anderen Gärungsprozessen als Substrat angewendet werden (Alkohole, Methan usw.).

Verschiedenen Grundlagenarbeiten (2, 3, 4, 5) aus der Zeit vor 1990 konnte entnommen werden, daß es generell möglich ist, KH in Acetate, Butyrate und Wasserstoff z.B. mit mesophilen oder thermophilen Mikroorganismen umzuwandeln, jedoch mit der Einschränkung einer H<sub>2</sub>-Produktionsrate von weniger als 4 mol H<sub>2</sub> pro mol Glucose (Glc). Für das mesophile Bakterium Clostridium butyricum war bis zu diesem Zeitpunkt nur ein H<sub>2</sub>-Produktionswert von bis 2,6 mol H<sub>2</sub>/mol Glc bekannt (6).

Weitere Arbeiten im Rahmen eines BMFT-Forschungsvorhabens zur Produktion von Wasserstoff mittels Mikroorganismen (12) im Zeitraum von 1990 bis 1994 brachten keine neueren Erkenntnisse bei der quantitativen H<sub>2</sub>-Produktion, konnten jedoch die verschiedenen Glucose-Abbaupfade speziell bei thermophilen Bakterien weiter aufklären.

Arbeiten des Autors mit einer C. butyrium-Kultur (10) zeigten, daß es auch mit mesophilen Bakterien möglich ist, H<sub>2</sub>-Produktionswerte von bis 4 mol H<sub>2</sub>/mol Glc äquiv. zu erreichen. Die Ergebnisse der verschiedenen Arbeiten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Bakterien	Substrat	Mol H <sub>2</sub> Mol Glucose	Sekundär- produkt	Temperatur (°C)	Lit.-Quelle
<u>Strain SP 83</u>	Stärke	3,6	Acetat	75	( 7 )
<u>Thermotoga maritima</u>	Glucose	4	Acetat	80	( 8 )
<u>Pyrococcus furius</u>	Maltose	3,5	Acetat	75	( 9 )
<u>Clostridium butyricum</u>	Stärke	3,4	Acetat Butyrat	37	( 10 )

Tab.1: Biologische Wasserstoffherzeugung mittels Bakterien

Die Ergebnisse zeigen, daß es auch mit thermophilen Bakterien scheinbar nicht möglich ist, die H<sub>2</sub>-Produktionsschwelle von 4 mol H<sub>2</sub>/mol Glc zu überschreiten. Weiterhin bestätigt dieser Vergleich, daß es keine nennenswerten Vorteile bei der Anwendung von thermophilen im Vergleich mit mesophilen Bakterien gibt. Andererseits ist die Entwicklung einer Verfahrenskonzeptes im Temperaturbereich von 35 bis 40°C im Vergleich mit Bereichen von größer als 75°C, speziell im Hinblick auf die Abtrennung der wasserlöslichen Metaboliten, wie Carbonsäuren, aus dem Substrat z.B. mit spezifischen Polymermembranen (13), einfacher.

## Experimente und Ergebnisse

Die Versuche wurden in der Anfangsphase diskontinuierlich in einer 1000 ml Versuchsapparatur (Batch) durchgeführt, um die verschiedenen Parameter des Fermentationsprozesses zu bestimmen. Als Substrate wurden neben Stärke (8 g/l) auch kohlenhydrathaltige Hydrolysate verwendet. Das Diagramm Bild 1 zeigt den Verlauf der Fermentation als f(Zeit).

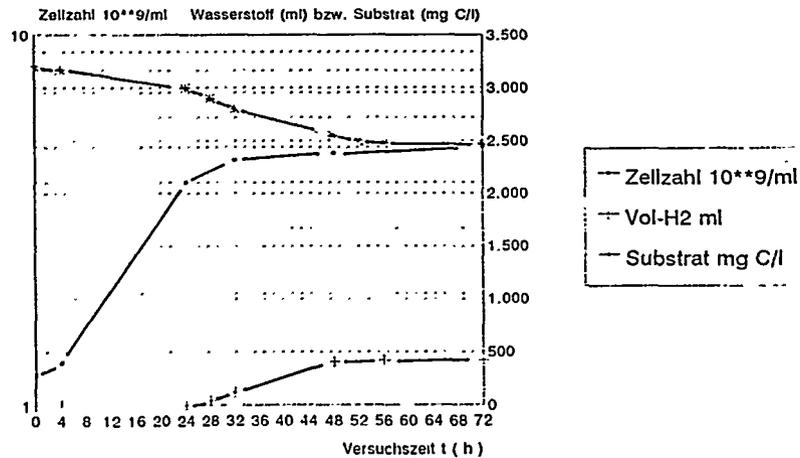


Bild 1: Wasserstoffproduktion, Zellwachstum und Substratabbau als f(Zeit) für einen Batchreaktor

Die eigentlichen Versuche wurden in einer Laborapparatur, wie sie schematisch im Bild 2 dargestellt ist, gemäß einer kontinuierlichen Betriebsweise durchgeführt. Die für die Versuche benutzte Kultur wurde aus einer Gartenerde isoliert und zwar nach Regeln der Selektion von thermostabilen Endosporenbildnern. Die bestimmten Merkmale dieser Kultur lassen mit hoher Sicherheit auf das Bakterium Clostridium butyricum schließen.

Der Substratgehalt der Nährlösung wurde i.d.R. auf 40 bis 50 mM Glc äquiv. pro Liter eingestellt. In dem Titer konnte eine Zelldichte von bis  $5 \times 10^9$  pro Liter bestimmt werden. Der gemessene Wasserstoffproduktionswert war in einer Größenordnung von 0,1 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pro kg Biomasse und Stunde.

Der bisher verwendete Membranreaktor ( $d_i = 5,5$  mm,  $l = 600$  mm, 1 Rohr) entspricht in vielen Punkten noch nicht, wie Membranfläche zum Reaktionsvolumen, Membranrohrlänge usw., den optimalen Versuchsbedin-

gungen. Für die weiteren Untersuchungen ist deshalb ein System mit einer Fläche von 1,00 m<sup>2</sup> geplant, um den Einfluß der Membranfläche auf die H<sub>2</sub>-Produktion besser untersuchen zu können.

Die bisherigen Versuche wurden aus Vergleichsgründen mit einer Stärkelösung, aber auch gemäß der Zielsetzung mit einer Zuckerlösung der Cell-Abfallage (SSL) und einem Hydrolysat einer Holz-Gegenstrom-Hydrolyse (11), durchgeführt.

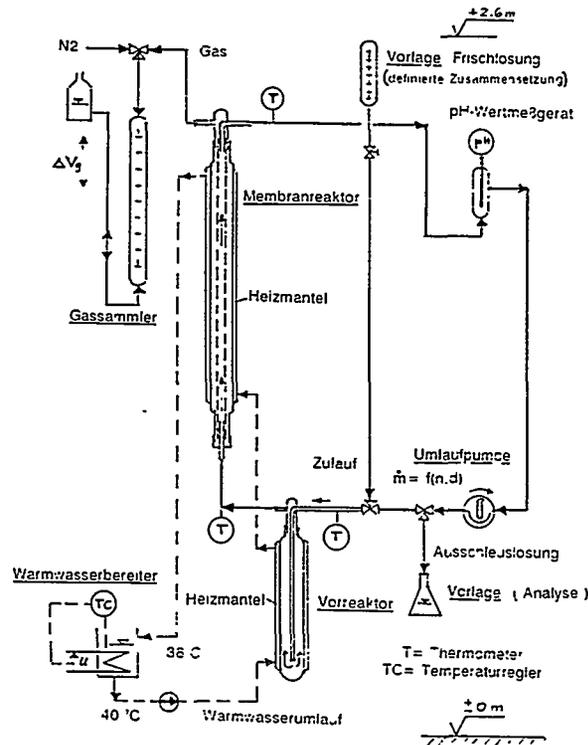


Bild 2: Kontinuierliche Versuchsanlage zur Fermentation von KH-Lösungen.

Über die Vorlage (Analyse) kann periodisch eine definierte Menge (Substrat) dem Umlauf entnommen werden. Die Ergänzung erfolgt über die Zulaufvorlage in Form einer Frischlösung. Durch die Entnahme/ Zugabe-Mengen und deren Zeitperiode können die Prozeßbedingungen der Fermentation auf einfache Art und Weise kontrolliert werden.

Eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse (Durchschnittswerte) für die unterschiedlichen Betriebsweisen zeigt die Tabelle 2.

Produkt	Verfahrenstyp			Idealfall
	Batch	Membransystem ( MEM )		
		Batch	Konti	
Butyrat ( Bu )	0,8	0,5	0,3	-
Acetat ( Ac )	0,4	1,0	1,4	2,0
CO <sub>2</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0
H <sub>2</sub> 1)	2,4	3,0	3,4	4,0
C-Ausbeute				
mit lag-Phase	0,77	0,83	-	
ohne "	-	0,95	0,97	

Tab.2: Mittlere Versuchswerte der div. Verfahrensweisen in mol Produkt pro mol umgesetztes Glc äquiv. (+/- 5%)  
1) ohne lag-Phase

Die Erhöhung des Wasserstoffproduktionswertes im Falle der Versuche mit Mem-Reaktor ist wahrscheinlich eine Folge der Abführung des freiwerdenden Wasserstoffes über die hydrophobe Porenmembranwand des Reaktors, wobei eine ausreichende Wasserstoff-Partialdruckabsenkung erreicht wird, in Analogie zur Bakteriensymbiose bei der Methangärung (Faulgas). I.d.R. werden 2mol H<sub>2</sub>/mol Glc bei der Dehydrierung des Pyruvat zum Acetyl-CoA gewonnen. Der Wasserstoff reduziert dabei ein oxidiertes Ferredoxin (Fd-ox) zu Fd-red und kann dann über eine Hydrogenase freigesetzt werden. Im Falle der Dehydrierung von Glycerinaldehyd-3-Phosphat zu 1,3-Diphospho-Glycerat können ebenfalls 2 mol H<sub>2</sub> pro mol Glc gewonnen werden, wobei der freiwerdende Wasserstoff über NADH<sub>2</sub> und Fd-red wiederum über eine Hydrogenase freigesetzt wird. Damit diese Reaktion läuft, muß der gebildete Wasserstoff laufend entfernt werden (Bakteriensymbiose oder in diesem speziellen Fall eine entsprechende hydrophobe Porenmembrane). In der Summe können somit bis zu 4 mol H<sub>2</sub> pro mol Glc produziert werden.

Der Einfluß der H<sub>2</sub>-Partialdruckabsenkung kann durch die Gl.

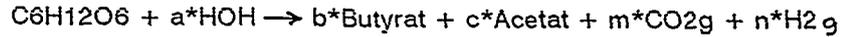
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(p_{H_2})^{**d}$$

beschrieben werden. Der Wert von  $\Delta G$  kann im Falle eines negativen Wertes des Terms  $R \cdot T \cdot \ln(p_{H_2})^{**d}$  negativ werden, für den Fall, daß dieser größer ist als  $\Delta G^{\circ}$ .

Schwerpunkte der weiteren Versuche werden z.B. sein, die theoret. möglichen Werte von 4 mol H<sub>2</sub>/mol Glc sowie 1 mol Butyrat/mol Glc empirisch zu bestätigen.

## Betrachtungen zur Thermodynamik

Die Umwandlung (Gärung) der biogenen Stoffen von Biomassen-Hydrolysaten in submeren Systemen mittels Mikroorganismen zu Chemierohstoffen wie z.B. Essigsäure (Acetat) und/oder Buttersäure (Butyrat) sowie Wasserstoff (H<sub>2</sub>g) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>g) erfolgt allgemein nach der Formel



wobei  $a = 0 - 6 \text{ mol}$ ,  $b = 0 - 0,5 \text{ mol}$ ,  $c = 1 - 2 \text{ mol}$ ,  $m = 0 - 6 \text{ mol}$  und  $n = 2 - 12 \text{ mol}$  sein können.

Zur Bestimmung der thermodynamisch maximal möglichen Produktbildung wurden verschiedene Reaktionsabläufe gemäß der Tabelle 3 simultan nach dem in Bild 3 dargestellten Modell "Zelle-System-Umgebung" untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Form eines Diagrammes (Bild 4) und zwar als eine Funktion  $\Delta H, \Delta G = f(H_2/Glc)$  dargestellt.

Reaktion-Nr.	Reaktionsablauf	H <sub>2</sub> /Glc	$\Delta H$ kJ/Mol System	$\Delta H$ kJ/Mol Zelle
6	Glc + 1 HOH $\rightarrow$ 0,5 Bu + 1 Ac + 2 CO <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub>	3,0	+ 23	- 65
7	Glc + 1,4 HOH $\rightarrow$ 0,3 Bu + 1,4 Ac + 2 CO <sub>2</sub> + 3,4 H <sub>2</sub>	3,4	+ 47	- 40
8	Glc + 2 HOH $\rightarrow$ 2 AC + 2 CO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub>	4,0	+ 86	- 3
9	Glc + 4 HOH $\rightarrow$ 1 Ac + 4 CO <sub>2</sub> + 8 H <sub>2</sub>	8,0	+ 335	+ 242
10	Glc + 6 HOH $\rightarrow$ 6 CO <sub>2</sub> + 12 H <sub>2</sub>	12,0	+ 616	+ 548

Tab.3: Theoretisch untersuchte Reaktionsabläufe

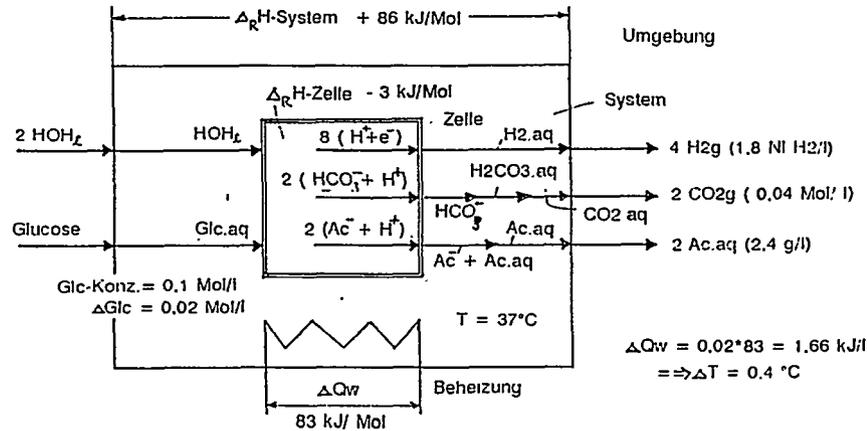


Bild 3: Reaktionsabläufe in der Zelle und im System.

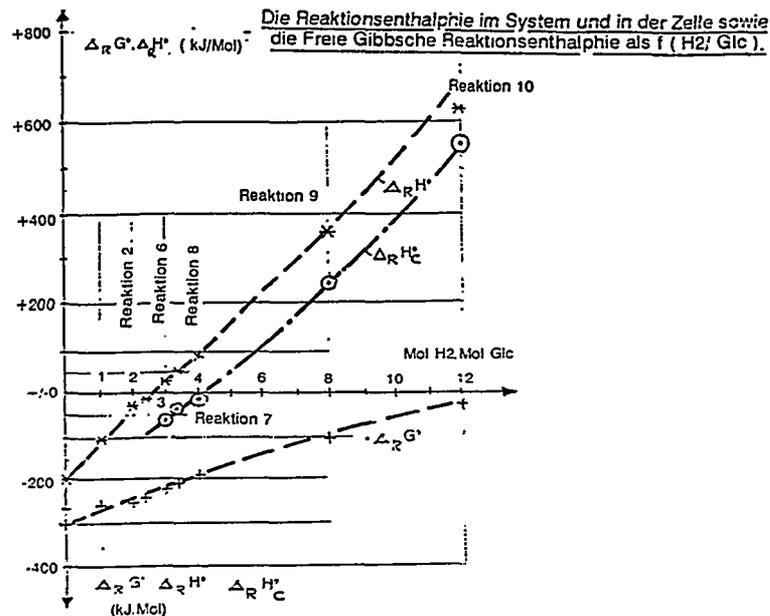
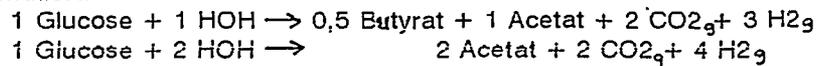


Bild 4:  $\Delta_R G^\circ$ ,  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R H_C^\circ$  als f(mol H<sub>2</sub>/mol Glc)

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die maximale H<sub>2</sub>-Produktion bei einem Wert von ca. 4 mol H<sub>2</sub>/mol Glc liegt. Dieser Wert entspricht in etwa der Umsatzgleichung 8 der Tabelle 3. Eine weitere H<sub>2</sub>-Produktion bis zu einem Wert von 12 mol H<sub>2</sub>/mol Glc ist demnach nicht möglich, wenn auch in einigen Publikationen diese Möglichkeit immer wieder angedacht wird. Der Grund hierfür in der Arbeitsleistung, die das System zur Abführung der gasförmigen Metaboliten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> an die Umgebung aufbringen muß. M.E. ist deshalb die häufig verwendete Regel  $\Delta H \approx \Delta G$  für Systeme, die gasförmige Metaboliten bilden nicht anwendbar.

Andererseits zeigt die thermodynamische Analyse, Daß es scheinbar möglich ist eine bestimmte Menge an physikalischer Energie in ein biologisches System einzubringen und zwar gemäß der Differenz zwischen den Werten für  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R H_C^\circ$ .

Für die weiteren Arbeiten, insbesondere aber auch für eine vorläufige Kostenanalyse, werden deshalb die folgenden Umwandlungsgrenzen formuliert.



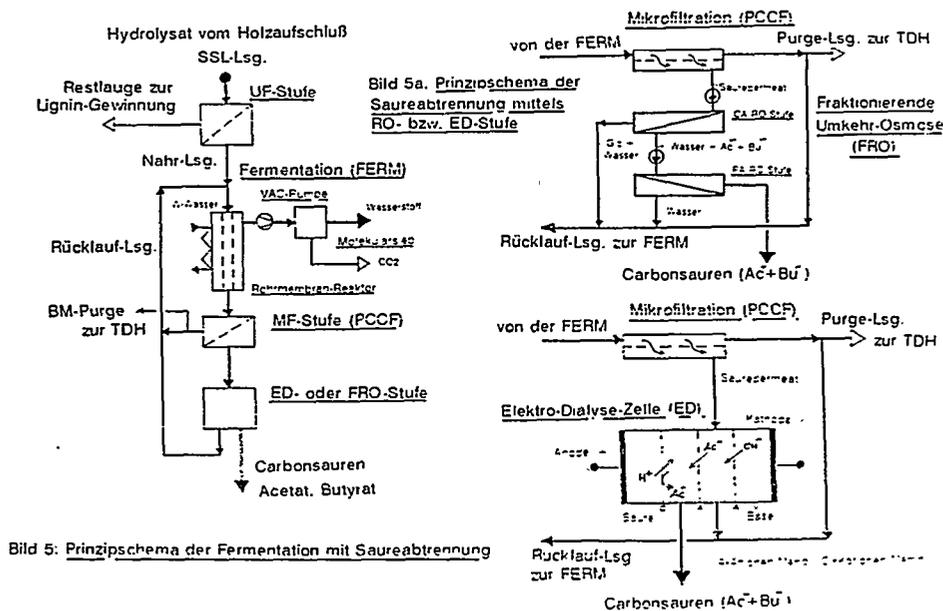
## Schemata der Fermentation und Carbonsäureabtrennung

Auf der Basis der Versuchsergebnisse für die unterschiedlichen Substrate wurde beispielhaft für die Verwendung von SSL (11) ein Verfahrensprinzip formuliert, wie es gemäß den Bildern 5 und 5a schematisch dargestellt ist.

Da die Versuchsergebnisse mit den verschiedenen Substraten ähnliche Ausbeutewerte ergaben, ist der oben dargestellte Verfahrensablauf für alle kohlenhydrathaltigen Einsatzstoffe allgemein gültig

Die Abbauewege für Pentosen, wie sie beim hydrolytischen Holzaufschluß anfallen, sind noch nicht vollständig geklärt, deshalb wird bei den biochemischen Rechnungen mit einem sog. Glucoseäquivalentwert Glc äquiv. gearbeitet. Dieser Wert kann angenähert auf der Basis der Elementaranalyse und der Strukturzusammensetzung ermittelt werden. In diesem Falle werden andere Bestandteile im Permeat der Ultrafiltrationsstufe (UF) als Hexosen und Pentosen als nicht fermentierbar gerechnet.

Bei allen Versuchen konnte bisher die Wachstumsrate für das *Clostridium butyricum* mit 3 bis 5% des eingesetzten Kohlenstoffs bestimmt werden.



## Schlußfolgerung

Das mesophile anaerobe Eubakterium Clostridium butyricum nutzt Glucose, Stärke und kohlenhydrathaltige Hydrolysate von Biomassen als Kohlenstoff- und Energiequelle für den Stoffwechsel und fermentiert dabei Chemierohstoffe (Metaboliten) in Form von Acetat, Butyrat und Wasserstoff. Die Darstellung von Essig- bzw. Buttersäure erfolgt erst im Rahmen der Substrataufbereitung. Die Gewinnung solcher mikrobiellen Rohstoffe ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die C-Quelle für den Metabolismus ausreichend kostengünstig, wie im Falle von Holz und Cellulose-Abfallaugen (SSL) zur Verfügung steht.

Die Cell-Abfallauge wird z.Z. noch zu mehr als 85% zur Energiegewinnung verbrannt. Der Energiewert orientiert sich i.d.R. am Schwerölpreis von z.B. 200 DM/t oder 19,2 DM/Gcal (80,25 DM/GJ). Aufgrund der notwendigen Aufbereitungsschritte (Eindampfung usw.) für Abfallbiomassen reduziert sich der entsprechende Energiewert auf weniger als 10 DM/Gcal (2,5 DM/GJ).

Auf dieser Basis kann das vorgeschlagene Verfahrensprinzip (Fermentation und Membrantechnik) Chemierohstoffe zu den folgenden Kosten produzieren:

Essig- und Buttersäure 200 DM/t  
Wasserstoff (98%) 0,08-0,09 DM/Nm<sup>3</sup>

Die Anwendung von Zucker oder Glucose, welche in Reinform aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr gewonnen werden, ist bei einem Weltmarktpreis von ca. 600 DM/t ökonomisch nicht sinnvoll. Von Interesse sind dagegen die Abfallprodukte der Zuckergewinnung, wie Bagasse und Melasse, die nach einem Aufschluß mittels der protonenaktivierten Gegenstrom-Thermo-Druck-Hydrolyse, ähnlich wie bei dem Holzaufschluß, eine kostengünstige Nährlösung für ein fermentatives Umwandlungsverfahren ergeben.

Diese ersten Ansätze einer mikrobiellen Biomassen-Verwertung sollen zeigen, daß die Bioverfahrenstechnik (Techn.Mikrobiologie TMB und Mechan.Verfahrenstechnik MV) im Vergleich zur Thermo-Verfahrenstechnik (Vergasung, Pyrolyse usw.) ökonomisch interessante Lösungen liefern kann. Insbesondere dann, wenn es um die Strukturhaltung der Einsatzstoffe geht, wie im Falle der Produktion von Essig- und Buttersäure, bei denen die thermischen Verfahren erst den energetisch ungünstigen Weg über CO und H<sub>2</sub> gehen müssen.

## Literaturquellenverzeichnis

- (1) K.Tippmer Verfahren der Thermo-Druck-Hydrolyse zur Gewinnung von Monomeren aus Biopolymeren von nachwachsenden Rohstoffen und Reststoffen der Umwelttechnik. DGMK-Tagungsbericht 9603, 1996, S.433/457.
- (2) R.K.Thauer Energy conversation in chemotrophic anaerobic bacteria. Bacteriological Review 41, 100-180.
- (3) G.Gottschalk Microbiology bacterial metabolisms, 1978 Springer Verlag.
- (4) G.Fiala Pyrococcus furiosus sp. nov. represents a novel genus of marine heterotrophic archaeobacteria growing optimally at 100°C. Arch. Mikrobiol., 1986, 145, 56-61.
- (5) J.E.Zajic Avd. Biochem. Eng. 9, 1978, 57-109.  
siehe auch Rehm: Einf. i.d.industr.Mikrobiol.
- (6) K.Jungermann Aus: Symposium on Microbiol. Production and Utilization of Gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO), Akad. d. Wiss. zu Göttingen und DFG, Göttingen, 1976.
- (7) Peinemann-Simon Taxonomic Analysis of the Thermophilic Bacterium Strain SP 83 Producing H<sub>2</sub> from Strach at 75°C. System Appl. Microbiol. 18, 231-236, 1995.
- (8) C.Schröder Glucose fermentation to acetat, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in the anaerobic hyperthermophilic eubacterium Thermotoga maritima. Arch. Microbiol., 161, 460-470, 1994.
- (9) T.Schäfer Maltose fermentation to acetat, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in the anaerobic hyperthermophilic archaeon Pyrococcus furiosus, Arch. Microbiol. 158, 1992, 188-202.
- (10) K.Tippmer Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff und Carbonsäuren aus Biomassenhydrolysaten  
DE-Patent, p 440391.5, 1994.
- (11) K.Tippmer Lignocellulosen als C-Quelle für die Gewinnung von Chemierohstoffen und Nährlösungen. DGMK-Tagungsbericht 9603, 1996, 511-534.
- (12) BMBF-Bonn BMBF-Förderkonzept "Biolog. H<sub>2</sub>-Gewinnung" Förderkennzeichen 0319342 A, 1989-1995 und Abschlußbericht des Fh-Institutes Karlsruhe.
- (13) K.Tippmer Rückgewinnung von Prozeß- und Brauchwasser sowie Wertstoffen aus dem Abwasser der Kokerei mittels der Umkehr-Osmose. HdT-Essen, Vortragsveröffentlichungen Nr.537.

W. Zmuda <sup>1)</sup>, B. Tora <sup>2)</sup>, W. Woyciechowski <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> University of Mining and Metallurgy, Faculty of Fuels and Energy, Al. Mickiewicza  
30, Pl. 30-059 Krakow, Poland

<sup>2)</sup> University of Mining and Metallurgy, Dept. of Mineral Processing, Waste Utilisation  
and Environment Protection, Krakow, Poland

## THE RESULTS OF INDUSTRIAL PROCESS OF UTILIZATION OF ORGANIC WASTE BY METHOD OF HARD COAL COKING

### ABSTRACT

A method of preparation of waste materials for coking process, specially of organic origin was presented. The semi - product obtained from waste product according to this method has properties similar to those of coking coals. Proposed technology consists on initial (roughly) preparation of organic origin waste (first stage), then mixing (second stage) in adequate proportion with coal tar pitch or petroleum asphalt.

After cooling (third stage) granulate is added to the coal charge to the coking process in coking chambers.

During the investigation several experiments on different types of organic origin was made. The experiments was done on laboratory and industrial scale.

Carbonaceous wastes organic origin, which could be utilised in proposed method are following:

- wood tailings,
- artificial plastic,
- paper, textile materials, rubber,
- high ash content coal and coke,
- outdated pharmacy and food products,
- sediment from sewage - treatment plant,
- oil and machine emulsion,
- car industry organic wastes
- used coal sorbents, liquid wastes, used oils.

Listed above organic origin waste materials aren't all materials that can be utilised using this method. Results of analysis of the basic physic-chemical properties of granulate obtained from wastes with coal tar pitch is shown in the table 1

Verification of the laboratory testing was made in the industrial scale.

About 2 ton of granulate was produced from organic origin wastes

Proposed techology bases on the following patents:

- W.A. Żmuda and others Patent RP nr P-304 640
- W.A. Żmuda and others Patent RP nr P-170 472
- W.A. Żmuda and others Deutches Patent 195 38 921.2
- W.A. Żmuda and others Patent RP nr P-315 266



R. F. Köpsel, J. Friebel, S. Halang  
TU Bergakademie Freiberg, Institut IEC, Reiche Zeche D-09596 Freiberg i. S.

## EINFLÜSSE AUF DIE STICKSTOFFFREISETZUNG BEI DER PYROLYSE UND VERBRENNUNG



\*DE011716491\*

### Zusammenfassung

Die Verminderung der Stickoxidemission bei der Verbrennung von Braunkohle stellt einen wichtigen Beitrag zur sauberen Verwertung dieses bedeutendsten einheimischen Primärenergieträgers dar. In modernen Prozessen bildet dabei der im Brennstoff gebundene Stickstoff die Hauptquelle der Oxide. Insbesondere durch Einflußnahme auf die Entgasungsbedingungen während der ersten Phase der Verbrennung - der Pyrolyse - kann die Verteilung dieses Stickstoffes auf die Produkte beeinflußt werden.

Als wesentliche Einflußgrößen auf die Einbindung in den verbleibenden Koks und die Freisetzung flüchtiger N-haltiger Gase (HCN, NH<sub>3</sub>) wurden die Aufheizgeschwindigkeit, der Druck und die Mineralsubstanz der Kohle gefunden. Eine wesentliche Einflußgröße stellt daneben auch die Herkunft der Kohlen dar. In Abhängigkeit von den Brennstoffeigenschaften (Inkohlungsgrad, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Aschezusammensetzung) tragen der während der Pyrolyse freigesetzte und der im festen Rückstand verbleibende Stickstoff in unterschiedlichem Maße zur Gesamtemission an Stickoxiden bei.

### 1 Einleitung

Die Verbrennung einheimischer Braunkohle zur Energieerzeugung stellt in Deutschland einen Faktor von großer wirtschaftlicher Bedeutung dar. Etwa vier Fünftel der Gesamtfördermenge von 187 Mio. t (Stand 1996 /1/), werden energetisch in Großkraftwerken verwertet. Damit stellt die Braunkohle einen Anteil von 27 Prozent an der Stromerzeugung.

Die emissionsarme Verbrennung bildet dabei einen Schwerpunkt für die Gewährleistung der Akzeptanz dieses Energieträgers und damit dem Erhalt seiner führenden Stellung im deutschen Energiemix.

Neben anderen, bei der Verbrennung fester Brennstoffe freigesetzten Schadstoffen, wie Staub, Schwermetalle, Alkalien oder SO<sub>2</sub>, bildet die Emission von Stickoxiden ein Hauptproblem.

Zum allgemeinen Verständnis der  $\text{NO}_x$ -Bildung ist es notwendig, ablaufende Mechanismen und prozeßbedingte Einflußgrößen hinsichtlich ihrer Wirkungen im komplexen System der Verbrennung zu untersuchen.

Für moderne Low- $\text{NO}_x$ -Feuerungen und die Verbrennung in der Wirbelschicht bei Temperaturen deutlich unter  $1200^\circ\text{C}$ , d.h. unterhalb des Niveaus, in dem die thermische  $\text{NO}$ -Bildung merklich die Gesamtemissionen beeinflusst, stellt der im Brennstoff gebundene Stickstoff die wichtigste Quelle für die gebildeten Oxide dar. Im folgenden wird daher ausschließlich der Bildungspfad



betrachtet. Die bekannten Mechanismen der Thermischen und Prompt- $\text{NO}$ -Bildung, bei denen Luftstickstoff beteiligt ist, werden vernachlässigt.

Es wurden anhand der zur Verfügung stehenden Proben umfangreiche Untersuchungen zur N-Freisetzung während der Pyrolyse, vorrangig im Hinblick auf die Bildung gasförmiger Vorläufer der  $\text{NO}_x$ -Bildung und die Einbindung des Kohlestickstoffes in den Koks durchgeführt. Betrachtungen zum Anteil des Flüchtigen und des Koks-N an der Gesamtemission werden anhand ausgewählter Proben angestellt.

## 2 Experimentelle Untersuchungen

Tabelle 1: Analysen der eingesetzten Brennstoffe

Anteil (Ma.-%, daf)	Lausitzer Braunkohle (LBK)	Mitteldeutsche Braunkohle (MBK)	Rheinische Braunkohle (RBK)	Steinkohle Göttelborn (SK)
Asche (wf)	6,7	10,5	5,0	11,1
Flüchtige	56,0	61,5	52,4	37,7
$\text{C}_{\text{fix}}$	44,1	38,5	47,6	62,3
C	67,0	70,2	68,1	84,4
H	5,0	5,9	4,8	5,8
N	0,73	0,66	0,8	1,53
$\text{S}_t$	0,94	4,0	0,4	1,55
O (aus Differenz)	26,2	19,2	25,9	6,3

Gegenstand der Arbeiten waren Braunkohlen aus den drei großen deutschen Revieren (Lausitz, Mitteldeutschland und Rheinland). Damit wurde nahezu die Gesamtmenge der geförderten Braunkohle repräsentiert und - abgesehen von geringen Unterschieden in der Zusammensetzung der Brennstoffe innerhalb der einzelnen Provenienzen - kann ein Einfluß der Lagerstätten, d.h. der pflanzlichen Ausgangssubstanz, der Inkohlungsbedingungen oder der mineralischen Einschlüsse abgeleitet werden. Zusätzlich wurde eine Referenzsteinkohle (Gasflammkohle

Göttelborn) ausgewählt. Die Analysendaten der verwendeten Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Untersuchung des Verbleibs des Stickstoffes während der nichtisothermen Pyrolyse wurde eine Laborversuchsanlage errichtet (Bild 1).

In der als Ringspaltreaktor ausgeführten Retorte kann die Aufheizgeschwindigkeit von einigen K/min bis zu 300 K/min bei einem Druck von maximal 10 bar und einer Höchsttemperatur von 1100 °C variiert werden. Der nach dem Prinzip der durchströmten Schüttung arbeitende Reaktor ist für Probemengen von 10-40 g konzipiert, abhängig von der Dichte der eingesetzten Probe und deren Flüchtigengehalt.

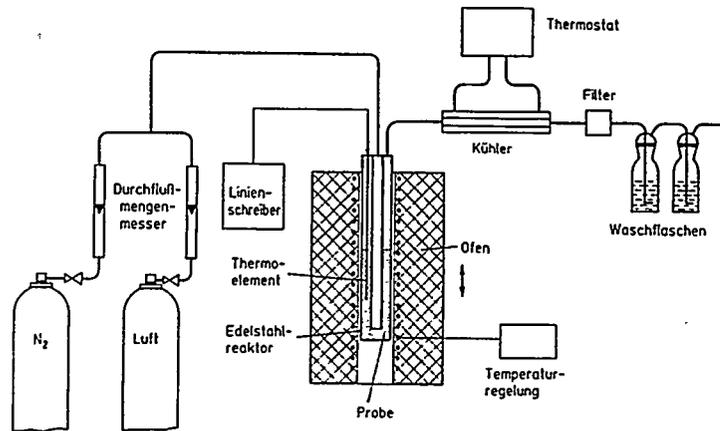


Bild 1: Ringspaltreaktor zur Pyrolyse und Verbrennung

Im nachgeschalteten Kühler können die flüchtigen Bestandteile durch eine im Bereich von 0-90 °C wählbare Kühlwassertemperatur selektiv vom Zersetzungswasser und leichtflüchtigen Komponenten abgeschieden werden. Das Pyrolysegas wird durch Waschflaschen mit NaOH- bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung geleitet, um die stickstoffhaltigen Gaskomponenten HCN und NH<sub>3</sub> abzuscheiden. Diese Versuchsanlage wurde in Verbindung mit einer Nachbrennkammer und einer nachgeschalteten Online Gasanalytik auch für die isothermen Verbrennungsversuche genutzt.

Des weiteren sind ergänzende Untersuchungen in einer Laborthermowaage und einer Drahtnetzapparatur zur Realisierung höherer Aufheizgeschwindigkeiten (bis 10<sup>4</sup> K/min) durchgeführt worden.

### 3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 Verbleib des Stickstoffes während der Pyrolyse

##### *Einbindung des Kohle-N in die Pyrolyseprodukte*

In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit, Korngröße) wird ein Teil des Kohlestickstoffes stabil in die Graphitstruktur des Koks eingebunden. Dieser Anteil nimmt mit steigendem Inkohlungsgrad zu /2/, variiert jedoch auch innerhalb der untersuchten Braunkohleproben. Im Bild 2 ist der Stickstoffgehalt der Pyrolysekoks in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Während der Entgasung reichert sich der Stickstoff zunächst im Koks an, was auf eine Abspaltung weitgehend N-freier funktioneller Gruppen (leichte Kohlenwasserstoffe, Hydroxyl- und Carboxylgruppen) hindeutet. Dieser Prozeß ist bei etwa 500-600 °C abgeschlossen. Bei höheren Temperaturen werden verstärkt stickstoffhaltige Komponenten freigesetzt, d.h. die heteroatomhaltigen Moleküle werden aufgrund ihrer geringeren Stabilität bevorzugt aufgespalten und entbinden N-haltige Gase (HCN, NH<sub>3</sub>) und höhersiedende flüchtige Bestandteile. Bei Temperaturen um 900 °C sinken dadurch sowohl der N-Gehalt als auch das N/C-Verhältnis unter die Werte der Ausgangskohle.

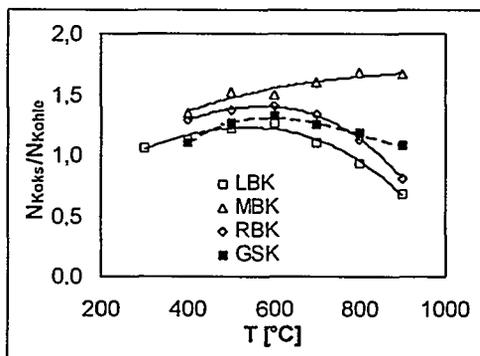


Bild 2: Anreicherung des Koksstickstoffes während der Pyrolyse

Aromatizität dieser Probe und damit die stabilere Struktur zurückzuführen ist.

Mit Variation der Aufheizgeschwindigkeit kann der Stickstoffgehalt der Pyrolysekoks beeinflusst werden. Bei höheren Heizraten verbleibt aufgrund der geringeren Verweilzeit ein größerer Teil des organischen Kohlestickstoffes im Feststoff. Gleichzeitig weisen aus der Literatur entnommene Werte aus, daß die Bindungsformen unter den Bedingungen einer milden Pyrolyse (hohe Geschwindigkeit, kurze Verweilzeit) kaum beeinflusst werden /3/. Eine Einwirkung auf den Molekülverband im Feststoff ist daher nur während langer Reaktionszeiten möglich.

Sowohl die Lausitzer als auch die Rheinische Braunkohle folgen diesem Chemismus. Lediglich die Mitteldeutsche Braunkohle bildet eine Ausnahme mit einem relativ hohem Stickstoffgehalt auch im Hochtemperaturkoks.

Als Ursache dafür kann die Kohlestruktur, d.h. im besonderen die Einbindung der Stickstoffatome in das Makromolekül, in Betracht gezogen werden.

Bei der Steinkohle ist ein äquivalenter Verlauf der Kurven mit einer Verschiebung zu höheren Temperaturen festzustellen, was auf die höhere

Unter Bedingungen einer realen Feuerung liegen an der unmittelbaren Partikeloberfläche während des Flüchtigenabbrandes zwar unterstöchiometrische aber nicht völlig inerte Bedingungen vor. Deshalb wurden Versuche mit einem geringen Sauerstoffpartialdruck im Pyrolysegas durchgeführt. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 0,25 K/s erfolgt eine bevorzugte Umsetzung des Kohlen- und Wasserstoffes, was zu einer merklichen Erhöhung des N/C-Atomverhältnisses im verbleibenden Koks führt (Bild 3).

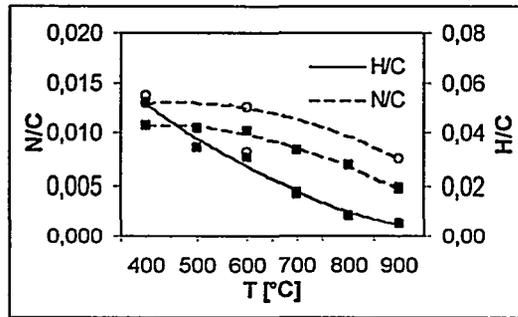
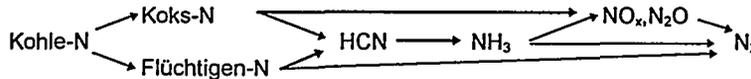


Bild 3: N/C- und H/C- Atomverhältnisse inert (■) und mit 5% O<sub>2</sub> (○) pyrolysierter Proben

#### Freisetzung des Kohlestickstoffes mit den Flüchtigen

Während der Entgasung wird ein Teil des Stickstoffes der Kohle flüchtig. Der Anteil, der dabei umgesetzt wird, und die Produktzusammensetzung hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Es ist bekannt, daß bei hinreichender Endtemperatur (etwa 2000 °C) sämtlicher Stickstoff aus dem Koksverband ausgetrieben werden kann /4/. Weiterhin spielen vor allem Prozeßparameter wie Aufheizrate (Wirbelschicht-, Staub- oder Festbettverbrennung), Druck oder Stöchiometrie in der Pyrolysezone eine wichtige Rolle. Hauptprodukte der intermediären Freisetzung sind Zyanwasserstoff (HCN) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>). Da Aminogruppen als mögliche Quelle für direkt entstehendes NH<sub>3</sub> auch in niedriginkohlten Brennstoffen wie der Braunkohle mit modernen Analysemethoden nicht nachgewiesen werden konnten, wird allgemein der Reaktionsweg über das HCN als primäres Spaltprodukt



angegeben /5/. Teile dieses komplexen, hier sehr vereinfacht dargestellten Reaktionsablaufes werden zudem durch katalytisch wirkende Bestandteile der Mineralsubstanz der Kohlen beeinflusst /6/.

Die Auswertung aller an den verschiedenen Proben vorgenommenen Untersuchungen ergab eine der Ammoniakbildung vorgelagerte Entbindung von HCN. Dieses resultiert aus dem Aufbrechen schwacher Bindungen in weitgehend aromatischen Strukturen bzw. N-haltigen Seitenketten. Vor allem in Braunkohlen unterliegt das Stickstoffheteroatom vielfältigen Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen in seiner Umgebung, die die atomaren Bindekräfte beeinflussen.

Die Versuchsreihen im Ringspaltreaktor zur Schnellpyrolyse bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten ergaben folgende grundsätzliche Tendenz: Bei höheren Werten für die Heizrate wurde bereits bei niedrigerer Temperatur eine Freisetzung der relevanten Gase festgestellt. Die Menge des insgesamt umgesetzten Stickstoffes blieb annähernd konstant, sich im Falle der Lausitzer Kohle zugunsten des Ammoniaks verschob. Es ist nach den gewonnenen Erkenntnissen anzunehmen, daß die Entbindung von der Entgasungsrate unbeeinflusst bleibt, sich die veränderte Verweilzeit allerdings auf nachfolgende Reaktionen des HCN und auch des gebildeten  $\text{NH}_3$  zu anderen, nicht erfaßten Produkten, wie z. B.  $\text{N}_2$ , auswirkt. Aus gleicher Sicht muß der Einfluß des Druckes betrachtet werden. Die nichtisotherme Pyrolyse bei 10 bar führt zu einer Verminderung des gebildeten HCN bis zur Nachweisgrenze, während die Ammoniakemission sich in Bereiche höherer Endtemperaturen verlagert.

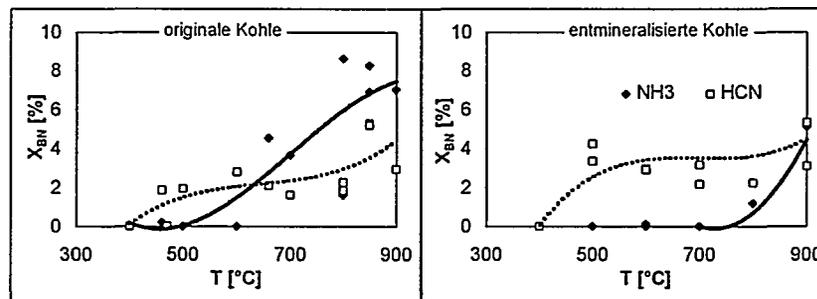


Bild 4:  $\text{NH}_3$ - und HCN-Freisetzung bei der Pyrolyse Lausitzer Braunkohle (original und entmineralisiert)

Ein Aspekt, der bisher in der Literatur nicht berücksichtigt wurde, ist der Einfluß des Mineralstoffanteils auf die primären Reaktionen der  $\text{NO}_x$ -Vorläufer während der Entgasungsphase. Wie aus Bild 4 hervorgeht, ist bereits die Umwandlung des Zyanwasserstoffes zu Ammoniak von der Kohleasche beeinflusst. Dieses Verhalten wurde für alle Braunkohlen gefunden.

Aus diesen Ergebnissen ergeben sich zwei Schlußfolgerungen: Zum einen wird die Unwahrscheinlichkeit einer primären Ammoniakabspaltung bestätigt, zum anderen wird, da die Gesamtmenge an flüchtigem Stickstoff konstant bleibt, durch das Fehlen katalytisch wirksamer Mineralien ein anderer Reaktionsweg des HCN bevorzugt, ohne das Zwischenprodukt Ammoniak zu bilden.

Trotz des gleichen Inkohlungsgrades und ähnlicher Stickstoffgehalte unterscheiden sich die untersuchten Kohlen in ihrer Stickstofffreisetzung deutlich. In Bild 5 ist die Produktverteilung während der Pyrolyse (900  $^{\circ}\text{C}$ ; 0,25 K/s; ohne  $\text{N}_2$ ) dargestellt. Geringe Mengen Stickoxide werden bereits während der Pyrolyse gebildet. Für alle Proben einschließlich der Steinkohle wurde mehr  $\text{NH}_3$  als HCN gemessen, lediglich für die Lausitzer Braunkohle dominiert das HCN geringfügig - ein weiterer Hinweis darauf, daß neben den Versuchsbedingungen die Brennstoffeigenschaften eine ent-

scheidende Rolle für die Emissionen spielen.

Herausragend ist das Ergebnis für die Mitteldeutsche Braunkohle, die, obwohl sie den größten Anteil des Stickstoffes in den Koks einbindet, knapp 20 % des Flüchtigen-N als Ausgangsstoffe für die  $\text{NO}_x$ -Bildung freisetzt ( $\Sigma N_{\text{exp}}$ ). Ein erheblicher Teil wird ebenfalls als molekulares  $\text{N}_2$  entbunden (50 % für Lausitzer und etwa 30 % für Mitteldeutsche Kohle).

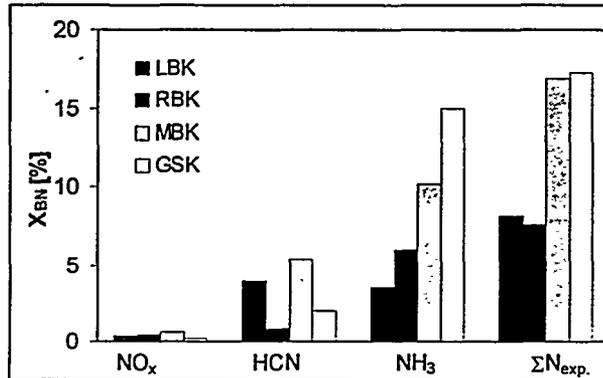


Bild 5: Umsatz des Brennstoff-N zu gasförmigen Pyrolyseprodukten (ohne  $\text{N}_2$ ; 900 °C; 0,25 K/s)

### 3.2 $\text{NO}_x$ -Bildung bei der Verbrennung

Für eine gezielte Beeinflussung der Stickoxidemission bei der Verbrennung ist die Kenntnis der anteiligen Beiträge des Flüchtigen- und des Koksstickstoffes mit den unterschiedlichen Bildungspfaden erforderlich, wobei man für grundlegende Aussagen eine wechselseitige Beeinflussung dieser Reaktionswege vernachlässigen kann.

Betrachtet man die brennstoffbezogenen Gesamtemissionen der Kohlen so unterscheiden sich diese nur geringfügig voneinander. Sie liegen für alle Proben bei etwa  $1,4 \text{ mg}_{\text{NO}_x}/\text{g}_{\text{Kohle}}$ .

Ein Vergleich der Koks- mit der Flüchtigenverbrennung bei 900 °C weist ein deutlich differenziertes Verhalten der Braun- und Steinkohlen aus. In Bild 6 sind die anteiligen Werte bezogen auf die Gesamtemission am Beispiel der Lausitzer und der Mitteldeutschen Braunkohle sowie der Referenzsteinkohle dargestellt. Der Beitrag des Koksstickstoffes überwiegt bei der hochinkohlten Probe Göttelborn (GSK) um ein Mehrfaches den des Flüchtigen-N, während sich die Verhältnisse bei den Braunkohlen umkehren. Bei etwa gleicher Gesamtemission ist das zum einen auf die Stickstoffverteilung während der Pyrolyse zurückzuführen. Die Entgasung bei 900 °C führt bei Braunkohlen zu einer Freisetzung von 55% (MBK) bis 70% (LBK) des Kohlestickstoffes, während es bei der Steinkohle nur 40 % sind. Ausschlaggebend für die signifikante Abgrenzung der Kohlearten sind jedoch die Umsätze des abgespalteten und des eingebundenen Stickstoffes. Zum Vergleich sind deshalb die Koks-N-Gehalte im Bild 6 mit aufgeführt (Pfeildarstellungen). So entstehen bei der Steinkohleverbrennung vier Fünftel der Gesamt- $\text{NO}_x$ -Menge aus

dem Koks, obwohl dieser nur 60% des Ausgangsstickstoffes der Kohle enthält. Der Umsatzgrad beträgt hierbei 25%, während er bei den Braunkohlen unter 10 % liegt.

Der überaus geringe Anteil der Koksverbrennung an der Gesamtemission ist auf die katalytische Wirkung der Aschen zurückzuführen, wie ebenfalls aus Bild 6 durch den Vergleich mit entaschten Proben hervorgeht. Die Entmineralisierung

resultiert außerdem in einer erhöhten Stickoxidbildung bei der Verbrennung.

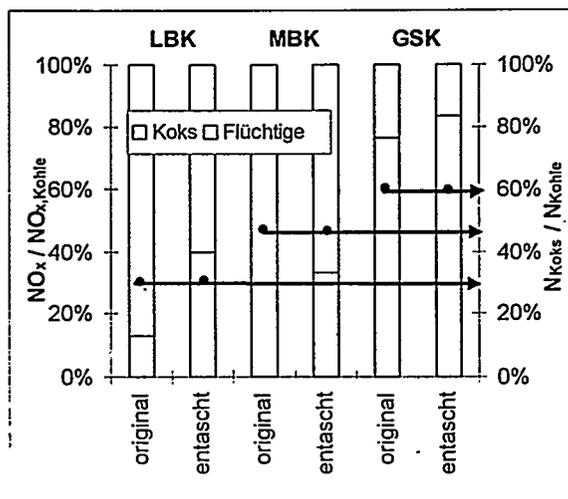


Bild 6: Anteile des Koks- und Flüchtigen-NOx an der Gesamtemission bei der Kohleverbrennung im Vergleich zum N-Gehalt des Kokes (900°C)

Das diesem Beitrag zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 0326785B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

#### Literatur

- [1] Saus, T; Schiffer, H.-W.: Lignite international Braunkohle Surface Mining 49 (1997), S. 355-362
- [2] Kambara, S.; Takarada, T.; Yamamoto, Y.; Kato, K.: Relation between functional forms of coal nitrogen and formation of NO<sub>x</sub> precursors during rapid pyrolysis, Energy & Fuels 1993, 7, S. 1013-1020
- [3] Wojtowicz, M. A.; Pels, J. R.; Moulijn, J. A.: The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion, Fuel 74 (1995), S. 507
- [4] Pohl, J. H.; Sarofim, A. F.: Devolatilization and oxidation of coal nitrogen 16. Symp. (Int.) Comb. [Proc.] (1976), S. 491-501
- [5] Davidson, R. M.: Nitrogen in coal, Perspectives, IEA Coal Research, Jan. 1994
- [6] Halang, S.: Experimentelle Untersuchung des katalytischen Einflusses der Aschebestandteile auf die NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Kohleverbrennung Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 1997



J. Narangerel, M. W. Haenel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; Kaiser-Wilhelm-Platz 1,  
D-45470 Mülheim a.d.R.

## BORAN-KATALYSIERTE C-C-BINDUNGSSPALTUNG IN STEINKOHLLE

**Zusammenfassung:** Steinkohlen, insbesondere im Inkohlungsgebiet der Fettkohlen (Kokskohlen), werden in Gegenwart von Katalysatoren aus Boran-Reagentien und bestimmten Übergangsmetallhalogeniden mit Wasserstoff bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (250-280°C, 20 MPa Wasserstoffdruck) in zu über 80% pyridin-lösliche Produkte umgewandelt. Der Einfluß von Inkohlungsgrad, Katalysator und Temperatur auf die Boran-katalysierte C-C-Bindungshydrogenolyse in Kohle wurde untersucht.

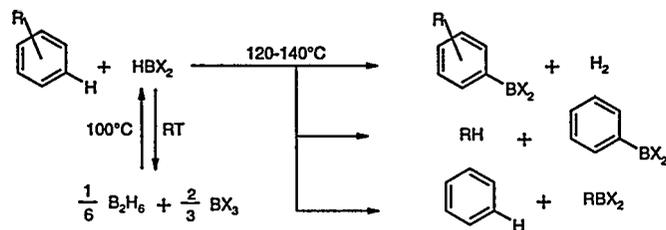
### 1. Einführung

Kohle, insbesondere Steinkohle, ist ein chemisch und physikalisch sehr heterogenes Sedimentgestein, dessen Hauptanteil aus organischem Material besteht. Nach heutiger allgemeiner akzeptierter Auffassung hat die organische Kohlesubstanz ihren Ursprung überwiegend in terrestrischem Pflanzenmaterial, unter dem das Lignin des Holzes besonders hervorzuheben ist. Als Folge ihrer Entstehung in biochemischen und geochemischen Prozessen im Laufe von Millionen Jahren ist Kohle eine nahezu nicht-flüchtige, nicht-lösliche, nicht-kristalline, äußerst komplexe Mischung von organischen Molekülen mit unterschiedlichen Größen und Strukturen. Die molekulare Durchschnittsstruktur einer Steinkohle besteht nach heutiger Kenntnis aus aromatischen und hydroaromatischen Struktureinheiten mit durchschnittlich drei bis fünf Ringen, die durch kurze aliphatische Ketten und Ether-Brücken zu dreidimensionalen makromolekularen Aggregaten vernetzt sind [1-3]. Spaltungsreaktionen von C-C-Bindungen, durch die insbesondere die Vernetzungen zwischen den Aromaten-einheiten in der makromolekularen Kohle gezielt und möglichst selektiv gespalten werden können, sind sowohl für die Strukturforschung als auch im Hinblick auf eine mögliche Verwendung von Kohle als Chemierohstoff von Bedeutung. Unsere Arbeit hat die Zielsetzung, makromolekulare Kohle durch Boran-katalysierte C-C-Bindungsspaltung mit Wasserstoff in lösliche Produkte zu überführen.

### 2. C-C-Bindungsspaltung durch Hydroboran-Reagentien

Bei der Untersuchung der direkten Borylierung von Aromaten mit Dihydroboranen wurde beobachtet, daß in stöchiometrischer Reaktion mit dem Hydroboran-Reagenz Alkylsubstituenten unter Bruch der C<sub>aryl</sub>-C<sub>alkyl</sub>-Bindung abgespalten werden können. (Schema 1) [4]. Im Falle von Diphenylmethan wird die C-C-Bindungsspaltung infolge der benzyli-schen Abgangsgruppe zur dominierenden Reaktion [5,6]. Da Bor-Kohlenstoff-Bindungen bei höherer Temperatur und höherem Wasserstoffdruck hydrogenolysiert werden, kann Diphenylmethan mit Wasserstoff unter der Katalyse von Hydroboran-Reagentien oder Trialkylboranen zu Benzol und Toluol gespalten werden (Schema 2) [5,6]. Aus tertiären Boranen und Wasserstoff (20 MPa) werden im Temperaturbereich zwischen 180-300°C Hydroborane in-situ durch B-C-Hydrogenolyse gebildet, die Diphenylmethan zu Phenylboran und Toluol bzw. Benzylboran

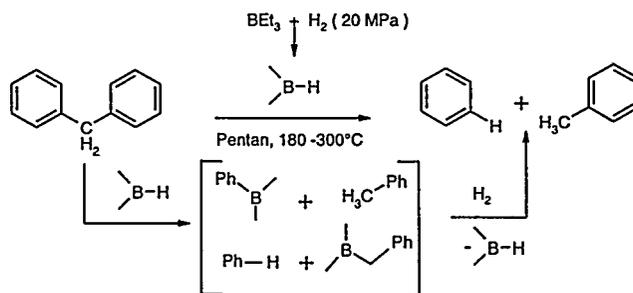
und Benzol spalten und durch B-C-Hydrogenolyse der Bor-haltigen Spaltprodukte Phenyl- und Benzylboran auch immer wieder zurückgebildet werden.



X = ( F ), Cl, Br  
R = ( Me ), Et, i-Pr, t-Bu

Schema 1: C-C-Bindungsspaltung in Alkylbenzolen durch Dihalogenborane [4].

Andere Diarylalkane wie 1,2-Diphenylethan und 1,2-Di(1-naphthyl)ethan werden durch Boran-katalysierte Hydrogenolyse ebenfalls gespalten, reagieren aber im Vergleich zu Diphenylmethan langsamer und weniger effektiv und im Fall von 1,2-Di(1-naphthyl)ethan werden Naphthalin-Einheiten teilweise auch zu Tetralin hydriert [5,6].

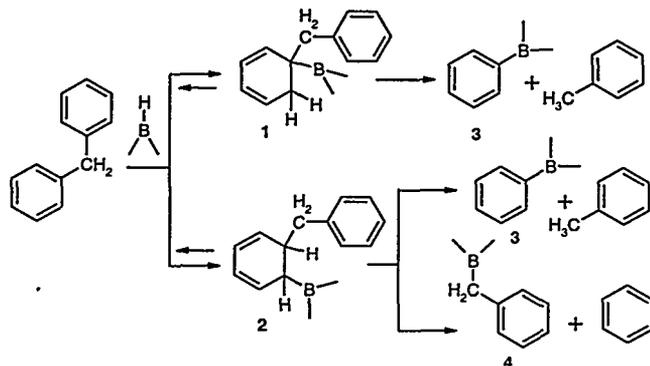


Schema 2: Spaltung von Diphenylmethan mit Triethylboran und Wasserstoff [5,6].

Für die Boran-katalysierte C-C-Bindungsspaltung von Diphenylmethan mit Wasserstoff wird ein Mechanismus über eine Hydroborierung der aromatischen  $\pi$ -Bindung diskutiert (Schema 3) [5,6]. Addition des Hydroborans an die substituierte  $\pi$ -Bindung führt zu den regioisomeren Zwischenstufen 1 und 2, die anschließend durch 1,2-Eliminierung von Toluol (1  $\rightarrow$  3 bzw. 2  $\rightarrow$  3) oder von Phenylboran (2  $\rightarrow$  4) rearomatisiert werden. Hydrierte Aromaten können aus den hydroborierten Zwischenstufen 1 und 2 entstehen, wenn in diesen die B-C-Hydrogenolyse schneller als die Rearomatisierung durch Eliminierung von Toluol oder Phenylboran erfolgt.

Im Einklang mit den Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen wird mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol zu Benzol und Alkylbenzolen gespalten, wenn die Suspension des unlöslichen Polymers in Pentan zusammen mit Triethylboran (10 mol%) und Wasserstoff (20 Mpa Druck) 24 h auf 300°C erhitzt wird [5]. Unter solchen Bedingungen werden selbst Alkane in langsamer Reaktion durch Hydro-

boran-katalysierte Hydrogenolyse bis zu Methan und Ethan gespalten [7]. In Gegenwart von Tetrapropyldiboran (TPDB) lassen sich reine polycyclische Aromaten [8] und ihr komplexes Gemisch in Form von Steinkohlenteer [9] in homogener Phase partiell hydrieren. Dagegen lies sich an Steinkohlen zunächst keine Bindungsspaltung oder Hydrierung erreichen, wenn diese als Suspension in Toluol oder Dekalin mit Triethylboran und Wasserstoff auf 300°C erhitzt wurden [5,6]. Erst mit dem Zusatz bestimmter Lewisäuren, insbesondere Titan-tetrachlorid, als Cokatalysator des Borans konnte eine partielle Umsetzung von Steinkohle mit Wasserstoff erreicht werden [10-12]. In Fortführung unserer Untersuchungen berichten wir hier über neue Ergebnisse zum Einfluß von Cokatalysatoren und Inkohlungsgrad auf die Boran-katalysierte C-C-Bindungshydrogenolyse in Steinkohlen.



Schema 3: Möglicher Reaktionsmechanismus der  $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$ -Bindungsspaltung mit Hydroboran-Reagentien [5,6].

### 3. Experimentelles Vorgehen

Ein Rührautoklav (V4A-Stahl,  $V = 500$  ml) wurde mit 40.0 g im Vakuum getrockneter Kohle der Korngröße  $< 60 \mu\text{m}$  (Tabelle 1), 150 ml wasserfreiem Toluol, 14.8-29.6 mmol Tetrapropyldiboran (TPDH) [13] bzw. Natriumtetrahydroborat ( $\text{NaBH}_4$ ) und 14.8-66.1 mmol Übergangsmetallhalogenid (Tabelle 2) gefüllt. Anschließend wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 15 MPa aufgepreßt. Der Autoklav wurde 24 h bei 220-280°C gerührt. Nach dem Abkühlen und Entspannen wurden erneut 15 MPa Wasserstoff aufgepreßt und nochmals 24 h bei der gleichen Reaktionstemperatur wie zuvor gerührt. Zur Zersetzung von Boran-haltigen und metallorganischen Reaktionsprodukten wurde der erkaltete Autoklavinhalt mit 120 ml Methanol versetzt und die Mischung 24 h im Autoklav bei 130°C gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel Toluol und Methanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das Ausmaß der Kohleumwandlung wurde über Veränderungen der Pyridinlöslichkeiten bestimmt. Die Löslichkeitsbestimmung erfolgte durch erschöpfende Extraktion mit Pyridin im Soxhlet-Extraktor und Auswaage der im Hochvakuum getrockneten Rückstände. Die Kohleprodukte sowie ihre Pyridin-extrakte und Extraktionsrückstände wurden teilweise IR-spektroskopisch und

elementaranalytisch untersucht. Tabelle 1 zeigt die analytischen Daten der eingesetzten deutschen und mongolischen Kohlen.

**Tabelle 1.** Analytische Daten der Kohlen

Kohle	fl. B. <sup>f</sup> waf%	Asche wf %	L <sup>g</sup> %	C	H	waf %			normierte Summenformel
						N	S	O	
A <sup>a</sup>	7.4	6.5	0.7	92.31	3.46	1.51	0.72	2.50	C <sub>100</sub> H <sub>44.6</sub> N <sub>1.4</sub> S <sub>0.3</sub> O <sub>2.0</sub>
E <sup>b</sup>	15.0	9.7	1.4	94.33	4.44	1.63	1.71	3.56	C <sub>100</sub> H <sub>56.1</sub> N <sub>1.5</sub> S <sub>0.7</sub> O <sub>2.8</sub>
F <sup>c</sup>	24.4	4.1	13.2	86.61	4.96	1.40	1.57	3.82	C <sub>100</sub> H <sub>68.2</sub> N <sub>1.4</sub> S <sub>0.7</sub> O <sub>3.2</sub>
G <sup>d</sup>	34.1	19.1	12.7	84.16	5.10	2.44	1.10	n.b.	C <sub>100</sub> H <sub>72.2</sub> N <sub>2.5</sub> S <sub>0.5</sub>
B <sup>e</sup>	47.3	6.7	8.4	69.80	6.32	1.82	1.38	n.b.	C <sub>100</sub> H <sub>107.9</sub> N <sub>2.2</sub> S <sub>0.7</sub>

a: Anthrazit (Sophia Jakoba), b: Eßkohle (Friedrich der Große/Mausegatt 2, c: Fettkohle (Westerholz/Robert), d: Gasflammkohle (Tavantolgoi/IV, Mongolei), e: Braunkohle (Sharyngol, Mongolei), f: flüchtige Bestandteile, g: Löslichkeit in Pyridin, waf: wasser- und aschefrei, wf: wasserfrei.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 2 sind die Parameter und Ergebnisse ausgewählter Versuche zur Boran-katalysierten C-C-Bindungshydrogenolyse in Kohlen zusammengestellt. Als Katalysator wurde Tetrapropyldiboran (TPDB) [13] oder Natriumtetrahydroborat (NaBH<sub>4</sub>) in Kombination mit den Titan-tetrahalogeniden TiX<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br, J) und/oder einigen Jodverbindungen der Seltenen Erdmetalle (SmJ<sub>3</sub>, SmJ<sub>2</sub>, YbJ<sub>2</sub>) verwendet. In einigen Versuchen wurde TPDB durch das preiswerte NaBH<sub>4</sub> ersetzt in der Erwartung, daß unter den Reaktionsbedingungen mit TiCl<sub>4</sub> gemäß Gl. (1) Diboran (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) entsteht:



#### Einfluß des Inkohlungsgrads

Abbildung 1 vergleicht die Pyridinlöslichkeiten der verschiedenen Ausgangskohlen (Anthrazit bis Braunkohle) und ihrer Produkte, die nach der Reaktion mit Wasserstoff und TPDB/TiCl<sub>4</sub> in Toluol bei 250°C (links) bzw. 280°C (rechts) erhalten wurden. Die Löslichkeit der Fettkohle (Kokskohle) in Pyridin steigt von ursprünglich 13.2% auf 39.3% nach Reaktion bei 250°C und auf 75.5% nach Reaktion bei 280°C. Im Vergleich hierzu werden sowohl die höher inkohlten Kohlen (Anthrazit, Eßkohle) als auch die niedriger inkohlten Kohlen (Gasflammkohle, Braunkohle) weit weniger effektiv in lösliche Produkte umgewandelt. Für die geringere Reaktivität können einerseits eine immer kleiner werdende Anzahl von spaltbaren aliphatischen Brücken mit zunehmendem Inkohlungsgrad (Fettkohle - Eßkohle - Anthrazit) und andererseits die Zunahme von Sauerstoff-haltigen Gruppen mit abnehmendem Inkohlungsgrad (Fettkohle - Gasflammkohle - Braunkohle) diskutiert werden. Denn Heteroatome im Kohlegerüst, insbesondere Sauerstoff-haltige Gruppen, reagieren im allgemeinen mit Hydroboran-Reagentien unter Ausbildung sehr stabiler Bor-Heteroatom-Bindungen. Wasser, das bei Thermolyse aus Sauerstoff-haltigen Gruppen der nieder-inkohlten Kohlen entsteht, zersetzt das Katalysatorsystem aus Hydroboran und TiCl<sub>4</sub>.

**Tabelle 2. Übersicht über die Versuchsparameter und Ergebnisse**

Vers. Nr.	Temp. [°C]	Kohle [40 g]	Borankatalysator Konz. [mmol]	Cokatalysator Konz. [mmol]	Pyridin-lösl. [%]
1	250	Anthrazit	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	7
2	250	Eßkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	24
3	250	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	39
4	280	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	75
5	220	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	28
6	280	Gaskohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	56
7	280	Braunkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 37.0	39
8	250	Fettkohle	NaBH <sub>4</sub> 29.6	TiCl <sub>4</sub> 37.0	27
9	250	Fettkohle	NaBH <sub>4</sub> 29.6	TiCl <sub>4</sub> 66.1	40
10	280	Fettkohle	NaBH <sub>4</sub> 29.6	TiCl <sub>4</sub> 66.1	75
11	280	Fettkohle	NaBH <sub>4</sub> 29.6	TiCl <sub>4</sub> 37.0	50
12	280	Fettkohle	NaBH <sub>4</sub> 29.6	TiBr <sub>4</sub> 37.0	71
13	250	Fettkohle	TPDB 14.8	TiF <sub>4</sub> 37.0	25
14	250	Fettkohle	TPDB 14.8	SmJ <sub>3</sub> 37.0	44
15	250	Fettkohle	TPDB 14.8	TiBr <sub>4</sub> 37.0	79
16	280	Fettkohle	TPDB 14.8	TiBr <sub>4</sub> 37.0	87
17	280	Fettkohle	TPDB 14.8	TiBr <sub>4</sub> 24.4	81
18*	280	Fettkohle	TPDB 3.7	TiJ <sub>4</sub> 4.5	63
19*	280	Fettkohle	TPDB 3.7	TiJ <sub>4</sub> 9.0	87
20	250	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 24.6	66
				SmJ <sub>3</sub> 12.3	
21	250	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 24.6	52
				SmJ <sub>2</sub> 12.3	
22	250	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 24.6	67
				YbJ <sub>2</sub> 12.3	
23	280	Fettkohle	TPDB 14.8	TiCl <sub>4</sub> 24.6	83
				YbJ <sub>2</sub> 12.3	

\* 20.0g Kohle wurde umgesetzt.

#### Einfluß der Reaktionstemperatur

Für die Hydrogenolyse der Fettkohle mit dem Katalysatorsystem TPDB/TiCl<sub>4</sub> steigt die Konversion zu pyridinlöslichen Produkten mit steigender Reaktionstemperatur, und zwar von 28 % bei 220°C (Versuch 5) auf 39 % bei 250°C (Versuch 3) und 75 %

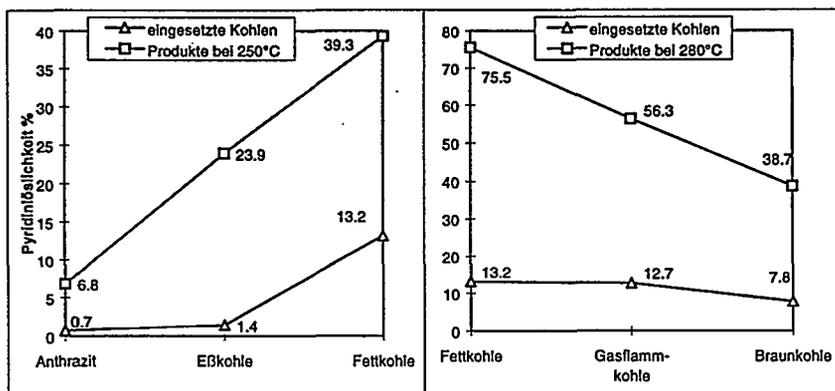


Abb. 1: Pyridinlöslichkeiten der Ausgangskohlen und ihrer Produkte nach Reaktion (20 MPa Wasserstoff, Katalysator: TPDB/TiCl<sub>4</sub>) bei 250°C und 280°C.

bei 280°C (Versuch 4, Abbildung 2 Mitte). Ähnliche Temperatureinflüsse zeigen die Katalysatorkombinationen NaBH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> (Versuche 8 und 11, Abbildung 2 links) und TPDB/TiBr<sub>4</sub> (Versuche 15 und 16, Abbildung 2 rechts). Für TiCl<sub>4</sub> als Cokatalysator wird demnach eine Reaktionstemperatur von mindestens 280°C benötigt, während für das wirksamere TiBr<sub>4</sub> bei gleicher Konzentration schon 250°C ausreichend ist.

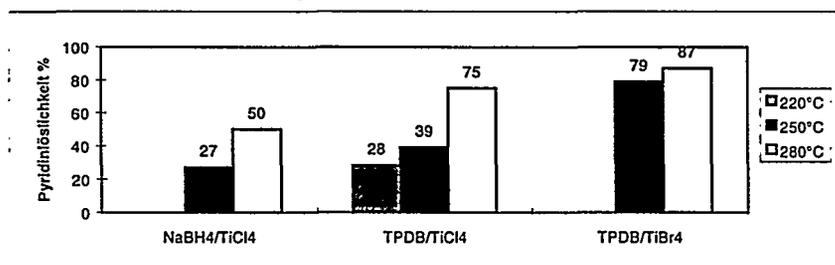


Abb. 2: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Konversion der Fettkohle zu pyridinlöslichen Produkten für verschiedene Katalysatorkombinationen.

#### Einfluß des Boran-Reagenzes

Wie der Vergleich der Versuche 4 und 11 zeigt, ist bei 280°C die Katalysatorkombination TPDB/TiCl<sub>4</sub> mit 75% pyridinlöslichem Produkt wirksamer als NaBH<sub>4</sub>/TiCl<sub>4</sub> mit nur 50%. Erhöhung der Konzentration des Cokatalysators TiCl<sub>4</sub> führt aber auch mit NaBH<sub>4</sub> zu 75% pyridinlöslichem Produkt (Versuch 10, siehe auch Abbildung 4).

#### Einfluß des Cokatalysators

Für die Umsetzung der Fettkohle steigt in der Reihe der Cokatalysatoren TiF<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiI<sub>4</sub> die Wirksamkeit von der Fluor- zur Jodverbindung stark an (Versuche 3, 13, und 15 bei 250°C und Versuche 4, 16, 19 bei 280°C, Abbildung 3). Die Pyridin-

löslichkeit von 87%, die das Produkt in Versuch 16 mit  $TiBr_4$  erreicht, entspricht einer nahezu vollständigen Konversion der organischen Kohlesubstanz, da das Produkt wegen des nicht abgetrennten Katalysators einen Aschegehalt von 11% aufweist. Mit dem Katalysator TPDB/ $TiJ_4$  wurde in Versuch 19 ebenfalls eine Pyridinlöslichkeit von 87% erreicht, obwohl die Katalysatormenge bezüglich Kohle auf die Hälfte reduziert wurde. Die Steigerung der Konzentration von  $TiCl_4$  im Katalysatorsystem  $NaBH_4/TiCl_4$  (Versuche 10 und 11) bzw. von  $TiBr_4$  im Katalysatorsystem TPDB/ $TiBr_4$  (Versuche 16 und 17) wirken sich ebenfalls positiv aus (Abbildung 4). Die Wirksamkeit des Kokatalysators  $TiCl_4$  kann durch Zusatz von Jodiden der Seltenen Erdmetalle ( $SmJ_3$ ,  $SmJ_2$ ,  $YbJ_2$ ) zusätzlich gesteigert werden (Versuche 20-23).

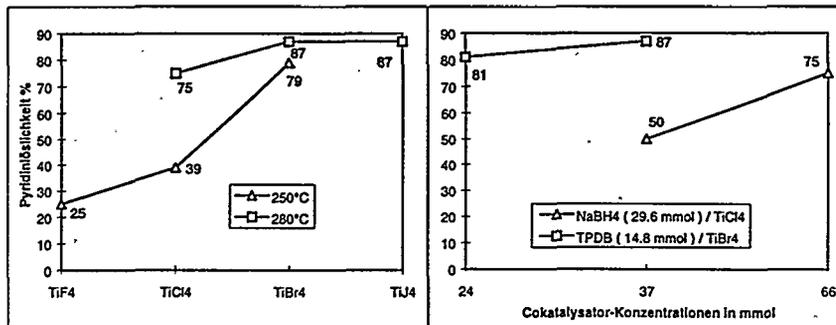


Abb. 3: Einfluß des Kokatalysators  $TiX_4$     Abb. 4: Einfluß der Kokat.-Konzentration

#### Charakterisierung der Produkte

Es wurde begonnen, einige der Produkte durch Elementaranalysen und IR-Spektren zu charakterisieren. Wie erwartet nimmt das C/H Verhältnis durch die Hydrogenolyse zu. Z.B. wird für das Produkt des Versuchs 4 (Fettkohle, Katalysator TBDB/ $TiCl_4$ , 280°C, Gesamtprodukt vor Pyridinextraktion) eine Zusammensetzung von  $C_{100}H_{103.1}$  gefunden. Dies bedeutet gegenüber der Ausgangskohle ( $C_{100}H_{68.2}$ , Tabelle 1) eine Wasserstoffaufnahme von etwa 35 H-Atomen pro 100 Kohlenstoffatome, die sowohl mit der Boran-katalysierten C-C-Bindungshydrogenolyse [5,6] als auch mit der Boran-katalysierten Hydrierung polycyclischer Aromaten-Einheiten der Kohle [8,9] zu interpretieren ist. Der Borgehalt der Produkte (z.B. enthält das Produkt des Versuchs 4 nur 0.11% B) ist erstaunlich gering. Die Behandlung mit Methanol überführt offenbar noch vorhandene Borane in Borsäuremethylester, die anschließend mit dem Lösungsmittel abdestilliert werden. Dagegen enthalten die Produkte nachweisbare Mengen an Titan und Halogen, die sich erwartungsgemäß vor allem im pyridinunlöslichen Rückstand anreichern.

In den IR-Spektren (KBr, Abbildung 5) zeigen die Produkte (Spektrum b) gegenüber der Ausgangskohle (Spektrum a) eine starke Zunahme der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen im Bereich 2950 - 2800  $cm^{-1}$ . Ferner fallen die Veränderungen in den Bereichen der C-O-Valenzschwingungen (1300 - 1100  $cm^{-1}$ ) sowie der aroma-

tischen C-H-Deformationsschwingungen ( $900 - 750 \text{ cm}^{-1}$ ) ins Auge. Das Spektrum c) des Pyridinextraktes wird von den scharfen Banden des Pyridins dominiert, da es aus den bitumenartigen Extrakten selbst im Hochvakuum nicht vollständig entfernt werden kann. Der in Pyridin unlösliche Rückstand (Spektrum d) zeigt nur noch einen sehr geringen Anteil von aliphatischen C-H-Valenzschwingungen.

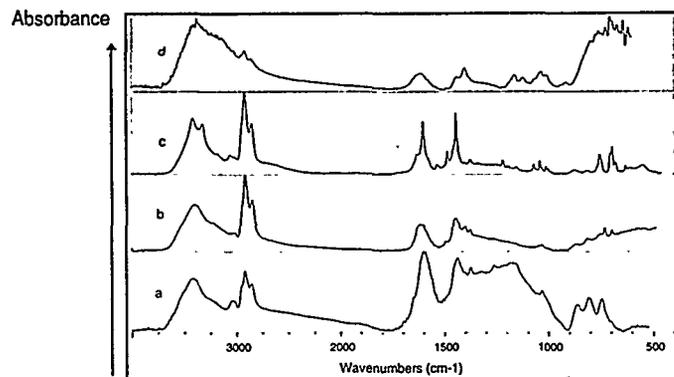


Abb. 5: IR-Spektren (KBr): a) originale Fettkohle, b) Kohleprodukt, c) Pyridinextrakt d) Extraktionsrückstand (Versuch 16: Kat. TPDB/TiBr<sub>4</sub>, 280°C).

### 5. Schlußfolgerung

Steinkohlen, insbesondere Fettkohlen, lassen sich durch Boran-katalysierte C-C-Bindungshydrogenolyse unter im Vergleich zur technischen Kohlehydrierung sehr milden Reaktionsbedingungen in pyridinlösliche Produkte umwandeln.

**6. Danksagung:** Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für finanzielle Förderung. J. N. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD), Bonn, für ein Promotionsstipendium.

### 7. Literatur

1. H. Given, in: M. L. Gorbaty, J. W. Larsen and I. Wender (Eds.), *Coal Science* 3, S. 63, Academic Press, Orlando, FL, 1984.
2. M. W. Haenel, *Fuel* 71 (1992) 1211.
3. M. L. Gorbaty, *Fuel* 73 (1994) 1819.
4. P. Paetzold, J. Hoffmann, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3724.
5. E. Osthaus, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1986.
6. E. Osthaus, M. W. Haenel, in: J. A. Moulijn, K. A. Nater, H. A. G. Chermin (Eds.), *Proc. 1987 Intern. Conf. Coal. Sci.*, Maastricht, The Netherlands, October 26-30, *Coal Sci. Tech.* 11, S. 765, Elsevier, Amsterdam, 1987.
7. M. Yalpani, R. Köster, *Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem.* 43 (1990) 486.
8. M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* 123 (1990) 719.
9. M. Yalpani, R. Köster, M. W. Haenel, *Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem.* 43 (1990) 344.
10. M. Lagarden, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1989.
11. D. Lennartz, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1991.
12. M. Lagarden, D. Lennartz, M. W. Haenel, in: *DGMK-Tagungsbericht 9206*, Freiberg/Holzgau, 30.09.-02.10. 1992. S. 263.
13. R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* 15 (1974) 141.

## DGMK in Kurzform

Die DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. ist ein gemeinnütziger, eingetragener Verein mit Sitz in Hamburg.

**Zweck** der Gesellschaft ist die Förderung von Wissenschaft, Forschung, Technik und Weiterbildung auf den Gebieten:

- **Aufsuchung, Gewinnung und Speicherung von Erdöl und Erdgas;**
- **Verarbeitung und Anwendung von Mineralöl, Erdgas und ihren Folgeprodukten;**
- **Petrochemie;**
- **Kohlenveredlung und Weiterverarbeitung von Produkten.**

**Mitglieder** der Gesellschaft können natürliche und juristische Personen sein. Am 31.12.1997 zählte die DGMK 1737 Mitglieder, davon 127 Firmen und andere Körperschaften und 1610 persönliche Mitglieder.

Die DGMK fördert den **Informations- und Erfahrungsaustausch** u.a. durch Veranstaltungen in 8 Bezirksgruppen, nationale und internationale Fachbereichstagungen und Haupttagungen der Gesamtgesellschaft. Ausschüsse, wie das Deutsche National-Komitee für die Welt-Erdöl-Kongresse, werden zur Bearbeitung bestimmter Fragen eingerichtet.

Mehr spezielle satzungsgemäße Zwecke verfolgt die DGMK durch:

- **Gemeinschaftsforschung:** Deren Träger sind die Fachbereiche der Gesellschaft. Fachleute aus der Industrie und von Hochschulen bearbeiten gemeinsam vorzugsweise anwendungsorientierte Themen. Die Zahl der Projekte in 1997/98 liegt bei 40.
- **Die Zusammenarbeit mit dem DIN Deutsches Institut für Normung e.V. bei der Mineralöl- und Brennstoffnormung:** Der hier zuständige Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) betreut ca. 377 verschiedene DIN-Normen.
- **Die Mitwirkung an der Bearbeitung anderer Technischer Regelwerke:** Auf diesem Gebiet ist hier u.a. der DKA Deutscher Koordinierungsausschuß im Co-ordinating European Council (CEC) für die Entwicklung von Prüfverfahren für Kraft- und Schmierstoffe zu nennen, ein Gemeinschaftsausschuß der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) und der DGMK.
- **Die Förderung der Qualitätssicherung auf ihren Arbeitsgebieten:** Die DASMIN Deutsche Akkreditierungsstelle Mineralöl GmbH betreibt hierzu ein Akkreditierungssystem auf der Grundlage der Normenreihe DIN EN 45001 bis 45003. Die Zahl der gewährten Akkreditierungen liegt derzeit bei 102.

In den **Publikationsreihen der DGMK** sind bisher 393 DGMK-Forschungsberichte, 57 DGMK-Tagungsberichte und ein Band DGMK-Materialien erschienen.

**Bekanntmachungen der DGMK** erfolgen in der Zeitschrift ERDÖL ERDGAS KOHLE, die gemeinsames Organ der DGMK und der Österreichischen Gesellschaft für Erdölwissenschaften (ÖGEW) ist.

Die DGMK ist die **umfassende technisch-wissenschaftliche Organisation** auf ihren Gebieten in Deutschland. Sie ist u.a. Mitglied im Deutschen Verband Technisch Wissenschaftlicher Vereine (DVT), in der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF), in European Petroleum Technical Cooperation (EPTC) und in World Petroleum Congresses (WPC) und vertritt in diesen Organisationen die Interessen ihrer Mitglieder. Die DGMK kooperiert u.a. mit der EAGE (European Association of Geoscientists and Engineers), der AFTP (Association Française des Techniciens et Professionnels du Pétrole, Paris) und dem IP (The Institute of Petroleum, London).

Persönliche Mitglieder erhalten **Gebührenerlässe** bei DGMK-Tagungen und **Preisnachlässe** beim Bezug von DGMK-Publikationen. Sie beziehen die **Zeitschrift ERDÖL ERDGAS KOHLE** im Rahmen ihrer Mitgliedschaft.