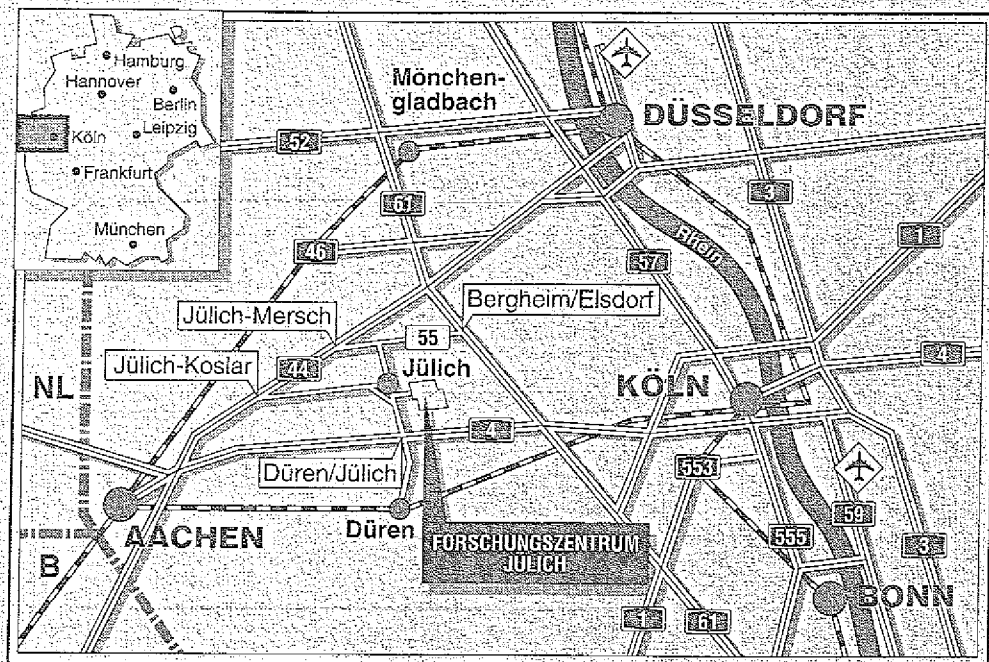


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Untersuchungen zur Verfahrenstechnik
der Klärschlammpyrolyse und
der Verwendbarkeit des Pyrolysekokes**

Michael Rumphorst



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2999

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jüli-2999

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-6102 · Telefax : 02461/61-6103 · Telex : 833 556-70 kfa d

**Untersuchungen zur Verfahrenstechnik
der Klärschlammpyrolyse und
der Verwendbarkeit des Pyrolysekokes**

Michael Rumphorst

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x f(t) dt + \int_0^x f(t) dt + \int_0^x f(t) dt$$

The second part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

Process Engineering Studies for Sewage Sludge Pyrolysis and the Application of Pyrolytic Coke

by

Michael Rumphorst

Abstract

Due to its pollutant load, more than 50 million m³ of sewage sludge per year represents an ever increasing problem for waste management. Pyrolysis presents itself as a possible step in sewage treatment, since in addition to achieving a volume reduction of the residue it also opens up the possibility of producing reusable materials. The present work explores more closely process engineering influences in the pyrolysis of sewage sludge, paying particular attention to the properties and application possibilities of the pyrolytic coke produced.

Excess sludge from a municipal sewage works was selected for the pyrolysis experiments. It was dried in air, comminuted and homogenized.

An externally heated shaft reactor of quartz glass was selected for the pyrolysis experiments. The pyrolysis temperature was varied from 500 to 900°C. Approx. 100 - 200 g of sludge was let into the cold and also into the hot reactor. In further experiments, only mechanically dehydrated, not dried sludge was pyrolysed.

The experiments with dried sludge yielded approx. 40 - 50 wt% coke, 40 - 10 % condensate and 10 - 30 % gas as a function of temperature.

The major constituents of the pyrolytic coke were determined after proximate analysis. PAHs were no longer detectable in the coke above a pyrolysis temperature of approx. 700°C, while the PCBs had dropped to 1/10 to 1/20 of the value in the sewage sludge. Except for mercury and cadmium, the heavy metals were quantitatively recovered in the coke. In order to describe the adsorption capacity of the coke, its specific surface according to BET and its iodine value were determined. BET values of between 20 and 90 m²/g were measured and the iodine values were approximately twice as high.

In order to establish possible areas of application for pyrolytic coke, the adsorption of benzene, phenanthrene and dibenzofuran from the gas phase was studied in comparison to lignite coke in a laboratory facility. For both types of coke, loads were determined in approximately the same proportion as their specific surfaces. The adsorption of phenanthrene and dibenzofuran was similar for both adsorbents. The pyrolytic coke was loaded with about 12 mg/g of these pollutants.

Finally, the possible reuse of pyrolytic coke in a sewage works was investigated. To this end, pyrolytic coke and lignite coke dust respectively were fed into two laboratory-scale sewage plants. A similarly great improvement in nitrification and also in mechanical dewaterability was found for both types of coke. The cokes apparently served as a growth surface for microorganisms.

1. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 283: 2686-2692.

Untersuchungen zur Verfahrenstechnik der Klärschlammpyrolyse und der Verwendbarkeit des Pyrolysekokes

von

Michael Rumphorst

Kurzfassung:

Über 50 Mio. m³ Klärschlamm pro Jahr stellen aufgrund ihrer Belastung mit Schadstoffen ein immer größer werdendes Problem für die Entsorgung dar. Als ein möglicher Baustein für eine Behandlung bietet sich die Pyrolyse an, da sie neben einer Volumenreduzierung des Rückstands auch die Möglichkeit zur Erzeugung von Wertstoffen eröffnet. Verfahrenstechnische Einflüsse bei der Pyrolyse von Klärschlamm sollten in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden mit dem besonderen Augenmerk auf den Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des dabei erzeugten Pyrolysekokes.

Überschußschlamm einer kommunalen Kläranlage wurde für die Pyrolyseversuche ausgewählt. Er wurde an Luft getrocknet, zerkleinert und homogenisiert.

Für die Pyrolyseversuche wurde ein von außen beheizter Schachtreaktor aus Quarzglas gewählt. Die Pyrolysetemperatur wurde von 500 bis 900 °C variiert. Ca. 100-200 g Schlamm wurden in den kalten wie auch in den heißen Reaktor zudosiert. In weiteren Versuche wurde nur maschinell entwässerter, nicht getrockneter Schlamm pyrolysiert.

Die Versuche mit getrocknetem Schlamm ergaben eine Ausbeute von ca. 40 - 50 Gew. % Koks, 40 - 10 % Kondensat und 10 - 30 % Gas in Abhängigkeit von der Temperatur.

Für den Pyrolysekoks wurden seine Hauptbestandteile nach Immediatanalyse ermittelt. PAH waren ab ca. 700 °C Pyrolysetemperatur im Koks nicht mehr nachweisbar, während die PCB auf 1/10 bis 1/20 des Wertes im Klärschlamm gesunken waren. Die Schwermetalle wurden bis auf Quecksilber und Cadmium quantitativ im Koks wiedergefunden. Zur Beschreibung der Adsorptionsfähigkeit des Kokes wurden seine spezifische Oberfläche nach BET und seine Jodzahl bestimmt. Es wurden BET-Werte zwischen 20 und 90 m²/g gemessen. Die Jodzahlen waren etwa doppelt so groß.

Zur Untersuchung möglicher Anwendungsgebiete für den Pyrolysekoks wurde in einer Laborversuchsanlage die Adsorption von Benzol, Phenanthren und Dibenzofuran aus der Gasphase im Vergleich zu Braunkohlekoks untersucht. Für beide Kokse wurden Beladungen ermittelt, die in etwa in einem Größenverhältnis zueinander standen wie ihre spezifischen Oberflächen. Die Adsorption von Phenanthren und Dibenzofuran war für beide Adsorbentien ähnlich. Für diese Schadstoffe betrug die Beladung des Pyrolysekokes jeweils rd. 12 mg/g.

Schließlich wurde der mögliche Wiedereinsatz des Pyrolysekokes in einer Kläranlage untersucht. Hierzu wurde in zwei Laborkläranlagen Pyrolysekoks bzw. Braunkohlekoksstaub zugegeben. Für beide Koksarten zeigte sich eine vergleichbar große Verbesserung der Nitrifikation wie auch der mechanischen Entwässerbarkeit. Die Kokse dienten offensichtlich den Mikroorganismen als Aufwuchsfläche.

the 1990s, the number of people in the world who are illiterate has increased from 1.2 billion to 1.5 billion. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 1.7 billion by the year 2015. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 1.9 billion by the year 2020. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 2.1 billion by the year 2025. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 2.3 billion by the year 2030. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 2.5 billion by the year 2035. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 2.7 billion by the year 2040. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 2.9 billion by the year 2045. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 3.1 billion by the year 2050. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 3.3 billion by the year 2055. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 3.5 billion by the year 2060. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 3.7 billion by the year 2065. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 3.9 billion by the year 2070. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 4.1 billion by the year 2075. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 4.3 billion by the year 2080. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 4.5 billion by the year 2085. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 4.7 billion by the year 2090. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 4.9 billion by the year 2095. The number of illiterate people in the world is expected to increase to 5.1 billion by the year 2100.

Inhalt

Seite

1	Einleitung.....	1
1.1	Klärschlamm-Aufkommen.....	1
1.2	Klärschlamm-Entsorgung.....	2
2	Aufgabenstellung.....	6
3	Klärschlamm.....	7
3.1	Schlamm-Auswahl.....	7
3.2	Schlamm-Aufbereitung.....	11
3.2.1	Trocknung.....	11
3.2.2	Zerkleinerung und Homogenisierung.....	12
3.2.3	Vergleich zweier Klärschlamm-Analyseverfahren.....	12
3.3	Klärschlamm-Zusammensetzung und Schadstoffe.....	14
3.3.1	Hauptbestandteile und Heizwert.....	14
3.3.2	Spurenelemente und Schadstoffe.....	16
3.4	Analytik für Klärschlamm und Pyrolysekoks.....	20
3.4.1	Hauptbestandteile.....	20
3.4.2	Heizwert.....	21
3.4.3	Schadstoffe.....	21
3.4.3.1	Schwermetalle.....	21
3.4.3.2	Organische Schadstoffe.....	22
3.5	Klärschlamm als organischer Ausgangsstoff für die Pyrolyse.....	23
4	Pyrolyse.....	
4.1	Allgemeines.....	26
4.2	Stand der Klärschlamm-pyrolyse.....	28
5	Labor-Pyrolyseanlage.....	30
5.1	Aufbau der Anlage.....	30
5.2	Pyrolysereaktor.....	34
5.3	Meß- und Regelungstechnik.....	36
6	Pyrolyseversuche.....	37
6.1	Verfahrensparameter.....	37
6.2	Schlammzugabe in kalten Reaktor.....	38
6.3	Schlammzugabe in heißen Reaktor.....	40
6.3.1	Pyrolyse von luftgetrocknetem Schlamm.....	40
6.3.2	Pyrolyse von Schlamm und Kondensat.....	42
6.3.3	Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm.....	43

7	Flüssige und gasförmige Pyrolyseprodukte.....	45
7.1	Kondensat.....	45
7.1.1	Wäßriges Kondensat.....	46
7.1.2	Öliges Kondensat.....	47
7.2	Pyrolysegas.....	49
8	Pyrolysekoks.....	55
8.1	Koksausbeuten.....	55
8.2	Eigenschaften des Kokes.....	56
8.2.1	Physikalische Eigenschaften.....	56
8.2.1.1	Körnung.....	56
8.2.1.2	Dichte.....	58
8.2.1.3	REM-Aufnahmen.....	59
8.2.1.4	Heizwert.....	62
8.2.2	Chemische Eigenschaften.....	64
8.2.2.1	pH-Wert.....	64
8.2.2.2	Hauptbestandteile.....	65
8.2.2.3	Schadstoffe.....	73
8.2.2.3.1	Schwermetalle.....	73
8.2.2.3.2	Organische Schadstoffe.....	76
8.2.2.4	Eluat-Tests.....	78
8.2.3	Adsorptions-Tests.....	84
8.2.3.1	BET-Oberfläche.....	84
8.2.3.2	Jodzahl.....	86
8.2.3.3	Methylenblauzahl.....	88
8.2.3.4	Phenoladsorption.....	88
8.3	Tendenzversuche mit CO ₂ -Aktivierung von Koksen.....	90
8.4	Koksanalytik.....	92
9	Vergleich Pyrolysekoks - Braunkohlekoks.....	94
10	Untersuchung von Einsatzmöglichkeiten für Pyrolysekoks im Vergleich zu Braunkohlekoks.....	96
10.1	Gasreinigung.....	96
10.2	Einsatz in der biologischen Reinigungs-Stufe einer Modellkläranlage.....	103
10.3	Einsatz in der Nachreinigung.....	114
11	Klärschlamm-Entsorgungskonzept.....	119
12	Zusammenfassung und Ausblick.....	122
13	Literatur.....	126

1 Einleitung

1.1 Klärschlamm-Aufkommen

Die Entsorgung von Reststoffen ist ein Problem von immer größer werdender Brisanz für unsere Gesellschaft. Wachsendem Aufkommen an Müll und Klärschlamm steht ein kleiner werdender Deponieraum gegenüber. Hinzu kommt eine sinkende Akzeptanz in der Bevölkerung für Anlagen zur thermischen Behandlung dieser Mengen. 1987 betrug die Gesamtmenge an Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen in den alten Bundesländern 32 Mio t und 3 Mio t in den neuen Bundesländern (dort mit stark steigender Tendenz) /1/. An Klärschlamm fielen im gleichen Zeitraum 2,5 Mio t Trockensubstanz in den alten und 0,25 Mio t in den neuen Bundesländern an (dies entspricht einer Dünnschlamm-Menge von ca. 50 Mio m³/a mit einem Trockenrückstand von ca. 5 %).

Jährlich werden in der Bundesrepublik über 11 Mio t Verpackungsmaterialien hergestellt. Das sind rund ein Drittel des bundesdeutschen Hausmüllaufkommens /2/. Diesen Abfallstrom zu reduzieren, ist das Ziel und die Aufgabe der Verpackungsverordnung /3/, die in ihrem letzten Schritt 1995 in Kraft tritt. Nach Kassner /4/ wird bei der Entwicklung des Müllaufkommens ein Einsparungspotential von 15 bis 50 (?) % diskutiert.

Beim Klärschlamm hingegen ist mit einer Reduktion der anfallenden Mengen nicht zu rechnen. Er läßt sich nicht vermeiden oder vermindern. Im Gegenteil dürfte in den nächsten Jahren sogar mit einer weiteren Steigerung des Klärschlamm-Aufkommens allein in den alten Bundesländern zu rechnen sein. Kassner, Schenkel, Loll und andere /4, 5, 1, 6, 7/ führen hierfür folgende Gründe an:

- Steigender Anschlußgrad an die öffentliche Abwasserreinigung und Verbesserung der Reinigungsleistung der Kläranlagen
- Ausbau der Regenwasserbehandlung
- Schutz der Nord- und Ostsee durch Reduzierung der Einleitung von Stickstoff und Phosphor, die in den Klärwerken zurückgehalten werden müssen

Hinzu kommt sicherlich der verstärkte Neubau von Kläranlagen in den neuen Bundesländern, in Gebieten, in denen bisher keine oder nur eine unzureichende Abwasserreinigung betrieben wurde.

Abbildung 1.1 zeigt die zu erwartende Entwicklung des Klärschlamm-Aufkommens nach Kassner /4/ in der Bundesrepublik Deutschland. Demnach dürften für das Jahr 2000 ca. 60 Mio m³ Dünnschlamm erwartet werden. Bei einem Feststoffgehalt von 5 % entspricht das einer Trockenrückstandsmenge von 3,0 Mio t.

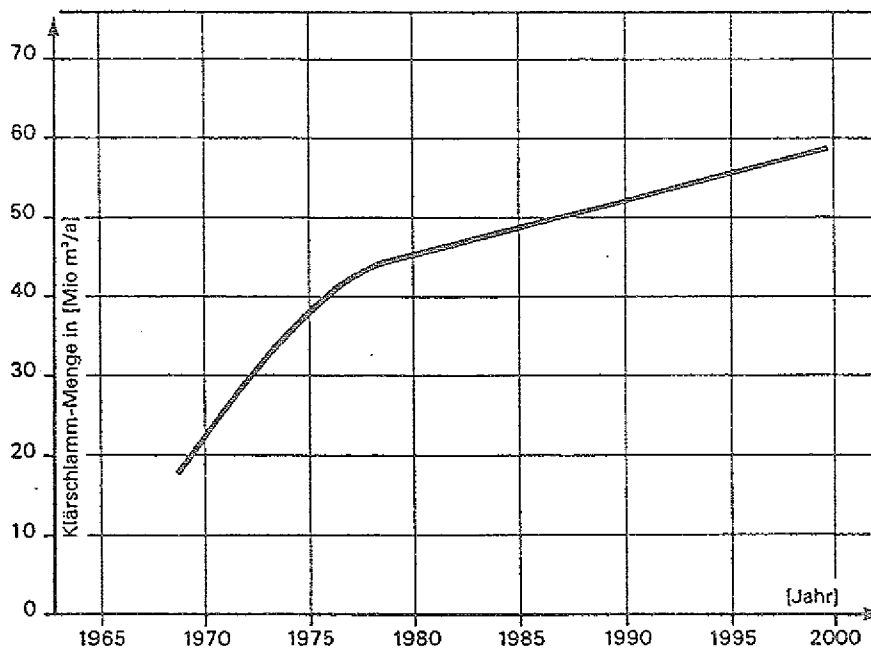


Abb. 1.1: Entwicklung der Klärschlamm-Menge in der Bundesrepublik Deutschland /4/

1.2 Klärschlamm-Entsorgung

Die Entsorgung des Klärschlammes im Jahre 1987 ist nach Schenkel /5/ in Tabelle 1.1 dargestellt.

Land	Deponie	Landwirtschaft	Verbrennung	Export, Sonstiges
Baden - Württemberg	72	14	9	5
Bayern	40	40	20	-
Berlin	-	-	74	26
Bremen	25	75	-	-
Hamburg	-	-	-	100
Hessen	55	30	15	-
Niedersachsen	45	54	1-2	-
Nordrhein - Westfalen	33	20	47	-
Rheinland - Pfalz	60	40	-	-
Saarland	67	33	-	-
Schleswig - Holstein	60	30	-	10
BR Deutschland	45	25	15	15

Tab. 1.1: Klärschlamm-Entsorgungswege in den alten Bundesländern der BRD in % /5/

Dabei stellt die Entsorgung durch Verwertung in der Landwirtschaft die von ihrem energetischen, technischen und finanziellen Aufwand her günstigste aller Lösungen dar /8/. Auch aus anderen Gründen zählt diese Art der Entsorgung, die in der obigen Aufstellung noch zu einem Viertel an der Gesamtentsorgung beteiligt ist, zu den sinnvollsten und wünschenswertesten Alternativen, denn sie bietet eine direkte, stoffliche Verwertung des Schlammes /9/ und somit die echte Möglichkeit, einen Stoffkreislauf zu schließen. Dennoch kann dieser Weg des Klärschlamm-Recyclings nur in dem Maße beschritten werden, wie der Schlamm von seiner Schadstoff-Fracht her als unbedenklich einzustufen, d.h. durch seine Verwertung keine Beeinträchtigung der menschlichen Nahrungskette zu erwarten ist. So erfuhr dieser Entsorgungspfad 1988 einen deutlichen Einbruch, als das Bundesumweltministerium von der Verwertung von Klärschlamm auf Grünland und Feldfutter-Anbauflächen abriet, um möglichen Schäden durch Dioxin-Belastungen vorzubeugen /10/. Abbildung 1.2 zeigt die Auswirkung dieser Empfehlung auf die Klärschlamm-Entsorgung.

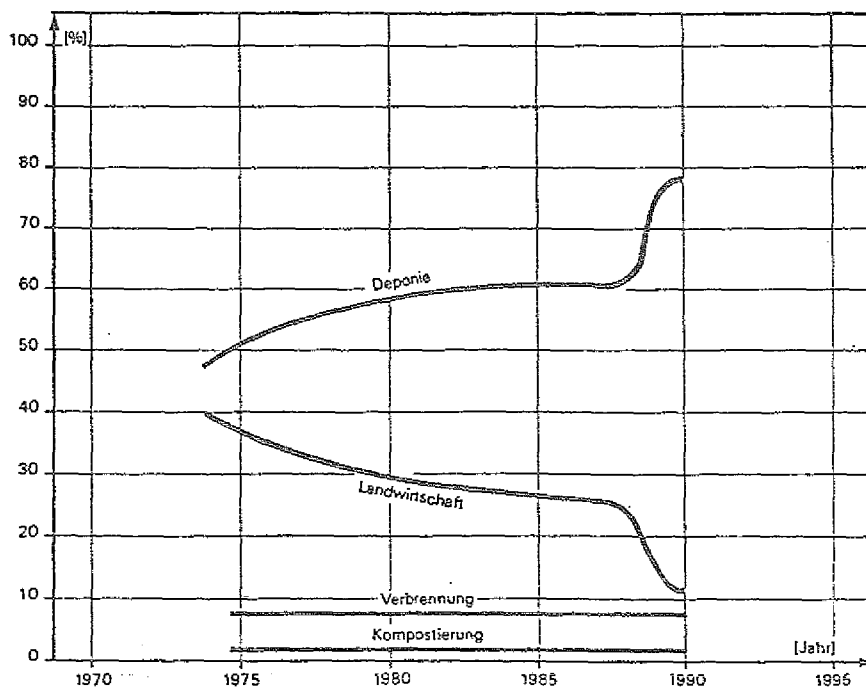


Abb. 1.2: Entwicklung der Klärschlamm-Entsorgung /4/

Zwar wurde durch spätere, weitere Messungen das Ausmaß der Dioxin-Belastung des Klärschlammes relativiert /11, 12, 13/, doch wurden hierbei einmal mehr zwei wichtige Entwicklungen unserer Industriegesellschaft deutlich:

1. Die zunehmende Sensibilisierung der Öffentlichkeit für umweltrelevante Themen, die bei nicht ausreichender Information und Einbindung der Bevölkerung auch schnell zu emotionalen Reaktionen führen kann, und
2. die immer deutlicher werdenden Zusammenhänge der Stoff- aber auch Schadstoff-kreisläufe unserer Industriegesellschaft /14, 15, 5/.

Zeitweise machte das Wort vom "Schadstoff der Woche" die Runde. Je weiter die Möglichkeiten der Analytik entwickelt werden, umso größer wird die Anzahl der Stoffe, die gefunden werden können und nach deren Schädlichkeit zumindest die Frage gestellt werden muß. Jährlich werden in der Bundesrepublik ca. 15 Mio t Chemikalien umwelt-offen eingesetzt /15/, für deren Verbleib oder Umweltauswirkung die Hersteller sich nicht mehr verantwortlich fühlen. Es drängt sich die Forderung auf, daß die chemische Industrie für die Entsorgung ihrer Produkte zumindest mit in die Pflicht genommen wird /5/ und nicht beispielsweise über den Klärschlamm dieses Problem indirekt in die öffentliche Zuständigkeit fällt.

Es stellt sich also für den Gesetzgeber die Problematik, daß verschiedene Ziele gleichzeitig anzustreben sind, die z.T. sogar miteinander im Konflikt stehen. Er versucht, diese Ziele der Gewässerreinigung, der Entgiftung des Klärschlammes und der gesicherten Entsorgung von nicht mehr zu verwertenden Schlämmen durch verschiedene, gesetzgeberische Maßnahmen zu erreichen. Hier sollen dazu folgende genannt werden /5/ :

1. Verwaltungsvorschrift Kommunales Abwasser (Anlage 1 nach § 7a WHG): Nitrifikation/Denitrifikation, Phosphatfällung, Schlammqualität
2. Chemikaliengesetz: Verbot von PCB und PCP
3. TA Sonderabfall: Auswirkungen auf Klärschlammablagerung
4. 17. BImSchV: Regelung der Emissionen von Abfallverbrennungsanlagen
5. Klärschlammverordnung nach § 15 AbfG: Regelung der Verwertung von Klärschlämmen in der Landwirtschaft (Grenzwerte für Schwermetalle und organische Schadstoffe in Schlamm und auch für Schwermetalle im Ackerboden, Untersuchungspflicht, verschiedene Verbote der Schlammaufbringung) /9/

Die Änderung der Schwermetallgrenzwerte für Klärschlamm im Vergleich zur bisher geltenden Verordnung von 1982 ist nach Lindner /1/ in Tabelle 1.2 dargestellt.

Element	AbfKlärV vom 25. 06. 82	AbfKlärV vom 29.11.91
Blei	1200	900
Cadmium	20	10/5*
Chrom	1200	900
Kupfer	1200	800
Nickel	200	200
Quecksilber	25	8
Zink	3000	2500/2000*

* Bei Aufbringung auf leichte Böden und auf Böden mit pH-Wert von 5-6

Tab. 1.2: Grenzwerte für Schwermetalle im Klärschlamm in mg/kg Klärschlamm TR /9/

Für organische Schadstoffe im Klärschlamm wurden erstmals Grenzwerte festgeschrieben /1, 9/. Sie betragen je kg Klärschlamm TR:

• Dioxine und Furane:	100 ng 2,3,7,8-TCDD (TE)
• PCB:	0,2 mg je Einzelkongener (Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180)
• AOX:	500 mg

2 Aufgabenstellung

Mit den vorstehend beschriebenen gesetzlichen Bestimmungen sind die Rahmenbedingungen für eine echt stoffliche Verwertung des Klärschlammes in der Landwirtschaft klar umrissen. Ebenso klar ist aber auch, daß - neben den derzeitigen Akzeptanzproblemen - "der kommunale Klärschlamm deutlich zu hoch mit anorganischen, aber auch organischen Schadstoffen belastet ist" /15/. In /14/ wird sogar behauptet, "Klärschlamm ist Abfall". Es wird die nicht kontrollierbare Schadstoffvielfalt und das nicht prognostizierbare Wirkungsspektrum der weitgehend unbekannten Klärschlammbelastungen angeführt und daher die thermische Mineralisierung, d.h. Verbrennung des Klärschlammes, gefordert, wie dies die geplante TA Siedlungsabfall für nicht verwertbare Klärschlämme vorsieht /1/. Sie sind demzufolge nach mechanischer Entwässerung und ggf. thermischer Trocknung einer thermischen Behandlung zuzuführen, nach der Maßgabe "keine Klärschlammablagerung auf Deponien ohne Vorbehandlung". Dabei kann die thermische Behandlung sowohl in der Verbrennung als auch in der Pyrolyse bestehen. Die dabei anfallenden Reststoffe sind - sofern eine Verwertung nicht möglich ist - in Anlehnung an die Anforderung der TA Sonderabfall abzulagern (Glühverlust < 10 %).

Gerade die Frage nach der Verwertbarkeit der Reststoffe einer Pyrolyse von Klärschlamm ist jedoch mitentscheidend für die Beurteilung dieser Entsorgungs-Technik. Verschiedene Arbeiten in der BRD haben sich bereits mit dieser Frage befaßt, jedoch hierbei den Schwerpunkt im wesentlichen auf die Verwertbarkeit der flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukte gelegt, während der feste Pyrolysereststoff als zu entsorgender Problemstoff anfiel. Aufgrund seiner im Vergleich zum Hausmüll guten Homogenität bietet sich aber gerade der Klärschlamm an zur Erzeugung eines festen Pyrolyserückstandes von gleichmäßiger Qualität.

Daher war es das Ziel dieser Arbeit, Klärschlamm unter Variation der verfahrenstechnischen Randbedingungen zu pyrolysieren und so unterschiedliche Pyrolysekoks zu erzeugen. Die Eigenschaften dieser Pyrolysekoks, in Abhängigkeit von den Versuchsparametern, sollten untersucht und mögliche Einsatzgebiete für den gewonnenen Koks aufgezeigt werden. Dabei stellten sich insbesondere Fragen nach dem Verbleib der Schadstoffe, dem Elutionsverhalten des Koks und seinen adsorptiven Fähigkeiten.

Als mögliches Einsatzgebiet war zunächst an eine direkte Verwendung im Klärwerksprozeß selbst gedacht, um die biologische Reinigungsleistung oder das Absetzverhalten oder die Entwässerbarkeit zu verbessern /127/. Darüber hinaus sollte eine mögliche Verwendung als Adsorbens in der Gasadsorption untersucht werden.

3 Klärschlamm

3.1 Schlamm-Auswahl

Auf einer Kläranlage fallen nach Böhnke et al. /16/ je nach verfahrenstechnischem Aufbau der Anlage und Ort der Probenahme verschiedene Schlammarten an. Im wesentlichen kann man jedoch unterscheiden zwischen noch nicht ausgefaultem, d.h. noch nicht stabilisiertem Schlamm und ausgefaultem Schlamm, dem sog. Faulschlamm. Dieser stellt in der Regel zu entsorgenden Klärschlamm dar.

Der noch nicht ausgefaulte Schlamm besteht zum überwiegenden Teil aus dem sog. Überschussschlamm, der aus der biologischen Klärstufe abgezogen wird und sich im Nachklärbecken absetzt. Anschließend wird er in der Regel der Faulung zugeführt, wo er unter Faulgasbildung stabilisiert. Darüber hinaus können deutliche Unterschiede in der Schlammkonsistenz durch den Betrieb der Kläranlage begündet sein. Beispielsweise können industrielle Klärschlämme entsprechend den prozeßbedingten Abwässern /16/ sehr unterschiedliche Inhalts- und Schadstoffgehalte aufweisen und müßten daher jeweils einer gesonderten Betrachtung unterzogen werden. Um jedoch eine möglichst große Übertragbarkeit und Verwertbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde für die Pyrolyseversuche kommunaler Klärschlamm einer normal belasteten Kläranlage mittlerer Größe ausgewählt.

Doch auch bei einer kommunalen Kläranlage stellte sich die Frage nach der Homogenität des Schlamms und ob Überschussschlamm oder Faulschlamm zum Einsatz kommen sollte. Um diese Fragen zu beantworten, wurde zwei Wochen lang täglich je eine Stichprobe der beiden Schlammarten gezogen, nach DIN 38414, Teil 2 /17/ getrocknet, in einer Scheibenschwingmühle der Fa. Siebtechnik zwei Minuten (bei 960 U/min) gemahlen und analysiert. Die Trockenrückstände für den Überschussschlamm lagen zwischen 2,8 und 5,06 Gew %, während die Werte für den Faulschlamm von 2,5 bis 7,79 Gew % variierten.

Die Hauptbestandteile der beiden Schlammarten sind in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Sie weisen keine signifikanten Schwankungen hinsichtlich des Glühverlusts, der Asche, des Kohlenstoffs oder des organischen Sauerstoffs auf.

Die Gehalte einiger ausgewählter Inhaltsstoffe des Überschussschlammes bzw. des Faulschlammes sind in den Abbildungen 3.3 bis 3.6 dargestellt. Es wird deutlich, daß im Überschussschlamm noch leichte Konzentrations-Schwankungen in einigen Elementen vorhanden sind, welche die anorganischen Hauptbestandteile des Klärschlammes ausmachen. Im Faulschlamm sind diese Schwankungen weitgehend geglättet. Hinsichtlich der Schwermetalle weisen beide Schlämme eine vergleichbare Schwankungsbreite auf.

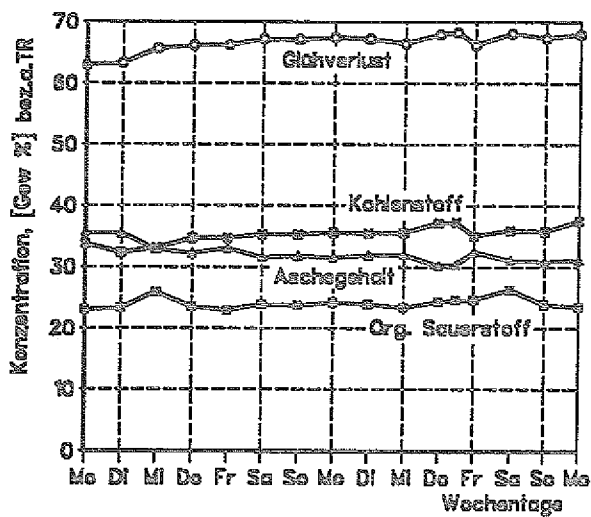


Abb. 3.1: Hauptbestandteile
im Überschußschlamm

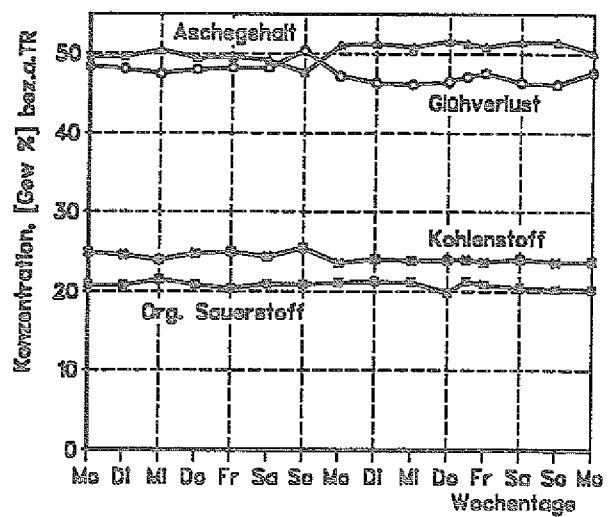


Abb. 3.2: Hauptbestandteile
im Faulschlamm

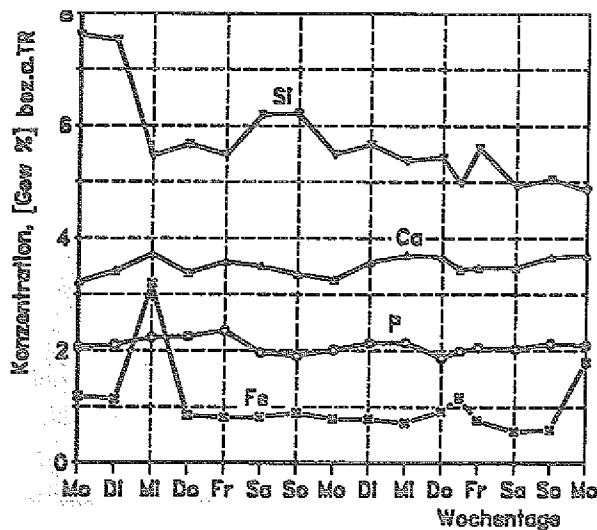


Abb. 3.3: Anorganische Hauptbestandteile
im Überschußschlamm

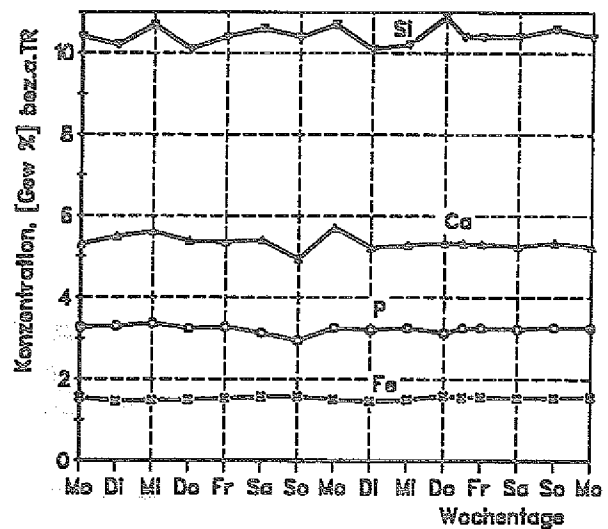


Abb. 3.4: Anorganische Hauptbestandteile
im Faulschlamm

In Tabelle 3.1 sind einige Daten der beiden Schlammarten denen aus verschiedenen Literaturquellen für kommunale Schlämme gegenübergestellt. Es wird deutlich, daß die Schlämme der ausgewählten Kläranlage recht gut die Mittelwerte einer kommunalen Kläranlage repräsentieren.

Aus dem vorliegenden Zahlenmaterial wird deutlich, daß in der Regel der Faulschlamm Gegenstand von Untersuchungen und Publikationen ist. Aufgrund des Abbaus von organischer Substanz durch den Faulungsprozeß liegen die Konzentrationen anorganischer Bestandteile im Faulschlamm generell höher als im Überschußschlamm.

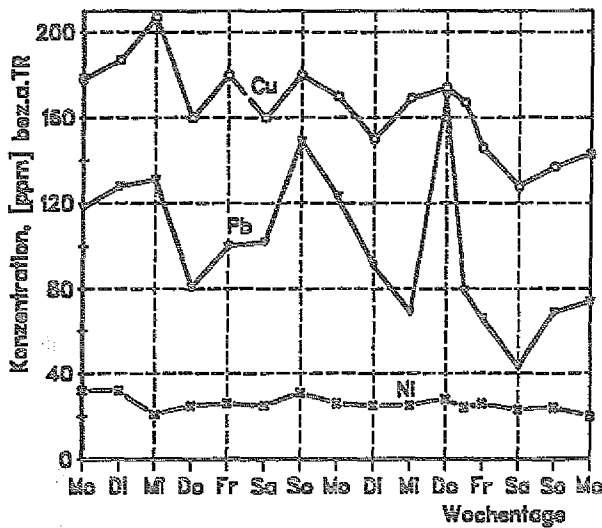


Abb. 3.5: Ausgewählte Schwermetalle im Überschußschlamm

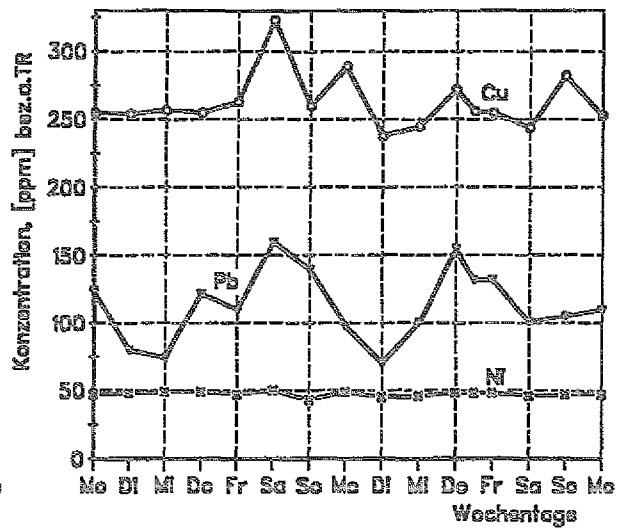


Abb. 3.6: Ausgewählte Schwermetalle im Faulschlamm

Dies verdeutlicht auch Abbildung 3.7. Für die untersuchten Schlämme sind jeweils die Mittelwerte der organischen Substanz, bestehend aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, organischem Sauerstoff und Stickstoff, sowie der anorganischen Substanz, bestehend aus dem Aschegehalt, einander gegenübergestellt.

In dieser Abbildung wird besonders die Abnahme an organischer Substanz durch den Faulungsprozeß deutlich. Um jedoch ein Material mit möglichst hohem Anteil an organischen Bestandteilen für die Pyrolyse-Versuche einzusetzen, wurde der Überschußschlamm als Pyrolyse-Ausgangsstoff gewählt. Er sollte günstige Voraussetzungen schaffen für den Aufbau eines Kohlenstoffgerüsts im Pyrolysekoks. Der Schlamm wurde im Klärwerk maschinell entwässert und zur Zwischenlagerung eingefroren.

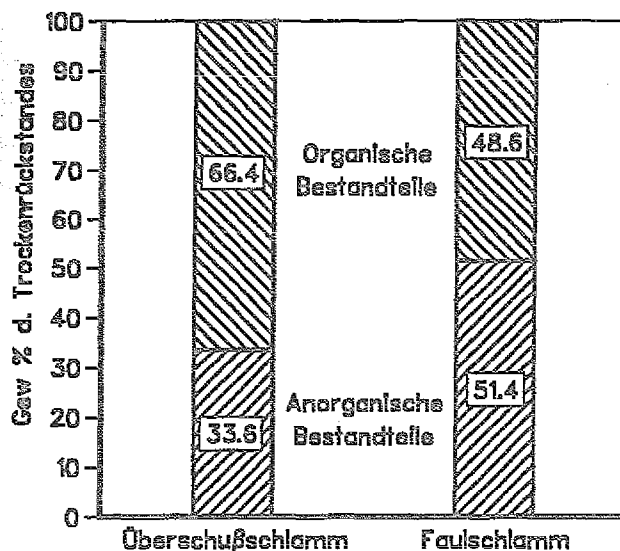


Abb. 3.7: Organische und anorganische Bestandteile im Klärschlamm

Bestandteil	Einheit	Überschußschlamm									
		Eigene Messungen			Literatur						
		Min.	Max.	MW	Min.	Max.	Lit	Min.	Max.	MW	Lit
TR	Gew %	2,1	5,1	3,8	0,5	3,0	/16/	1	6		/18/
Glühverlust	% v. TR	63,0	68,3	66,6	55	80	/16/	35	85		/19/
Asche	% v. TR	35,6	30,3	32,2				40	10		
Kohlenstoff	% v. TR	30,3	35,6	35,3	25	40	/19/	25	40		
P	% v. TR	1,9	2,4	2,09	1	3	/19/	1,48	2,31	1,77	/20/
Cu	mg/kg	150,0	207,0	165,0							
Pb	mg/kg	43,0	149,0	99,0							
Ni	mg/kg	21,0	32,0	26,0							
Zn	mg/kg	678,0	1270,0	976,0							
Cr	mg/kg	35,0	46,0	40,0							
Cd	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.							
Hg	mg/kg	1,0	3,0	2,2							

Bestandteil	Einheit	Faulschlamm										
		Eigene Messungen			Literatur							
		Min.	Max.	MW	Min.	Max.	MW	Lit.	Min.	Max.	MW	Lit
TR	Gew %	2,5	7,8	4,7	4,0	12,0		/16/	4	8		/21/
Glühverlust	% v. TR	46,2	50,4	47,5	30,0	70,0		/16/	45,0	55		/21/
Asche	% v. TR	51,7	47,7	50,4					55,0	45		/21/
Kohlenstoff	% v. TR	23,7	25,5	24,3								
P	% v. TR	3,0	3,4	3,2	0,3	0,8		/16/	1,80	2,5		/20/
Cu	mg/kg	238,0	323,0	263,0	351,0	500,0	421,0	/20/	2,00		330,0	/22/
Pb	mg/kg	70,0	160,0	113,0	93,0	309,0	223,0	/20/	1,00		158,0	/22/
Ni	mg/kg	43,0	50,0	47,0	34,1	60,9	41,0	/20/	1		39,0	/22/
Zn	mg/kg	1590,0	1770,0	1701,0	1690,0	2570,0	1960,0	/20/	11,00		1318,0	/22/
Cr	mg/kg	46,0	58,0	48,0	71,8	129,0	94,4	/20/	1,00		91,0	/22/
Cd	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	3,7	7,2	4,9	/20/	1,00		3,8	/22/
Hg	mg/kg	2,0	6,0	3,4	3,6	36,0	7,8	/20/	0,01		2,7	/22/

Tab. 3.1: Inhaltsstoffe verschiedener Klärschlämme im Vergleich

3.2 Schlamm-Aufbereitung

3.2.1 Trocknung

Um die Analyse der Schadstoffe durch Verlust von leicht flüchtigen Schadstoffen aufgrund zu hoher Trocknungstemperaturen nicht zu verfälschen, wurde der maschinell entwässerte Überschussschlamm bei Raumtemperatur im Abzug schonend getrocknet. Die Schütthöhe betrug hierbei ca. 10 cm. Die folgende Abbildung zeigt den Trocknungsverlauf. Es wird deutlich, daß erst nach ca. 30 Tagen Gewichtskonstanz erreicht wurde. Der Trockenrückstand des Schlammes betrug 23 bis 29 Gew % (im Mittel 28 Gew %). Die Trocknung kleinerer Schlamm-Mengen in Petrieschalen sowohl bei Raumtemperatur an Luft bzw. im Vergleich dazu gemäß DIN im Trockenschrank ergab eine Differenz im Gewichtsverlust von 3,5 %, d.h., durch die Lufttrocknung wurde ein um ca. 3,5 % höherer Trockenrückstand erreicht als durch die Trocknung im Trockenschrank.

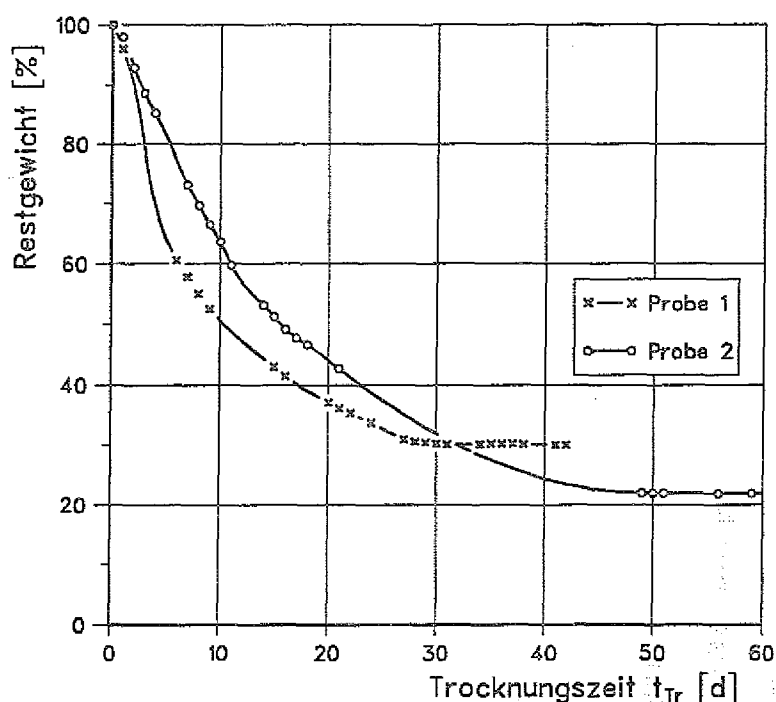


Abb. 3.8: Lufttrocknung von kommunalem Überschussschlamm

Dieser Wert wurde auch in etwa bestätigt durch Kontrollmessungen der Restfeuchte des luftgetrockneten Schlammes gemäß DIN bei 105 °C im Trockenschrank. Hierbei wurde noch ein Gewichtsverlust von 8,66 Gew % festgestellt, bezogen auf die luftgetrocknete Ausgangssubstanz. Die geringere Differenz gegenüber der Trocknung in den Petrieschalen dürfte auf die dabei niedrigere Schichthöhe zurückzuführen sein.

3.2.2 Zerkleinerung und Homogenisierung

Der getrocknete Schlamm wurde in einer Schneidmühle der Fa. Retsch grob zerkleinert. Dabei wurde die Mühle ohne Sieb (Schneidplatten) betrieben, um eine möglichst große Stückigkeit des Schlammes zu erreichen. Die erzielte Körnung war < 10 mm. Anschließend wurde der Schlamm für ca. 20 Min im Röhrenradmischer homogenisiert. Zur Kontrolle der Homogenität wurden anschließend 5 Stichproben gezogen und auf ihre Bestandteile analysiert. Im folgenden Kapitel sind neben den Analysewerten die dazugehörigen Standard-Abweichungen angegeben. Sie lagen für die organischen Bestandteile immer unterhalb von 2,57 % (rel.), für die anorganischen Bestandteile stellten nur Cl mit 4,3 % (rel.) und Na mit 2,82 % (rel.) eine Ausnahme dar; ansonsten lagen die Werte unterhalb von 1,91 % (rel.), und schließlich für die Schwermetalle stellten Cr und Ni mit 11,8 bzw. 15,3 % relativer Abweichung die größte Inhomogenität dar, während die übrigen Schwermetalle mit relativen Abweichungen von durchweg $< 4,3$ % auf ein gut homogenisiertes Pyrolyse-Ausgangsmaterial hindeuten.

3.2.3 Vergleich zweier Klärschlamm-Analyseverfahren

Die Analysen für die Homogenitätskontrolle wurden mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) und parallel dazu durch Flammenionisations-Spektroskopie mit gekoppeltem Plasma (ICP) durchgeführt. Die folgenden Abbildungen 3.9 und 3.10 zeigen für die Mittelwerte der Stichproben den Vergleich dieser beiden Meßmethoden, und zwar zu-

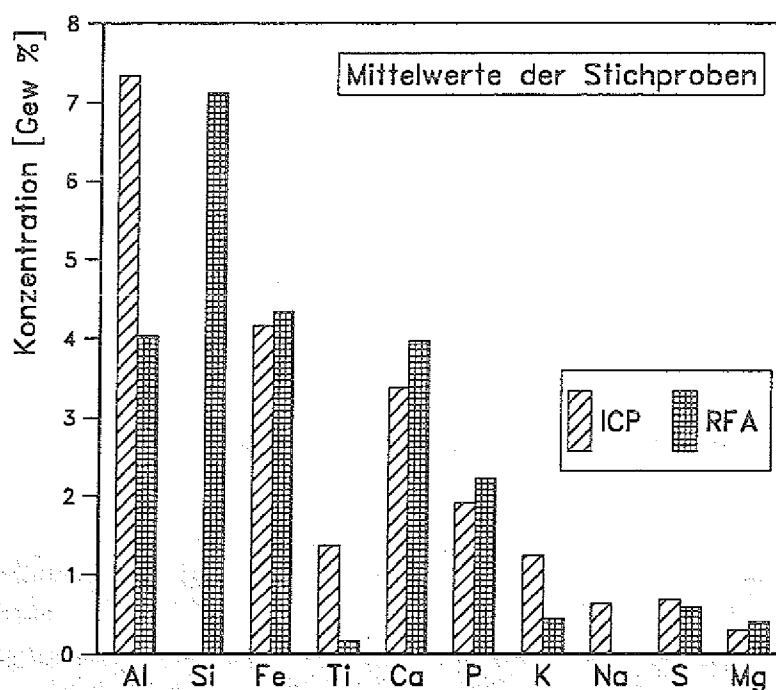


Abb. 3.9: Analysevergleich der anorganischen Hauptbestandteile

nächst für die anorganischen Hauptbestandteile und im Anschluß daran für die Schwermetalle. Dabei wurden Na und Co nicht mittels RFA analysiert, während mit ICP kein Si analysiert wurde.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß für die Eichung zur Messung der anorganischen Hauptbestandteile die sog. "recommended" Werte der Standards herangezogen wurden, d.h. die in den Zertifikaten gemachten Angaben bezüglich der Matrixbestandteile.

Für die Probenvorbereitung zur ICP-Messung wurde der Klärschlamm mittels Königswasser aufgeschlossen /23/. Dieser Aufschluß ist jedoch gemäß DIN 38414 nur für die Analyse der hierin löslichen Schwermetalle vorgesehen und ist für die Analyse der darin schlechter löslichen Verbindungen, z.B. die des Ti, Al oder Si, mit Unsicherheiten behaftet.

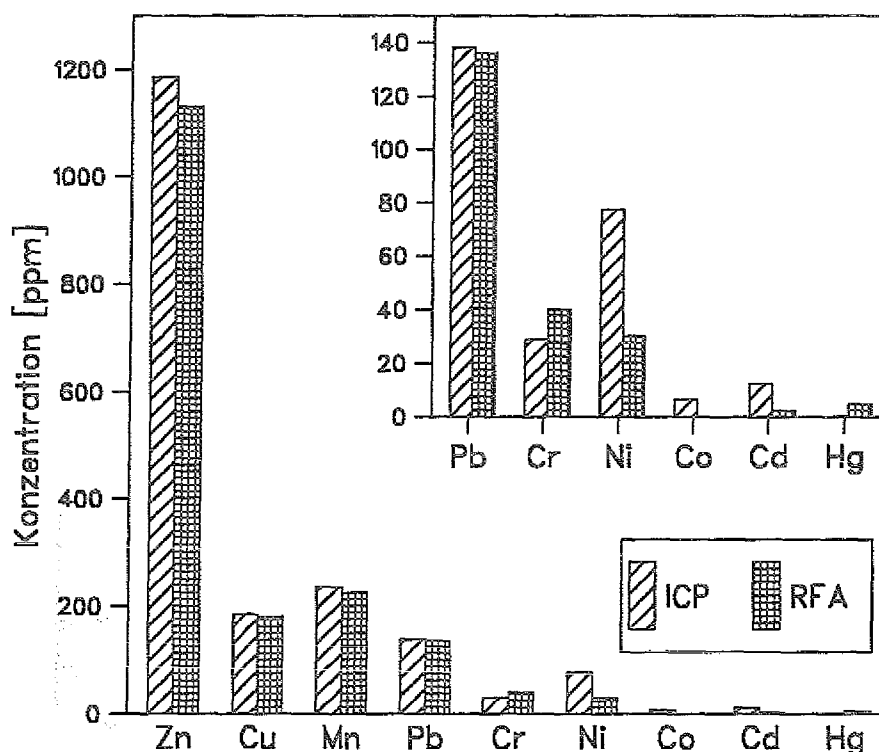


Abb. 3.10: Analysevergleich der Schwermetalle (Mittelwerte aus den Stichproben)

Dennoch zeigt der Vergleich der beiden Analyseverfahren eine recht gute Übereinstimmung bei den meisten Elementen. Cr und Ni weisen eine etwas größere Abweichung auf, auf die später bei der Analyse der Pyrolysekoksproben noch einzugehen sein wird. Auch Rethfeld /24/ fand bei einem Vergleich der beiden Analysemethoden ähnlich gute Übereinstimmungen in den Schwermetallen, mit Ausnahme der Elemente Cr und Ni. Cd und Hg liegen für die RFA nahe der Nachweisgrenze; daher wurde die weitere Analyse der Schwermetalle mittels ICP durchgeführt.

3.3 Klärschlamm-Zusammensetzung und Schadstoffe

3.3.1 Hauptbestandteile und Heizwert

Die Mittelwerte aus den Stichproben des luftgetrockneten, grob zerkleinerten Schlamms sind in der folgenden Tabelle 3.2 dargestellt. Es wird deutlich, daß die organische Substanz, ausgedrückt durch den Glühverlust, sich im wesentlichen zusammensetzt aus dem organischen Kohlenstoffanteil sowie dem Gehalt an Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und dem organischen Sauerstoff. Der organische Kohlenstoff wurde als der nicht salzsäurelösliche Kohlenstoffanteil der Probe bestimmt. Dabei werden durch das säurefrei Waschen wasserlösliche C-Komponenten wie Oxalate und Tenside nicht erfaßt, so daß der org. Kohlenstoffanteil etwas größer sein dürfte. Außerdem sind in der Summe der Einzelelemente auch die Anteile enthalten, die anorganisch gebunden sind und durch das Glühen nicht ermittelt werden.

Bestandteil	Wert	Standard- Abweichung	Relative Abweichung in %
Asche	42,6	0,52	1,22
Glühverlust	57,5	0,61	1,06
Org. C (nur 1 Wert)	12,9		
Ges. C	28,1	0,37	1,32
S	0,6	0,01	1,67
H	4,7	0,07	1,49
N	3,5	0,09	2,57
Org. O	27,5	0,62	2,25
Σ : Ges.C+S+H+N+O	64,4		
Σ : Org.C+S+H+N+O	49,2		

Tab. 3.2: Hauptbestandteile des Überschußschlamms in Gew %, bez. a. TR.

Der nach DIN-Vorschrift noch enthaltene Restwassergehalt ist im Glühverlust bzw. in den Einzelelementen enthalten. Es fällt auf, daß der zu erwartende Glühverlust, der in den Vorversuchen für den Überschußschlamm zu 66,6 % ermittelt wurde, nicht erreicht wird und sich der Wert mit 57,5 % zwischen diesem und dem des Faulschlammes von 47,5 % einstellt. Somit hat offensichtlich während des Lufttrocknungsvorgangs ein leichter Abbau an organischer Substanz stattgefunden.

Der Heizwert des so aufbereiteten, getrockneten Schlammes wurde zu 10 778 kJ/kg bestimmt. Reimann /21/ hatte für einen Faulschlamm mit 45 Gew % Asche einen Heizwert von 12,7 MJ/kg angegeben. Die Differenz ist im wesentlichen bestimmt durch den Restwassergehalt. Einen Heizwert von ca. 11 MJ/kg gibt auch Winning /25/ für einen Klärschlamm an, der ca. 55 % organischen Trockenrückstand und eine Restfeuchte von ca. 5 % hat. Demnach kommt der getrocknete Klärschlamm auf ähnliche Heizwerte wie Müll oder Braunkohle.

Niemitz /26/ gibt zur Berechnung des oberen Heizwertes aus dem Glühverlust die Gleichung

$$H_o = 83,3 \text{ GV} - 1089$$

an. Darin sind GV der Glühverlust des Klärschlammes in % und H_o der obere Heizwert des Klärschlammes in kcal/kg. Aus dem o.g. Wert für den Glühverlust ergibt sich demnach ein oberer Heizwert von 3700,75 kcal/kg oder 15 491,3 kJ/kg.

Die anorganischen Hauptbestandteile des Schlammes sind im wesentlichen in der Asche enthalten. Man findet die typischen Aschebildner Al, Si, Ti, Ca und P. Die folgende Tabelle 3.3 zeigt die Einzelwerte. Sie wurden bis auf das Na mittels RFA ermittelt.

Element	Wert (Gew %)	Standard- Abweichung	Relative- Abweichung in %
Si	7,120	0,130	1,83
Al	4,030	0,077	1,91
Fe	4,350	0,038	0,87
Ca	3,970	0,070	1,76
P	2,230	0,030	1,35
Ti	0,170	0,002	1,18
K	0,440	0,008	1,82
Mg	0,413	0,002	0,48
Na	0,710	0,020	2,82
Cl	0,026	0,001	4,30

Tab. 3.3: Anorganische Hauptbestandteile des Überschußschlammes in Gew %, bez. a. TR

Die Summe dieser Elemente, gerechnet als ihre Oxide bzw. Cl als NaCl, ergeben 42,19 Gew %, was dem Aschegehalt von 42,57 Gew % entspricht. Die gemessenen Werte der Aschebildner sind in guter Übereinstimmung mit den Angaben, die die Autoren in /27/ zur Zusammensetzung der mineralischen Substanz des Klärschlammes machten.

3.3.2 Spurenelemente und Schadstoffe

Spurenelemente

Neben den erwähnten anorganischen Hauptbestandteilen und den Schwermetallen nach Klärschlamm-Verordnung konnten bei der Untersuchung mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) auch folgende Elemente im Spurenbereich nachgewiesen werden: Sc, Ga, As, Br, Ag, Sb, La, Ce, Sm, Eu, W, Au, Th. Dabei gehören die nachgewiesenen Lanthanoide La (ca. 7 ppm), Ce (ca. 20 ppm), Sm (ca. 1 ppm) und Eu (ca. 0,2 ppm) nach Hollemann und Wiberg /28/ auch zu den seltenen Erdmetallen, die in den Lanthanoid-Mineralien der Natur häufiger vorkommen. Das Verhältnis der gefundenen Gehalte entspricht in etwa diesem natürlichen Verhältnis. Nach Hollemann und Wiberg /28/ ist das Sc-Vorkommen ebenso häufig wie Pb oder Co, jedoch in der Natur feiner verteilt. Es wurde, wie auch Th, mit ca. 2 ppm nachgewiesen, während Ga und As mit jeweils ca. 5 - 7 ppm und Br sowie W sogar mit etwa 20 ppm gemessen wurden. Die Edelmetalle schließlich hatten einen Gehalt von Ag ca. 30 ppm und Au ca. 0,7 ppm.

Schwermetalle

Aus Vorsorgegründen für eine Ausbringung des Klärschlammes in der Landwirtschaft wurden in der Klärschlamm-Verordnung Grenzwerte für den Gehalt an Schwermetallen und in der jüngsten Novellierung auch für organische Schadstoffe festgeschrieben. Die folgende Tabelle gibt die ermittelten Werte für die Schwermetalle und die Standard-Abweichung der gemessenen Stichproben wieder. Zum Vergleich sind die Grenzwerte nach Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV) /29/ mit aufgeführt. Bis auf Cd liegen sämtliche Werte deutlich unterhalb der geforderten Grenzwerte.

Element	Überschußschlamm (Mittelwerte in ppm)	Standard- Abweichung	Relative Abweichung in %	Grenzwert nach AbfKlärV
Pb	138,0	4,92	3,57	900
Cd	12,0	0,52	4,33	10 / 5*
Cr	29,0	3,42	11,79	900
Cu	185,0	3,77	2,04	800
Ni	77,0	11,75	15,26	200
Hg	1,9	0,08	4,21	8
Zn	1187,0	24,45	2,06	2500 / 2000*

Tab. 3.4: Schwermetalle im Überschußschlamm (Analyse von 5 Proben), Werte bez. a. TR

Aufgrund der leichten Flüchtigkeit von Quecksilber wurden sechs Stichproben direkt (d.h. ohne Trocknung) aus dem eingefrorenen Schlamm gezogen und nach dem Aufschluß

mit Königswasser parallel mittels AAS und ICP analysiert. Die folgende Tabelle zeigt im Vergleich die Messungen und ihre Mittelwerte.

Für das ICP-Meßverfahren lag die Nachweisgrenze für Hg bei 0,333 mg/kg, während sie für das AAS-Gerät bei 0,02 µg/kg lag. Aufgrund der größeren Empfindlichkeit und ihrer speziellen Einrichtung auf die Messung von Quecksilber ist zu erwarten, daß die Ergebnisse der AAS-Messung diesen Schwermetallgehalt etwas besser wiedergeben.

Probennummer	Messung ICP	Messung AAS
1	3,78	2,00
2	2,71	1,88
3	2,94	1,85
4	3,26	1,82
5	3,11	1,88
6	3,37	2,02
Mittelwert	3,20	1,91

Tab. 3.5: Vergleich der Quecksilber-Analysen in ppm, bez. auf TR

Organische Schadstoffe

Eine Stoffgruppe von zunehmender Bedeutung für die Verwertung des Klärschlammes in der Landwirtschaft stellen die organischen Schadstoffe dar. In einer 1981 veröffentlichten Liste der amerikanischen EPA sind 129 umwelttoxikologisch bedenkliche Stoffe aufgeführt, von denen allein 114 organische Schadstoffe sind /30/. Nach Drescher-Kaden et al. /31/ wurden in Klärschlämmen etwa 300 organische Stoffe mit möglichen Schädwirkungen gefunden, von denen 42 in allen untersuchten Schlämmen auftraten.

Daher wurden in die überarbeitete Klärschlamm-Verordnung erstmals Grenzwerte für organische Stoffe aufgenommen, nicht jedoch für die PAH. Kriterien für einen Grenzwert sind neben der Toxizität der einzelnen Stoffe auch ihr Verhalten im Boden, ihre Abbaubarkeit bzw. ihre mögliche Anreicherung und ihre Aufnahme durch Pflanzen. Aufgrund der starken Neigung der PAH zur Bindung an feste Partikel und wegen ihres geringen Lösungsvermögens in Wasser geht man davon aus, daß sie nicht zu den für Pflanzen verfügbaren Stoffen gehören /20/. Darüber hinaus setzt nach Leschber /32/ eine Aufnahme durch Pflanzen erst bei Bodenbelastungen von 3 - 5 mg/kg ein, die bei der gegebenen Belastung der Schlämme und Einhaltung der Vorschrift zur Beschlämmung nicht erreicht werden dürften. Das Bundesgesundheitsamt stellte zu dieser Frage fest: "Die Festlegung eines PAH-Grenzwertes ist überflüssig, da schon die ubiquitäre Belastung im Bereich der Klärschlammbelastung liegt" /33/. Dennoch werden die Gehalte und Wirkungen der PAH immer wieder diskutiert, gerade weil sie als ubiquitäre

Umweltchemikalien in nahezu allen Schlämmen zu finden und einige Vertreter dieser Stoffgruppe als stark kanzerogen einzustufen sind. Daher wurden sie beispielsweise für Trinkwasser streng reglementiert. Nach Witte et al. /34/ scheint die Belastung in der Nähe von Städten höher zu sein als in rein ländlichen Gebieten.

Die folgende Tabelle 3.6 zeigt die gemessenen PAH-Belastungen des Überschußschlammes, der aus einem überwiegend ländlichen Einzugsgebiet kam. Es wurden u.a. sowohl die sechs Einzelverbindungen gemessen, für die in der Trinkwasserverordnung (TVO) ein Grenzwert festgelegt ist, als auch die um vier Verbindungen größere Gruppe, die vom Landesoberbergamt (LOBA) benannt wurde. Zum Vergleich sind die Werte der sechs PAH nach TVO im Sekundärschlamm einer kommunalen Kläranlage aufgeführt, die Laschka et al. /20/ veröffentlichte.

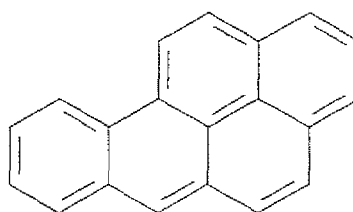
Substanz	Mittelwert Überschuß- schlamm	M-Werte nach /20/
Naphthalin *	0,55	
Methylnaphthaline *	2,75	
Dimethylnaphthaline *	15,65	
Fluoren *	1,43	
Anthracen	0,06	
Pyren	0,62	
Chrysen	0,28	
Fluoranthren	0,96	1,8
Benzo(k)fluoranthren	0,14	0,22
Benzo(b)fluoranthren	0,32	0,88
Benz(a)pyren	0,20	0,7
Indeno(123 cd)pyren	0,15	0,29
Benzo(ghi)perylene	0,37	0,81
Summe 6 PAH nach TVO	2,15	4,70
Summe 10 PAH nach LOBA	4,53	
Summe Naphthaline	18,95	
Bestimmungsgrenze*: > 0,1 mg/kg		
Bestimmungsgrenze : > 0,01 mg/kg		

Tab. 3.6: PAH im Überschußschlamm in mg/kg

Auch Laschka et al. /20/ stellten, wie für die Schwermetalle, eine relative Anreicherung der PAH im Faulschlamm gegenüber den Rohschlämmen fest, d.h., hier wirkt sich die Persistenz dieser Verbindungen gegenüber dem anaeroben Abbau in der biologischen

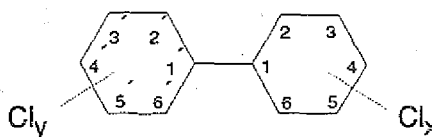
Klärstufe aus; demnach waren die Werte im Faulschlamm um fast den Faktor 2 höher als im Sekundär- oder Überschußschlamm. Hagenmeier et al. /35/ erklärten diesen Effekt damit, daß während des Faulungsprozesses PAH durch Biotransformation aus anderen organischen Stoffen entstehen können. Die nach Drescher-Kaden et al. /31/ ermittelten bundesweiten Mittelwerte für diese Stoffe im Faulschlamm werden für die vorliegenden Ergebnisse für den Überschußschlamm zu ca. 50 % ausgeschöpft. Unter Berücksichtigung der o.g. Anreicherung durch den Faulungsprozeß um ca. den Faktor 2 liegt also die Belastung des für die Untersuchung verwendeten Schlammes im Bereich der Bundesmittelwerte.

Auf das Benz(a)pyren sei noch besonders hingewiesen, da es häufig als Leitsubstanz zur Bemessung der PAH-Belastung herangezogen wird. Der Grund hierfür liegt darin, daß es in seinen Konzentrationen im Gesamtspektrum der PAH nach verschiedenen Autoren bundesweit eine Mittelstellung einnimmt /32, 31/. Die nebenstehende Abbildung zeigt die Strukturformel des Benzo(a)pyren. In einem Literaturvergleich zur Kanzerogenität einiger PAH /36/ ist diese organische Verbindung das einzige PAH, das von allen Autoren als kanzerogen eingestuft wird. Unterschiede liegen lediglich in der Beurteilung der Stärke der Kanzerogenität (schwach bis stark).



Strukturformel des Benzo(a)pyren

Eine organische Schadstoffgruppe, für die ein Grenzwert und die Notwendigkeit ihrer Minimierung im Klärschlamm weit weniger umstritten sind, stellen die PCB dar. Gründe hierfür sind ihre Toxizität, ihre geringe Abbaubarkeit durch Mikroorganismen und ihre hohe Persistenz in der Natur. Die polychlorierten Biphenyle (PCB) leiten sich vom Biphenyl der Summenformel $C_{12}H_{10}$ ab, in welchem zwei Benzolringe über eine C-C-Bindung verknüpft sind. Die nebenstehende Abbildung zeigt die allgemeine Struktur der PCB. Sie entstehen durch Chlorierung von Biphenyl, wobei eine unterschiedlich große Zahl von H-Atomen durch Cl-Atome ersetzt ist. Daraus ergibt sich die große Anzahl von 209 möglichen Isomeren. Sie werden inzwischen nicht mehr hergestellt, kommen jedoch durch ihre früher vielfache Verwendung als Schmiermittel, Weichmacher, Transformatoren- und Hydrauliköl etc. ubiquitär in der Umwelt immer noch vor. Daher wurde für diese Stoffe ein Grenzwert festgesetzt, bis zu dem ein damit belasteter Klärschlamm noch landwirtschaftlich verwertet werden darf. Auf Vorschlag des VdLUFA /37/ wurden sechs signifikante Einzelkomponenten ausgewählt, auf die der Klärschlamm analysiert wird. Der Grenzwert beträgt 0,2 mg/kg TR für jede dieser sechs Einzelverbindungen, die nach Ballschmiter /38/ bezeichnet werden.



Allgemeine Strukturformel der PCB

Name n. Ballschmüser	Überschußschlamm	Werte nach /34/
Nr. 28	0,0100	0,054
Nr. 52	0,0175	0,022
Nr. 101	0,0750	0,061
Nr. 153	0,0625	0,100
Nr. 138	0,0625	0,093
Nr. 180	0,0325	0,064
Summe der 6	0,2600	0,390
Summe x 5	1,3000	1,970

Bestimmungsgrenze: 0,01 mg/kg TR je Einzelkongener

Tab. 3.7: PCB im Überschußschlamm in mg/kg TR

Tabelle 3.7 zeigt die Analyseergebnisse dieser Einzelkongenere im Überschußschlamm. Zum Vergleich sind die Mittelwerte der Messungen aufgeführt, die Wittw et al. /34/ in 31 Kläranlagen verschiedener Größe fanden. Der Grenzwert wird für den Überschußschlamm zu maximal ca. 40 % ausgeschöpft. Dem Summenwert von 0,26 für den Überschußschlamm steht nach Witte et al. /34/ ein Wert von 0,39 gegenüber. Im Unterschied zu den PAH konnte jedoch keine relative Anreicherung dieser Stoffgruppe durch die Biomassereduktion im Faulturm festgestellt werden, was auf ein eventuelles Ausstrippen dieser Stoffe zurückgeführt wird. Aufgrund des Produktionsverbotes für PCB kann mit einem Rückgang dieser Schadstoffe im Klärschlamm gerechnet werden, während andere, "neue" ubiquitäre Schadstoffe wie Dioxine und Furane, die im Klärschlamm gefunden wurden, diskutiert und in ihrer Auswirkung auf den Menschen und seine Nahrungskette untersucht werden. Es zeichnet sich jedoch ab, daß ein vergleichsweise großes Gefährdungspotential von den chlorierten, organischen Verbindungen ausgeht. Daher wurde in der überarbeiteten Klärschlammverordnung zur summarischen Überwachung dieser Stoffgruppe für die insgesamt adsorbierbaren, organischen Halogenide (AOX) ein Grenzwert von 500 mg je kg Klärschlamm-TR festgelegt.

3.4 Analytik für Klärschlamm und Pyrolysekoks

3.4.1 Hauptbestandteile

Alle Klärschlammproben wurden zur Bestimmung des Trockenrückstandes und zur Probenvorbereitung für die weitere Analyse gemäß DIN 38414, Teil 2, /17/ im Trockenschrank bei 105 (+/- 2) °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer Scheibenschwingmühle der Fa. Siebtechnik gemahlen. Anschließend wurde der Aschegehalt ge-

mäß DIN 51719 /39/ bei 800 °C bestimmt sowie der Glühverlust nach DIN 38414, Teil 3, /40/ durch Glühen im Muffelofen bei 550 °C. Ausgenommen hiervon war der Überschußschlamm, der in den Pyrolyseversuchen zum Einsatz kam. Er wurde wie beschrieben luftgetrocknet, aber danach wie alle anderen Klärschlammproben gemahlen und analysiert.

Gesamtkohlenstoff und Schwefel wurden mittels Infrarotspektroskopie nach Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmt (System LECO). Für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs wurde die Probe zuvor in HCl erhitzt, abfiltriert, säurefrei gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Für die verbleibende Probe wurde wie o.a. der Kohlenstoff bestimmt, welcher als nicht salzsäurelöslich der organische Kohlenstoff ist. Problematisch ist bei dieser Analyse, daß wasserlösliche, organische Kohlenstoff-Bestandteile des Klärschlammes, wie Oxalate oder Tenside, beim Waschen in Lösung gehen und nicht erfaßt werden. Der Tensidanteil im Klärschlamm kann nach Hahn /14/ immerhin bis zu 2 % betragen.

Wasserstoff und Stickstoff wurden nach DUMAS über Wärmeleitfähigkeitsmessung nach Verbrennung im Sauerstoffstrom gemessen (Verfahren RAPID N-A/CHN 240 B).

Für die Ermittlung des organischen Sauerstoffs wurden die Proben 24 Stunden lang über P₂O₅ getrocknet; anschließend wurde der Sauerstoff gemäß Unterzaucher /114/ bestimmt. Die Untersuchung der Pyrolysekoksproben erfolgte analog.

3.4.2 Heizwert

Der Heizwert des Trockengutes sowie der Pyrolysekokse wurde in einer Kalorimeterbombe gemäß DIN 51900, Teil 1 - 3, /42/ bestimmt.

3.4.3 Schadstoffe

3.4.3.1 Schwermetalle

Für die ersten Übersichtsanalysen während der zweiwöchigen Probenahmen wurden die getrockneten und gemahlenen Überschußschlamm- und Faulschlamm-Proben mittels Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) auf folgende Schwermetalle und einige weitere Hauptelemente untersucht:

Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn, Fe, P, Al, Si, Ti, K, Mg, Ca

Über ein Fundamentalparameterprogramm wurden die Analysewerte der organischen Matrix bei der Auswertung der RFA-Zählraten berücksichtigt. Ebenso wurden die Stichproben des Ausgangsmaterials für die Pyrolyseversuche untersucht. Zum Vergleich der Analyseverfahren wurden die Stichproben parallel dazu mit Königswasser gemäß

DIN 38414, Teil 7, /23/ aufgeschlossen. Die Bestimmung der Elemente erfolgte mittels ICP-Atomemissions-Spektrometrie (ICP-AES).

Speziell für die Quecksilber-Bestimmung wurde eingefrorener Klärschlamm direkt aufgeschlossen und parallel dazu sein Trockenrückstand bestimmt, um der Ergebnisbeeinträchtigung durch die leichte Flüchtigkeit dieses Elements entgegenzuwirken. Diese Aufschlüsse wurden sowohl über ICP-AES als auch mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) vermessen.

Für alle genannten Bestimmungen dienten BCR Standards /43/ zum Eichen der Meßgeräte.

In den Pyrolysekoks wurden die Schwermetalle über den Königswasser-Aufschluß und die anschließende Analyse mittels ICP-AES bestimmt.

3.4.3.2 Organische Schadstoffe

Die Analyse der PAH und PCB im Klärschlamm wurde freundlicherweise durch die Emshergenossenschaft/Lippeverband durchgeführt, nach Probenvorbereitung am ICT. Die Probenaufarbeitung und Analyse der PAH und PCB im Pyrolysekoks wurden am ICT durchgeführt.

PAH

Zur Analyse der PAH im Klärschlamm wurde die luftgetrocknete, gemahlene Probe mit n-Hexan 24 h extrahiert, eingengt und mittels HPLC untersucht. Als Säulenmaterial diente eine Nucleosil 4 PAH Säule. Der HPLC-Detektor war ein wellenlängenprogrammierter Fluoreszenzdetektor.

Für die Bestimmung der PAH im Pyrolysekoks wurden die Proben zunächst ebenfalls mit n-Hexan extrahiert. Nach "Clean-up" und Aufkonzentration der Eluate wurden diese mit HPLC analysiert. Es konnten jedoch keine PAH detektiert werden. Erst Toluol als Lösungsmittel brachte befriedigende Ergebnisse (vgl. auch /44/). Zur Prüfung der Wirksamkeit von Toluol als Lösungsmittel für die PAH-Analyse im Pyrolysekoks wurde dieser mit PAH-Standardlösung versetzt, extrahiert und analysiert. Tabelle 3.8 zeigt die Wiederfindungsraten der einzelnen Verbindungen. Die Analyse wurde mit einem Gaschromatographen (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID), gekoppelt mit Massenspektrometer (MS), durchgeführt.

Name	Wiederfindungsrate, WR [%]
Acenaphtylen	53,7
Acenaphthen	84,8
Fluoren	92,3
Phenanthren	89,5
Anthracen	79,3
Fluoranthren	99,3
Pyren	98,9
Benz(a)anthracen	98,9
Chrysen	87,1
Benz(a)pyren	104,5
Dibenz(a,h)anthracen	27,7

Tab. 3.8: Wiederfindungsraten von PAH nach Dotierung von Pyrolysekoks und Soxhlet-Extraktion mit Toluol

PCB

Die PCB im Klärschlamm wurden nach gleicher Probenvorbereitung wie für die Analyse der PAH mit einer GC-MS-Kopplung analysiert. Die Proben wurden "on column" aufgegeben und mittels Electron Capture Detector (ECD) auf die Einzelsubstanzen untersucht. Für die Analyse der PCB im Pyrolysekoks wurden die Proben wie für die Bestimmung der PAH im Koks mit Toluol extrahiert und nach dem "Cleanup" mittels GC und ECD analysiert.

3.5 Klärschlamm als organischer Ausgangsstoff für die Pyrolyse

Als Pyrolyseausgangsstoff steht der Klärschlamm in einer Reihe mit anderen, von der Menge und Qualität ihrer organischen Substanz her sehr viel höherwertigen Brennstoffen der Kohlengruppe. In der folgenden Tabelle nach Meunier und Paetzold /45/ sind die Elementaranalysen der organischen Substanz einiger Brennstoffe, reduziert auf die drei Hauptelemente, aufgeführt. Die Analysewerte der organischen Substanz des Klärschlammes sind als "jüngstes" Mitglied der Inkohlungsreihe vom Holz zum Anthrazit hinzugefügt. Eine Unsicherheit stellt dabei der echte organische Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz dar, der hier als der Gesamtkohlenstoff, vermindert um den Kohlenstoff der möglichen Karbonate in der Asche, angefügt wurde. Die Werte sind von den luftgetrockneten Daten auf wasser- und aschefreien Zustand (waf) umgerechnet, wobei der Restwassergehalt zu Lasten des H- und O-Gehaltes gerechnet wurde.

Brennstoff	Elementaranalyse Gew % (waf)			Atomzahl-Verhältnis	
	C	H	O	H/C	O/C
Anthrazit	95,5	2,5	2,0	0,31	0,02
Gaskohle	88,2	5,3	6,5	0,72	0,05
Braunkohle	70,0	5,5	24,5	0,94	0,26
Schwarztorf	59,3	5,7	35,0	1,15	0,44
Holz	50,0	6,1	43,9	1,46	0,66
Klärschlamm (C = C _{ges} -Karbonat-C)	52,7	7,5	39,8	1,71	0,57

Tab. 3.9: Vergleich der Elementaranalyse der organischen Substanz einiger Brennstoffe mit Klärschlamm

Der Kohlenstoffgehalt nimmt vom Holz zum Anthrazit stetig zu, während Wasserstoff und Sauerstoff stark abnehmen.

Meunier und Paetzold /45/ haben die natürlichen Brennstoffe in einem Diagramm dargestellt, das in Abbildung 3.11 wiedergegeben ist. Es zeigt als Abszisse das O/C-Verhältnis und als Ordinate das H/C-Verhältnis der Brennstoffe. Der Klärschlamm wurde in das Diagramm nachträglich eingefügt. Er fällt durch sein vergleichsweise hohes H/C-Atomverhältnis auf. Die Punkte "L" und "C" kennzeichnen die jeweiligen Atomverhältnisse für Lignin und Cellulose. Die Ähnlichkeit der organischen Substanz des Klärschlammes mit den jüngsten Mitgliedern der Inkohlungsreihe, Holz und Torf, könnte Anlaß zu der Hoffnung geben, daß, wie bei diesen beiden Stoffen, durch die Pyrolyse des Klärschlammes auch ein Kohlenstoffgerüst mit adsorptiven Fähigkeiten aufgebaut werden kann, wenn sich hierbei nicht der für den Klärschlamm typische, ungleich höhere Gehalt an Asche als nachteilig erweist.

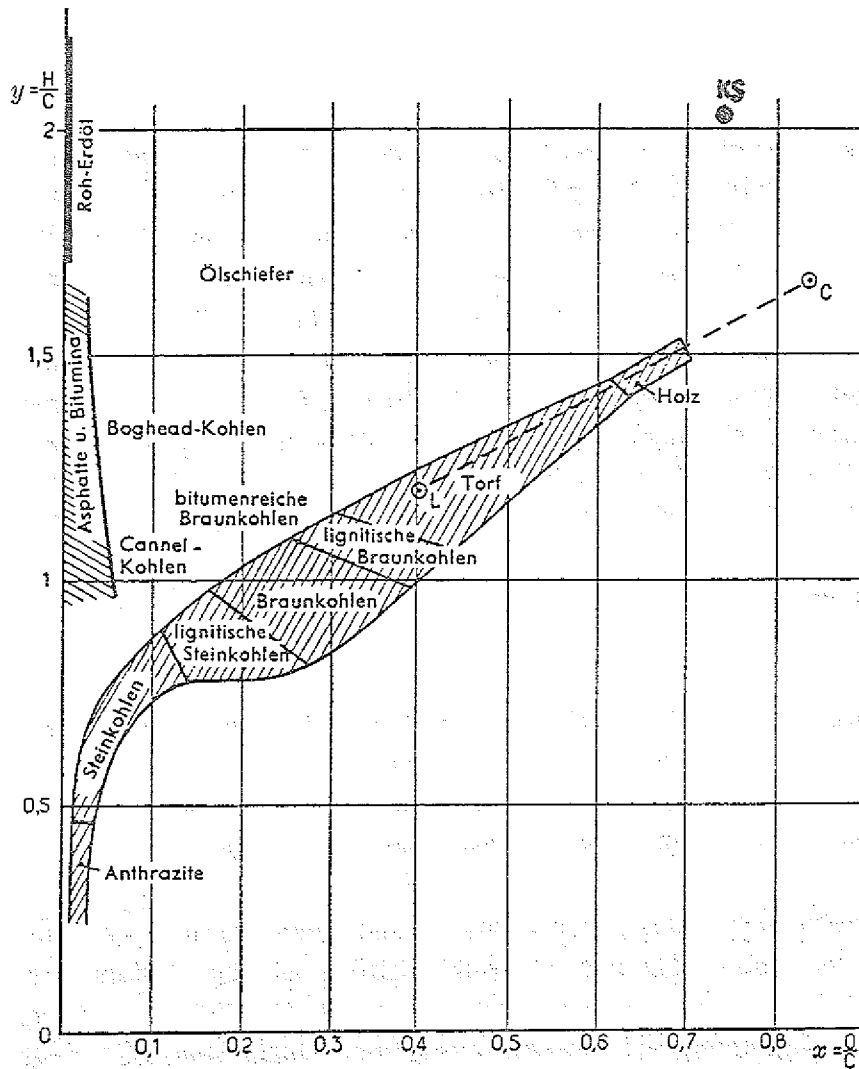


Abb. 3.11: Darstellung der natürlichen Brennstoffe als Funktion der Atomverhältnisse ihrer organischen Substanz

4 Pyrolyse

4.1 Allgemeines

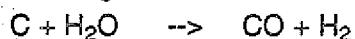
Der Ausdruck Pyrolyse ist ein akademisches Kunstwort, das sich aus dem griechischen Substantiv für Feuer (πυρ [pyr]) und dem griechischen Verb für lösen, auflösen (λυειν [lyein]) zusammensetzt. Unter Pyrolyse versteht man die Zersetzung organischer Substanz unter Ausschluß eines Vergasungsmittels wie O_2 , H_2O , CO_2 oder H_2 . Da sich jedoch in größeren, technischen Anlagen ein völliger Luftausschluß praktisch nicht erreichen läßt, muß in der Realität immer auch mit Vergasungs- oder unterstöchiometrischen Verbrennungsreaktionen gerechnet werden. Die Begriffe der Entgasung, Schwelung, Verschwelung und Verkokung beschreiben im Grunde den Vorgang der Pyrolyse. Häufig werden sie nach den Temperaturbereichen unterteilt in die Schwelung oder Verschwelung, die zwischen 400 und 600 °C stattfindet, und die Verkokung, die bei Temperaturen oberhalb von 600 °C stattfindet /46/. Mit den verschiedenen Temperaturbereichen sind dann auch unterschiedliche Zielsetzungen der thermischen Behandlung und unterschiedliche Produkte verbunden.

Die Pyrolyse oder Entgasung bzw. Teilentgasung organischen Materials, insbesondere von Holz, ist eine sehr alte Technik. So war die Herstellung von Holzkohle im Meiler bereits in der griechischen Antike bekannt (Homer) /47/. Auch wurden zu dieser Zeit schon die Gewinnung von Teer und die Herstellung von Preßholzkohle aus Pech betrieben.

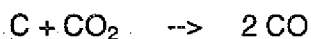
Die Anfänge der Steinkohlenschwelung gehen in das 19. Jahrhundert zurück. Verschwelung und Verkokung von Braunkohle und Steinkohle zählen zu den Verfahren der Brennstoffveredlung zur Erzeugung von festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwertstoffen. Sie finden u.a. Verwendung als Steinkohlekoks in der Stahlindustrie, als Rohstoff in der petrochemischen Industrie oder als Brennstoff, z.B. das frühere Leuchtgas oder Stadtgas.

Die systematische Erforschung der Verkokung von Kohle begann im späten 18. Jahrhundert. Die bei der Pyrolyse ablaufenden chemischen Reaktionen sind im einzelnen weitgehend unbekannt. Grundsätzlich kann jedoch in Anlehnung an die Vergasung von Kohlenstoff nach Jüntgen et al. /48/ von folgenden Grundreaktionen ausgegangen werden, die in Abhängigkeit von der Temperatur gleichzeitig bzw. aufeinander folgend ablaufen:

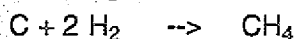
Heterogene Reaktionen, Gas/Feststoff:



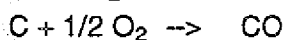
heterogene Wassergasreaktion



Boudouard-Reaktion



hydrierende Vergasung



Teilverbrennung

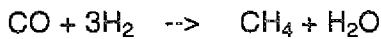


Verbrennung

Homogene Reaktionen, Gas/Gas:

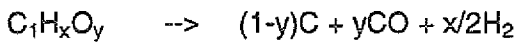


homogene Wassergasreaktion

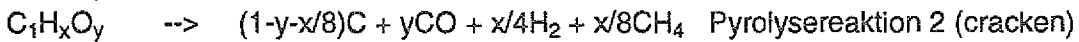


Methanisierung

Pyrolyse-Reaktionen:



Pyrolysereaktion 1 (cracken)



Pyrolysereaktion 2 (cracken)

Als Ergebnis dieser Einzelreaktionen kann man summarisch den Ablauf der Pyrolyse, das Zersetzen der organischen Substanz in die verschiedenen festen, flüssigen und gasförmigen Produkte, wie folgt beschreiben:

Pyrolyse-Ausgangsstoff (z.B. Klärschlamm) =>

- CH₄ und andere gasförmige Kohlenwasserstoffe
- + Teere, Öle
- + CO, CO₂, H₂
- + H₂O
- + Koks

Dabei sind Ausbeuten, Produktqualitäten und Bestandteile der einzelnen Fraktionen in erster Linie vom Einsatzmaterial, aber auch von den Pyrolysebedingungen wie z.B. Temperatur, Reaktortyp und Art der Beheizung abhängig.

Die physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Pyrolyse organischer Substanzen sind in Abbildung 4.1 grob für die verschiedenen Temperaturbereiche beschrieben /49/:

Temperaturbereich [°C]			Hauptsächlich ablaufende Vorgänge
100	bis	120	Trocknung, Abspaltung hyg. Wassers, keine sichtbare Zersetzung
	bis	250	Desoxidation, Desulfurierung, sichtbare Zersetzung, Abspaltung von CO ₂
	ab	250	Depolymerisation, Abspaltung von H ₂ S
	um	340	Bruch aliphatischer Bindungen, Bildung von Methan und anderer Kohlenwasserstoffe
	um	380	Carburierungsphase (Anreicherung des Schwelgutes an Kohlenstoff)
	um	400	Bindungsbruch der Kohlenstoff-Sauerstoff-Stickstoff-Bindungen
400	bis	420	Umwandlung der Bitumenstoffe in Schwelöl bzw. Schwelteer
	bis	600	Crackung der Bitumenstoffe in gasförmige kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Graphit
	über	600	Entstehung von Aromaten aus Olefinen

Abb. 4.1: Chemische Vorgänge bei der Pyrolyse organischer Substanzen

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden seit dem 19. Jahrhundert unterschiedliche technische Verfahren zur Pyrolyse entwickelt. Neben den verschiedenen

Verfahren und Reaktoren kann man grundsätzlich auch nach der Pyrolysetemperatur folgende Unterscheidung treffen:

- unterhalb von 350 °C: Niedertemperaturpyrolyse (NT-Pyrolyse)
- zwischen 350 und 850 °C: Mitteltemperaturpyrolyse (MT-Pyrolyse)
- oberhalb von 850 °C: Hochtemperaturpyrolyse (HT-Pyrolyse)

Ausgehend von der Pyrolyse der festen, fossilen Brennstoffe, wurde bereits in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts versucht, aus Abfällen Gas zu erzeugen /50/, was jedoch nicht weiterverfolgt wurde. Neue Beachtung und gesteigertes Interesse fanden die Pyrolyseverfahren mit der Ölkrise 1973, da in diesen Technologien eine Möglichkeit gesehen wurde, durch die Pyrolyse von Müll sowohl einen Beitrag zur Energieversorgung als auch zur Abfallbehandlung zu leisten. In der Anfangseuphorie wurden jedoch verfahrenstechnische Probleme und Fragen des Umweltschutzes bisweilen erheblich unterbewertet.

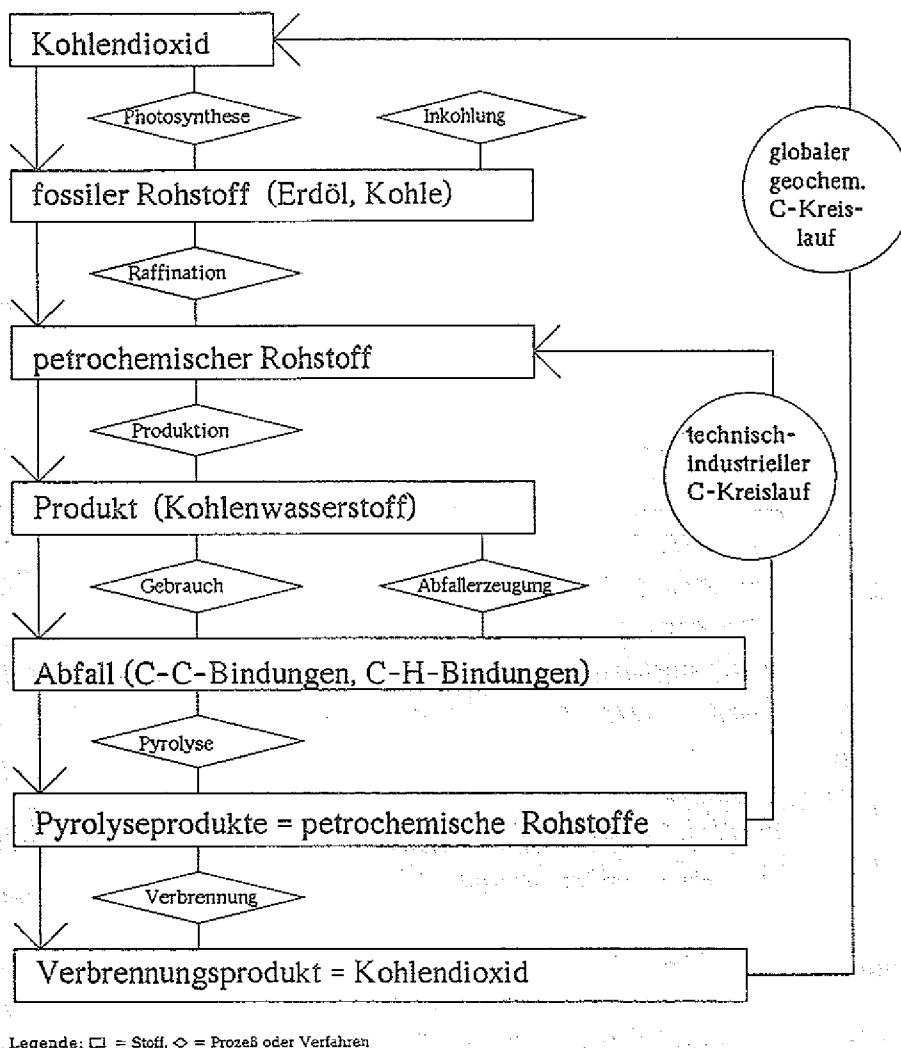


Abb. 4.2: Die Stellung von Pyrolyse und Verbrennung im Kohlenstoffkreislauf

Dennoch bleibt die bedeutsame Stellung der Pyrolyse von Abfall im Kohlenstoffkreislauf bestehen, bietet sie doch die Möglichkeit, sowohl petrochemische Rohstoffe zu erzeugen als auch den Reststoff für eine spätere Verbrennung vorzubereiten, aufzuschließen und zu homogenisieren. Auch eine Schadstoffentfrachtung kann hierbei durchgeführt werden. Abbildung 4.2 zeigt die Stellung von Pyrolyse und Verbrennung im Kohlenstoffkreislauf /2/.

Über den Stand der Pyrolyseverfahren zur Abfall- und Sonderabfallbehandlung berichteten Bischofsberger und Born 1989 /52/ und Heil 1990 /119/ zur Hausmüllbehandlung. Neben den Betriebstemperaturen und Reaktoren unterscheiden sie sich im wesentlichen in der Art der Pyrolysegas-Behandlung, -Reinigung und -Verwertung. Verschiedene Verfahren befaßten sich mit der Pyrolyse von Klärschlamm, entweder zusammen mit anderen Abfallstoffen oder nur Klärschlamm allein /118/.

4.2 Stand der Klärschlammpyrolyse

Für die Pyrolyse von Klärschlamm sollen hier exemplarisch nur drei Verfahren erwähnt werden, die je nach angestrebtem Pyrolyseprodukt für unterschiedliche Temperaturbereiche entwickelt wurden.

Das sog. Tübinger Verfahren ist ein Verfahren der NT-Pyrolyse, die sog. Niedertemperatur-Konvertierung. Es wird in den Literaturstellen /53, 54, 55/ vorgestellt. Bei ca. 300 °C werden dabei in einem Drehrohr-Reaktor aus vorgetrocknetem Klärschlamm, neben geringen Mengen Pyrolysegas, als Hauptkomponenten aliphatische Öle und Fettsäuren sowie ein kohlenstoffreicher Rückstand erzeugt. Bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz, können 20 bis 30 Gew % an Ölausbeute erzielt werden. Die Ölphase besteht zu 60 bis 75 % aus dem sog. aliphatischen Konversionsöl und zu 25 bis 30 % aus Fettsäuren. Beide können als chemischer Rohstoff bzw. Heizöl vermarktet werden.

Das sog. Hamburger Verfahren wird in /56, 57, 58/ beschrieben. Es arbeitet mit einem indirekt beheizten Wirbelschichtreaktor, in den das Pyrolysegut unmittelbar hineingegeben wird. Es ist ein Verfahren der Mitteltemperatur-Pyrolyse und wird bei 600 bis 700 °C betrieben. Auch hier war primäres Ziel, eine flüssige Wertstoff-Fraktion zu erhalten.

Hochtemperatur-Pyrolyseverfahren, wie z.B. das Verfahren des Institute of Gas Technology /59/ oder ein japanisches Verfahren /60/, haben als Zielsetzung eine möglichst hohe Gasausbeute. Das erzeugte Gas wird dann in der Schlamm Trocknung und in der Reaktorbeheizung eingesetzt. Bisweilen wird hier auch durch eine unterstöchiometrische Sauerstoff- und Brennstoffzugabe der Reaktor direkt beheizt und der Pyrolyseeinsatzstoff zugleich partiell verbrannt und vergast.

5 Labor-Pyrolyseanlage

5.1 Aufbau der Anlage

In der Labor-Pyrolyseanlage sollten im Batch-Betrieb Klärschlamm-Einwaagen von ca. 100 bis 200 g Trockensubstanz pyrolysiert werden. Sie sollte die Möglichkeit bieten, die Pyrolysetemperatur von 500 bis 1000 °C geregelt zu variieren, das entstehende Gemisch aus Pyrolysegas und flüssigen Pyrolyseprodukten in Form von Aerosolen zu trennen, um Massenbilanzen zu erstellen und das entstehende Pyrolysegas in seiner Menge und seinen wesentlichen Bestandteilen zu erfassen. Zu diesem Zweck wurde die Anlage entworfen, wie sie das RI-Fließbild in Abbildung 5.1 darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus der Spülgas-Versorgung, dem Pyrolysereaktor mit externer Beheizung über einen Elektro-Ofen, der Trennung von gasförmiger und flüssiger Phase mit Kondensation und der Gas-Mengenmessung und -Analytik.

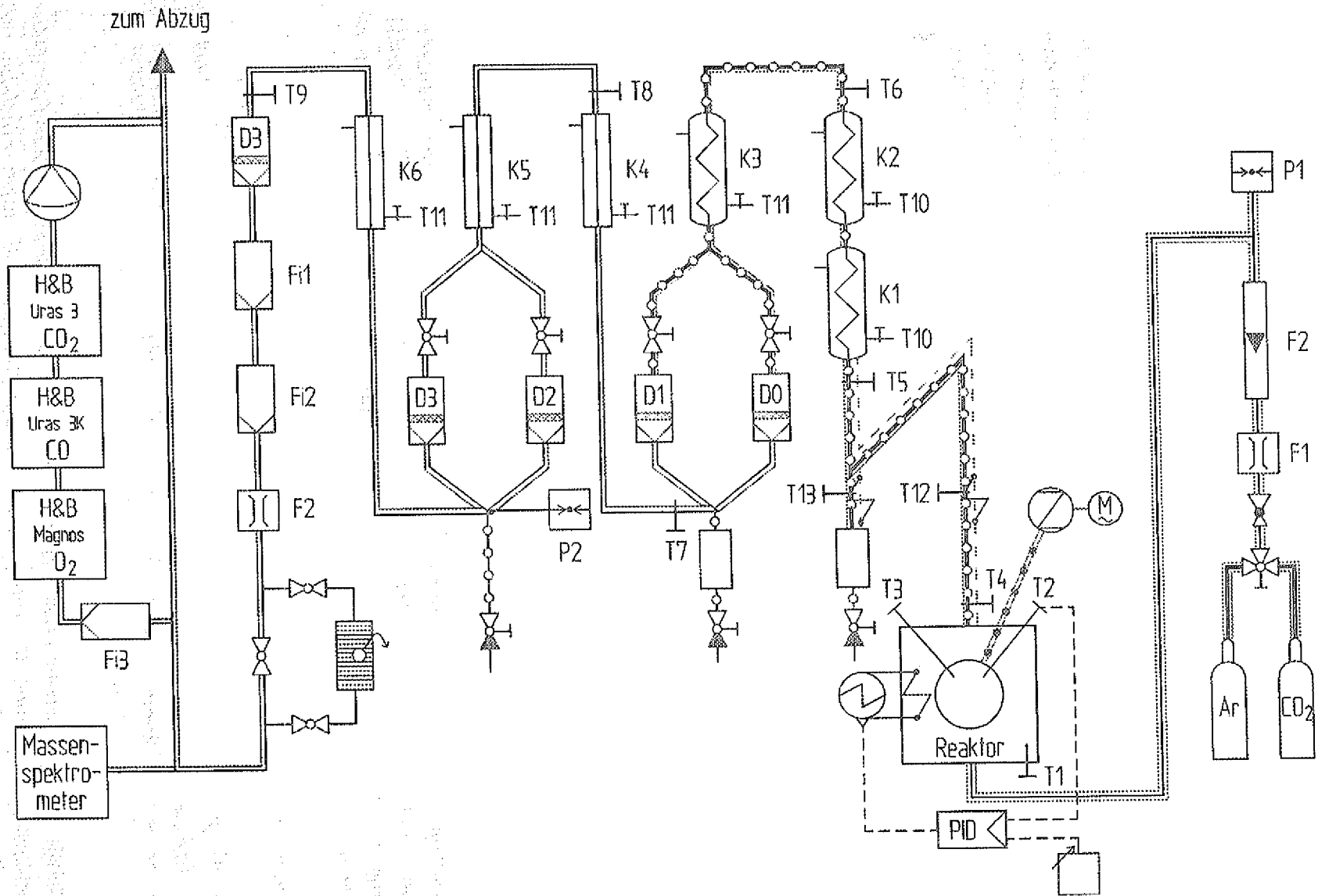
Die gesamte Anlage, vom Spülgaseintritt in den Reaktor bis zur Gesamtgas-Mengenmessung, wurde in Glas ausgeführt. Das hatte den Vorteil, daß zum einen die Vorgänge in diesem Bereich, soweit die Anlagenteile nicht beheizt werden mußten, beobachtet werden konnten, und zum anderen, daß ggfs. mit geringem Aufwand Sonderbauteile hergestellt werden konnten.

Als Spülgas wurde Ar gewählt, da es im Unterschied zu z.B. N₂ im Massenspektrometer keine Massenüberdeckung mit zu analysierenden Gasbestandteilen wie z.B. CO₂ ergab. Der Spülgasfluß wurde nach der Druckreduzierung über ein Regelventil konstant gehalten und anschließend über ein Durchflußmeßgerät, F1, der Fa. Hastings gemessen. Kurz vor Eintritt in den Reaktor wurde der Gesamtdruck, P1, gemessen.

Als Heizung diente ein kippbarer Tiegelofen (TIK/R 11/12) der Fa. Heraeus, ausgelegt für Temperaturen von 0 bis 1200 °C. Die Temperatur des Ofens wurde in Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktor geregelt. Die gebildeten gasförmigen und flüssigen Pyrolyseprodukte verließen den Reaktor über ein auf 400 °C beheiztes Steigrohr und traten dann nach einer Umlenkung von unten in die ersten Kühler, K1 und K2, ein, die über einen Thermostaten auf ca. 180 °C gehalten wurden. Ziel dieser Anordnung war eine zunächst langsame Abkühlung des Pyrolysegases, um die Bildung von Aerosolen durch plötzliches Abkühlen möglichst gering zu halten.

Anschließend wurde das Pyrolysegas/Kondensat-Gemisch im Kühler 3 auf -5 °C abgekühlt, und die Aerosole wurden in Filterplatten aus Duran-Glas der Porosität 0 bis 1 abgeschieden. Die folgende Tabelle 5.1 zeigt die Porenweite der verschiedenen Glasfilterplatten gemäß Fa. Heraeus /61/.

Abb. 5.1: RI-Fließbild Pyrolyseanlage



Porosität	0	1	2	3	4	5
Nennwerte der max. Porenweite [μm]	160-250	100-160	40-100	16-40	10-16	1,0-1,6

Tab. 5.1: Porosität von Duran-Glasfilterplatten

Das Gemisch aus Gas und Flüssigkeitströpfchen konnte wahlweise auf eine der Glasfritten geschaltet werden. Diese Form der Aerosolabscheidung erwies sich nach einigen Vorversuchen mit Strömungsverlangsamung durch Querschnittserweiterung und Kugelschüttungen verschiedener Dimensionierung als die effektivste. Es stellten sich durch diese mechanische Aerosolabscheidung Drücke von 100-200 mbar in der Anlage ein. Bürkholz /62/ führt für die Abscheidung von Tröpfchen an Glasfritten einen Abscheidungsparameter Ψ_A ein, eine dimensionslose Kennzahl, für die unter Normalbedingungen der Luft und der Tropfendichte $\rho_T = 1 \text{ g/cm}^3$ folgende Zahlenwertgleichung gilt:

$$\sqrt{\Psi_A} \equiv \sqrt[3]{\frac{\Delta p}{D}} \cdot d$$

(Druckverlust Δp in mbar, mittlerer Porendurchmesser der Glasfritte $\bar{D}$ in mm, Tropfendurchmesser d in μm)

Bei Anströmgeschwindigkeiten v_A von 7,5 cm/s und Fraktionsabscheidegraden η_F von 95 bis 100 % beträgt:

$$\sqrt{\Psi_A} = 12 - 15$$

Daraus läßt sich für Druckverluste von 100 - 150 mbar und mittleren Porendurchmessern von 0,13 - 0,2 mm ein mittlerer Tropfendurchmesser von 1 - 2 μm ermitteln. Vauck et al. /63/ geben für die Größe von Nebeltröpfchen, die bei der Kondensation von Dämpfen entstehen, einen Wert von 0,005 bis 3 μm an.

Probleme bei dieser Art der Aerosolabscheidung bereiteten

- die unterschiedliche Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Fortschritt der Pyrolyse bzw. der Gleichmäßigkeit der Schlammdosierung und
- der sich ändernde Porendurchmesser der Glasfritten mit zunehmender Verschmutzung bzw. mit zunehmender abgeschiedener Kondensatmenge.

Abhilfe wurde geschaffen durch die Möglichkeit des Umschaltens auf Glasfritten unterschiedlicher Porosität für verschiedene Betriebszustände und durch Beheizen der Fritten, was zu einem besseren Abfließen des abgeschiedenen Ölkondensats führte. Es folgte eine zweite Kondensations- und Aerosolabscheidestufe mit kleinerer Porosität (2 bis 3) der Glasfritten. Die zuvor verwendeten Labor-Intensivkühler zeigten hier keine Kühlwirkung mehr, da die Gas-Geschwindigkeit infolge Auskondensation von Gas-Be-

standteilen zu gering geworden war und der Wärmeübergang im Kühler nicht mehr ausreichte. Daher wurden eigens konstruierte Liebigkühler, K4 - K6, mit 4 mm Durchmesser des mediumführenden Innenrohres eingesetzt, mit denen eine weitere Abkühlung des Gases erreicht wurde. Nach einer Druckmessung, P2, mittels U-Rohr folgten zwei Sicherheitsfilter, Fi1 und Fi2, (Macherey und Nagel Rundfilter/ Pall Einweg-Komplettfilter) und die Gesamtgas-Mengenmessung, F2. Hierzu diente ein Durchflußmeßgerät der Fa. Hastings. Abschließend folgte die Gasanalyse. Die Aerosolabscheidung war so effektiv, daß das Rundfilter, Fi1, nach jedem Versuch lediglich gelb bis bräunlich gefärbt war und sich die dort abgeschiedene Masse im mg-Bereich bewegte.

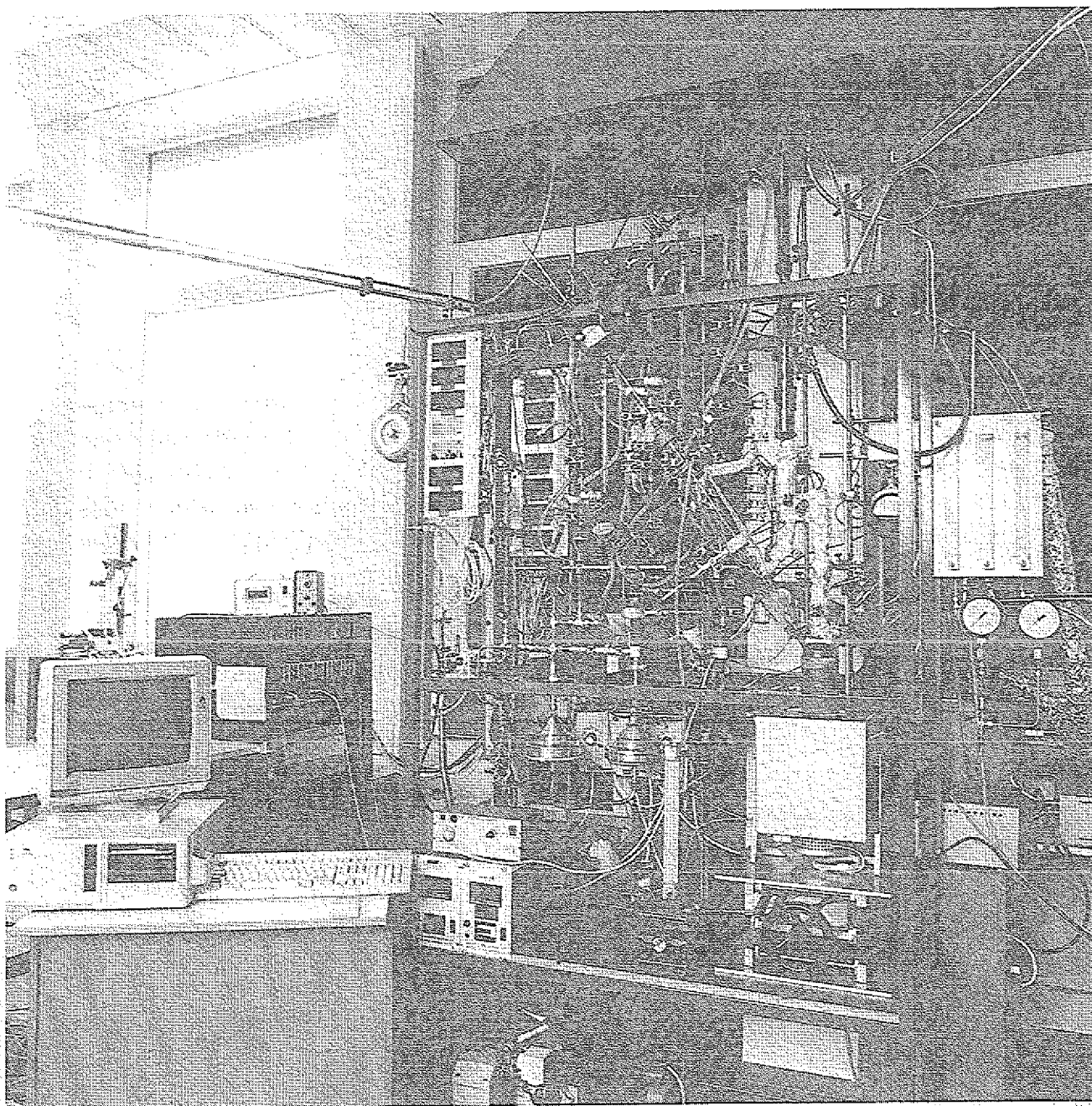


Abb. 5.2: Foto der Pyrolyseanlage

In Abbildung 5.2 ist ein Foto der Gesamtanlage zu sehen. Rechts im Bild ist die Druck- und Spülgasmengen-Messung zu erkennen, links daneben der Reaktor mit dem beheizten und isolierten Steigrohr und schließlich Kondensation und Aerosolabscheidung. Ganz links im Bild ist die PC-gestützte Meßdatenerfassung und Ofentemperaturregelung zu sehen.

5.2 Pyrolysereaktor

Abbildung 5.3 zeigt den Pyrolysereaktor. Er wurde als Schachtreaktor ausgebildet, um das Pyrolysegut während der Pyrolyse möglichst wenig zu bewegen und um die Option einer Zugabe von Aktivierungsgas durch den Reaktorboden offenzuhalten.

Um unkontrollierte Nachreaktionen zwischen Gas und Koks zu vermeiden, wurde versucht, den Kontakt von gebildetem Pyrolysegas und Pyrolysekoks kurz zu halten. Außerdem sollte für die Gasanalysegeräte ein Mindestgasfluß sichergestellt werden. Um beides zu gewährleisten, wurde über eine Glasfritte als Reaktorboden Argon als Spülgas zugegeben. Der Reaktor war aus Quarzglas. Die Temperaturmessungen erfolgten am Rand des Reaktors, in seiner Mitte und unmittelbar oberhalb des Reaktors.

In Vorversuchen wurde eine direkte Rückführung des gebildeten Kondensats in den Reaktor untersucht mit dem Ziel, zugleich das Kondensat auf diese Weise zu entsorgen und die entstehende Koksqualität zu verbessern. Die Rückführung wurde verfahrenstechnisch realisiert über ein Syphon-System als Dosierorgan und Druckabschluß. Es stellte sich jedoch heraus, daß das Kondensat, bevor es sich über den Koks verteilen konnte, unmittelbar pyrolysiert wurde und lediglich ein "Nest" von silbrig glänzendem, feinem Kohlenstoff im Koks Bett bildete. Daher wurde diese Planung verworfen.

Für die Materialzugabe wurde die Möglichkeit geschaffen, nicht nur Klärschlamm in den kalten Reaktor geben zu können und diesen mit dem Reaktor aufzuheizen, sondern auch Schlamm in den bereits auf Pyrolysetemperatur befindlichen, heißen Reaktor einzugeben. Hierzu wurde eine Schlammdosierung mit Inertisierung entworfen, wie sie in der Abbildung 5.3 und dort links im Bild dargestellt ist. Die Schnecke wurde rückwärts laufend betrieben, so daß an ihrem Ende über einen Ringspalt der Schlamm dosiert in den Reaktor fallen konnte, ohne daß es in der Querschnittseinschnürung zu Materialstaus kam. Die Materialvorlage wurde, wie die gesamte Anlage, vor dem Versuch inertisiert.

In einer Versuchsreihe wurde statt einer direkten Rückführung des Kondensats dieses in der Weise rückgeführt, daß das Kondensat eines Versuches vor dem nächsten Versuch mit der adäquaten Schlamm-Menge des folgenden Versuches gemischt wurde.

Schließlich wurde in einer Versuchsreihe über die externe Schlammdosierung nasser, nur maschinell entwässerter Schlamm in den heißen Reaktor gegeben.

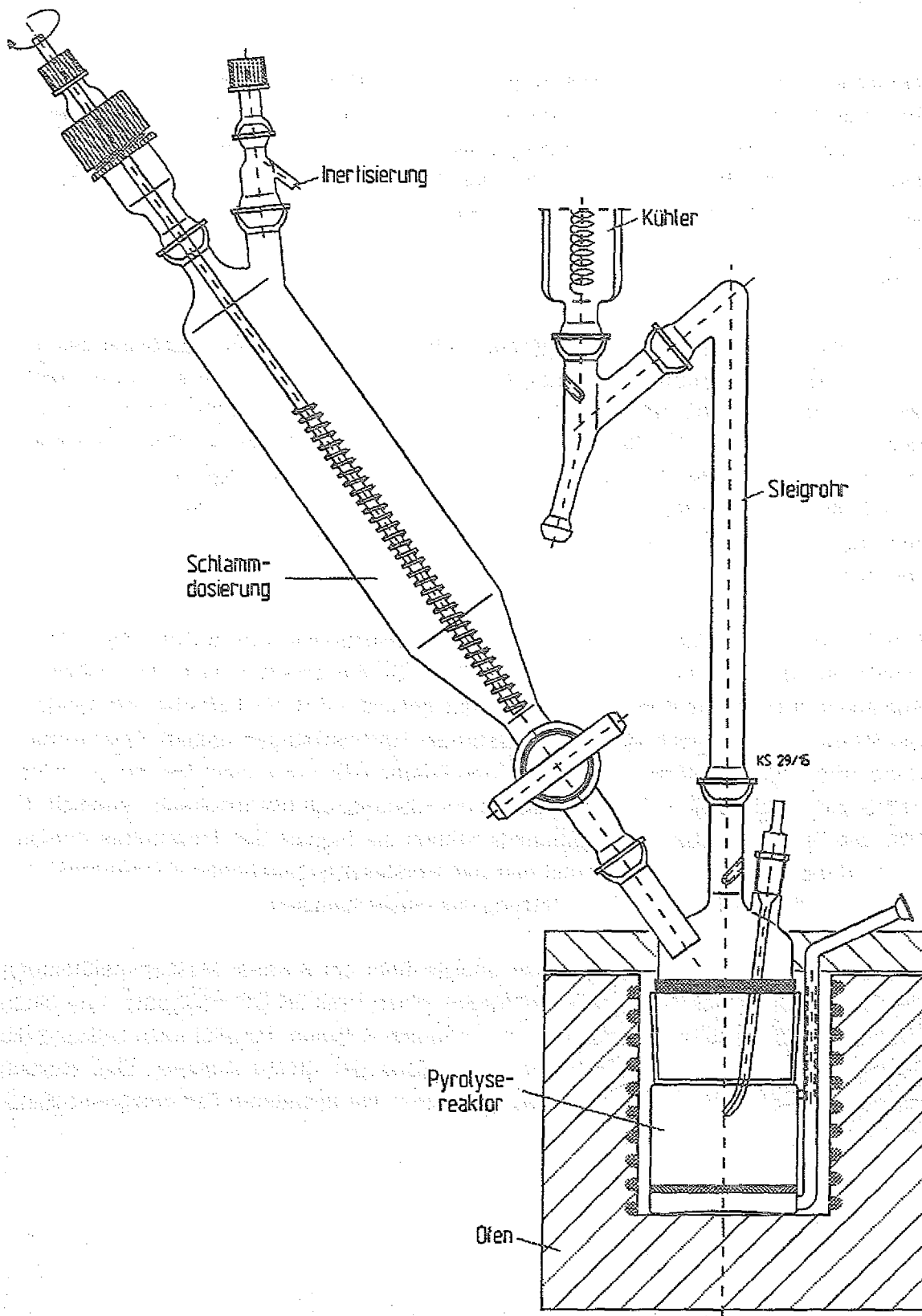


Abb. 5.3: Pyrolysereaktor

5.3 Meß- und Regelungstechnik

Sämtliche Temperaturen, der Druck in der Anlage, die Durchflußwerte und die Werte der Gasanalytik wurden über ein Meßwert-Erfassungsprogramm der Fa. Laboratory Technologies erfaßt, angezeigt und gespeichert. Die Abfragerate lag bei 7 bis 21 Sekunden. Die aktuellen Werte wurden auf dem Monitor angezeigt mit der Option, jederzeit eine Hardcopy erstellen zu können. Das Programm bot auch die Möglichkeit der Verrechnung von Meßwerten untereinander, der Mittelwertbildung und Integration, z.B. von insgesamt gebildeten Gasmengen.

Die Temperatur in der Reaktormitte diente als Ist-Wert-Geber für die Regelung des Tiegelofens. Über das Meßwert-Erfassungsprogramm wurden die Anteile eines PID-Regelgliedes eingestellt, und mit dem resultierenden Regelsignal von 0 bis 10 V wurde über einen Thyristorsteller "THYROTAKT" der Fa. AEG-TELEFUNKEN der Tiegelofen angesteuert. Für die meisten Versuche betrugen die Regelparameter: $X_p = 0,7$, $T_N = 0,002$, $T_V = 0,0005$; lediglich für die niedrigen Pyrolysetemperaturen wurde X_p auf 0,4 verkleinert und T_N auf 0,004 bzw. T_V auf 0,001 vergrößert, um Schwingungen des Regelkreises zu dämpfen.

Sowohl der Spülgas-Massenstrom als auch die Gesamtgasmenge wurden über "Mass-Flowmeter" der Fa. Hastings gemessen. Diese Geräte arbeiten nach dem Hitzdraht-Anemometer-Prinzip und sind für eine Gasart geeicht, i.d.R. für Luft oder ein Edelgas. Der Meßwert kann jedoch auf andere Gase oder Gasmischungen umgerechnet werden. Dabei wird mit den Anteilen und spezifischen Wärmen der Gase einer Mischung, im Verhältnis zur spezifischen Wärme des Gases der Eichung, ein Korrekturfaktor ermittelt. Mit Hilfe des Meßwert-Erfassungsprogramms wurden die Signale des Flowmeters entsprechend der aktuellen Gasanalyse und den vom Hersteller angegebenen Korrekturfaktoren on-line für die jeweilige Zusammensetzung des Gases korrigiert.

Die Gasanalyse während der Pyrolyse erfolgte über ein 8-Kanal Massenspektrometer der Fa. Balzers, einen Magnos O_2 -Analysator, einen Uras 3K CO -Analysator und einen Uras 3 CO_2 -Analysator, alle von der Fa. Hartmann & Braun. Parallel dazu bestand die Möglichkeit der Gasprobenahme zur Überprüfung der on-line-Analyse. Das System wurde über eine Gasmischung geeicht, die in etwa die erwarteten Pyrolysegasbestandteile enthielt.

6 Pyrolyseversuche

6.1 Verfahrensparameter

Bei der Durchführung der Pyrolyseversuche wurden folgende Versuchsparameter variiert:

1. Pyrolysetemperatur
2. Art der Schlammzugabe
3. Pyrolyseeinsatzmaterial

Zu 1.: Die Pyrolyse-Endtemperatur wurde in 100-Grad-Schritten von 500 bis 900 °C variiert. Dabei wurde eine mittlere Temperatur im Reaktor eingestellt. Das Temperaturgefälle zwischen Reaktormitte und Reaktorwand betrug 36 Grad bei einer mittleren Reaktortemperatur von 500 °C und 27 Grad bei 800 °C.

Zu 2.: Der luftgetrocknete Schlamm wurde entweder chargenweise in den kalten Reaktor vor Beginn des Aufheizens gegeben oder kontinuierlich in den heißen Reaktor, der bereits auf Betriebstemperatur war, zudosiert. Beim Aufheizen des Reaktors aus dem kalten Zustand wurden Aufheizgeschwindigkeiten von 9 bis 13 Grad/min erreicht.

Zu 3.: Neben dem beschriebenen, luftgetrockneten Klärschlamm als Pyrolyseeinsatzmaterial wurde die Möglichkeit untersucht, ob das entstehende Pyrolyse-sekondensat durch direktes Rückführen in den Reaktor zu nutzen und zu entsorgen ist. Ziel war hierbei, das vor einer weiteren Verwertung erst aufzuarbeitende Gemisch von aliphatischen und aromatischen Bestandteilen des Pyrolyseöls und das wäßrige Kondensat von erwartungsgemäß hohem CSB-Wert zur Verbesserung der Koksqualität (größeres C-Angebot, evtl. gleichzeitig ablaufende Aktivierungsreaktionen des Koksgerüsts) zu nutzen. Darüber hinaus wurden einige Versuche durchgeführt mit nicht getrocknetem Schlamm. Dabei wurde er in dem maschinell entwässerten Zustand eingesetzt, wie er vom Klärwerk zur Verfügung gestellt worden war.

Die Dosiergeschwindigkeit des Schlammes in den heißen Reaktor wurde bestimmt durch die Pyrolysetemperatur und die sich daraus ergebende Gasbildung. Um eine weitgehende Abscheidung der Aerosole an den Glasfritten zu erzielen, wurde versucht, bei einem Anlagendruck von 100 bis 200 mbar die Gasgeschwindigkeit durch die Fritten annähernd konstant zu halten. Hierzu wurde der Schlamm mit ca. 2 g/min bei 900 °C Pyrolysetemperatur (starke Gasbildung) und 5 bis 10 g/min bei 500 °C (schwache Gasbildung) zugegeben.

Die Pyrolyse wurde jeweils bis zum Ende der Entgasung durchgeführt, gemessen an der gebildeten Pyrolysegasmenge und dem CO-Gehalt im Gesamtgas.

6.2 Schlammzugabe in kalten Reaktor

Für diese Versuche wurde der luftgetrocknete Schlamm vor dem Versuch gemeinsam mit dem Reaktorunterteil eingewogen, anschließend wurde die Schliff-Fläche abgedichtet und das Reaktorunterteil mit Schlamm eingesetzt. Die gesamte Anlage wurde anschließend auf Dichtigkeit geprüft, inertisiert und schließlich die Beheizung eingeschaltet.

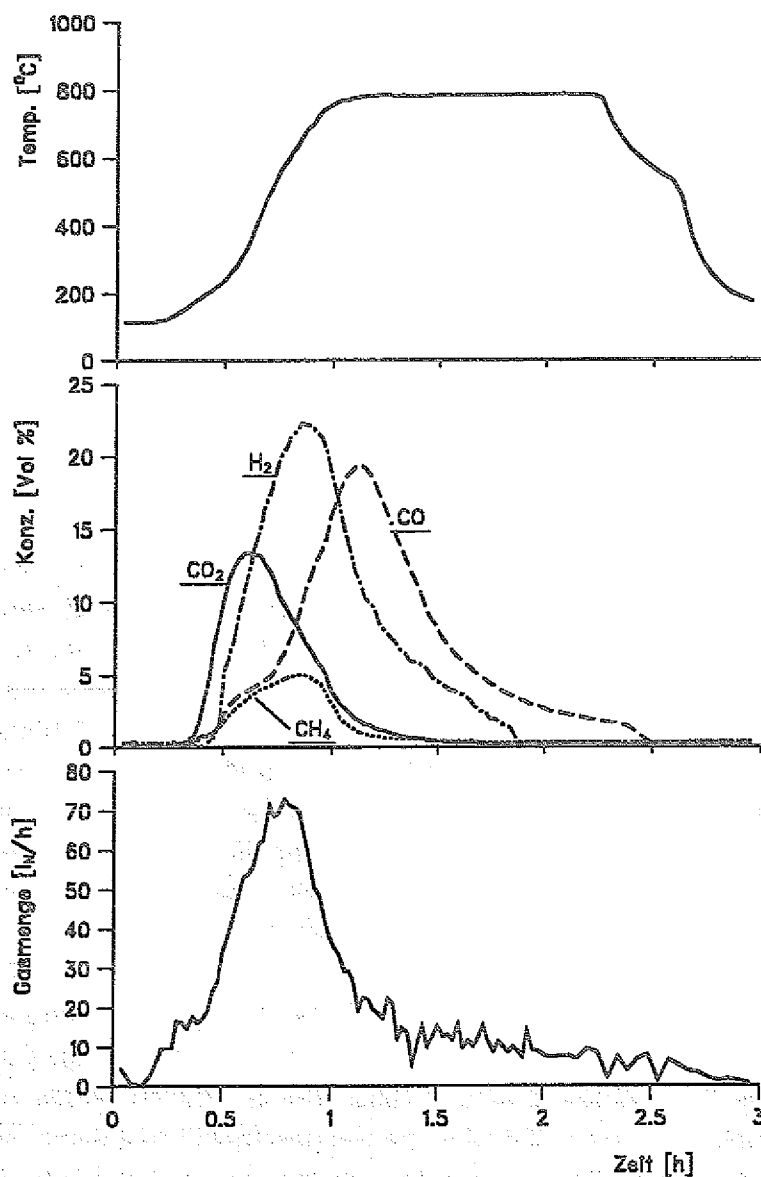


Abb. 6.1: Verlauf von Reaktortemperatur sowie Hauptbestandteilen und Menge des Pyrolysegases bei Schlammzugabe in kalten Reaktor

In Abbildung 6.1 sind beispielhaft der Verlauf der Temperatur im Reaktor, die Analyse der Hauptgasbestandteile und die gebildete Gasmenge als Funktion der Zeit für eine Pyrolyse-Endtemperatur von 800 °C dargestellt. Die Schlammzugabe erfolgte in den kalten Reaktor.

Deutlich zu erkennen ist, daß das Maximum der Gasbildung bereits vor dem Erreichen der Pyrolyse-Endtemperatur liegt. Für die höheren Pyrolyse-Endtemperaturen lag das Maximum der Gasbildung immer bei ca. 600 °C. Der unruhige Kurvenverlauf im Bereich niedriger Gasmengen hatte seine Ursache darin, daß die Gasmengenummessung für diese Anwendung nur im untersten Teil ihres Meßbereichs betrieben wurde.

Charakteristisch für die gebildeten Pyrolysegase ist die Abfolge der Maxima der Hauptgasbestandteile, die in gleicher Reihenfolge bei allen Temperaturen zu finden war. Das Maximum der H_2 -Bildung lag immer bei ca. 700 °C $\pm$ 30 (sofern diese von der Pyrolyse-temperatur erreicht wurden), während die maximale CO_2 -Bildung bei Pyrolyse-Endtemperaturen > 600 °C zwischen 350 und 400 °C und bei 500 bzw. 600 °C Pyrolyse-Endtemperatur nahe 300 °C lag. Die CH_4 -Bildung blieb für alle Pyrolysetemperaturen nahezu gleich. CO wurde hingegen in sehr starker Abhängigkeit von der Endtemperatur gebildet. Bei 500 °C lag seine Bildung noch unter der des CH_4 , während sie mit zunehmender Pyrolysetemperatur stetig stieg; bei 900 °C nahm das Kohlenmonoxid sogar ein größeres Volumen ein als der Wasserstoff. Die Differenz zu 100 % wurde gebildet durch C2-C4-haltige Gase, nicht gemessene Gasbestandteile und das Spülgas. Von den weiteren Gasbestandteilen wurde C_3H_6 im Maximum bis nahe 1 Vol % gefunden, C_2H_6 und C_4H_8 erreichten ca. 0,8 Vol % als Höchstwert, während C_4H_{10} kaum zu bestimmen war. Die drei erstgenannten Gasbestandteile zeigten bei allen Pyrolysetemperaturen oberhalb von 500 °C einen nahezu gleichen Verlauf.

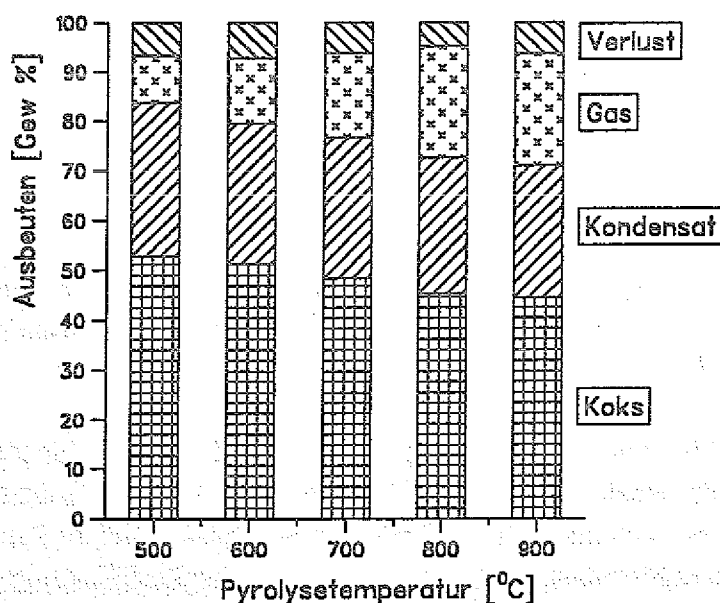


Abb. 6.2: Massenbilanz der Pyrolyse von Klärschlamm bei Schlammzugabe in kalten Reaktor

Abbildung 6.2 zeigt die Massenbilanz der Pyrolyse bei dieser Art der Schlammzugabe. Die Bilanz konnte bis auf einen Verlust von max. 7,3 Gew. % geschlossen werden. Dieser dürfte auf Ungenauigkeiten im Bereich der Gasmengen-Erfassung zurückzuführen sein und die nicht gemessenen schwefel- und stickstoffhaltigen Gase.

Die Koksausbeute nahm mit zunehmender Pyrolyse-Endtemperatur leicht ab, während die gebildete Gasmenge zunahm und die Kondensatmenge nahezu konstant blieb. Das Kondensat teilt sich auf Öl- und Wasserfraktion im Verhältnis 1/3 zu 2/3 auf. Nur bei 500 °C Pyrolysetemperatur verschob es sich leicht zugunsten der entstandenen Ölmenge. Sie hatte hier am Gesamtkondensat einen Anteil von 41 % gegenüber 59 % wäßriger Fraktion.

6.3 Schlammzugabe in heißen Reaktor

Für die Schlammzugabe in den heißen Reaktor wurde die eingewogene Schlamm-Menge oder die zuvor gemischte Schlamm- und Kondensat-Menge vor dem Versuch in die Dosiervorrichtung gefüllt, und über leichtes Öffnen des Hahnes zum Reaktor wurden die Schlammvorlage sowie die gesamte, bereits geschlossene und abgedichtete Anlage mit Argon inertisiert. Anschließend wurde der Reaktor auf Pyrolysetemperatur gebracht, der Hahn zum Reaktor geöffnet und die Dosierschnecke in Gang gesetzt.

In den heißen Reaktor wurden folgende Ausgangsstoffe zudosiert:

1. luftgetrockneter Schlamm
2. luftgetrockneter Schlamm, der vor dem Versuch mit der adäquaten Menge des Gesamtkondensats aus dem vorgehenden Versuch durchmischt war
3. maschinell entwässerter Schlamm mit ca. 76 % Wassergehalt

6.3.1 Pyrolyse von luftgetrocknetem Schlamm

Für die Pyrolyse von luftgetrocknetem Schlamm ist in Abbildung 6.3 der Verlauf von Temperatur im Reaktor, gebildeten Hauptgasbestandteilen und entstandener Pyrolyse-gasmenge exemplarisch für eine Pyrolysetemperatur von 700 °C dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist die Phase der Materialzugabe zu Beginn des Versuchs, die zu leichten Schwankungen der Reaktortemperatur führte. Bei allen Versuchen dieser Reihe oberhalb von 600 °C lag der Volumenanteil des gebildeten Wasserstoffs im Pyrolysegas am höchsten, gefolgt von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan. Abbildung 6.4 zeigt die Massenbilanz für diese Versuchsreihe. Bei 500 °C Pyrolysetemperatur war die Koks-ausbeute bei dieser Art der Schlammzugabe dieselbe wie bei der Zugabe in den kalten Reaktor, während sie mit zunehmender Temperatur deutlich abnahm. Ein ähnliches Ver-

halten zeigte die Kondensatbildung, die mit steigender Temperatur stark abnahm zugunsten der Gasbildung. Aufgrund der schwankenden Betriebsverhältnisse infolge der Materialzugabe in den heißen Reaktor mußte ein größerer Verlust für die Bilanzierung in Kauf genommen werden. Er lag bei 7 bis 12 %.

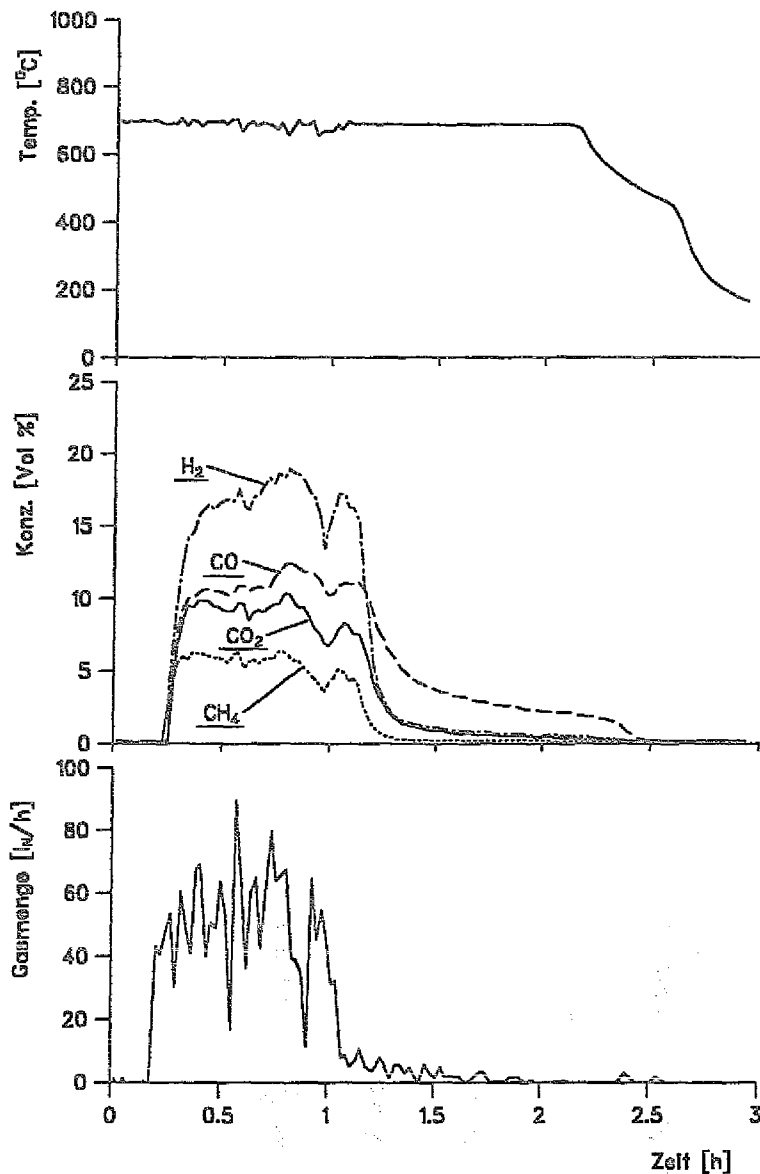


Abb. 6.3: Verlauf von Reaktortemperatur sowie Hauptbestandteilen und Menge des Pyrolysegases bei Schlammzugabe in den heißen Reaktor

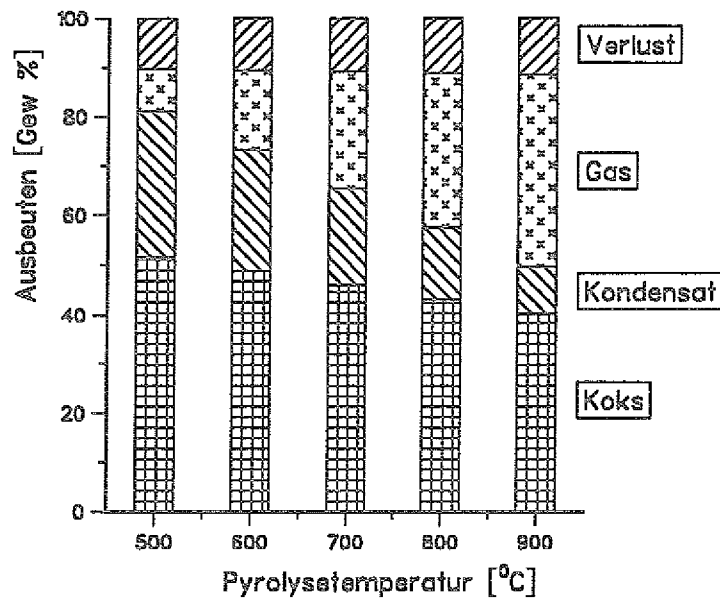


Abb. 6.4: Massenbilanz für die Pyrolyse von luftgetrocknetem Schlamm bei Zugabe in den heißen Reaktor

6.3.2 Pyrolyse von Schlamm und Kondensat

Die Kondensatmenge, die nach o.g. Massenbilanz bei der jeweiligen Pyrolysetemperatur entstand, wurde dem luftgetrocknetem Schlamm vor dem jeweiligen Versuch zuge-mischt. Der Schlamm nahm das Kondensat gut auf und zeigte weniger Neigung zu Staubentwicklung als ohne Kondensat.

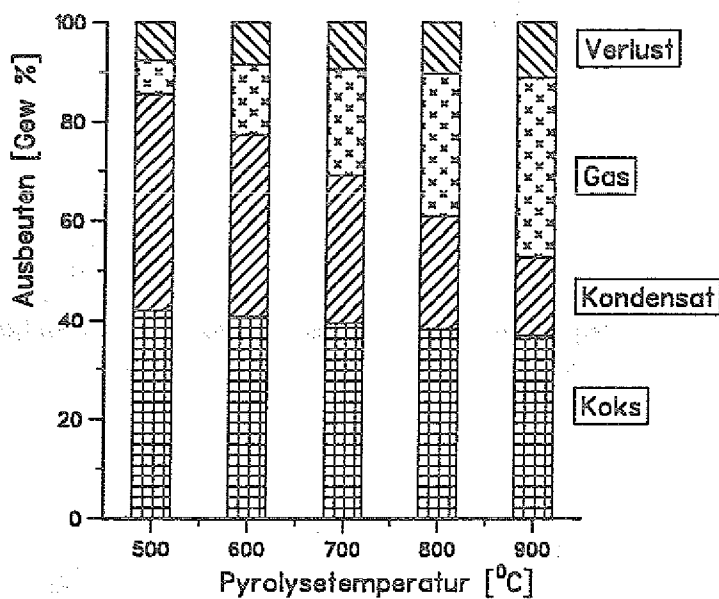


Abb. 6.5: Massenbilanz für die Pyrolyse von luftgetrocknetem Schlamm mit Kondensat bei Zugabe in den heißen Reaktor

Reaktortemperatur, Pyrolysegashauptbestandteile und Gasbildung zeigten einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf wie bei den Versuchen ohne Kondensatzugabe. In der Massenbilanz, die in Abbildung 6.5 dargestellt ist, spiegelt sich der durch die Kondensatzugabe relativ niedrigere Feststoffgehalt des Ausgangsmaterials in einer niedrigeren Koks- ausbeute wider. Bezogen auf die reine Schlammleinwaage (ohne Kondensat), wurden nur bei 500 und 600 °C ca. 1 - 2 % mehr Koks gebildet, während bei den höheren Pyrolysetemperaturen die Koksbildungsrate, bezogen auf den Schlamm, mit der aus den Versuchen ohne Kondensatzugabe identisch war. Bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen fand sich die zugegebene Kondensatmenge in der nach Pyrolyse aufgefangenen Kondensatmenge wieder, d.h., es wurde kein Kondensat abgebaut. Erst ab 800 °C konnte ein größerer Abbau des Kondensats festgestellt werden. Tabelle 6.1 zeigt das Verhältnis von entstandener Kondensatmenge zu der Kondensatmenge, die sich als Summe von zugegebenem Kondensat und zu erwartendem Kondensat gemäß der Bildungsrate aus den Versuchen ohne Kondensatzugabe vorhersagen ließ.

Temperatur [°C]	500	600	700	800	900
Entstandenes/Zu erwartendes Kondensat [%]	93,3	97,3	93,1	85,8	85,4

Tab. 6.1: Verhältnis von entstandenem zum zu erwartenden Gesamtkondensat bei Pyrolyse von Klärschlamm und Kondensat

6.3.3 Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm

Die Zugabe von maschinell entwässertem Schlamm mit einem Wassergehalt von ca. 76 % in den Reaktor hatte zur Folge, daß die Reaktortemperatur in Abhängigkeit von der Dosiergeschwindigkeit vorübergehend kräftige Einbrüche um bis zu 250 °C erfuhr. Durch langsames Dosieren wurden noch größere Einbrüche vermieden. Nach Beendigung der Schlammzugabe erreichte die Temperatur rasch ihren Sollwert, bei der die Entgasung bis zu ihrem Abschluß durchgeführt wurde. Die Massenbilanz in Abbildung 6.6 ist geprägt vom Anfall an Kondensat aus der Schlammfeuchte. Bezieht man diese Bilanz jedoch auf den Trockenrück-

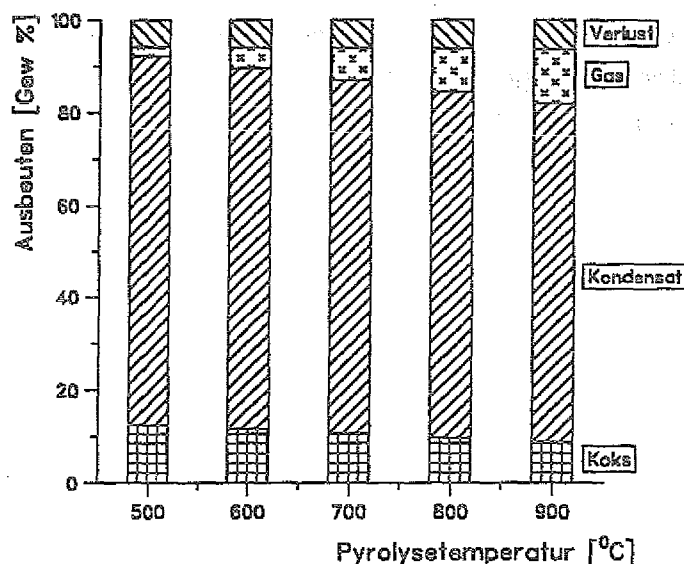


Abb. 6.6: Massenbilanz für die Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm bei Zugabe in den heißen Reaktor

stand, der sich bei Lufttrocknung des Schlammes ergeben würde, um einen Vergleich mit den anderen Schlammzugabearten durchzuführen, so ergibt sich die Massenbilanz gemäß Abbildung 6.7. Sie wurde ermittelt unter Zugrundelegen eines Trocknungsverlustes von 72,5 Gew %. Die aufgeführte entstandene Gasmenge incl. Verlusten wurde durch Schließen der Bilanz errechnet.

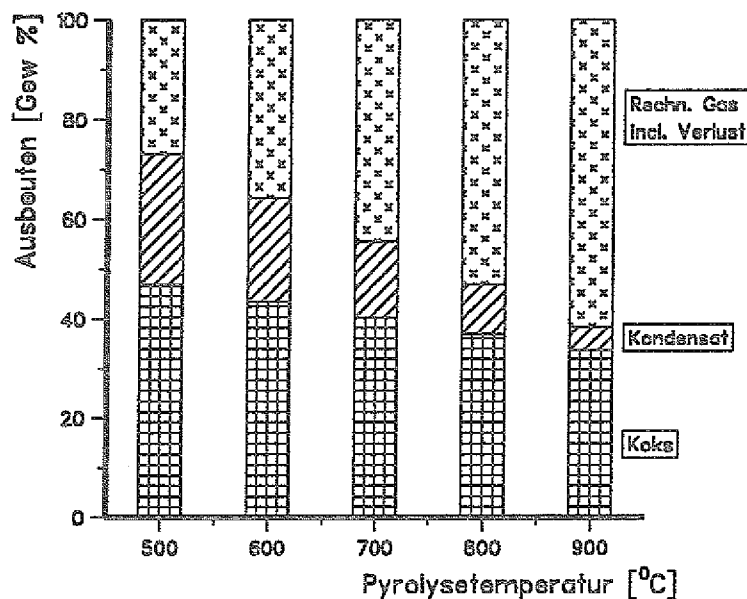


Abb. 6.7: Massenbilanz für die Pyrolyse von maschinell entwässertem Klärschlamm, bezogen auf den durch Lufttrocknung erhaltenen Trockenrückstand (Schlammzugabe in den heißen Reaktor)

Es wird deutlich, daß bei der Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm die so ermittelten Koks- ausbeuten durchgehend in etwa 5 % niedriger sind als bei der Pyrolyse von luftgetrocknetem Schlamm und Schlammzugabe in den heißen Reaktor. Die bei niedrigen Pyrolysetemperaturen noch vergleichbare Kondensatausbeute nimmt mit steigender Temperatur kräftig zugunsten der Gasbildung ab. Diese erreicht mit höherer Temperatur Größenordnungen wie bei der gemeinsamen Pyrolyse von Schlamm und Kondensat.

7 Flüssige und gasförmige Pyrolyseprodukte

Wenngleich der Schwerpunkt der Untersuchungen die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des festen Pyrolyserückstands, des Pyrolysekokes, betraf, wurden doch einige Untersuchungen der flüssigen und gasförmigen Pyrolysefraktion durchgeführt. Im folgenden werden diese Ergebnisse für das Kondensat und das Gas dargestellt.

7.1 Kondensat

Die folgenden Abbildungen zeigen fotografische Aufnahmen der beiden entstandenen Kondensatfraktionen - Wasser und Öl - in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Da jeweils die gleiche Schlamm-Menge eingewogen wurde, sind die Mengen direkt miteinander vergleichbar. In der Abbildung 7.1 ist das Kondensat zu sehen, das bei der Schlammzugabe in den kalten Reaktor angefallen ist.

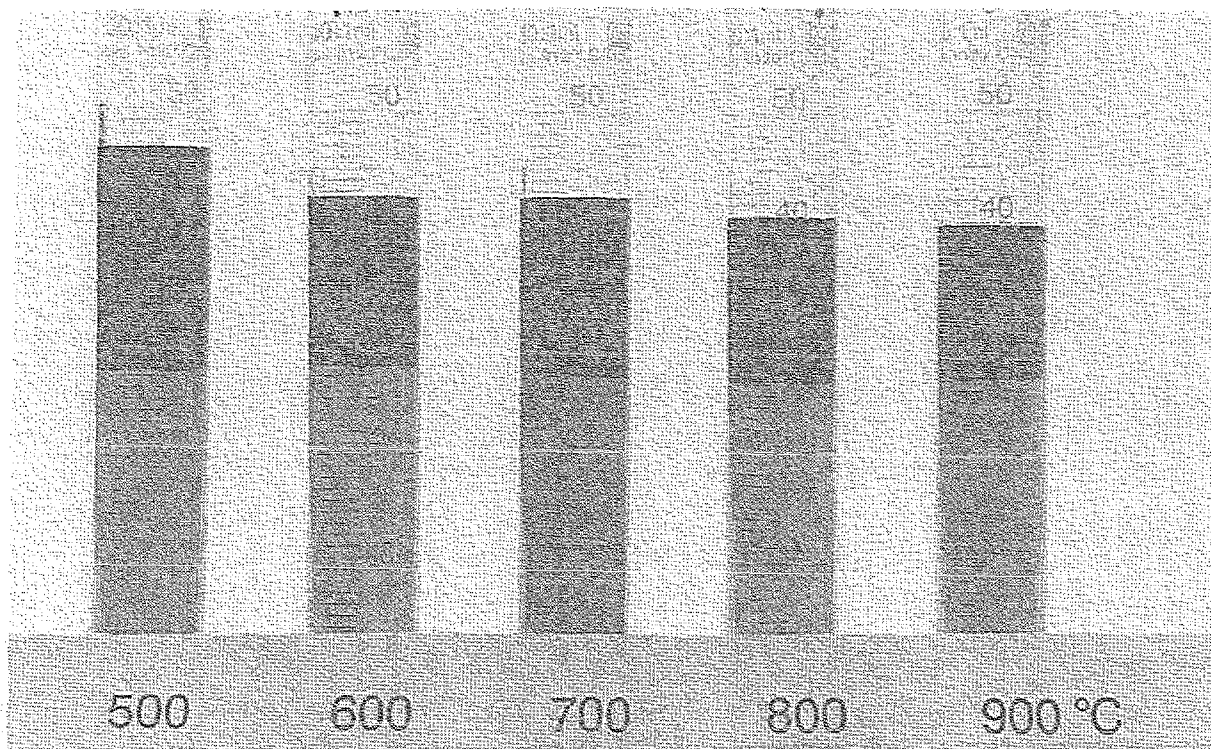


Abb. 7.1: Pyrolysekondensat bei Schlammzugabe in den kalten Reaktor für die verschiedenen Pyrolysetemperaturen

Wie bereits aus der Massenbilanz hervorging, nahm die insgesamt gebildete Kondensatmenge bei der Schlammzugabe in den kalten Reaktor mit zunehmender Pyrolyse-Endtemperatur kaum ab. Es bildete sich eine scharfe Phasengrenze aus zwischen dem auch bei Lichtdurchstrahlung sehr dunklen Öl und der bräunlichen Wasserfraktion, was

bereits auf eine hohe CSB-Belastung des Wassers hindeutet. Etwa einem Drittel Öl stehen ca. zwei Drittel Pyrolysewasser gegenüber.

Abbildung 7.2 zeigt das Kondensat aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor. Deutlich ist die Abnahme der insgesamt gebildeten Kondensatmenge mit zunehmender Pyrolyse-Endtemperatur zu erkennen. Am stärksten wirkte sich diese Art der Schlammzugabe auf die anfallende Ölmenge aus. Bereits bei 500 °C bildete sich deutlich weniger Öl als bei der Zugabe von Schlamm in den kalten Reaktor. Dieser Trend verstärkt sich noch mit zunehmender Temperatur. Ab 800 °C ist bereits keine eigene Ölfraktion mehr zu erkennen. Das Kondensat besteht jetzt aus dunkelbraunem Wasser mit darin suspendierten Ruß- und Kokspartikeln.

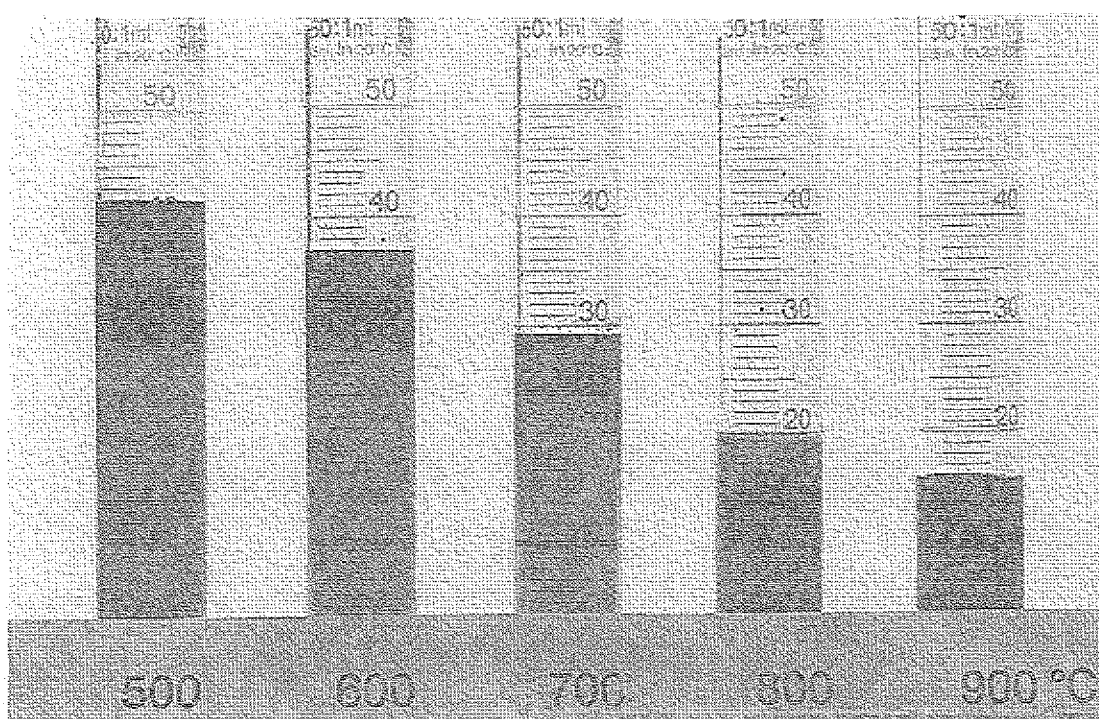


Abb. 7.2: Pyrolysekondensat bei Schlammzugabe in heißen Reaktor

Das Kondensat aus der gemeinsamen Pyrolyse von Schlamm und Kondensat bei Zugabe in den heißen Reaktor zeigte ein ähnliches Erscheinungsbild wie das aus den Versuchen ohne Kondensatzugabe. Bei 800 °C bildete sich eine Übergangsphase zwischen Öl und Wasser aus, während bei 900 °C bereits keine Phasen mehr zu unterscheiden waren. Bei der Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm fiel eine grüngelbe Emulsion an, in der sich auch nach mehreren Tagen keine Phasen absetzten. Durch Aussalzen konnte diese Emulsion getrennt werden, so daß sich ein flockiger Überstand über klarem gelblichem Wasser bildete.

7.1.1 Wäßriges Kondensat

Zur näheren Charakterisierung des wäßrigen Kondensats wurde es auf seinen chemischen Sauerstoffbedarf untersucht. Abb. 7.3 zeigt den CSB-Gehalt des wäßrigen Kondensats bei Schlammzugabe in den kalten Reaktor. Es wurden Werte zwischen 11,50 und 16,17 g/l gefunden. In einer vergleichbaren Größenordnung (d.h. unterhalb von 20) lagen auch die Werte bei der Schlammzugabe in den heißen Reaktor. Um eine Größenordnung waren hingegen die Werte größer für den Fall der Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm. Die Werte für diese Pyrolyse lagen zwischen 45 und 146 g/l. Die Ursache dürfte im Fehlen einer eigenen Ölfraction liegen. Das bei dieser Pyrolyse entstehende Öl war in emulgierter Form im Wasser enthalten und führte zu dieser Erhöhung des CSB-Wertes. Die Temperaturabhängigkeit dieses Wertes war wesentlich stärker als bei den Versuchen mit luftgetrocknetem Schlamm. Der pH-Wert des Kondensats bei Schlammzugabe in den kalten Reaktor wurde zu 9 bis 9,5 gemessen.

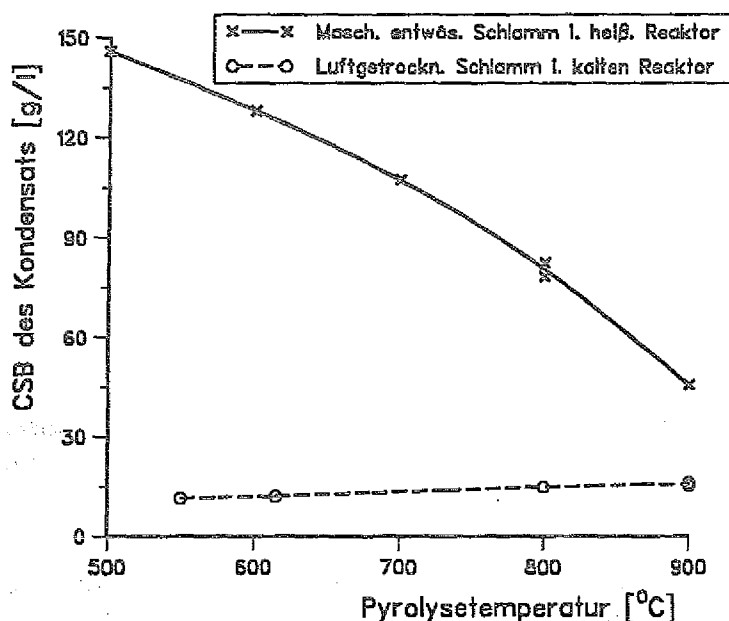


Abb. 7.3: CSB-Wert des wäßrigen Pyrolysekondensats in Abhängigkeit von der Pyrolyse-Endtemperatur

7.1.2 Öliges Kondensat

Zur näheren Charakterisierung der ölartigen Fraktion des Pyrolysekondensats wurde zunächst seine Dichte bestimmt. Sie lag bei 1 kg/l mit leicht zunehmender Tendenz bei zunehmender Pyrolysetemperatur. Die folgende Tabelle 7.1 zeigt einige ausgewählte Werte für verschiedene Arten der Schlammzugabe als Funktion der Temperatur. Die flüssige Phase aus der Pyrolyse von Schlamm und Kondensat bei 800 °C bestand augenscheinlich im wesentlichen aus Wasser mit darin gelösten Teertröpfchen und Rußpartikeln. Schuster /64/ gibt die Dichte von Braunkohlenteeröl mit 0,925 kg/l an und die

von Steinkohlenteeröl mit 1,08 kg/l. Gumz /65/ schlüsselt die Destillationsprodukte des Steinkohlenteers nach ihren Siedegrenzen weiter auf. Tabelle 7.2 zeigt die zugehörigen Dichten. Demnach würden die oberen Siedegrenzen des Pyrolyseöls je nach Pyrolysetemperatur und Art der Schlammzugabe zwischen 170 und 270 °C liegen.

Pyrolysetemperatur [°C]	500	600	700	800	900
Schlammzugabe					
In kalten Reaktor	0,9715	n.b.	0,9819	0,9893	1,0052
In heißen Reaktor	n.b.	0,9894	n.b.	0,9945	n.b.
Mit Kondensat in heißen Reaktor	0,9551	n.b.	1,0044	1,0636	n.b.

Tab. 7.1: Dichte des ölartigen Pyrolysekondensats in kg/l

	Ob. Siedegrenze [°C]	Dichte [kg/l]
Leichtöl (und Wasser)	bis 170	0,91 - 0,96
Mittelöl	230	1,00 - 1,02
Schweröl	270	1,03 - 1,04

Tab. 7.2: Fraktionen des Steinkohlenteers /65/

Die Ähnlichkeit des Pyrolyseöls mit der Öl- oder Teerfraktion aus anderen Brennstoff-Verkokungen zeigt auch seine Analyse auf einfache und mehrfache zyklische Kohlenwasserstoffe, wie in der Tabelle 7.3 dargestellt ist.

Deutlich wird der hohe Anteil an Styrol und Naphthalin, nach Willmes, Pine und Schmidt /66, 67, 68/ typische Bestandteile des Steinkohlenteers. Auffallend ist der große Schwerpunkt im Bereich der "kleinen" Aromaten mit einem, zwei oder maximal drei Ringen. Zudem scheint die gemeinsame Pyrolyse von Schlamm und Kondensat zu vergleichsweise sehr viel höheren Gehalten an Aromaten im Öl zu führen als die beiden anderen verfahrenstechnischen Einstellungen. Steigende Pyrolysetemperaturen führten in den meisten Fällen auch zu höheren Anteilen an Aromaten im Pyrolyseöl.

Schlammzugabe	in kalten Reaktor			in heißen Reaktor			mit Kondensat in heißen Reaktor		
Pyrolysetemperatur [°C]	500	700	900	600	700	800	500	700	800
Verbindung									
Benzol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Toluol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Styrol	2,62	3,48	3,43	6,00	9,20	3,68	5,28	16,05	10,26
Naphtalin	1,02	2,36	3,03	9,53	8,70	15,89	4,85	31,00	67,64
Acenaphtylen	n.n.	Spur	Spur	5,60	5,57	2,73	Spur	13,30	14,61
Acenaphthen	0,09	0,12	0,16	0,35	0,27	0,26	0,24	1,26	1,00
Fluoren	0,20	0,30	0,36	1,07	0,86	0,92	0,41	1,80	4,36
Phenanthren	0,24	0,40	0,58	2,29	0,72	1,98	0,66	4,29	12,47
Anthracen	0,06	0,11	0,14	0,65	0,52	0,55	0,17	1,08	3,26
Fluoranthren	0,06	0,08	0,14	0,68	0,34	0,30	0,31	0,85	2,04
Pyren	0,08	0,07	0,16	0,98	0,16	0,27	0,5	1,06	2,21
Benz(a)anthracen	0,03	0,04	0,07	0,18	0,14	0,07	0,15	0,18	0,25
Chrysen	0,10	0,13	0,19	0,31	0,32	0,11	0,32	0,37	0,47
Benzo(b)fluoranthren	0,04	0,03	0,06	0,07	0,07	0,04	0,07	0,07	0,09
Benzo(k)fluoranthren	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04
Benzo(a)pyren	0,06	0,05	0,12	0,09	0,08	0,06	0,11	0,12	0,13
Dibenzo(a,h)anthracen	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,02	0,01
Benzo(ghi)perylene	0,04	0,03	0,08	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,03	0,02	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,06

Tab. 7.3: Zyklische und polyzyklische Kohlenwasserstoffe im Pyrolyseöl in mg/g

7.2 Pyrolysegas

Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen der Gasanalyse nur die zu erwartenden Hauptgasbestandteile analysiert. Dies waren neben Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff einige niedrige Alkane und Alkene bis C₄. Schadgase wie Schwefeldioxid und Stickoxide wurden nicht analysiert. Darüber hinaus konnten die Kohlenwasserstoffe mit den Massen 44 und 28 aufgrund der Massengleichheit mit Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid nicht mittels Massenspektrometer on-line bestimmt werden.

Die angegebenen Gasbildungsrate für H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₆, C₄H₈ und C₄H₁₀ wurden aus den jeweiligen Molekülmassen errechnet. Artefakte wurden nicht berücksichtigt.

Die Abbildungen 7.4 und 7.5 zeigen die Gasbildungsrate für die Schlammzugabe in den kalten Reaktor. Sie wiesen insgesamt vergleichsweise niedrige Werte auf, wie aus der Massenbilanz zu erwarten war. Es wurden Bildungsrate von etwa 40 bis 80 Litern im Normzustand je kg eingewogenen, luftgetrockneten Schlamm erreicht. Die CO- und H₂-

Bildungsraten durchliefen bei ca. 800 °C jeweils ein Maximum, um bei 900 °C wieder leicht abzufallen. Ein ähnliches Verhalten zeigte die Bildung von Propen. Sie lag auch ca. doppelt so hoch wie die Raten der übrigen höheren Kohlenwasserstoffe, die jedoch mit Gasbildungsraten um 2 bis 4 l/kg bereits in etwa eine Größenordnung kleiner waren als die der Hauptgasbestandteile.

Die Gasbildungsraten für die Schlammzugabe in den heißen Reaktor sind in den Abbildungen 7.6 und 7.7 dargestellt. Auffällig ist das wesentlich höhere Gesamtniveau der

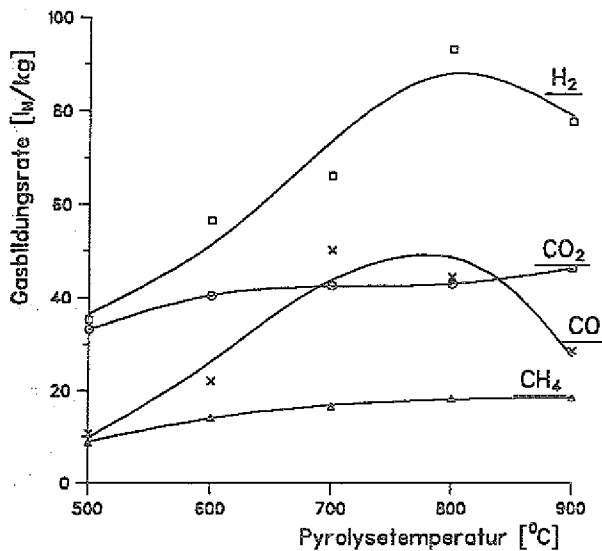


Abb. 7.4: Gasbildungsraten bei Schlammzugabe in den kalten Reaktor

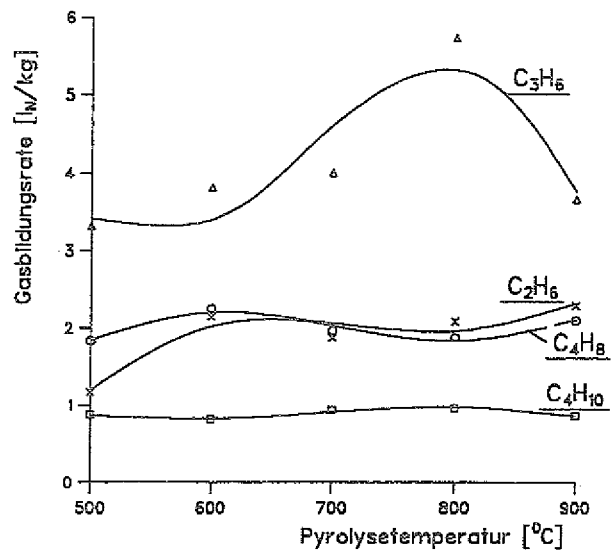


Abb. 7.5: Gasbildungsraten der gemessenen C₂- bis C₄-Komponenten

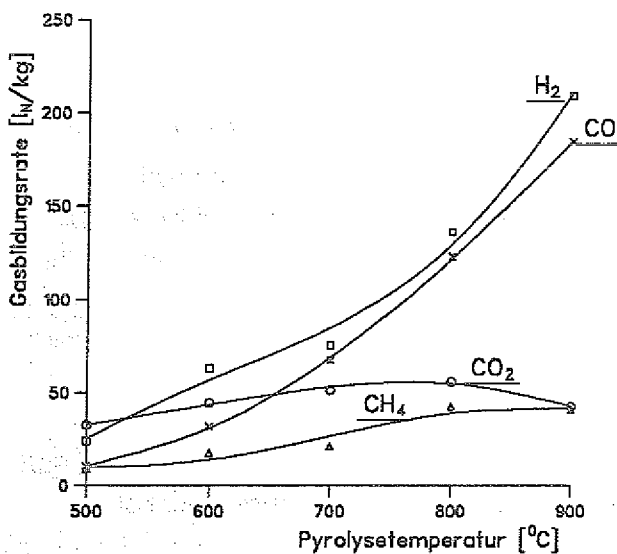


Abb. 7.6: Gasbildungsraten bei Schlammzugabe in den heißen Reaktor

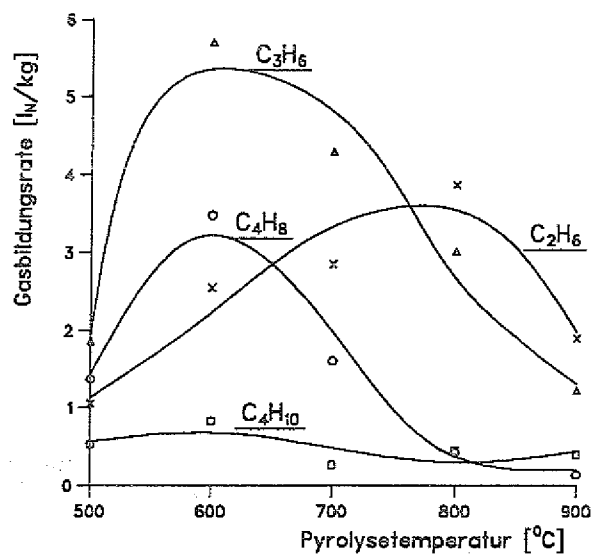


Abb. 7.7: Gasbildungsraten der gemessenen C₂- bis C₄-Komponenten

Bildungsraten der Hauptgasbestandteile gegenüber den Versuchen mit Schlammzugabe in den kalten Reaktor. Sie steigen für Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit zunehmender Pyrolysetemperatur bis auf Werte um 200 l_N/kg.

Die gemessenen gasförmigen Alkane und Alkene wurden in einer ähnlichen Größenordnung gebildet wie bei der Schlammzugabe in den kalten Reaktor, wiesen jedoch im Unterschied hierzu in ihrer Bildungsrate eine ausgeprägtere Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur auf.

In den Abbildungen 7.8 und 7.9 sind die Gasbildungsraten für die Pyrolyse von Schlamm und Kondensat bei Zugabe in den heißen Reaktor dargestellt. Während die Bildung von Wasserstoff ein ähnliches Verhalten zeigt wie bei der Pyrolyse von Schlamm ohne Kondensat, fällt hier der völlig andere Verlauf der Bildung von CO auf. Die CO-Bildung verläuft nahezu unabhängig von der Temperatur und liegt bei 10 bis 20 l_N/kg. Die Gasbildungsraten für diese Versuchseinstellung sind vergleichbar den Werten, die in /46/ für die Verschwelung von Rheinischer Braunkohle zwischen 200 und 1000 °C angegeben werden. Sie erreichen für 1000 °C Verschwelungstemperatur einen kumulierten Wert von 300 l_N/kg. Dabei liegt die Summe der höheren Kohlenwasserstoffe, angegeben als C_nH_m, in der Größenordnung von 10 l_N/kg. Für die Hochtemperaturverkokung von trockener Steinkohle werden bei Schmidt und Romey /68/ Gasbildungsraten von 350 bis 450 l/kg angegeben.

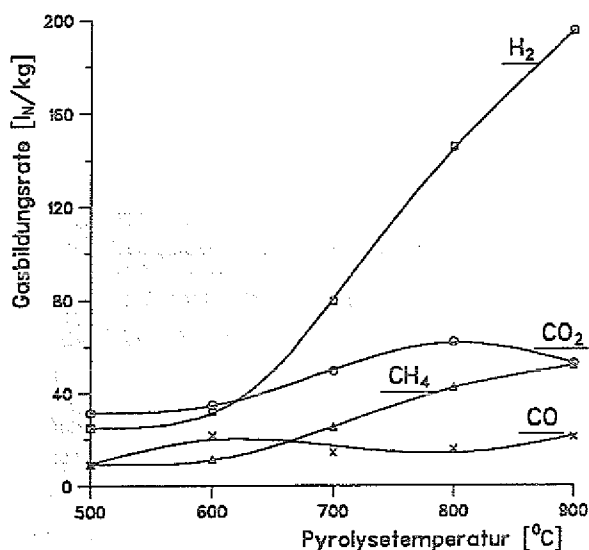


Abb. 7.8: Gasbildungsrate bei Pyrolyse von Schlamm und Kondensat

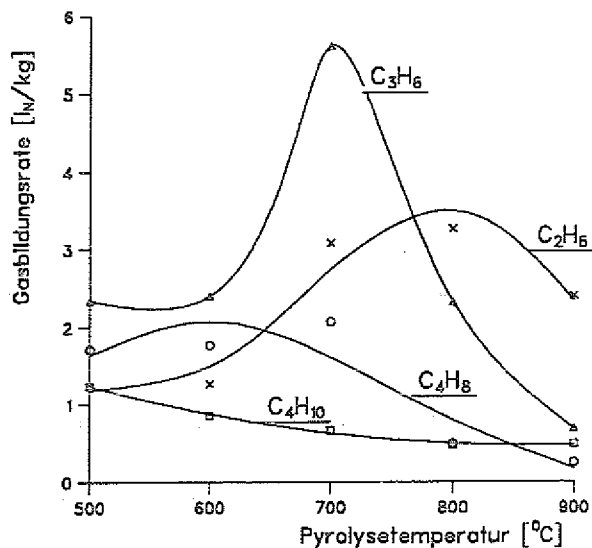


Abb. 7.9: Gasbildungsrate der gemessenen C₂- bis C₄-Komponenten

Abbildungen 7.10 und 7.11 schließlich stellen die Gasbildungsrate für die Pyrolyseversuche mit maschinell entwässertem Schlamm dar, der in den heißen Reaktor zugegeben wurde. Die Bildungsrate, bezogen auf den naß eingewogenen Schlamm, erreichten eine Größenordnung, die der bei der Schlammzugabe in den kalten Reaktor vergleichbar

ist, d.h. Werte von max. 80 l_N/kg. Auffällig ist auch hier die niedrige Bildungsrate des Kohlenstoffmonoxids, was offensichtlich wiederum auf die homogene Wassergasreaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) infolge der Gegenwart des Wassers zurückzuführen ist. Die Bildung der Alkane und Alkene ging nochmals auf die Hälfte der Werte zurück, die bei den übrigen verfahrenstechnischen Einstellungen auftraten.

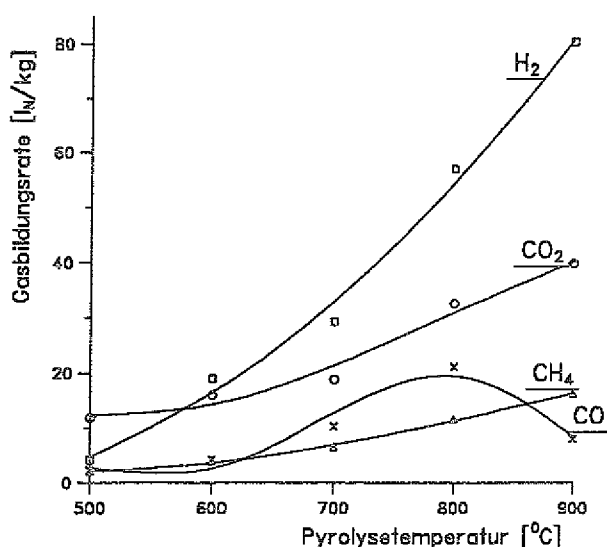


Abb. 7.10: Gasbildungsrate bei Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm

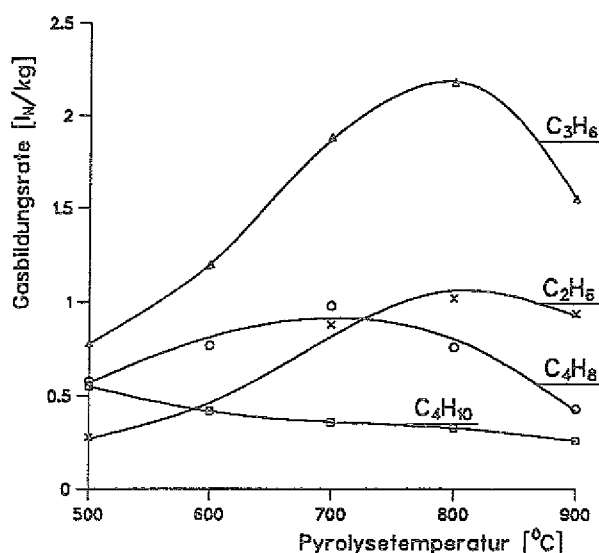


Abb. 7.11: Gasbildungsrate der gemessenen C₂- bis C₄-Komponenten

Vergleich der unterschiedlichen Pyrolysebedingungen

Ein überraschendes Ergebnis sollen die folgenden Darstellungen 7.12 bis 7.15 verdeutlichen. Hier sind die Bildungsrate für die Hauptgasbestandteile für alle verfahrenstechnischen Einstellungen in jeweils einem Bild einander gegenübergestellt. Die CO₂-Bildung, dargestellt in Abbildung 7.12, zeigt einen unerwartet ähnlichen Verlauf für nahezu alle verschiedenen verfahrenstechnischen Bedingungen, lediglich für die Versuche mit maschinell entwässertem Schlamm liegen die Werte etwas niedriger. Die Methanbildung in Abbildung 7.13 war oberhalb von 700 °C stärker von der Art der Schlammzugabe abhängig als von der Gegenwart von Kondensat.

Von der Lage der Kurven für die verschiedenen Pyrolysebedingungen her zeigte die Wasserstoffbildung ein ähnliches Verhalten wie die Methanbildung. Sie ist in Abbildung 7.14 dargestellt. Die relativ höchsten Gasbildungsrate waren für die Pyrolyse-Versuche mit getrocknetem Schlamm zu verzeichnen, während der erhöhte Wassergehalt im Reaktor durch Kondensatzugabe zum Schlamm oder nur maschinelle Entwässerung des Schlammes zu deutlich niedrigeren Gasausbeuten führten. Die CO-Bildung (Abb. 7.15) reagierte ähnlich empfindlich auf die Zumischung von Kondensat. Hier zeigte sich nur für die Versuche der reinen Schlammzugabe in den heißen Reaktor eine stetig steigende Gasbildung mit zunehmender Pyrolysetemperatur, während diese

Werte durch das Zumischen von Kondensat auf die Werte aus den Versuchen mit maschinell entwässertem Schlamm zurückgingen.

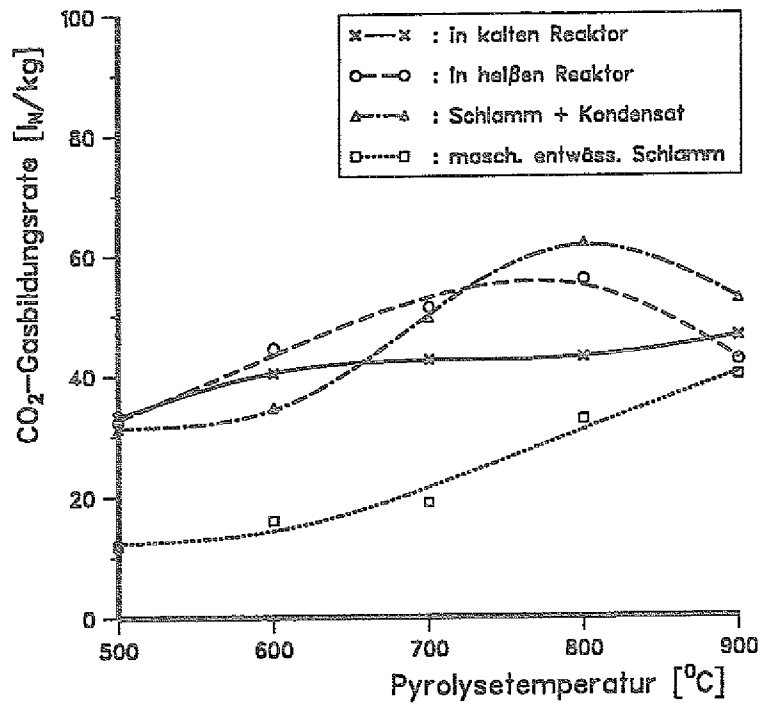


Abb. 7.12: CO₂-Bildungsraten bei verschiedenen Pyrolyse-Bedingungen

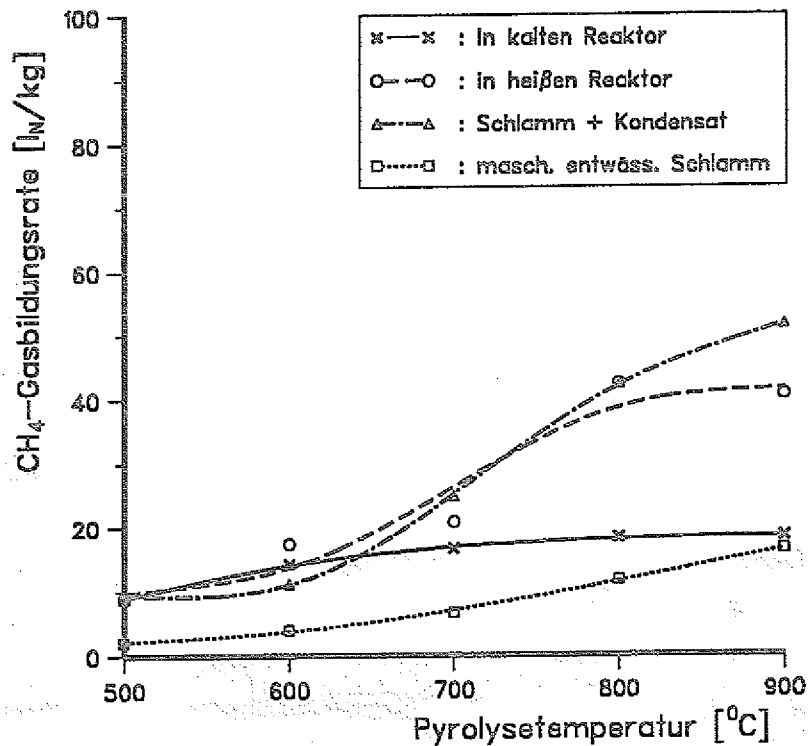


Abb. 7.13: CH₄-Bildungsraten bei verschiedenen Pyrolyse-Bedingungen

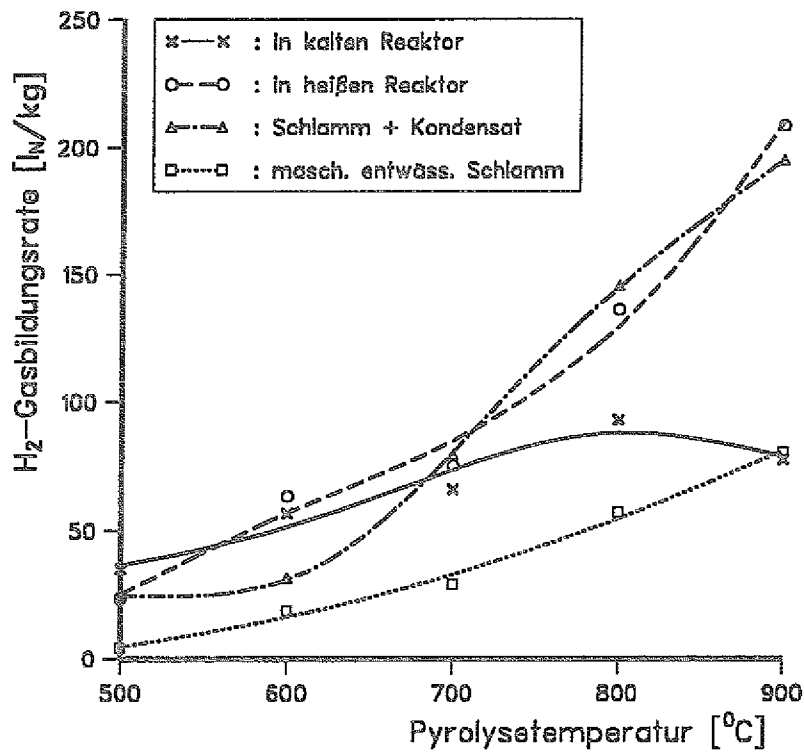


Abb. 7.14: H₂-Bildungsraten bei verschiedenen Pyrolyse-Bedingungen

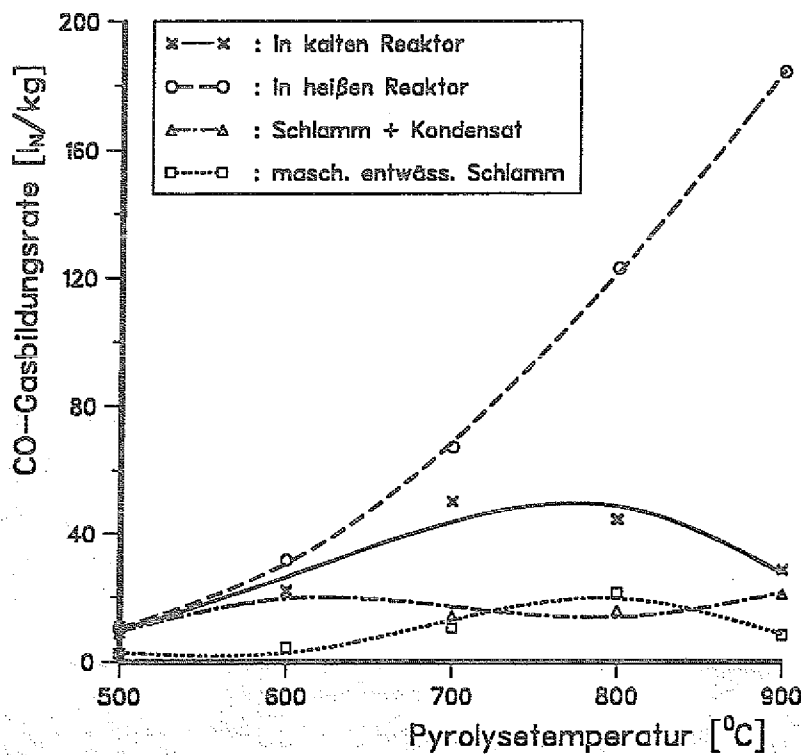


Abb. 7.15: CO-Bildungsraten bei verschiedenen Pyrolyse-Bedingungen

8 Pyrolysekoks

8.1 Koksausbeuten

Wesentliches Ziel der Pyrolyseversuche war die Erzeugung eines Pyrolysekokes aus Klärschlamm, um dessen Eigenschaften und Möglichkeiten zu seiner Verwendung zu untersuchen. Hierfür stellte sich zunächst die Frage nach der Ausbeute an Koks bei der Pyrolyse von Klärschlamm. Sie wird in Kapitel 6 im Vergleich zu den anderen Pyrolyseprodukten erläutert. In der Abbildung 8.1 sind die Koksausbeuten gesondert für die verschiedenen Pyrolysebedingungen einander gegenübergestellt. Die prozentualen Angaben sind auf die jeweilige Gesamteinwaage, d.h. beispielsweise getrockneten Klärschlamm incl. zugemischten Kondensats bezogen.

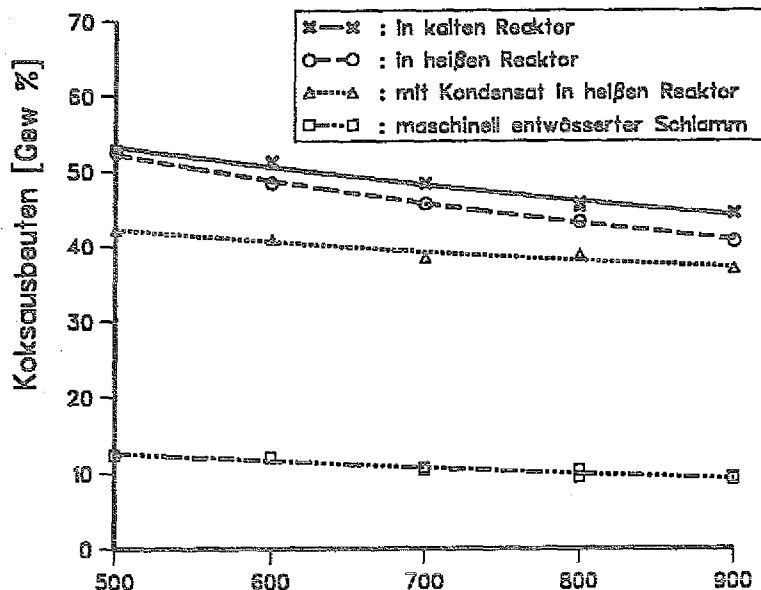


Abb. 8.1: Koksausbeuten als Funktion der Pyrolyse-Endtemperatur und der Art der Materialzugabe

Für die Versuche mit luftgetrocknetem Klärschlamm, bei denen nur die Materialzugabe in den kalten oder in den heißen Reaktor variiert wurde, zeigte sich eine Koksausbeute von etwa der Hälfte der eingewogenen Schlamm-Menge. Dabei fällt zunächst auf, daß die Koksausbeuten mit zunehmender Pyrolysetemperatur auseinanderlaufen. Wie in Kapitel 8.2 der Kohlenstoffgehalt der Kokse belegt, ist die abnehmende Koksausbeute bei Schlammzugabe in den heißen Reaktor durch einen hierbei weitergehenden Abbau des Kohlenstoffs aus dem Klärschlamm begründet, so daß weniger Kohlenstoff für den Aufbau des Kokses verbleibt. Dies könnte darin begründet sein, daß durch die von Beginn der Zugabe des Pyrolysematerials in den Reaktor an vorhandene Pyrolyse-Endtemperatur das thermisch bedingte Aufbrechen der organischen Verbindungen stärker ist als bei

der vergleichsweise schonenden Aufheizung des Materials nach der Zugabe in den kalten Reaktor. Dadurch werden mit zunehmender Temperatur mehr kurzketige gasförmige Pyrolyseprodukte gebildet, wie der Vergleich der Gasausbeuten in den Massenbilanzen der Abbildungen 6.2 und 6.4 verdeutlicht.

Die Pyrolyse von Schlamm und Kondensat führte erwartungsgemäß zu niedrigeren Koksbeuten, allein schon aufgrund des wäßrigen Anteils am zugegebenen Kondensat. Bezieht man jedoch die gebildete Koks menge auf die Schlamm einwaage ohne Kondensat und vergleicht sie mit der Koksbeute, die aus den Versuchen ohne Kondensatzugabe zu erwarten war, so stellen sich die Koksbeuten wie in Tabelle 8.1 dar.

Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen wurden durch die Zugabe von Kondensat zum Klärschlamm höhere Koksbeuten durch einen größeren Anteil von Restkohlenstoff im Koks erreicht. Dies belegen auch die Kohlenstoffgehalte der Kokse. Dabei bleibt offen, ob der Kohlenstoffgehalt des Schlamms weniger stark abgebaut wurde oder Kohlenstoff aus dem öligen Anteil des Kondensats auf den in Bildung befindlichen Koks überging. Oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 700 °C war praktisch kein Einfluß der Kondensatzugabe auf die Koksbeute mehr feststellbar.

Pyrolysetemperatur	°C	500	600	700	800	900
Koksbeute mit Kondensatzugabe	Gew %	54,0	50,9	45,92	43,73	40,5
Koksbeute ohne Kondensatzugabe	Gew %	52,5	48,4	45,70	43,20	40,6
Differenz	Gew %	1,5	2,5	0,22	0,53	-0,1

Tab. 8.1: Vergleich der Koksbeuten aus den Versuchen mit und ohne Kondensatzugabe, jeweils bezogen auf die reine Schlamm einwaage

8.2 Eigenschaften des Kokses

8.2.1 Physikalische Eigenschaften

8.2.1.1 Körnung

Der luftgetrocknete Klärschlamm war vor der Pyrolyse auf eine Körnung < 10 mm gebracht worden. Nach der Pyrolyse wies der Koks eine Körnung von < 5 mm auf. Diese war im wesentlichen unabhängig von der Art der Schlammszugabe oder der Zugabe von Kondensat. Für die Untersuchungen zur Verwendung des Kokses in der Gasadsorption wurde eine Fraktion von 1 bis 2 mm abgesiebt, und für eine andere Anwendung in einer Modellkläranlage wurde der Koks durch das Mahlen in einer Scheibenschwingmühle für wenige Sekunden weiter zerkleinert.

Die folgenden Abbildungen 8.2 und 8.3 zeigen beispielhaft einige ausgewählte Siebdurchgangs-Summenkurven des unzerkleinerten sowie des zerkleinerten Kokes. Das d_{50} -Korn für den unzerkleinerten Koks lag bei 1mm, während es für den zerkleinerten Koks zu ca. 50 μm bestimmt wurde.

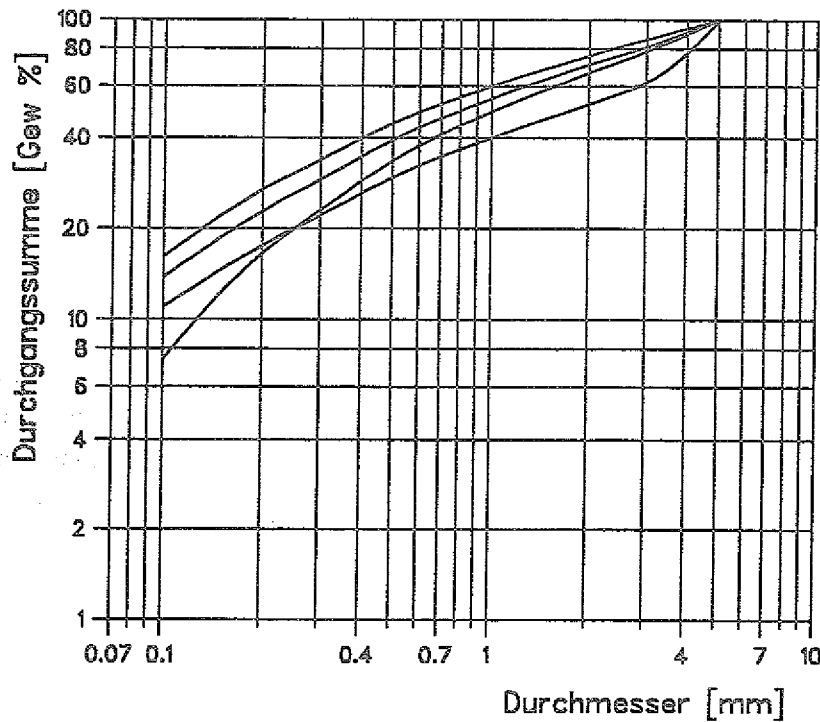


Abb. 8.2: Durchgangs-Summenkurve des ungemahlten Pyrolysekokes

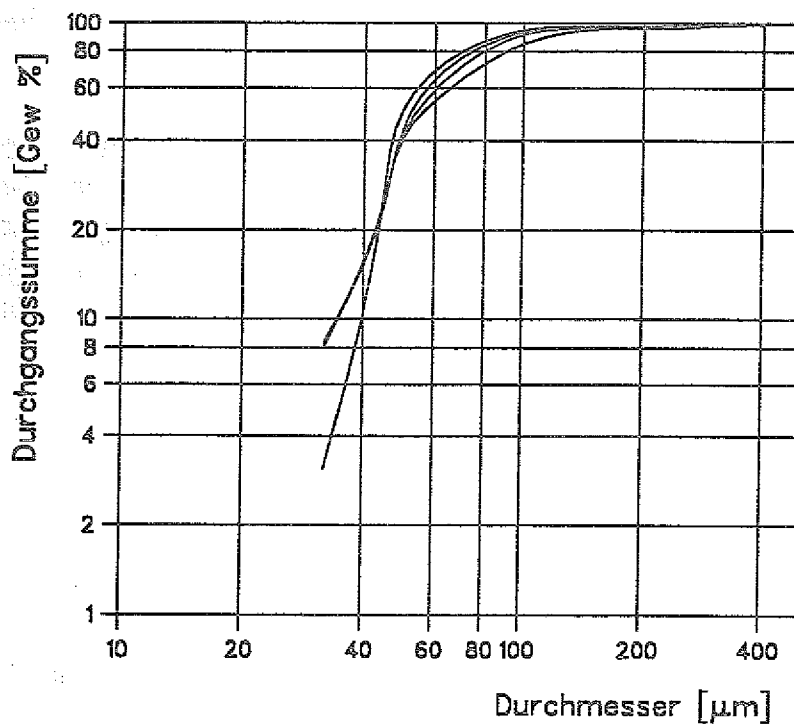


Abb. 8.3: Durchgangs-Summenkurve des gemahlten Pyrolysekokes

Im Vergleich hierzu zeigt die folgende Tabelle die Körnungsbereiche verschiedener Braunkohlenkoksprodukte:

Produkt	Körnungsbereich in mm
Koksstaub	$\leq 0,4$
Feinstkoks	$\leq 1,5$
Feinkoks	1,25 - 5,0

Tab. 8.2: Körnungsbereiche verschiedener Braunkohlenkoksprodukte /69/

8.2.1.2 Dichte

Die Feststoffdichte, mitunter auch wahre Dichte genannt, wurde mittels Xylol im Pyknometer bestimmt und für den Pyrolysekoks zu 2,22 bis 2,54 g/cm³ gemessen. Untersucht wurden Kokse, die durch Schlammzugabe in den kalten Reaktor gewonnen wurden. Vergleichswerte nach Ruhrkohlen-Handbuch /70/ weisen für Ruhr-Koks nach der Pyknometermethode von Thörner eine Feststoffdichte von 1,84 bis 1,99 g/cm³ aus. Die Ursache für die höheren Werte der Pyrolysekokse dürften in ihrem relativ hohen Aschegehalt von 70 bis 90 Gew % liegen. Im Vergleich dazu weist der Ruhr-Koks einen Aschegehalt von 8 bis 10 Gew % auf. Dieser Koks wird durch Hochtemperaturverkokung von Kokskohle hergestellt.

Der Bereich der Meßwerte für die Schüttdichte lag zwischen 0,5 und 0,7 g/cm³. Das Ruhrkohlen-Handbuch /70/ gibt für Ruhr-Koks eine Bandbreite von 0,4 bis 0,76 g/cm³ an. Dabei werden speziell für den Koksgrus Werte von 0,58 bis 0,76 g/cm³ angegeben. Die Schüttdichte von Braunkohlen-Koksstaub wird mit 0,55 g/cm³ angegeben.

Abbildung 8.4 zeigt die Schüttdichte in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur für verschiedene Pyrolyse-Randbedingungen. Die höchsten Werte wurden hier für die Kokse aus der Schlammzugabe in den kalten Reaktor ermittelt, obwohl sie die geringeren Aschegehalte aufwiesen (vgl. hierzu Kap. 8.2.2.2). Die niedrigsten Schüttdichten wurden für die Kokse aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor gefunden.

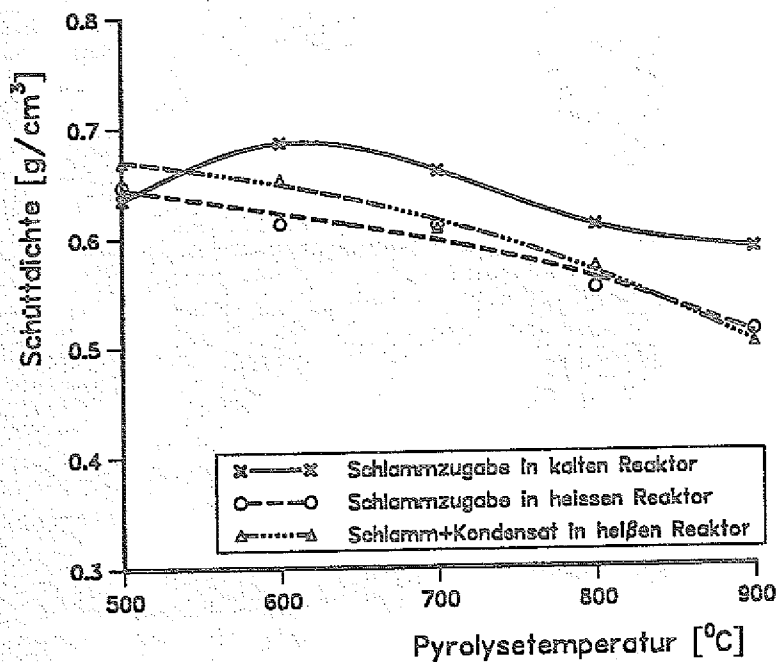


Abb. 8.4: Schüttdichte der Pyrolysekokse als Funktion der Pyrolysetemperatur

8.2.1.3 REM-Aufnahmen

Zur weitergehenden Charakterisierung wurden die Pyrolysekokse mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Hierzu wurden Koks aus der Schlammzugabe in den kalten und in den heißen Reaktor ausgewählt. Für Pyrolysetemperaturen von 500, 700 und 900 °C wurden bei 200- und 1500facher Vergrößerung die folgenden Aufnahmen (Abbildung 8.5 bis 8.10) erstellt. Es sind nur die Aufnahmen der Koks aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor dargestellt. Sie lassen für alle Vergrößerungen keinen signifikanten Unterschied für die verschiedenen Pyrolysetemperaturen erkennen. Für die Aufnahmen der Koksproben, die aus der Schlammzugabe in den kalten Reaktor entstanden waren, zeigte sich ein vergleichbares Bild.

Abb. 8.5:

REM-Aufnahme von
Pyrolysekoks aus der
Pyrolyse bei 500 °C,

200fache Vergrößerung

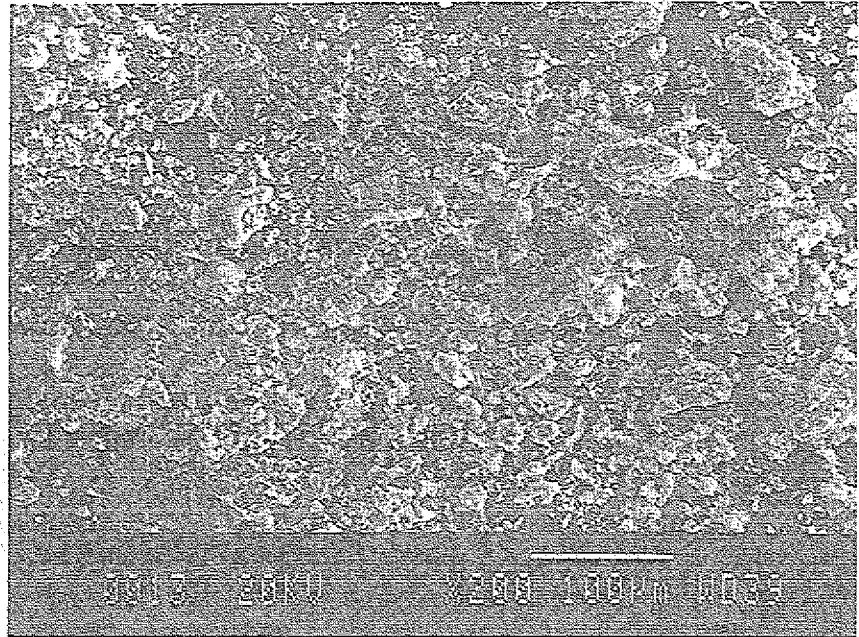


Abb. 8.6:

REM-Aufnahme von
Pyrolysekoks aus der
Pyrolyse bei 700 °C,

200fache Vergrößerung

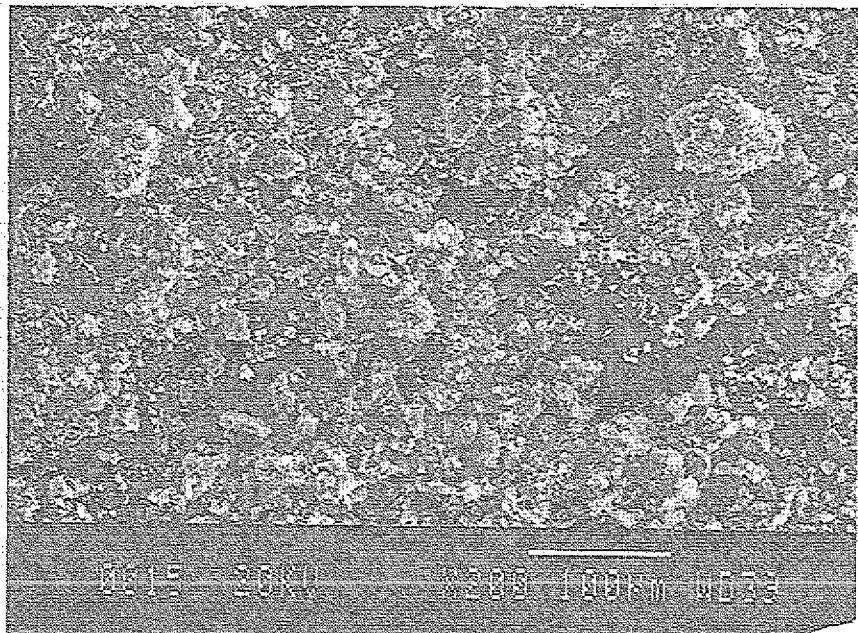


Abb. 8.7:

REM-Aufnahme von
Pyrolysekoks aus der
Pyrolyse bei 900 °C,

200fache Vergrößerung

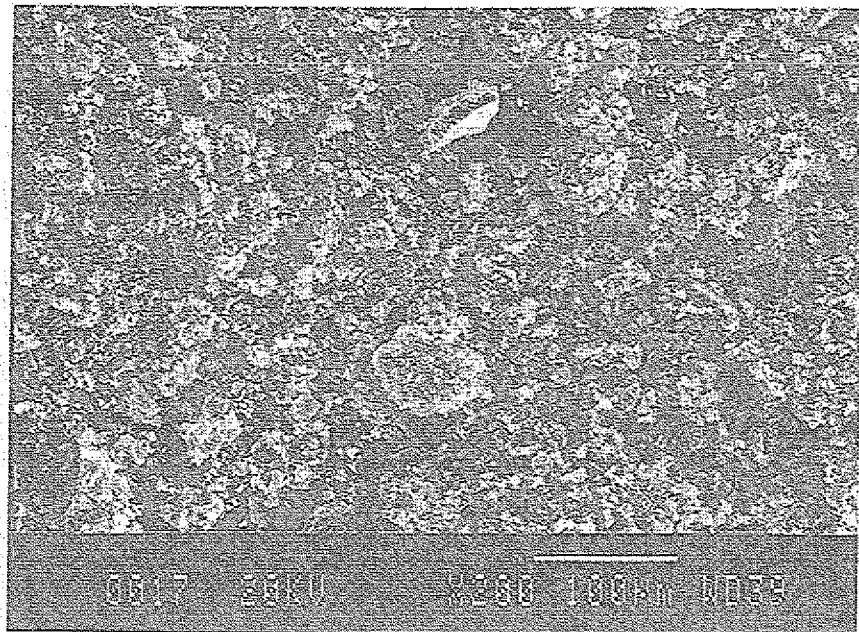


Abb. 8.8:

REM-Aufnahme von
Pyrolysekoks aus der
Pyrolyse bei 500 °C,

1500fache Vergrößerung

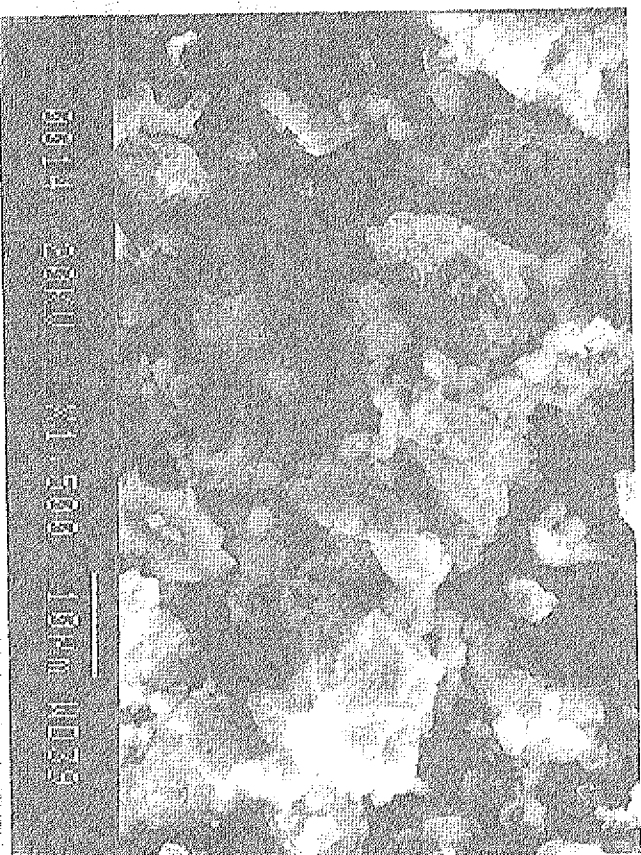


Abb. 8.9:

REM-Aufnahme von
Pyrolysekoks aus der
Pyrolyse bei 700 °C,

1500fache Vergrößerung



Abb. 8.10:

REM-Aufnahme von
Pyrolysekoks aus der
Pyrolyse bei 900 °C,

1500fache Vergrößerung



8.2.1.4 Heizwert

Eine wesentliche Kenngröße zur Charakterisierung eines Kokes, insbesondere wenn er als Brennstoff betrachtet wird, ist sein Heizwert, H_u . Dieser kann von Bedeutung sein, wenn der Koks beispielsweise als Adsorbens zur Gasreinigung eingesetzt und nach seiner Beladung nicht wieder regeneriert, sondern verbrannt wird.

Abbildung 8.11 zeigt den unteren Heizwert für verschiedene Pyrolysebedingungen. Er lag für die Koke aus der Pyrolyse von getrocknetem Klärschlamm zwischen 5000 und 8000 kJ/kg. Während für den Koks aus der Schlammzugabe in den kalten Reaktor leicht ansteigende Werte mit zunehmender Temperatur gemessen wurden, verzeichneten die Koke aller anderen verfahrenstechnischen Einstellungen abnehmende Heizwerte mit zunehmender Pyrolysetemperatur. Zum Vergleich liegt der untere Heizwert von Rheinischer Braunkohle im Rohzustand bei 8000 kJ/kg [71] und der von Braunkohlen-Koksstaub bei 29800 kJ/kg.

Für die Koke aus der Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm wurde sogar die Grenze einer selbstgängigen Verbrennung von ca. 5020 kJ/kg [72] unterschritten. Offensichtlich wird durch die Gegenwart des Wasserdampfes bei der Pyrolyse, insbesondere oberhalb von 800 °C, das in Bildung begriffene Koksgerüst durch die gleichzeitig stattfindende heterogene Wassergasreaktion zusätzlich zum pyrolytischen Abbau dezimiert; d.h., es laufen Entgasungs- und zunehmend Vergasungsreaktionen gleichzeitig ab.

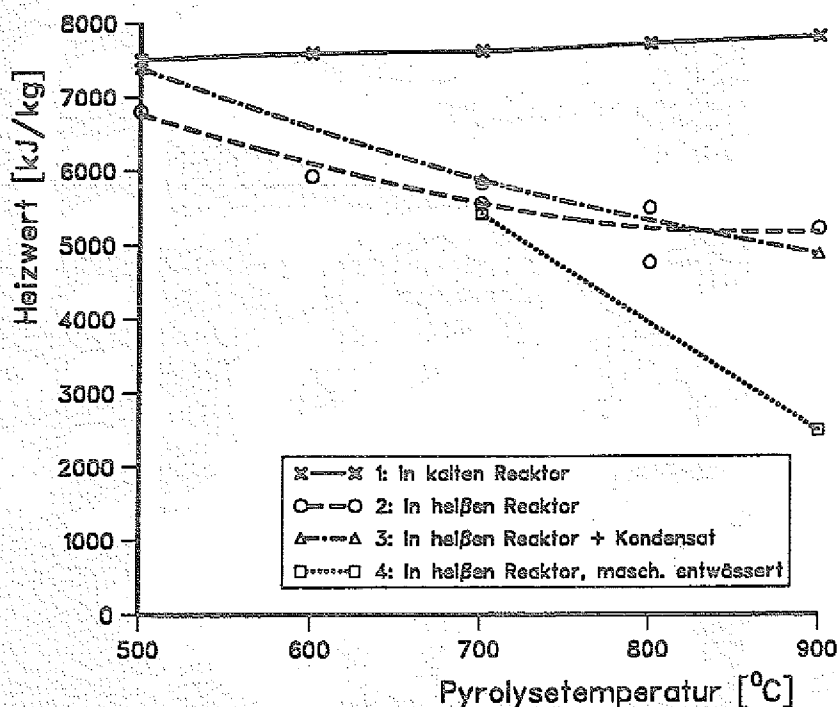


Abb. 8.11: Unterer Heizwert der Pyrolysekoke

Rechnerische Bestimmung des Heizwertes aus den Einzelbestandteilen

Aus der Brennstoffanalytik sind verschiedene Versuche bekannt, den Heizwert eines Brennstoffs über die Elementarzusammensetzung seiner organischen Substanz zu beschreiben. Ein häufig zitierter Ansatz ist der nach Boie /73/. Demnach ist:

$$H_u = 34,8 C + 93,9 H + 10,5 S + 6,3 N - 10,8 O - 2,5 W \quad [\text{MJ/kg}]$$

(Die Gehalte an C = Kohlenstoff, H = Wasserstoff, S = Schwefel, N = Stickstoff, O = Sauerstoff und W = Wasser sind in Massenanteilen [kg/kg] zu berücksichtigen)

Mit Hilfe dieses Formelansatzes kann der Heizwert sehr vieler Brennstoffe mit guter Genauigkeit beschrieben werden. In der folgenden Abbildung 8.12 sind die hiermit errechneten Heizwerte den gemäß DIN im Kalorimeter gemessenen Werten gegenübergestellt.

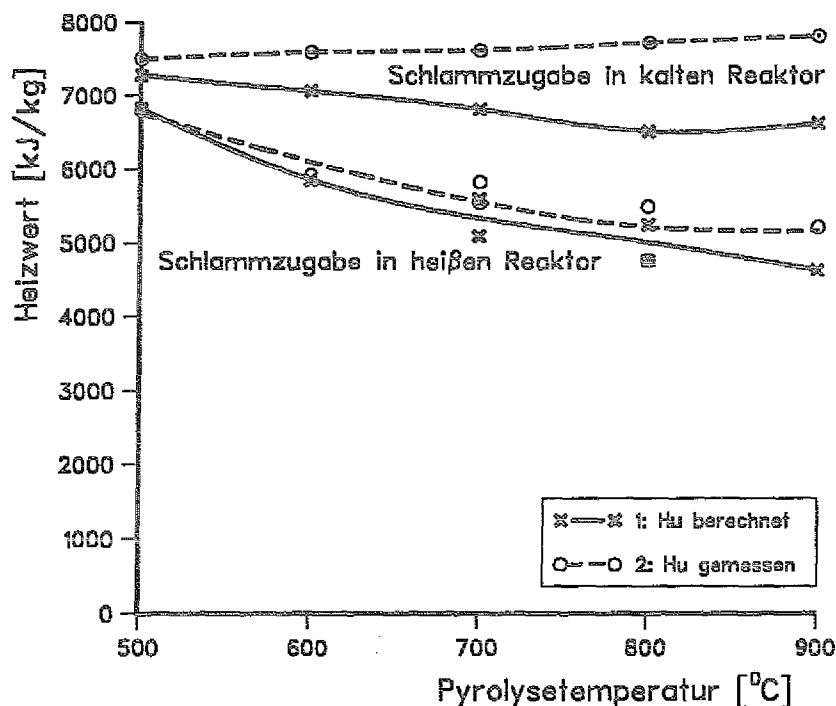


Abb. 8.12: Unterer Heizwert der Pyrolysekokse im Vergleich zu nach Boie berechneten Werten

Die Übereinstimmung für die Kokse aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor ist überraschend gut, wenn man bedenkt, daß diese Formel bereits vor 40 Jahren für feste und flüssige fossile Brennstoffe entwickelt wurde, die alle einen Kohlenstoffgehalt von mindestens dem Doppelten des Pyrolysekokses aufwiesen. Mit der Berechnung wird hier im schlechtesten Fall, bei 900 °C, der analytisch ermittelte Heizwert zu 89 % wiedergegeben, und im besten Fall, bei 500 °C Pyrolysetemperatur, wird dieser sogar zu 100 % erreicht. Bei der Schlammzugabe in den kalten Reaktor kann der gemessene Heizwert durch den Berechnungs-Ansatz zu 85 bis 97 % dargestellt werden. Auch hier nimmt die

Abweichung mit zunehmender Temperatur zu. Vergleichbar gute Übereinstimmungen wurden für Stichprobenmessungen an Koksen aus den Versuchen unter anderen Pyrolysebedingungen gefunden.

8.2.2 Chemische Eigenschaften

8.2.2.1 pH-Wert

Kokse enthalten anorganische Bestandteile und chemische aktive Oberflächengruppen, die den pH-Wert von Flüssigkeiten verändern können, welche mit ihnen in Berührung kommen. Daher wurde zur Beschreibung der chemischen Eigenschaften der Kokse zunächst ihr pH-Wert bestimmt. Er ist insbesondere auch von Bedeutung bei der Beurteilung des Elutionsverhaltens der Kokse und ihrer Eigenschaften für eine weitere Verwendung oder ggfs. Ablagerung.

Abb. 8.13 zeigt den pH-Wert der Kokse in Abhängigkeit von Pyrolyse-Temperatur und Art der Schlammzugabe in den Reaktor.

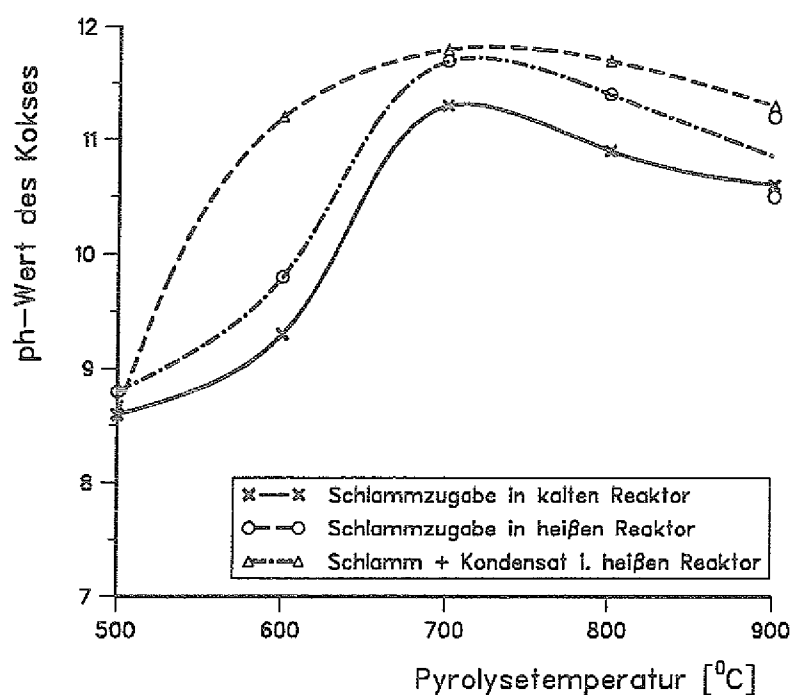


Abb. 8.13: pH-Wert der Pyrolysekoke als Funktion der Pyrolysetemperatur.

Die Werte lagen für die gemessenen Proben im basischen Bereich etwa zwischen 8,5 und 11,5. Auffällig war der starke Anstieg oberhalb von 600 °C mit einem Maximum bei 700 °C und einem leichten Abfall hin zu höheren Temperaturen. Mögliche Ursache für den pH-Wert-Anstieg könnte das "Brennen" des im Klärschlamm vorhandenen Kalkes

bei höheren Temperaturen und das Entstehen von Calciumoxid sein, gemäß der Reaktion



Das so entstandene Calciumoxid wird bei der pH-Wert-Ermittlung mit Wasser "abgelöscht" ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 65,19 \text{ kJ}$), und das entstandene Calciumhydroxid wäre verantwortlich für die basischen pH-Werte. Auch der pH-Wert von Aktivkohlen liegt bei 8 bis 10.

8.2.2.2 Hauptbestandteile

Die Hauptbestandteile des Pyrolysekokes, ermittelt aus der Brennstoff-Immediatanalyse, sind Asche, Kohlenstoff und Sauerstoff in unterschiedlichen Anteilen je nach Pyrolysetemperatur. Wasserstoff war im Koks so gut wie nicht mehr zu finden. Stickstoff wurde in ähnlichem Maße reduziert wie Sauerstoff, während der Schwefel-Gehalt des Klärschlamm im Mittel zu 70 bis 80 % im Koks wiedergefunden wurde. Die Summe dieser Hauptbestandteile ergab Werte von ca. 110 %.

Asche

Der Aschegehalt der Pyrolysekokse lag sehr hoch mit Werten zwischen 75 und 95 %. Zum Vergleich hat Braunkohlenkoksstaub einen Aschegehalt von 9 Gew %. In der folgenden Abbildung 8.14 ist der Aschegehalt der Pyrolysekokse für die unterschiedlichen Schlammzugabe-Arten in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur dargestellt.

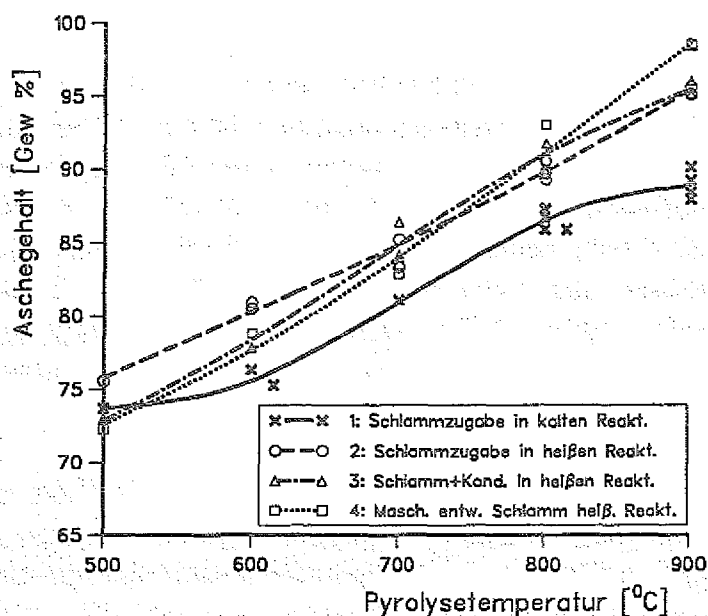


Abb. 8.14: Aschegehalte der Pyrolysekokse

Es wird deutlich, daß der etwas schonendere pyrolytische Abbau der organischen Substanz bei der Materialzugabe in den kalten Reaktor zu geringeren Aschegehalten zugunsten eines höheren Kohlenstoffgehaltes der Kokse führte, was im folgenden noch erläutert wird.

Den Bereich der Analysenwerte der anorganischen Hauptbestandteile der Pyrolysekokse gibt Tabelle 8.3 wieder. Mit ihnen sind die Aschebestandteile der Kokse beschrieben. Es wurden erwartungsgemäß die Aschebildner des Schlammes wiedergefunden, deren Gehalt im Koks sich etwa verdoppelt hatte. Dies deutet darauf hin, daß diese Elemente während der Pyrolyse praktisch vollständig im Koks verbleiben. Eine Überprüfung anhand der Alkali- und Erdalkali-Elemente, unter Berücksichtigung der Koksausbeute aus den Versuchen, konnte dies bestätigen.

Element	min	max
Si	15,20	21,60
Al	7,80	11,00
Fe	8,20	11,40
Ca	8,30	11,40
P	4,10	6,20
Ti	0,30	0,50
K	0,90	1,20
Mg	0,70	1,20
Na	1,30	2,30
Cl	0,03	0,07

Tab. 8.3: Anorganische Hauptbestandteile des Pyrolysekokes in Gew %

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, Wiederfindungsraten zu definieren. Doch hierzu stellte sich zunächst die Frage, nach welchem Analyseverfahren die Werte für den Klärschlamm ermittelt werden sollten, um darauf die Meßwerte der Pyrolysekoks-Proben zur Definition einer Wiederfindungsrate zu beziehen. Schon der Vergleich verschiedener Analyseverfahren in Kapitel 3.2.2 hatte neben einer recht guten Übereinstimmung für die meisten Elemente eine größere Streubreite für eine kleine Zahl von Elementen aufgezeigt. Zur möglichen Klärung dieser Fragen wurden weitere Meßreihen durchgeführt. Tabelle 8.4 zeigt eine Gegenüberstellung der Werte der verschiedenen Meßreihen für die anorganischen Hauptbestandteile des Klärschlammes.

Während die Ergebnisse der ICP-Analyse eine geringe Streubreite aufwiesen, zeigten sich im Bereich der Alkali- und Erdalkali-Elemente, insbesondere im Vergleich zu der Meßreihe aus der RFA-Analyse, größere Abweichungen. Hinzu kam, daß die Untersuchungen der Pyrolysekokse mittels ICP durchgeführt wurden, was nahelegte, daß auch die mit dieser Analyseverfahren ermittelten Ergebnisse der Klärschlamm-Inhaltsstoffe als Bezugswerte für die Definition von Wiederfindungsraten herangezogen wurden.

	Element	Na	K	Mg	Ca	Fe	P	Mn	S
Meßreihe	Methode								
1	ICP	0,710	1,272	0,332	3,614	4,512	2,100	0,0243	0,548
3	ICP	0,638	1,240	0,300	3,378	4,163	1,908	0,0236	0,678
5	ICP	0,819	1,244	0,351	3,870	4,579	2,166	0,0270	0,559
6	ICP	0,848	1,288	0,356	3,804	4,366	2,065	0,0242	0,530
7	ICP	0,617	1,203	0,337	3,690		2,087	0,0228	
8	ICP	0,647	1,280	0,337	3,690		2,107	0,0225	
9	RFA*		0,444*	0,413*	3,968*	4,348*	2,226*	0,0225*	0,591*
Mittelwerte für WFR		0,713	1,255	0,335	3,674	4,405	2,072	0,0241	0,579
Standardabweichung		0,0904	0,0289	0,0180	0,1566	0,1598	0,0797	0,0015	0,0580

* Werte nicht für Mittelwertbildung berücksichtigt

Tab. 8.4: Vergleich verschiedener Klärschlammanalysen zur Ermittlung des Bezugswertes für die Element-Wiederfindungsraten (WFR) einiger Hauptelemente (Werte in Gew %)

Aus diesen Gründen wurden aus den Werten der ICP-Meßreihen Mittelwerte der Klärschlamminhaltsstoffe gebildet, die als Bezugswerte dienen zur Ermittlung von Wiederfindungsraten (WFR) für die einzelnen Elemente. Auf diesem Wege wurden Wiederfindungsraten als Funktion der Pyrolysetemperatur und der Art der Schlammzugabe in den Reaktor berechnet. Die folgenden Tabellen zeigen beispielhaft die Wiederfindungsraten einiger anorganischer Hauptelemente der Pyrolysekokse für die Schlammzugabe in den kalten bzw. heißen Reaktor.

Temp. [°C]	Na	K	Mg	Ca	Fe	P	Mn	S
900	127	118	105	100	95	100	89	76
800	117	125	106	101	95	101	90	74
700	110	129	102	95	90	95	88	74
600	110	120	101	96	92	97	90	76
500	116	113	106	102	97	101	93	81
Standardabweichung								
Min	1	0	2	0	1	1	1	2
Max	5	2	6	6	5	6	4	6

Tab. 8.5: Wiederfindungsraten einiger Hauptelemente der Kokse bei Schlammzugabe in kalten Reaktor (in %, bezogen auf den Gehalt im Schlamm)

Temp. [°C]	Na	K	Mg	Ca	Fe	P	Mn	S
900	123	83	91	97	95	98	84	72
800	117	116	106	99	96	99	89	70
700	113	130	106	98	92	99	95	70
600	113	123	103	97	93	99	92	71
500	96	100	95	90	97	93	100	71
Standardabweichung								
Min	1	0	0	0	0	0	2	1
Max	13	10	7	7	6	5	8	5

Tab. 8.6: Wiederfindungsraten einiger Hauptelemente der Kokse bei Schlammzugabe in heißen Reaktor (in %, bezogen auf den Gehalt im Schlamm)

Es ist zu erkennen, daß bis auf den Schwefel alle untersuchten, anorganischen Elemente bei der Pyrolyse im Koks verbleiben. Der Schwefel fand sich nur zu 70 bis 80 % im Koks wieder. Für die anderen Arten der Schlammzugabe in den heißen Pyrolysereaktor stellte sich das Bild grundsätzlich ähnlich dar. Lediglich die Schwefel-Wiederfindung ging für die Pyrolyse von Schlamm und Kondensat auf 60 bis 80 % zurück und für die Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm sogar auf 20 bis 40 %.

Kohlenstoff

Die Bezeichnung "Koks" für den festen Pyrolyserückstand geht auf seine schwarze Färbung und seinen Gehalt an Kohlenstoff zurück. Der Gehalt an Kohlenstoff ist neben dem Aschegehalt der Hauptbestandteil des Pyrolysekokes und zugleich auch Anlaß für die Vermutung, daß auch dieser Koks in ähnlichen Gebieten Anwendung finden könnte wie andere Kokse. So liegt beispielsweise der Kohlenstoffgehalt von Braunkohlen-Koksstaub bei 87 Gew %.

Bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes muß unterschieden werden zwischen dem Gesamtkohlenstoff und dem organischen Kohlenstoff. Die Differenz ist in anorganisch gebundenem Kohlenstoff, wie z.B. Carbonat-Kohlenstoff, begründet. Der Gesamtkohlenstoff lag für die erzeugten Pyrolysekoke je nach Pyrolysebedingungen zwischen 6 und 22 Gew % und ist in Abbildung 8.15 als Funktion der Pyrolysetemperatur dargestellt.

Besonders auffällig ist der drastische Abbau des Kohlenstoffs bei der Pyrolyse von maschinell entwässertem Schlamm ab einer Temperatur von 700 °C. Offensichtlich gewinnt

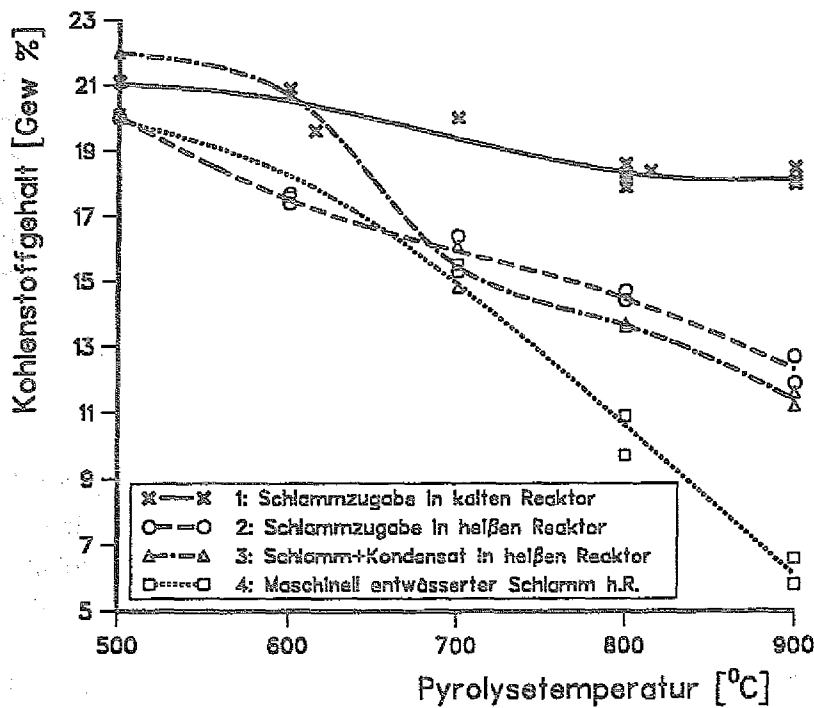


Abb. 8.15: Gesamt-Kohlenstoffgehalt der Pyrolysekokse

von dieser Temperatur an der Wassergehalt des Klärschlammes für die heterogene Wassergasreaktion /48/ ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2 + 119 \text{ kJ/mol}$) an Bedeutung, was zu einem verstärkten Abbau des Kohlenstoffs führt.

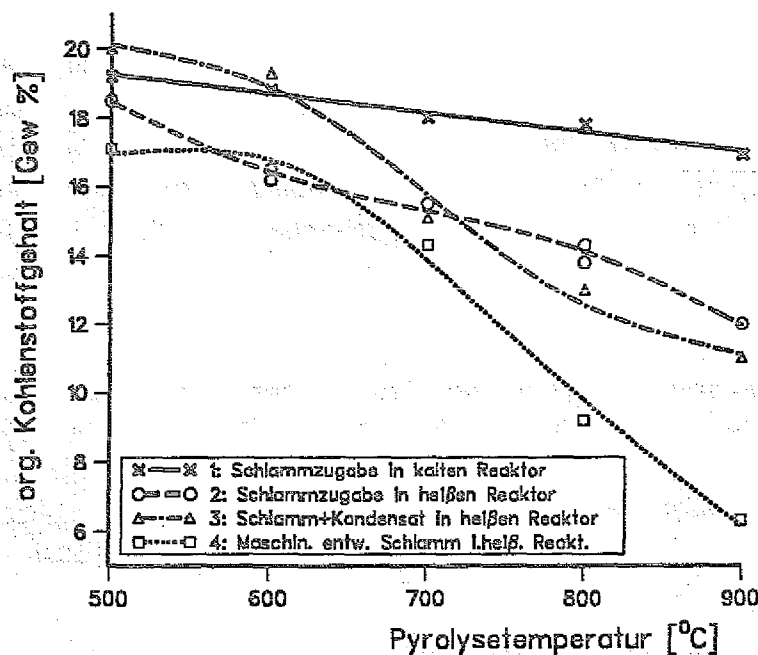


Abb. 8.16: Organischer Kohlenstoffgehalt der Pyrolysekokse

Eine Erklärung für den vergleichsweise hohen Kohlenstoffgehalt der Kokse aus der Schlammzugabe in den kalten Reaktor dürfte darin zu finden sein, daß bei dieser verfahrenstechnischen Vorgehensweise das Material langsam aufgeheizt wird und die verschiedenen Entgasungsstufen sukzessive durchläuft. Dies führt dazu, daß die dabei gebildeten, insbesondere gasförmigen Entgasungsprodukte den Reaktor verlassen haben, wenn dieser eine Temperatur erreicht hat, bei der durch Wassergasreaktion, Boudouard-Reaktion, hydrierende Vergasung oder Teilverbrennung das Kohlenstoffgerüst noch weiter abgebaut werden könnte. Dies wird auch deutlich durch den Unterschied in den Kohlenstoffgehalten der Materialzugabe in den kalten und heißen Reaktor, der mit zunehmender Pyrolysetemperatur immer größer wird.

Der weitaus größte Anteil des ermittelten Kohlenstoffgehalts ist organischer Kohlenstoff, wie Abbildung 8.16 belegt. Auf eindrucksvolle Art und Weise bestätigt sich die o.g. Erklärung für die Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und organischem Kohlenstoff als Carbonat-Kohlenstoff für die Kokse aus der Materialzugabe in den heißen Reaktor.

Bei Pyrolysetemperaturen ≥ 800 °C ist eine Differenz zwischen dem Gehalt an Gesamtkohlenstoff und dem organischen Kohlenstoff für diese Kokse nicht mehr festzustellen, da bei diesen Temperaturen das "Kalkbrennen" im Reaktor bereits stattgefunden hat und der Carbonat-Kohlenstoff als CO_2 aus dem Koks ausgetrieben wurde. Bei niedrigeren Temperaturen beträgt die Differenz ca. 2 %. Bei der Materialzugabe in den kalten Reaktor beträgt sie ebenfalls 2 % bei niedrigen, aber auch noch gut 1 % bei höheren Temperaturen.

Wasserstoff

Neben dem Kohlenstoff ist der Wasserstoff wesentlich verantwortlich für den Heizwertreichtum von organischen Materialien und deren Pyrolyseprodukte. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bzw. ihre Reaktionsprodukte stellen die wesentlichen Bestandteile des Pyrolysegases dar. Dabei ist der Sauerstoff im Unterschied zum Wasserstoff nicht mehr als Einzelbestandteil des Pyrolysegases nachzuweisen. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur wird der Wasserstoff immer vollständiger aus dem Pyrolysereststoff ausgetrieben.

Abbildung 8.17 zeigt den Wasserstoffgehalt des Pyrolysekokes als Funktion der Temperatur. Für die untersuchten Kokse lag der Wasserstoffgehalt zwischen 0,1 und 1,3 Gew %. Besonders hervorzuheben ist die überraschend gleichmäßige Abnahme des Wasserstoffgehaltes für alle Arten der Materialzugabe und Materialkonsistenz. Bei Temperaturen ≥ 900 °C dürfte der Wasserstoff auch nahezu vollständig abgespalten werden.

Bei 900 °C wurde bei einigen Messungen die Nachweisgrenze von 0,2 % erreicht, in einem anderen Analyseverfahren konnten jedoch bei dieser Temperatur auch noch Werte von 0,12 und 0,15 Gew % gemessen werden.

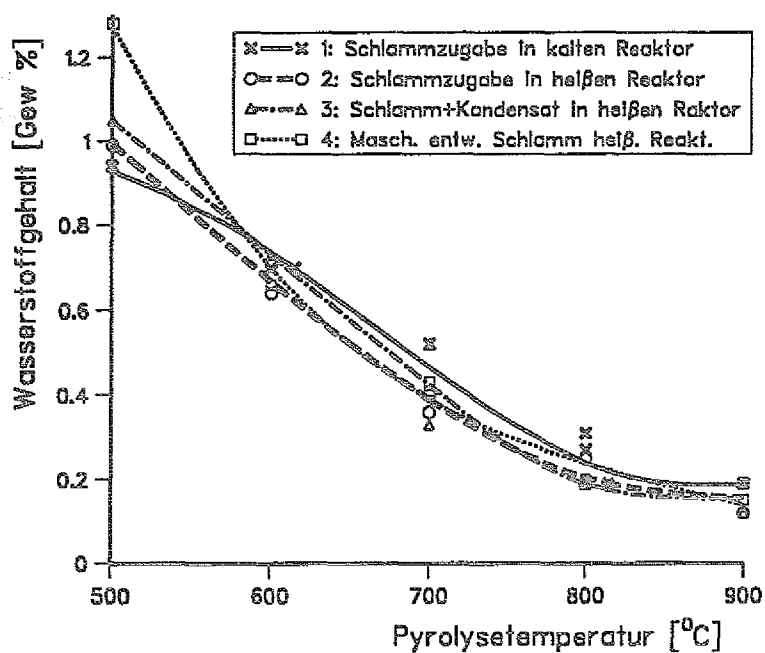


Abb. 8.17: Wasserstoffgehalt der Pyrolysekokse

Sauerstoff

Der Sauerstoffgehalt der Pyrolysekokse ist ebenso wie der Wasserstoffgehalt fast ausschließlich abhängig von der Pyrolysetemperatur und so gut wie unabhängig von den sonstigen untersuchten Pyrolysebedingungen. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 8.18

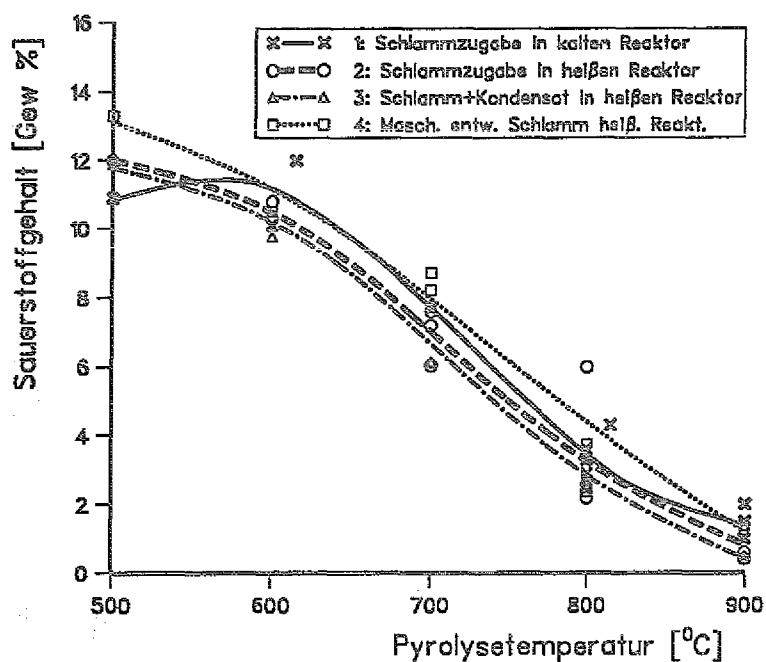


Abb. 8.18: Organischer Sauerstoffgehalt der Pyrolysekokse

dargestellt. Die Werte liegen zwischen 0,4 und 13 Gew %. Sie nehmen nahezu linear mit zunehmender Temperatur ab. Auch hier ist zu unterscheiden zwischen dem Gesamtgehalt an Sauerstoff, welcher auch den anorganisch gebundenen Sauerstoff, beispielsweise in Oxiden, Sulfaten oder Carbonaten, enthält, und dem organisch gebundenen Sauerstoff. Hier wurde nur der organisch gebundene Sauerstoffgehalt als relevanter Bestandteil des pyrolytischen Abbaus untersucht.

Im Vergleich hierzu enthält Ruhr-Koks in seiner wasser- und aschefreien Substanz noch 0,2 bis 1,2 Gew % organischen Sauerstoff und 0,2 bis 1,0 Gew % Wasserstoff, je nach Grad der Ausgarung /70/.

8.2.2.3 Schadstoffe

Wie bei jedem Reststoffbehandlungsverfahren stellt sich insbesondere auch bei der Pyrolyse von Klärschlamm die Frage nach Menge und Verbleib der Schadstoffe. Hier ist zunächst zu unterscheiden zwischen anorganischen Schadstoffen, wie den Schwermetallen, und den organischen Schadstoffen, wie den PAH, den PCB und den Dioxinen/Furanen. Im Unterschied zu den Schwermetallen kann der Gehalt an Schadstoffen dieser Gruppe durch eine thermische Behandlung von organischem Material sowohl zunehmen, durch Neubildung oder Neubildung, als auch abnehmen, durch Zerstörung und Zersetzung in ihre Einzelbestandteile wie H_2O und CO_2 .

8.2.2.3.1 Schwermetalle

Wie bereits ausgeführt, können Schwermetalle bei der thermischen Behandlung von organischem Material nicht eliminiert oder zerstört werden. Daher bleibt für diese Schadstoffe nur der Nachweis ihres Verbleibs in Form einer Bilanz sowie an späterer Stelle der Nachweis ihrer geringen Eluierbarkeit.

Zunächst war wieder die Frage zu klären, auf welche Klärschlammanalysewerte die Wiederfindungsraten bezogen werden müßten. Hierzu wurden die insgesamt vorlie-

	Element	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
Meßreihe	Methode								
1	ICP	26	28	161	1169	15	0,2	132	15
2	ICP	25	33	n.b.	n.b.	12	n.b.	n.b.	10
3	ICP	30	74	185	1187	9	0,18	138	7
4	ICP	29	77	n.b.	n.b.	12	n.b.	n.b.	7
5	ICP	278*	250*	194	1211	12	n.b.	149	8
6	ICP	30	51	185	1184	11	n.b.	144	7
7	ICP	31	30	182	1079	11	3,14	126	7
8	ICP	24	24	281*	1162	11	3,26	128	7
9	RFA*	40*	30*	180*	1130*	2*	1,9*	136*	n.b.
Mittelwerte f. WFR		28	45	182	1165	12	1,693	136	8
Standardabweichung		3	21	11	42	2	2	8	3
Einzelwerte		278	250						

* Werte nicht für Mittelwertbildung berücksichtigt

Tab. 8.7: Vergleich verschiedener Klärschlammanalysen zur Ermittlung der Bezugswerte für die Wiederfindungsraten (WFR) der Schwermetalle im Pyrolysekoks (Werte in mg/kg)

genden Meßreihen von Klärschlammuntersuchungen in Tabelle 8.7 einander gegenübergestellt und miteinander verglichen.

Aufgrund der wesentlich größeren Anzahl der Meßwerte und der Tatsache, daß auch die Kokse mit demselben Verfahren untersucht worden waren, wurden die Werte der ICP-Messung als Bezugswerte ausgewählt. Für diese zeigte sich, daß bei den meisten Schwermetallen eine gute Reproduzierbarkeit für die Werte erreicht werden konnte, so daß eine Mittelwertbildung als Bezugswert sich anbot. Auch die Vergleichbarkeit mit der RFA-Messung lag für die meisten Elemente in einer akzeptablen Größenordnung.

Besonders auffällig waren jedoch die Elemente Cr und Ni. Eine Verwendung der gebildeten Mittelwerte hätte für einige Koksproben zu Wiederfindungsraten von 200 % und mehr geführt. Daher wurden in diesen Fällen die als "Einzelwerte" gekennzeichneten Analyse-Ergebnisse dieser Elemente als Bezugswert gewählt. In diesen Fällen sind die Wiederfindungsraten mit einem * gekennzeichnet.

Es wird deutlich, daß bei realem Klärschlamm von einer kommunalen Kläranlage als Pyrolyseausgangsmaterial mit Singularitäten (Metallpartikel o.ä.) gerechnet werden muß, die auch durch sorgfältigste Homogenisierung nicht auszuschließen sind.

Die folgenden Tabellen zeigen die so ermittelten Wiederfindungsraten für die einzelnen Schwermetalle im Pyrolysekoks. Sie sind definiert als das Verhältnis des jeweiligen Schwermetallgehaltes der Koksprobe zum mittleren Schadstoffgehalt im Schlamm, ausgedrückt in %. Für Quecksilber ergab sich in allen Fällen eine Wiederfindungsrate von Null, da im Pyrolysekoks das Element nicht mehr nachweisbar war.

Temp. [°C]	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
900	109	110	92	5	89	0	46	83
800	89	103	91	63	84	0	83	83
700	77	86	87	91	97	0	91	76
600	83	55	82	91	94	0	98	75
500	90	56	85	95	104	0	104	79
Standardabweichung								
Min	0	0	0	1	6		2	0
Max	29	34	4	4	15		12	5

Tab. 8.8: Schwermetall-Wiederfindungsraten bei Schlammzugabe in kalten Reaktor
(Schadstoff im Koks, bezogen auf Schadstoffgehalt im Schlamm in [%])

Aus den großen Werten der Standardabweichung für die Elemente Cr und Ni wird deutlich, daß trotz oben beschriebener Vorgehensweise die Wiederfindungsraten für diese Elemente mit relativ großer Unsicherheit behaftet sind.

Für die Wiederfindungsraten der übrigen Elemente kann zusammenfassend gesagt werden, daß Werte von ca. 80 bis z.T. über 100 % darauf hindeuten, daß diese Elemente quantitativ im Koks verbleiben. Für Co trifft dies nur mit Einschränkung zu. Auffällig und für alle verschiedenen Arten der Schlammzugabe wiederkehrend waren die bei Pyrolysetemperaturen von 800 und 900 °C mit zunehmender Temperatur deutlich abnehmenden Wiederfindungsraten von Zn und Pb. Eine Ursache hierfür könnte in den Siedepunkten dieser Elemente zu finden sein, die in Tabelle 8.9 zusätzlich aufgeführt sind. Es wird deutlich, daß dies für Zn und in der Tendenz für Pb eine mögliche Er-

Temp. [°C]	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
Siedepunkt [°C]	2640	2730	2595	908,5	767,3	356,95	1751	3100
900	52*	48*	97	14	96	0	30	95
800	60	48	93	80	89	0	76	83
700	64*	75*	91	94	96	0	96	89
600	87	83	91	97	105	0	101	77
500	74*	66*	90	99	119	0	104	86
Standardabweichung								
Min	10	7	0	0	1		1	1
Max	42	35	3	12	8		11	7

Tab. 8.9: Schwermetall-Wiederfindungsraten im Pyrolysekoks bei Schlammzugabe in den heißen Reaktor

(Schadstoff im Koks, bezogen auf Schadstoffgehalt im Schlamm in [%])

* Wiederfindungsraten, bezogen auf "Einzelwerte" aus Tab. 8.7

Temp. [°C]	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
900	132	60	94	23	84		32	81
800	88	115	93	84	89		75	103
700	40	95	89	90	85		99	80
600	21*		86	93	92		100	69
500	59*	59*	87	95	102		102	79
Standardabweichung								
Min	0	0	1	0	0		1	0
Max	0	26	3	3	1		4	3

Tab. 8.10: Schwermetall-Wiederfindungsraten im Pyrolysekoks bei Schlamm- und Kondensatzugabe in den heißen Reaktor

(Schadstoff im Koks, bezogen auf Schadstoffgehalt im Schlamm in [%])

* Wiederfindungsraten, bezogen auf "Einzelwerte" aus Tab. 8.7

klärung sein kann, nicht jedoch für Cd, das trotz vergleichsweise niedrigen Siedepunkts nahezu vollständig im Koks wiedergefunden werden konnte. Möglicherweise kommen hier Einbinde-Effekte in das Koksgerüst zum Tragen.

Für die nicht aufgeführten Versuchspunkte der Elemente Cr und Ni war eine sinnvolle Bestimmung der Wiederfindungsrate nicht möglich. Der Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Pyrolysebedingungen zeigte ein sehr ähnliches Bild für alle Arten der Schlammzugabe. Lediglich für die Versuche mit maschinell entwässertem Schlamm war ein insgesamt niedrigeres Niveau der Wiederfindungsraten festzustellen, was seine Ursache in einem vermehrten Austrag an Schwermetallen aus dem Reaktor durch die stärkere und heftigere Pyrolysegas-Entwicklung bei dieser Materialzugabe haben könnte. Aber auch hier war der deutliche Einbruch der Werte für Zn und Pb bei 900 °C Pyrolysetemperatur feststellbar. Unter Berücksichtigung der erwähnten Unsicherheit für die Elemente Cr und Ni stehen die gefundenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit dem, was von anderen Autoren /74, 75/ zum Verhalten der Schwermetalle bei der Pyrolyse von Klärschlamm berichtet wurde.

Temp. [°C]	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
900			85	51	70		36	93
800	43*	71*	78	75	65		71	70
700		61*	74	77	64		85	61
600	101		81	110	90		120	59
500			79	80	77		86	59
Standardabweichung								
Min	0	1	1	3	2		2	0
Max	6	15	4	4	4		11	4

Tab. 8.11: Schwermetall-Wiederfindungsraten im Pyrolysekoks bei Zugabe von maschinell entwässertem Schlamm in den heißen Reaktor

(Schadstoff im Koks, bezogen auf Schadstoffgehalt im Schlamm in [%])

* Wiederfindungsraten, bezogen auf "Einzelwerte" aus Tab. 8.7

8.2.2.3.2 Organische Schadstoffe

Bei der Betrachtung der organischen Schadstoffe ist die Ermittlung von Wiederfindungsraten nicht sinnvoll, da diese Stoffe während der thermischen Behandlung von organischem Material gebildet und zerstört werden können und somit nicht zu erkennen ist, ob die im Koks gefundenen Schadstoffe überhaupt sinnvoll mit den Gehalten aus dem Klärschlamm verglichen werden können. Daher wird für diese Stoffe die absolute Konzentration an diesen Stoffen angegeben. Zum Vergleich ist auch hier der Gesamtgehalt an diesen Substanzen im Klärschlamm jeweils mit aufgeführt. Die Untersuchung beschränkte sich auf die Versuche mit Schlammzugabe in den heißen Reaktor.

PAH

Tabelle 8.12 zeigt den PAH-Gehalt der Pyrolysekoks aus den Versuchen mit Schlammzugabe in den heißen Reaktor. Deutlich ist zu erkennen, daß oberhalb von 700 °C keine PAH mehr nachgewiesen werden konnten. Betrachtet man den für die meisten PAH deutlich meßbaren Gehalt an diesen Schadstoffen im Klärschlamm (die Bestimmungsgrenze für die PAH im Klärschlamm lag bei 0,01 mg/kg TR und bei 0,012 mg/kg TR für die Koksanalysen), so kann der Schluß gezogen werden, daß die Pyrolyse für diese Schadstoffe eine Senke darstellt.

Für alle anderen untersuchten Proben waren folgende PAH im Koks nicht mehr nachzuweisen, unabhängig von Pyrolysetemperatur oder anderen Versuchseinstellungen: Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benz(a)pyren, Indeno(123 cd)pyren. Es fällt auf, daß dies die 5-Ring-Verbindungen sind mit Ausnahme der vergleichsweise instabil aufgebauten 4-Ring-Verbindung des Chrysens. Die einzigen bei 700 °C Pyrolysetemperatur noch nachweisbaren polyzyklischen Aromaten waren 4-Ring-Verbindungen. Dies bestätigt die thermische Zerstörung zunächst der längerkettigen organischen Verbindungen bei der Pyrolyse.

Substanz	Klärschlamm	Pyrolysekoks		
		700 °C	800 °C	900 °C
Anthracen	0.0625	0.041	n.n.	n.n.
Pyren	0.6175	0.055	n.n.	n.n.
Chrysen	0.2825	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoranthren	0.955	0.081	n.n.	n.n.
Benzo(b)fluoranthren	0.32	n.n.	n.n.	n.n.
Benz(a)pyren	0.195	n.n.	n.n.	n.n.
Indeno(123 cd) pyren	0.1525	n.n.	n.n.	n.n.

Werte in mg/kg TR

Tab. 8.12: Vergleich PAH im Klärschlamm und im Pyrolysekoks aus Schlammzugabe in den heißen Reaktor

PCB

In der Tabelle 8.13 sind die Werte der PCB-Analyse der Koks aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor dargestellt und zum Vergleich die Werte des Schlamms mit aufgeführt. Es zeigte sich ein ganz ähnliches Bild wie für die PAH. Mit zunehmender Temperatur sank die Konzentration der im Koks noch nachweisbaren PCB in ihrer Summe auf unter 5 % dessen, was im Schlamm gemessen worden war. Die Nachweisgrenze wurde jedoch nur zum Teil für die beiden ersten untersuchten Verbindungen gemäß der Nomenklatur nach Ballschmiter /38/ erreicht. Auch hier kann nicht bestimmt werden, ob dies

der Rest des Gehaltes im Schlamm war oder ob diese Verbindungen durch die Pyrolyse neu gebildet wurden. Durch den insgesamt niedrigeren Gesamtwert zeigte sich aber in jedem Fall, daß auch für diese organische Schadstoffgruppe die Pyrolyse offensichtlich eine Senke darstellt.

Name n. Ballschmüter	Klärschlamm	Pyrolysekoks		
		700°C	800°C	900°C
Nr. 28	10,0	2,87	n.n.	n.n.
Nr. 52	17,5	5,23	n.n.	1,56
Nr. 101	75,0	18,77	4,43	4,50
Nr. 153	62,5	11,67	4,58	2,89
Nr. 138	62,5	13,97	5,33	2,29
Nr. 180	32,5	3,63	4,82	0,53
Summe	260,0	55,14	19,16	11,77
Bestimmungsgrenze	10,0	0,4	0,4	0,4

Werte in µg/kg TR

Tab. 8.13: Vergleich PCB im Klärschlamm und im Pyrolysekoks aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor

8.2.2.4 Eluat-Tests

Zur Beurteilung der ökologischen Relevanz von Schadstoff-Gehalten verschiedener Stoffe wird häufig zum Mittel einer Elutionsuntersuchung gegriffen. Auf diesem Wege soll ermittelt werden, ob und inwieweit Schadstoffe eines Materials durch den Kontakt mit Wasser mobilisierbar sind, gelöst werden und in die Umwelt gelangen können. Hierzu sind die Untersuchungsbedingungen von großer Bedeutung, da sie Kontaktart, -dauer und physikalisch-chemische Bedingungen bestimmen.

In Deutschland wird häufig das Verfahren nach DEV S4 /76/ gewählt. Die damit ermittelten Werte werden auch in Deutschland für die Deponieklassen-Bestimmung herangezogen. Das zu untersuchende Material wird in destilliertem Wasser im Verhältnis 1:10 (100 gr Trockenmasse auf 1 l destilliertes Wasser) in einer 2 l Flasche 24 Stunden lang langsam über Kopf gedreht oder geschüttelt.

Im Unterschied zu diesen vergleichsweise moderaten Versuchsbedingungen wird beim "Schweizer Eluat-Test" /77/ das Material zweimal nacheinander 24 Stunden lang ausgelaugt und dabei ständig mit CO₂ durchströmt. Das Elutionsmittel wird nach 24 Stunden erneuert und so das Konzentrationsgefälle zwischen Untersuchungsstoff und Elutionsmittel nochmals verstärkt. Durch die CO₂-Einleitung stellt sich ein Anfangs-pH-Wert von 4 bis 4,5 ein, was ebenfalls eine Verschärfung der Versuchsbedingungen

darstellt. Aus diesen Gründen wurde die Elutionsuntersuchung der Kokse nach dem Schweizer Eluat-Test durchgeführt, wie er nachfolgend kurz beschrieben wird.

Schweizer Eluat-Test

Für die Durchführung des Schweizer Eluat-Tests wurde eine Doppelversuchsapparatur aufgebaut, wie in Abbildung 8.19 schematisch dargestellt. Sie ermöglichte die gleichzeitige Durchführung zweier Eluat-Tests unter ständiger Aufzeichnung des pH-Wertes. Die Versuchsbehälter selbst wurden so bemessen, daß das Verhältnis ihres Durchmessers zur Flüssigkeitshöhe in etwa 1:1 betrug. Ihr Boden bestand aus einer Glasfritte mit der Porosität D3, über die kontinuierlich 100 ml/min CO₂ zugeführt wurden. Der Koks setzte sich im Verlauf der 24 Stunden am Boden des Reaktors ab und wurde mehrfach wieder in die Lösung eingerührt. Der pH-Wert betrug vor Zugabe des Test-Materials 4 bis 4,5 durch die CO₂-Zufuhr. Bereits während der ersten Test-Minuten stellte sich aufgrund der starken Basizität des Kokses (vgl. Kapitel 8.2.2.1) ein mittlerer Wert von etwa 6 bis 6,5 in allen durchgeführten Tests ein, welcher dann auch über die gesamte Versuchsdauer im wesentlichen konstant blieb. Es konnte lediglich eine sehr schwach ausgebildete steigende Tendenz beobachtet werden, die über die gesamte Versuchsdauer eine Steigerung des pH-Wertes um maximal 0,1 bis 0,2 erreichte. Nach Ablauf der 24 Stunden wurden je 200 ml Eluat filtriert und mit 2 ml konz. HNO₃ versetzt. Nach dem Eluatwechsel wurde der verwendete Filter während des darauffolgenden Eluationsintervalls ebenfalls miteluiert. Das Eluat wurde mittels ICP analysiert.

In Tabelle 8.15 sind die Eluatwerte der Hauptbestandteile des Kokses als Mittelwerte aus den beiden 24 Stunden-Messungen dargestellt. Er wird deutlich, daß insbesondere die Elemente Ca und Fe, die von den hier untersuchten Elementen in der Koksanalyse am meisten zu finden waren, auch die größten Eluatbestandteile darstellten. Sie wurden gefolgt von Kalium, welches sich im Vergleich zu seinem Gehalt im Koks jedoch als deutlich schlechter eluierbar erwies.

Bezieht man die gemessenen Eluatwerte auf den Gehalt der einzelnen Elemente im Koks, so ergeben sich Elutionsraten, ausgedrückt als Perzentilwert des jeweiligen Elementes im Eluat, bezogen auf seine Kokskonzentration. Tabelle 8.14 zeigt den Bereich der sich so ergebenden Elutionsraten für die genannten Hauptelemente.

Element	Na	K	Mg	Ca	Fe	P	S	Mn
Elutionsraten [%]								
min	0,24	0,36	2,73	2,05	0	0,01	0,41	0,5
max	3,4	4,4	4,61	5,97	3,08	0,26	20,9	3,08

Tab. 8.14: Elutionsraten der anorganischen Hauptelemente aus dem Pyrolysekoks

Durch diese Darstellungsform wird die vergleichsweise gute Eluierbarkeit des Magnesi-

ums deutlich, die für keine Untersuchung eine Elutionsrate $< 2,73\%$ ergab. Besonders schlecht ließ sich von den hier untersuchten Hauptelementen der Phosphor eluieren, für den die größten Elutionsraten mit $0,26\%$ ermittelt wurden. Grundsätzlich läßt sich jedoch sagen, daß die gemessenen Eluatwerte insbesondere für die gut wasserlöslichen

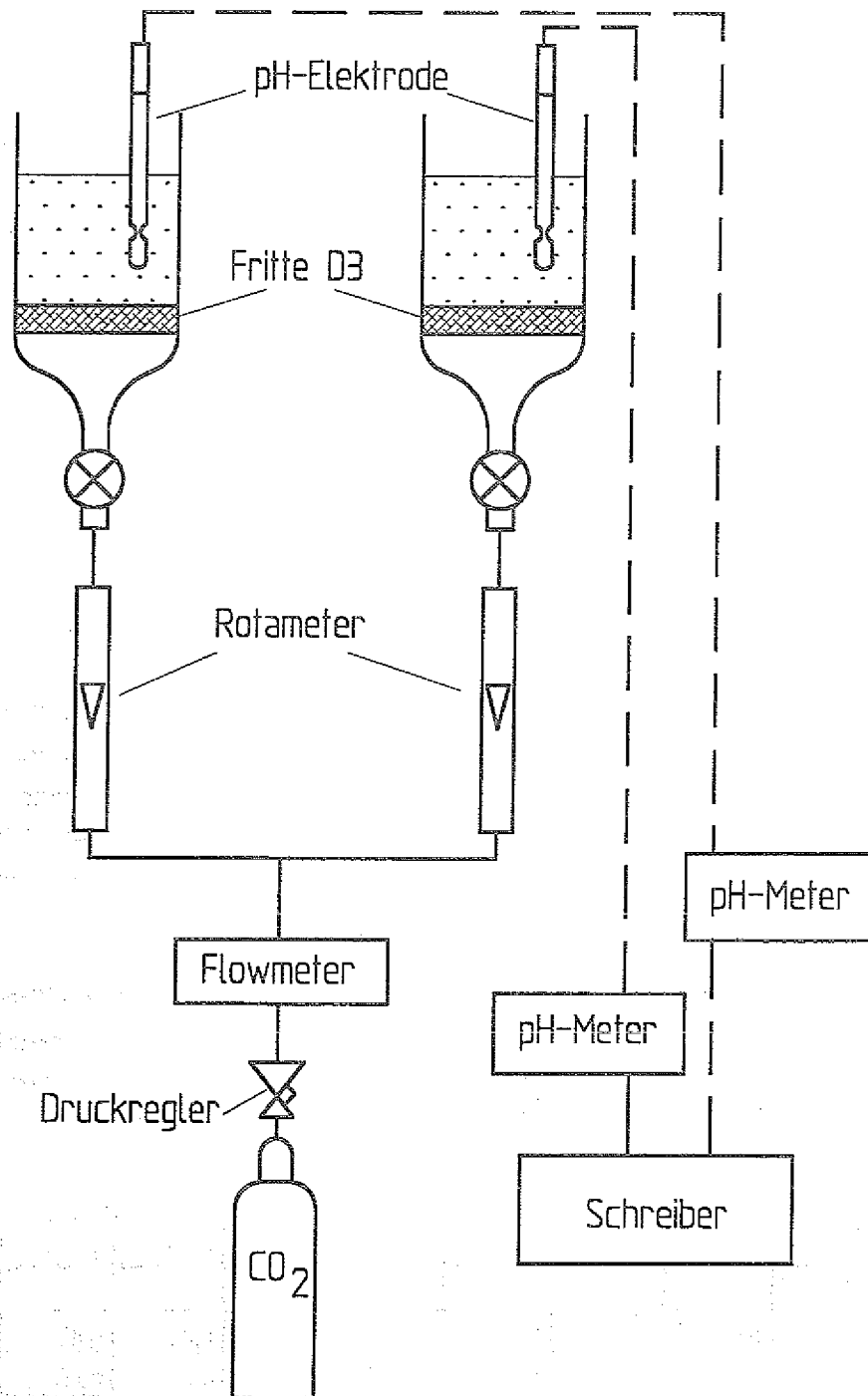


Abb. 8.19: Schematischer Aufbau der Doppel-Apparatur für den Schweizer Eluat-Test

	Na	K	Mg	Ca	Fe	P	S	Mn
Pyrolyse- temperatur								
°C	Dosieren in kalten Reaktor							
900	14,46	43,25	37,7	421,5	36,65	1,63	52,8	1,34
	21,05	42,2	28,8	381	30,25	1,42	17,3	1,48
800	22,04	33,9	19,14	431	145,5	1,37	18,45	0,72
	16,25	27,55	34,6	384	27,35	0,82	50,25	0,32
	22,7	155,8	23,85	394,5	150,5	1,04	14,62	0,96
700	36,25	26,05	28,25	423,5	94,6	0,40	19,95	0,74
600	49,15	131,5	25,95	407	0,21	3,42	40,87	0,47
500	34,8	19,05	18,55	343	0,45	9,95	36,7	0,22
	Dosieren in heißen Reaktor							
900	12,86	12,62	24,17	384	171,5	0,65	10,02	0,94
	15,1	25,7	24,22	390	174,5	0,73	10,32	1,35
800	7,81	21,95	31,95	390	194,95	0,61	9,34	0,37
	7,77	16,95	31,75	372	283	0,83	3,92	0,49
700	31,7	27,65	31,8	408	92,6	0,46	5,14	0,42
600	50,45	47,2	29,9	379,5	5,31	0,6	12,5	0,5
500	44,5	25	21,45	377,5	0,12	3,38	40,05	0,37
	Dosieren von Schlamm und Kondensat in heißen Reaktor							
900	6,31	25,15	26,03	339	242,5	1,4	10,8	0,6
	5,91	19,95	23,79	334,5	178	1,64	6,66	0,82
800	8,61	23,2	33,95	381,5	226,45	0,48	12,63	0,35
	7,13	12,26	30,85	375	190	0,98	4,54	0,4
700	23,35	21,95	30,85	377,5	122,2	0,74	3,89	0,43
600	35,9	23,85	24,8	357	3,23	1,39	10,87	0,43
500	38,85	27,3	21,25	402	0,53	3,41	41,45	0,45
	Dosieren von maschinell entwässertem Schlamm in heißen Reaktor							
900	5,8	12,39	26,55	198,5	365	0,56	2,94	0,33
800	15,65	37,85	32,8	290,5	150,3	0,39	1,96	0,44
700	24,75	45	32,6	351	6,74	0,31	4,91	0,343
600	31,5	35,2	26,2	372,5	0,46	2,13	7,27	0,29
Nachweisgrenze								
im Eluat, mg/l	0,04	0,05	0,01	0,02	0,008	0,02	0,03	0,003

Tab. 8.15: Eluatwerte der anorganischen Hauptbestandteile [mg/l]

	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
TA Siedlungs- abfall Dep.KI I	0,05 (Cr-VI)	0,2	1	2	0,05	0,005	0,2	n.a.
Pyrolyse- temperatur								
°C	Dosieren in kalten Reaktor							
900	n.n.	0,219	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	0,007	0,074	n.n.	0,018	0,008	n.n.	n.n.	0,01
800	0,013	0,011	0,022	0,028	0,021	n.n.	0,042	n.n.
	n.n.	0,552	n.n.	0,009	n.n.	n.n.	n.n.	0,032
	0,017	0,031	0,028	0,022	0,023	n.n.	0,072	0,021
700	0,019	0,161	n.n.	0,055	0,018	n.n.	n.n.	n.n.
600	n.n.	0,049	n.n.	0,113	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
500	n.n.	n.n.	n.n.	0,029	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Dosieren in heißen Reaktor							
900	0,015	0,127	0,03	0,02	0,025	n.n.	0,085	0,022
	0,021	0,057	0,036	0,031	0,031	n.n.	n.n.	n.n.
800	n.n.	0,117	0,054	0,022	0,047	n.n.	0,044	n.n.
	n.n.	n.n.	0,048	0,03	0,042	n.n.	n.n.	n.n.
700	n.n.	0,042	n.n.	0,02	0,02	n.n.	n.n.	n.n.
600	n.n.	n.n.	n.n.	0,075	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
500	n.n.	n.n.	n.n.	0,071	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Dosieren von Schlamm und Kondensat in heißen Reaktor							
900	n.n.	0,312	0,035	0,025	0,035	n.n.	n.n.	n.n.
	n.n.	n.n.	0,024	0,018	0,027	n.n.	n.n.	n.n.
800	n.n.	0,272	0,064	0,025	0,033	n.n.	n.n.	0,048
	n.n.	n.n.	0,028	0,022	0,027	n.n.	n.n.	0,011
700	n.n.	n.n.	n.n.	0,015	0,024	n.n.	n.n.	n.n.
600	n.n.	0,057	n.n.	0,057	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
500	n.n.	n.n.	n.n.	0,101	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	Dosieren von maschinell entwässertem Schlamm in heißen Reaktor							
900	n.n.	n.n.	0,082	0,039	0,056	n.n.	n.n.	n.n.
800	n.n.	0,441	0,033	0,025	0,035	n.n.	n.n.	0,076
700	n.n.	0,678	n.n.	0,057	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
600	n.n.	0,19	n.n.	0,064	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Nachweisgrenze								
im Eluat, mg/l	0,005	0,01	0,005	0,005	0,006	0,01	0,04	0,006

Tab. 8.16: Eluatwerte der Schwermetalle [mg/l]

Alkali- und Erdalkalielemente zu erwarten waren und ökologisch sicherlich von zweitrangiger Bedeutung sind.

Von größerem Interesse aus ökologischer Sicht ist die Eluierbarkeit der Schwermetalle. Diese Werte werden beispielsweise in Anhang B der zum 01. Juni 1993 in Kraft getretenen "Dritten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz", der TA Siedlungsabfall, als Zuordnungswerte für deponiefähige Stoffe zu den Deponieklassen I oder II neben anderen Werten angeführt. (Hier muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß nach dieser Verwaltungsvorschrift das Eluat nach DIN 38414-S4 herzustellen ist.) Die nach dem Schweizer Eluat-Test gemessenen Eluatwerte für die Schwermetalle sind in Tabelle 8.16 dargestellt. Zum Vergleich sind in der obersten Zeile die Zuordnungswerte der TA Siedlungsabfall /78/ für die Deponieklasse I aufgeführt. Für Kobalt ist in dieser Technischen Anleitung kein Zuordnungswert angegeben.

Die Ergebnisse zeigen, daß bis auf Nickel in einigen Fällen und Cadmium in einem Meßwert die Pyrolysekoks die Zuordnungswerte für die Deponieklasse I gemäß TA Siedlungsabfall deutlich unterschreiten und in vielen Fällen im Eluat das Element überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Die gemessenen Werte für Nickel und Cadmium liegen jedoch noch deutlich unter dem Zuordnungswert für die Deponieklasse II, der für Ni bei 1 und für Cd bei 0,1 mg/l liegt. Ein zwingender funktionaler Zusammenhang zwischen Pyrolysetemperatur und Eluatwerten konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 8.17 zeigt wieder die Bandbreite der auf den Schadstoffgehalt im Koks bezogenen Elutionsraten. Auffällig ist die z.T. vergleichsweise gute Eluierbarkeit von Ni, Cd und Co, die Werte bis über 2 % erreichen, während alle übrigen Elemente, bis auf Blei, den Wert von 1 deutlich unterschreiten und sogar unter einer Grenze von 0,3 % bleiben.

Element	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	Co
Elutionsraten [%]								
min	0,02	0,03	0,03	0,0	0,27	0	0,12	0,52
max	0,27	1,98	0,17	0,1	2,2	0	0,97	2,68

Tab. 8.17: Elutionsraten der Pyrolysekoks für die Schwermetalle

8.2.3 Adsorptions-Tests

Nach der Ermittlung des Schadstoff-Potentials von Pyrolysekoks als Reststoff soll im folgenden die Frage nach den möglichen nutzbaren Eigenschaften von Pyrolysekoks als Wertstoff erörtert werden. Hier stellt sich zunächst aufgrund seiner rein äußerlichen Ähnlichkeit mit Koksen, insbesondere Aktivkoksen, die Frage nach dem Adsorptionspotential, das ein Koks aus der Pyrolyse von Klärschlamm besitzt. Dieses ist begründet in der porösen Struktur eines Kokes, insbesondere eines aktivierten Kokes, und seiner inneren Oberfläche, an welcher der Koks gasförmige oder gelöste Stoffe durch Van-der-Waals-Kräfte oder chemische Reaktionen mit Carboxyl-, Hydroxyl- oder anderen Gruppen der Kohlenoberfläche festhalten kann. Unter der inneren oder auch spezifischen Oberfläche versteht man im allgemeinen die auf die Masse bezogene Oberfläche eines Festkörpers. Bei einem porösen Stoff überwiegt bei weitem die innere Oberfläche, die aus den Wandungen der einzelnen Poren gebildet wird.

Zur Beurteilung von Adsorptionsmaterialien sind verschiedene Untersuchungsmethoden entwickelt worden. Wenngleich diese Prüfmethoden für den Vergleich unterschiedlicher Adsorptionsmaterialien mit ausgeprägten Adsorptionsfähigkeiten entwickelt wurden, so kann doch davon ausgegangen werden, daß ihre Anwendung auf die zu untersuchenden Pyrolysekoke eine verwertbare Aussage liefert.

8.2.3.1 BET-Oberfläche

Das wohl am häufigsten auch in der Literatur angewendete Verfahren ist das zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche nach BET [79]. Bei der Ermittlung der spezifischen Oberfläche eines Adsorbens nach BET wird seine Fähigkeit, Stickstoff zu adsorbieren, bei normierten Bedingungen gemessen, und über die gravimetrisch ermittelte, aufgenommene Stickstoffmenge und einen spezifischen Belegungsfaktor wird dann auf die vorhandene spezifische Oberfläche rückgeschlossen. Für den Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls bei einer Temperatur von 77,4 K wird allgemein von einem Wert von $16,2 \text{ \AA}^2$ ausgegangen. Der Moleküldurchmesser beträgt $3,2 \text{ \AA}$.

Die BET-Methode wurde bereits in den 30er Jahren entwickelt. Sie bietet den Vorteil einer guten Vergleichbarkeit mit zahlreichen Meßwerten aus der Literatur und einer langen Erprobung dieses Meßverfahrens, hat jedoch den Nachteil, daß über eine Porenradienverteilung keine Aussage gemacht werden kann. Die Ermittlung ist in der DIN 66131 genormt.

In Abbildung 8.20 ist die nach BET ermittelte spezifische Oberfläche als Funktion der Pyrolysetemperatur für verschiedene Versuchseinstellungen dargestellt. Es werden Werte von bis zu $100 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht. Auffällig ist, daß diese höchsten Werte nur von den Koksen aus der Pyrolyse unter Schlammzugabe in den kalten Reaktor erreicht wurden, wobei die BET-Werte mit zunehmender Temperatur stetig zunahmen. Unter allen

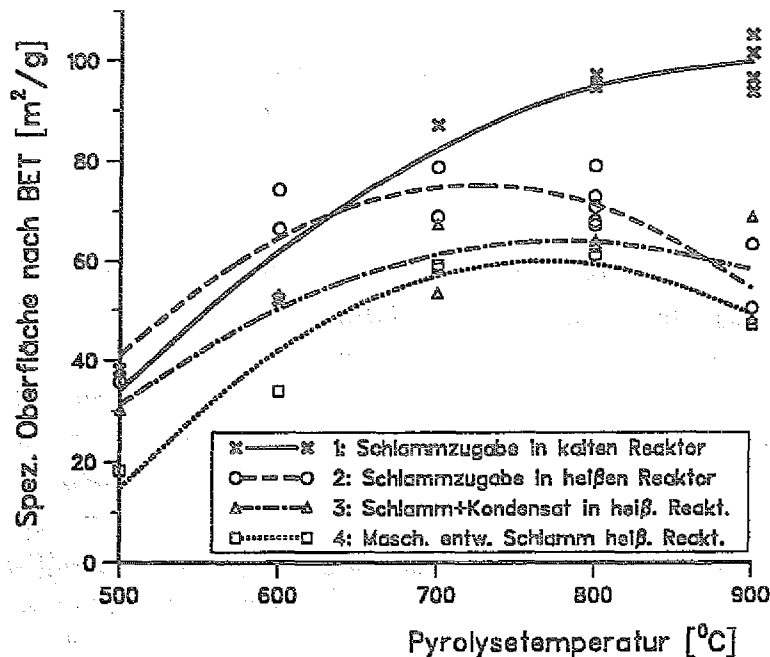


Abb. 8.20: Spezifische Oberfläche der Pyrolysekokse nach BET

anderen Pyrolysebedingungen wurden Kokse mit niedrigeren BET-Werten gefunden, wobei ein Maximum zwischen 700 und 800 °C lag. Hierbei ist bemerkenswert, daß die Einstellungen 3 und 4, bei denen ein erhöhter Wasserdampfgehalt im Pyrolysereaktor herrschte, nicht zu einer Verbesserung der BET-Werte führte. Dies hätte erwartet werden können im Hinblick auf eine möglicherweise gleichzeitig zur Pyrolyse ablaufende Wasserdampf-Aktivierung des Kokes.

Nach von Kienle und Bäder /80/ treten bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche gelegentlich Abweichungen auf, insbesondere bei der Untersuchung mit anderen Gasen. Aber auch bei einer Ermittlung mit Stickstoff können sie $\pm 10\%$ betragen. Ursache hierfür sind die vielen Vereinfachungen, die in dem Gleichungsansatz nach BET gemacht werden, z.B. im Bereich der Adsorptionswärme für die Moleküle der ersten Adsorbatschicht. Trotzdem hat sich die BET-Methode für die Berechnung der spezifischen Oberflächen in der Praxis durchgesetzt. Sie wird von allen Oberflächenmessungen als die exakteste angesehen /81/.

Andere Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sind entweder nur eingeschränkt anwendbar oder haben sich aus anderen Gründen nicht durchsetzen können. Eine Ausnahme bildet die Jodadsorption, die sich besonders als Schnellmethode für die Laborpraxis bewährt hat.

8.2.3.2 Jodzahl

Die Messung der Jodadsorptionszahl ist in der amerikanischen ASTM Methode 1560-60 genormt. Danach versteht man unter der Jodzahl die Menge an Jod in Milligramm, die ein Gramm gepulverten Kokes aus einer Jodlösung zu adsorbieren vermag.

In Abbildung 8.21 ist die ermittelte Jodzahl als Funktion der Pyrolysetemperatur dargestellt. Hier zeigt sich ein deutlich veränderter Verlauf der Werte im Vergleich zu den BET-Messungen. Auffällig ist die stetige Zunahme der Jodzahl für die Pyrolyse von nur maschinell entwässertem Schlamm mit zunehmender Temperatur. Es werden Werte von bis zu 200 mg/g erreicht. Alle übrigen Einstellungen verzeichnen ein ausgeprägtes Maximum bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C. Die größten Werte werden hier bei der Pyrolyse von Schlamm, vermischt mit Kondensat, erreicht. Sie liegen ebenfalls nahe 200 mg/g. Die Koke aus der Pyrolyse von getrocknetem Schlamm ohne Randbedingungen, die den Wasserdampf im Reaktor erhöhen, weisen geringfügig niedrigere Werte von ca. 170 mg/g im Maximum auf. Dabei führt eine Schlammzugabe in den kalten oder heißen Reaktor zu kaum unterschiedlichen Werten. Im Unterschied zur BET-Untersuchung deutet diese Prüfmethode sehr wohl auf einen günstigen Einfluß des erhöhten Wasserdampfgehaltes der Einstellungen 3 und 4 auf die Größe der gebildeten adsorptionsfähigen Oberfläche der Koke hin.

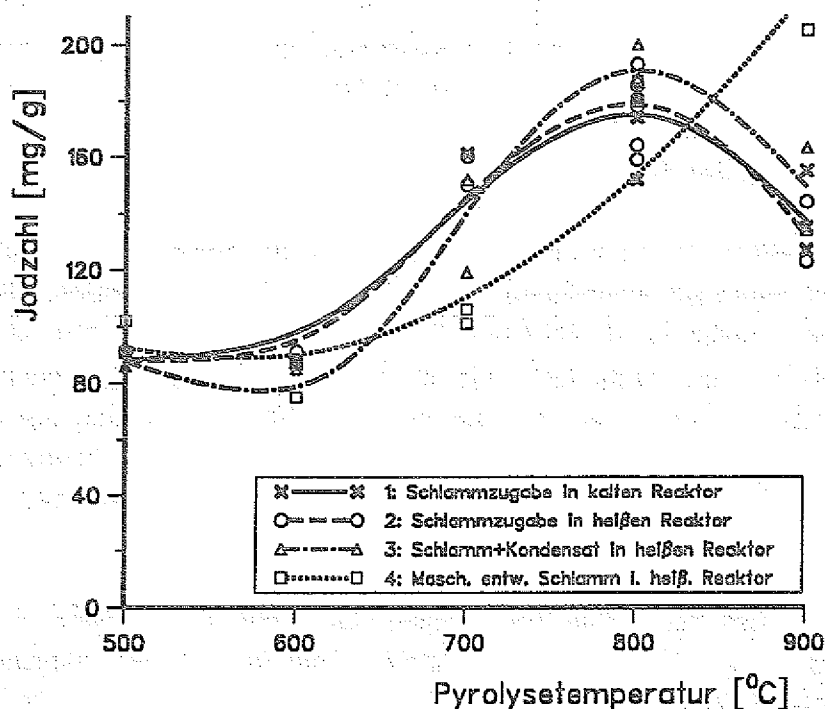


Abb. 8.21: Jodzahl als Funktion der Pyrolysetemperatur

Aufgrund der Molekülgröße des Jods, dessen Durchmesser bei 4,45 Å liegt, (Flächenbedarf ca. 20 Å²) wäre eine Korrelation mit den Werten der BET-Oberfläche zu

erwarten. Nach von Kienle und Bäder /80/ findet man bei Aktivaten mit sehr großen spezifischen Oberflächen für die Zahlenwerte der Jodzahl (zufällig) die gleichen Werte wie für die BET-Oberfläche. Eine Gegenüberstellung der Meßwerte für die Pyrolysekokse ist in der folgenden Abbildung 8.22 dargestellt, in der die Jodzahl als Funktion der Oberfläche nach BET aufgetragen ist. Die punktierte Gerade gibt die o.g. Übereinstimmung der Zahlenwerte für beide Adsorptionskennzahlen wieder, während die durchgezogene Gerade in etwa einen Mittelwert der gemessenen Wertepaare beschreibt. Für die Kennzeichnung der Meßpunkte gilt die Legende aus Abbildung 8.21. Es wird deutlich, daß die Kokse aus der Schlammzugabe in den kalten Reaktor überwiegend unterhalb, aus der Schlammzugabe in den heißen Reaktor jedoch überwiegend oberhalb der Mittelgeraden liegen. Aus ihr läßt sich ein Verhältnis der Zahlenwerte für die Jodzahl zu denen der BET-Oberfläche von etwa 2:1 formulieren.

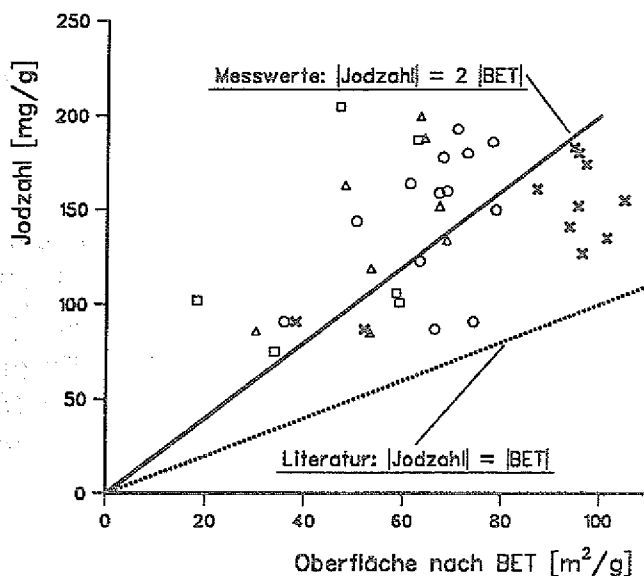


Abb. 8.22: Jodzahl als Funktion der Oberfläche nach BET

Beide bisher genannten Adsorptionsuntersuchungen sind aufgrund der Größe der adsorbierten Moleküle besonders für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche in kleinen Porendurchmessern, den Submikroporen, geeignet. Für die Klassifikation der Porengrößen hat die Einteilung nach Jüntgen und Reichenberger /82/ häufig Anwendung gefunden (vgl. auch /115/). Danach wird unterschieden in:

	Durchmesser [Å]	
Submikroporen	<	8
Mikroporen	> 8 <	20
Mesoporen	> 20 <	500
Makroporen	>	500

Über den Bereich der Mikroporen kann die Methylenblauzahl Auskunft geben.

8.2.3.3 Methylenblauzahl

Die Methylenblauzahl gibt die Anzahl von ml einer Methylenblau-Standardlösung an, die durch 0,1 g trockene Aktivkohle noch entfärbt wird. Dieser Wert gibt einen Hinweis auf die Oberfläche einer Aktivkohle, die in Poren mit einem Durchmesser größer als 15 Å vorliegt. Der Methylenblauwert wurde nur für einige Pyrolysekokse beispielhaft untersucht. Er lag für alle untersuchten Proben unterhalb von 2 ml/100 mg. Aufgrund des kleinen Wertes war er nur sehr schwierig exakt zu ermitteln. Für die meisten Proben konnte nur ein Wert von 1 bis 2 angegeben werden. Eine Abhängigkeit von den Pyrolysebedingungen konnte nicht festgestellt werden. Das Ergebnis deutet darauf hin, daß die Pyrolysekokse eine nur sehr kleinporige Struktur ausgebildet haben.

8.2.3.4 Phenoladsorption

Insbesondere zur Beurteilung der Qualität von Wasserreinigungskohlen wird häufig die Methode der Phenoladsorption gewählt, wie sie in DIN 19603 /83/ beschrieben ist. Hierbei wird die Freundlich'sche Adsorptions-Isotherme für Phenol ermittelt.

Eine Adsorptions-Isotherme beschreibt die Aufnahmefähigkeit eines Adsorbens für ein bestimmtes Adsorptiv, die sogenannte Beladefähigkeit. Hierzu wird experimentell die Gleichgewichtsbeladung des Adsorptivs unter Konstanthaltung der Temperatur in Abhängigkeit von der beim Gleichgewicht herrschenden Konzentration ermittelt. Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit bezeichnet man als Adsorptions-Isotherme. Neben verschiedenen anderen Versuchen hat Freundlich versucht, diesen empirisch gefundenen Zusammenhang in einer Isothermengleichung mathematisch darzustellen und berechenbar zu machen:

$$X / M = k \cdot C^{1/n}$$

Hierin sind X die adsorbierte Substanzmenge, M die Adsorbensmenge, C die Gleichgewichtskonzentration, k die Konstante (hauptsächlich abhängig von der Temperatur und der Oberfläche des Adsorbens) und n die temperaturabhängige Konstante, die immer > 1 ist.

In der logarithmierten Form wird daraus eine Geradengleichung, weshalb die Adsorptions-Isotherme häufig in der doppeltlogarithmischen Darstellung aufgeführt wird:

$$\log X / M = \log k + 1 / n \log C$$

In Abbildung 8.23 ist diese logarithmische Adsorptions-Isotherme für zwei ausgewählte Pyrolysekokse im Vergleich zu einem Braunkohlekoksstaub dargestellt.

Der Braunkohlekoksstaub wies eine spezifische Oberfläche nach BET von $275 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Jodzahl von 300 mg/g auf. Die ermittelten Beladungen stehen etwa im gleichen Verhältnis zueinander wie die spezifischen Oberflächen und die Jodzahlen.

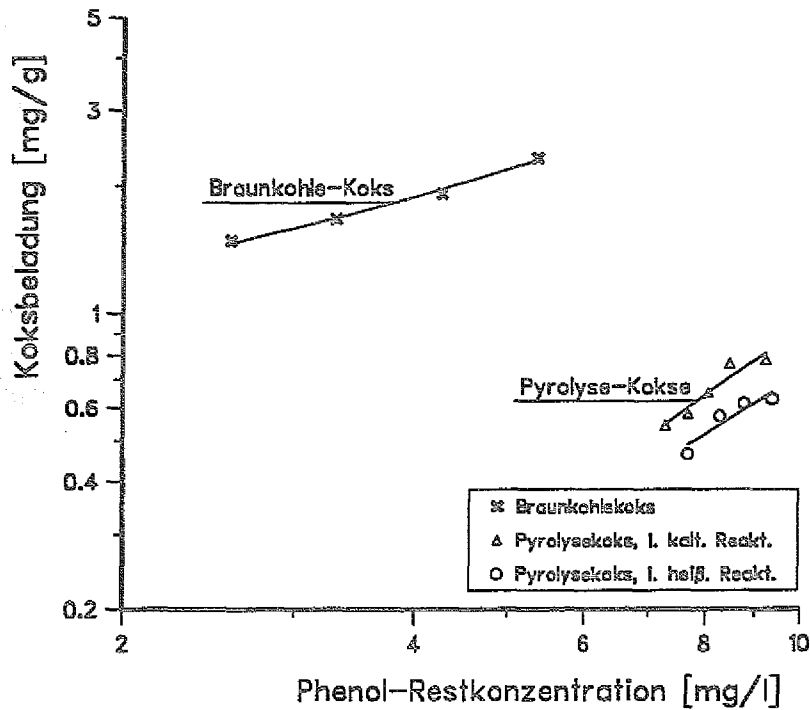


Abb. 8.23: Phenoladsorption von Pyrolysekoks und Braunkohlekoksstaub

8.3 Tendenzversuche mit CO₂-Aktivierung von Koksen

In Kap. 8.2.3 wurden zur Untersuchung der Pyrolysekokse Methoden herangezogen, die üblicherweise zum Vergleich und zur Qualitätsbestimmung von Aktivkohlen dienen, d.h. Materialien, die neben einer Verkohlung oder Pyrolyse eine weitergehende Poren- und Spaltenerzeugung durch eine sog. Aktivierung erfahren haben. Dabei wird, im Falle der Gasaktivierung, der Kohlenstoff unter geeigneten Bedingungen selektiv abgebaut, um die innere Oberfläche zu vergrößern. Dies wird durch eine gezielte Teilloxidation erreicht, für die vorzugsweise Wasserdampf oder Kohlendioxid verwendet wird.

Der verwendete Pyrolysereaktor bot aufgrund seiner Konstruktion die Möglichkeit, über den Reaktorboden ein Gas durch die Schüttung strömen zu lassen. Auf diesem Wege wurde in wenigen Tendenzversuchen die Auswirkung der Zugabe von CO₂ als Aktivierungsgas auf die Adsorptionseigenschaften des Kokes untersucht. Hierzu wurden Pyrolyseversuche bei 800 °C unter Zugabe von Schlamm in den heißen Reaktor durchgeführt, und nach Abschluß der Entgasung wurde über den Reaktorboden CO₂ im Überschuß zugegeben. Die Dauer der Aktivierungsgaszugabe variierte zwischen 10 und 30 Minuten, wobei die Temperatur von 800 °C beibehalten wurde, obwohl nach von Kienle und Bäder/80/ für die CO₂-Aktivierung eine Temperatur von 900 °C günstiger gewesen wäre. Die Auswirkungen auf die Koks zusammensetzung zeigt Tabelle 8.17.

Dauer der CO ₂ -Aktivierung	min	10	20	30
Gesamtkohlenstoffgehalt	Gew %	11,20	10,80	9,60
Stickstoffgehalt	Gew %	0,37	0,23	0,26
Spez. Oberfläche BET	m ² /g	69,60	71,10	62,30
Jodzahl	mg/g	233,00	203,00	193,00

Tab. 8.17: Pyrolysekokseigenschaften nach unterschiedlicher Dauer der CO₂-Aktivierung bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C

Der Abbau des Kohlenstoffs mit zunehmender Aktivierungszeit wird deutlich. Bei dem ohnehin im Vergleich zu anderen Aktivkohle-Ausgangsprodukten geringen Gehalt der Pyrolysekokse an Kohlenstoff darf die Aktivierung jedoch offensichtlich nur für eine kurze Zeit durchgeführt werden, denn bereits nach 10 Minuten Reaktionszeit ist der Kohlenstoff von ca. 14,5 Gew % ohne Aktivierung auf 11,2 Gew % abgebaut. Eine deutliche Auswirkung auf die spezifische Oberfläche nach BET konnte nicht verzeichnet werden, überraschenderweise jedoch auf die Jodzahl. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8.24 dargestellt.

Die ermittelten Jodzahlen für die Pyrolyseversuche bei 800 °C sind als Band dargestellt. Deutlich wird der Einfluß der Aktivierungszeit auf die Jodzahl der Koke, die mit kürzer werdender Zeit zunimmt. Der Methylenblauwert wurde für diese Koke nicht untersucht.

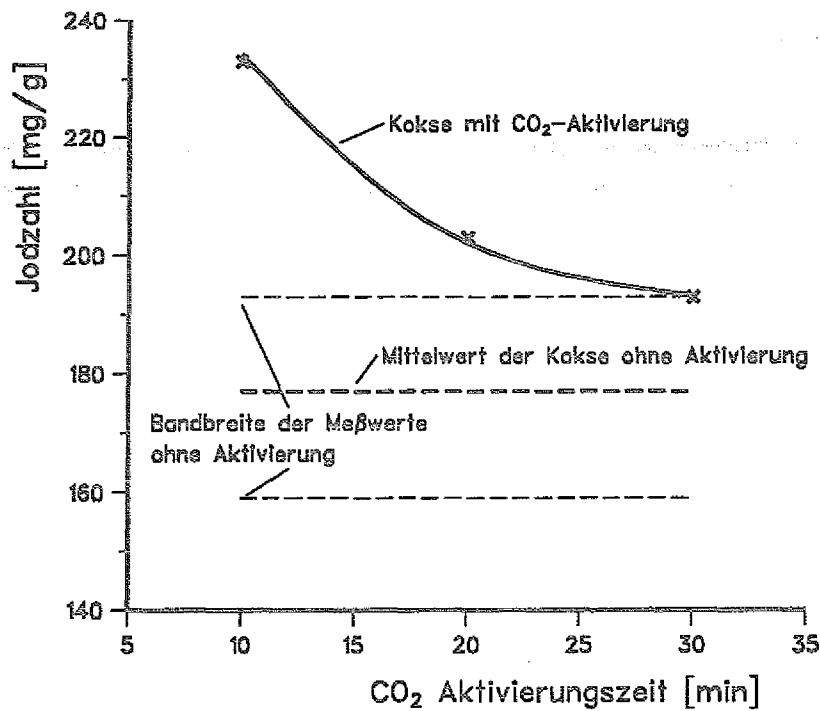


Abb. 8.24: Jodzahl der Pyrolysekokse als Funktion der CO₂-Aktivierungszeit.

8.4 Koksanalytik

In Ergänzung zur vorbeschriebenen Analytik für den Klärschlamm zur Bestimmung von chemischen Bestandteilen und physikalischen Standard-Werten, wie Wassergehalt und Heizwert, wurden zur Bestimmung spezieller Eigenschaften der Pyrolysekoks darüber hinausgehende Analysen durchgeführt. Hierzu gehörten u.a. die im nachfolgenden aufgeführten Untersuchungen, zu denen, soweit erforderlich, einige Erläuterungen angeführt werden.

Körnung

Zur Bestimmung der Körnung wurden die Koksproben 5 Minuten in einer Analysensiebmaschine der Fa. Haver und Boecker, Oelde, abgesiebt und auf die verschiedenen Kornfraktionen verteilt.

pH-Wert

Der pH-Wert wurde nach den CEFIC-Testmethoden /84/ mit 4 g Pyrolysekoks durch 5minütiges Kochen in 100 ml destillierten, CO₂-freien (ausgekochten) Wassers ermittelt. Anschließend ließ man die Suspension kurz absitzen und dekantierte die überstehende Flüssigkeit, bevor sie unter 60 °C abkühlte. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde im dekantierten Anteil der pH-Wert bestimmt.

Organische Schadstoffe

Für die Analyse der PAH in den Pyrolysekoks wurden die Proben zunächst wie der Klärschlamm mit n-Hexan extrahiert und nach "Clean-up" und Aufkonzentrierung der Eluate analysiert. Es konnten jedoch keine PAH gefunden werden. Der Vergleich verschiedener Extraktionsmittel zeigte ihren starken Einfluß auf die Analyseergebnisse.

Daher wurden Pyrolysekoksproben mit PAH-Standardlösung versetzt, und anschließend wurden die Wiederfindungsraten für die einzelnen Verbindungen ermittelt. Es zeigte sich, daß mit Toluol als Extraktionsmittel die besten Ergebnisse erzielt wurden. Tabelle 8.18 zeigt die ermittelten Wiederfindungsraten bei der Soxhlet-Extraktion verschiedener PAH aus Pyrolysekoks.

Zur Analyse wurde ein Gaschromatograph/Massenspektrometer ITD (Hersteller: Siemens/Finnigan) benutzt. Die PAH wurden mittels FID und ITD detektiert und die PCB durch ECD.

BET-Oberfläche

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET gemäß DIN 66131 diente ein "Quantasorb"-Gerät der Fa. Quantachrome Corporation. Die Werte wurden nach der Einpunkt-BET-Methode ermittelt.

PAH	Wiederfindungsrate [%]
Acenaphthylen	53,7
Acenaphthen	84,8
Fluoren	92,3
Phenanthren	89,5
Anthracen	79,3
Fluoranthren	99,3
Pyren	98,9
Benz(a)anthracen	98,9
Chrysen	87,1
Benzo(a)pyren	104,5
Dibenz(a,h)anthracen	27,7

Tab. 8.18: Wiederfindungsraten von PAH-Standards nach Dotierung und Extraktion von Pyrolysekoks mit Toluol

Jodzahl

Bei der Ermittlung der Jodzahl nach ASTM 1510-60 kommt ein Korrekturfaktor zum Tragen in Abhängigkeit von der Restnormalität des Filtrates. Zur Verbesserung der Meßgenauigkeit der Ergebnisse für die vergleichsweise niedrigen Werte der Pyrolysekoks wurde, in Abwandlung der Durchführungsvorschriften, die Einwaagemenge der Koksproben erhöht mit dem Ziel, einen Korrekturfaktor nahe 1 einzustellen. Die eingewogene Koks menge lag bei 6 g.

9 Vergleich Pyrolysekoks - Braunkohlekoks

Für die weitere Untersuchung von Einsatzmöglichkeiten des Pyrolysekokes im Vergleich zu Braunkohlekoks mußte ein Koks aus den verschiedenen Versuchsreihen unterschiedlicher Materialzugabe ausgewählt werden. Auswahlkriterium war neben der Koksqualität die Bewertung der einzelnen verfahrenstechnischen Einstellungen im Hinblick auf eine großtechnische Realisierung der Pyrolyse.

Dabei wurden die Kokse aus der Pyrolyse von nur maschinell entwässertem Schlamm, zudosiert in den heißen Reaktor, aus Gründen der energetischen Bewertung dieser Versuchseinstellung nicht berücksichtigt, da hierbei eine große Wassermenge zunächst verdampft und auf Pyrolysetemperatur gebracht wird, um anschließend wieder kondensiert zu werden. Für eine großtechnische Pyrolyse würde sich, schon aus diesen Gründen, eine vorherige Trocknung des Schlammes empfehlen. Zudem zeigt die Untersuchung der Kokse, daß diese Vorgehensweise auch nicht durch eine außergewöhnliche Qualität der dabei erzeugten Kokse gerechtfertigt wäre.

Ähnliches gilt für die Zugabe von getrocknetem Schlamm, vermischt mit dem gesamten Kondensat, in den heißen Reaktor. Hier könnten eventuell weitere Versuche zur Untersuchung der Kokseigenschaften bei Zugabe von Schlamm gemeinsam mit nur der ölartigen Fraktion des Kondensats in den heißen Reaktor noch zusätzliche Erkenntnisse bringen.

Die Versuchseinstellung der Materialzugabe in den kalten Reaktor hat ihren realen Bezug zur technischen Anwendung in der Anfahrphase einer Pyrolyseanlage und ist somit nur eingeschränkt von Interesse.

	DIM	Pyrolysekoks	Pyrolysekoks	Braunkohlekoks-Staub
Pyrolysetemperatur	°C	700	800	> 900
Körnung	mm	0,0 - 0,4	0,0 - 0,4	0,0 - 0,4
Schüttdichte	g/cm ³	0,5 - 0,7	0,5 - 0,7	0,55
Aschegehalt	Gew %	83,0 - 85,0	89,3 - 90,6	9,0
Kohlenstoffgehalt	Gew%	15,3 - 16,4	14,4 - 14,7	87,0
Heizwert, H _U	kJ/kg	5.550 - 5.830	4.770 - 5.500	29.800
Spez. Oberfläche, BET	m ² /g	68 - 84	61 - 72	247 - 270
Jodzahl	mg/g	150 - 170	159 - 193	304
Summe PCB	µg/kg TR	55,14	19,16	n.b.

Tab. 9.1: Vergleich von Pyrolysekoks und Braunkohlekoks-Staub

Aus den genannten Gründen wurde für die weitere Untersuchung ein Koks aus der Versuchsreihe der Materialzugabe in den heißen Reaktor ausgewählt. Der Gehalt an organischen Schadstoffen sowie die Adsorptionseigenschaften legen eine Probe aus dem Temperaturbereich zwischen 700 und 800 °C nahe. Tabelle 9.1 zeigt den Vergleich von gemahlenem Koks aus der Klärschlamm-Pyrolyse bei 700 und bei 800 °C mit Braunkohlekoks-Staub.

Die weiteren Untersuchungen von Kokseinsatzmöglichkeiten im Vergleich zu Braunkohlekoks-Staub wurden mit dem Koks aus der Pyrolyse bei 800 °C durchgeführt.

10 Untersuchung von Kokseinsatzmöglichkeiten im Vergleich zu Braunkohlekoks

Im wesentlichen kann der Einsatz von Adsorbentien nach ihrer Anwendung in der gasförmigen oder wäßrigen Phase unterschieden werden. Dabei hat sich der Schwerpunkt ihrer Verwendung in den vergangenen Jahrzehnten verschoben von der Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen in der chemischen und der Nahrungsmittelindustrie hin zur verstärkten Anwendung im Umweltschutzbereich, beispielsweise zur Emissionsminderung von Schadstoffen /85, 86, 87/ oder Rückgewinnung von Produktionsstoffen. Vor diesem Hintergrund wurde der Einsatz der erzeugten Pyrolysekokse in der Gasreinigung und in einer Modellkläranlage, jeweils im Vergleich zu Braunkohlekoks, untersucht.

10.1 Gasreinigung

Zur Untersuchung der Verwendbarkeit der Kokse in der Gasreinigung wurde eine Fraktion von 1-2 mm abgesiebt und in einer Versuchsanlage unter ähnlichen Bedingungen wie in einer Rauchgasreinigung mit verschiedenen Schadstoffen beladen, und ihre Durchbruchskurven wurden ermittelt /88/. Abbildung 10.1 zeigt das Schema der Versuchsanlage.

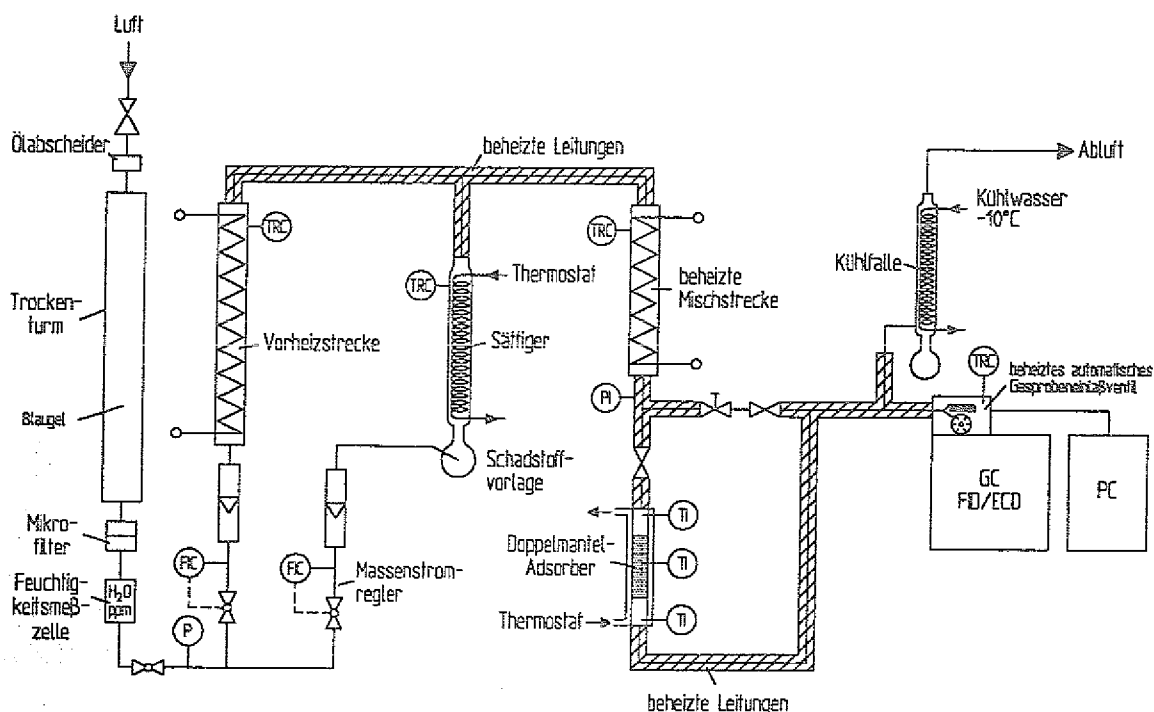


Abb. 10.1: Schema der Versuchsanlage zur Ermittlung der Durchbruchskurven nach /88/

Sie bestand im wesentlichen aus

- Trägergasaufbereitung
- Schadstoffverdampfer
- Adsorber
- Gasanalyse

In der Trägergasaufbereitung wurde Luft als Trägergas von Ölresten befreit, getrocknet und gefiltert und nach Druckregelung einer Vorheizstrecke zugeführt. Alle folgenden Leitungen wurden auf 120 °C beheizt.

Ein Teilstrom der aufbereiteten Luft wurde über einen Schadstoffverdampfer mit anschließendem Sättiger geführt. Durch Mischung der beiden Teilströme in einer sich anschließenden beheizten Mischstrecke wurde eine definierte Adsorptivkonzentration vor Adsorber eingestellt.

Der Adsorber bestand aus einem thermostatisierten Doppelmantelgefäß von 3 cm Innendurchmesser mit einem Glasfritteneinsatz zur Aufnahme der Adsorbensschicht.

Zur Analyse diente ein Gaschromatograph (Typ HR GC 5160 Mega, Fa. Carlo Erba Instruments) mit Flammenionisations-Detektor, mit dessen Hilfe die Adsorptivkonzentration nach Adsorber als Funktion der Zeit gemessen werden konnte.

Hierzu wurden vor Beginn der Messungen die eingesetzten Adsorbentien 24 Stunden lang bei 120 °C ausgeheizt, und nach Abkühlen im Exsikkator wurde eine Einwaagemenge von 10 bis 30 g in den Adsorber eingefüllt. Zur Überprüfung der Schadstoffkonzentration vor dem Versuch konnte das mit dem Schadstoff dotierte Trägergas über einen Bypass direkt dem Analysesystem zugeführt werden.

Zur Ermittlung der Durchbruchkurven wurde die Schadstoffkonzentration c nach dem Adsorber als Funktion der Zeit gemessen. Für die graphische Darstellung wird diese in Relation zur Eingangskonzentration c_0 gesetzt. Die Durchbruchkurve beschreibt den Adsorptionsverlauf in einer durchströmten Adsorbensschicht, d.h. die relative Konzentration des Schadgases nach Adsorber als Funktion der Zeit. Sie kann in drei Bereiche unterteilt werden: Die Zeit t_D bis zum ersten Durchbruch, die Zeit t_S bis zum vollständigen Durchbruch oder bis zur Sättigung und die Zeit nach dem vollständigen Durchbruch. Der Verlauf der Kurve zwischen erstem Durchbruch und Sättigung beschreibt die Adsorptionszone. Ihre Länge und somit die Steigung der Kurve ist ein entscheidendes Kriterium für die Adsorberauslegung. Eine große Steigung läßt eine gute Ausnutzung des Adsorbens im Adsorber erwarten.

Zur besseren Vergleichbarkeit von verschiedenen Durchbruchkurven und Adsorbentien wurde in einer Konvention t_D , definiert als die Zeit, nach der $c/c_0 = 0,05$ beträgt, und t_S als die Zeit, nach der $c/c_0 = 0,95$ ist.

Für die Untersuchungen der Adsorption aus der Gasphase wurde eine Fraktion des Pyrolysekokes von 1 bis 2 mm abgesiebt und ihre Eigenschaften wurden eigens nochmals bestimmt; ebenso wurde der zum Einsatz kommende Braunkohlekoks untersucht. Die ermittelten Eigenschaften für die beiden Adsorbentien sind in Tabelle 10.1 aufgeführt.

Adsorbens	Schüttdichte	Körnung	Spez. Oberfläche n. BET	Makroporenvolumen Radius: > 7500 nm	Meso- u. Makroporenvolumen Radius: 3,6 - 7500 nm	Gesamt-porenvolumen Radius: 3,6 - >7500 nm
	g/cm ³	mm	m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g	cm ³ /g
Braunkohlekoks	0,488	1,6 - 2,0	295	0,5234	0,3694	0,8928
Pyrolysekoks	0,293	1,0 - 2,0	63	0,5678	0,5543	1,1221

Tab. 10.1: Eigenschaften der eingesetzten Adsorbentien nach /88/

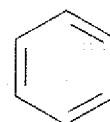
Die Adsorptionsuntersuchungen wurden unter folgenden Versuchsbedingungen durchgeführt:

- Adsorptionstemperatur: 120 °C
- Volumenstrom: 250 l/h
- Leerrohrgeschwindigkeit: 9,85 cm/s (bei 25 °C)

Diese Bedingungen wurden ausgewählt, um die Gegebenheiten in einer Rauchgasreinigung nachzubilden. Die Schadstoffkonzentrationen liegen dort etwa im Bereich von ng bis µg pro m³ Rohgas, wurden hier jedoch mit einigen 10 mg/m³ bewußt größer gewählt, um den analytischen Aufwand geringer zu halten, nicht im Bereich von Nachweisgrenzen arbeiten zu müssen und die erforderlichen Meßzeiten zu verkürzen.

Benzol-Adsorption

Die Adsorption von Benzol gehört zu den häufig verwendeten Aktivkohle-Untersuchungsmethoden. Benzol hat einen Siedepunkt von 80,1 °C und ist ein wichtiges Basisprodukt für die organische Synthese. Aufgrund seiner häufigen Verwendung hat man sich bereits vielfach mit der adsorptiven Rückgewinnung von Benzol aus der Gasphase befaßt. Die Adsorption von Benzol kann einen Hinweis geben auf die mögliche Verwendbarkeit eines Adsorbens für die Lösungsmitteladsorption. Besondere Bedeutung erlangte die Adsorption von Benzol mit der zunehmenden Erkenntnis über seine Giftigkeit. Seine blutkrebserzeugende Wirkung gilt heute als gesichert /66, 89/.



Benzol-Formel

Für die Ermittlung der Benzol-Durchbruchskurve wurden jeweils 30 g beider Adsorbentien eingewogen. Die Beladung erfolgte mit einer Adsorptivkonzentration von 69 mg/m^3 . Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Durchbruchskurven für den Pyrolysekoks und für den Braunkohlekoks in Abbildung 10.2 gemeinsam dargestellt.

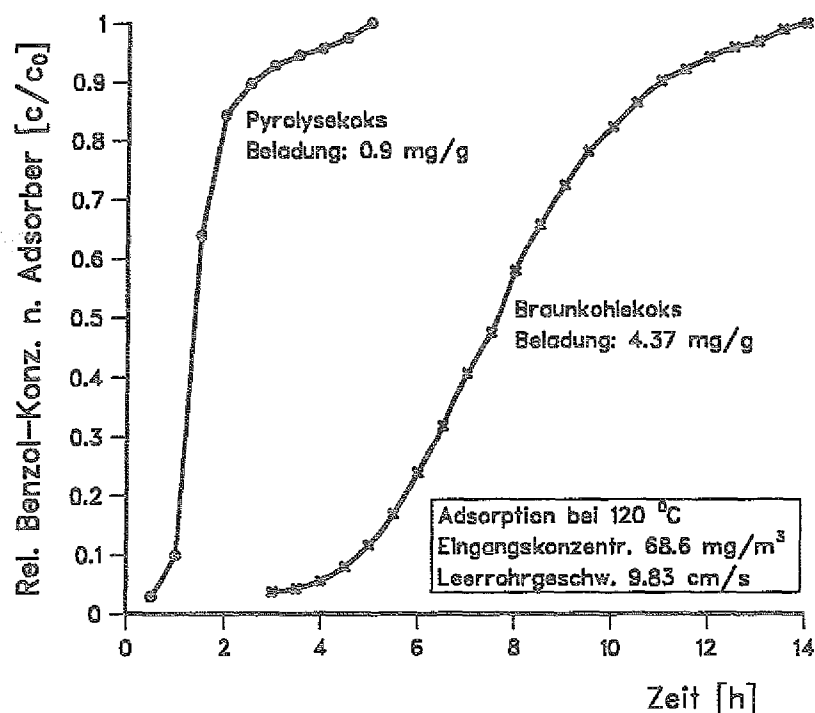
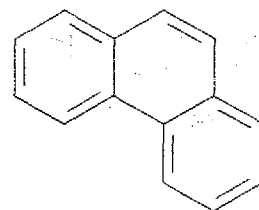


Abb. 10.2: Benzol-Adsorption, Durchbruchskurve

Bereits nach etwa einer halben Stunde war der erste Durchbruch für den Pyrolysekoks zu verzeichnen ($t_D = 0,5 \text{ h}$), während dieser für den Braunkohlekoks erst nach über 3 Stunden auftrat ($t_D = 4 \text{ h}$). Die Sättigungszeit betrug für den Pyrolysekoks $t_S = 4 \text{ h}$ und für den Braunkohlekoks $t_S = 13 \text{ h}$. Nach dieser Zeit war der Pyrolysekoks mit $0,9 \text{ mg}$ Benzol je g Koks beladen, während der Braunkohlekoks eine Sättigungs- oder Gleichgewichtsbeladung von $4,4 \text{ mg/g}$ aufwies. Die Gleichgewichtsbeladungen stehen demnach etwa im gleichen Verhältnis zueinander, ca. $1 : 5$, wie die spezifischen Oberflächen nach BET der Adsorbentien.

Phenanthren-Adsorption

Phenanthren gehört zu den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, den PAK (hier engl. PAH) und ist ein Bestandteil des Steinkohlenteers. Als 3-ringiges aromatisches Kohlenwasserstoff-Molekül ist es ein Isomeres des Anthracens, mit dem zusammen es im sog. Anthracenöl des Steinkohlenteeres gefunden wird. Die nebenstehende Abbildung zeigt das Phenanthren-Molekül. Es hat einen Schmelzpunkt von 100 °C und einen Siedepunkt von 340 °C /66/. Neben der Verkokung



Phenanthren-Formel

von Steinkohle entsteht das Phenanthren generell, wie alle PAH, bei der thermischen Behandlung von organischem Material. Es ist zu finden im Tabakrauch, in den Abgasen von Verbrennungsmotoren wie auch in den Abgasen aus der Verbrennung und Pyrolyse beim Hausbrand, industrieller Energie-Erzeugung mittels fossiler Brennstoffe oder bei der Beseitigung von Reststoffen.

Vielen Substanzen dieser Stoffklasse wird aufgrund von Tierexperimenten und epidemiologischen Untersuchungen ein kanzerogenes und mutagenes Potential zugesprochen. Daher ist die Beseitigung dieser Schadstoffe aus dem Rauchgas, beispielsweise durch Adsorption, von besonderem Interesse.

Für die Adsorptionsversuche von Phenanthren wurde eine Adsorbensmenge von jeweils 10 g eingewogen. Die Schadstoff-Eingangskonzentration betrug 37 mg/m^3 . In Abbildung 10.3 sind die Durchbruchskurven für beide Adsorbentien dargestellt.

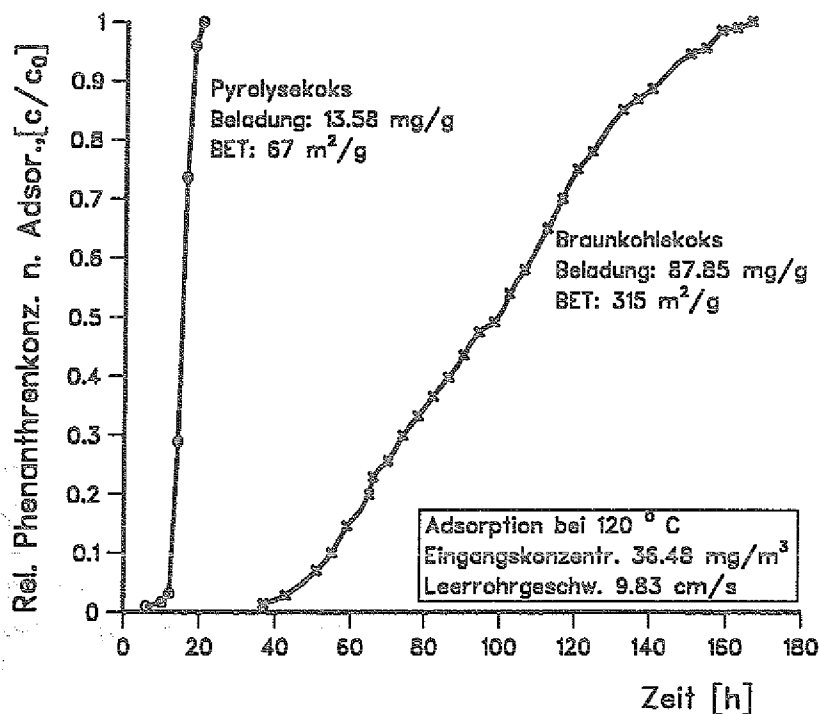
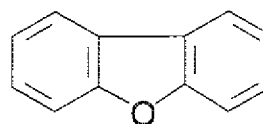


Abb. 10.3: Phenanthren-Adsorption, Durchbruchskurve

Für den Pyrolysekoks betrug die Durchbruchszeit $t_D = 12 \text{ h}$; die Sättigung war nach $t_S = 18 \text{ h}$ erreicht. Die vergleichbaren Werte für den Braunkohlekoks betrugen $t_D = 45 \text{ h}$ und $t_S = 154 \text{ h}$. Nach der Sättigung wurde eine Gleichgewichtsbeladung von 13,5 mg/g für den Pyrolysekoks und 87,8 mg/g für den Braunkohlekoks gemessen. Auch hier geben die Beladungen in etwa das Verhältnis der spezifischen Oberflächen wieder.

Dibenzofuran-Adsorption

Das Dibenzofuran ist die nicht chlorierte Grundform der in den vergangenen Jahren in den Blickpunkt nahezu allgemeinen Interesses gerückten Schadstoff-Gruppe der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) und der noch häufiger genannten polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD). Einer der Hauptbildungswege für diese Schadstoff-Gruppen sind Verbrennungsprozesse im weitesten Sinne /90/. Dort werden sie bevorzugt im Zusammenhang mit thermolytischen Vorgängen im Temperaturbereich zwischen 300 und 600 °C, bei Anwesenheit von Chlor-Donatoren, neben anderen chlorierten Verbindungen gebildet. Insbesondere den vierfach chlorierten Verbindungen wird hohes toxisches und mutagenes Potential zugeschrieben. Daher ist die Adsorption von Dibenzofuran aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu den chlorierten Verbindungen von aktuellem Interesse.



Dibenzofuran-Formel

In Abbildung 10.4 sind die Durchbruchskurven für die beiden untersuchten Adsorbentien dargestellt. Die Eingangskonzentration an Dibenzofuran betrug 90 mg/m³.

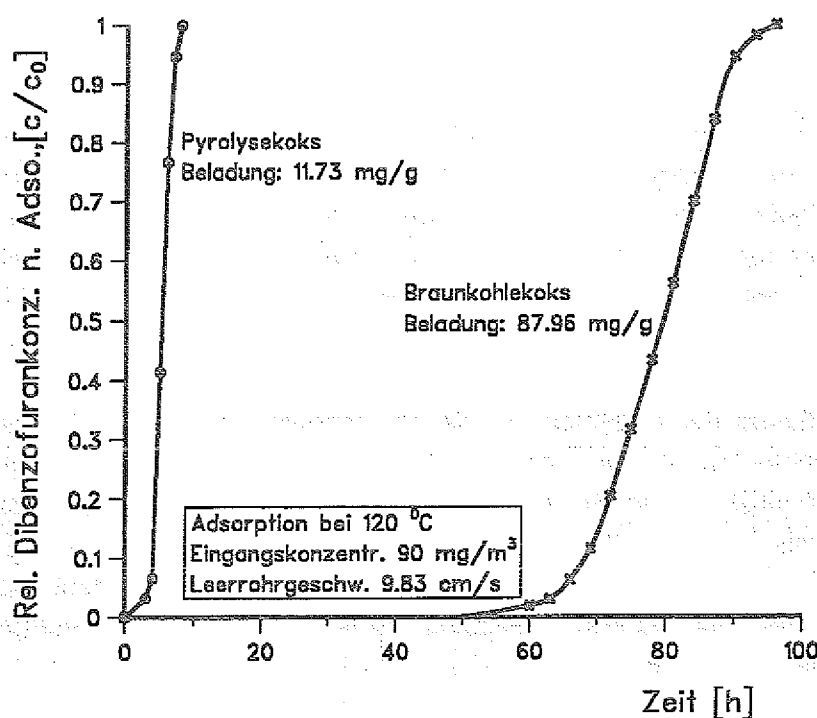


Abb. 10.4: Dibenzofuran-Adsorption, Durchbruchskurve

Besonders zu beachten ist, daß für die dargestellten Durchbruchskurven die Einwaage an Braunkohlekoks 20 g betrug, während nur 10 g Pyrolysekoks eingewogen wurden. Das führte zu deutlich kürzeren Durchbruchs- und Sättigungszeiten des Pyrolysekoks ($t_D = 3$ h; $t_S = 7$ h) gegenüber dem Braunkohlekoks ($t_D = 65$ h; $t_S = 90$ h). Die Beladung hingegen zeigte in der Tendenz ein ähnliches Bild wie für die anderen untersuchten Ad-

sorptive. Sie betrug für den Pyrolysekoks 11,7 mg/g und für den Braunkohlekoks 87,9 mg/g.

Die Untersuchungen zur Adsorption in der Gasphase zeigten für Pyrolysekoks und Braunkohlekoks adsorptive Eigenschaften, mit denen Beladungen erreicht werden konnten, die etwa im Verhältnis ihrer spezifischen Oberflächen lagen. Tabelle 10.2 zeigt eine Gegenüberstellung der Verhältnisse der spezifischen Oberflächen und der ermittelten Beladungen der beiden Adsorbentien zueinander.

Größe	Verhältnis von Braunkohlekoks : Pyrolysekoks
Spezifische Oberfläche	295 : 63 = 4,7
Benzol-Beladung	4,4 : 0,9 = 4,9
Phenanthren-Beladung	87,8 : 13,5 = 6,5
Dibenzofuran-Beladung	87,9 : 11,7 = 7,5

Tab. 10.2: Spezifische Oberfläche und Beladung der Adsorbentien
Quotienten der Werte von Braunkohlekoks und Pyrolysekoks

Auffällig ist die überraschend gute Übereinstimmung der Beladungen der Adsorbentien mit Phenanthren und Dibenzofuran, für die nahezu gleiche Werte gemessen wurden. Dies ist sicherlich auf die große Ähnlichkeit der beiden Moleküle hinsichtlich ihrer Struktur und Größe zurückzuführen (beide sind aromatische Verbindungen, die aus drei Ringen bestehen), die zu ähnlichen physikalischen Eigenschaften und ähnlichem Adsorptionsverhalten führen.

Unter Berücksichtigung der ungünstigen Adsorptionsbedingungen (120 °C) zeigte der Pyrolysekoks beachtenswerte Adsorptionsfähigkeiten, insbesondere für die in letzter Zeit häufig diskutierten organischen Schadstoffe. Die insgesamt erreichbare Beladung ist zwar seiner spezifischen Oberfläche entsprechend gering, doch dies ist häufig von nachgeordneter Bedeutung, da die abzuscheidenden Schadstoff-Konzentrationen für viele Adsorbens-Anwendungen in der Gasreinigung um mehrere Größenordnungen geringer sind als die hier eingestellten, so daß auch bei Einsatz von Pyrolysekoks akzeptable Adsorber-Betriebszeiten zu erwarten sein dürften.

10.2 Einsatz in der biologischen Reinigungs-Stufe einer Modellkläranlage

Bei der Untersuchung verschiedener Einsatzmöglichkeiten für einen Pyrolysekoks, der aus Klärschlamm hergestellt wurde, liegt der Gedanke nahe, diesen Koks wieder im Bereich der Kläranlage einzusetzen. Die Versuche hierzu wurden am Institut für Biotechnologie 3, IBT 3, des Forschungszentrums Jülich durchgeführt /91/.

Über den Einsatz von Aktivkohlen und Braunkohlekoks in Abwasserreinigungsanlagen wurde verschiedentlich berichtet /92-104/. Bereits in den 70er Jahren wurde in den USA eine adsorptive Abwasserreinigung einer biologischen Behandlung nachgeschaltet /105, 119/. Überwiegend wurde hierbei der Zweck verfolgt, die Abwässer nach ihrer biologischen Reinigung zu entfärben und ihre Fischtoxizität weiter zu vermindern, d. h. der Koks wurde in der Nachreinigung eingesetzt, um die Qualität des gereinigten Abwassers weiter zu verbessern. In einigen Fällen wurden auch schon durch die Zugabe von Braunkohlekoks-Staub in die biologische Reinigungs-Stufe einer Kläranlage Verbesserungen von verschiedenen Betriebsdaten gemessen /120/. Hierbei wurden u.a. folgende Ziele verfolgt:

- Adsorptive Bindung von Abwasserinhaltsstoffen, die den biologischen Abbau stören
- Verminderung oder Verhinderung von Blähschlamm
- Verbesserung des Schlammvolumenindex
- Verbesserung des Entwässerungsverhaltens
- Entwicklung von langsam wachsenden Spezialorganismen mit besonderer Stoffwechselaktivität auf den Bewuchsflächen
- Aufkonzentration von Abwasserinhaltsstoffen an der Oberfläche von Adsorbentien, um sie so für den mikrobiologischen Abbau bereitzustellen

Daher war es naheliegend, daß diese Fragen auch bei der Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten des Pyrolysekokes im Bereich der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage zunächst im Vordergrund standen. Dazu wurde auch die Frage nach dem Einfluß auf Nitrifikation, Denitrifikation und biologische Phosphatelimination untersucht. Auch diese Versuche wurden im Vergleich mit Braunkohlekoks durchgeführt. Dabei wurde der Koks aus der Pyrolyse bei 800 °C und der Braunkohlekoks-Staub, wie in Tab. 9.1 beschrieben, verwendet.

Vor einer Zugabe von pyrolytisch erzeugtem Koks in ein biologisches System stellte sich jedoch die Frage, ob der gewonnene Koks nicht in irgendeiner Form negativ oder gar toxisch auf die Mikroorganismen eines biologischen Klärprozesses wirken würde. Die in Kapitel 8 beschriebenen Untersuchungsmethoden geben nur Aufschluß über physikalische und chemische Eigenschaften des Kokes. Daher wurde der Pyrolysekoks zunächst einem Toxizitätstest unterzogen.

Toxizitätstest

Als Toxizitätstest wurde, in einem Batch-Versuch nach /106/, die Auswirkung der Zugabe von Pyrolysekoks auf die Atmungsaktivität einer Belebtschlammprobe untersucht. Der verbrauchte Sauerstoff dient als Maß für die Atmung der Mikroorganismen. Dabei wird der Sauerstoffgehalt in einem temperierten Respirationsgefäß gemessen, in dem sich eine zuvor mit Sauerstoff gesättigte Belebtschlamm-Probe befindet. Aus der Abnahme der O_2 -Konzentration als Funktion der Zeit läßt sich die Sauerstoff-Verbrauchsrate, bezogen auf den Trockensubstanz-Gehalt der Probe, in $mgO_2/gTSh$ ermitteln. Während dieser Messung wird der Probe eine Kohlenstoff-Quelle zugesetzt. Bei der so ermittelten heterotrophen Atmungsaktivität werden drei Phasen unterschieden:

1. die Phase vor der Substratzugabe, die sog. Grundatmung (GA1)
2. die Phase während des Substrat-Abbaus, die sog. Substratatmung (SA); sie ist gekennzeichnet durch einen deutlich erhöhten Sauerstoff-Verbrauch
3. die Phase nach Verbrauch des Substrats, in der sich wieder eine Grundatmung (GA2) einstellt

Für den Toxizitätstest wurde neben dem Braunkohlekoks-Staub der Koks aus der Pyrolyse bei 700 °C und bei 800 °C, wie in Tabelle 9.1 aufgeführt, untersucht. Dazu wurden immer Referenzmessungen mit Belebtschlamm ohne Kokszugabe untersucht. Die Koks-Dosierate wurde zu 100 und 1000 mg/l gewählt, bei einer gleichbleibenden Biomassekonzentration von 3,8 g TS/l. Die folgende Tabelle 10.3 zeigt die gemessenen Atmungsaktivitäten als Mittelwerte der drei Versuchsphasen für die verschiedenen Untersuchungsbedingungen.

Koks-Dosierate = 100 mg / l						
Koksart	Ohne Koks	Mit PK 700	Ohne Koks	Mit PK 800	Ohne Koks	Mit BK
Atmung in $mg O_2 / g TS \cdot h$						
G1	2,9	5,2	4,2	3,1	4,5	3,9
SA	30,4	34,6	35,4	34,3	31,9	34,6
G2	3,2	4,9	4,4	5,2	4,5	4,4
Koks-Dosierate = 1000 mg / l						
G1	2,9	10	4,3	7,8	4,5	4,9
SA	30,4	36,7	33,0	31,0	31,9	38,0
G2	3,2	9,4	4,7	6,7	4,5	5,4

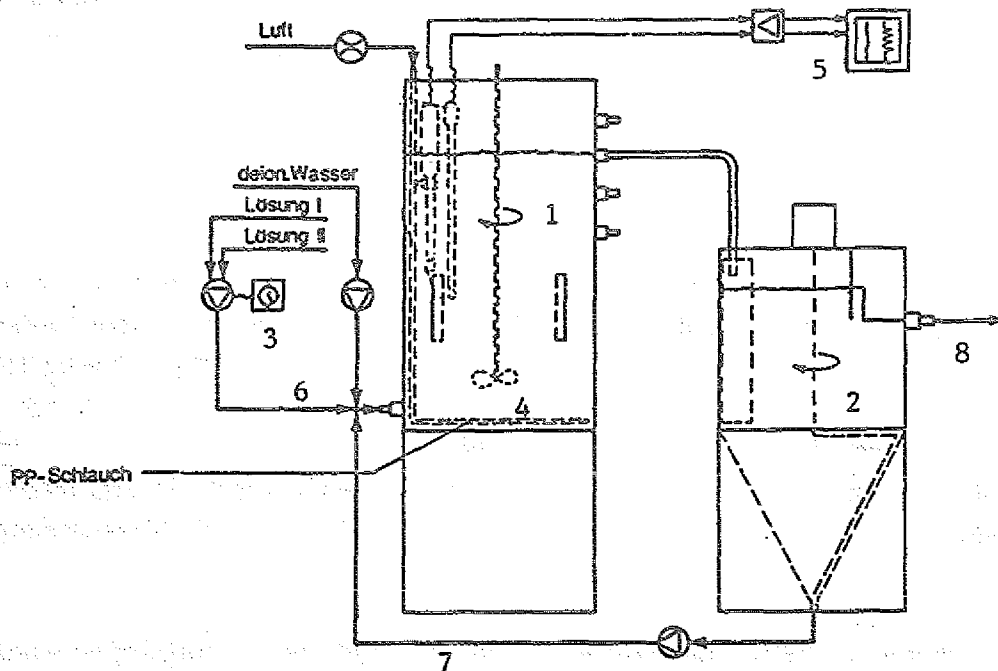
PK 700: Koks aus der Pyrolyse bei 700 °C; PK 800 Koks aus der Pyrolyse bei 800 °C; BK: Braunkohlekoks-Staub

Tab. 10.3: Messung der Atmungsaktivität einer Belebtschlamm-Probe mit und ohne Zugabe von Pyrolysekoks und Braunkohlekoks-Staub

Die Ergebnisse zeigten keine signifikanten Unterschiede oder gar Toxizitäts-Erscheinungen der untersuchten Belebtschlamm-Proben. Lediglich die etwa um den Faktor 2 bzw. 3 erhöhte Grundatmung in den Versuchen mit der höheren Koks-Dosierate deutete auf das eventuelle Vorhandensein von für die Mikroorganismen verwertbaren Kohlenstoff-Bestandteilen aus den Koksen hin, stellte jedoch für die weiteren Untersuchungen keine Einschränkung dar.

Einfluß auf biologische Reinigungsstufe

Im folgenden wurden zur Untersuchung des Einflusses einer Kokszugabe in die biologische Reinigungs-Stufe einer Kläranlage parallel zwei Modellkläranlagen im Labor betrieben. Abbildung 10.5 zeigt den schematischen Aufbau der Modellkläranlagen. Sie bestanden im wesentlichen aus dem Belebungsbecken (1), mit Substrat-, Wasser- und Luftzufuhr (A, B, C), und dem Nachklärbecken mit Räumer (2).



Skizze einer 8 l Modellbelebtschlammanlage.

- | | |
|----------------------|---|
| 1 Belebungsbecken | 5 O ₂ und pH Meß- und Regelgerät |
| 2 Nachklärbecken | 6 Zulauf |
| 3 Zeitschaltuhren | 7 Schlammrückführung |
| 4 Belüftungsschlauch | 8 Ablauf |

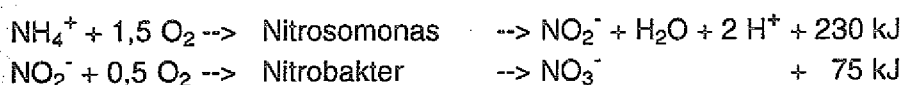
Abb. 10.5: Schematischer Aufbau der Modell-Kläranlagen

Die Behälter waren aus Plexiglas. Das Belebungsbecken faßte 8 l und das Nachklärbecken 5 l. Sie wurden thermostatisiert und vor Lichteinfall geschützt, um einen übermäßigen Algenwuchs an den Behälterwänden zu verhindern. Im Belebungsbecken wurden pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Temperatur gemessen und registriert. Zusätzlich wurden in regelmäßigen Abständen Betriebsparameter der Anlagen wie Trockensubstanzgehalt, Absetzverhalten, Schlammvolumenindex und die C-, N- und P-relevanten Werte im Ablauf bestimmt. Um eine gute Vergleichbarkeit und Gleichmäßigkeit der Untersuchungen zu gewährleisten, wurden die Anlagen mit einem synthetischen Abwasser beschickt.

Die Anlagen wurden nach dem "Jülicher Verfahren" /107,121/ betrieben. Dabei wird das Abwasser diskontinuierlich einmal pro Stunde (in 1-15 Minuten, bei der hier beschriebenen Laborkläranlage in 1 Minute) zugegeben und die Belüftung, d.h. die Sauerstoffzufuhr in die biologische Klärstufe, wird so gesteuert, daß zunächst für 20 Minuten anoxische Bedingungen herrschen, die zur Denitrifikation führen, und anschließend findet für 40 Minuten in einer aeroben Betriebsphase die Nitrifikation statt. Mit Beginn der dann wieder einsetzenden Denitrifikationsphase wird auch das Abwasser diskontinuierlich zugegeben. Das Verfahren hat den Vorteil, daß in nur einem biologischen Belebungsbecken mit gesteuerter Belüftung eine vollständige Nitrifikation und Denitrifikation durchzuführen ist, hat jedoch für die hier aufgeworfene Fragestellung den Nachteil, daß ein Effekt auf einen der Parameter nicht festgestellt werden konnte, da durch die schubweise Abwasserdosierung eine mögliche Blähschlamm Bildung ohnehin unterdrückt wird und somit eine Auswirkung der Koks Zugabe auf diesen Betriebswert nicht festzustellen war.

Mit dem synthetischen Abwasser wurden 351,8 mg/l CSB, 78,0 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ und 15,5 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ dem Belebungsbecken zudosiert. Die beiden Anlagen wurden zunächst über einige Wochen parallel, mit einer Schlammbelastung von ca. 0,26 kg CSB/kg TS*d, betrieben und ihre Betriebsparameter überwacht. Nachdem sich bei beiden Anlagen ein vergleichbar stabiler Betrieb eingestellt hatte, begann die eigentliche Meßphase. Diese bestand aus 23 Tagen kontinuierlichen Betriebs ohne Zugabe von Koks und anschließend weiteren 29 Tagen mit Zugabe von Koks in beide Anlagen. Die Koks-Dosier rate wurde zu 0,05 g/l Abwasser gewählt.

Zunächst soll auf den Einfluß der Koks Zugabe auf die Nitrifikation eingegangen werden. Die Nitrifikation ist ein sauerstoffzehrender Vorgang im Abwasser. Hierunter wird die Oxidation von Ammonium-Stickstoff, der aus organisch gebundenen Stickstoffverbindungen entstanden ist, zu Nitrit (NO_2^-) und anschließend zu Nitrat (NO_3^-) verstanden /18/. Zur Verdeutlichung sind die Reaktionsgleichungen der beiden mikrobiellen Vorgänge, für die jeweils eigene Bakterien verantwortlich sind, im folgenden aufgeführt:



In der anschließenden Denitrifikation werden organische Kohlenstoffverbindungen abgebaut, wobei diese unter Sauerstoffmangel-Bedingungen den Sauerstoff aus Nitriten und

Nitraten verwenden und dabei elementarer Stickstoff entsteht. In Abbildung 10.6 sind die gemessenen Ammonium-, Nitrit- und Nitrat-Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung dargestellt.

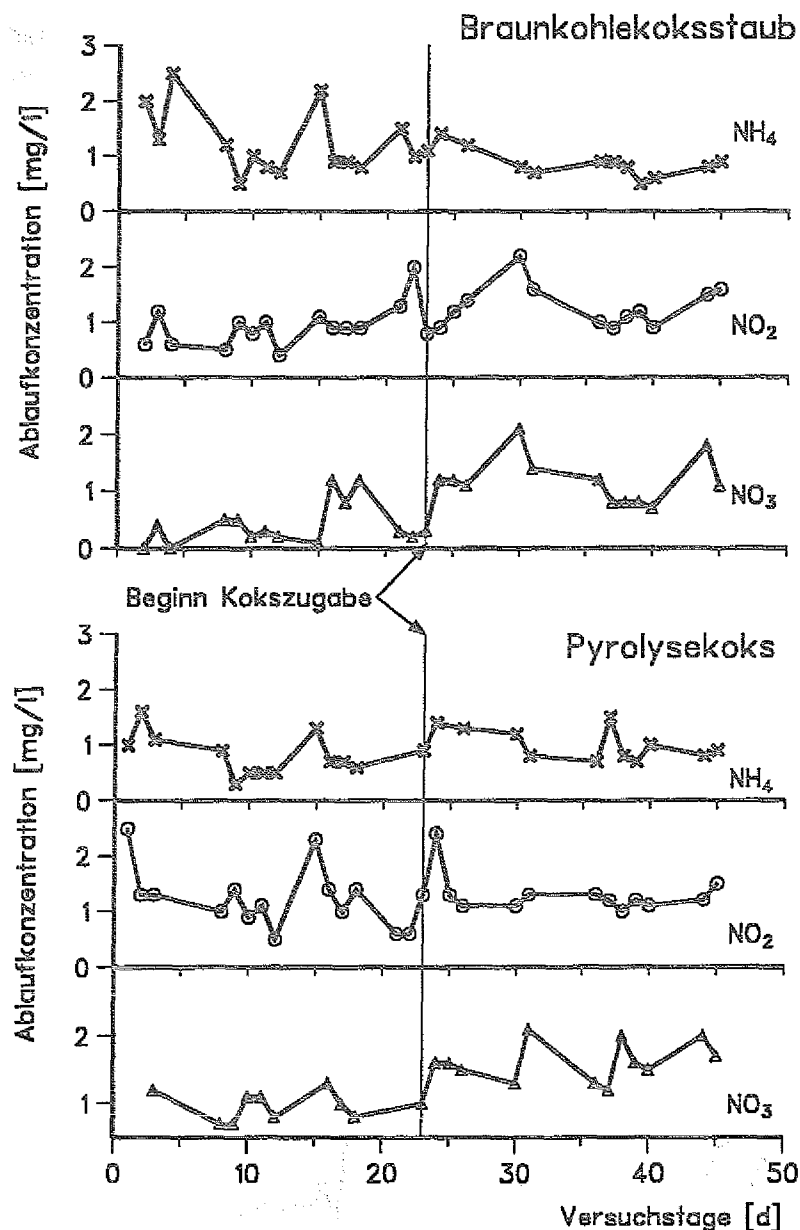


Abb. 10.6: Einfluß der Koks zugabe auf die Nitrifikation

Nach der Zugabe von Koks ist eine leichte Abnahme des Ammoniums für die Anlage mit Braunkohlekoks-Zugabe zu erkennen, was eine sehr leichte Verbesserung der mittleren NH_4 -N-Abbauleistung von 98,5 auf 98,9 % bedeutete, während für die Pyrolysekoks-Anlage eine sehr schwache Abnahme der Abbauleistung von 98,9 auf 98,7 % zu verzeichnen war. Die Nitrifikation lief vor Koks zugabe bei beiden Anlagen offensichtlich

nur bis zum Nitrit ab, was an der sehr geringen Nitrat-Konzentration erkennbar ist. Nach Koks zugabe stellte sich für beide Anlagen eine vollständige Nitrifikation ein, erkennbar an den deutlich gestiegenen Nitrat-Werten.

Neben der Nitrat- ist die Phosphatreduzierung eine wichtige Aufgabe der sog. dritten Reinigungsstufe der Kläranlagen. Je Einwohner gelangen durch Nahrungsmittelreste und Ausscheidungen täglich ca. 1,9 g P in das Abwasser /108/. Dem Ziel der Verminderung des Phosphat-Eintrags in die Vorfluter diene auch die Reduzierung des Phosphats in Wasch- und Reinigungsmitteln, die deren Anteil am Gesamteintrag von Phosphat in die Oberflächengewässer von 41 % auf 10 % verminderte.

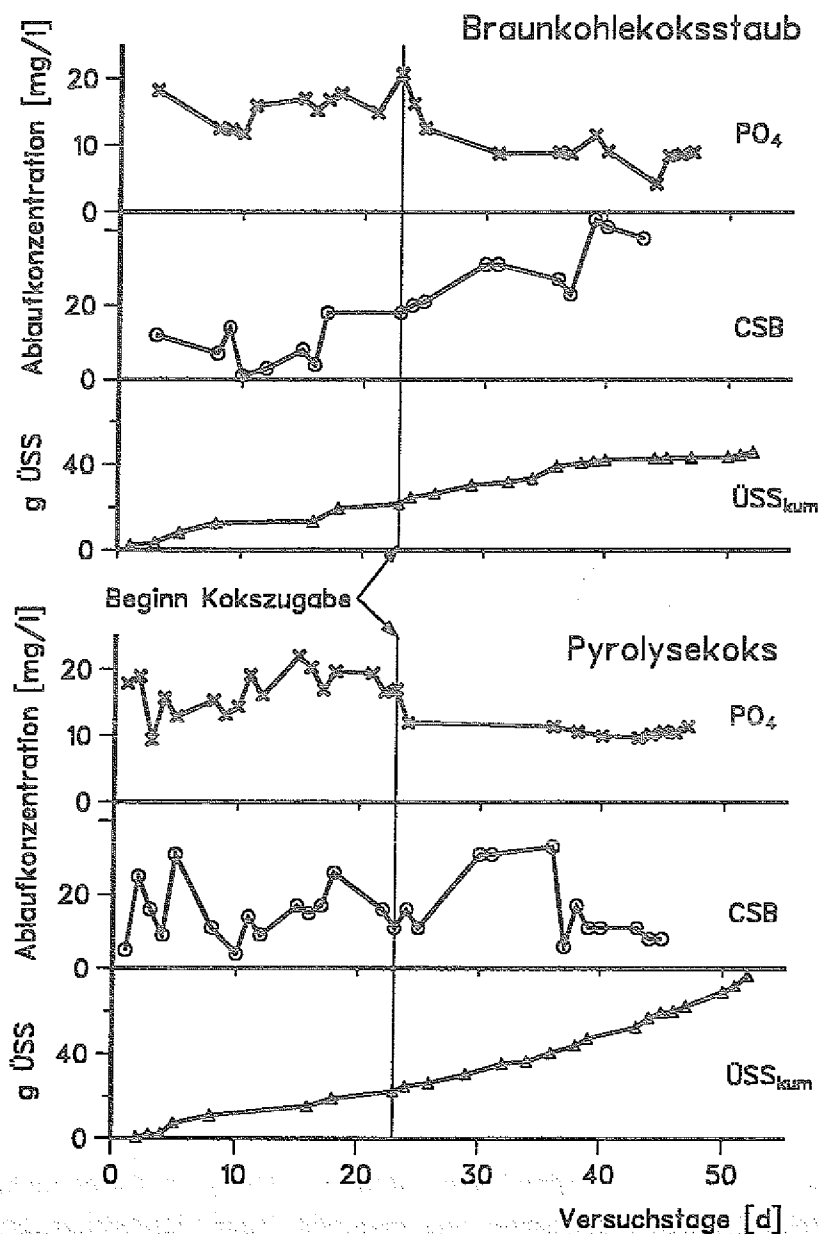


Abb. 10.7: Einfluß der Koks zugabe auf Phosphat, CSB und Überschußschlamm-Menge

Für die Kläranlagen gibt es grundsätzlich die Möglichkeit einer chemischen (Fällung) oder biologischen (bakterielle Phosphataufnahme) P-Elimination. Von besonderem Interesse ist zunächst das biologische Verfahren, da zum einen kein zusätzliches Betriebsmittel für eine Fällung erforderlich ist, zum anderen die Schlamm-Menge kaum zusätzlich vergrößert wird und schließlich nur eine geringere zusätzliche Salzbelastung des Abwassers und des Vorfluters durch diese Reinigungsmaßnahme auftritt. Die biologische Phosphatelimination ist immer eine Addition einer Einlagerung von Phosphat in die Bakterienzellen und einer chemischen oder enzymatischen Anlagerung an die Belebtschlammflocke /18/.

Für die beiden untersuchten Anlagen war eine biologische Elimination für Phosphat vor Zugabe von Koks nicht feststellbar. Wie aus Abbildung 10.7 hervorgeht, wurden im Mittel die 15,5 mg/l Phosphat, die zugegeben wurden, auch im Ablauf gemessen. Erst nach Kokszugabe konnte für den Braunkohlekoks eine mittlere Elimination von 37,5 % und für den Pyrolysekoks von 30,9 % ermittelt werden, die im wesentlichen auf die erhöhte entnommene Überschussschlamm-Menge zurückzuführen ist.

Zusätzlich sind in Abbildung 10.7 der CSB im Ablauf und die kumulierte gebildete Überschussschlamm-Menge als Funktion der Versuchsdauer dargestellt. Die CSB-Mittelwerte für die einzelnen Versuchsphasen ergeben für den Braunkohlekoks eine CSB-Abbauleistung von 98,2 % vor und 94,0 % nach Kokszugabe. Für den Pyrolysekoks betrugen diese Werte 97,2 % vor und 96,9 % nach Kokszugabe. Hier stellte sich offensichtlich eine Verschlechterung der Werte ein. Möglicherweise trugen kleinste lösliche Bestandteile aus dem Koks zu einer Erhöhung der im Ablauf gemessenen Werte bei.

Die Überschussschlamm-Mengen schließlich ergaben sich aus den entnommenen Schlamm-Mengen, die erforderlich waren, um einen mittleren Trockensubstanzgehalt von ca. 4,5 g/l einzustellen. Sie nahmen, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, für den Pyrolysekoks etwas stärker zu als für den Braunkohlekoks. Tabelle 10.4 gibt die mittleren Schlamm-Mengen pro Tag für die einzelnen Versuchsphasen wieder.

Kokszugabe	ÜSS entnommen	ÜSS im Ablauf	Summe
ohne Braunkohlekoks	1,46	0,84	2,30
mit Braunkohlekoks	1,70	0,55	2,25
ohne Pyrolysekoks	1,50	0,65	2,15
mit Pyrolysekoks	2,50	0,49	2,99

Tab. 10.4: Überschussschlamm-Menge (ÜSS) in g pro Tag (g/d)

Während bei der Braunkohlekoks-Anlage die geringeren Schlamm-Mengen entnommen wurden, fanden sich im Mittel bei der mit Pyrolysekoks betriebenen Anlage geringere suspendierte Schlamm-Mengen im Ablauf. Für beide Koks-Arten nahm nach ihrer Zugabe die zu entnehmende Schlamm-Menge zu, etwas stärker jedoch für den Pyrolysekoks. Die erhöhte Schlamm-Produktion kann durch aus dem Koks gelöste, mikrobiell verwertbare C-Verbindungen hervorgerufen werden.

Für den hier nicht abgebildeten Schlammvolumenindex (SVI) konnte keine nennenswerte Veränderung festgestellt werden, da er bereits vor Kokszugabe einen guten Wert von ca. 40-55 mg/l aufwies (vgl. /107/) und sich auch nach Koksugabe für beide Koksarten kaum veränderte.

Entwässerungsverhalten des Schlammes

Eine entscheidende Eigenschaft des Klärschlammes ist seine maschinelle Entwässerbarkeit, insbesondere in der heutigen Situation, in der für zunehmend weniger Schlämme eine Verwertung in der Landwirtschaft möglich ist und diese Schlämme daher zunehmend thermisch behandelt, d. h. in der Regel verbrannt werden müssen. Zuvor empfiehlt sich jedoch eine Trocknung, da auf diese Art und Weise Energiebilanz und CO₂-Ausstoß günstiger gestaltet werden können und nur die Energie für die Wasserverdampfung, nicht jedoch für eine weitere Aufheizung des Wasserdampfes aufgewendet werden muß. In jedem Fall ist es jedoch energetisch günstiger, die maschinelle Entwässerung des Schlammes möglichst weit zu betreiben, weshalb auch große Entwicklungsanstrengungen der Industrie hierin investiert wurden.

Für die Beurteilung der maschinellen Entwässerbarkeit eines Schlammes gibt es bisher noch keine genormten Verfahren /109/. Ein ATV-Fachausschuß /110/ kam zu dem Schluß, daß die Ermittlung der sog. kapillaren Fließzeit, der capillary suction time (CST), eine Kenngröße ist, deren Bestimmung für die praktische Anwendung durchaus nützlich sein kann für die Beurteilung der Entwässerbarkeit eines Schlammes. Demnach ist der CST-Wert als universeller Kennwert anzusehen, der auf nationaler und internationaler Ebene in wissenschaftlichen Labratorien und auch bei Herstellern von Entwässerungsmaschinen ein Anwendungsfeld gefunden hat.

Das Verfahren zur Ermittlung des CST-Wertes wurde 1967 in Großbritannien entwickelt /111, 112, 117/. Hierbei wird die Wasserabgabefreudigkeit einer Schlammprobe gemessen, indem durch die kapillare Saugkraft eines standardisierten Kartons das Wasser aufgenommen wird und sich in

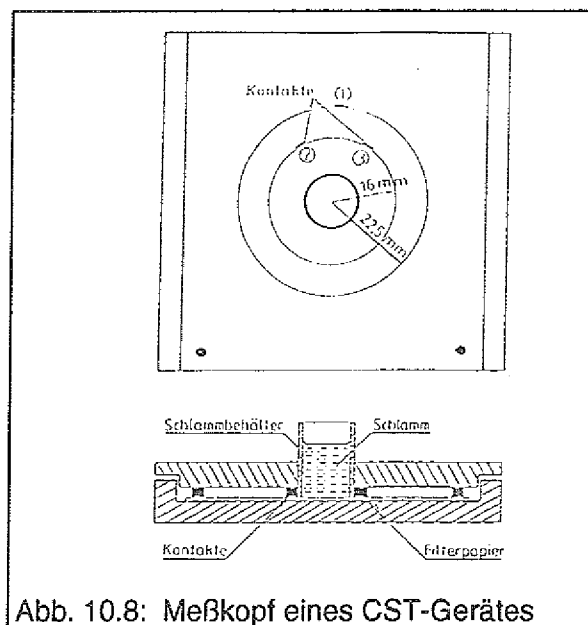


Abb. 10.8: Meßkopf eines CST-Gerätes

etwa konzentrisch in diesem ausbreitet. Dabei berührt es mit größer werdendem Radius des entstehenden durchnässten Kreises nacheinander zwei Kontakte, die auf einem inneren und einem äußeren Kreis liegen. Die Zeit, die das Wasser benötigt, um nach Auslösen des inneren Kontaktes den äußeren zu erreichen, bezeichnet man als kapillare Fließzeit, engl.: capillary suction time (CST). Sie wird bezogen auf den Trockensubstanzgehalt und somit in Sekunden pro g TS angegeben. In Abbildung 10.8 ist der Meßkopf eine CST-Gerätes dargestellt.

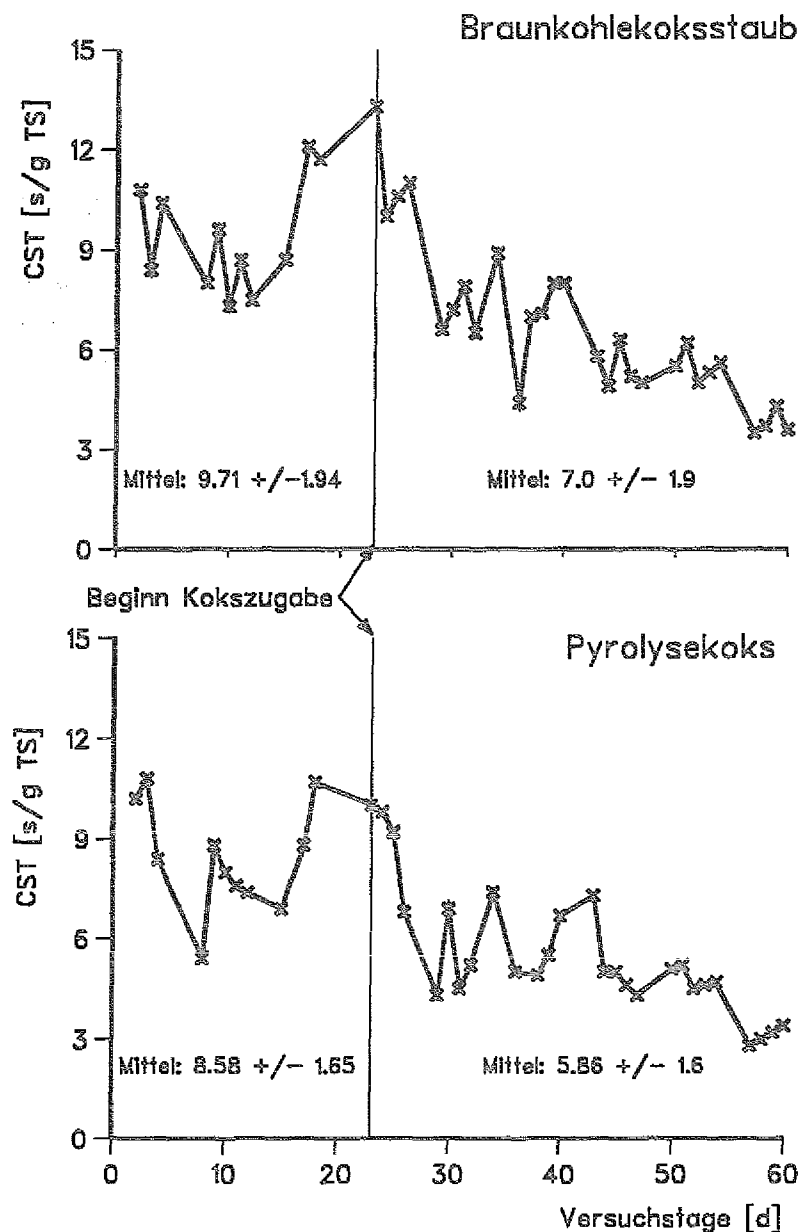


Abb. 10.9: Einfluß der Kokszugabe auf die capillary suction time (CST)

Die Ergebnisse der CST-Messungen sind in Abbildung 10.9 dargestellt. Für beide Koksarten konnte eine deutliche Verbesserung dieses Entwässerungskennwertes festgestellt werden. Im Mittel verkürzte sich die kapillare Fließzeit von 9,71 s/g TS vor Zugabe von Braunkohlekoks auf 7,0 nach der Zugabe, was einer Verkürzung auf etwa 72 % der Zeit entspricht. Für den Pyrolysekoks konnte der Mittelwert von 8,58 auf 5,86 s /g TS gesenkt werden, das entspricht einer Verkürzung auf 68 % (vgl. hierzu /120/).

Für die Auswirkung auf diesen Schlamm-Kennwert sind offensichtlich Adsorptionsfähigkeit oder spezifische Oberfläche der Adsorbentien von untergeordneter Bedeutung.

Mikroskopisches Bild

Vor und nach der Kokszugabe wurde der Belebtschlamm mikroskopisch untersucht, und wesentliche Stadien wurden photographisch festgehalten. Das Bild war bereits vor der Kokszugabe gekennzeichnet durch große, kompakte Flocken, wenig Fadenbildner und wenig frei suspendierte Bakterien. Unmittelbar nach Kokszugabe konnte bei beiden Koksen bereits auf den Körnern ein Biofilm festgestellt werden, der sich mit zunehmender Versuchsdauer ausprägte. Teilweise wurden die Pyrolysekoksteilchen in die Flockenstruktur eingebaut, wie Abbildung 10.10 veranschaulicht. Auffällig war die verminderte Zahl an frei suspendierten Mikroorganismen im Belebtschlamm nach Kokszugabe.

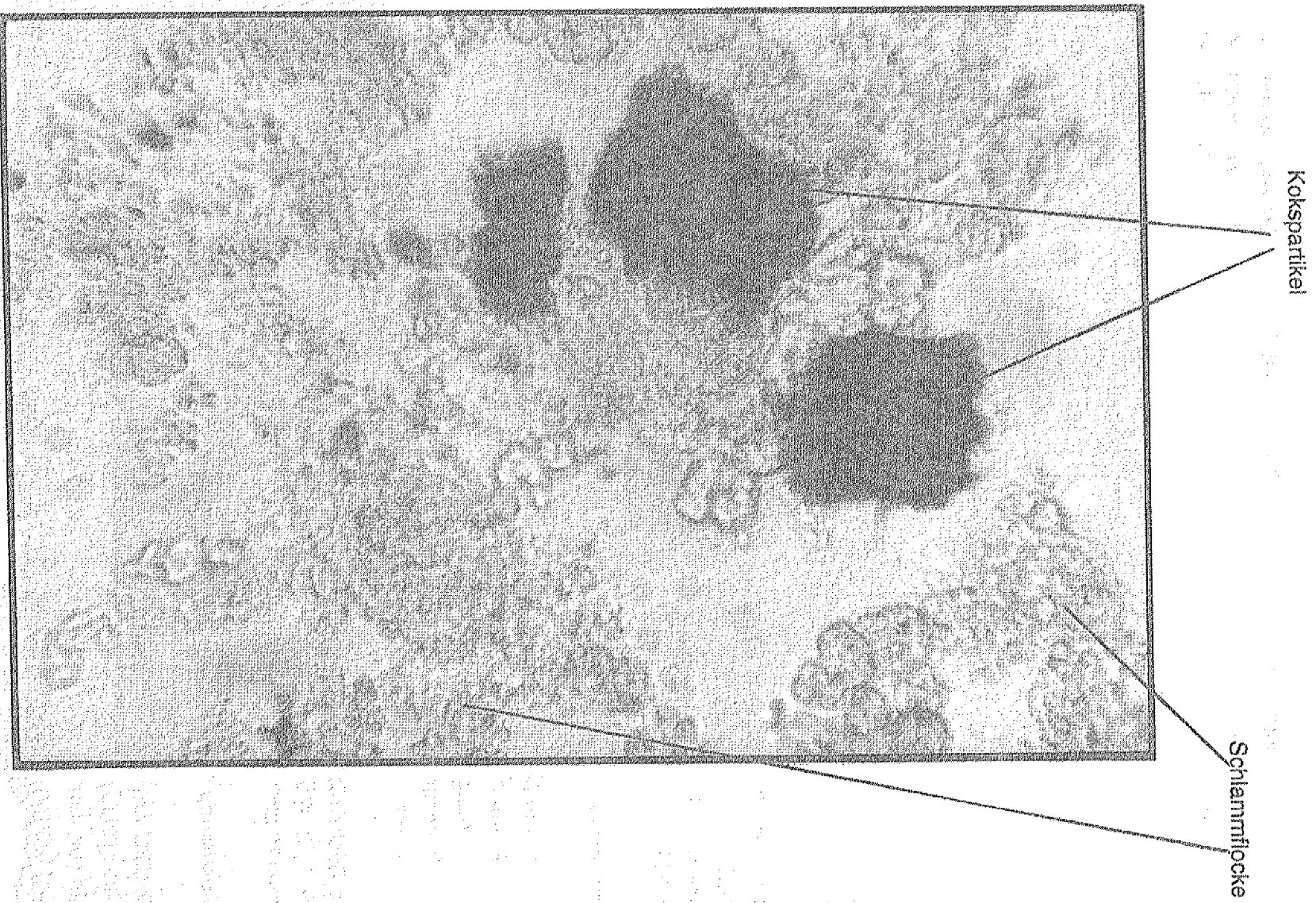


Abb. 10.10: Mikroskopisches Bild des Belebtschlammms nach Zugabe von Pyrolysekoks

10.3 Einsatz in der Nachreinigung

Noch vor dem Einsatz in der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage wurden kohlenstoffhaltige Adsorbentien in der Nachreinigung von Kläranlagen eingesetzt. Wie bereits erwähnt, sollten dabei Schadstoff- und Färbungsreste aus dem Abwasser entfernt werden, die in der biologischen Reinigung noch nicht vollständig eliminiert werden konnten. Diese Anwendung war jedoch in den meisten Fällen auf besonders problematische und spezielle industrielle Abwässer beschränkt /94, 113/.

Mit zunehmenden Anforderungen an die Gesamtreinigungsleistung einer Kläranlage gewinnen die Verfahren der adsorptiven Nachreinigung in der heutigen Zeit wieder an Bedeutung, um die Gesamtreinigungsleistung der Anlage für bestimmte Stoffe noch weiter zu erhöhen.

Daher wurde auch diese Einsatzmöglichkeit für den Pyrolysekoks in einem einfachen Batchversuch untersucht, um zumindest eine Tendenzaussage hierzu machen zu können.

Hierzu wurden in 500 ml Bechergläsern jeweils 500 mg/l und 5000 mg/l Braunkohlekoks-Staub und Pyrolysekoks unterschiedlichen wäßrigen Lösungen zugesetzt, um verschiedene Versuchsbedingungen einzustellen. Dabei sollte ein möglicher gegenseitiger Einfluß des Systems Koks/wäßrige Lösung untersucht werden.

Dazu wurden folgende verschiedene Systeme Koks/wäßrige Lösung betrachtet:

1. nur destilliertes Wasser mit Koks
2. nur Ablauf der Modellkläranlage ohne Koks (zur Bestimmung der Ausgangskonzentration)
3. Ablauf der Modellkläranlage mit Koks in zwei Dosieraten (500/5000 mg/l)
4. wie 3. mit zusätzlicher Zugabe von sog. PAZ-Spurenelementelösung

Die Bechergläser wurden gleichmäßig mittels Magnet-Rührer durchmischt. Jeweils nach 0,5, 1, 2, 6 und 24 Stunden wurden Proben gezogen. Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile wurde mittels ICP durchgeführt.

Rücklösung von Elementen aus den Koksen

Mit Hilfe der ersten Einstellung, d.h. der Zugabe von Koks nur in destilliertes Wasser, sollte in diesem Blindversuch zunächst die Frage geklärt werden, ob bestimmte Bestandteile aus dem Koks gelöst wurden und somit zu einer Anreicherung in der wäßrigen Lösung führten. Es ist anzumerken, daß im Unterschied zu den Elutionsversuchen diese Untersuchungen ohne die pH-Wert-erniedrigende CO₂-Zugabe durchgeführt wurden.

	B	P	Mn	Al	Ca	Mg	K	Na
Braunkohlekoks-Staub								
500 mg/l								
Zeit [h]								
0,5	0,008	0,566	0,017	0,601	5,33	0,69	1,93	11,8
1	0,015	n.n.	0,014	0,609	4,57	0,66	0,85	1,7
2	n.n.	0,364	0,017	0,596	4,86	0,97	1,39	6,2
6	n.n.	0,436	0,028	0,397	8,13	2,22	1,58	10,7
24	n.n.	0,361	0,044	0,350	9,97	3,07	1,51	9,7
5000 mg/l								
0,083	0,183	n.n.	n.n.	1,940	50,60	n.n.	0,73	0,9
1	n.n.	n.n.	n.n.	2,170	50,20	n.n.	2,31	13,6
2	0,213	0,118	n.n.	2,330	58,00	n.n.	1,60	7,2
6	0,275	n.n.	n.n.	1,760	43,10	n.n.	2,02	8,8
24	0,218	0,338	0,005	0,130	8,11	17,40	2,59	10,9
Pyrolysekoks								
500 mg/l								
0,083	n.n.	0,733	n.n.	0,144	5,41	0,44	1,66	13,8
1	n.n.	0,235	n.n.	0,338	4,45	0,27	0,43	n.n.
2	n.n.	n.n.	n.n.	0,394	5,56	0,36	n.n.	n.n.
6	n.n.	0,891	0,011	0,362	8,82	0,63	0,79	4,8
24	n.n.	0,383	0,018	0,198	9,11	0,70	0,52	0,3
5000 mg/l								
0,083	n.n.	n.n.	n.n.	0,771	31,60	n.n.	0,54	0,3
1	0,048	n.n.	n.n.	1,750	51,10	0,12	0,99	2,0
2	0,108	1,010	n.n.	1,820	12,20	0,56	11,10	97,4
6	0,094	n.n.	n.n.	2,470	32,80	0,31	2,43	14,3
24	0,065	0,484	n.n.	0,965	34,40	2,46	3,09	17,3
Nachweisgrenze	0,006	0,020	0,003	0,030	0,02	0,01	0,05	0,04

Tab. 10.5: Elemente, die im Batchversuch mit destilliertem Wasser aus dem Koks gelöst wurden in [mg/l]

In Tabelle 10.5 sind die Ergebnisse aus diesen Versuchen dargestellt. Wie zu erkennen ist, wurden nicht unerhebliche Mengen insbesondere an Alkali- und Erdalkalielelementen

Element	Ni	Mo	Cu	Co	Zn	V	Fe	Li
Nachweisgrenze [mg/l]	0,01	0,01	0,005	0,006	0,005	0,01	0,008	0,02

Tab. 10.6: Elemente, die bis zur Nachweisgrenze nicht bei der Zugabe von Koks in destilliertes Wasser gefunden werden konnten

aus beiden Koks gelöst. Dabei stellte sich bei den Versuchen mit Pyrolysekoks in der wäßrigen Lösung für diese Elemente ein Verhältnis zueinander ein, das in etwa ihrem Gehalt im Koks entsprach (vgl. Tab. 8.3).

	P	Mn	Al	Mg
Braunkohlekoks-Staub 500 mg/l				
Ablaufkonzentration	21,30	0,022	n.n.	2,45
Zeit [h] / Konzentration im Gemisch				
0,5	18,30	n.n.	0,176	3,38
1	18,30	0,016	0,296	4,65
2	18,50	0,017	0,360	3,64
6	18,60	0,021	0,437	4,22
24	20,40	0,019	0,544	5,04
5000 mg/l				
Ablaufkonzentration	32,30	0,008	n.n.	0,70
Zeit [h] / Konzentration im Gemisch				
0,083	13,60	0,012	0,665	1,65
1	11,30	0,020	1,580	7,17
2	10,40	0,019	1,690	11,20
6	8,34	0,021	1,670	17,30
24	6,97	0,023	1,310	22,70
Pyrolysekoks 500 mg/l				
Ablaufkonzentration	19,40	0,013	0,018	2,12
Zeit [h] / Konzentration im Gemisch				
0,083	20,40	0,017	0,212	2,69
1	18,50	0,019	0,267	2,49
2	15,80	0,020	0,311	2,30
6	13,60	0,015	0,324	2,14
24	13,80	0,006	0,103	2,09
5000 mg/l				
Ablaufkonzentration	20,00	n.n.	n.n.	1,06
Zeit [h] / Konzentration im Gemisch				
0,083	6,36	0,009	0,326	5,21
1	8,59	0,011	0,547	2,53
2	8,66	0,013	0,794	3,09
6	7,51	0,014	1,030	3,41
24	7,22	0,016	1,270	3,86
Nachweisgrenze	0,02	0,003	0,03	0,01

Tab. 10.7: Auswirkung der Zugabe von Koks zum Kläranlagenablauf auf einige Elemente

Aluminium war deutlich schlechter löslich, was auch für den im Koks gebundenen Phosphor galt. Für den Braunkohlekoks wurden im Wasser vergleichbare Konzentrationen der genannten Elemente gemessen. Eine signifikante Abhängigkeit der gemessenen Werte von der Koksdosierate wurde nur für Ca und eingeschränkt für Al und K gefunden. Die Elemente gemäß Tabelle 10.6 konnten bis zur Nachweisgrenze nicht gefunden werden.

In der Versuchseinstellung 2 wurden zunächst in einem Leerversuch die Konzentrationen der verschiedenen Elemente im Ablauf der Modellkläranlagen gemessen. Anschließend wurde in Versuchseinstellung 3 untersucht, auf welche Elemente ein Einfluß der Kokszugabe festgestellt werden konnte. In Tabelle 10.7 sind für einige ausgewählte Elemente die gefundenen Werte der Ablaufkonzentrationen der Modellkläranlage, jeweils vor Kokszugabe, und die Veränderungen nach Kokszugabe dargestellt.

Neben dem Rücklösen von verschiedenen Elementen, wie aus den Versuchen mit destilliertem Wasser bekannt war, konnte eine Konzentrationsverringerung durch die Zugabe von Koks nur für Phosphor festgestellt werden, was auf ein mögliches Adsorptionspotential für dieses Element hindeuten könnte. Dieses war aber für beide Koksarten erst bei einer Dosierate von 5000 mg/l eindeutig feststellbar und führte dann zu Reduzierungen des Phosphatgehaltes auf ca. 30 % des Wertes vor Zugabe des Koks. Eine Zeitabhängigkeit dieses Vorgangs war nur für den Braunkohlekoks feststellbar, während für den Pyrolysekoks bereits mit dem ersten Meßwert im Grunde jene Phosphatreduzierung gefunden wurde, die auch nach 24 Stunden festzustellen war.

Schließlich wurden in einer vierten Versuchsreihe dem Ablauf der Modellkläranlagen gezielt Spurenelemente über eine sog. PAZ-Lösung zugegeben. Die sich damit einstellende Ausgangskonzentration vor Zugabe von Koks ist in der obersten Wertezeile der Tabelle 10.8 dargestellt. Im weiteren ist in der Tabelle die Auswirkung der Zugabe der beiden Koksarten in den verschiedenen Dosieraten auf die Konzentration dieser Elemente in der Lösung aus Kläranlagenablauf und Spurenelemente-Lösung aufgeführt.

Eine Verringerung der Konzentration wurde nur für Mn, aber für beide Koksarten und in vergleichbarer Größenordnung, festgestellt. Für Zn und Ni war kein eindeutiger Einfluß zu erkennen. Für Co, Cu, Mo, V und Li wurden bei beiden Koksarten insbesondere nach der höheren Dosierate z.T. auch erhöhte Werte für diese Elemente in der Lösung gefunden. Für Al, K und B fand sich das aus den Versuchen mit destilliertem Wasser bekannte Rücklösungsverhalten. Für B war dies beim Braunkohlekoks ausgeprägter als beim Pyrolysekoks. Eine signifikante Zeitabhängigkeit der Konzentrationsveränderung eines der untersuchten Elemente war nicht festzustellen.

Zusätzlich zu den aufgeführten Werten wurden noch weitere Messungen an den einzelnen Proben durchgeführt. Sie ergaben, daß der CSB-Wert sich nicht erkennbar änderte. Er schwankte zwischen 2 und 15 mg/l, wobei er für die weitaus meisten Werte zwischen 6 und 12 mg/l lag. Eine Tendenz oder Zuordnung war nicht zu erkennen.

Konzentration der Elemente aus 10 ml PAZ-Lösung in 500 ml Ablauf											
	Mn	Zn	Ni	Co	Cu	Al	Mo	V	K	Li	B
	0,540	0,030	0,120	0,010	0,020	0,010	0,020	0,020	2,68	0,030	0,110
Braunkohlekoks											
500 mg/l											
Zeit [h] / Konz. i. Gemisch											
0,5	0,160	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	42,1	0,016	0,060
1	0,157	n.n.	n.n.	0,082	0,075	n.n.	0,075	n.n.	36,6	0,015	0,124
2	0,128	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	44,9	n.n.	0,022
6	0,520	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,262	n.n.	0,071	45,2	0,048	0,014
24	0,133	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,462	n.n.	0,126	49,1	0,071	0,014
5000 mg/l											
Zeit [h] / Konz. i. Gemisch											
0,083	0,037	n.n.	0,172	n.n.	0,076	1,020	n.n.	0,196	52,6	n.n.	0,362
1	0,028	n.n.	n.n.	0,079	0,111	1,480	0,125	0,212	54,2	0,092	0,489
2	0,030	0,014	n.n.	0,088	0,091	1,740	0,135	0,222	56,4	0,098	0,533
6	0,035	n.n.	n.n.	0,087	0,086	1,930	0,127	0,217	55,2	0,096	0,467
24	0,034	n.n.	n.n.	0,093	n.n.	1,390	0,131	0,228	56,3	0,099	0,417
Pyrolysekoks											
500 mg/l											
Zeit [h] / Konz. i. Gemisch											
0,083	0,248	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,029	n.n.	46,1	n.n.	0,055
1	0,177	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	44,1	n.n.	0,056
2	0,161	n.n.	n.n.	0,116	n.n.	n.n.	0,265	n.n.	46,2	n.n.	0,141
6	0,174	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	47,4	n.n.	0,056
24	0,125	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,164	n.n.	n.n.	49,3	n.n.	n.n.
5000 mg/l											
Zeit [h] / Konz. i. Gemisch											
0,083	0,020	n.n.	n.n.	0,066	0,110	0,511	n.n.	0,153	21,2	0,068	0,052
1	0,021	n.n.	n.n.	0,062	n.n.	0,178	n.n.	0,166	53,4	0,083	0,100
2	0,019	0,006	0,164	0,063	0,064	0,793	0,111	0,172	53,4	0,080	0,107
6	0,023	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,250	0,116	0,187	54,4	0,091	0,108
24	0,023	0,007	0,133	0,071	n.n.	1,440	n.n.	0,202	56,8	0,095	0,116
Nachweisgrenze	0,003	0,005	0,01	0,006	0,005	0,03	0,01	0,01	0,05	0,02	0,006

Tab. 10.8: Auswirkung der Koks Zugabe auf eine Mischlösung aus Kläranlagenablauf und PAZ-Lösung, Konzentrationsangaben in mg/l

Zur Nitrifikation wurde festgestellt, daß das Ammonium für alle Versuchseinstellungen nach 24 Stunden so gut wie vollständig oxidiert war. Darüber hinaus war ein erkennbarer Einfluß auf die Nitrifikation bzw. die Restkonzentrationen aus der Nitrifikation nur für die höhere Koks dosier rate von 5000 mg/l zu erkennen. Die Nitritkonzentration war für alle diese Versuche mit Koks zugabe höher als ohne, wobei die Erhöhung für den Pyrolyse-koks etwas stärker war als für den Braunkohlekoks. Die Nitratkonzentration war für alle Versuche mit Koks niedriger als für die Einstellungen ohne Koks. Nitrat wurde im Falle der Pyrolysekoks-Zugabe nicht mehr gefunden (ohne Koks: 1,0 bis 1,5 mg/l), während es beim Braunkohlekoks noch zu 0,5 bis 1 mg/l (ohne Koks: etwa 1 mg/l) gemessen wurde.

11 Klärschlamm-Entsorgungskonzept

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit werden Art und Menge der bei der Pyrolyse von Klärschlamm anfallenden Pyrolyseprodukte, insbesondere des dabei entstehenden Kokes, deutlich. Diese Erkenntnisse sollten berücksichtigt werden bei der Entwicklung eines integrierten Entsorgungskonzeptes für Klärschlamm, der keiner Verwendung in der Landwirtschaft zugeführt werden kann (vgl. hierzu auch /116/). Insbesondere sollte bedacht werden, daß die entstehenden Produkte auf möglichst einfache Art und Weise einer Verwendung zugeführt werden, um bei geringem Transportaufwand Kreisläufe von Stoffen zu erzeugen, wie es auch das Ziel der bundesdeutschen Abfallgesetzgebung ist.

In Abbildung 11.1 ist der Vorschlag für ein solches integriertes Klärschlamm-Entsorgungskonzept in seinen wesentlichen Zügen dargestellt. Es besteht aus den Teilbereichen

- Kläranlage
- Klärschlamm-Behandlung: Entwässerung, Trocknung, Pyrolyse
- Verbrennung,

wobei vorausgesetzt wird, daß die einzelnen Entsorgungsanlagen auf demselben Gelände oder aber in räumlicher Nähe zueinander liegen.

Der Überschussschlamm aus der Nachklärung wird, ohne einer Faulung zugeführt zu werden, maschinell entwässert. Aufgrund der vorherigen Zugabe von Pyrolysekoks in die Belebtschlammstufe der Kläranlage sind dabei positive Effekte auf die maschinelle Entwässerbarkeit des Schlammes zu erwarten, so daß ein geringerer energetischer Aufwand für die anschließende Klärschlamm-trocknung erforderlich sein wird. Für diese Trocknung wird zunächst von einem konventionellen, dampfbeheizten Kontakt-trockner ausgegangen, aber auch neuere Trocknungstechniken wären an dieser Stelle denkbar, bei denen ein Teil des Pyrolysegases eingesetzt werden könnte.

Im Anschluß an die Trocknung wird der Klärschlamm beispielsweise in einem Schachtreaktor pyrolysiert. Nach einer Kondensation, im wesentlichen zur Abscheidung des Wassers, wird dieses wäßrige Kondensat der Kläranlage zugeführt. Das Ölkondensat und das Pyrolysegas werden für die Beheizung des Pyrolysereaktors und ggfs. für die Klärschlamm-trocknung verwendet. Überschüsse werden in der nachgeschalteten Verbrennung genutzt.

Der Pyrolysekoks wird zum Teil in die Belebtschlammstufe der Kläranlage gegeben, um die Nitrifikation und das Entwässerungsverhalten des Schlammes zu verbessern. Ein anderer Teil wird als Adsorbens in der Rauchgasreinigung der Verbrennungsanlage eingesetzt oder einer anderen außerbetrieblichen Nutzung zugeführt. Der verbleibende Überschuß wird verbrannt, ebenso wie der erschöpfte Koks nach seiner Nutzung in der Rauchgasreinigung. Die Nutzung des Kokes in der nachgeschalteten Adsorptionsstufe,

dem sog. "Polzeifilter", einer Rauchgasreinigungsanlage würde sich aufgrund der dort zu erwartenden niedrigen Schadstoffkonzentrationen und der basischen Eigenschaften des Kokes anbieten.

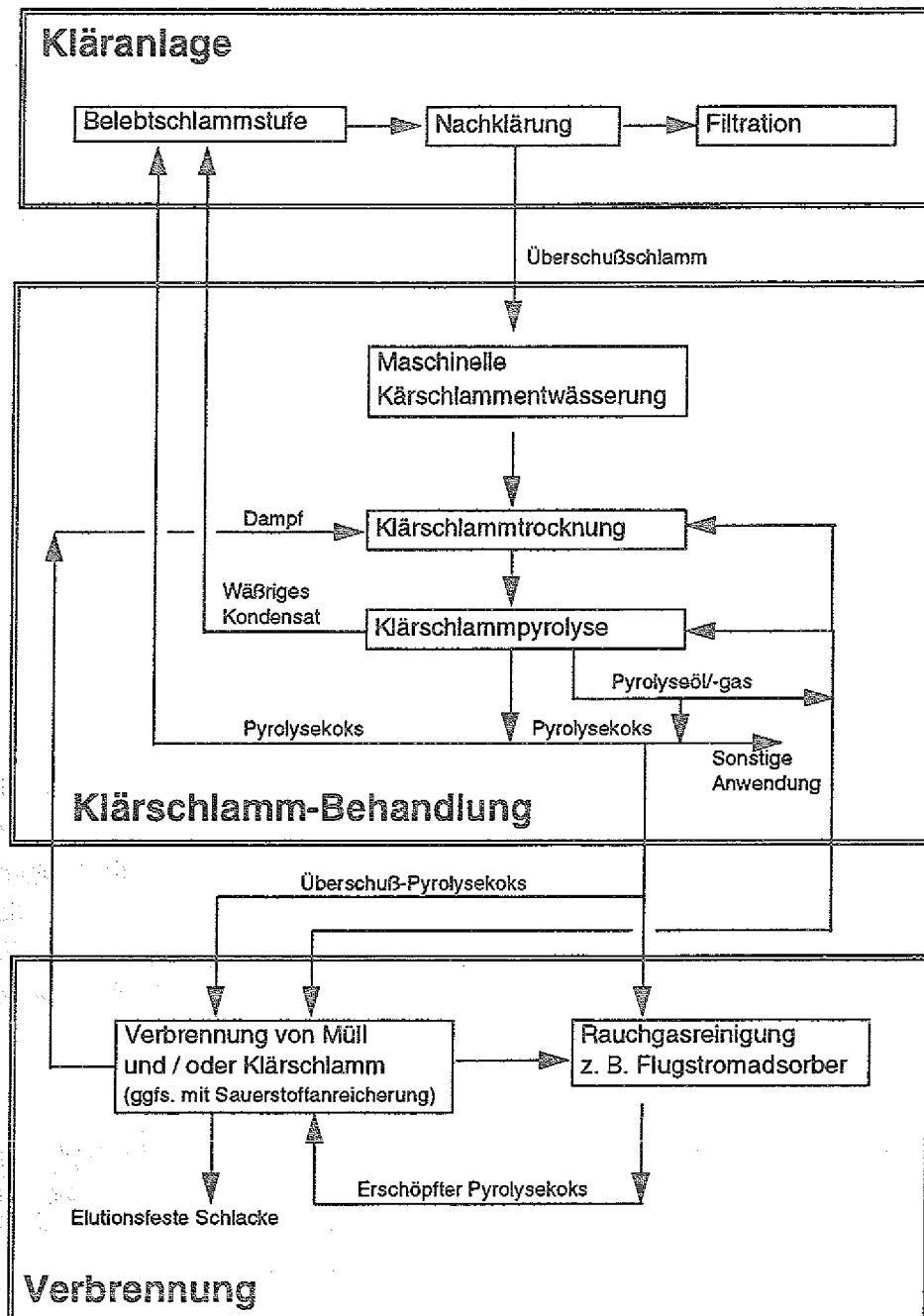


Abb. 11.1: Vorschlag für ein integriertes Klärschlamm-Entsorgungskonzept

Die Verbrennung als abschließende Behandlungsstufe wird wohl in Zukunft, insbesondere nach Verabschiedung der TA Siedlungsabfall /78/, in vielen Fällen unumgänglich und die sinnvollste Lösung sein. Bei der technischen Durchführung der Verbrennung ist eine Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft zu erwägen, um die

Verbrennungsqualität und die Eluierbarkeit der Schlacke zu verbessern und den zu reinigenden Abgasstrom zu verringern.

Das vorgestellte Entsorgungskonzept stellt eine von vielen denkbaren Möglichkeiten dar, bei denen die aufgezeigten Eigenschaften des Pyrolysekokes genutzt werden können. Eine weitere Nutzung des Kokes wäre zu untersuchen für den Bereich der Behandlung von Deponiesickerwässern. Ebenso wäre eine externe Nutzung von Pyrolyseöl und -gas, denkbar. In diesem Falle könnte die Pyrolyse-Energie beispielsweise aus der Teiloxydation des Klärschlammes gewonnen werden.

Die konkrete Umsetzung dieses Konzeptes würde sicherlich abhängig sein von:

- den jeweiligen lokalen Gegebenheiten
- Alter und der Art der Auslastung der Kläranlage
- räumlichen Randbedingungen
- der Belastung des Klärschlammes mit Schadstoffen
- bestehenden Entsorgungsanlagen
- vorhandenen Deponiekapazitäten
- den Energie- und Rohstoffpreisen
- möglichen weitergehenden gesetzlichen Auflagen
- eventuell weiteren Nutzungsmöglichkeiten für den Pyrolysekoks oder die anderen Pyrolyseprodukte

In jedem Fall ist hierfür eine weitere Erforschung und Erweiterung der gefundenen Erkenntnisse über Verwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften der durch die Pyrolyse von Klärschlamm gewonnenen Produkte, insbesondere des Pyrolysekokes, erforderlich.

12 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Überschußschlamm und Faulschlamm einer mittelgroßen kommunalen Kläranlage als mögliche Pyrolyseausgangsstoffe untersucht und bewertet. Aufgrund seiner größeren organischen Bestandteile (66,4 Gew % im Überschußschlamm und 48,6 Gew % im Faulschlamm) wurde der Überschußschlamm als Ausgangsstoff für eine Pyrolyse ausgewählt und mit anderen Pyrolyseausgangsstoffen verglichen. Dabei fiel der Überschußschlamm insbesondere durch sein vergleichsweise hohes H/C-Atomverhältnis auf. Zur Vorbereitung auf die Pyrolyse wurde der Schlamm an Luft getrocknet, zerkleinert und homogenisiert.

Für die Pyrolyseversuche wurde eine Laborpyrolyseanlage aufgebaut mit einem Schachtreaktor aus Quarzglas, einer Pyrolysegaskondensation und -filtration und einer On-Line Gasanalyse mittels Massenspektrometer und Einzelgasanalysegeräten. Der Schachtreaktor wurde gewählt, um den Aufbau des Kohlenstoffgerüsts des Pyrolysekokes nicht durch Bewegung des Pyrolysegutes während der Entgasung zu stören. Die Reaktorbeheizung erfolgte indirekt durch einen elektrisch beheizten Tiegelofen. Die Meßdaten wurden kontinuierlich über ein PC-gestütztes Erfassungssystem aufgezeichnet.

Bei der Durchführung der Pyrolyseversuche wurde die Temperatur von 500 bis 900 °C variiert. Außerdem wurde der getrocknete Schlamm in einer Versuchsreihe in den kalten Reaktor gegeben und in einer anderen Reihe in den heißen Reaktor dosiert. Schließlich wurden Versuchsreihen mit getrocknetem Schlamm, vermisch mit Pyrolysekondensat, und mit nur maschinell entwässertem, nicht getrocknetem Schlamm durchgeführt.

Die Massenbilanzen konnten jeweils bis auf einen Verlust von etwa 5 bis 10 Gew % geschlossen werden. Es ergab sich eine Koksausbeute von 40 bis 50 Gew % mit fallender Tendenz bei höheren Temperaturen. Die Kondensatausbeute lag bei 10 bis 40 %, je nach verfahrenstechnischen Randbedingungen. In einer ähnlichen Größenordnung lag die Gasausbeute, wobei Gas und Kondensat in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur gegenläufige Tendenzen zeigten. Mit zunehmender Temperatur nahm das Kondensat ab und die Gasbildung zu.

Der Pyrolysekoks bestand zum überwiegenden Teil aus Asche (ca. 75 bis 90 %), Kohlenstoff (ca. 15 bis 20 %) und Sauerstoff (ca. 12 bis 18 %). Sein pH-Wert lag bei 9 bis 11.

Der Schwermetallgehalt im Koks bewegte sich im Bereich von wenigen mg/kg beispielsweise für Co oder Cd (10 bis 30) über wenige hundert mg/kg für Cu, Cr, Ni Pb (100 bis 400) bis zu ca. 2400 für Zn. Eine Bilanz der Schwermetalle stellte sich für Cr und Ni aufgrund von offensichtlichen Singularitäten in den eingesetzten Klärschlamm-Chargen als problematisch heraus. Hg wurde im Koks nicht mehr gefunden. Cu, Zn, Cd und Pb fanden sich bei den niedrigeren Pyrolysetemperaturen im wesentlichen im Koks wieder. Die Wiederfindungsraten für Zn und Pb sanken ab 800 °C z.T. stark, für Zn bis

auf 5 %. Die Wiederfindung von Cd ging bei diesen Temperaturen leicht zurück. Co konnte generell nur zu etwa 70 bis 90 % im Koks wiedergefunden werden.

Der Vergleich der organischen Schadstoffe in Klärschlamm und Pyrolysekoks ergab, daß oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 700 °C im Koks keine PAH mehr gefunden werden konnten, die im Schlamm noch zu 0,06 bis 0,96 mg/kg gemessen wurden. Eine ähnliche Tendenz zeigte sich für die PCB. In der Summe betrug der Gehalt der im Koks festgestellten PCB, bezogen auf ihren Gehalt im Klärschlamm, etwa 21 % bei 700 °C und nur noch 4,5 % bei 900 °C Pyrolysetemperatur.

Elutionsuntersuchungen wurden nach dem Schweizer Eluat-Test durchgeführt. Sie ergaben Elutionsraten der Schwermetalle von 0,02 bis 2,7 %, bezogen auf ihren Gehalt im Koks. Die Eluatwerte würden, bis auf wenige Ni-Werte, den Anforderungen an einen abzulagernden Stoff gemäß Klasse I der 1993 verabschiedeten TA Siedlungsabfall /78/ genügen.

Zur Beurteilung eines Nutzungspotentials des erzeugten Pyrolysekoks wurden seine Eigenschaften anhand von Adsorptionstests und möglichen Anwendungen in der Gasadsorption und im Bereich der Kläranlage untersucht. Es wurden BET-Werte von ca. 40 bis 100 m²/g ermittelt und Jodzahlen von etwa 80 bis 180 mg/g. Die Untersuchungen zur Adsorption von organischen Schadstoffen wie Benzol, Phenanthren und Dibenzofuran aus der Gasphase zeigten, daß der Koks, im Verhältnis zu seiner spezifischen Oberfläche, ein ähnliches Aufnahmevermögen für diese Schadstoffe aufwies wie z.B. Braunkohlekoks-Staub. Das Verhältnis der Oberfläche des Braunkohlekoks zu der des Pyrolysekoks betrug 4,7, während das Verhältnis der ermittelten Beladungen 4,9 bis 7,5 betrug.

In einer weiteren möglichen Anwendung wurden der Pyrolysekoks und parallel im Vergleich dazu Braunkohlekoks in die biologische Reinigungs-Stufe von zwei Modellkläranlagen zugegeben. Es zeigten sich u.a. für beide Kokse vergleichbare Verbesserungen im Nitrifikations- und mechanischen Entwässerungsverhalten. Die Kokspartikel dienen den Mikroorganismen als Aufwuchsfläche.

In der vorliegenden Arbeit konnte nachgewiesen werden, daß durch die Pyrolyse von an organischer Substanz vergleichsweise reichem Überschußschlamm in einem indirekt beheizten Schachtreaktor bei 700 bis 800 °C ein Koks erzeugt werden kann, der als elutionsarm bezüglich seines Schwermetallgehaltes bezeichnet werden kann. Es wurde eine deutliche Verminderung des Gehaltes an organischen Schadstoffen im Koks gegenüber dem Gehalt im Schlamm festgestellt. Die Adsorptionseigenschaften des Pyrolysekoks, wie BET-Oberfläche und Jodzahl, zeigten in diesem Temperaturbereich ein Maximum. Verschiedene Möglichkeiten der Koks-Nutzung wurden untersucht, so z.B. in einem Modellklärwerk oder auch in einer Versuchsanlage zur Gasadsorption. Die gleichzeitige Pyrolyse von getrocknetem Schlamm, vermischt mit dem gesamten bei der Pyrolyse entstehenden Kondensat, erbrachte keine nennenswerte Verbesserung des Elutionsverhaltens oder der Adsorptionseigenschaften des Koks.

In weiteren Untersuchungen wäre die Frage zu klären, ob durch Zugabe nur der ölartigen Fraktion des Kondensats und der damit verbundenen Vergrößerung des Kohlenstoffangebots für den Aufbau eines Koksgerüsts die Adsorptionsfähigkeit des Pyrolysekokes verbessert werden könnte. Außerdem sollte versucht werden, die mechanische Festigkeit des vergleichsweise weichen Kokes zu steigern, beispielsweise durch Erzeugen von Pellets vor der Pyrolyse. Die Pyrolyse von nur maschinell entwässertem, nicht getrocknetem Schlamm ist grundsätzlich durchführbar, verlangt jedoch einen hohen zusätzlichen Energieaufwand, der nicht durch entsprechend bessere Eigenschaften des entstehenden Kokes gerechtfertigt wäre. Im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung ist auch der Frage der Reaktorauswahl und der Wärmeübertragung noch weitere Aufmerksamkeit zu schenken.

Nicht landwirtschaftlich verwertbare Klärschlämme sind auch nach Lindner /125/ einer thermischen Behandlung zuzuführen, nach dem Grundsatz: "keine Klärschlammablagerung auf Deponien ohne Vorbehandlung". Dabei kann die thermische Behandlung sowohl in einer Pyrolyse als auch einer Verbrennung bestehen. Im Falle einer pyrolytischen Vorbehandlung wäre bzgl. der Anforderung zum Glühverlust der TA Siedlungsabfall für den Pyrolysekoks eine Sonderregelung erforderlich, was jedoch aufgrund der günstigen sonstigen Eigenschaften des Kokes (Elutionsverhalten, Basizität, Adsorptionsvermögen) als denkbar erscheint und sogar den Pyrolysekoks, beispielsweise für Klärschlamm-Monodeponien, als geeignetes Einbau-Hilfsmaterial empfehlenswert machen könnte.

Aktuell gewann die Pyrolyse als Entsorgungs-Baustein im Jahre 1993 neu an Bedeutung, z.B. durch das vieldiskutierte Thermoselect-Verfahren /41,51/, das im Grunde, ähnlich dem Schwelbrennverfahren /108, 123/, die Pyrolyse als Vorbehandlungs-Stufe für eine Vergasung bzw. Verbrennung einsetzt. Auch Schingnitz /124/ führt diese Technik als Vorbehandlung zu einer weiteren thermischen Behandlungsstufe, der Druckvergasung, an. Ebenso schreibt Lahl /126/ der Pyrolyse diese Aufgabe als Vorschalt-Stufe zu einer Verbrennung zu mit dem Ziel, die Betriebsparameter dadurch so zu verbessern, daß "ein der Gasverbrennung ähnlicher Zustand eingestellt werden kann". Zu den damit verbundenen Emissionsvorteilen kommt die Möglichkeit hinzu, den Pyrolysekoks nochmals von bestimmten beispielsweise metallischen Fraktionen zu entfrachten, wie auch bei /124/ erwähnt, um somit die Qualität und Homogenität des Verbrennungsrückstandes weiter zu verbessern. Noch zu untersuchen wäre die Frage, ob durch den größeren Aufwand für die Vorstufe der Pyrolyse ein apparatives und investives Einsparpotential und Vereinfachungsmöglichkeiten im Bereich der Rauchgasreinigung der folgenden Verbrennung gegeben sind, da durch die Verbesserung der Verbrennungsqualität ein geringeres Schadstoffpotential im Rohgas zu erwarten ist und somit geringere Anforderungen an eine Rauchgasreinigung zu stellen wären.

Ein zweiter wesentlicher Aspekt bei der Beurteilung der Pyrolyse ist ihre Bedeutung als Verfahren zur stofflichen Verwertung /vgl. auch 126/, insbesondere bei relativ homoge-

nen Inputstoffströmen, wie Klärschlämme sie darstellen. In Anlehnung an den aktuellen Sprachgebrauch muß in diesem Zusammenhang von "rohstofflicher" Verwertung gesprochen werden, im Unterschied zur sog. "werkstofflichen" Verwertung. Diese Form der Verwertung bietet die Möglichkeit, Grundstoffe für die chemische Industrie zu erzeugen oder auch in Form von Kohlenwasserstoffen speicherbare Energie zu erzeugen /vgl. Abb. 4.2/. Zu einem ähnlichen Schluß kommt auch der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen /2, S.383/, wenn er sagt, daß "die Rückgewinnung von petrochemischen Wertstoffen durch Pyrolyse von Kunststoffen ein zu erstrebender und die CO₂-Emission mindemder Vorgang im Vergleich zur Verbrennung" ist. Der Rat beklagt zugleich, daß offensichtlich eine quantitative Betrachtung durch das Fehlen einer wirtschaftlichen Bewertung der Kohlendioxidemission sehr erschwert wird. Möglicherweise wird dieser emissionsrelevante Aspekt der Pyrolyse zukünftig zu wachsender Beachtung und Bedeutung verhelfen.

13 Literatur

- /1/ Lindner, K.-H., Neuer rechtlicher und technischer Rahmen für die Klärschlamm-Entsorgung, 1991, Korrespondenz Abwasser, 38. Jg., S. 1046-9
- /2/ Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, Abfallwirtschaft, Sondergutachten, 1990, Metzler-Poeschel Stuttgart, ISBN 3-8246-0073-0
- /3/ Verpackungsverordnung, Verordnung über die Vermeidung von Verpackungsabfällen (VerpackV), 1991, BGBl. I S. 1234 v. 12. Juni 1991 aufgrund v. § 14 Abs. 1 u. 2 AbfG
- /4/ Kassner, W., Künftige Entwicklung der Klärschlammentsorgung Szenario 2000, 1990, Korrespondenz Abwasser, 37. Jg., 9/90, S. 1011-20
- /5/ Schenkel, W., Butzkammer-Erker, R., Klärschlammentsorgung, die neuen Rahmenbedingungen und künftige Entsorgungswege, 1990, Korrespondenz Abwasser, 37. Jg., 9/90, S. 1037-53,
- /6/ Reimann, D. O., Situation der Klärschlammentsorgung, 1990, VDI Seminar: Klärschlammentsorgung I, 12./13. Nov. '90, D'dorf, BW 43-36-07: BW 245
- /7/ Loll, U., Neue Trends bei Klärschlammmengen und -Entsorgungswegen, 1989, Entsorgungspraxis Spezial Nr. 8 S.3/4
- /8/ Möller, U., Schlammentsorgung im Lichte neuer Forderungen, 1989, Korrespondenz Abwasser, 36. Jg., 4/89, S. 482-91
- /9/ Keding, M., Kläser, T., Langenohl, T., Witte, H., Alte und neue Verfahren zur stofflichen Verwertung von Klärschlamm unter Berücksichtigung der Anforderungen der novellierten KS-VO, 1992, Korrespondenz Abwasser, 39.Jg., 2/92, S. 188-96
- /10/ Hagenmaier, H., Kraft, M., Jäger, W., Mayer, U., Lütze, K., Siegel, D., Comparison of various Sampling Methods for PCDDs and PCDFs in Stack Gas, 1986, Chemosphere, Vol. 15, Nos. 9-12, pp. 1187-1192
- /11/ Friege, H., Buysch, H. P., Leuchs, W., Hembrock, W., König, W., Belastung von Klärschlämmen und Böden mit organischen Schadstoffen, Untersuchungen und Konsequenzen, 1989, Korrespondenz Abwasser, 36. Jg., 5/89, S. 601-8
- /12/ Butzkammer-Erker, R., Mach, R. E., Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlämmen, 1990, Korrespondenz Abwasser, 37. Jg., 2/90, S. 161-3

- /13/ Keding, M., Langenohl, T., Witte, H., PCB, Dioxine und Furane im Klärschlamm und deren Auswirkung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, 1989, Korrespondenz Abwasser, 36. Jg., 1/89, S. 19-26
- /14/ Hahn, J., Klärschlamm ist Abfall, Stellungnahme zum Beitrag Lahl/Zeschmar-Lahl, 1990, Korrespondenz Abwasser, 37. Jg., 2/90, S. 175-82
- /15/ Lahl, U., Zeschmar-Lahl, B., Klärschlammentsorgung - die Spielregeln ändern, 1990, Korrespondenz Abwasser, 37. Jg., 2/90, S.164-74
- /16/ Böhnke, B., Fresenius, W., Pöppinghaus, K., Schneider, W., Abwassertechnologie, Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer, 1984, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, (ISBN 3-540-13038-1)
- /17/ Deutsche Norm, Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes (S 2), 1985, DIN 38414, Teil 2, November 1985
- /18/ Mudrack, K., Kunst, S., Biologie der Abwasserreinigung, 1991, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, ISBN 3-437-30667-7
- /19/ Abwassertechnische Vereinigung, Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, 1985, ISBN 3-433-00905-8, Wilhelm Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften, Berlin
- /20/ Laschka, D., Braun, F., Kalbfus, W., Metzner, G., Schadstoffe im Klärschlamm, 1989, Korrespondenz Abwasser, 36. Jg., 6/89, S. 706-13
- /21/ Reimann, D. O., Heizwert und Schwermetall aus Klärschlamm, 1989, Beihefte zu Müll und Abfall 28, 16-19, VDI-Seminar Klärschlammentsorgung
- /22/ Poletschny, H., Klärschlamm - Nutzen oder Gefahr für die Landwirtschaft, 1988, Entsorgungspraxis Spezial April 1988, S.10-13
- /23/ Deutsche Norm, Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S7), 1983, DIN 38414, Teil 7, Januar 1983
- /24/ Rethfeld, H., Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) im landwirtschaftlichen Untersuchungswesen, 1986, Fresenius Z. Anal. Chem. (1986) 324: 720-727 (350-7)
- /25/ Winning v., H., Thermische Klärschlamm-Nutzung, 1990, in "RIK - Publik Band 3: Zukunftsweisende Klärschlammnutzung", Seminar 15./16. Mai 1990, Rhein Institut Köln e.V.

- /26/ Niemitz, W., Der Heizwert von Klärschlämmen und seine Beziehung zu anderen Schlammkennwerten, 1965, GWF 1965, 106, S. 1392-95
- /27/ Riemenschneider, G., Schreier, W., Möglichkeiten und Grenzen der Klärschlammverbrennung im Kohle-Kraftwerk, 1990, VDI Seminar: Techniken der Klärschlammverbrennung, 21./22. Mai '90, München, BW 43-36-06: BW 9929
- /28/ Hollemann, A. F., Wiberg, E., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, 1985, Verlag Walter de Gruyter, Berlin - New York, ISBN 3-11-007511-3
- /29/ Klärschlammverordnung, (AbfKlärV), 1992, BGBl. I S. 912, 15. April 1992, aufgrund § 11 Abs. 2, Abs. 3 AbfG
- /30/ Anthony, R. M., Breimhurst, L. H., Determining maximum influent concentrations of priority pollutant for treatment plants, 1981, Journal WPCF, Volume 53, Number 10, pp. 1457-67
- /31/ Drescher-Kaden, U., Matthies, M., Brüggemann, R., Organische Schadstoffe in Klärschlämmen, 1989, GWF Wasser Abwasser 130 (1989), Nr.12, 613-20
- /32/ Leschber, R., Organische Schadstoffe im Klärschlamm, 1989, Beihefte zu Müll und Abfall: 28 Klärschlammverbrennung, S. 12-15, Hrsg. Reimann, O.
- /33/ Schönberger, H., Klärschlamm-Kontamination auf Raten, Zur Schadstoffproblematik des Klärschlammes, 1990, Hrsg. u. Verlag Institut für ökologisches Recycling, Berlin 30, ISBN 3-927764-01-9
- /34/ Witte, H., Langenohl, T., Offenbacher, G., Untersuchung zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, 1988, Korrespondenz Abwasser, 5/88, 35. Jg., S.440-8, Teil A: Belastung des Klärschlammes mit organischen Schadstoffen
- /35/ Hagenmaier, H., Kant, H., Berchtold, A., Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Klärschlämmen aus Kläranlagen des Neckareinzugsgebiets Sedimente, 1981, Forschungsbericht des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Baden-Württemberg, 1981
- /36/ Säle, M., Verhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, PAK, bei unterschiedl. Behandlungsmeth. von Schlämmen aus komm. Kläranlagen, 1982, Dissertation Universität Göttingen, Fachbereich Agrarwissenschaften
- /37/ VdLUFA-Schriften, Rahmenkonzept für die Routineanalytik von Polychlorierten Biphenylen (PCB), 1985, VdLUFA-Schriftenreihe, Heft 12, 1985

- /38/ Ballschmiter, K., Zell, M., Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary, Gas Chromatography, 1980, Fresenius, Z. Anal. Chem. 302, 20-31 (1980)
- /39/ Deutsche Norm, Bestimmung des Aschegehaltes, Prüfung fester Brennstoffe, 1978, DIN 51719
- /40/ Deutsche Norm, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S 3), 1985, DIN 38414, Teil 3, November 1985
- /41/ Stahlberg, R., Das Thermoselect-Verfahren zur Energie- und Rohstoffgewinnung durch thermisch-chemische Stoffwandlung von Abfall, in VDI Seminar "TA Siedlungsabfall und ihre technische Umsetzbarkeit" BW 43-13-01, 12./13. Mai 1993 in München
- /42/ Deutsche Norm, Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe, 1989, DIN 51900, Teil 1-3, Teil 1: Nov. 1989, Teil 2 + 3: August 1977
- /43/ BCR Community Bureau of Reference, BCR No. 144, 145, 146, Certificates of Analysis, 1983, Commission of the European Communities, Promochem, Wesel
- /44/ Kreisz, S., Stöhr, J., Wiederfindungsraten von polychlorierten Dibenzodioxinen/-furanen (PCDD/F) auf Braunkohlenkoks, 1992, GIT Fachz. Lab. 6/92, S. 655-6,
- /45/ Meunier, J., Paetzold, H., Vergasung fester Brennstoffe und oxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen, 1962, Verlag Chemie GmbH Weinheim, a.d. Bergstr., Nr. 6201
- /46/ Autoren-Team, Rohstoff Kohle, Eigenschaften Gewinnung Veredelung, 1978, Verlag Chemie Weinheim, New York, (ISBN 3-527-25791-8)
- /47/ Neuburger, A., Die Technik des Altertums, 1983, R. Voigtländers Verlag, Leipzig, Reprint von 1919 durch Zentralantiquariat der DDR 1983
- /48/ Jüntgen, H., Heek van, K. H., Kohlevergasung, Grundlagen und technische Anwendung, 1981, Verlag Karl Thiemig, München, Bd. 94, (ISBN 3-521-06136-1)
- /49/ Tabasaran, O., Besemer, D., Thomanetz, E., Pyrolyse organischer Abfälle als Behandlungsmethode und als Möglichkeit zur Gewinnung von Energie und Rohstoffen, 1977, Müll und Abfall, 9, (1977) 293
- /50/ Wolff, E., Hausmüll als Gaserzeugungsmaterial, 1920, Wasser und Gas, 298
- /51/ Anon., Open End, Das Müllentsorgungsverfahren Thermoselect macht die ersten Punkte, Energie Spektrum April 1993, S. 40-44

- /52/ Bischofsberger, W., Born, R., Verfahrens- und umwelttechnische Analyse neuer, thermischer Prozesse in der Abfallwirtschaft - Phase I: Pyrolyse, 1989, Ber. a. Wassergütewirtsch. u. Gesundheitsingenieurw. der TU München, H. 89, 273 S.
- /53/ Bayer, E., Kutubuddin, M., Öl aus Müll und Schlamm, 1981, Bild der Wissenschaft 18 (9), S.68-77
- /54/ Bayer, E., Kutubuddin, M., Niedertemperaturkonvertierung von Klärschlamm und organischem Müll zu Öl, 1982, in: Thomé-Kozmiensky K. J. (Hrsg.) Recycling International 1982, S. 337-41, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin
- /55/ Bayer, E., Kutubuddin, M., Niedertemperaturkonditionierung von Klärschlamm, 1984, GVC-Tagung Baden-Baden, 1984, 25./26. Okt. 84, Verfahrenstechnik der Klärschlammverwertung
- /56/ Kaminsky, W., Reststoffverwertung durch Pyrolyse, 1984, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Band 47, TU München 1984
- /57/ Kaminsky, W., Kummer, A. B., Fluidized Bed Pyrolysis Of Digested Sewage Sludge, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 16, 1989, 27-35
- /58/ Kaminsky, W., Augustin, T., Krüger-Betz, M., Verwertung von Klärschlamm durch Pyrolyse in der Wirbelschicht, Schlussbericht - Wassertechnologie und Schlammbehandlung, 1986, BMFT Forschungsprojekt FK2 02-WS 212, Sept. 1986
- /59/ Chynoweth, D. P., Biothermal Gasification of Biomass and Organic Residues, 1981, Chem. Eng. Proc. 6, (1981) S. 48 ff.
- /60/ Kasakura, T., Hiraoka, M., Pilot plant Study on Sewage Sludge Pyrolysis, 1982, Water Ressources Res. 16 (1982) 1335 ff.
- /61/ Heraeus, Eigenschaften von Glasfilterplatten, Firmeninformation aus Katalog, 1991
- /62/ Bürkholz, A., Die Abscheidung von Nebeltröpfchen an Glasfritten, 1980, Chem.-Ing.-Techn. 52 (1980) Nr.1, pp. 75, MS 759/80
- /63/ Vauck, W. R. A., Müller, H. A., Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 1982, Ver. Chemie Weinheim-Deerfield Beach, Florida-Basel, (ISBN 3-527-25997-X)
- /64/ Schuster, Fritz, Verbrennungslehre, 1970, R. Oldenbourg Verlag, München Wien
- /65/ Gumz, W., Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik, 1962, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 3. Aufl.

- /66/ Willmes, A., Chemische Substanzen, Textbuch, 1990, Eigenverlag Dr. Willmes GmbH, Saarbrücken
- /67/ Pine, S. H., Organic Chemistry, 4. Aufl., 1987, Verlag Vieweg Braunschweig (ISBN 3-528-08530-4)
- /68/ Schmidt, K.-H., Romey, I., Kohle Erdöl Erdgas, Chemie und Technik, 1981, Vogel-Verlag, Würzburg, (ISBN 3-8023-0684-8)
- /69/ Rheinische Braunkohlenwerke, Koks aus Braunkohle - Herdofen-Kokserzeugung und Verwendungsmöglichkeiten, 1987, Firmenprospekt Rheinbraun: Koks aus Braunkohle
- /70/ Ruhrkohlen-Handbuch, Anhaltszahlen, Erfahrungswerte und praktische Hinweise für industrielle Verbraucher, 1969, Verlag Glückauf GmbH Essen, 5. Aufl.
- /71/ Günther, R., Verbrennung und Feuerungen, 1974, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (ISBN 3-540-06422-2) und (0-387-06422-2)
- /72/ Beckerath von, K., Hochfrequenztrocknung von Abwasserschlämmen, 1990, in VDI Seminar: Techniken der Klärschlamm-Entsorgung, 21./22. Mai 1990 München, BW 43-36-06, BW 9915
- /73/ Boie, W., Beiträge zum feuerungstechnischen Rechnen, 1. Teil: Ableitung neuer, Heizwertformeln mit umfassendem Gültigkeitsbereich, 1953, Energietechnik, 3. Jg., H. 7, Juli 1953, S. 309-16,
- /74/ Kistler, R. C., Das Verhalten der Schwermetalle bei der Pyrolyse von Klärschlamm, 1986, Dissertation an der ETH Zürich Nr. 7954
- /75/ Kistler, R. C., Widmer, F., Brunner, P. H., Behaviour of Cr, Ni, Cu, Zn, Hg and Pb during the pyrolysis of sewage sludge, 1987, Environ. Sci. Technol., 21(7), S. 704-8
- /76/ Deutsche Norm, Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4), 1984, DIN 38414, Teil 4
- /77/ Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Richtlinie zur Durchführung des Eluat-Tests für Inertstoffe und endlagerfähige Reststoffe, 1988, Entwurf vom August 1988 für eine Richtlinie zur Durchführung des Eluat-Tests, Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
- /78/ TA Siedlungsabfall, Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen, 1993, Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall), nach § 4 Abs. 5 AbfG, BMU

- /79/ Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, 1938, Journ. Am. Chem. Soc., Vol. 60, 309-21
- /80/ Kienle von, H., Bäder, E., Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, 1980, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, ISBN 3-432-90881-4
- /81/ Bom, M., Untersuchung über die Eignung einiger einheimischer Roh- und Sekundärrohstoffe zur Herstellung von Aktivkohlen, 1980, Dissertation an der Bergakademie Freiberg (verteidigt 29.05.81)
- /82/ Jüntgen, H., Reichenberger, J., Reaktivierung von Aktivkohle, 1977, Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977) Nr.2, 447/77-Synopse
- /83/ Deutsche Norm, Aktivkohlen zur Wasseraufbereitung, Technische Lieferbedingungen, 1969, DIN 19603, Mai 1969, S. 1-4
- /84/ CEFIC, Testmethoden für Aktivkohlen, 1986, Conceil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, November 1986
- /85/ Bewerunge, J., Ritter, G., Braunkohlenkoks zur Reinigung von Rauchgasen aus Abfallverbrennungsanlagen, 1989, Vortrag zur GVC-Tagung 'Entsorgung von Sonderabfällen durch Verbrennung' vom 4.-6. Dez. 1989 in Baden-Baden
- /86/ Eicken, M., Esser-Schmittmann, W., Lambertz, J., Ritter, G., Braunkohlenkoks zur Rauchgasreinigung und Reststoffminimierung, von Abfallverbrennungsanlagen, 1990, Sonderdruck aus BWK-Ti-UT-Spezial Nr. 10/90, Information der Rheinbraun Verkaufsgesellschaft mbH
- /87/ Löser, T., Adsorptive Rauchgasreinigung mit Aktivkoks, 1991, Entsorgungspraxis Spezial, No. 6, Nov./Dez. 1991, S. 32-36
- /88/ Modolo G., Chemische und physikochemische Untersuchungen an Sorptionsmaterialien zur Abgasreinigung, Dissertation RWTH Aachen, 1993
- /89/ Jentsch, C., Angewandte Chemie für Ingenieure, 1990, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim Wien Zürich, (ISBN 3-411-14161-1)
- /90/ Korte, F., Lehrbuch der Ökologischen Chemie, Grundlagen und Konzept für die ökologische Beurteilung von Chemikalien, 1992, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, (ISBN 3-13-586703-X)
- /91/ Groeneweg, J., Muckenheim, T., Ergebnisse der Untersuchungen am Institut für Biotechnologie 3, IBT 3, des Forschungszentrums Jülich, 1992/1993

- /92/ Aterini, G., Callieri, M., Synergism between activated carbon and biomass, Analysis of some experiments, 1988, Inquinamento, 30(5), 48-55
- /93/ Chow, D. K., Activated carbon adsorption in municipal wastewater treatment and reuse systems, 1975, From: Diss. Abstr. Int. B 1976, 37(2), 939-40. 199 pp. Avail., Xerox Univ. Microfilms, Ann Arbor, Mich., Order No. 76-17, 431
- /94/ Ernst, W. R., Adsorption of textile dyes from aqueous solution by activated carbon from peanut hulls, 1979, Report, ERC-01-79, W79-08607, OWRT-A-069-GA(1), Order No.: PB-298638, 87 pp. Avail. NTIS : Gov. Rep. Annce. 1979, 79 (24), 196
- /95/ Felgener, G., Faber, W., Braunkohlenkoks als Hilfsmittel zur Schlammverbesserung, Adsorption org. Schadstoffe und als Konditionierungsmittel bei der Schlammverbrennung, 1992, Sonderdruck aus 'awt abwassertechnik', 2/92, S. 35-7
- /96/ Firk, W., Ritter, J., Zurek-Imhoff, B., Großtechnische Untersuchung zum Einsatz von Braunkohlekoksstaub in einer Belebungsanlage mittlerer Belastung am Beispiel Habelrath, 1988, Kurzbericht des Erftverbandes, Januar, 1988
- /97/ Kitagawa, M., Water treatment with activated charcoal, 1974, Hyomen, 12 (5), S. 282-95
- /98/ Lobacheva, E. L., Yaremenko, L. V., Use of activated carbon in the purification of municipal sewage, 1978, Nauka i Tekhn. v Gor. Kh-ve, (Kiev), (38), 68-70
- /99/ Martin, Robert J., Activated carbon product selection for water and wastewater treatment, 1980, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (3), 435-41
- /100/ Menzel, U., Rott, U., Untersuchungen zum optimierten Einsatz pulverisierter Aktivkohle zur weitergehenden Abwasserreinigung, 1991, Korrespondenz Abwasser 9/91, 38. Jg., S. 1178-91
- /101/ Poepel, H. J., Schmidt-Bregas, M., Wagner, M., Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung Teil II, 1988, Korrespondenz Abwasser, 35 (4), S. 377-9
- /102/ Roberts, P., Gujer, W., Eugster, J., Reinigung von kommunalem Abwasser mittels Aktivkohle nach schwach belasteter biologischer Reinigung und Filtration, 1977, Vom Wasser, 48, S. 47-70
- /103/ Theis, K.-A., Dolkemeyer, W., Koks macht Wasser sauber, Einsatz von Braunkohlekoks in der Abwasserreinigung, 1988, Energie, Jahrg. 40, Nr. 12, Dezember 1988, S. 46-9

- /104/ Westrick, J. J., Activated carbon for municipal wastewater treatment, 1976, U. S. Environ. Prot. Agency Off. Res. Dev., (Rep.) EPA, EPA-600/9-, 76-023, Proc.-U.S./Jpn. Conf. Sewage Treat. Technol. 4th, 574-90
- /105/ Verband der Chem. Indust., Adsorptive Abwasserreinigung, AK Abwasserreinigung, 3. Bericht, 1988, Verfahrensberichte zur Abwasserbehandlung des VCI, März 1988,
- /106/ Chudoba, J., Cech, J. S., Farkac, J., Grau, P., Control of activated sludge filamentous bulking, Experimental verification of a kinetic selection theory, 1985 Water Res. Vol.19, No. 2, pp. 191-6
- /107/ Zanders, E., Groeneweg, J., Soeder, C. J., Blähschlammverhinderung und simultane Nitrifikation/Denitrifikation, Verbesserte Abwasserreinigung durch schubweise Abwasserzugabe, 1987, wlb wasser, luft und betrieb 9/87, S. 20-4
- /108/ Vollhardt, F., Lezenik, B., Schwelbrennverfahren zur thermischen Entsorgung von Müll und Klärschlamm, 1989, Chem.-Ing.-Tech., 61(7), S. 530-5
- /109/ Colin, F., Leschber, R., Mininni, G., Physical and chemical characterization of sewage sludge, aus 'Sewage sludge treatment and use', 1989, Sewage sludge treatment and use, ISBN 1-85166-418-1, Elsevier Science Publishers LTD, Essex, England
- /110/ ATV, Entwässerungskennwerte, 1992, Korrespondenz Abwasser, 3/92, 39. Jg. S. 401 ff., Arbeitsbericht des ATV-Fachausschuß 3.1
- /111/ Gale, R. S., Baskerville, R. C., Cappillary suction method for determination of the filtration properties of a solid/liquid suspension, 1967, Chemistry a. Industry (1987) S. 355-6
- /112/ Loll, U., Bestimmung der kapillaren Fließzeit in der Praxis der maschinellen Klärschlammmentwässerung, 1977, Korrespondenz Abwasser, 24. Jg., Bd.10, S. 295-9
- /113/ Mitchell, M., Ernst, W. R., Rasmussen, E. T., Bagherzadeh, P., Lightsey, G. R., Adsorption of textile dyes by activated carbon produced from agricultural, municipal and industrial wastes, 1978, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 19 (3), 307-11
- /114/ Unterzaucher, J., Jodometrische Bestimmung des organischen Sauerstoffs, 1940, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 391 und Microchem. 36/37, 706 (1951) und Analyst 77, 584 (1952) und Bull. Soc. Chim. France C. 71(1953)
- /115/ Vooy de, F., The pore size distribution of activated carbon, 1983, Activated carbon...a fascinating material, By Norit N. V. Amersfoort, Netherlands

- /116/ Yehaskel, A., Activated Carbon Manufacture and Regeneration, 1978, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA
- /117/ Hennerkes, J., Über die thermische Konditionierung von Emscher-Belebtschlamm, 1972, Dissertation an der Fak. Bauwesen der RWTH Aachen (17. Feb. 1972)
- /118/ Berghoff, R., Zur Pyrolyse häuslicher Abfälle - Energie- und Stoffbilanzen - Möglichkeiten der Schadstoffreduzierung - Verfahrensvorschläge, 1981, Dissertation TH Aachen, Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft
- /119/ Heil, J., Stand der Hausmüll - Entgasungstechniken (Pyrolyse) in der BRD, 1990, Aufsatz für Pyrolysekongreß in Berlin
- /120/ Berg H., Hausbrandt, F., Pörtner, L., Betriebsversuche zur Vermeidung von Blähschlamm und zur Verbesserung der Schlamm entwässerung d. Zugabe v. Koksstaub in Belebtschl., 1987, Korrespondenz Abwasser, 8/87, 34. Jg., S. 864-8
- /121/ Zanders, E., Nitrifikation, Denitrifikation und Blähschlammverhinderung bei Kläranlagen durch schubweise Abwasserzugabe, 1989, Dissertation TH Aachen
- /123/ Anon., Schwel-Brenn-Offensive, KWU forciert die Vermarktung ihres Müllverwertungsverfahrens, 1993, Energie Spektrum, September 1993, S. 46-8
- /124/ Schingnitz, M., Lorson, H., Göhler, P., Die Verwertung von Rest- und Abfallstoffen durch Druckvergasung in der Flugwolke, 1993, Abfallwirtschaftsjournal 5 (1993) Nr. 10, S.745-58, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin
- /125/ Lindner, K.-H., Klärschlamm entsorgung nach der neuen Klärschlammverordnung und der TA Siedlungsabfall, 1993, Abfallwirtschaftsjournal 5 (1993) Nr. 9, S. 698-705, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin
- /126/ Lahl, U., Zeschmar-Lahl, B., Pyrolyse-"Deus ex machina", 1992, EP Entsorgungspraxis 10/92, S. 672-9
- /127/ Ringel, H., Verfahren zur thermischen Behandlung von Abfällen sowie Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens, Patentschrift DE 37 24 563, 24. 7. 1987

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861.

3. The third part is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

9. The ninth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

10. The tenth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

11. The eleventh part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

12. The twelfth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

13. The thirteenth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

14. The fourteenth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

15. The fifteenth part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom 01.01.1990 bis 30.09.1992 am Institut für Chemische Technologie des Forschungszentrums Jülich.

Für die Betreuung und Durchsicht der Arbeit sowie für die konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr.-Ing. H. Ringel.

Mein weiterer Dank gilt Herrn W. Frommelt (verst.) für die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der Laborexperimente und die vielen anregenden Diskussionen und Gespräche. Ich bedaure sein Ableben sehr. Für die Unterstützung bei der Konstruktion einzelner Anlagenteile danke ich Herrn K. Nau. Herrn H. Schmitz möchte ich herzlich für den tatkräftigen Rat beim Aufbau der Anlage und die stets zuverlässige und exakte Durchführung der chemischen Analysen danken. Weiterhin danke ich für ihre Unterstützung bei den chemischen Analysen Herrn Dr.-Ing. Brodda, Herrn Dix, Frau Linse und Frau Kaiser sowie Herrn Hein.

Außerdem wurde ich unterstützt bei verschiedenen analytischen Untersuchungen von Herrn Dipl.-Ing. H. Vijgen, ICT, Herrn Dr. rer. nat. H. Heckner, Herrn M. Michulitz, Frau Schwarz, Herrn Dr. rer. nat. C. Freiburg, Herrn Krumpfen, Herrn Dr. G. Küppers, ZCH, Herrn Dr. Haag, Herrn Görtz, IRW, Frau Burow, ICH4. Allen Beteiligten möchte ich hiermit herzlich danken.

Herrn Dr. rer. nat. G. Modolo möchte ich danken für die Durchführung der Adsorptionsuntersuchungen.

Ein besonderes Dankeswort gilt Herrn Dr. rer. nat. J. Groeneweg und Herrn T. Muckenheim, Institut für Biotechnologie 3, für die Unterstützung und Durchführung der Untersuchungen an den Labor-Kläranlagen.

Herrn Dipl.-Ing. K. Rathmer danke ich für die Anregungen und Erkenntnisse, die sich bei den Arbeiten zur Erstellung einer Diplomarbeit im Rahmen dieser Dissertation ergaben.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Chemische Technologie für die stete Hilfsbereitschaft in Detailfragen und der Zentralwerkstatt für Glastechnik, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt möchte ich Frau S. Saalman für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts und ihre wertvollen Anregungen danken.

Jül-2999
Dezember 1994
ISSN 0944-2952