

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger:
Technische Universität München

Förderkennzeichen:
03EI5457A

Laufzeit des Vorhabens:
01.01.2023 – 31.12.2023

Vorhabensbezeichnung:
Verbundvorhaben PyroGasII: Dezentrale Verwertung von Klärschlamm mittels Pyrolyse und anschließender Flugstromvergasung zur gasmotorischen Nutzung; Teilvorhaben: Untersuchung der Flugstromvergasung von Klärschlamm bezüglich Prozessstabilität und Emissionen (PyroGasII)

„Die Verantwortung für den Inhalt liegt bei den Autoren.“

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektleitung: Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff
Lehrstuhl für Energiesysteme
Technische Universität München
Tel.: +49 89 289 16270
E-Mail: spliethoff@tum.de

Projektadministration: Dr.-Ing. Sebastian Fendt
Tel.: +49 89 289 16207
E-Mail: sebastian.fendt@tum.de

Andreas Ewald
Tel.: +49 89 289 16342
E-Mail: andreas.ewald@tum.de

Kurzfassung

Die thermische Vorbehandlung verbessert die Eigenschaften von Klärschlamm als Brennstoff für die Flugstromvergasung. Allerdings steht die Verbesserung einer steigenden Komplexität und der hinzukommenden Verwertungsproblematik von Nebenprodukten entgegen.

Der erfolgreiche Betrieb eines Flugstromvergasers mit torrefiziertem Klärschlamm liefert Produktgas für einen Gasmotor. Dabei findet keine problematische Auswaschung der Asche statt. Auch der Phosphor aus dem Klärschlamm wird in der Vergasungsasche konzentriert, welche anschließend als Rohstoff für die Düngemittelproduktion zur Verfügung steht. Die Prozessbedingungen oder unterschiedliche Additive ermöglichen eine Reduktion von kritischen Spurenstoffen in der Asche.

Das Produktgas aus der Vergasung von Klärschlamm eignet sich für die Strom- und Wärmeerzeugung im Gasmotor. Untersuchte Abgasemissionen nach der 44. BImSchV liegen nahe oder unterhalb der Grenzwerte. Wir gehen davon aus, dass marktverfügbare Nachbehandlungsverfahren zur Einhaltung ausreichen werden. Eine Ausnahme stellt der Gehalt an Schwefeldioxid dar. Das Produktgas muss vor der Verwendung im Gasmotor entschwefelt werden, auch um Korrosion vorzubeugen.

Schlagwörter: Klärschlamm; Torrefizierung; Flugstromvergasung; Gasmotor; Abgasuntersuchung; Phosphorrückgewinnung

Abstract

Pretreatment improves sewage sludge as a fuel for entrained-flow gasification. However, this improvement does not compensate the increasing complexity of the concept and the additional obstacle of recycling by-products.

When operating the entrained-flow gasifier with torrefied sewage sludge, we do not notice any problematic leaching of the ash. The phosphorus from the sewage sludge remains in the gasification ash, which is then available for fertilizer production. Process conditions or different additives enable a reduction of critical trace elements in the ash.

The product gas from gasification is suitable for combined heat and power generation in the gas engine. The exhaust gas emissions examined are close to or below the limit values of the 44th BImSchV. We assume that market-available exhaust gas treatment will be sufficient to reach the limits. An exception is the sulfur content. The product gas must be desulfurized before combustion in the gas engine, also to prevent corrosion.

Key Words: Sewage Sludge; Torrefaction; Entrained-flow Gasification; Gas Engine; Emissions Test; Phosphorous Recovery

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Notation	XI
1 Aufgabenstellung	12
1.1 Motivation.....	12
1.2 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele	13
1.3 Ziele der Förderrichtlinie sowie des Förderbereichs	13
2 Voraussetzungen	15
3 Planung und Ablauf	16
3.1 Arbeitsplan	16
3.2 Ablauf.....	17
4 Stand der Wissenschaft und Technik	19
4.1 Stand zu den einzelnen Prozessschritten.....	19
4.1.1 Brennstoffbereitstellung.....	19
4.1.2 Flugstromvergasung	20
4.1.3 Verbrennung von Produktgas im Gasmotor.....	20
4.1.4 Phosphorrückgewinnung.....	21
4.1.5 Systembetrachtungen	21
4.2 Genutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte	22
4.3 Genutzte Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste.....	22
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	24
5.1 Zusammenarbeit im Verbundvorhaben	24
5.2 Zusammenarbeit am Lehrstuhl für Energiesysteme	24
5.3 Zusammenarbeit mit externen Stellen	25
6 Erzielte Ergebnisse im Einzelnen	26
6.1 Vorbehandlung von Klärschlamm.....	27
6.1.1 Ziele der Vorbehandlung	27

6.1.2	Vorbehandlung bei niedriger Prozesstemperatur	27
6.1.3	Fazit zur Vorbehandlung von Klärschlamm.....	29
6.2	Flugstromvergasung	30
6.2.1	Ziele bei der Flugstromvergasung.....	30
6.2.2	Durchführung der Flugstromvergasung.....	31
6.2.3	Einfluss auf die Hauptgaskomponenten.....	33
6.2.4	Einfluss auf die Spurengaskomponenten.....	34
6.2.5	Einfluss auf die Lanzenasche	35
6.2.6	Einfluss auf die Abfluszasche und das Abwasser	36
6.2.7	Einfluss auf die Bettasche.....	39
6.2.8	Einfluss auf die Filterasche	39
6.2.9	Fazit zur Flugstromvergasung.....	40
6.3	Verbrennung im Gasmotor.....	43
6.3.1	Ziele bei der Verbrennung im Gasmotor	43
6.3.2	Versuchsbetrieb.....	47
6.3.3	Ergebnisbewertung anhand von Sauerstoff im Abgas.....	48
6.3.4	Ergebnisbewertung anhand von Kohlenstoffdioxid im Abgas	49
6.3.5	Emission an Kohlenstoffmonoxid	50
6.3.6	Emission an Kohlenwasserstoffen	51
6.3.7	Emission an Stickoxiden	53
6.3.8	Emission an Schwefeldioxid	56
6.3.9	Teerverbindungen im Versuchsbetrieb	57
6.3.10	Fazit zur Verbrennung im Gasmotor	58
6.4	Phosphorrückgewinnung	60
6.4.1	Ziele bei der Phosphorrückgewinnung	60
6.4.2	Untersuchung zur Reduktion von Spurenstoffen.....	61
6.4.3	Einfluss der Reaktionsatmosphäre	63
6.4.4	Einfluss der Reaktionstemperatur	64
6.4.5	Einfluss von Additiven.....	66
6.4.6	Einfluss von Co-Substraten	68

6.4.7	Fazit zur Phosphorrückgewinnung	69
6.5	Systembetrachtung	69
6.5.1	Ziele bei der Systembetrachtung	69
6.5.2	Stoffliche Betrachtung des Verwertungsprozesses.....	70
6.5.3	Energetische Betrachtung des Verwertungsprozesses.....	70
6.5.4	Wirtschaftliche Einordnung des Verwertungsprozesses	72
6.5.5	Fazit zu den Systembetrachtungen	74
7	Zahlenmäßiger Nachweis.....	76
7.1	Beschäftigte E12-E15 0812.....	76
7.2	Sonstige Beschäftigungsentgelte 0822	76
7.3	Vergabe von Aufträgen 0835.....	76
7.4	Sonstige allgemeine Verwaltung 0843	76
7.5	Dienstreisen 0846	77
7.6	Gegenstände über 410 € 0850.....	77
8	Notwendigkeit und Angemessenheit	78
8.1	Notwendigkeit	78
8.2	Angemessenheit	78
9	Nutzen und Verwertbarkeit.....	79
10	Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen.....	80
11	Veröffentlichungen	82
11.1	Erfolgte Veröffentlichungen	82
11.2	Geplante Veröffentlichungen.....	82
12	Literaturverzeichnis	i
Anhang	iii

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeines Schaubild zum Verwertungsprozess mit relevanten Prozessströmen.....	26
Abbildung 2: SPA-Probenahme (l.) und das Vorgehen zur Teeranalyse (r.) [4].	28
Abbildung 3: Schnittansicht (l.) und Technikumsansicht (r.) des BOOSTERs aus Leuter 2021 [7].....	31
Abbildung 4: Probenahme am Flugstromvergaser und am Partikelfilter.....	33
Abbildung 5: Leistungsbereiche und Wirkungsgrade von Arbeitsmaschinen für die Stromerzeugung aus Karl 2012 [12].	44
Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Wassergehalt und erreichbarem Heizwert von Klärschlamm aus Roskosch 2018 [2].	45
Abbildung 7: Emissionen in Abhängigkeit des Luftverhältnisses aus Reif 2015 [13]. ..	46
Abbildung 8: Sauerstoffkonzentration im Abgas des Gasmotors ermittelt mit <i>MGAprime</i>	49
Abbildung 9: Kohlenstoffdioxidkonzentration im Abgas des Gasmotors ermittelt mit <i>MGAprime</i>	50
Abbildung 10: Kohlenstoffmonoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>VARIOluxx</i>	51
Abbildung 11: Kohlenwasserstoffkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>MGAprime</i>	52
Abbildung 12: Stickstoffmonoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>MGAprime</i>	53
Abbildung 13: Stickstoffdioxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>MGAprime</i>	54
Abbildung 14: Stickoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>MGAprime</i>	55
Abbildung 15: Distickstoffmonoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>MGAprime</i>	56
Abbildung 16: Schwefeldioxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit <i>MGAprime</i>	57
Abbildung 17: Versuchsaufbau des elektrisch beheizten Flugstromreaktors <i>BabiTER</i> [4].....	62
Abbildung 18: Abschätzung einer Energiebilanz für den Verwertungsprozess.....	71
Abbildung 19: Allgemeines Schaubild der gängigen Verwertungsrouten.	72
Abbildung 20: Sensitivitätsanalyse der zentralen Wirbelschichtverbrennung (r.) und der dezentralen Flugstromvergasung (l.).....	74
Abbildung 21: Allgemeines Schaubild zum Verwertungsprozess nach der Systembetrachtung.	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Arbeitspakete mit partnerspezifischer Kennzeichnung.....	16
Tabelle 2: Übersicht der Arbeitspakete mit partnerspezifischer Kennzeichnung.....	16
Tabelle 3: Zeitlicher Projektverlauf.	17
Tabelle 4: Elementzusammensetzung in mg/kg der wässrigen Phase nach ICP-OES.29	
Tabelle 5: Technische Daten des im Projekt genutzten Flugstromvergasers BOOSTER.....	31
Tabelle 6: Brennstoffzusammensetzung des Klärschlamm für die Flugstromvergasung.....	32
Tabelle 7: Temperaturen bezüglich des Asche-Schmelzverhaltens und Chlorgehalt..	32
Tabelle 8: Hauptgaskomponenten bei der Flugstromvergasung von Klärschlamm.....	34
Tabelle 9: Spurengaskomponenten bei der Flugstromvergasung von Klärschlamm...	34
Tabelle 10: Errechnete Vergasungskenngrößen bei konstantem Aschestrom.....	36
Tabelle 11: Kenngrößen der Abflusssasche nach Betriebspunkt.	37
Tabelle 12: Kenngrößen des Abwassers nach Betriebspunkt.....	38
Tabelle 13: Kenngrößen der Bettasche nach Betriebspunkt.....	39
Tabelle 14: Kenngrößen der Filterasche nach Betriebspunkt.	39
Tabelle 15: Grenzwerte zu unterschiedlichen Verordnungen des Immissionsschutzes.	46
Tabelle 16: Technische Daten des im Projekt genutzten BHKWs im Betrieb mit Erdgas.....	47
Tabelle 17: Zusammensetzung der vier verwendeten Brenngase mit untersuchtem λ .48	
Tabelle 18: Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerten aus DüMV und AbfKlärV. ..	61
Tabelle 19: Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf den Gehalt an Spurenstoffen.	63
Tabelle 20: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Gehalt an Spurenstoffen.	65
Tabelle 21: Einfluss von Additiven auf den Gehalt an Spurenstoffen.....	66
Tabelle 22: Einfluss anderer phosphorhaltiger Reststoffe auf den Gehalt an Spurenstoffen.....	68
Tabelle 23: Rahmenbedingungen für die wirtschaftliche Einordnung.	72
Tabelle 24: Wirtschaftliche Vergleichsgrößen aus der wirtschaftlichen Einordnung....	73
Tabelle 25: Im Rahmen von PyroGasII erfolgte Veröffentlichungen	82
Tabelle 26: Im Rahmen von PyroGasII ausstehende Veröffentlichungen	83
Tabelle 27: Teerkonzentration des Gases aus der Torrefizierung von Klärschlamm. ...	iii

Tabelle 28: Teermessung an der öligen Phase aus der Torrefizierung von Klärschlamm.	iii
Tabelle 29: Elementzusammensetzung von torrefiziertem Klärschlamm (KST) und torrefiziertem Klärschlamm mit Additiv (KSA) in mg/kg.....	i
Tabelle 30: Elementzusammensetzung der Lanzenasche in mg/kg.....	i
Tabelle 31: Elementzusammensetzung der Abflusssasche in mg/kg.....	i
Tabelle 32: Elementzusammensetzung des Abwassers in mg/kg abzüglich einer Blindprobe ohne Vergasungsbetrieb.	ii
Tabelle 33: Elementzusammensetzung der Bettasche in mg/kg.	ii
Tabelle 34: Elementzusammensetzung der Filterasche in mg/kg.	ii
Tabelle 35: Erdgasbeschaffenheit der SWM Infrastruktur GmbH & Co. KG im Februar 2024.....	i
Tabelle 36: Auflistung der verwendeten Additive für die Freisetzung von Spurenstoffen.....	ii
Tabelle 37: Annahmen zu kapitalgebundenen Kosten.	iii
Tabelle 38: Annahmen und Simulationsergebnisse zu bedarfsgebundenen und betriebsgebundenen Kosten.	iii
Tabelle 39: Annahmen zu sonstigen Kosten und den Erlösen.	iv

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
17. BImSchV	Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen
44. BImSchV	Verordnung über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen
AbfKlärV	Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung)
BabiTER	Baby High-Temperature Entrained Flow Reactor
BHKW	Blockheizkraftwerk
BOOSTER	Biomass Pilot-Scale Entrained Flow Gasifier
BT	Vergasungsasche aus dem BabiTER
DT	Erweichungstemperatur
DüMV	Düngemittelverordnung
EG	Explosionsgrenze
FKZ	Förderkennzeichen
FM	Fleischknochenmehl
FT	Fließtemperatur
HK	Hühnertrockenkot
HT	Halbkugeltemperatur
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KGW	Kaltgaswirkungsgrad
KMU	Kleine und mittlere Unternehmen
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlamm, torrefiziert und mit 4 % KCl als Additiv

KST	Klärschlamm, torrefiziert
KW	Kohlenwasserstoffe
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LES	Lehrstuhl für Energiesysteme
LVA	Luftvergasung mit torrefiziertem Klärschlamm und KCl als Additiv
LVC	Luftvergasung mit torrefiziertem Klärschlamm und CO ₂
LVK	Luftvergasung mit torrefiziertem Klärschlamm
MO	Verbrennungssasche aus dem Muffelofen
NDIR	Nichtdispersiver Infrarot-Absorption
NWG	Nachweisgrenze
SPA	Solid Phase Adsorption - Festphasenadsorption
SST	Temperatur zu Beginn der Schrumpfung
SVK	Sauerstoffvergasung mit torrefiziertem Klärschlamm
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TUM	Technische Universität München
VM	Völkl Motorentechnik GmbH
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Notation

Symbol	Einheit	Bedeutung
H_u	kJ / m ³	Unterer Heizwert
X_i	-	Umsatz
y_i	-	Molanteil
x_i	-	Massenanteil
\dot{m}_i	kg / h	Massenstrom
\dot{V}_i	m ³ / h	Volumenstrom
M_i	g / mol	Molare Masse
V_m		Molares Normvolumen idealer Gase
P_i	kW	Leistung
c_i	mg/kg	Massenkonzentration
C_i	-	Relative Konzentration
E_i	mg / Nm ³	Emissionswert
λ	-	Verbrennungsluftverhältnis
T	°C	Temperatur
A_i	€	Investitionskosten
S_i	div.	Größeneinheit
n_i	-	Skalierungsfaktor

1 Aufgabenstellung

1.1 Motivation

Einzelne Aspekte des Verwertungsprozesses aus Abbildung 1 werden im Projektvorhaben PyroGasII (Förderkennzeichen (FKZ): 03EI5457A) untersucht. Dabei werden Forschungslücken betrachtet, die im Rahmen des vorangegangenen Vorhabens PyroGas 03KB158A identifiziert wurden [1].

Der Beleg der Machbarkeit einer Flugstromvergasung von Klärschlamm zum Betrieb eines Blockheizkraftwerks (BHKW) mit Gasmotor erfolgte in PyroGas. Die Untersuchungen in PyroGasII betrachten die Prozessstabilität, die Spurengaskonzentration im Synthesegas, die Abwasser- und Aschezusammensetzung nach der Vergasung, sowie die Abgaszusammensetzung nach dem Gasmotor-BHKW.

Bezüglich der Vorbehandlung wurde in PyroGas eine niedrige Prozesstemperatur als besonders günstig identifiziert. Dementsprechend wird in PyroGasII als thermische Vorbehandlung statt einer Pyrolyse bei höheren Temperaturen eine Torrefizierung bei 300 °C durchgeführt. Abgesehen von der Prozesstemperatur entspricht die Torrefizierung der in PyroGas durchgeführten Pyrolyse. Bei der Vorbehandlung soll der Gasvolumenstrom bestimmt werden und eine Abschätzung zur Verwertung oder Entsorgung der Nebenprodukte erfolgen.

Die Vergasung mit Klärschlamm wurde in PyroGas demonstriert. In PyroGasII sollen weitere Betriebsstunden gesammelt werden, um die Prozessstabilität beurteilen zu können. Zudem werden Spurengase detektiert und die Asche- und Abwasserströme detailliert betrachtet. Insgesamt sollen vier Betriebspunkte charakterisiert werden. Neben der Luftvergasung wird eine Vergasung unter Zugabe von CO₂, eine Vergasung mit dem Additiv KCl und eine Sauerstoffvergasung betrachtet.

Der Gasmotor konnte in PyroGas erstmals mit Synthesegas aus der Vergasung betrieben werden. In PyroGasII soll eine umfangreiche Abgasmessung am Gasmotor erfolgen. Dabei sollen Erdgas, Faulgas, Synthesegas und eine dem Anwendungsfall entsprechende Mischung betrachtet werden. Die Abgaswerte sollen eine Einschätzung erlauben, ob und wie die Regelungen der entsprechenden BImSchV eingehalten werden können.

In PyroGas wurde mittels Literaturrecherche untersucht, welche Optionen zur Phosphorrückgewinnung für den Verwertungsprozess in Frage kommen. Dabei wurde eine Option erarbeitet, wie mithilfe geeigneter Prozessbedingungen und Additive die Phosphorrückgewinnung bereits in der Vergasung unterstützt werden kann. Als Ziel wird eine Vergasungsasche mit geringen Konzentrationen an bedenklichen Spurenstoffen nach Düngemittelverordnung (DüMV) angesehen.

Die Systembetrachtung soll die Erkenntnisse aus PyroGasII im Gesamtkontext bewerten. Den Verwertungsprozess wird dabei einer energetischen und einer wirtschaftlichen Einordnung unterzogen.

1.2 Wissenschaftlich-technische Arbeitsziele

Die einzelnen Projektziele entstammen der Vorhabenbeschreibung und können wie folgt zusammengefasst werden:

Belastungstest zur Flugstromvergasung und Verbrennung im Gasmotor.

- 1) Flugstromvergasung von Pyrolysekoks in Kombination mit dem BHKW.
- 2) Charakterisierung von Prozessstabilität, Abwasser-, Asche- und Abgasströmen.
- 3) Gesamtbilanz des Technologiekonzeptes.

Auslegung einer auf den Gesamtprozess zugeschnittenen Gasreinigung.

- 1) Charakterisierung von NH_3 , HCN , H_2S und HCl im Produktgas.
- 2) Auslegung zur Anpassung der bestehenden Gasreinigung.
- 3) Abgasmessung bei der Verstromung des gereinigten Produktgases im Gasmotor.

Integration von verbleibenden Stoffströmen.

- 1) Untersuchung zur Integration von Pyrolysegas und Pyrolyseöl in das Gesamtkonzept.
- 2) Untersuchung Prozessbedingungen und Additivzugabe zur Modifikation der Asche.
- 3) Charakterisierung von Schwermetallen in Brennstoff und modifizierter Asche.

1.3 Ziele der Förderrichtlinie sowie des Förderbereichs

PyroGasII leistet in Bezug auf die Aufstellung der Förderthemen den größten Beitrag im Bereich der **Erschließung biogener Rest- und Abfallstoffe**. Zudem können weitere Punkte aus den Förderhinweisen adressiert werden.

Steigerung der Ressourceneffizienz bei der Strom- und Wärmebereitstellung: Durch die Verwendung der Vergasungstechnologie, im Vergleich zur direkten Verbrennung der Einsatzstoffe, ist es möglich auch im kleinen Leistungsbereich hocheffiziente Kraftmaschinen zur Stromerzeugung zu nutzen. Durch die Flugstromvergasung kann der Klärschlamm nahezu vollständig energetisch verwertet werden, wobei lediglich Asche mit einem geringen Restkohlenstoffgehalt als Rest überbleibt.

Erschließung kostengünstiger Biomasserest- und Abfallströme: Für die Abnahme und die Verwertung von Klärschlamm fällt in der Regel eine Gebühr an. Mithilfe des vorgeschlagenen Verwertungsprozesses lässt sich der Klärschlamm stattdessen am Entstehungsstandort in Strom und Wärme umwandeln. Dabei wird auch der Verbleib des Phosphors in der Asche gewährleistet. Damit werden die nach der Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV) bald obligatorischen Auflage einer Rückgewinnung berücksichtigt.

Energieeffizientes Recycling von strategischen Rohstoffen und Steigerung der Ressourceneffizienz: Die Vergasungasche enthält bei der Nutzung von Klärschlamm einen erhöhten Gehalt an Phosphor, welcher von der Europäischen Union als kritischer Rohstoff gelistet wird. Damit unterliegt sie nach AbfKlärV zukünftig einer Auflage zur fachge-

rechten Entsorgung mit Rückgewinnung oder zur gesonderten Deponierung. Der Verwertungsprozess bietet das Potential problematische Spurenstoffe in der Asche zu reduzieren und so einigen Grenzwerten aus der Verordnung für Düngemittel zu entsprechen. Die Reduktion von Spurenstoffen kann die Einsparung von Prozessschritten bei der Phosphorrückgewinnung bedeuten. Durch die Einsparung von zusätzlichen Prozessschritten, wie einer erneuten Aufheizung der Asche, kann ein energieeffizientes und kostengünstiges Recycling unterstützt werden.

Steigerung Innovationsfähigkeit kleiner und mittlerer Unternehmen (KMU) und Umsetzung von Forschungsergebnissen in marktfähige Produkte: PyroGasII ist ein Verbundprojekt zwischen Universität und einem KMU. Bei erfolgreicher Projektdurchführung kann das Portfolio von Völkl um einen innovativen BHKW-Prozess erweitert werden. Zudem eröffnen sich neue Wege für Einsatzstoffe, die sonst noch nicht in diesem Maße für die Strom- und Wärmeerzeugung genutzt werden. Auch andere KMUs, welche sich z. B. mit Holzgas-BHKWs auseinandersetzen, können damit angestoßen werden, ihre Produktpalette zu erweitern. Zudem strebt PyroGasII nach erfolgreicher Durchführung die Planung und den Aufbau einer Demonstrations-Anlage an. Hierfür greift PyroGasII die Komponenten des Prozesses auf, bei denen noch Forschungsbedarf vor einer Markteinführung besteht.

Wissenschaftliche Begleitung von Pilot- und Demonstrationsanlagen einschl. Messungen an Bestands- und Neuanlagen: Die im Projektvorhaben PyroGas durch Kopplung von Flugstromvergaser und Gasmotor-BHKW entstandene Pilotanlage wird im Rahmen von PyroGasII einem Belastungstest unterzogen. Dabei werden durch umfangreiche Messungen und Bilanzierungen neue Erkenntnisse in Bezug auf Prozessstabilität, Abwasser- und Aschezusammensetzung gewonnen.

2 Voraussetzungen

Die Voraussetzungen für das Verbundvorhaben PyroGasII (FKZ: 03EI5457A) gleichen in vielerlei Hinsicht den Voraussetzungen für das vorangegangene Vorhaben PyroGas (FKZ: 03KB158A).

Die Verfügbarkeit von vorbehandeltem Brennstoff ist eine Grundvoraussetzung für das Projekt. Die Vökl Motorentchnik GmbH (VM) baute zu Beginn der Projektlaufzeit von PyroGas eine Pyrolyseanlage auf, um verschiedene Brennstoffproben für die experimentellen Versuche am LES bereitzustellen. Die Anlage wurde auch für die Bereitstellung von Brennstoff für PyroGasII verwendet. Von VM werden 800 kg getrockneter Klärschlamm für die Versuche am LES thermisch vorbehandelt.

Die in dem Forschungsvorhaben am LES genutzten Versuchsanlagen standen bereits zu Projektbeginn zur Verfügung. Die Anlagen werden zur Erfüllung der Projektziele entsprechend gerüstet, umgebaut oder erweitert. Zur Grundlagenuntersuchung in der Schwermetallfreisetzung bei der Flugstromvergasung können bestehende Versuchsanlagen aus vergangenen Projekten verwendet werden. Für die durchgeführten Simulationen zu Systembetrachtung stehen am LES ausreichend Lizenzen zur Verfügung.

Aus PyroGas war das mit dem Pilotvergaser gekoppelte BHKW bereits vorhanden. Für eine Zumischung von Biogassubstitut, einer Mischung aus Erdgas und Kohlenstoffdioxid, wird die notwendige Peripherie erweitert und angepasst. Die zur Durchführung von Vergasungsversuchen notwendige Infrastruktur des LES umfasst umfangreiche Schutzmaßnahmen (z.B. personenbezogene Gasmessgeräte), um die Sicherheit während der Versuche zu gewährleisten. Die bestehende Haustechnik zur Nutzung technischer Gase, zur Bereitstellung von Erdgas, Druckluft und Kühlwasser wird verwendet und stellenweise erweitert.

Zur Analyse der Brennstoffe und sonstiger Partikelproben steht am LES eine umfangreiche Laboranalytik mit entsprechend ausgebildetem Personal zur Verfügung. Auch die Analyse von flüssigen Proben und die Teeranalytik profitierten von der Ausstattung des Labors am LES.

Vor Projektbeginn waren bereits umfangreiches Wissen über Vergasungsvorgänge und experimentelle Methoden, sowie ähnlich ausgerichtete Simulationsmodelle am LES vorhanden. Dies war für die Projektdurchführung unabdingbar.

3 Planung und Ablauf

Die ursprüngliche Arbeitsplanung und der erfolgte Ablauf sind nachfolgend aufgezeigt. Für das Verbundvorhaben PyroGasII (FKZ: 03EI5457A) wurde keinerlei Aufstockung oder kostenneutrale Laufzeitverlängerung beantragt.

3.1 Arbeitsplan

Tabelle 1 gibt einen Überblick zu den Arbeitspaketen im Verbundvorhaben. Darin sind neben den Arbeitspaketen des LES auch die Arbeitspakete der VM aufgeführt.

Tabelle 1: Übersicht der Arbeitspakete mit partnerspezifischer Kennzeichnung

AP1	Belastungstest	VM / LES
AP1.1	Produktion von Pyrolysekoks im geeigneten Umfang	VM
AP1.2	Anpassung der Pilotanlage auf einen Belastungstest	LES
AP1.3	Charakterisierung von Prozessstabilität, Abwasser und Abgas	LES
AP1.4	Erstellung einer Gesamtbilanz des Technologiekonzeptes	LES
AP2	Auslegung einer zugeschnittenen Gasreinigung	VM / LES
AP2.1	Charakterisierung von NH ₃ , HCN, H ₂ S und HCl im Produktgas	LES
AP2.2	Anpassung der bestehenden Gasreinigung auf den Auslegungsfall	LES
AP2.3	Produktion und Abfüllung von gereinigtem Produktgas	LES
AP2.4	Verstromung des Produktgases im Gasmotor inklusive Abgasmessung	VM
AP3	Integration von verbleibenden Stoffströmen	VM / LES
AP3.1	Umbau der Pyrolyseanlage zur Gasentnahme und Wasser- / Ölabscheidung	VM
AP3.2	Untersuchung der Integration in das Gesamtkonzept	LES
AP3.3	Experimentelle Untersuchung zu Reaktionsbedingungen und Additiven	LES
AP3.4	Charakterisierung von Schwermetallen in Brennstoff und Ascheströmen	LES

Der zeitliche Projektablauf wird in Tabelle 3 dargestellt. Darin werden auch die zentralen und übergeordneten Meilensteine aufgelistet. Die Meilensteine mit dem dazugehörigen, planmäßigen Projektmonat werden in Tabelle 2 ergänzt. Die ausführliche Erläuterung mit den möglichen wissenschaftlichen und technischen Risiken zur Erreichung der Meilensteine findet sich in der Vorhabenbeschreibung. Dort werden zudem entsprechende Gegen- bzw. Alternativmaßnahmen vorgeschlagen.

Tabelle 2: Übersicht der Arbeitspakete mit partnerspezifischer Kennzeichnung

Nummer	Beschreibung	Monat
M1	Abschluss der Vorbereitung für den Belastungstest	3
M2	Potentialabschätzung zur Integration der Phosphorrückgewinnung	4
M3	Abschluss des Belastungstests	5
M4	Abschluss Prozessanpassungen	7
M5	Experimentell ermittelte Datengrundlage zum PyroGas-Prozess	11

Tabelle 3: Zeitlicher Projektverlauf.

Monat	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AP1												
AP1.1												
AP1.2												
AP1.3												
AP1.4												
AP2												
AP2.1												
AP2.2												
AP2.3												
AP2.4												
AP3												
AP3.1												
AP3.2												
AP3.3												
AP3.4												
Meilensteine				M1	M2	M3		M4				M5

3.2 Ablauf

Mit der Zusage für den Projektbeginn zum 01.01.2023 konnte das Projekt ohne Verzögerung gemäß dem geplanten Projektverlauf anlaufen. Die Bearbeitung und Projektleitung am LES wurde von dem auch PyroGas leitenden wissenschaftlichen Mitarbeiter übernommen. Aufgrund der vorgesehenen Personenmonate wurde kein weiteres wissenschaftliches Personal für das Projekt angestellt.

Von Juni bis Dezember 2023 konnte eine erste Hilfskraft zu dem Vorhaben hinzugezogen werden. Die Entlohnung erfolgt an der Technischen Universität München (TUM) nach einheitlichen Vergütungssätzen für Studierende mit wissenschaftlichen Hilfstätigkeiten. Die Aufgaben umfassten neben der Unterstützung beim Umbau der Vergasungsanlagen im Technikum die Vermessung von Klärschlammaschepfen im Labor des LES.

Von September bis Dezember 2023 konnte eine weitere Hilfskraft zu dem Vorhaben hinzugezogen werden. Die Aufgaben beschränkten sich auf die Unterstützung des Labors.

Die Produktion von Pyrolysekoks nach **AP1.1** wurde zunächst durch eine fehlende Steuerung an der Pyrolyseanlage verzögert. Das elektronische Bauteil konnte aufgrund von Lieferengpässen erst im Mai 2023 beschafft werden. Dennoch wurde AP1.1 im Juli 2023 planmäßig mit der Produktion von 800 kg vorbehandeltem Klärschlamm abgeschlossen.

Die Anpassungen am der Pilotvergaser konnten plangemäß umgesetzt werden. Aufgrund von Sicherheitsbedenken wurde die Dosierung nicht auf CO₂-Betrieb umgestellt. Die CO₂-Zugabe wurde stattdessen über die Spülströme direkt am Vergasungsreaktor (Kameraspülung und Flammwächterspülung) realisiert. Entsprechend der Brennstofflieferung im August 2023 wurde **AP1.2** im September mit dem Mahlen und Sieben des Brennstoffs abgeschlossen.

Eine externe Firma verursachte bei Abbrucharbeiten an der Infrastruktur der TUM einen Schaden an der Medienversorgung des Technikumsgebäudes. Bis November 2023 stand

daher kein Erdgas für den Betrieb des Pilotvergasers zur Verfügung. Somit wurden die beiden Versuchskampagnen am Pilotvergaser in eine zusammenhängende Kampagne zusammengefasst. Damit erfolgte die Charakterisierung nach **AP1.3** von Prozessstabilität, Abwasser und Abgas erst mit Versuchen im Dezember 2023.

Die Erstellung einer Gesamtbilanz des Technologiekonzeptes nach **AP1.4** war erst im Jahr 2024 nach der Zusammenführung aller Ergebnisse möglich.

Der Schaden in der Erdgasversorgung verschob die Charakterisierung von NH_3 , HCN , H_2S und HCl im Produktgas nach **AP2.1** in den Dezember 2023.

Anpassungen der bestehenden Gasreinigung nach **AP2.2** waren aufgrund einer Anpassung im Versuchsplan nicht mehr vorgesehen.

Die Produktion und Abfüllung von gereinigtem Produktgas nach **AP2.3** wurde nach Rücksprache mit dem Lehrstuhl für Nachhaltige Mobile Antriebssysteme der TUM verworfen, da es nicht möglich war einen sinnvollen Teststand für die geringe Gasmenge zu finden.

Stattdessen wurde die Verstromung des Produktgases nach **AP2.4** in dem in PyroGas genutzten Gasmotor durchgeführt. Die Abgasmessung konnte so an Abgas aus ungereinigtem Produktgas durchgeführt werden, was den zu erwartenden Reinigungsaufwand besser abbildet. Um die Gasmenge aus dem Pilotvergaser auf die benötigte Gasleistung des Motors zu erhöhen, wurde ein Biogassubstitut aus Erdgas und Kohlenstoffdioxid zugegeben. Damit konnten Bedingungen geschaffen werden, welche nah an den Einsatz der Technologie am Standort Kläranlage herankommen. Der Zubau einer Versorgung mit Biogassubstitut am BHKW und die Einstellung des Gasmotors auf die neue Gaszusammensetzung erforderte unvorhergesehene Arbeitszeit. Aus diesem Grund konnte die Messung des Abgases mit Betrieb des Pilotvergasers erst im Februar 2024 und somit nach Ende der offiziellen Projektlaufzeit erfolgen.

Der Umbau der Pyrolyseanlage zur Gasentnahme und Wasser- / Ölabscheidung nach **AP3.1** erfolgte zum vorgesehenen Zeitpunkt und damit vor der Produktion des Brennstoffs für die Vergasungsversuche.

Die Untersuchung der Integration in das Gesamtkonzept nach **AP3.2** erfolgte durch einen Besuch bei der VM im August 2023.

Die experimentelle Untersuchung zu Reaktionsbedingungen und Additiven nach **AP3.3** wurde zunächst plangemäß zu Beginn der Projektlaufzeit begonnen. Einige der Versuche wurden im Laufe des Projekts vorgezogen, um Verzögerungen in anderen Arbeitspaketen zu kompensieren. Das Arbeitspaket AP3.3 endete dennoch erst mit einem Versuchstag im Dezember 2023, bei dem die Additivzugabe auch am Pilotvergaser erprobt wurde.

Die Charakterisierung von Schwermetallen in Brennstoff und Ascheströmen nach **AP3.4** wurde als Auftrag an ein externes Labor vergeben, da die Reproduzierbarkeit im Labor des LES nicht ausreichend gegeben war. Die entsprechende Änderung in den Haushaltsdaten wurde zuvor mit dem Projektträger abgestimmt.

Schlussendlich konnten alle für einen erfolgreichen Abschluss des Vorhabens benötigten Erkenntnisse gewonnen werden, sodass der Schlussbericht fristgerecht zur Veröffentlichung abgeschlossen wird.

4 Stand der Wissenschaft und Technik

Im Folgenden soll der wissenschaftliche und technische Stand, an den die Arbeiten im Projekt PyroGasII (FKZ: 03EI5457A) anknüpfen, verdeutlicht werden. Diese decken sich aufgrund der kurzen Laufzeit in vielerlei Hinsicht mit Angaben zum vorangegangenen Vorhaben PyroGas (FKZ: 03KB158A). Nach einer kurzen Übersicht, die die einzelnen Prozessschritte nach ihrem allgemeinen Entwicklungsstand bewertet, wird der Stand zum Beginn und zum Ende der Untersuchungen in PyroGasII dargelegt.

4.1 Stand zu den einzelnen Prozessschritten

4.1.1 Brennstoffbereitstellung

Die Brennstoffbereitstellung wurde in Form einer Pyrolyse angestrebt, welche in PyroGas der Aufbereitung des Brennstoffs dienen sollte. Die Pyrolyse ist ein thermochemischer Umwandlungsprozess von festen Brennstoffen, bei der diese unter Wärmezufuhr und Sauerstoffausschluss in Pyrolysegas, Pyrolyseöl und Pyrolysekoks umgewandelt werden. Die quantitative Aufteilung der drei Produkte hängt von der Pyrolysetemperatur / -dauer und der Aufheizrate ab. Die Pyrolyse ist ein vielseitig untersuchter Prozess und ist für die meisten Reststoffe als Stand der Technik zu betrachten. Oftmals wird vor allem das Pyrolyseöl und das Pyrolysegas als Produkt angesehen, wobei der Pyrolysekoks als Nebenprodukt zurückbleibt. Aufgrund des hohen Ascheanteiles muss dieser fachgerecht und kostenaufwendig entsorgt werden. Zudem weist der Koks einen von den Prozessbedingungen abhängigen Kohlenstoffgehalt auf, welcher bei der Entsorgung ungenutzt bleibt. Da der Pyrolysekoks aufgrund der thermischen Behandlung an mechanischer Stabilität verliert, zerfällt dieser leicht. Die am Markt angebotenen Verfahren der langsamen Pyrolyse basieren in der Regel auf Drehrohren und Schnecken, die von außen beheizt werden. Als Wärmequelle dient beispielsweise das heiße Rauchgas aus der Verbrennung der entstehenden Pyrolysegase.

Zu Beginn des Verbundvorhabens PyroGasII besitzt die VM aus dem vorangegangenen Vorhaben PyroGas eine Schneckenpyrolyseanlage, welche zur Vorbehandlung von getrocknetem Klärschlamm genutzt werden kann.

Im Rahmen des Verbundvorhabens PyroGasII wurde die Rohrschneckenpyrolyseanlage um Stellen zur Gasentnahme und Wasser- / Ölabscheidung erweitert. Damit wurde eine tiefergehende Charakterisierung dieses Prozessschrittes möglich. Schlussendlich ergibt die Auswertung der Ergebnisse eine Verbesserung der Brennstoffeigenschaften durch die Vorbehandlung bei niedriger Prozess Temperatur. Insgesamt wird der erreichte Nutzen dem Aufwand einer Vorbehandlung aber nicht gerecht. Die erhöhte Komplexität, die geminderte Gesamteffizienz und die Entsorgungs- oder Verwertungsproblematik stehen einer wirtschaftlichen Integration in den Prozess entgegen. Daher wird empfohlen die Brennstoffbereitstellung lediglich durch eine Trocknung mit anschließendem Mahlen durchzuführen. Dabei sollte die Feuchte zunächst auf unter 10 % reduziert werden und eine leistungsstarke Mühle eingeplant werden.

4.1.2 Flugstromvergasung

Die thermochemische Vergasung stellt eine unterstöchiometrische Verbrennung dar, bei der das erzeugte Gas als wesentliche Bestandteile Wasserstoff und Kohlenmonoxid beinhaltet. Das Produktgas kann in einer Kraftmaschine (z.B. Gasmotor, Gasturbine, Festoxid-Brennstoffzelle) zur Strom- und Wärmeproduktion eingesetzt werden. Für die Verwertung des Synthesegases in Kraftmaschinen werden Reinheitsanforderungen an die Gasqualität gestellt, wobei die Entfernung von Teeren (aromatische und heterozyklische Kohlenwasserstoffverbindungen) bei der Biomassevergasung den größten verfahrenstechnischen und finanziellen Aufwand bedingt. Aktuell stellen Festbett- und Wirbelschichtvergaser den Stand der Technik im kleinen und mittleren Leistungsbereich dar. Die Flugstromvergasung ist in Großanlagen zur Vergasung von fossiler Kohle mit reinem Sauerstoff bereits ein etablierter Prozess.

Zu Beginn des Verbundvorhabens verfügte der LES bereits über umfangreiches Wissen und Anlagentechnik zur Flugstromvergasung von biomassestämmigen Festbrennstoffen. Für die Untersuchung der Schwermetallfreisetzung bei der Vergasung wurde ein elektrisch beheizter Fallrohrreaktor eingesetzt. Für experimentelle Untersuchungen in realistischer Größenordnung stand ein autothermer Pilotflugstromvergaser am LES zur Verfügung.

Die thermochemische Vergasung diente in PyroGasII der Bereitstellung von Brenngas für einen Gasmotor. Konkret wurde die Flugstromvergasung von pyrolysiertem Klärschlamm unter anwendungsnahen Bedingungen charakterisiert. Dabei wurde an jedem Versuchstag ein stabiler, autothermer Betrieb über einige Stunden aufrechterhalten. Letztendlich konnte im Projekt der Betrieb eines Gasmotors mit Gas aus der Vergasung von Pyrolysekoks im Flugstrom in einer Größenordnung für eine dezentrale Anwendung aufrechterhalten werden.

4.1.3 Verbrennung von Produktgas im Gasmotor

Produktgase aus der Vergasung von Biomasse bestehen aus brennbaren Gasen, inerten Bestandteilen und Verunreinigungen. Sie können in einer Wärmekraftmaschine für fluide Kraftstoffe (z.B. Gasmotor, Gasturbine, Festoxid-Brennstoffzelle) zur Strom- und Wärmeproduktion eingesetzt werden, womit auch in kleinen und mittleren Leistungsbereichen hohe elektrische Wirkungsgrade erzielt werden können. Unerwünschte Gasbegleitstoffe sind Teer, Staub, Wasserdampf und je nach Brennstoff auch chlor- und schwefelhaltige Verbindungen. Diese Bestandteile müssen vor der Zuführung des Produktgases in den Gasmotor soweit reduziert werden, dass keine übermäßigen Auswirkungen wie Ablagerungen oder Korrosion am Motor zu erwarten sind. Auch die Zusammensetzung der Abgase muss bestimmten Kriterien gerecht werden, welche in der Verordnung über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen (44. BImSchV) festgelegt sind. Gasmotoren finden an Kläranlagen derzeit Anwendung in der Verwertung von Brenngas aus der Faulung von Klärschlamm. Die Nutzung von Produktgas aus der Vergasung von Klärschlamm wird derzeit über vereinzelte Projekte mit Wirbelschichtvergasung umgesetzt.

Zu Beginn des Verbundvorhabens verfügte die VM über das notwendige Wissen, um Industriemotoren für den Schwachgaseinsatz anzupassen und zum BHKW aufzurüsten. Bis heute wurde eine Vielzahl an BHKW-Anlagen für Holz- und Pyrolysegas an Kunden aus acht Ländern verkauft. Im Rahmen von PyroGas wurde die Verbrennung von Produktgas

aus der Flugstromvergasung im Gasmotor unter realistischen Bedingungen erstmals durchgeführt. Das hierfür aufgebaute Gasmotor-BHKW kam schlussendlich auch in PyroGasII zum Einsatz.

Bei den Versuchen mit dem Gasmotor stellte die zu geringe Leistung des Pilotvergasers und der geringe Heizwert des Produktgases die größte Herausforderung für den Betrieb des Gasmotors dar. Durch geeignete Maßnahmen wurde dennoch ein stabiler Betrieb erreicht. Die fehlende Gasleistung wurde durch ein Biogassubstitut erbracht, womit Messungen am Gasmotor unter Volllast ausgeführt werden konnten. Eine Sauerstoffzugabe in der Vergasung führte zur Erhöhung des Heizwertes im Produktgas. Damit war eine ergänzende Abgasmessung vom Betrieb mit reinem Produktgas ohne Biogassubstitut möglich. Die gemessene Abgaszusammensetzung nach dem Gasmotor erfüllte erwartungsgemäß nicht die Anforderungen der 44. BImSchV. Hierbei sind aber vornehmlich Emissionen aus Schwefelverbindungen zu nennen. Um zudem die Haltbarkeit des Gasmotors zu gewährleisten, muss eine auf diese Verbindungen abgestimmte Gasreinigung vor der Verbrennung im Motor erfolgen. Zur Einhaltung anderer Grenzwerte in der 44. BImSchV reicht nach Untersuchungen in PyroGasII die Erweiterung des BHKWs um einen handelsüblichen Oxidationskatalysator und eine selektive katalytische Reduktion aus.

4.1.4 Phosphorrückgewinnung

Die Novellierung der Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (AbfKlärV) im Jahr 2017 sieht die Rückführung von Phosphor vor. Für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Ansätzen und aktuellen Entwicklungen.

Im vorangegangenen Vorhaben PyroGas wurde eine Option zur Integration der Phosphorrückführung in den Prozess erarbeitet. Der LES verfügt über die technische Ausstattung zur Untersuchung des Ansatzes zur Integration der Phosphorrückgewinnung in den PyroGas-Prozess.

Nach dem Abschluss von PyroGasII kann der Effekt von Prozessbedingungen, einzelner Additive und Co-Substrate auf eine mögliche Phosphorrückgewinnung bewertet werden. Ein Additiv mit besonderem Potential wurde schlussendlich im Pilotvergasers eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit wenig belastetem Klärschlamm eine potentiell verwertbare Asche erzeugt wird. Um auch bei anspruchsvollen Klärschlämmen die Grenzwerte für Schwermetalle einhalten zu können, sollte dennoch auf eine Weiterverarbeitung in einem nachgeschalteten Verfahren gesetzt werden. Zudem ist die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors fraglich. Das Resultat einer Weiterverarbeitung wären besser kalkulierbare Düngemittel für eine gezielte Nährstoffversorgung.

4.1.5 Systembetrachtungen

Systembetrachtungen dienen allgemein der Optimierung unterschiedlicher Aspekte eines Vorhabens. Dabei stellen Prozess- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen neben der bloßen Demonstration eines technischen Konzeptes wichtige Instrumente zur Markteinführung dar. Sie können mittels der Simulation des Prozesses erreicht werden.

Im Laufe des Vorhabens erfolgte eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des untersuchten Verwertungsprozesses. Hierzu wurde eine Kostenschätzung mit statischer Wirtschaftlichkeitsberechnung angelehnt an VDI 2067 durchgeführt. Das zugrundeliegende Modell in der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus erlaubt durch die Änderung der Inputparameter eine mit geringem Aufwand verbundene Sensitivitätsanalyse zu einer Vielzahl an Parametern. Die Performance des PyroGas-Prozesses wurde mit dem Status-quo, der zentralen Wirbelschichtverbrennung, verglichen.

4.2 Genutzte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Es sind keine Schutzrechte bekannt, die bei der Umsetzung des Vorhabens zu Einschränkungen führen würden. Nachfolgend werden Auszüge aus der Patentrecherche aufgeführt.

Das untersuchte Gesamtkonzept weist eine Vielzahl an Überschneidungen mit einem Patent der NOELL Energie- und Entsorgungstechnik GmbH aus dem Jahr 1992 mit der Nummer DE4238934C2 auf. Der Titel lautet „Verfahren zur Vergasung organischer oder organische Materialien enthaltender Roh- und Abfallstoffe“ und der Patentschutz ist im Jahr 2012 ausgelaufen. Der Abschlussbericht eines begleitenden Forschungsprojektes mit dem FKZ 02-WS9426/0 wurde als Literatur genutzt.

Auch das europäische Patent zu einer Kombination aus Pyrolyse und Flugstromvergasung mit der Nummer EP0600923B1 und dem Titel „Verfahren zum Herstellen von Synthese- oder Brenngasen aus festen oder pastösen Rest- und Abfallstoffen oder minderwertigen Brennstoffen in einem Vergasungsreaktor“ legt keinen aktiven Patentschutz fest.

Im Patent „Verfahren zur Erzeugung von Brenn- und Syntheserohgas“ mit der Patentnummer DE102011008187B4 der Suncoal GmbH wird eine Flugstromvergasung mit Brennstaub aus der hydrothermalen Karbonisierung und somit eine andere Vorbehandlungstechnologie geschützt.

Die Kombination aus Pyrolyse, Vergasung und BHKW mit Gasmotor wird im Patent mit der Nummer DE102008047201A1 und dem Titel „Verfahren und Vorrichtung zur Produktion von Synthesegas und zum Betreiben eines Verbrennungsmotors damit“ beschrieben. Der Ansatz unterscheidet sich in der Wahl des Vergasers, da hier im Gegensatz zur Flugstromvergasung auf Wirbelschichtvergasung gesetzt wird. Auch hier existiert kein aktiver Patentschutz. Gleiches gilt für das Patent mit der Nummer DE202008018189U1 und dem Titel „Vorrichtung zur Produktion von Synthesegas und zum Betreiben eines Verbrennungsmotors“.

4.3 Genutzte Fachliteratur, Informations- und Dokumentationsdienste

Neben den explizit im Schlussbericht und anderen Veröffentlichungen zu PyroGasII genannten Literaturquellen wurden unter anderem die folgenden Dienste genutzt. Diese ermöglichten den Zugang zu einem vielfältigen Angebot an Fachliteratur.

- (Elektronische) Medienbibliothek der TU München
- Normendatenbank Nautos (über Universitätsbibliothek der TUM)

- Datenbank-Infosystem (DBIS)
- Google Scholar
- Science Direct
- ResearchGate

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

5.1 Zusammenarbeit im Verbundvorhaben

Das Verbundvorhaben PyroGasII 03EI5457 wurde von der VM (Teilvorhaben: 03EI5457B) und dem LES der TUM (Teilvorhaben: 03EI5457A) durchgeführt. Dabei übernahm die VM die folgenden Aufgaben, welche für eine Erfüllung der Ziele des Vorhabens unabdingbar waren.

Belastungstest:

- Produktion von Pyrolysekoks im benötigten Umfang.

Auslegung einer zugeschnittenen Gasreinigung:

- Produktion von Pyrolysekoks im benötigten Umfang.
- Überprüfung der BHKW-Anlage auf dem Dach des Technikums am LES.
- Betreuung des Betriebs der BHKW-Anlage.

Integration von verbleibenden Stoffströmen:

- Umbau der Pyrolyseanlage zur Gasentnahme und Wasser- / Ölabscheidung.

Seitens des LES möchten wir uns bei der VM für die herausragende Zusammenarbeit bedanken. Nur dank der tatkräftigen Unterstützung der VM konnten die Aufgaben des LES ausgeführt werden.

5.2 Zusammenarbeit am Lehrstuhl für Energiesysteme

In der Vergangenheit am LES abgeschlossene Forschungsprojekte bieten mit der dort aufgebauten Infrastruktur und dem Wissensstand die Grundlage für die Bearbeitung des Projektes PyroGasII. Das am LES befindliche Labor ist auch an der erfolgreichen Bearbeitung von PyroGasII maßgeblich beteiligt gewesen. Zusätzlich konnten Synergien zu laufenden Forschungsvorhaben genutzt werden.

Das Forschungsvorhaben VERENA (FKZ: 03EE5044B) befasst sich mit Vergasungsprozesse mit integrierter Überschussstromeinbindung zur flexiblen Stromerzeugung und Herstellung synthetischer Energieträger aus Reststoffen. Dabei untersucht der LES die Flugstromvergasung von Reststoffen mit reinem Sauerstoff bei Prozessbedingungen für den Einsatz in großen Industrieanlagen. Im Gegensatz dazu wird im PyroGas-Prozess eine dezentrale Vergasung im kleinen Maßstab untersucht. In VERENA wurde ein kommunaler Klärschlamm unter Flugstrombedingungen einer umfangreichen Analyse des Vergasungsverhaltens unterzogen. Die vollständigen Analyseergebnisse sind Teil einer Brennstoffdatenbank („Solid Fuel Entrained Flow Gasification Database“, doi: 10.17632/rhvfd6cdmx.1) deren Zweck die Bereitstellung von Modellparametern zur Simulation der Flugstromvergasung von Festbrennstoffen ist. Auch PyroGasII profitiert von den Ergebnissen, da dieser bereits charakterisierte Klärschlamm in Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung aufgenommen wurde.

Das Forschungsvorhaben ReGasFerm (FKZ: 031B0677A) untersuchte die Verwertung von biogenen Reststoffen in einem Bioraffineriekonzept über Flugstromvergasung mit gekoppelter Gasfermentation zur Herstellung von Grundchemikalien. Dabei wurden für die Bereitstellung von Produktgas dieselbe am LES befindliche Flugstromvergasungsanlage BOOSTER genutzt. Im Gegensatz zum PyroGas-Prozess wurden andere Brennstoffe, wie Laub und Grünschnitt, eingesetzt und mittels Gasfermentation eine andere Verwertungsrouten eingeschlagen. Das Produktgas wurde anschließend einer Gasreinigung unterzogen und mittels eines Kompressors in Gasflaschen abgefüllt. PyroGasII konnte von der bereits aufgebauten Gasreinigung und dessen Messtechnik profitieren.

5.3 Zusammenarbeit mit externen Stellen

Aus dem wissenschaftliche Austausch zu verschiedenen Aufgabenbereichen von PyroGasII, welcher vornehmlich über die Teilnahme an Konferenzen angestoßen wurde, sollen zwei besondere Zusammenarbeiten herausgestellt werden.

Im Rahmen der Recherche zum Phosphorrecycling wurde Kontakt zum direkten Ansprechpartner der RWTH Aachen des Forschungsprojektes VerKlär² (03E15428B) aufgenommen. VerKlär² zeichnet sich als Verwertungskonzept für energieautarke und ressourcenschonende Kläranlagen durch einige Überschneidungen zum PyroGas-Prozess aus. Für eine Untersuchung zur Einordnung in die Marktsituation erfolgte eine Abstimmung mit dem Team von VerKlär². Aufgrund der unterschiedlichen Technologie-Reifegrade beider Konzepte wurde keine tiefergehende Kooperation umgesetzt.

Nach ursprünglicher Planung wäre für die Abgasmessung ein kleinerer Gasmotor notwendig gewesen. VM konnte keine Anlage in der notwendigen Größenordnung bereitstellen, da sich der in PyroGas genutzte Motor leistungsbezogen schon am unteren Ende der Produktpalette von VM befindet. Eine Anfrage am Lehrstuhl für Nachhaltige Mobile Antriebssysteme ergab, dass auch dort kein Teststand in der notwendigen Größenordnung zur Verfügung steht. Es folgte eine Unterstützung zur Feststellung der notwendigen Messtechnik für eine Umsetzung am aus PyroGas stammenden Gasmotor. Das ermöglichte schlussendlich die erfolgreiche Umsetzung an bereits vorhandener Infrastruktur und somit den Abschluss des Arbeitspakets.

6 Erzielte Ergebnisse im Einzelnen

Es folgt eine eingehende Darstellung zur Verwendung der Zuwendung und der damit erzielten Ergebnisse. Dabei werden die Ziele der Teiluntersuchungen zunächst geschildert und nach der Präsentation der Ergebnisse bezüglich ihrer Erfüllung bewertet.

In Abbildung 1 wird der PyroGas Prozess schematisch skizziert. Ein grundlegendes Ziel der Untersuchungen war es, die im Vorgängervorhaben identifizierten Forschungslücken des Verwertungsprozesses zu schließen. Der Prozess besteht aus einer Verschaltung unterschiedlicher Prozessschritte, wobei sich die Untersuchungen auf die Verwertung des Klärschlammes nach der Trocknung beschränken.

In gängigen Kläranlagen in Deutschland wird erzeugter Klärschlamm zunächst einer Faulung unterzogen, welche ein Brenngas erzeugt und die mechanische Entwässerung erleichtert. Das Brenngas wird in einem BHKW am Standort mittels KWK in Strom und Wärme umgesetzt. Die Wärme kann in die Beheizung der thermophilen Faulung integriert werden. Nach der Faulung wird der Klärschlamm mechanisch entwässert, teilweise auch thermisch getrocknet und anschließend entsorgt. Bei der Entsorgung gilt ein Abtransport mit zentraler Verbrennung als typische Route. [2]

Der Verwertungsprozess in PyroGasII sieht zunächst eine milde thermochemische Vorbehandlung von getrocknetem, ausgefaultem Klärschlamm vor, welche als Torrefizierung bezeichnet wird. Der so erzeugte Festbrennstoff wird durch Mahlen für die Flugstromvergasung aufbereitet. In der Flugstromvergasung wird aus dem Festbrennstoff ein brennbares Produktgas erzeugt, welches anschließend in einem Quench und einer Gasreinigung konditioniert wird. Das aufbereitete Produktgas wird im Gasmotor-BHKW zur Stromerzeugung verbrannt. Da das BHKW bereits ein Bestandteil der Kläranlage ist, kann dieses besser ausgelastet werden. Damit fällt neben dem zusätzlichen Strom auch mehr Abwärme aus Motor-, Gemisch- und Abgaskühlung an, welche am Standort genutzt werden kann. Vor allem die energieintensive Trocknung soll damit ohne weitere Zusatzbrennstoffe ermöglicht werden.

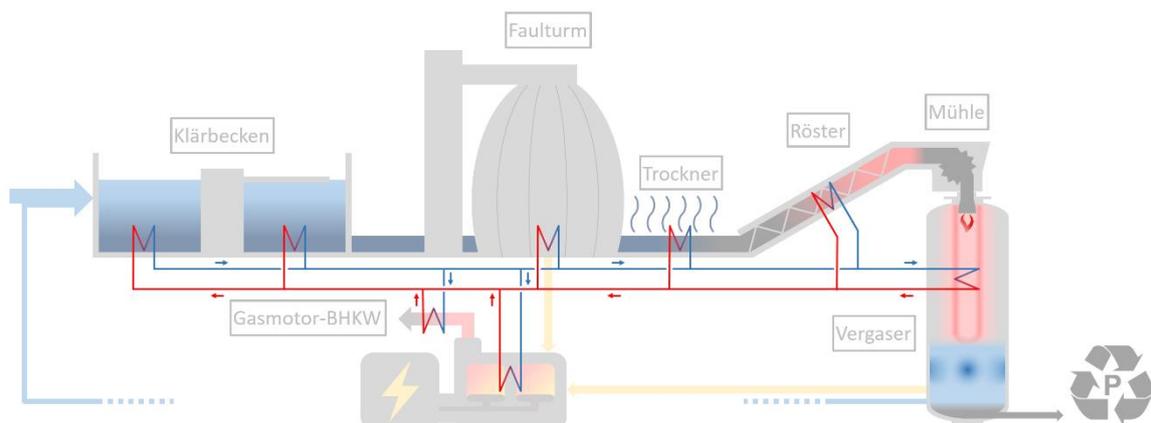


Abbildung 1: Allgemeines Schaubild zum Verwertungsprozess mit relevanten Prozessströmen.

6.1 Vorbehandlung von Klärschlamm

6.1.1 Ziele der Vorbehandlung

Die Vorbehandlung soll die Eignung von Klärschlamm als Brennstoff für die Flugstromvergasung verbessern. Der Brennstoff wird in der Flugstromvergasung als Pulver eingebracht, was ein mahlbares Substrat voraussetzt. In der Literatur findet sich ein Forschungsvorhaben mit dem Förderkennzeichen 02-WS9426/0, bei dem Klärschlamm als Brennstoff für die Flugstromvergasung betrachtet wird. Dem Abschlussbericht zufolge können einige der getrockneten Klärschlämme nicht gemahlen werden [3]. Zudem zeichnet sich ein guter Brennstoff durch einen hohen Heizwert aus. Beide Brennstoffeigenschaften können Untersuchungen des Vorgängervorhabens zufolge durch eine thermische Vorbehandlung gesteigert werden [1].

Im Vorgängervorhaben wurden Pyrolyseöl- und Pyrolysegas als Nebenprodukte bei einer hohen Pyrolysetemperatur auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Gleichzeitig zeigt sich, dass eine niedrige Pyrolysetemperatur den besten Kompromiss zwischen Verbesserung der Brennstoffeigenschaften und dem notwendigen Energieeinsatz darstellt. [1]

In PyroGasII konzentrieren sich die Untersuchungen daher auf den Umgang mit Nebenprodukten aus einer niedrigen Pyrolysetemperatur. Im Allgemeinen wird eine langsame Pyrolyse bei niedriger Temperatur als Torrefizierung bezeichnet, weshalb nachfolgend zur Abgrenzung dieser Begriff genutzt wird. Das Ziel ist die Schließung der Forschungslücken zur Torrefizierung von Klärschlamm an der Pyrolyseanlage aus dem Projekt.

Bei der Torrefizierung von Klärschlamm entsteht neben dem festen Hauptprodukt ein zunächst gasförmiges Nebenprodukt. Wird das Gas aus der Torrefizierung abgekühlt, kondensiert eine flüssige Phase aus, welche sich wiederum aus einer wässrigen und einer öligen Phase zusammensetzt. Die qualitative und quantitative Untersuchung dieser Nebenprodukte soll Möglichkeiten zu deren Verwertung oder Entsorgung aufzeigen.

6.1.2 Vorbehandlung bei niedriger Prozesstemperatur

Die Vorbehandlung von Klärschlamm wird in PyroGasII bei einer Prozesstemperatur von 300 °C und 20 min Verweilzeit durchgeführt. Die Torrefizierung erfolgt in der Rohrschneckenanlage der Firma Vökl Motorentchnik GmbH und wird vom Lehrstuhl für Energiesysteme wissenschaftlich begleitet.

Neben dem vorbehandelten Brennstoff entsteht zunächst ein Gas, welches im erweiterten Aufbau der Rohrschneckenanlage abgekühlt und so von einer kondensierten, flüssigen Phase getrennt wird. Bei der Torrefizierung von einem Kilogramm Klärschlamm entsteht der Messung mit einem Trommelgaszähler TG 50 aus Edelstahl der Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co. KG zufolge ein Gasvolumen von 2,1 L. Bezüglich dieses geringen Werts lässt sich eine Leckage über das Eintrags- und Austragssystem der Anlage nicht ausschließen. Aufgrund des geringen Volumenstroms und der Ungenauigkeit der zur Verfügung stehenden mobilen Gasmessung wird auf eine Charakterisierung der Gasbestandteile verzichtet. Im Gasstrom wird allerdings eine Teermessung nach SPA-Methode durch-

geführt. In Abbildung 2 ist das prinzipielle Vorgehen zur Probenahme und -analytik dargestellt. Das Produktgas wird mit einer Spritze über die seitliche Probenahme aus dem Reaktionsbereich abgezogen. Dabei werden 100 mL Produktgas über eine zuvor in Trockeneis gekühlte SPA-Säule geleitet. Die SPA-Säule wird in Trockeneis aufbewahrt, bis sie später im Labor mit 2 mL Dichlormethan eluiert wird. Dabei gehen die adsorbierten Teere aus der SPA-Säule in das Lösungsmittel über. Die Lösung wird in einem Agilent 7890A Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor auf kalibrierte und nicht kalibrierte Teerverbindungen hin untersucht.

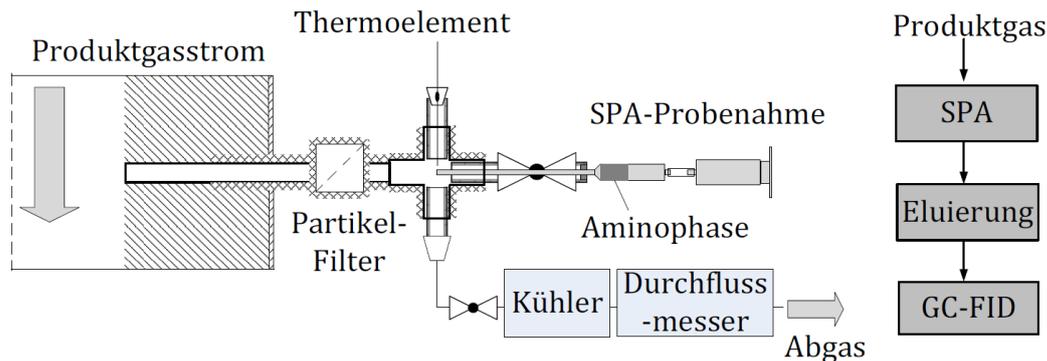


Abbildung 2: SPA-Probenahme (l.) und das Vorgehen zur Teeranalyse (r.) [4].

Die gemittelte Teerkonzentration im Produktgas beträgt $3,64 \text{ g/Nm}^3$. Unter den kalibrierten Teeren wird lediglich Phenol mit $0,05 \text{ g/Nm}^3$ und m-Kresol mit $0,04 \text{ g/Nm}^3$ identifiziert. Der Großteil der Verbindungen kann also nicht zugeordnet werden und wird nur quantitativ abgebildet. Tabelle 27 im Anhang schlüsselt die Werte aus den Messungen auf. Bis auf einen Ausreißer werden die acht Einzelmessungen als reproduzierbar angesehen.

Die gesamte flüssige Phase aus der Torrefizierung von Klärschlamm bei 300 °C wird nach dem Abkühlen über einen Siphon in einem Kanister aufgefangen. Sie wird für eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Petrolether versetzt, dekantiert und somit in eine wässrige und in eine ölige Phase zerlegt. Der Petrolether wird anschließend bei 65 °C verdampft, sodass die erhaltenen Phasen gravimetrisch untersucht werden können. Die wässrige Phase macht mit $98,0 \%$ den Großteil der flüssigen Phase aus. Es verbleiben $2,0 \%$ an öliger Phase, wohingegen in PyroGas bei 600 °C Pyrolysetemperatur mit $6,2 \%$ mehr ölige Phase angefallen ist [1].

Somit besteht die flüssige Phase aus der Torrefizierung auch bei niedriger Prozesstemperatur hauptsächlich aus Wasser. Das Wasser stammt maßgeblich aus der Reduktion der mittleren Feuchte des Brennstoffs. Der getrocknete Klärschlamm wird mit $12,4 \%$ Wassergehalt in die Rohrschneckenanlage gegeben und verlässt diese mit einem Wassergehalt von $2,7 \%$, sodass allein durch diese Trocknung 97 mL pro kg Klärschlamm als Kondensat anfallen. Für eine Abschätzung der Zusammensetzung des verunreinigten Wassers wird eine abfiltrierte Probe in der ICP-OES untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt. Der Gehalt an Elementen, die auf nicht organische Verunreinigungen schließen lassen, ist gering oder unterhalb der Nachweisgrenze. Auch der Gehalt an Phosphor liegt verglichen mit dem unbehandelten Klärschlamm im Promillebereich, sodass dieser nicht ausgetragen wird. Lediglich Kalium und Schwefel erreichen erhöhte Werte. Das verunreinigte Wasser stellt insgesamt keine Senke für kritische Spurenelemente dar. Wasserlösliche, organische Verunreinigungen werden nicht bestimmt.

Tabelle 4: Elementzusammensetzung in mg/kg der wässrigen Phase nach ICP-OES.

Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	K	Mg	Mn
3,1	NWG	NWG	20,2	NWG	NWG	NWG	34,5	1050	6,7	NWG
Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	V	Zn	
39,9	3,0	85,1	2,7	470	153	NWG	NWG	NWG	2,5	

NWG: Nachweisgrenze

Um die ölige Phase bei weiteren Betrachtungen in eine Energiebilanz aufnehmen zu können wird der Brennwert bestimmt. Dieser liegt mit 39,3 MJ/kg für ein Pyrolyseöl in einem zu erwartenden Bereich von flüssigen Kraftstoffen. Das Pyrolyseöl aus der höheren Vorbehandlungstemperatur lag in PyroGas bei 34 MJ/kg [1].

Die Bestimmung einzelner Komponenten aus der öligen Phase wird im Gaschromatograph durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 im Anhang aufgeführt. Die Ergebnisse geben nur einen kleinen Anteil der eingewogenen Probenmenge wieder. Dementsprechend scheint der Gaschromatograph mit seiner Kalibrierung nicht für eine Charakterisierung dieser Phase geeignet zu sein.

6.1.3 Fazit zur Vorbehandlung von Klärschlamm

Da das Gas aus der Torrefizierung insgesamt nicht brennbar ist und der anfallende Volumenstrom gering ist, ist auch keine sinnvolle Integration in den Prozess ersichtlich. Es kann also nicht zur Wärmeerzeugung verbrannt werden. Vor der Abgabe in die Atmosphäre muss eine Behandlung zur Vermeidung von Emissionen erfolgen. Um Kohlenwasserstoffemissionen und die Geruchbelastung zu mindern, wird von der Notwendigkeit einer gestützten Nachverbrennung und einer Filterung in einem Aktivkohle- oder Biofilter ausgegangen.

Die flüssige Phase aus der Torrefizierung besteht auch bei niedriger Prozesstemperatur hauptsächlich aus Wasser. Da keine sinnvolle Integration oder Verwendung für das verunreinigte Wasser ersichtlich ist, muss die Entsorgung mitbedacht werden. Dieses Abwasser beinhaltet neben der organischen Belastung einen geringen Anteil an Phosphor aus dem Brennstoff. Der Phosphorgehalt stellt in Bezug auf die Menge des anfallenden Abwassers keinen signifikanten Verlust des Elements dar. Zudem bietet sich eine Rückführung in den Zulauf der Kläranlage an, wobei auch der Phosphor wieder rückgeführt wird. Der Anteil an öliger Phase liegt bezogen auf den eingesetzten Klärschlamm im Promillebereich und ist somit für eine sinnvolle Nutzung zu gering. Wird die Kondensation der flüssigen Phase grundsätzlich vermieden, kann dieser Stoffstrom zusammen mit dem Gas nach den oben aufgeführten Maßnahmen behandelt werden.

Insgesamt führen die ungünstigen Eigenschaften der Nebenprodukte zu einer Verwertungsproblematik, welche dem im Vorgängervorhaben ermittelten Nutzen der thermischen Vorbehandlung entgegensteht. Für eine Integration des Verwertungsprozesses in eine Kläranlage wird grundsätzlich von einer thermischen Vorbehandlung wie der Torrefizierung oder der Pyrolyse abgeraten. Eine Trocknung auf einen Feuchtegehalt von deutlich unter 10 % mit dem direkt darauffolgenden Vermahlen des Klärschlammes erscheint für die in PyroGasII untersuchte Prozesskonfiguration sinnvoller. Für faserige und inhomogenere

Brennstoffe als Klärschlamm würden die Vorzüge einer thermischen Vorbehandlung dem technischen Aufwand gerecht werden. Dies entspricht aber nicht dem in PyroGasII untersuchten Anwendungsfall an einer Kläranlage.

6.2 Flugstromvergasung

6.2.1 Ziele bei der Flugstromvergasung

Klärschlamm wird in Deutschland mit steigender Tendenz einer thermischen Verwertung zugeführt. Im Fokus steht dabei die Beseitigung von organischen Verunreinigungen, wie Plastikresten, Krankheitserregern oder endokrinen Disruptoren. Über 70 % des Aufkommens an Klärschlamm werden thermisch verwertet, wobei hierzu hauptsächlich eine Verbrennung zum Einsatz kommt. Diese wird teilweise als Mitverbrennung in Abfallverbrennungsanlagen, Kohlefeuerungen oder Zementwerken umgesetzt. Der Gesetzgeber sieht zur Verbesserung der Kreislaufwirtschaft zukünftig eine Mono-Verbrennung von Klärschlamm vor. In der Mono-Verbrennung hat sich bisher die stationäre Wirbelschicht als Technologie etablieren können. [5]

In PyroGasII wird statt der Verbrennung von Klärschlamm die Vergasung untersucht. Die thermochemische Vergasung stellt eine unterstöchiometrische Verbrennung dar, bei der organischen Verunreinigungen ebenso zerstört werden. Das dabei erzeugte Gas beinhaltet als wesentliche Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Aufgrund dieser beiden brennbaren Bestandteile wird das Gas häufig als Synthesegas bezeichnet. Das brennbare Synthesegas kann in einer Kraftmaschine (z.B. Gasmotor, Gasturbine, Festoxid-Brennstoffzelle) zur Strom- und Wärmeproduktion eingesetzt werden. Mit diesen Kraftmaschinen kann auch in kleinen und mittleren Leistungsbereichen ein hoher elektrischer Wirkungsgrad erzielt werden. Für die Verwertung des Synthesegases in Kraftmaschinen werden Anforderungen an die Gasqualität gestellt, wobei die Entfernung von Teeren (aromatische und heterozyklische Kohlenwasserstoffverbindungen) bei der Biomassevergasung einen bedeutenden verfahrenstechnischen und finanziellen Aufwand bedingt. [4]

Wie bei der Mono-Verbrennung wird für die Vergasung von Klärschlamm für größere Anlagen bisher auf die stationäre Wirbelschichttechnik gesetzt [5]. Die Flugstromvergasung ist in Großanlagen zur Vergasung von fossiler Kohle mit reinem Sauerstoff ein etablierter Prozess [6]. Schon vor Beginn des Verbundvorhabens verfügt der LES über umfangreiches Wissen und die Anlagentechnik zur Flugstromvergasung von biomassestämmigen Festbrennstoffen. Für die Untersuchung der Vergasung von Klärschlamm wird ein autothermer Pilotflugstromvergaser des LES betrieben. Die thermochemische Vergasung dient in PyroGasII der Bereitstellung von Brenngas für ein Gasmotor-BHKW. Konkret soll die Flugstromvergasung von torrefiziertem Klärschlamm unter anwendungsnahen Bedingungen untersucht werden. Mithilfe der Flugstromvergasung soll ein Synthesegas mit einem geringen Gehalt an Teeren erzeugt werden. Grundlage hierfür ist die im Vergleich zur Wirbelschicht höhere Reaktionstemperatur. Damit soll ein typisches Problem bei der Vergasung von Biomasse abgemildert werden. Zudem kann die höhere Reaktionstemperatur zur Entfernung von Spurenstoffen, wie Schwermetallen, im Hauptaschestrom beitragen und somit die nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung aus der Asche erleichtern.

6.2.2 Durchführung der Flugstromvergasung

Für die Versuche zur Flugstromvergasung wird in PyroGasII torrefizierter Klärschlamm verwendet. Die Völkl Motorentechnik GmbH behandelt für die Versuche 800 kg Klärschlamm bei 300 °C vor. Mit dieser Menge kann die Vergasung im Pilotvergaser bei 90 kW Brennstoffleistung für insgesamt 30 h aufrechterhalten werden. Für die Vergasung unter industrienahen Bedingungen wird der Pilotvergaser BOOSTER (Biomass Pilot-Scale Entrained Flow Gasifier) verwendet. In Abbildung 3 wird die Anlage zusammen mit den wichtigsten Komponenten der Peripherie aufgezeigt.

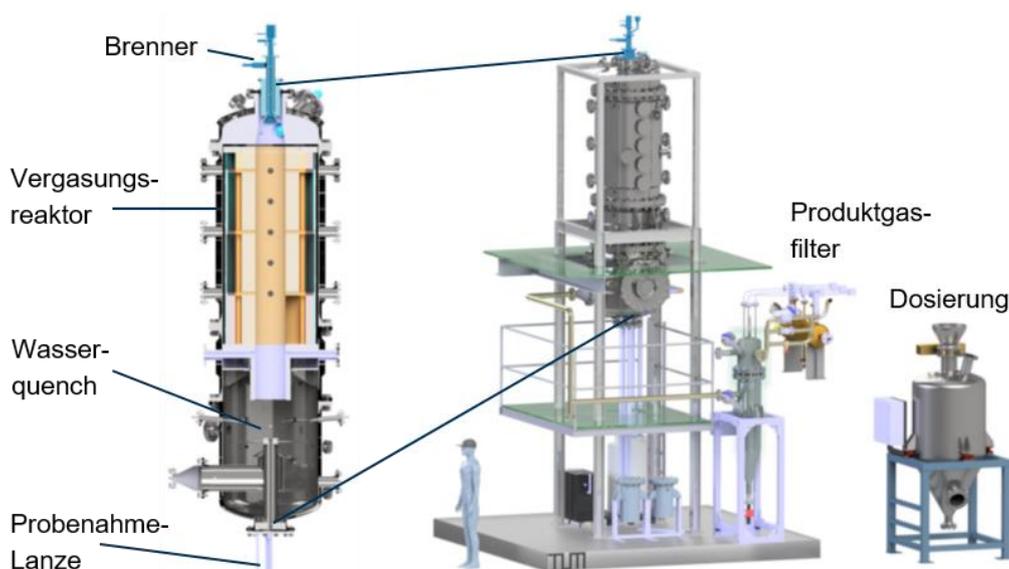


Abbildung 3: Schnittansicht (l.) und Technikumsansicht (r.) des BOOSTERs aus Leuter 2021 [7].

Der Reaktor ist ein autothermer Flugstromvergaser im industrienahen Design und lässt sich bis 5 bar Druck betreiben. In PyroGasII wird er allerdings ohne Druckbeaufschlagung gefahren. In Tabelle 5 werden wichtige technische Daten der Versuchsanlage aufgeführt.

Tabelle 5: Technische Daten des im Projekt genutzten Flugstromvergasers BOOSTER.

BOOSTER	Biomass Pilot-Scale Entrained Flow Gasifier
Betriebsart:	Autotherm; Zündung und Wärmeverlust unterstützt durch elektrische Beheizung.
Temperatur:	Bis zu 1500 °C Reaktionsraumtemperatur; Flammentemperatur höher.
Brennstoffleistung:	100 kW (+/- 25 %); Ergibt je nach KGW eine etwa halb so hohe Brenngasleistung.
Brennstoffförderung:	Pneumatisch; Stickstoff dient als inertes Trägergas in der Dichtstromförderung.
Vergasungsmittel:	Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid.
Betriebszeit:	8 h Vergasungsbetrieb; je nach eingefüllter Brennstoffmenge auch länger.

Die Luftvergasung von torrefiziertem Klärschlamm (LVK) bei einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda = 0,4$ stellt den Vergleichspunkt dar. Bei der Vergasung im Pilotvergaser kommt normalerweise N_2 zur Kühlung der Sensorik zum Einsatz. Das N_2 wird bei der Luftvergasung für einen Versuch durch CO_2 (LVC) ersetzt. CO_2 soll dabei den Heizwert des Produktgases erhöhen, da es im Gegensatz zu N_2 an der Vergasungsreaktion teilnehmen kann. Die Luftvergasung von Klärschlamm mit einer Zugabe von 4 % KCl als Additiv (LVA) soll die Freisetzung von Spurenstoffen beeinflussen [8]. KCl hat sich in den Versuchen am

Technikumsreaktor in Kapitel 6.4 als wirksam erwiesen und lässt sich zudem trocken mit dem Klärschlamm vermischen. Gängigere Chloride, wie $MgCl_2$ und $CaCl_2$, haben im Vorversuch durch ihre Hygroskopizität die Verklumpung des Brennstoffpulvers verursacht, weshalb sie nicht im Pilotmaßstab betrachtet werden. Das Produktgas aus der Sauerstoffvergasung von torrefiziertem Klärschlamm (SVK) ermöglicht ohne Zumischung eine stabile Verbrennung im Gasmotor und wird daher für die Versuche mit dem BHKW eingesetzt. Tabelle 6 zeigt die Brennstoffzusammensetzung des vorbehandelten Klärschlammes (KS), des torrefizierten Klärschlammes (KST) und des torrefizierten Klärschlammes mit Additiv (KSA) auf.

Tabelle 6: Brennstoffzusammensetzung des Klärschlammes für die Flugstromvergasung.

	Feuchte	Flüchtige	Asche	Geb. C*	Heizwert	C	H	N	S	O*
	in % (an)	in % (an)	in % (an)	in % (an)	in MJ/kg	in % (an)				
KS	9,8	47,6	39,3	3,3	11,3	27,2	5,0	3,3	0,4	25,0
KST	3,2	47,8	41,6	7,4	12,5	29,6	4,4	3,3	0,7	20,7
KSA	4,9	45,1	43,5	6,6	12,6	33,0	4,1	4,2	0,6	13,3

*Wert wurde berechnet.

Neben der Brennstoffzusammensetzung ist für den Versuchsbetrieb auch das Aschschmelzverhalten relevant. Die Temperatur in der Vergasung soll so gewählt werden, dass ein Aufschmelzen der Asche noch vermieden wird. Tabelle 7 listet die charakteristischen Punkte des Asche-Schmelzverhaltens für biogene Festbrennstoffe nach DIN EN ISO 21404 des eingesetzten Klärschlammes auf. Die Punkte werden als Temperatur zu Beginn der Schrumpfung (SST), als Erweichungstemperatur (DT), als Halbkugeltemperatur (HT) und als Fließtemperatur (FT) bezeichnet. Auch der Chlorgehalt wird bestimmt und aufgeführt. Rechnerisch ergibt die Zugabe von 4 % KCl einen Zuwachs des Chlorgehalts um 1,90 %. Der am Brennstoff gemessene Wert liegt mit 1,82 % leicht darunter.

Tabelle 7: Temperaturen bezüglich des Asche-Schmelzverhaltens und Chlorgehalt.

	SST	DT	HT	FT	Cl	Cl*
	in °C	in °C	in °C	in °C	in % (an)	in % (an)
KS	890	943	1216	1241	0,04	-
KST	914	1155	1242	1275	0,09	-
KSA	-	-	-	-	1,82	1,99

*Wert wurde berechnet.

Der Untersuchungsschwerpunkt liegt auf der wissenschaftlichen Begleitung des Vergasungsbetriebs bei möglichst anwendungsnahen Prozessbedingungen. Die Bestimmung von Hauptgaskomponenten (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , N_2 , O_2) erlaubt die Einschätzung des Heizwertes im Synthesegas. Die Hauptgaskomponenten werden mit einem extraktiven Gasanalysator vom Typ S700 der Firma Sick bestimmt. Die Gase CO_2 , CH_4 und CO werden mittels nichtdispersiver Infrarot-Absorption (NDIR) gemessen. Für H_2 wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und für O_2 ein paramagnetischer Sensor verwendet. Die Bestimmung von Spurengaskomponenten (HCN , NH_3 , H_2S , HCl , NO) liefert die Grundlage für die Abschät-

zung einer Synthesegasreinigung. Die Spurengaskomponenten werden mit einem Laser-CEM® Gasanalysator der Firma Ap2e gemessen. Ascheproben werden im Labor des LES einer Feuchtebestimmung nach DIN EN ISO 18134, einer Ascheanalyse nach DIN EN ISO 18122 und einer Elementbestimmung mittels ICP OES nach DIN 22022-2 unterzogen. Eine Auswahl an Ascheproben wird in einem externen Labor der Eurofins Umwelt Ost GmbH einer Schadstoffanalyse mittels ICP-MS nach DIN EN ISO 17294 für As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Tl, Zn und nach DIN 22022-4 für Hg untersucht. Die Analyse von Abwasserproben erfolgt mittels ICP-OES nach DIN 22022-2.

Abbildung 4 gibt schematisch die Entnahmestellen der einzelnen Proben wieder. Die Gasmessung kann je nach Untersuchungszenario über die Lanze oder an einem der beiden eingezeichneten Produktgasströme erfolgen. In der Regel erfolgt die Messung über die Lanze, wobei das Gas einen eigenen Wasserquench und einen Partikelfilter durchströmt.

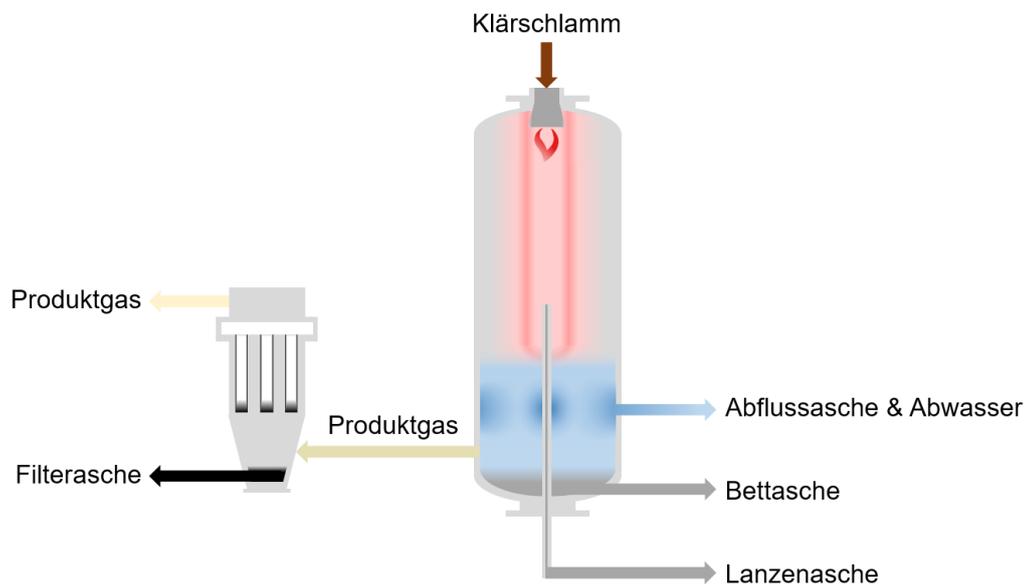


Abbildung 4: Probenahme am Flugstromvergaser und am Partikelfilter.

Nachfolgend werden Ergebnisse zu den vier Betriebspunkten LVK, LVC, LVA und SVK anhand des Ortes der Probenahme aufgeschlüsselt dargestellt. Die Asche aus der Vergasung beinhaltet einen Rest an Kohlenstoff und wird deshalb häufig als Koks bezeichnet. Für eine einfache Abgrenzung, wird der Rückstand aus der Vergasung im Folgenden grundsätzlich als Asche bezeichnet.

6.2.3 Einfluss auf die Hauptgaskomponenten

Die Hauptgaskomponenten nach Betriebspunkt werden in Tabelle 8 aufgeführt. Der sich daraus ergebende Heizwert H_u wird nach Gleichung 2.1 aus der molaren Konzentration der Hauptgaskomponenten y_i berechnet. Das Gas wird für die hier aufgeführten Ergebnisse an der Lanze dem Reaktor entnommen und vor der Messung in Wasser gekühlt und entstaubt.

$$H_u = y_{\text{CH}_4} \cdot 35888 \text{ kJ/m}^3 + y_{\text{CO}} \cdot 12633 \text{ kJ/m}^3 + y_{\text{H}_2} \cdot 10783 \text{ kJ/m}^3 \quad (2.1)$$

Für die Berechnung werden nur die brennbaren Hauptgaskomponenten y_i berücksichtigt.

Tabelle 8: Hauptgaskomponenten bei der Flugstromvergasung von Klärschlamm.

	CH ₄ in %	CO in %	CO ₂ in %	H ₂ in %	N ₂ in %	O ₂ in %	H_u^* in kJ/m ³
LVK	1,4	13,7	11,2	10,5	62,9	0,3	3448
LVC	1,5	14,3	11,7	10,6	61,6	0,3	3600
LVA	0,7	16,3	9,6	9,9	63,1	0,3	3348
SVK	3,2	33,9	24,9	28,0	9,7	0,3	8131

*Wert wurde berechnet.

Die LVK stellt den Vergleichspunkt dar. Das Verbrennungsluftverhältnis liegt bei 0,4 und die Temperatur an der Wand des Reaktionsraumes unterhalb der Flamme bei ungefähr 1000 °C.

Normalerweise kommt in der Vergasung N₂ zur Kühlung der Sensorik zum Einsatz. Bei der LVC werden 1,2 Nm³/h N₂ durch CO₂ ersetzt. CO₂ kann an der Vergasungsreaktion teilnehmen und so das thermodynamische Gleichgewicht in der Gasphase verschieben. Im Ergebnis steigen die Gehalte an kohlenstoffhaltigen Gasen CH₄, CO und CO₂ im Synthesegas.

Auch die Verwendung von 4 % KCl bei der LVA hat einen Einfluss auf die Hauptgaskomponenten. Das Additiv scheint eine katalytische Wirkung zu haben, da der Gehalt an Methan von 1,4 % auf die Hälfte reduziert wird. Der Heizwert des Synthesegases liegt knapp unter dem der LVK, da Methan den höchsten Heizwert unter den Hauptgaskomponenten besitzt.

Bei der Verwendung von reinem Sauerstoff als Vergasungsmittel in der SVK wird kein Stickstoff über die Luft eingebracht. Damit sinkt der Anteil an inerten Gasen von über 60 % auf unter 10 % ab. Stickstoff stammt in diesen Versuchen lediglich aus der Spülung der Sensorik, der Dichtstromförderung und dem Brennstoff. Mit dieser Betriebsweise wird eine höhere Reaktionsraumtemperatur von ungefähr 1050 °C erreicht, wobei die Temperatur in der Flamme zusätzlich ansteigt. Der Heizwert liegt bei 236 % verglichen mit der LVK.

6.2.4 Einfluss auf die Spurengaskomponenten

Die Spurengaskomponenten werden mit einem LaserCEM® Gasanalysator der Firma Ap2e bestimmt. Die Messung erfolgt standardmäßig hinter dem Partikelfilter und somit auch hinter dem Wasserquenchen nach Abbildung 4. Wasserlösliche Spurengase wie HCN, NH₃ und HCl sind daher schon deutlich reduziert.

Tabelle 9: Spurengaskomponenten bei der Flugstromvergasung von Klärschlamm.

	HCN in ppm	NH ₃ in ppm	H ₂ S in ppm	HCl in ppm	NO in ppm
LVK	>330	1800	n. v.*	8	n. v.*
LVC	>330	1800	n. v.*	8	n. v.*

LVA	>330	300	10	3	n. v.*
SVK	n. v.*				

n. v.*Wert nicht verfügbar.

Bei der Bestimmung von HCN detektiert der Gasanalysator einen Wert oberhalb der Messgrenze von 330 ppm in allen Betriebspunkten. Bei der Bestimmung von NH₃ zeigt sich bei der Verwendung von KCl als Additiv eine Reduktion. H₂S konnte lediglich bei einem Betriebspunkt ausgewertet werden, sodass kein Vergleich möglich ist. Die Messung von HCl ergibt eine Reaktion bei der Verwendung mit dem chlorhaltigen Additiv. Dieses Ergebnis wird als nicht plausibel angesehen, sodass hier ein Messfehler vermutet wird.

Ergänzend wird eine Messung zur Demonstration der Reinigung des Synthesegases durchgeführt. Dafür wird eine Gasreinigung bestehend aus Festbettadsorbentien und einer Wasserkolonnen eingesetzt. Eine Spurengasmessung hinter der Gasreinigung zeigt, dass dieser Aufbau alle betrachteten Spurenstoffe auf einen Wert unterhalb der Messgrenze des LaserCEM® Gasanalysators reduziert werden.

6.2.5 Einfluss auf die Lanzenasche

Die Lanzenasche wird nach Abbildung 4 noch vor dem Wasserquench aus dem Vergaser entnommen. Mithilfe der Lanzenasche werden einige Vergasungskenngrößen bestimmt. Dafür wird davon ausgegangen, dass vor und nach der Vergasung eine konstante Aschemenge vorliegt. Da die Lanzenasche nicht mit dem Wasser im Quench in Kontakt kommt, ist bei ihr keine Auswaschung von wasserlöslichen Aschebestandteilen möglich. In Tabelle 10 werden alle aus dieser Annahme errechneten Kenngrößen aufgeführt.

Der Umsatz X_{ges} der organischen Bestandteile, also der Summe aus den Flüchtigen und dem Restkoks, wird nach Gleichung 2.2 mit dem wasserfreien Gehalt an Asche im Brennstoff $x_{\text{Asche},0}$ und dem wasserfreien Gehalt an Asche in der Lanzenasche x_{Asche} bestimmt. Eine detaillierte Herleitung der Zusammenhänge findet sich bei Tremel [9].

$$X_{\text{ges}} = \frac{1 - x_{\text{Asche},0}/x_{\text{Asche}}}{1 - x_{\text{Asche},0}} \quad (2.2)$$

Der Umsatz liegt bei allen Betriebspunkten im Bereich von 90 %. Bei der Vergasung mit CO₂ Zugabe kann keine Veränderung zum Vergleichspunkt festgestellt werden. Die Vergasung mit Additiv führt zu einem höheren Umsatz. Wie auch bei den Hauptgaskomponenten wird ein katalytischer Effekt des Additivs vermutet. Bei der Vergasung mit Sauerstoff wird der niedrigste Umsatz erreicht.

Unter der Annahme, dass die Vergasungasche lediglich aus Asche und Kohlenstoff besteht, kann nach Gleichung 2.3 mit dem wasserfreien Kohlenstoffgehalt des Brennstoffs $x_{\text{c},0}$ der Kohlenstoffumsatz X_{C} bestimmt werden.

$$X_{\text{C}} = 1 - \frac{(1 - x_{\text{Asche}}) \cdot x_{\text{Asche},0}}{x_{\text{c},0} - x_{\text{Asche}}} \quad (2.3)$$

Zur weiteren Betrachtung wird nach Gleichung 2.4 auf der Basis der Annahme eines konstanten Aschestroms der Volumenstrom an erzeugtem Synthesegas \dot{V}_{SG} berechnet. Die Bilanz wird über den Kohlenstoff im System gezogen. Demnach werden die C-haltigen

Hauptgaskomponenten y_i , die molare Masse von Kohlenstoff M_C , das molare Normvolumen idealer Gase V_m und der Massenstrom an eingesetztem Klärschlamm \dot{m}_{KS} miteinbezogen.

$$\dot{V}_{SG} = \frac{\dot{m}_{KS} \cdot X_C \cdot x_{c,0}}{M_C} \cdot \frac{V_m}{y_{CH_4} + y_{CO} + y_{CO_2}} \quad (2.4)$$

Der Volumenstrom an Synthesegas richtet sich unter anderem nach dem Umsatz. Sobald ein hoher Umsatz erreicht wird, liegt auch viel Synthesegas vor. Zu beachten ist, dass das Vergasungsmittel einen weiteren entscheidenden Einfluss hat. Bei der Vergasung mit Luft entsteht aufgrund der Verdünnung mit Stickstoff ein höherer Volumenstrom als bei der Vergasung mit Sauerstoff.

Eine hohe Prozesseffizienz wird erreicht, wenn nach der Vergasung ein möglichst hoher Teil der chemisch im Brennstoff gebundenen Energie im Synthesegas vorliegen. Um dies zu bewerten wird der Kaltgaswirkungsgrad (KGW) nach Gleichung 2.5 verwendet. Hierzu wird die Brennstoffleistung im Vergaser P_{KS} und die Leistung des Synthesegases P_{SG} ins Verhältnis gesetzt.

$$KGW = \frac{P_{SG}}{P_{KS}} = \frac{\dot{V}_{SG} \cdot H_{u,SG}}{\dot{m}_{KS} \cdot H_{u,KS}} \quad (2.5)$$

Der KGW liegt bei allen Betriebspunkten im Bereich von 50 %. Bei der Vergasung mit CO_2 Zugabe kann keine Veränderung zum Vergleichspunkt festgestellt werden. Die Vergasung mit Additiv führt auch zu einem höheren KGW. Bei der Vergasung mit Sauerstoff wird der niedrigste Umsatz und der niedrigste KGW erreicht.

Tabelle 10: Errechnete Vergasungskenngrößen bei konstantem Aschestrom.

	x_{Asche} wf in %	X_{ges} in %	X_C in %	\dot{V}_{SG} in m ³ /h	P_{KS} in kW	P_{SG} in kW	KGW in %
LVK	89,2	90,9	83,0	47,1	90,9	45,3	49,8
LVC	88,3	90,0	81,3	44,2	90,2	44,2	49,0
LVA	94,1	94,7	91,2	58,4	91,6	54,3	59,3
SVK	85,7	87,5	76,6	18,6	92,3	43,0	46,6

Der Vollständigkeit halber wird die Elementzusammensetzung der Lanzenasche im Anhang in Tabelle 30 aufgeführt. Aus dem Vergleich der einzelnen Konzentrationen wird keine Schlussfolgerung gezogen, da die Art der Probenahme die Werte verfälschen kann. Die Probe wird in einem Partikelfilter bei gleichzeitiger Gasabsaugung aufgefangen, sodass sie während der gesamten Probenahme von Synthesegas überströmt wird. Elemente, die in der Gasphase vorliegen, können auf der vergleichsweise kalten Probe kondensieren und somit erhöhte Konzentrationen suggerieren.

6.2.6 Einfluss auf die Abflusssasche und das Abwasser

Die Abflusssasche wird nach Abbildung 4 zusammen mit dem Abwasser aus dem Vergaser entnommen. Vor der Untersuchung wird sie durch Filtration vom Abwasser getrennt und

getrocknet. Die Abflusssasche stellt alleine keine repräsentative Probe für die Vergasungsqualität dar, da nur ein Teil der Partikel ausgeschwemmt wird und viel Asche im Quench zu Boden sinkt.

Aus dem Aschegehalt jeder Probe und der Konzentration eines Elementes c_i kann mittels Gleichung 2.6 die relative Konzentration eines Elementes C_i ermittelt werden. Eine relative Konzentration unter 100 % gibt an, dass das Element nicht verhältnismäßig aus dem Brennstoff in die Asche übergegangen ist. Eine relative Konzentration über 100 % gibt an, dass ein verhältnismäßig größerer Anteil des Elements aus dem Brennstoff in die Asche übergegangen ist. In dem Fall stellt die Asche eine Senke im Prozess dar. Mit der relativen Konzentration kann also bewertet werden, welche Prozessströme als Senken für bestimmte Elemente dienen. Ohne die Kenntnis des jeweiligen Massestroms ist allerdings keine vollständige Massenbilanz möglich. Der verwendete Pilotvergaser bietet keine Möglichkeit die einzelnen Ascheströme mit zufriedenstellender Genauigkeit zu quantifizieren.

$$C_i = \frac{c_i \cdot x_{\text{Asche},0}}{c_{i,0} \cdot x_{\text{Asche}}} \quad (2.6)$$

Die aus der Untersuchung der Abwassertasche abgeleiteten Kenngrößen werden in Tabelle 11 aufgeführt. Die der Berechnung zugrundeliegende Elementzusammensetzung befindet sich im Anhang in Tabelle 31.

Tabelle 11: Kenngrößen der Abflusssasche nach Betriebspunkt.

	x_{Asche} af in %	C_P in %	C_S in %	C_K in %	C_{Cu} in %	C_{Pb} in %	C_{Zn} in %
LVK	85,6	110,5	34,0	111,4	72,8	53,1	67,2
LVC	86,9	107,1	30,5	113,3	74,4	44,3	62,7
LVA	90,0*	119,9	33,1	114,6	53,2	355,5	275,9
SVK	85,8	109,9	26,9	118,4	76,2	53,0	72,9

*Wert wurde aufgrund mangelnder Probenmenge nach dem Wert der Lanzenasche abgeschätzt.

Die relative Konzentration von Phosphor (P) belegt, dass die Abflusssasche für diesen eine Senke darstellt. Der Wert liegt leicht über 100 % was bedeutet, dass andere Elemente mindestens im größeren Umfang aus der Asche entfernt werden. Somit ist dieser Aschestrom grundsätzlich für die Rückgewinnung von P geeignet.

Die relative Konzentration von Schwefel (S) deutet darauf hin, dass S in andere Prozessströme übergeht. Neben den anderen Ascheströmen kommen der Synthesegasstrom und das Abwasser in Frage.

Blei (Pb) und Zink (Zn) werden durch die Vergasung in der Abflusssasche reduziert. Sobald allerdings das Additiv KCl hinzukommt, steigt ihre relative Konzentration soweit an, dass eine Anreicherung erfolgt. Die Daten in Tabelle 31 im Anhang lassen den gleichen Zusammenhang bei Arsen (As) und bei Cadmium (Cd) erkennen. Die relative Konzentration an Kupfer liegt grundsätzlich im Bereich einer Reduktion. Die Zugabe von KCl verstärkt allerdings die Reduktion.

Das Abwasser wird nach Abbildung 4 zusammen mit der Abflusssasche aus dem Vergaser entnommen. Vor der Untersuchung wird das Abwasser durch Filtration von der Abflusssasche getrennt. Da der Wasserstrom mit $\dot{m}_{QW} = 1200 \text{ L/h}$ und der Brennstoffmassenstrom \dot{m}_{KS} bekannt sind, kann der Abtransport einzelner Elemente über das Wasser $X_{QW,i}$ nach Gleichung 2.7 quantitativ bilanziert werden.

$$X_{QW,i} = \frac{c_i \cdot \dot{m}_{QW}}{c_{i,0} \cdot \dot{m}_{KS}} \quad (2.7)$$

Die Elementzusammensetzung befindet sich im Anhang in Tabelle 32. Der prozentuale Abtransport einiger Elemente wird in Tabelle 12 aufgeführt. Die Elementzusammensetzung befindet sich im Anhang in Tabelle 32. Da im Quench kein desionisiertes Wasser eingesetzt wird, wird die gemessene Konzentration jeweils durch eine Blindprobe korrigiert. Die Blindprobe wird aus dem Quench des Pilotvergasers entnommen, während kein Vergasungsbetrieb stattfindet.

Tabelle 12: Kenngrößen des Abwassers nach Betriebspunkt.

	\dot{m}_{KS} in kg/h	$X_{QW,P}$ in %	$X_{QW,S}$ in %	$X_{QW,K}$ in %	$X_{QW,Cu}$ in %	$X_{QW,Pb}$ in %	$X_{QW,Zn}$ in %
LVK	26,3	0,2	65,7	7,2	46,5	*	8,7
LVC	26,1	0,1	36,1	4,0	29,5	*	3,9
LVA	26,2	0,2	7,3	23,3	15,4	*	13,4
SVK	26,7	0,3	51,1	9,0	35,6	*	0,7

*Konzentration unterhalb des Blindwertes.

Nur ein geringer Anteil an P wird über das Wasser ausgetragen. Demnach kommt das Abwasser für eine Rückgewinnung von P nicht in Frage. Daraus folgt auch, dass P in der Vergasungssasche in keiner wasserlöslichen Form vorliegt.

Im Abwasser wird ein großer Anteil an Schwefel ausgetragen, wobei die hohe Wassermenge zu einer niedrigen, absoluten Konzentration an S im Abwasser führt. Damit ist die Messgenauigkeit hoch. Zudem ist die ICP-OES nicht in der Lage die chemische Bindung des Schwefels abzubilden. Schwefeldioxid ist gut in Wasser löslich und bildet mit Wasser zudem schweflige Säure. Schwefelwasserstoff ist weniger gut in Wasser löslich, während Kohlenstoffdisulfid schlecht in Wasser löslich ist. Einige wasserlösliche Sulfate zeichnen sich durch eine Zersetzungstemperatur über der Vergasungstemperatur aus. Auch der Anteil an schwefelhaltigen Salzen im Abwasser ist nicht bekannt. Auffallend ist, dass bei der Vergasung mit KCl deutlich weniger Schwefel mit dem Abwasser ausgetragen wird.

Bei der Vergasung mit dem Additiv KCl wird absolut und relativ mehr Kalium im Abwasser ausgetragen. Kalium spielt in der Kläranlage nur eine untergeordnete Rolle, da die Entfernung von Stickstoff und Phosphor hier entscheidend ist.

Im Abwasser findet sich vergleichsweise viel Kupfer (Cu). Die Vergasung mit KCl reduziert diesen Wert, obwohl CuCl_2 besonders gut in Wasser löslich wäre. Auch findet sich viel Zn im Abwasser. Diese Konzentration steigt bei der Vergasung mit KCl. ZnCl_2 ist sehr gut in Wasser löslich, wobei dieser mögliche Zusammenhang aus der Analyse nicht belegt werden kann.

6.2.7 Einfluss auf die Bettasche

Die Bettasche wird nach Abbildung 4 aus dem Wasserquench des Vergaser entnommen. Diese Probe kann dabei nicht im laufenden Betrieb entnommen werden, sodass sie am Ende des Versuchstags anfällt. Aufgrund der großen Menge an Bettasche ist die Gefahr einer fehlerhaften Probennahme erhöht. Einige Kenngrößen der Bettasche werden in Tabelle 13 aufgeführt. Die Elementzusammensetzung befindet sich im Anhang in Tabelle 33.

Tabelle 13: Kenngrößen der Bettasche nach Betriebspunkt.

	x_{Asche} af in %	C_{P} in %	C_{S} in %	C_{K} in %	C_{Cu} in %	C_{Pb} in %	C_{Zn} in %
LVK	85,0	110,3	45,9	142,0	83,3	74,4	84,2
LVC	85,8	109,3	37,7	107,8	81,2	70,1	79,8
LVA	83,5	111,5	78,3	100,3	176,5	445,5	336,2
SVK	73,6	113,1	43,7	126,3	91,0	159,2	147,8

Die relative Konzentration von Phosphor (P) belegt, dass die Bettasche für P eine Senke darstellt. Somit ist dieser Aschestrom grundsätzlich für die Rückgewinnung von P geeignet.

Die relative Konzentration von Schwefel (S) deutet darauf hin, dass S in andere Prozessströme übergeht. Bei der Vergasung mit KCl wird eine besonders hohe relative Konzentration für S bestimmt. S wird hier also vermehrt im Feststoff eingebunden.

Blei (Pb) und Zink (Zn) werden durch die Luftvergasung in der Bettasche reduziert. Sobald allerdings das Additiv KCl hinzukommt, steigt ihre relative Konzentration soweit an, dass eine Anreicherung erfolgt. Auch die Sauerstoffvergasung deutet hier eine Anreicherung an. Die Daten in Tabelle 33 im Anhang lassen den gleichen Zusammenhang bei Arsen (As) und bei Cadmium (Cd) erkennen. Die relative Konzentration an Cu folgt dieser Tendenz bei der Bettasche.

6.2.8 Einfluss auf die Filterasche

Die Filterasche wird nach Abbildung 4 aus dem beheizten Partikelfilter hinter dem Vergaser entnommen. Diese Probe kann nicht im laufenden Betrieb entnommen werden, sodass sie am Ende des Versuchstags anfällt. Die gesamte Filterasche beträgt nur einige Hundert Gramm, während an einem Versuchstag über 100 kg Klärschlamm umgesetzt werden. Wichtige Kenngrößen der Filterasche werden in Tabelle 14 aufgeführt. Die Elementzusammensetzung befindet sich im Anhang in Tabelle 34.

Tabelle 14: Kenngrößen der Filterasche nach Betriebspunkt.

	x_{Asche} af in %	C_{P} in %	C_{S} in %	C_{K} in %	C_{Cu} in %	C_{Pb} in %	C_{Zn} in %
LVK	13,3	86	594	639	194	9245	4578
LVC	11,7	78	677	252	240	11739	5438
LVA	41,43	18	124	658	258	3594	2073

SVK	9,3	39	718	545	392	5212	2979
------------	-----	----	-----	-----	-----	------	------

Die Filterasche zeichnet sich durch einen geringen Aschegehalt aus. Dieser liegt häufig noch unter dem Aschegehalt des Brennstoffs. Grund hierfür ist die Entstehung von Ruß in der Vergasung, welche mit dem steigendem Sauerstoffgehalt der SVK zunimmt [10]. Die Vergasung mit Additiv führt hingegen zu dem höchsten Aschegehalt unter den Filterascheproben.

Der Partikelfilter in dem diese Probe gesammelt wird ist beheizt, was eine nachträgliche Oxidation verursachen kann. Aufgrund des niedrigen Aschegehaltes wird keine hohe Messgenauigkeit erwartet.

Die relative Konzentration an P ist in der Filterasche gering. Dies gilt auch für die Elemente Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Sr, Ti. Diese Elemente werden als nicht flüchtig angesehen und vermutlich eher über kleine Partikel in den Filter eingetragen.

Die relative Konzentration an S ist in der Filterasche bei der Vergasung mit KCl geringer.

Einige Elemente wie Pb und Zn sind in ihrer relativen Konzentration auf mehr als das Zehnfache erhöht. Für flüchtige Verbindungen wird davon ausgegangen, dass diese bei der Abkühlung des Gases noch vor dem Partikelfilter kondensieren. Auch der Ruß im Partikelfilter könnte diese Elemente binden. Die Berechnung der relativen Konzentration nach den Gehalten in Tabelle 34 ergibt im Vergleichspunkt für Arsen $C_{As} = 4317 \text{ ‰}$, für Cadmium $C_{Cd} = 7143 \text{ ‰}$, für Quecksilber $C_{Hg} = 1382 \text{ ‰}$ und für Thallium $C_{Tl} = 12685 \text{ ‰}$. Die Filterasche stellt demnach eine Senke für problematische Spurenstoffe dar und muss gesondert entsorgt werden.

6.2.9 Fazit zur Flugstromvergasung

Für die Bewertung werden die Betriebspunkte mit den Zielen der Vergasung abgeglichen. Übergreifende Erkenntnisse werden zum Abschluss des Kapitels beleuchtet.

Vergasung von torrefiziertem Klärschlamm mit Luft (LVK):

Der KGW stellt einen typischen Parameter zur Bewertung der Vergasung dar. Für die LVK liegt er bei knapp unter 50 %. Für den in PyroGasII untersuchten Verwertungsprozess spielt der KGW eine untergeordnete Rolle. Er berücksichtigt die chemisch gebundene Energie im Synthesegas bezüglich der chemisch gebundenen Energie im Brennstoff. Dadurch ist er eng mit dem Umsatz verknüpft und berücksichtigt nicht die chemische Energie aus der Asche der Vergasung. Im untersuchten Verwertungsprozess ist zunächst von Bedeutung, dass die Synthesegasqualität für den Gasmotor ausreicht. Dabei stehen die untere Explosionsgrenze, der Heizwert und die Verunreinigungen im Synthesegas im Fokus. Auch der Umsatz hat also eine untergeordnete Bedeutung. Werden in der Vergasung organische Schadstoffe zerstört und kritische Elemente ausreichend reduziert, wäre eine landwirtschaftliche Verwertung der Asche denkbar. Nicht umgesetzter Kohlenstoff in der Asche fungiert dann als Kohlenstoffsénke im Boden, was je nach Zielsetzung ebenfalls erwünscht sein kann. Das übergeordnete Ziel des Prozesses, die umweltverträgliche Entsorgung von Klärschlamm, ist damit ebenfalls gewährleistet.

Vergasung von torrefiziertem Klärschlamm mit Luft und CO₂ (LVC):

Der Umsatz der LVC liegt bei der Zugabe von CO₂ nahe dem Wert der LVK. Allerdings werden höhere Konzentrationen an kohlenstoffhaltigen Gaskomponenten im Synthesegas gemessen. Da CH₄ und CO nach Gleichung 2.1 zum Heizwert beitragen, steigt der Heizwert im Versuch um 4,4 % an. Die Substitution umfasst bisher lediglich die Umstellung von 1,2 Nm³/h N₂ an Kühlgasströmen für die Sensorik. Dieser Effekt könnte weiter gesteigert werden, indem auch der N₂ aus der Dichtstromförderung durch CO₂ ersetzt wird. Die Dichtstromförderung verbraucht in den Versuchen ungefähr 1,5 Nm³/h an N₂. Insgesamt ist nach einer Abschätzung in der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus eine Erhöhung des Heizwertes um ungefähr 10 % möglich.

Die Zugabe von CO₂ führt zu einem geringeren Volumenstrom an Synthesegas, sodass der KGW der LVC mit der LVK vergleichbar ist. Für den Betrieb eines Gasmotor-BHKWs ist ein geringerer Volumenstrom bei gleichzeitig höherem Heizwert ein Vorteil, da es in der Regel leichter wird die untere Explosionsgrenze bei der Gemischbildung zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen, dass im untersuchten Verwertungsprozess CO₂ statt N₂ zum Einsatz kommen sollte.

Alle Ascheproben aus der LVC weisen vergleichbare Elementkonzentrationen zur LVK auf. Die Abwasserprobe zeichnet sich durch im Vergleich zu anderen Betriebspunkten weniger gelöste Elemente aus, wobei aufgrund der Messungenauigkeit der ICP-OES bei den geringen Konzentrationen des Abwassers keine Aussagen abgeleitet werden können.

Vergasung von torrefiziertem Klärschlamm mit Luft und KCl als Additiv (LVA):

Die Zugabe von KCl als Additiv scheint insgesamt einen katalytischen Effekt auf die Vergasung zu haben. Der Methangehalt halbiert sich im Synthesegas von 1,4 % auf 0,7 %. Die Konzentration an Methan wird als Indikator für die Konzentration an anderen Kohlenwasserstoffen gesehen und stellt damit auch einen ersten Anhaltspunkt für den Teergehalt dar. Die Gaszusammensetzung liegt näher am thermodynamischen Gleichgewicht für die Reaktionstemperatur.

Die LVA erreicht mit fast 95 % den höchsten Umsatz an organischer Substanz aus dem Brennstoff. Zudem wird der KGW auf fast 60 % gesteigert, obwohl der Heizwert des Synthesegases knapp unter dem der LVK liegt. Grund hierfür ist der vergleichsweise hohe Synthesegasstrom. Für den Betrieb des Gasmotor-BHKWs ist ein hoher Gasvolumenstrom mit niedrigem Heizwert ungünstig, da unter Umständen die untere Explosionsgrenze nicht erreicht wird.

Die Ascheproben aus der LVA zeichnen sich durch hohe relative Konzentrationen an problematischen Spurenstoffen wie As, Cd, Cr, Pb, Tl, Zn aus. Das Ziel einer nutzbaren Reduktion der Spurenstoffe in den Ascheströmen mit viel Phosphor wird verfehlt.

Die Abwasserprobe zeigt bei der LVA eine reduzierte Konzentration an Schwefel. Die Bettasche hingegen eine hohe relative Konzentration. Das Additiv scheint die Einbindung von Schwefel im Feststoff zu begünstigen.

Die LVA führt zu einem hohen Aschegehalt in der Filterasche. Dort sammeln sich vermehrt Partikel, die erst bei der Abkühlung des Gases entstehen. Möglicherweise wird auch die Bildung von Ruß durch den katalytischen Effekt reduziert.

Durch den Aufbau des ausgemauerten Vergasers kommt das Reaktionsgemisch bei Reaktionstemperatur nicht mit Metall in Kontakt. So wird eine Hochtemperatur-Chlor-Korrosion

vermieden. Es wird dennoch davon ausgegangen, dass der stark erhöhte Chloranteil langfristig zu Schäden an der Anlagenperipherie führen kann.

Vergasung von torrefiziertem Klärschlamm mit Sauerstoff (SVK):

Der niedrigste Umsatz und KGW wird bei der SVK erreicht. Typischerweise ist der KGW bei der Vergasung mit Sauerstoff höher als bei der LVK. Thermodynamisch reduziert ein hoher Stickstoffgehalt den KGW, da Energie zu dessen Erwärmung aufgebracht werden muss [11]. Auch die etwas höhere, gemessene Temperatur von 1050 °C statt 1000 °C würde einen höheren Umsatz erwarten lassen. In den Versuchen für PyroGasII wird ein Brenner verwendet, der für die Vergasung mit Luft optimiert ist. Möglicherweise verursacht die geringere Verwirbelung des Brennstoffs durch den mit Sauerstoff geringen Gasvolumenstrom diesen Effekt.

Die SVK führt zu einem hohen Heizwert und einem niedrigen Volumenstrom an Synthesegas. Für den Betrieb eines Gasmotor-BHKWs ist diese Kombination ideal, da somit die untere Explosionsgrenze bei der Gemischbildung eher erreicht wird. Das Synthesegas erlaubt sogar die Einstellung eines überstöchiometrischen Verbrennungsluftverhältnisses. Es kann ohne eine Zumischung von anderen brennbaren Gasen direkt im Gasmotor verbrannt werden. Für eine Vergleichbarkeit der Abgaswerte wird in Kapitel 6.3 für die Versuche am Gasmotor Synthesegas aus der Vergasung mit Sauerstoff eingesetzt.

Die Ascheproben und die Abwasserprobe aus der SVK weisen vergleichbare Elementkonzentrationen zur LVK auf. Lediglich bei der Bettasche werden leicht erhöhte relative Konzentrationen an kritischen Spurenstoffen festgestellt.

Die SVK führt zu einer höheren Rußbildung, was den brennbaren Anteil in beprobten Rückständen erhöhen kann [10]. Deutlich wird dieser Effekt bei der Filterasche. Dort sammeln sich besonders leichte und kleine Partikel und Partikel die erst bei der Abkühlung des Gases entstehen. Die Filterasche liegt mit einem Aschegehalt von unter 10 % deutlich unter dem Aschegehalt des eingesetzten Brennstoffs, was die Entstehung von Ruß belegt.

Flugstromvergasung im Allgemeinen:

Die zusätzlichen Betriebsstunden erlauben eine Bewertung der Prozessstabilität bezüglich der Flugstromvergasung von Klärschlamm. Die Pilotanlage wird in PyroGasII mit ungefähr 25 kg/h Trockensubstanz an Klärschlamm betrieben. Das Verwertungskonzept ist je nach Standort für eine Größenordnung von ungefähr 50 kg/h Trockensubstanz vorgesehen. Damit liegt der Pilotbetrieb bereits in einer vergleichbaren Größenordnung. Die Reaktionsraumtemperatur der Luftvergasung liegt unterhalb der Flamme bei ungefähr 1000 °C und wird bei der Anwendung der Technologie vergleichbar hoch sein. Eine Optimierung des Vergasers würde einen geringeren Wärmeverlust erlauben. Dieser kompensiert im realen Betrieb allerdings die wegfallende Begleitheizung. Bei dieser Reaktionsraumtemperatur fällt die Klärschlammasche als Pulver an, wobei vereinzelt Agglomerationen durch Versinterung der Partikel auftreten können. Wird dieser Umstand beim Abtransport der Asche mitbedacht, kann die Vergasung stationär durchgeführt werden. Die um lediglich 50 °C höhere Reaktionsraumtemperatur bei der Vergasung mit Sauerstoff führt vermehrt zur Bildung von flüssiger Schlacke. Die Temperatur in der Flamme ist höher als die im Reaktionsraum, sodass die Fließtemperatur aus Tabelle 7 punktuell überschritten wird und ein kleiner Teil der Asche flüssig wird. Bei dieser Betriebsweise müssten Maßnahmen zur Verhinderung einer Verschlackung des Reaktionsrohres getroffen werden. Für eine Umsetzung des Verwertungsprozesses wird daher die Temperatur der Luftvergasung empfohlen. Die Messung von

Spurengasen erweist sich als wenig verlässlich und aussagekräftig. Dennoch kann die erfolgreiche Reinigung des Synthesegases belegt werden. Aussagen zur notwendigen Gasreinigung können auch über die Abgasmessung in Kapitel 6.3 getroffen werden.

Die Pilotanlage bietet abgesehen von der Filterasche (einige Hundert Gramm pro 100 kg Klärschlamm) und der Lanzenasche (einige Gramm bei Probenahme) keine Möglichkeit zur Quantifizierung der einzelnen Ascheströme. Daraus ergibt sich, dass Abflussasche und Bettasche bei der durchgeführten Flugstromvergasung mit weit über 90 % Massenanteil den größten Feststoffstrom darstellen. In diesem sind durch die hohe Temperatur organische Schadstoffe zerstört. Die Messungen zeigen zudem, dass auch der Phosphor aus dem Brennstoff hier gebunden ist und nicht nennenswert in das Abwasser übergeht. Die relative Konzentration an problematischen Spurenstoffen, wie As, Cd, Cu, Hg, Pb, Tl, Zn, liegt bei der Luftvergasung ohne Additiv unter 100 %. Der Hauptteil der Asche beinhaltet also viel Phosphor und weniger Schadstoffe, sodass die Vergasung insgesamt eine nachfolgende Phosphorrückgewinnung unterstützt. Die Filterasche hingegen zeichnet sich durch extrem hohe Konzentrationen an problematischen Spurenstoffen aus und muss als Schadstoffschenke gesondert entsorgt werden. Der separierende Effekt könnte zunehmen, wenn die Menge an Filterasche erhöht werden kann. Verfahrenstechnisch müsste hierfür statt dem Wasserquench eine Heißgasreinigung nach der Vergasung durchgeführt werden. Weiterführende Untersuchungen zum Potential der Entfernung von problematischen Spurenstoffen durch die Vergasung werden in Kapitel 6.4 beleuchtet.

Insgesamt wurden die eingesetzten Anlagen bei ihrer Konstruktion nicht auf den Verwertungsprozess von PyroGasII zugeschnitten. Da es sich um Forschungsanlagen handelt, schränken Einbauten für die Probenahme und die Sensorik ihre maximale Leistungsfähigkeit ein. Es wird davon ausgegangen, dass die Leistungsdaten für jedes Betriebsszenario noch optimiert werden können, sollte es zum Bau einer zugeschnittenen Demonstrationsanlage kommen.

6.3 Verbrennung im Gasmotor

6.3.1 Ziele bei der Verbrennung im Gasmotor

Arbeitsmaschinen für flüssige und gasförmige Brennstoffe ermöglichen im kleineren Leistungsbereich einen hohen elektrischen Wirkungsgrad [12]. Für den Anwendungsfall Kläranlage kommt nach Abbildung 5 insbesondere der Gasmotor in Frage, da er den zu erwartenden Leistungsbereich abdeckt. Im Vergleich zu Microturbines weist der Gasmotor einen höheren elektrischen Wirkungsgrad auf. Im Vergleich zur Brennstoffzelle ist er robuster gegenüber Verunreinigungen im Brenngas. Auch bezüglich der Verfügbarkeit am Markt und der Kosten ist der Gasmotor gegenüber anderen Arbeitsmaschinen im Vorteil. Da mit Verbrennungskraftmotoranlagen grundsätzlich eine Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) möglich ist, wird ein hoher Brennstoffnutzungsgrad erreicht [12]. Der Gasmotor stellt im untersuchten Verwertungsprozess die Arbeitsmaschine im BHKW dar.

Ein Gasmotor-BHKW ermöglicht es also mittels KWK die Energieversorgung am Standort Kläranlage sicherzustellen. Die anfallende Wärme steht dabei für die Beheizung einzel-

ner Prozessschritte der Abwassereinigung zur Verfügung. Beispielsweise wird eine anaerobe Schlammfäulung in beheizten Faultürmen durchgeführt. Einzelne Anlagen in Deutschland zeigen, dass mit dem Abgas eines BHKWs und einem Wirbelschichttrockner die thermische Trocknung von Klärschlamm erfolgen kann. Als Brennstoff für ein Gasmotor-BHKW dienen an Kläranlagen häufig Faulgas oder Erdgas. [2]

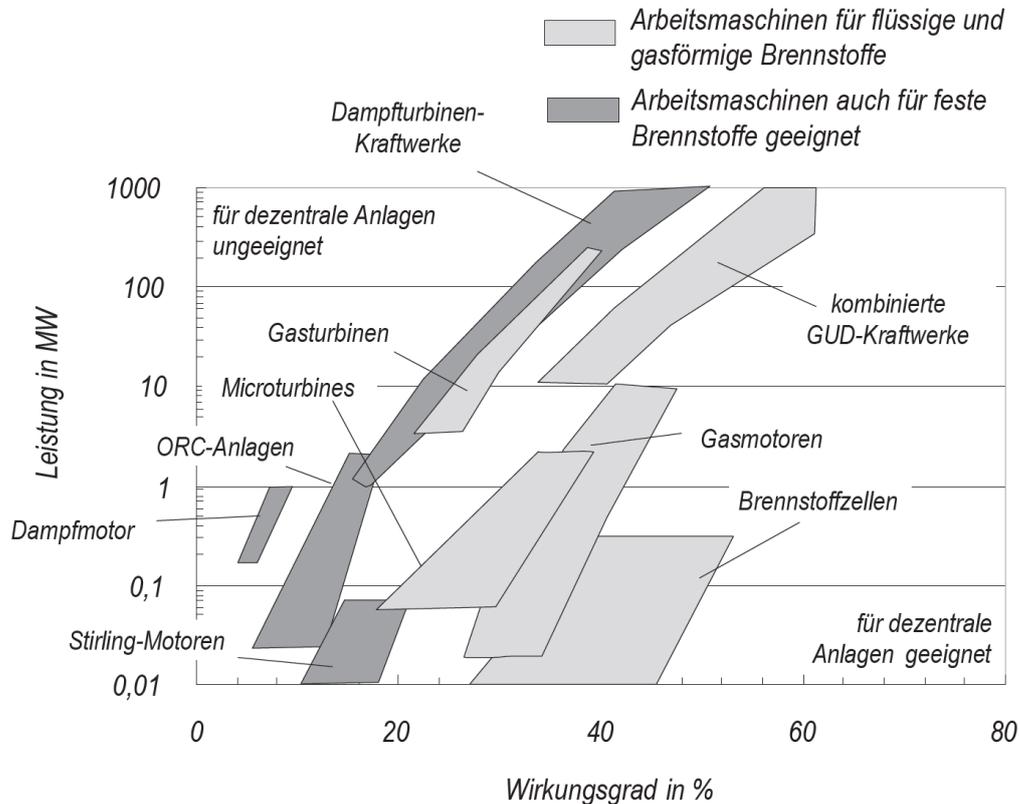


Abbildung 5: Leistungsbereiche und Wirkungsgrade von Arbeitsmaschinen für die Stromerzeugung aus Karl 2012 [12].

Eine Kläranlage, die über eine anaerobe Schlammfäulung verfügt, kann am Standort ein brennbares Faulgas aus Klärschlamm erzeugen. Dabei wird ein Teil der chemischen Energie des Klärschlammes in ein Faulgas umgesetzt. Dieses Faulgas besteht zu ca. 60 bis 65 % aus Methan, zu ca. einem Drittel aus Kohlenstoffdioxid und verfügt über einen Heizwert von ungefähr 20 MJ/Nm^3 . Allerdings wird nicht die gesamte chemisch gebundene Energie aus dem Klärschlamm in das Gas überführt. Neben Umwandlungsverlusten durch die Mikroorganismen verbleibt ein Teil der chemisch gebundenen Energie im ausgefauten Klärschlamm. Dieser wird anschließend thermisch entwässert, was durch die vorangegangene Fäulung erleichtert wird. Danach erfolgt eine Trocknung oder direkt der Abtransport zur Entsorgung. Je nach Feuchtegehalt kann der Heizwert des Klärschlammes nach Abbildung 6 abgeschätzt werden. Für eine Verbrennung des Klärschlammes ohne Stützfeuerung muss ein Heizwert von 4,5 bis 5,0 MJ/kg vorliegen. Im Vergleich zu anderen Brennstoffen ist dieser Heizwert gering, was hohe Transportkosten zur Folge hat. [2]

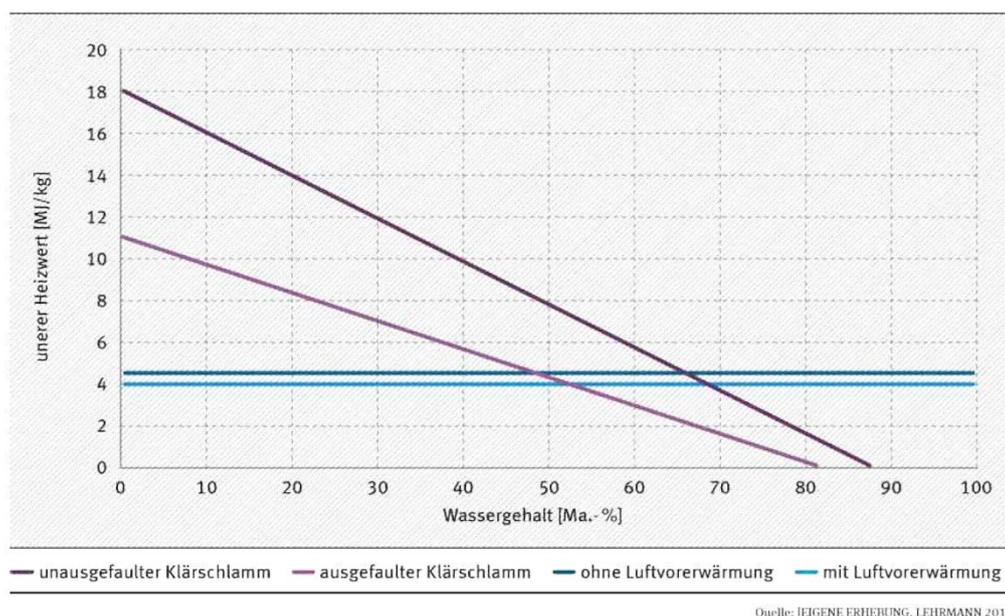


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen Wassergehalt und erreichbarem Heizwert von Klärschlamm aus Roskosch 2018 [2].

In Deutschland wird Klärschlamm mittlerweile zu über 70 % verbrannt. So werden Pathogene, Mikroplastik und organische Schadstoffe unschädlich gemacht. Aufgrund rechtlicher Rahmenbedingungen ist die Tendenz insbesondere für die thermische Monoverbrennung weiter steigend. Die Monoverbrennung ist eine bewährte Technologie, die zumeist als stationäre Wirbelschicht ausgeführt wird. [5]

Die Vergasung erzeugt aus dem Klärschlamm ein brennbares Gas. Auch bei diesem thermischen Prozess können die gesetzlichen Rahmenbedingungen zur Verwertung erfüllt werden. Im Gegensatz zur zentralen Verbrennung wird aus dem ausgefaulten Klärschlamm nicht nur Wärme, sondern zudem ein Schwachgas erzeugt. Das Schwachgas kann nach einer Reinigung in einem BHKW verbrannt werden. [2] Durch die Kombination aus Faulung und Vergasung wird insgesamt eine größere Menge an Brenngas aus der gleichen Menge an Klärschlamm erzeugt. In PyroGasII wird die Verschaltung der in Kapitel 6.2 betrachteten Flugstromvergasung mit einem Gasmotor-BHKW untersucht. Damit soll die Auslastung eines Faulgas-BHKWs am Standort Kläranlage erhöht und der Transport von Klärschlamm eingespart werden.

Diese Verschaltung verschiebt die rechtlichen Vorgaben zum Immissionsschutz von der zentralen Anlage auf den dezentralen Standort. Damit werden Systeme zur (Ab-)Gasreinigung auf der Kläranlage obligatorisch. Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) ist die „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz“. Wobei sich die 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen) explizit auf thermische Verwertung von Abfällen bezieht. Für eine Nutzung von Faulgas im Gasmotor ist die 44. BImSchV (Verordnung über mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen) ausschlaggebend. In Tabelle 15 werden einige Grenzwerte aus den unterschiedlichen Verordnungen gegenübergestellt. Ziel der Untersuchungen in PyroGasII ist es eine Abschätzung zum technischen Aufwand

für die Einhaltung der 44. BImSchV zu geben. Die Emissionen des Abgases können grundsätzlich über eine Gasreinigung vor dem Gasmotor, die Einstellung des Gasmotors und eine Abgasnachbehandlung beeinflusst werden [13].

Tabelle 15: Grenzwerte zu unterschiedlichen Verordnungen des Immissionsschutzes.

Parameter	TA-Luft	17. BImSchV	44. BImSchV
Gesamtstaub	20 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³
Kohlenmonoxid	300 mg/Nm ³	250 mg/Nm ³	500 mg/Nm ³
Stickstoffoxide	500 mg/Nm ³	100 mg/Nm ³	500 mg/Nm ³
Formaldehyd	10 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³	10 mg/Nm ³
organische Stoffe	50 mg/Nm ³	1300 mg/Nm ³	1300 mg/Nm ³
Schwefeloxide	350 mg/Nm ³	35 mg/Nm ³	100 mg/Nm ³

Um eine Verdünnung zur Senkung von gemessenen Emissionen auszuschließen, wird jeder gemessene Emissionswert E_{Messung} nach Gleichung 3.1 mittels Bezugssauerstoffgehalt auf den vergleichbaren Emissionswert E_{Bezug} umgerechnet. In der 44. BImSchV ist für Verbrennungsmotoranlagen der Bezugssauerstoffgehalt $O_{2,\text{Bezug}} = 5\%$ festgeschrieben.

$$E_{\text{Bezug}} = \frac{21\% - O_{2,\text{Bezug}}}{21\% - O_{2,\text{Messung}}} \cdot E_{\text{Messung}} \quad (3.1)$$

Die Einstellung des Gasmotors erlaubt eine Einflussnahme auf die Emissionen im Abgas. Einen deutlichen Effekt bewirkt die Anpassung des Verbrennungsluftverhältnisses λ auf den entsprechenden Anwendungsfall. Für die Einstellung von Kohlenstoffmonoxid CO, Kohlenwasserstoffen HC und Stickstoffoxiden NO_x über das Verbrennungsluftverhältnis gilt näherungsweise das Verhalten nach Abbildung 7. [13]

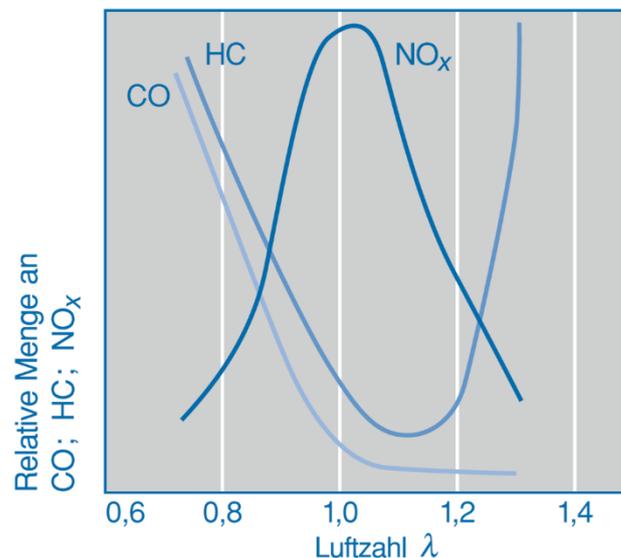


Abbildung 7: Emissionen in Abhängigkeit des Luftverhältnisses aus Reif 2015 [13].

6.3.2 Versuchsbetrieb

Für die experimentelle Untersuchung in PyroGasII wird das gleiche Gasmotor-BHKW wie in PyroGas genutzt. Um das aus der Vergasung stammende Schwachgas sicher zünden zu können, stattet die VM einen Dieselmotor durch zusätzliche Bohrungen nachträglich mit Zündkerzen aus und funktioniert ihn so zum Gas-Ottomotor um. Das Gasmotor-BHKW dient der Verwertung von Faulgas und Schwachgas durch Verbrennung. Die Anlage mit den technischen Daten aus Tabelle 16 kombiniert dabei eine Stromerzeugung und eine Abgaswärmenutzung mittels KWK. Zudem sollen die Betriebseinstellungen und der Aufbau direkt zur Reduktion von Abgas- und Schallemissionen beitragen.

Tabelle 16: Technische Daten des im Projekt genutzten BHKWs im Betrieb mit Erdgas.

Beschreibung	Wert	Beschreibung	Wert
Brenngasleistung	79 kW	Gesamtwirkungsgrad	88,6 %
Elektrische Leistung	20 kW	Elektrischer Wirkungsgrad	25,3 %
Mechanische Leistung	21,5 kW	Stromkennzahl	0,4
Gemisch- & Kühlwasserwärme	19 kW	Vorlauftemperatur	90 °C
Abgaswärme bis 120 °C	31 kW	Rücklauftemperatur	70 °C
Thermische Leistung	50 kW	Thermischer Wirkungsgrad	63,3 %

Um einen vergleichbaren Referenzwert bezüglich der entstehenden Abgasemissionen abzubilden, wird ein Gasmotor-BHKW ohne technische Abgasnachbehandlung verwendet. Damit sind die Ergebnisse nicht von der Qualität der verbauten Technik abhängig. Auch graduelle Vorgänge, wie beispielsweise die Vergiftung eines Katalysators nehmen so keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Für eine sinnvolle Einordnung der Ergebnisse, wird das Gasmotor BHKW mit Erdgas, Faulgassubstitut, Synthesegas und Mischgas betrieben. Das Erdgas stammt aus der Hausversorgung des Technikums und zeichnet sich durch die im Anhang in Tabelle 35 aufgeführte Zusammensetzung aus. Da im Technikum kein Faulgas zur Verfügung steht, wird ein Substitut aus volumetrisch zwei Dritteln Erdgas und einem Drittel Kohlenstoffdioxid zusammengemischt. Das Synthesegas stammt direkt aus der Flugstromvergasung von Klärschlamm. Als einziger Reinigungsschritt wird neben dem Wasserquench eine Entstaubung mittels Keramikerzenfilter durchgeführt. Um den gesamten Verwertungsprozess aus Abbildung 1 abbilden zu können, wird zuletzt ein Mischgas erzeugt. Dieses Mischgas besteht bezogen auf seinen Heizwert zur Hälfte aus Faulgas und zur Hälfte aus Synthesegas. Tabelle 17 gibt Auskunft über Zusammensetzung der vier verwendeten Brenngase.

Abgasemissionen können maßgeblich über die Einstellung des Verbrennungsluftverhältnisses λ reguliert werden [14]. Der mögliche Bereich für das λ ergibt sich aus den Explosionsgrenzen (EG) der brennbaren Gasbestandteile in Luft. Bei Methan (CH_4) liegt die untere EG bei 4,4 % und die obere EG bei 16,5 %. Bei Kohlenstoffmonoxid (CO) liegt die untere EG bei 10,9 % und die obere EG bei 76,0 %. Bei Wasserstoff H_2 liegt die untere EG bei 4 % und die obere EG bei 77 %. Je nach Gaszusammensetzung ergeben sich unterschiedliche Fenster für ein Verbrennungsluftverhältnis, bei dem die Zündung des Gemisches noch möglich ist. Eine Gaszusammensetzung mit viel CH_4 führt beispielsweise bei der Erhöhung des λ früh zu Zündaussetzern. Wird das Brenngas zusätzlich durch nicht brennbare Komponenten verdünnt, wie es bei Faulgas der Fall ist, sind noch frühere Zündaussetzer die

Folge. Tabelle 17 führt die in PyroGasII experimentell untersuchten λ bezüglich jedes Brenngases auf. Im Betrieb mit Erdgas zeigen sich erste Zündaussetzer bei $\lambda = 1,70$. Im Betrieb mit Faulgas zeigen sich erste Zündaussetzer aufgrund der Verdünnung bereits bei $\lambda = 1,45$. Synthesegas und Mischgas können aufgrund des Gehaltes an CO und H₂ mit einem höheren λ genutzt werden. Allerdings erlaubt das verwendete Gasmotor-BHKW bei Synthesegas und Mischgas keine Einstellung von niedrigen Werten für das λ . Hierbei handelt es sich um ein Regelungsproblem. Diese technische Einschränkung betrifft explizit die verwendete Anlage und könnte durch eine Umrüstung behoben werden.

Tabelle 17: Zusammensetzung der vier verwendeten Brenngase mit untersuchtem λ .

Bezeichnung	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂	λ in Untersuchung	
	in %	in %	in %	in %	in %	in %	min	max
Erdgas	91,4	0,0	1,2	0,0	1,0	0,0	1,00	1,70
Faulgas	60,5	0,0	35,0	0,8	3,7	0,0	1,00	1,45
Synthesegas	6,8	29,5	21,3	24,6	17,6	0,2	1,55	1,85
Mischgas	11,4	28,8	26,8	22,9	9,9	0,2	1,30	1,90

Für eine repräsentative Abgasmessung beim Betrieb mit Erdgas, Faulgas und Mischgas wird das Gasmotor-BHKW bei einer Stromerzeugung von 20 kW_{el} untersucht. Die Abgasmessung mit Synthesegas muss allerdings mit einer geringeren Stromerzeugung erfolgen. Der verwendete Flugstromvergaser ist auf 100 kW Brennstoffleistung ausgelegt. Damit können nach Umwandlungsverlusten die benötigten 79 kW Brenngasleistung nach Tabelle 16 nicht mit reinem Synthesegas bereitgestellt werden. Vergleichende Messungen an Erdgas zeigen allerdings, dass die Leistung der Stromerzeugung wenig Einfluss auf die Abgaswerte nimmt. Die Versuchspunkte aller Brenngase zeichnen sich durch eine konstante Drehzahl von 1500 Umdrehungen pro Minute aus.

Für die Abgasmessung kommen ein VARIOluxx und ein MGAprime der MRU Messgeräte für Rauchgase und Umweltschutz GmbH zum Einsatz. Die Messgeräte sind in einem Abstand von wenigen Zentimetern an zwei unterschiedlichen Messstellen im Abgasstrom positioniert.

6.3.3 Ergebnisbewertung anhand von Sauerstoff im Abgas

Das Verbrennungsluftverhältnis λ wird vom Gasmotor-BHKW über eine λ -Sonde im Abgasstrom bestimmt und eingeregelt. Auch die verwendete Abgasmessstechnik erlaubt die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas. Der Wert der Abgasmessstechnik lässt eine Bewertung des eingestellten Verbrennungsluftverhältnisses zu. Dabei kann mithilfe von Gleichung 3.2 aus dem Sauerstoffkonzentration der Messung im Abgas y_{O_2} das Verbrennungsluftverhältnis λ abgeschätzt werden.

$$\lambda \approx \frac{0,21}{0,21 - y_{O_2}} \quad (3.2)$$

Abbildung 8 zeigt die mit dem MGAprime gemessene Sauerstoffkonzentration aller Messpunkte über dem nach der Lambdasonde eingeregelt Verbrennungsluftverhältnis. Die eingezeichnete, schwarze Kurve bildet die Lambdaabschätzung nach Gleichung 3.2 ab.

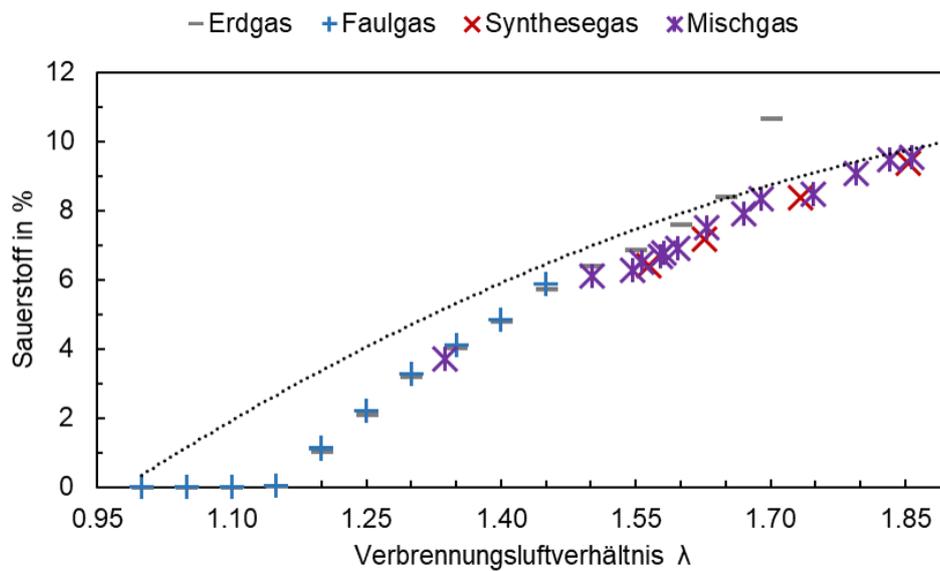


Abbildung 8: Sauerstoffkonzentration im Abgas des Gasmotors ermittelt mit MGAprime.

Abbildung 8 wird eine Abweichung vom Sauerstoffwert der Lambdasonde und dem Sauerstoffwert des Abgasmessgerätes ersichtlich. Bis zu einem Wert von $\lambda = 1,15$ wird kein Sauerstoff im Abgas gemessen. Mit steigendem λ nähern sich die Messungen zunehmend an. Die Abweichung könnte aus einer Nachreaktion im heißen Abgas stammen. Bei einer Abgasnachbehandlung mit Katalysator ist ein nachträglicher Verbrauch von Sauerstoff aus dem Abgas typisch [13]. Da das Gasmotor-BHKW über keine verbaute Abgasnachbehandlung verfügt, wird eine abweichende Kalibrierung der Lambdasonde vermutet. Aufgrund von Zündaussetzern zeigt sich bei Erdgas bei einem $\lambda = 1,70$ zusätzlich eine Abweichung über der Kurve.

6.3.4 Ergebnisbewertung anhand von Kohlenstoffdioxid im Abgas

Der Messwert von CO_2 wird nach Gleichung 3.1 auf einen Bezugssauerstoffgehalt von 5 % umgerechnet. Dadurch ergibt sich für jedes Brenngas im Betriebsbereich ein konstanter Wert, wobei der gesamte Kohlenstoff des Brennstoffs näherungsweise als CO_2 vorliegt. Voraussetzung hierfür ist eine vollständige Verbrennung des Kraftstoffs. Wird der Kraftstoff bei zu magerem oder zu fettem Betrieb nicht vollständig umgesetzt, wird für die Konzentration an CO_2 im Abgas der konstante Wert nicht mehr erreicht. Abbildung 9 gibt die Konzentration an Kohlenstoffdioxid (CO_2) aller Messpunkte über das λ wieder.

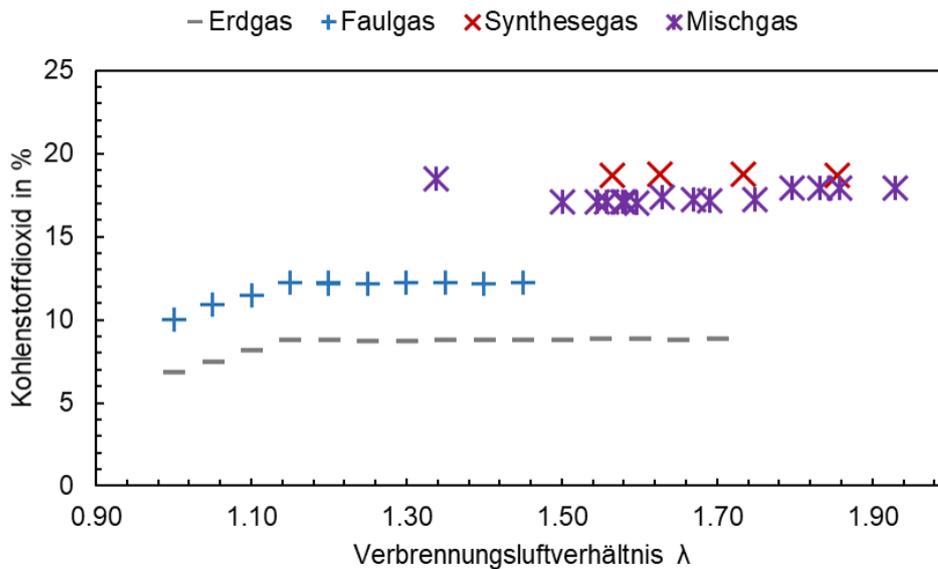


Abbildung 9: Kohlenstoffdioxidkonzentration im Abgas des Gasmotors ermittelt mit MGAprime.

Im Betrieb mit Erdgas und Faulgas wird für ein $\lambda < 1,15$ kein konstanter Kohlenstoffdioxidwert erreicht. Das lässt auf eine unvollständige Verbrennung in diesem Bereich und damit eine fehlerhaft kalibrierte Lambdasonde schließen.

Für Erdgas liegt der Kohlenstoffdioxidwert im auswertbaren Bereich bei 9 %. Die Zugabe von CO_2 bei der Erstellung des Faulgases führt zu einer höheren Konzentration von ungefähr 12 %. Bei Synthesegas liegt der Wert bei 19 %, da auch in der Vergasung CO_2 entsteht. Für das Mischgas liegen die Werte je nach Messpunkt zwischen 17 % und 18 %, womit eine leichte Schwankung festzustellen ist. Diese Schwankung kann auf das Regelverhalten des Massendurchflussreglers zurückgehen. Dieser muss sich bei jeder Druckschwankung aus dem Flugstromvergaser neu einstellen, was im Vergasungsbetrieb ein leichtes oszillieren verursacht.

Als Konsequenz aus der Abweichung zwischen Lambdasonde und Abgasmessgerät wird für die Emissionswerte eine Korrektur durchgeführt. Nach Gleichung 3.2 kann der Wert für das λ aus der Sauerstoffmessung im Abgas errechnet werden. Statt dem am Gasmotor-BHKW eingestellten λ wird das errechnete λ verwendet. Alle Messpunkte mit $\lambda < 1,15$ werden dabei allerdings gemeinsam bei $\lambda = 1,00$ abgebildet. Einige der Messpunkte davon weisen in der Realität ein λ von unter 1,00 auf, was durch die nachträgliche Bestimmung nicht berücksichtigt werden kann.

6.3.5 Emission an Kohlenstoffmonoxid

Abbildung 9 gibt die Konzentration an CO im Abgas bei 5 % Bezugssauerstoff wieder. Die Werte sind entsprechend der im Abgas gemessenen Sauerstoffkonzentration korrigiert. Die Auftragung ist logarithmisch, um den weiten Bereich der Ergebnisse abzudecken. Die rote, gestrichelte Linie stellt den Grenzwert der 44. BImSchV von $500 \text{ mg/Nm}^3 \text{ CO}$ dar.

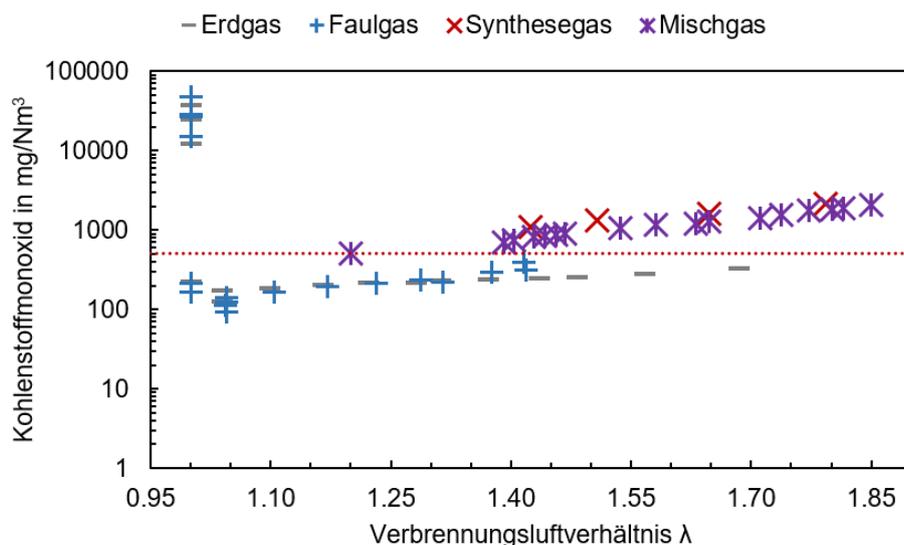


Abbildung 10: Kohlenstoffmonoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit VARIOluxx.

Die Messpunkte bei einem $\lambda > 1,00$ zeigen aufgrund der unvollständigen Verbrennung sehr hohe CO-Konzentrationen im Abgas. CO lässt sich nach Abbildung 7 maßgeblich durch das Luftverbrennungsverhältnis beeinflussen. Eine unterstöchiometrische Verbrennung läuft unvollständig ab, was grundsätzlich hohe CO-Konzentrationen zur Folge hat. Damit bestätigt sich nochmals die Annahme der fehlerhaften Regelung durch die Lambdasonde.

Bei steigendem λ hält das BHKW mit Erdgas und mit Faulgas grundsätzlich den Grenzwert der 44. BImSchV ein.

Entgegen der Vorhersage aus Abbildung 7 steigen für Synthesegas und für Mischgas die CO-Konzentrationen mit dem λ an. In der Literatur wird von einem aus Kohlenwasserstoffen zusammengesetzten Brennstoff ausgegangen. Da im Gegensatz zu dieser Annahme auch CO im Brenngas vorhanden ist, wird von einem CO-Schlupf als Ursache der steigenden Konzentration ausgegangen. Gerade bei hohem λ wird die vollständige Verbrennung des Brenngases durch kalte Zonen beispielsweise an der Zylinderwand begünstigt [13]. Für Synthesegas kann der Grenzwert bei keinem λ eingehalten werden. Für Mischgas erlaubt die Einstellung auf ein niedriges λ eine ausreichend saubere Verbrennung, um den Grenzwert zu erreichen.

6.3.6 Emission an Kohlenwasserstoffen

Das MGAprime bestimmt die Konzentration an Kohlenwasserstoffen im Abgas aus der Summe an gemessenem Methan und Propan. Abbildung 11 stellt die aufsummierte Konzentration bei 5 % Bezugssauerstoff dar. Die Werte sind entsprechend der im Abgas gemessenen Sauerstoffkonzentration korrigiert. Das Verbrennungsluftverhältnis beeinflusst die Emission von Kohlenwasserstoffen nach Abbildung 7 maßgeblich. Eine unterstöchiometrische, unvollständige Verbrennung führt zu nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas. In einem idealen Motor führt eine stöchiometrische Verbrennung zu keiner Emission an Kohlenwasserstoffen. In der Realität liegt das Minimum unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik bei $\lambda = 1,05$ bis $1,20$. Ein erneuter Anstieg im überstöchiometrischen Bereich

wird durch eine zunehmend unvollständige Verbrennung in den Randbereichen des Brennraums verursacht. Sobald nahe der oberen Explosionsgrenze erste Zündaussetzer auftreten, steigt die Emission von Kohlenwasserstoffen nochmal erheblich an. [13]

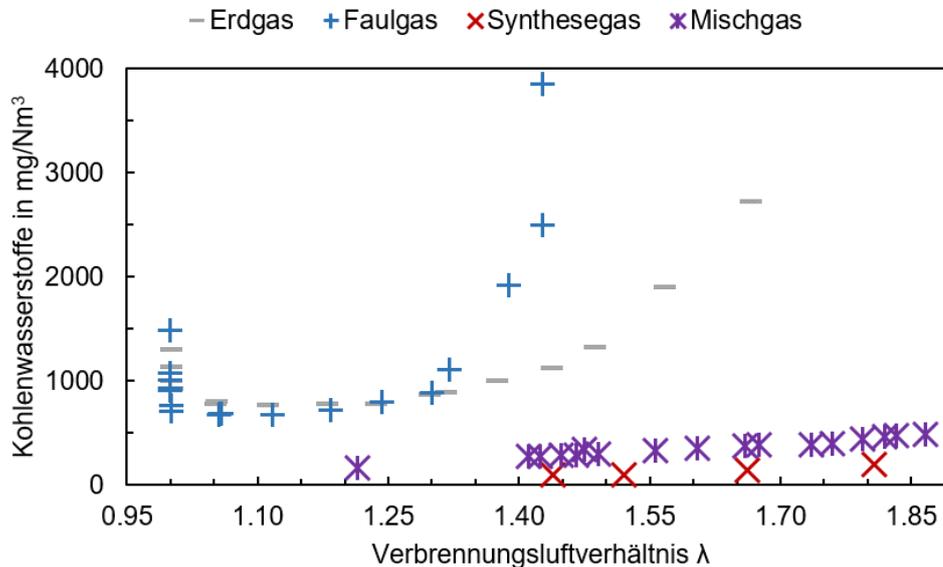


Abbildung 11: Kohlenwasserstoffkonzentration bei 5 % ermittelt mit MGAprime.

In Abbildung 11 wird der Messwert von Methan und Propan aufsummiert angegeben. Dabei liegt die Konzentration an Methan ungefähr um den Faktor 10 höher als an Propan. Andere Kohlenwasserstoffe wurden nicht gemessen. Zur Vereinfachung werden die Werte als Summe betrachtet. Der einzuhaltende Grenzwert bildet auch eine Summe von Kohlenwasserstoffen ab. Nach 44. BImSchV darf ein Gesamtkohlenstoff von 1300 mg/Nm³ nicht überschritten werden.

Das Minimum für Kohlenwasserstoffe liegt bei Erdgas und Faulgas im erwarteten Bereich. Die Emission steigt mit beiden Brenngasen ab einem $\lambda = 1,30$ deutlich an. Grund ist die unvollständige Verbrennung in den Randbereichen des Brennraums. Somit steigt der Schlupf an Brenngas mit dem λ . Erste deutliche Zündaussetzer sind mit Erdgas bei einem $\lambda = 1,70$ und mit Faulgas bei einem $\lambda = 1,45$ festzustellen. Da im Faulgas durch das nicht brennbare CO₂ weniger brennbare Komponenten enthalten sind, beginnen die Zündaussetzer bei einem niedrigeren λ .

Bei Synthesegas und Mischgas wird von einer Einhaltung des Grenzwertes über den gesamten Betriebsbereich ausgegangen. Im Synthesegas liegen ohnehin vergleichsweise wenig Kohlenwasserstoffe vor. Der Methangehalt im Synthesegas liegt nach Tabelle 17 bei 6,8 %, sodass hier auch ein geringer Schlupf zu erwarten ist. Das Mischgas beinhaltet mit 11,4 % CH₄ etwas mehr Kohlenwasserstoffe, dennoch ist nur ein geringer Anstieg an Methan und Propan im Abgas zu erkennen. Die Gaszusammensetzung beinhaltet in beiden Fällen nennenswerte Konzentrationen an Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, welche sich positiv auf die untere Zündgrenze auswirken. Insgesamt wird davon ausgegangen, dass die Einhaltung des Grenzwertes für den Gesamtkohlenstoff mit der Zumischung von Synthesegas unproblematisch ist.

6.3.7 Emission an Stickoxiden

Stickoxide oder NO_x ist ein Sammelbegriff für zahlreiche Oxide des Stickstoffs. Der Begriff wird im Rahmen dieses Berichts für die Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2) verwendet. Auch die verwendete Abgasmesstechnik fasst lediglich diese beiden Verbindungen unter NO_x zusammen. Alle Werte sind entsprechend der im Abgas gemessenen Sauerstoffkonzentration korrigiert und nach Gleichung 3.1 auf 5 % Bezugsauerstoff umgerechnet.

Stickoxide tragen zur Bildung von Niederschlägen mit versauernder Wirkung bei. Als Vorläufersubstanzen können Stickoxide auch die Bildung von Partikeln in der Atmosphäre verursachen. Die Umwandlung von Luftsauerstoff bei hoher Sonneneinstrahlung zu bodennahem Ozon führt zu Smog. Die Entstehung von NO_x wird üblicherweise in mindestens drei Bildungswege unterteilt. Die thermischen Stickstoffoxide entstehen bei hohen Temperaturen aus molekularem Stickstoff und dem Sauerstoff der Verbrennungsluft. Prompte Stickoxide werden bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoff-Radikalen ebenfalls aus dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Verbrennungsluft gebildet. Auch direkt aus dem im Brennstoff chemisch gebundenen Stickstoff können Stickoxide entstehen. [15] In Verbrennungsmotoranlagen ohne Abgasnachbehandlung wird die Emission von NO_x durch Systeme zur Senkung der Reaktionstemperatur reduziert. Beispielsweise führt eine überstöchiometrische Verbrennung zur Verdünnung des Reaktionsgemisches. Auch eine Abgasrückführung oder eine direkte Kühlung ermöglicht eine Reduktion. [13]

NO im speziellen kann im menschlichen Organismus die Bildung von Methämoglobin auslösen. Damit wird der Transport von Sauerstoff im Blut behindert. [15] In der 44. BImSchV wird kein gesonderter Grenzwert für NO festgeschrieben. Abbildung 12 gibt die Konzentration an NO im Abgas wieder.

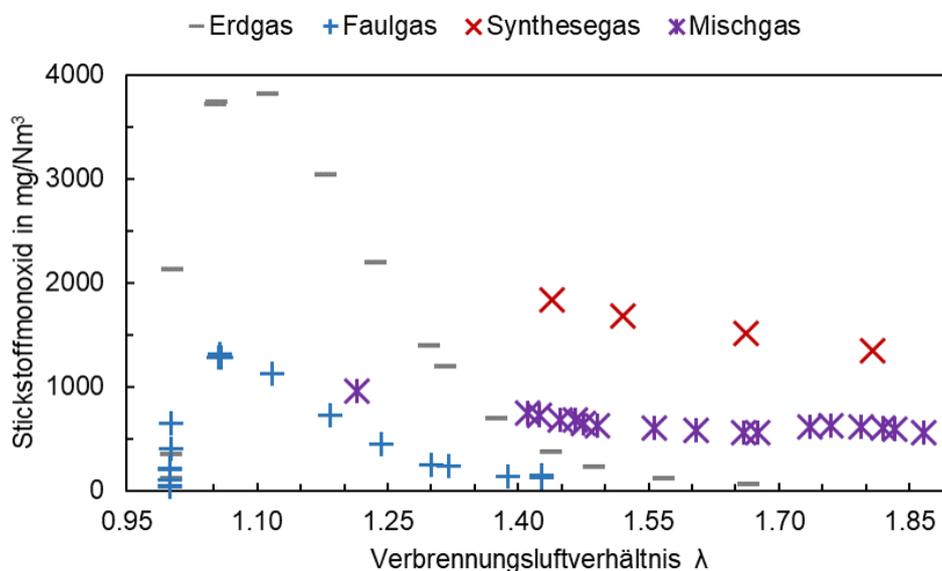


Abbildung 12: Stickstoffmonoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit MGAprime.

Erdgas und Faulgas erreichen die höchste Emission an NO bei einem λ knapp über 1,00. Die Verbrennungstemperatur liegt bei Faulgas niedriger als bei Erdgas, was auch eine niedrigere Emission an NO zur Folge hat. Da Mischgas und Synthesegas nennenswerte

Mengen an chemisch gebundenen Stickstoff enthalten, wird hier von NO aus dem Brenngas ausgegangen.

NO₂ kann bei Menschen ein Ersticken durch Sauerstoffmangel bewirken. Durch die Bildung von Salpetersäure in wässrigen Medien kann Gewebsschädigungen verursachen. [15] In der 44. BImSchV wird kein gesonderter Grenzwert für NO₂ festgeschrieben. Abbildung 13 gibt die Konzentration an NO₂ im Abgas wieder.

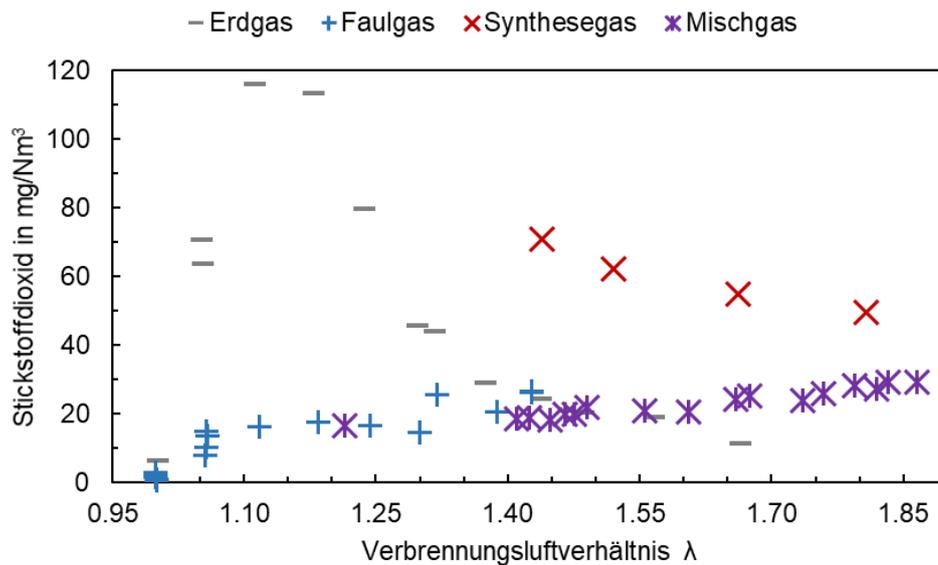


Abbildung 13: Stickstoffdioxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit MGAprime.

Die Konzentration an NO₂ im Abgas erreicht für Erdgas bei einem λ knapp über 1,00 ein Maximum. Bei Faulgas kann dieses Maximum nicht beobachtet werden. Mischgas und Faulgas zeigen über den gesamten Bereich eine geringe Emission an NO₂. Im Betrieb mit Synthesegas wird eine erhöhte Konzentration an NO₂ festgestellt.

Abbildung 14 gibt schlussendlich die aufsummierte Konzentration an NO_x im Abgas wieder. Die rote, gestrichelte Linie stellt den aktuellen Grenzwert der 44. BImSchV von 500 mg/Nm³ NO_x dar. Der Grenzwert reduziert sich allerdings laut 44. BImSchV ab dem 01. Januar 2029 auf 100 mg/m³.

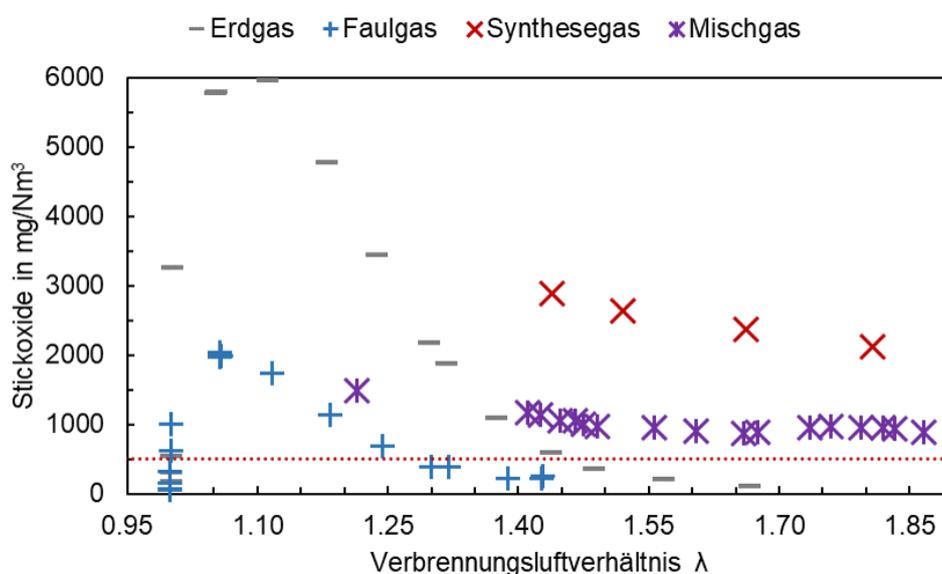


Abbildung 14: Stickoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit MGAprime.

Die Konzentration an NO_x im Abgas durchläuft bei Erdgas und Faulgas bei einem λ knapp über 1,00 ein Maximum, welches auf die hohe Verbrennungstemperatur zurückzuführen ist. Auch aufgrund der chemischen Zusammensetzung von Erdgas und Faulgas ist das Maximum auf thermisches NO_x zurückzuführen. In Erdgas ist wenig chemisch gebundener Stickstoff enthalten. Die Verbrennungstemperatur liegt bei Faulgas aufgrund der Verdünnung mit CO_2 niedriger als bei Erdgas, was auch eine niedrigere Emission an NO_x zur Folge hat. Da das Synthesegas nennenswerte Mengen an chemisch gebundenen Stickstoff enthält, wird hier NO_x aus Verbindungen des Brenngases gebildet. Der Anteil an thermischen NO_x wird bei dem recht hohen λ der Messpunkte als gering eingeschätzt. Beim Mischgas bleibt durch die Verdünnung weniger NO_x aus dem Brennstoff erhalten. Gerade bei einem λ über 1,50 zeigt sich mit zunehmendem λ kaum eine Reduktion der Emission, weshalb hier hauptsächlich NO_x aus dem Brennstoff vorliegen sollte.

Der Grenzwert wird im Betrieb mit Faulgas bei einem λ von 1.30 und darüber unterschritten. Mit Erdgas muss der Betrieb noch magerer erfolgen, wobei ein λ von mindestens 1.45 eingestellt werden muss. Mit Synthesegas und auch mit Mischgas kann aufgrund der aus dem Brennstoff stammenden Emission kein konformer Betrieb nach der aktuellen 44. BImSchV erfolgen.

Auch die Messung von Distickstoffmonoxid (N_2O , Lachgas) ist Teil der Abgasuntersuchung. N_2O ist für den Einsatz als Betäubungsmittel bekannt. Bei häufiger Inhalation kann es zu Atemnot und zur Störung des menschlichen Enzymsystems mit neurologischen Schädigungen kommen. Bei der Freisetzung von N_2O aus der Verbrennung, werden normalerweise keine für den Menschen kritischen Konzentrationen erreicht. [15] N_2O wird als drittwichtigstes, langlebiges Treibhausgas angesehen und trägt zur Schädigung der Ozonschicht bei [16]. Derzeit liegt der globale Beitrag von N_2O zum anthropogenen Treibhausgasereffekt bei ungefähr 6 % [15]. Abbildung 15 gibt die Konzentration an N_2O im Abgas bei 5 % Bezugssauerstoff wieder. Derzeit ist in der 44. BImSchV kein Grenzwert festgeschrieben. Die 30. BImSchV (Verordnung über Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen) begrenzt die Emission von N_2O beim Betrieb biologischer Abfallbehandlungsanlagen.

Da die Verbrennung von Biomasse einen deutlichen Anteil an den Gesamtemissionen von N_2O ausmacht, ist die Einführung eines Grenzwertes in der Zukunft denkbar.

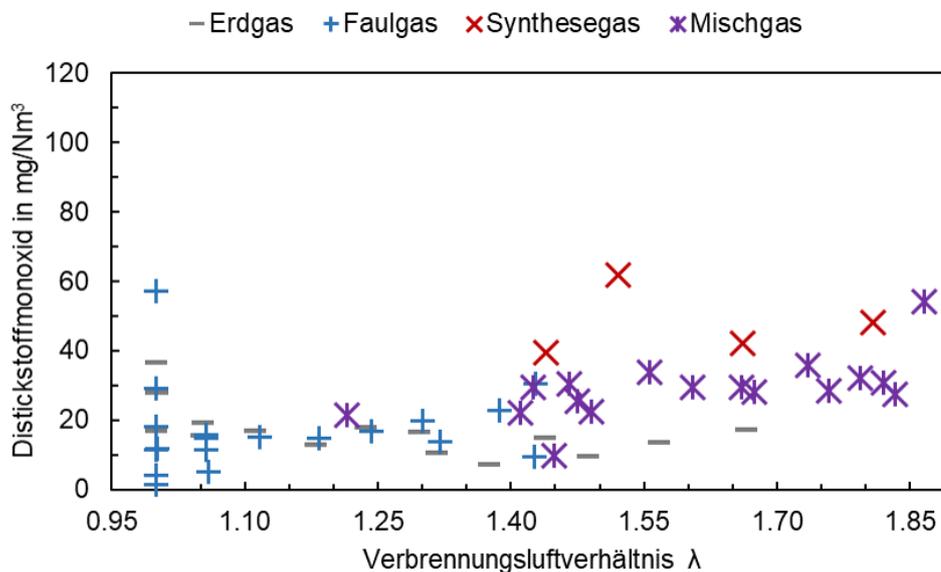


Abbildung 15: Distickstoffmonoxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit MGAprime.

Die Bildung von N_2O ist im Wesentlichen vom Stickstoffgehalt des Brennstoffs, von der Verbrennungstemperatur und dem λ abhängig. Das Umweltbundesamt zeigt das hohe Lachgasbildungspotenzial bei der Verbrennung von stickstoffreichem Klärschlamm. In Wirbelschichtanlagen ergeben die Messungen bei Ofentemperaturen über 850 °C ungefähr 200 mg/m^3 an N_2O . In der Klärschlammverbrennung mit Rostfeuerung werden bei Nachverbrennungstemperaturen von 850 bis 900 °C zwischen 360 mg/m^3 und 800 mg/m^3 N_2O gemessen. [17] Die Emissionen an N_2O bei der motorischen Verbrennung von Synthesegas aus der Vergasung von Klärschlamm liegen bei jedem Brenngas und in jedem Betriebspunkt deutlich darunter. Der Verwertungsprozess bietet daher das Potential zur Minderung dieser Emission.

6.3.8 Emission an Schwefeldioxid

Schwefeldioxid (SO_2) ist ein farbloses, nicht brennbares Gas mit einem charakteristischen, stark erstickenden Geruch. SO_2 wird in Wasser in schwefelige Säure umgewandelt. [15] Eine moderne Abgasnachbehandlung in Motoren kann durch zu viel Schwefel vergiftet werden, weshalb dieser schon vor der Verbrennung entfernt werden sollte. Daher wird SO_2 heutzutage hauptsächlich durch die Wahl des Brennstoffs und dessen Entschwefelung reduziert. [13]

Die Auftragung der Konzentration an SO_2 im Abgas in Abbildung 16 ist logarithmisch, um den weiten Bereich der Ergebnisse abzudecken. Die rote, gestrichelte Linie stellt den Grenzwert der 44. BImSchV von 100 mg/Nm^3 SO_2 dar.

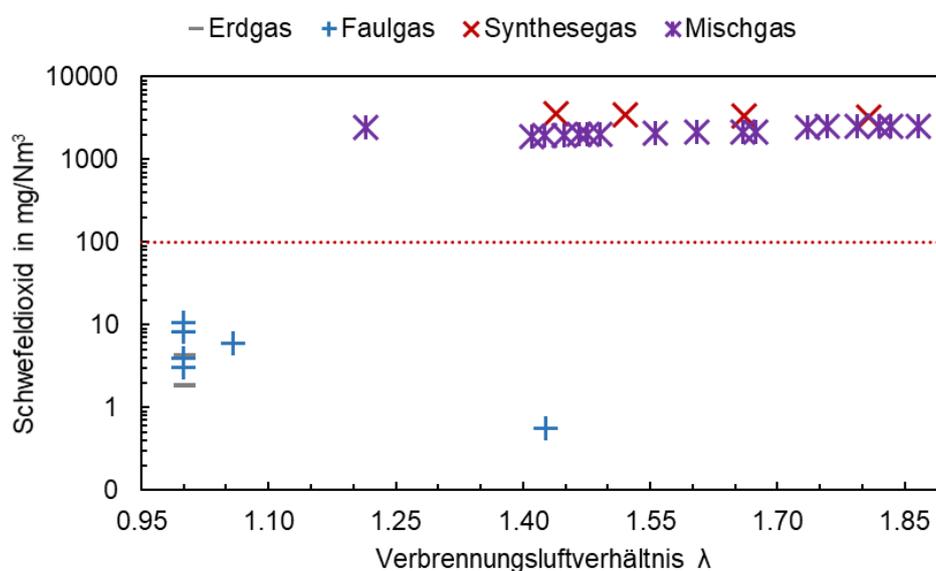


Abbildung 16: Schwefeldioxidkonzentration bei 5 % ermittelt mit MGAprime.

Das eingesetzte Erdgas und damit das daraus erstellte Faulgas enthalten nur wenig Schwefel. Der Gesamtschwefel ohne Odormittel liegt laut Bericht zur Erdgasbeschaffenheit für das Erdgasnetz der SWM Infrastruktur GmbH und Co. KG im Jahresmittel bei unter 2,0 mg/m³. Für alle Messpunkte mit Erdgas und Faulgas wird daher keine Überschreitung des Grenzwertes erwartet, was die Abgasmessung auch bestätigen konnte. Die Messtechnik detektiert vor allem bei einem hohen λ aufgrund der Verdünnung gar kein Schwefeldioxid. Lediglich bei niedrigem λ wird es in geringer Menge nachgewiesen.

Im Synthesegas und damit auch im Mischgas liegt Schwefel aus dem Brennstoff vor. Klärschlamm beinhaltet viel Schwefel, welcher anteilig in der Asche gebunden wird. Teilweise geht der Schwefel in gasförmigen Schwefelwasserstoff (H₂S) und Carbonylsulfid (COS) über. H₂S und COS verbrennen im Gasmotor zu SO₂. Vorausgesetzt einer vollständigen Verbrennung sollte der Schwefeldioxidwert für Synthesegas und Mischgas im Betriebsbereich jeweils konstant sein. Der Wert für Synthesegas liegt aufgrund der fehlenden Verdünnung mit einem schwefelarmen Brenngas über dem Wert für Mischgas.

Die Emission an SO₂ liegt mit Mischgas mindestens bei 1900 mg/Nm³ und mit Synthesegas bei bis zu 3600 mg/Nm³. Der Grenzwert der 44. BImSchV wird deutlich überschritten. Die Emission an elementarem Schwefel betragen demnach mit Mischgas mindestens 950 mg/Nm³ und mit Synthesegas bis zu 1800 mg/Nm³. Die Minimalanforderungen an Produktgase bei der Verwertung im Verbrennungsmotor liegen für Schwefel bei <1150 mg/Nm³ [15].

6.3.9 Teerverbindungen im Versuchsbetrieb

Bei der Vergasung von Biomasse entsteht eine Vielzahl an organische Verbindungen, die unter dem Begriff Teere zusammengefasst werden. Die Konzentration ist maßgeblich von der Vergasertechnologie und der Reaktionstemperatur abhängig. Die Flugstromvergasung erzeugt durch die hohe Reaktionstemperatur ein vergleichsweise teearmes Synthesegas. [4]

In PyroGasII soll zugunsten einer einfachen Prozessführung das Aufschmelzen der Asche des Brennstoffs vermieden werden. Damit wird die Flugstromvergasung in PyroGasII bei einer für die Technologie niedrigen Reaktionstemperatur von unter 1100 °C betrieben. Dabei entstehende Teere sollen zur Beseitigung im Gasmotor mitverbrannt werden. Für flüchtige Teere ist die Umsetzung automatisch gegeben. Weniger flüchtige Teere kondensieren innerhalb der Gasleitung zum BHKW und können Ablagerungen verursachen. Zur Charakterisierung der weniger flüchtigen Teere wird die Filtermatte des Gasfilters vor dem BHKW ausgewertet.

Vor dem BHKW befinden sich zwei Gasfilter, welche im Wechsel eingekoppelt werden können. Im Betrieb mit 20 kW_{el} wird einer der Gasfilter mit einer neuen Filtermatte bestückt und für 30 min in den Gasstrom eingekoppelt. Anschließend wird die abgelagerte Menge an Verunreinigungen gravimetrisch auf 101,1 mg bestimmt. Bezogen auf den berechneten Gasstrom entspricht das einer Verunreinigung von ungefähr 6,7 bis 10,1 mg/Nm³ im Synthesegas. Die Minimalanforderungen an das Produktgas für Verbrennungsmotoren liegen bei einem Teergehalt von <100 mg/Nm³ [15].

Die Teere werden mit Dichlormethan aus der Filtermatte gelöst und die entstandene Lösung im Gaschromatograph vermessen. Darin werden bezogen auf die detektierten Verbindungen 25,3 % Fluoranthen, 31,5 % Pyren und 37,8 % Phenantren gemessen. Drei weitere Verbindungen mit einem Anteil von insgesamt 5,4 % können nicht zugeordnet werden. Die zugeordneten Teere werden alle in der Liste für wichtige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) der amerikanischen Bundesumweltschutzbehörde EPA geführt.

6.3.10 Fazit zur Verbrennung im Gasmotor

Die Untersuchungen am Abgas sollen die Abschätzung ermöglichen, ob der untersuchte Verwertungsprozess die Verordnungen zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes erfüllen kann. Die folgende Bewertung soll hierzu eine Einordnung anhand der einzelnen Schadstoffe liefern. Grundsätzlich können die Abgaswerte über eine Gasreinigung vor dem Motor, über die Einstellung des Motors und über eine Abgasnachbehandlung beeinflusst werden.

Gasreinigung vor dem Motor:

Reales Faulgas und das Synthesegas enthalten jeweils schwefelhaltige Verbindungen, die bei einer Verbrennung ein Korrosionspotential entfalten. Schwefel schädigt außerdem Katalysatoren aus der Abgasnachbehandlung. Daher ist die Entfernung von Schwefel aus dem Brenngas noch vor dem Gasmotor obligatorisch. Die gemessenen Konzentrationen liegen weit über dem Grenzwert, können aber bei der Auslegung und Dimensionierung der Entschwefelung zu Hilfe genommen werden.

Die 44. BImSchV sieht einen Grenzwert für den Gesamtstaub von 10 mg/Nm³ vor. Das Brenngas aus der Vergasung wird bei den Versuchen durch einen keramischen Filter entstaubt. Vor dem Gasmotor-BHKW ist zusätzlich ein Gasfilter mit Filtermatte angebracht. Die Entstaubung sollte im Verwertungskonzept vor dem Gasmotor erfolgen. Damit wird der Motor und die Abgasnachbehandlung geschützt. Da das im Konzept Brenngas im Vergleich zu anderen Brennstoffen wie Erdgas, Benzin oder Diesel kaum höherwertige Kohlenwasserstoffe enthält, wird die Entstehung von Partikeln im Gasmotorbetrieb als gering angesehen. In PyroGasII wird keine Partikelmessung am Abgas durchgeführt.

Zusammenfassend sollte vor dem Gasmotor eine Abkühlung, eine Entschwefelung und eine Entstaubung des Gases durchgeführt werden. Der geringe verbleibende Teergehalt sollte bei der Auslegung mitberücksichtigt werden. Zusätzlich sollte die Konditionierung um eine Abscheidung von Spurenstoffen wie Quecksilber über einen Aktivkohlefilter ergänzt werden.

Einstellung des Motors:

Bei einem Gasmotor-BHKW mit Turbolader wird typischerweise ein magerer Betrieb, also ein $\lambda > 1$, eingestellt. Die magere homogene Niedertemperaturverbrennung erlaubt eine Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades [13].

Die in PyroGasII ermittelten Abgaswerte ergeben für den Betrieb mit Mischgas am untersuchten Gasmotor-BHKW ein λ von ungefähr 1,50 den besten Kompromiss. Bis zu diesem λ sinken die Stickoxidemissionen durch die Senkung der Verbrennungstemperatur. Bei einem höheren λ wird keine weitere Reduktion und damit der Brennstoff als Ursache angesehen. Auch die Emission an Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen steigt mit zunehmendem λ an.

Während die Emission an Kohlenwasserstoffen allein durch die Einstellung des Motors eingehalten wird, erfordern andere Emissionen weitere Maßnahmen zum konformen Betrieb nach der 44. BImSchV.

Abgasnachbehandlung:

Zur Reduktion von Emissionen kann bei Ottomotoren eine Abgasnachbehandlung erfolgen. Dabei durchströmt das heiße Abgas zur Konvertierung der Schadstoffe nach der Verbrennung einen Katalysator. Bei Ottomotoren sind je nach Schadstoff und Einsatzzweck verschiedene Konzepte verfügbar. [13]

Der Drei-Wege-Katalysators kann Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide umwandeln. Für den Betrieb erfordert er allerdings ein stöchiometrisches λ mit entsprechender Regelung. [13] Da stationäre Gasmotoren, wie auch das BHKW in PyroGasII, häufig im mageren Betrieb gefahren werden, kann der Drei-Wege-Katalysator nicht eingesetzt werden.

Bei Dieselmotoren kommt aufgrund des mageren Betriebs ein separater Oxidationskatalysator zum Einsatz. Dieser erlaubt die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen. [13] Bei Gas-Ottomotoren reduziert ein Oxidationskatalysator die Emission an Kohlenstoffmonoxid um über 90 %. Dabei wird jedoch kaum eine Reduktion an Kohlenwasserstoffen festgestellt. Die Ursache stellt eine zu geringe Abgastemperatur am Katalysator dar, welche aus dem mageren Betrieb resultiert. [14] Da der Betrieb mit Synthesegas und Mischgas jeweils eine geringe Emission an Kohlenwasserstoffen verursacht, muss der Oxidationskatalysator hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid reduzieren. Auch die Emission von Formaldehyd kann mit einem Oxidationskatalysator um mehr als 90 % reduziert werden [14]. Für Formaldehyd schreibt die 44. BImSchV einen Grenzwert von 10 mg/Nm³ fest. Auch für Benzol schreibt die 44. BImSchV einen Grenzwert von 10 mg/Nm³ fest. Formaldehyd und Benzol werden in PyroGasII nicht bestimmt, weshalb beide Werte nach Einbau eines Oxidationskatalysators überprüft werden sollten.

Um Stickoxide auch bei mager betriebenen Motoren umsetzen zu können, kann ein NO_x-Speicherkatalysator eingesetzt werden. Dieser nimmt im mageren Betrieb solange NO_x auf,

bis seine Speicherkapazität zu erschöpfen droht. Anschließend wird er über einen kurzzeitig fetten Betrieb regeneriert. Der NO_x -Speicherkatalysator ist anfällig gegenüber Schwefel und komplex in der Regelung. Zudem zeichnet er sich bei der Regenerierung durch einen erhöhten Kraftstoffverbrauch aus. [13] Daher wird der NO_x -Speicherkatalysator nicht für den untersuchten Anwendungsfall empfohlen.

Eine andere Möglichkeit zur NO_x -Minderung im mageren Betrieb stellt die selektiv katalytische Reduktion (SCR) dar. Die SCR bietet die Möglichkeit, niedrige Emissionen an NO_x mit einem geringen Kraftstoffverbrauch zu kombinieren. Bei der SCR reduziert ein Reduktionsmittel in Gegenwart von Sauerstoff selektiv die Stickoxide. Als Reduktionsmittel hat sich Ammoniak bewährt, welcher aufgrund seiner Toxizität häufig über Harnstoff als Trägersubstanz bereitgestellt wird. Die SCR wird bereits bei Dieselfahrzeugen in größerem Umfang eingesetzt. Bei einem Ammoniakschlupf von unter 20 ppm wird die Emission von NO_x um über 90 % im praktischen, stationären Betrieb erreicht. [13] Da sich der Grenzwert nach der 44. BImSchV ab dem 01. Januar 2029 für alle Anlagen auf 100 mg/m^3 reduziert, wird die Einstellung des Motors allein für keines der untersuchten Brenngase mehr ausreichend sein. Eine SCR wird damit zukünftig als grundsätzliche Ausstattung für Gasmotor-BHKWs angesehen. Als vorteilhafte Nebenreaktion der SCR werden zudem Dioxine und Furane beim Durchströmen des Katalysators oxidiert [18].

Insgesamt wird anhand der Ergebnisse aus PyroGasII davon ausgegangen, dass die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte der 44. BImSchV mit gängiger am Markt verfügbarer Technik möglich ist. Die größte Hürde stellt die Entfernung von Schwefel aus dem Synthesegas dar, was im Rahmen des Vorhabens nicht im notwendigen Maßstab demonstriert werden konnte.

6.4 Phosphorrückgewinnung

6.4.1 Ziele bei der Phosphorrückgewinnung

Mittelfristig schreibt die AbfKlärV die Phosphorrückgewinnung aus phosphorhaltigen Restströmen der Abwasser- und Klärschlammbehandlung vor. Da nach der in Kapitel 6.2 betrachteten Vergasung eine Klärschlammmasche zurückbleibt, soll der Prozess auf das Potential zur Phosphorrückgewinnung untersucht werden.

Im Rahmen des Vorgängervorhabens wurde die Vergasungsasche als Senke für den Phosphor des Einsatzstoffes identifiziert [1]. Den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 zufolge finden sich nahezu der gesamte Phosphor aus dem Klärschlamm in der Vergasungsasche. Die Rückführung des Abwassers in die Kläranlage erhöht diesen Wert. Die phosphorhaltige Vergasungsasche sollte idealerweise einen ausreichend geringen Gehalt an Spurenstoffen und eine gute Pflanzenverfügbarkeit aufweisen. Sind beide Kriterien erfüllt, kann die Vergasungsasche als Mehrnährstoffdüngemittel eingesetzt werden.

Die Reduktion von bedenklichen Spurenstoffen allein erleichtert den Einsatz der Asche als Rohstoff für die Herstellung von Phosphatdünger. Aus diesem Grund sollen die Prozessbedingungen der Vergasung die Reduktion von Spurenstoffen unterstützen. Zusätzlich wird der Einfluss von Additiven untersucht.

Als Vergleichswert dient Asche aus dem Muffelofen bei einer Verbrennungstemperatur von 850 °C. In der 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen) wird eine minimale Temperatur von 850 °C mit einer Verweilzeit von 2 s für das Rauchgas nach der letzten Luftstufung vorgeschrieben. Der AbfklärV zufolge darf Klärschlamm zukünftig nicht mehr mit anderen Abfällen gemeinsam verbrannt werden. Eine Klärschlammmitverbrennung muss demnach mit Kohle oder Gas befeuert werden, um die Verdünnung des Phosphors in der Asche einzuschränken. Damit etabliert sich zunehmend die Monoverbrennung von Klärschlamm in Deutschland. Hierfür hat sich die stationäre Wirbelschicht als Technologieform bewährt. Wobei die maximale Verbrennungstemperatur in der Wirbelschicht zur Vermeidung von Versinterung und Agglomeration mit 950 °C begrenzt ist. [5]

Ausgehend von Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerten in der DüMV (Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln) und der AbfklärV nach Tabelle 18 werden Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, As, Tl und Zn als kritische, elementare Spurenstoffe in die Betrachtung mitaufgenommen. Die Spurenstoffe sollen bei der thermischen Vergasung in die Gasphase übergehen. Damit wird ihr Gehalt in der Hauptasche verringert, welcher im Idealfall anschließend die Grenzwerte einhält. Die Spurenstoffe kondensieren bei der Abkühlung des Synthesegases aus. In einer geeigneten Gasreinigung können sie so separat ausgeschleust werden.

Tabelle 18: Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerten aus DüMV und AbfklärV.

	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	As	Tl	Zn
	mg/kg								
Kennzeichnung	100	1,0	300	500	40	0,5	20	0,5	1000
Grenzwert	150	1,5	-	900	80	1,0	40	1,0	4000

6.4.2 Untersuchung zur Reduktion von Spurenstoffen

Grundlegende Vergasungsuntersuchungen werden an dem Fallrohrreaktor BabiTER (Baby High-Temperature Entrained Flow Reactor) durchgeführt. Der Reaktor ist elektrisch beheizt und ermöglicht die Vergasung von Festbrennstoff im Flugstrom unter kontrollierten Bedingungen. Ziel der Versuche ist es den Einfluss von Reaktionsbedingungen und Additiven auf die Vergasungasche abzuschätzen. So sollen geeignete Reaktionsbedingungen oder Additive für die Reduktion von Spurenstoffen gefunden werden.

Der für das Projekt PyroGasII angepasste Versuchsaufbau am BabiTER wird vereinfacht in Abbildung 17 aufgezeigt. Der Reaktor besteht aus einem durchgehenden Keramikrohr aus Al_2O_3 (99,7 %), das von außen über drei Heizzonen mit jeweils vier U-förmigen MoSi_2 -Heizelementen auf eine konstante Temperatur von bis zu 1.600 °C beheizt wird. Das Reaktionsrohr hat insgesamt eine Länge von 1,48 m und einen Innendurchmesser von 40 mm. Über eine elektrische Vorheizung wird das Gasgemisch zunächst auf dieselbe Temperatur wie das Reaktionsrohr gebracht. Zur Temperaturregelung kommen Thermoelemente vom Typ B zum Einsatz, die jeweils die äußere Wandtemperatur des Keramikrohres in der Mitte der Heizzone erfassen. Die Brennstoffzufuhr erfolgt über eine gravimetrische Dosierung nach dem Schwingrinnenprinzip mit einer Dosierrate von bis zu 300 g/h. Zur Verhinderung

vorzeitiger Pyrolysevorgänge ist das Dosierrohr über einen Doppelmantel auf eine Temperatur von ca. 300 °C luftgekühlt. Stickstoff und Sauerstoff werden über unabhängige MFC-Einheiten entsprechend der gewünschten Gasatmosphäre und Gasverweilzeit zugegeben. Zur Entnahme von Koksproben wird eine wassergekühlte, konzentrisch zum Reaktionsrohr geführte, axial verschiebbare Lanze mit einer Gesamtlänge von 1,88 m verwendet. Eine annähernd isokinetische Absaugung ermöglicht die Entnahme repräsentativer Koksproben. Durch die starke Abkühlung der Partikel beim Eintritt in die Lanze kann von einem Stopp weiterer Reaktionen ausgegangen werden. Die Gasanalyse erfolgt für diesen Versuchsaufbau über die Lanze. Der Reaktionsraum im Keramikrohr verkürzt sich durch den Einschub der Lanze auf 1000 mm, da Koks- und Gasproben über die Lanze genommen werden. Die Hauptgaskomponenten werden mit einem Gasanalysator vom Typ S700 der Firma Sick gemessen. Dieser bestimmt die Gase CO_2 , CH_4 und CO mittels nichtdispersiver Infrarot-Absorption. Für H_2 kommt ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor und für O_2 ein paramagnetischer Sensor zum Einsatz.

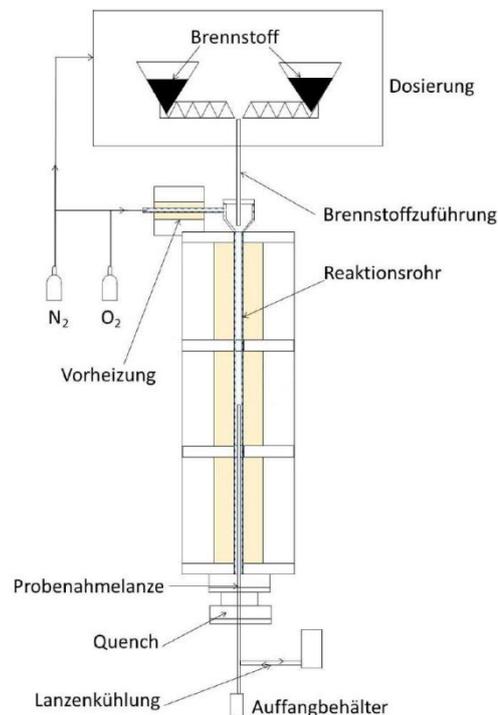


Abbildung 17: Versuchsaufbau des elektrisch beheizten Flugstromreaktors BabiTER [4]

Der BabiTER ermöglicht die Erzeugung von Vergasungsasche aus Klärschlamm in geringer Menge unter Variation der Temperatur, der Reaktionsatmosphäre und Zugabe von Additiven. Das lehrstuhleigene Labor führt anschließend eine Feuchteanalyse nach DIN EN ISO 18134 und eine Ascheanalyse nach DIN EN ISO 18122 durch. Beides dient der Bestimmung des Brennstoffumsatzes und der Umrechnung des Elementgehaltes auf den Einsatzstoff. Anschließend erfolgt in einem externen Labor der Eurofins Umwelt Ost GmbH eine Schadstoffanalyse nach DIN EN ISO 17294 für Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) und nach DIN 22022-4 für Quecksilber (Hg).

Neben der Massenkonzentration an einem elementaren Spurenstoff im Brennstoff $c_{\text{Brennstoff}}$ oder der Asche c_{Asche} wird zusätzlich ein relativer Wert C_{Asche} angegeben. Der relative Wert nach Gleichung 3 erlaubt eine Abschätzung, ob und wie gut das Element in der Hauptasche vermindert wurde. Da der Umsatz in der Vergasung nicht vollständig ist,

wird für die Umrechnung der Gehalt an Asche im Brennstoff x_{Asche} und in der Vergasungsasche x_{Asche} benötigt. Bei der Zugabe eines Additivs wird um dessen hinzukommende Konzentration korrigiert. In Tabelle 36 im Anhang wird die Additivzugabe $x_{Additiv}$ für jede Verbindung aufgeführt. Die Zugabe liegt bei 4 % der Brennstoffmasse, was ungefähr 10 % bezogen auf die Asche des Brennstoffs beträgt.

$$C_{Asche} = \frac{c_{Asche} \cdot x_{Brennstoff}}{c_{Brennstoff} \cdot x_{Asche}} \cdot \frac{1000}{(1000 + x_{Additiv})} \quad (3)$$

6.4.3 Einfluss der Reaktionsatmosphäre

Als Brennstoff kommt unbehandelter, getrockneter und gemahlener Klärschlamm (KS) zum Einsatz. Den Vergleichswert stellt eine Aschprobe aus dem Muffelofen (MO) bei 850 °C dar, welche also bei gleicher Temperatur, aber einem Luftüberschuss verbrannt wird. Die Verweilzeit und die Art des Kontakts mit dem Reaktionsmedium unterschieden sich im Vergleich zur Flugstromvergasung maßgeblich. Das Verbrennungsluftverhältnis λ liegt über 1,0.

Für die Vergasungsversuche wird eine Reaktionstemperatur von 850 °C und eine Verweilzeit von 2 s im Reaktionsrohr des BabiTER (BT) eingestellt. Die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsatmosphäre wird mit einem Verbrennungsluftverhältnis von $\lambda = 0,0$ bis $\lambda = 1,0$ in 0,2 Schritten durchgeführt. Um das λ überwachen zu können, wird bei der Entnahme der Ascheprobe eine Gasmessung durchgeführt. Dieser Gasstrom kühlt zusammen mit der Ascheprobe ab und überströmt diese, weshalb die Rückkondensation von freigesetzten Elementen nicht auszuschließen ist. In Tabelle 19 sind neben den absoluten Konzentrationen an Spurenstoff in mg/kg auch die relativen Konzentrationen in % angegeben. Diese werden mithilfe des gegebenen Aschegehaltes nach Gleichung 3 berechnet.

Tabelle 19: Einfluss der Reaktionsatmosphäre auf den Gehalt an Spurenstoffen.

	λ	A	Pb		Cd		Cr		Cu		Ni		Hg	
	-	%	mg/kg	%										
KS	-	41,0	37	100,0	0,9	100,0	84	100,0	354	100,0	51	100,0	0,33	100,0
MO	>1,0	100,0	99	110,1	2,4	106,3	130	63,2	920	106,6	143	114,4	0,07*	8,7
BT	0,0	85,3	65	84,7	0,4	20,8	114	64,9	789	107,2	100	93,8	0,11	16,0
BT	0,2	86,9	57	72,9	0,3	15,3	103	57,6	763	101,7	92	84,7	0,09	12,9
BT	0,4	87,0	53	67,8	0,3	15,3	101	56,4	799	106,4	92	84,7	0,09	12,8
BT	0,6	88,1	54	68,1	0,3	15,1	104	57,3	818	107,6	99	89,9	0,10	14,1
BT	0,8	91,4	55	66,9	0,3	14,5	114	60,6	854	108,2	103	90,1	0,07*	9,5
BT	1,0	92,6	49	58,8	0,3	14,4	104	54,6	871	109,0	99	85,6	0,09	12,1

*Unterhalb der hier angegebenen Messgrenze, sodass auch der relative Wert unterhalb der Angabe liegt.

Orange: Oberhalb der Kennzeichnungsschwelle; Rot: Oberhalb des Grenzwertes.

Die Bewertung der Ergebnisse zur Variation des Verbrennungsluftverhältnisses erfolgt aufgeschlüsselt nach den einzelnen Spurenstoffen.

Blei (Pb): Im Muffelofen wird Pb bei 850 °C noch nicht verdampft. In der Vergasung verursacht diese Temperatur bereits eine Freisetzung. Insgesamt führt ein steigendes λ zu einer steigenden relativen Reduktion von Pb.

Cadmium (Cd): Cd wird im Muffelofen bei 850 °C noch nicht reduziert und liegt daher nach der Verbrennung über dem Grenzwert. In der Vergasung ist eine deutliche Reduktion zu sehen. Insgesamt ist der Einfluss über die Variation des λ gering.

Chrom (Cr): Bei Cr wird eine moderate Reduktion in der Asche beobachtet. Der Einfluss auf Cr betrifft alle Ascheproben, wobei aber kein Zusammenhang mit dem λ ersichtlich wird.

Kupfer (Cu): Bei Cu wird keine nennenswerte Freisetzung erkennbar. Den Messungen zu Folge verbleibt Cu bei 850 °C komplett in den unterschiedlichen Ascheproben.

Nickel (Ni): Die Vergasung scheint eine geringe Freisetzung von Ni zu verursachen. Der Effekt ist wenig ausgeprägt. Zudem wird kein Zusammenhang mit dem λ ersichtlich.

Quecksilber (Hg): Die Ascheprobe aus dem Muffelofen bei 850 °C zeigt bei Hg eine Reduktion auf unterhalb der Messschwelle. Auch in der Vergasung geht Hg für alle Ascheproben maßgeblich in die Gasphase über. Aufgrund der simultan ausgeführten Gasmessung kann hier eine Kondensation von freigesetztem Hg auf der Probe nicht ausgeschlossen werden.

Insgesamt wird für das Verbrennungsluftverhältnis kein deutlicher Zusammenhang mit der Freisetzung von Spurenstoffen bei 850 °C nachgewiesen. In der Literatur wird häufig berichtet, dass reduzierende Bedingungen die Freisetzung begünstigen [19]. Dieser Zusammenhang konnte nicht bestätigt werden. Die Temperatur wird für die Herstellung der Vergasungsasche durch ein von außen beheiztes Rohr vorgegeben. Die Verbrennungsreaktion des Brennstoffs führt zu einer zusätzlichen Temperaturerhöhung am Brennstoff. Diese Abweichung kann mit dem verwendeten Aufbau nicht berücksichtigt oder bestimmt werden. Wie nachfolgend gezeigt, ist der Effekt der Temperatur im Vergleich hoch, sodass eine Überlagerung denkbar ist.

6.4.4 Einfluss der Reaktionstemperatur

Bei der Variation der Reaktionstemperatur T kommt unbehandelter, getrockneter und gemahlener Klärschlamm (KS) zum Einsatz. Zur Einordnung wird neben der Ascheprobe bei 850 °C eine Ascheprobe bei 550 °C aus dem Muffelofen (MO) aufgeführt. Diese Temperatur wird nach DIN EN ISO 18122 zur Bestimmung des Aschegehaltes biogener Festbrennstoffe genutzt. Die Verweilzeit und die Art des Kontakts mit dem Reaktionsmedium unterschieden sich im Vergleich zur Flugstromvergasung maßgeblich. Das Verbrennungsluftverhältnis λ liegt über 1,0.

Für die Vergasungsversuche wird ein $\lambda = 0,4$ und eine Verweilzeit von 2 s im Reaktionsrohr des BabiTER (BT) eingestellt. Die Temperatur wird beginnend bei 800 °C in 100 °C Schritten bis auf 1200 °C erhöht. Die Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens nach DIN EN ISO 21404 ergibt eine gemittelte Fließtemperatur von 1264 °C. Daher konnte keine weitere Erhöhung der Temperatur erfolgen. Um die Vergasung überwachen zu können, wird bei der Entnahme der Ascheprobe eine Gasmessung durchgeführt. Dieser Gasstrom kühlt zusammen mit der Ascheprobe ab und überströmt diese, weshalb die Rückkondensation

von freigesetzten Elementen nicht auszuschließen ist. In Tabelle 20 sind neben den absoluten Konzentrationen an Spurenstoff in mg/kg auch die relativen Konzentrationen in % angegeben. Diese werden mithilfe des gegebenen Aschegehaltes nach Gleichung 3 berechnet.

Tabelle 20: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Gehalt an Spurenstoffen.

	<i>T</i>	<i>A</i>	Pb		Cd		Cr		Cu		Ni		Hg	
	-	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
KS	-	41,0	37	100,0	0,9	100,0	84	100,0	354	100,0	51	100,0	0,33	100,0
MO	550	100,0	98	109,0	2,4	106,3	139	67,5	910	105,4	130	104,0	0,07*	8,7
MO	850	100,0	99	110,1	2,4	106,3	130	63,2	920	106,6	143	114,4	0,07*	8,7
BT	800	84,1	58	76,1	0,4	21,1	125	72,4	732	100,9	95	90,5	0,10	14,8
BT	900	89,3	44	55,3	0,2*	9,9	132	71,8	796	103,3	95	85,3	0,12	16,7
BT	1000	92,3	20	23,5	0,2*	9,6	178	93,7	833	104,5	110	95,4	0,12	16,1
BT	1100	94,4	11	13,1	0,2*	9,4	173	88,9	939	115,2	102	86,3	0,07*	9,2
BT	1200	96,2	9	10,6	0,2*	9,4	108	55,6	900	110,5	120	101,7	0,07*	9,2

*Unterhalb der hier angegebenen Messgrenze, sodass auch der relative Wert unterhalb der Angabe liegt.

Orange: Oberhalb der Kennzeichnungsschwelle; Rot: Oberhalb des Grenzwertes.

Die Bewertung der Ergebnisse zur Variation der Reaktionstemperatur erfolgt aufgeschlüsselt nach den einzelnen Spurenstoffen.

Blei (Pb): Im Muffelofen wird Pb bei 550 °C und 850 °C nicht verdampft. In der Vergasung ist bereits ab 800 °C eine Freisetzung in die Gasphase feststellbar. Insgesamt führt eine steigende *T* zu einer steigenden relativen Reduktion von Pb. Der Zusammenhang ist deutlich ausgeprägt, sodass bei 1200 °C lediglich 10,6 % des ursprünglichen Pb in der Asche verbleiben.

Cadmium (Cd): Cd wird im Muffelofen bei 550°C und 850 °C nicht reduziert und liegt daher nach der Verbrennung über dem Grenzwert. Bei einer *T* von 800 °C wird mit der Vergasung schon eine deutliche Reduktion erreicht. Ab einer *T* von 900 °C liegt der Gehalt an Cd bereits unter der Messschwelle.

Chrom (Cr): Bei Cr wird eine moderate Reduktion in der Asche beobachtet. Der Einfluss auf Cr betrifft alle Ascheproben, wobei aber kein klarer Zusammenhang mit der *T* ersichtlich wird.

Kupfer (Cu): Bei Cu wird keine nennenswerte Freisetzung erkennbar. Den Messungen zu Folge verbleibt Cu selbst bei 1200 °C komplett in den unterschiedlichen Ascheproben.

Nickel (Ni): Die Vergasung scheint im Gegensatz zur Verbrennung im Muffelofen eine geringe Freisetzung von Ni zu verursachen. Der Effekt ist wenig ausgeprägt. Zudem wird kein Zusammenhang mit der *T* ersichtlich.

Quecksilber (Hg): Die Ascheprobe aus dem Muffelofen zeigen bei Hg eine Reduktion auf unterhalb der Messschwelle. Auch in der Vergasung wird Hg ab 1100 °C nicht mehr quantifizierbar. Aufgrund der simultan ausgeführten Gasmessung kann bei der Vergasung eine Kondensation von freigesetztem Hg auf der Probe nicht ausgeschlossen werden.

6.4.5 Einfluss von Additiven

Als Brennstoff kommt getrockneter und gemahlener Klärschlamm (KS) zum Einsatz. Um das Probenaufkommen zu reduzieren, werden keine Versuche mit Additiv im Muffelofen durchgeführt. Den Vergleichswert stellt eine Ascheprobe aus der Vergasung im BabiTER (BT) dar.

Für die Untersuchung mit Additiven wird eine Reaktionstemperatur von 850 °C und eine Verweilzeit von 2,5 s im Reaktionsrohr des BabiTER (BT) eingestellt. Das Verbrennungsluftverhältnis liegt bei $\lambda = 0,4$. Während der Entnahme der Ascheprobe wird diesmal keine Gasmessung durchgeführt, weshalb die Rückkondensation von freigesetzten Elementen reduziert ist. Die Ascheprobe fällt allein durch die Schwerkraft aus dem Reaktionsrohr über die Lanze in den Probenbehälter.

Untersucht wird die Zugabe von 18 unterschiedlichen Additiven. Das Additiv wird jeweils in destilliertem Wasser gelöst und mit dem Klärschlamm vermengt. Die Mischung wird getrocknet und gemahlen. Die Probe ohne Additiv wird nach der gleichen Prozedur mit der gleichen Menge an destilliertem Wasser erstellt.

Bei den vier letzten Proben in Tabelle 21 wird das gemahlene Additiv lediglich im trockenen Zustand zugegeben. Hierbei ist keine ideale Vermischung gewährleistet, die Probenvorbereitung aber vereinfacht.

In Tabelle 21 sind neben den absoluten Konzentrationen an Spurenstoff in mg/kg auch die relativen Konzentrationen in % angegeben. Diese werden mithilfe des gegebenen Aschegehaltes nach Gleichung 3 berechnet. Der Aschegehalt wird zudem bezüglich der Menge an zugegebenen Additiv korrigiert. Dabei wird auch berücksichtigt, in welcher Hydratform das zugegebene Additiv vorliegt.

Tabelle 21: Einfluss von Additiven auf den Gehalt an Spurenstoffen.

	Additiv	A		Pb		Cd		Cr		Cu		Ni		Hg	
		-	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
KS	-	41,0		37	100,0	0,9	100,0	84	100,0	354	100,0	51	100,0	0,33	100,0
BT	-	89,5		44	54,7	0,3	14,8	126	68,4	798	103,3	112	100,1	0,07*	9,7
BT	MgO	88,4		42	50,8	0,2*	9,6	109	57,6	719	90,7	110	95,8	0,07*	9,5
BT	Na ₂ CO ₃	83,3		37	47,5	0,3	15,4	111	62,3	762	102,0	101	93,4	0,07*	10,0
BT	NH ₄ Cl	85,4		37	46,4	0,2*	10,0	115	63,0	733	95,7	96	86,6	0,07*	9,8
BT	MgSO ₄	89,6		38	45,4	0,2*	9,5	105	54,8	750	93,4	95	81,7	0,07*	9,3
BT	CaCO ₃	91,3		36	42,2	0,2	9,3	97	49,7	743	90,7	104	87,7	0,07*	9,2
BT	FeCl ₃	86,5		33	40,8	0,2*	9,9	113	61,1	745	96,0	106	94,3	0,07*	9,7
BT	NaHCO ₃	90,2		34	40,3	0,2*	9,5	105	54,4	789	97,5	111	94,8	0,07*	9,3
BT	KF	89,8		32	38,1	0,2	9,5	124	64,6	764	94,9	109	93,5	0,07*	9,3
BT	AlCl ₃	85,3		30	37,6	0,2	10,0	99	54,3	704	92,0	96	86,7	0,07*	9,8
BT	CaCl ₂	87,5		31	37,4	0,3	14,4	119	62,8	791	99,6	104	90,4	0,07*	9,4
BT	Na ₂ SO ₄	89,3		31	37,1	0,2*	9,5	90	47,1	738	92,1	102	87,9	0,07*	9,4
BT	HCl	86,1		28	34,8	0,2	9,9	96	52,1	762	98,6	91	81,4	0,07*	9,7
BT	MgCl ₂	86,4		29	34,4	0,2*	9,5	112	58,1	781	96,6	96	82,1	0,07*	9,3
BT	FeCl ₂	88,2		26	30,9	0,3	14,2	95	49,3	723	89,5	92	78,7	0,07*	9,3

BT	KCl	88,2	22	26,7	0,2	9,7	107	56,7	707	89,3	95	82,9	0,07*	9,5
BT	NaCl	86,7	21	25,9	0,2*	9,8	122	65,8	731	94,0	98	87,0	0,07*	9,6
BT	KBr	84,8	19	24,0	0,3	15,1	110	60,7	646	85,0	109	99,0	0,07*	9,9
BT	KI	86,4	12	14,9	0,3	14,8	112	60,6	567	73,2	110	98,1	0,07*	9,7
BT	MgCl ₂	63,0	38	61,9	0,5	32,4	118	83,9	574	97,4	86	100,7	0,07*	12,7
BT	CaCl ₂	77,5	39	53,2	0,3	16,3	86	51,3	687	97,6	99	97,2	0,07*	10,7
BT	NaCl	91,7	32	37,3	0,3	13,9	156	79,6	752	91,4	151	126,8	0,07*	9,1
BT	KCl	92,8	31	35,7	0,3	13,8	129	65,0	735	88,3	102	84,6	0,07*	9,0

*Unterhalb der hier angegebenen Messgrenze, sodass auch der relative Wert unterhalb der Angabe liegt.

Orange: Oberhalb der Kennzeichnungsschwelle; Rot: Oberhalb des Grenzwertes.

Die Bewertung der Ergebnisse zur Zugabe von Additiven erfolgt aufgeschlüsselt nach den einzelnen Spurenstoffen.

Blei (Pb): In der Vergasung findet bereits ohne Additiv eine Reduktion von Pb statt. Die untersuchten Additive verstärken diesen Effekt teilweise und sind nach ihrer Wirkung auf Pb sortiert.

Cadmium (Cd): Die Reduktion von Cd ist in der Vergasung bereits ohne Additiv deutlich. Die Konzentration von Cd in der Asche befindet sich grundsätzlich in der Nähe der Messgrenze und ist daher nicht aussagekräftig zu bewerten. Die Wahl des Additivs scheint die Reduktion von Cd zu begünstigen.

Chrom (Cr): Bei Cr wird eine moderate Reduktion in der Asche beobachtet. Der Einfluss auf Cr betrifft alle Ascheproben, wobei aber kein Additiv eine maßgebliche Verbesserung verursacht.

Kupfer (Cu): Bei Cu wird insgesamt keine nennenswerte Freisetzung erkennbar. Bei Additiven mit einem deutlichen Einfluss auf Pb wird für Cu eine moderate Freisetzung erreicht.

Nickel (Ni): Die Vergasung mit Additiven verursacht teilweise eine geringe Freisetzung von Ni. Der Effekt ist wenig ausgeprägt und kann mit keinem Additiv maßgeblich verbessert werden.

Quecksilber (Hg): Ohne die simultan laufende Gasmessung wird eine Kondensation von Hg auf der kalten Probe reduziert. Bei allen so genommenen Proben aus der Vergasung bei 850 °C liegt die Konzentration von Hg unterhalb der Messgrenze.

Den erkennbaren Einfluss haben vor allem halogenhaltige Additive. In der Literatur werden Untersuchungen daher vornehmlich mit Chloriden durchgeführt [8, 20–23]. Bei der theoretischen Voruntersuchung mit FactSage 8.1 erlauben Halogene mit steigender Ordnungszahl eine ansteigende Reduktion. Demzufolge ist von Brom (Br) und Iod (I) der deutlichste Effekt zu erwarten. Dieser Zusammenhang wird von den experimentellen Daten bestätigt.

Insgesamt zeigt sich, dass die trockene Vermischung von Additiv einen geringeren oder nachteiligen Effekt hervorruft. Die Additive MgCl₂ und CaCl₂ sind hygroskopisch und verursachen bei der trockenen Vermischung eine Veränderung im. Das Pulver bilden Klumpen, sodass in der Vergasung ein schlechterer Umsatz erreicht wird. Mit MgCl₂ und CaCl₂ lässt sich bei der trockenen Einbringung keine verbesserte Reduktion belegen. Bei NaCl und KCl ist kein hygroskopisches Verhalten und kein schlechterer Umsatz erkennbar. Dennoch wird

eine geringere Reduktion verglichen mit der nassen Zugabe beobachtet. Die Ergebnisse legen nahe, Additive möglichst feucht einzubringen. Da Klärschlamm zunächst nass anfällt, ist die Umsetzung im Verwertungsprozess unproblematisch.

6.4.6 Einfluss von Co-Substraten

Die AbfKlärV sieht für Klärschlamm eine Monoverwertung vor. Damit soll sichergestellt werden, dass der enthaltene Phosphor nicht verdünnt wird. Wird allerdings ein Brennstoff mit vergleichbarem Phosphorgehalt zugemischt, findet keine Verdünnung statt. Aus diesem Grund soll der getrocknete und gemahlene Klärschlamm (KS) zusammen mit Hühner trockenkot (HK) und Fleischknochenmehl (FM) verwertet werden. Den Vergleichswert stellt eine Ascheprobe aus der Vergasung im BabiTER (BT) dar.

Für die Untersuchung von Co-Substraten wird der Klärschlamm mit gemahlenem Co-Substrat zu gleichen Gewichtsanteilen vermengt. Die Reaktionstemperatur wird auf 850 °C und die Verweilzeit auf 2,5 s im Reaktionsrohr des BabiTER (BT) eingestellt. Das Verbrennungsluftverhältnis liegt bei $\lambda = 0,4$. Während der Entnahme der Ascheprobe wird keine Gasmessung durchgeführt, weshalb die Rückkondensation von freigesetzten Elementen reduziert ist. Die Ascheprobe fällt allein durch die Schwerkraft aus dem Reaktionsrohr über die Lanze in den Probenbehälter.

In Tabelle 22 sind neben den absoluten Konzentrationen an Spurenstoff in mg/kg auch die relativen Konzentrationen in % angegeben. Diese werden mithilfe des gegebenen Aschegehaltes nach Gleichung 3 berechnet. Die rohen Brennstoffe werden in Bezug auf Klärschlamm betrachtet. Bei den Ascheproben wird über einen Mittelwert berücksichtigt, dass der Brennstoff zu gleichen Teilen aus zwei Substraten besteht.

Tabelle 22: Einfluss anderer phosphorhaltiger Reststoffe auf den Gehalt an Spurenstoffen.

Substrat	A		Pb		Cd		Cr		Cu		Ni		Hg	
	-	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
	KS	41,0	37	100,0	0,9	100,0	84	100,0	354	100,0	51	100,0	0,33	100,0
	HK	14,7	2,0*	15,2	0,2*	60,4	21,0	69,5	58,0	45,8	20,0	109,1	0,07	59,2
	FM	34,3	2,0*	16,5	0,2*	25,8	1,0*	1,4	8,0	2,7	2,4	5,6	0,07	25,3
BT	KS	89,5	44	54,7	0,3	14,8	126	68,4	798	103,3	112	100,1	0,07*	9,7
BT	KS + HK	84,3	29	49,3	0,2*	11,7	133	83,3	672	107,8	123	114,0	0,07*	11,6
BT	KS + FM	91,4	15	31,8	0,2	14,6	83	80,1	363	82,6	65	99,8	0,07*	14,4

*Unterhalb der hier angegebenen Messgrenze, sodass auch der relative Wert unterhalb der Angabe liegt.

Orange: Oberhalb der Kennzeichnungsschwelle; Rot: Oberhalb des Grenzwertes.

Hühner trockenkot (HK): HK beinhaltet weniger Pb, Cd, Cu, Hg als der verwendete Klärschlamm. Damit erlaubt die Co-Verwertung die Einstellung dieser Spurenstoffe in der Asche, sodass diese Grenzwerte eingehalten werden können.

Fleischknochenmehl (FM): FM beinhaltet weniger Pb, Cd, Cr, Cu, Ni und Hg als der verwendete Klärschlamm. Damit erlaubt die Co-Verwertung die Einstellung aller untersuchter Spurenstoffe in der Asche. Die Zumischung von FM erlaubt es bei Cu unter die Kennzeichnungsschwelle zu kommen und bei Ni unter den Grenzwert. Zusätzlich wird bei der

Co-Verwertung mit FM bei Pb und Cu ein Effekt auf die Freisetzung vermutet. Ob dieser Effekt tatsächlich vorliegt und auf die Inhaltsstoffe von FM zurückzuführen ist, muss durch weitere Versuche abgesichert werden.

6.4.7 Fazit zur Phosphorrückgewinnung

Die Reduktion von bedenklichen Spurenstoffen in der Asche mittels Vergasung wird mit gemahlenem Klärschlamm bei ungefähr 0,3 kg/h im Technikumsmaßstab untersucht. Es werden insgesamt 18 unterschiedlichen Additiven hinzugegeben, um ihr Potential zur Verbesserung der Freisetzung festzustellen. Als Vergleichswert dient Asche aus dem Muffelofen bei zwei Verbrennungstemperaturen.

Insgesamt kann bei der Verbrennung im Muffelofen Hg reduziert werden. Auf die Reduktion von Cr wird ein moderater Einfluss ersichtlich. Die Konzentrationen von Pb, Cd, Cu und Ni lassen keine Reduktion im Muffelofen feststellen.

Insgesamt kann in der Flugstromvergasung bei einem $\lambda = 0,4$ und einer Reaktionstemperatur von 850 °C trotz der kürzeren Verweilzeit Hg und Cd in der Asche reduziert werden. Auf die Reduktion von Pb, Cr kann ein moderater Einfluss genommen werden. Lediglich die Konzentration von Cu und Ni lassen keine Einflussnahme feststellen.

Insgesamt hat die Temperatur den deutlichsten Einfluss auf den Gehalt an Spurenstoffen in der Vergasungsasche. Additive zeigen zwar einen merklichen Einfluss, sind aber aufgrund anderer Hemmnisse nicht ohne weitere Prüfung einsetzbar. Wie auch in der Literatur häufig diskutiert, eignen sich chlorhaltige Additive für eine verbesserte Freisetzung. Der Verwertung von Klärschlamm mit anderen phosphorhaltigen Reststoffen ist in der Abf-KlärV aktuell nicht vorgesehen. Da der Phosphorgehalt in der Asche so aber erhalten bleibt, bietet die Co-Verwertung eine spannende Möglichkeit zur Einstellung von problematischen Spurenstoffe. Das Verbrennungsluftverhältnis zeigt hingegen nur einen untergeordneten Einfluss auf das Freisetzungsverhalten, welcher bei den durchgeführten Messungen nicht zweifelsfrei belegt werden konnte.

6.5 Systembetrachtung

6.5.1 Ziele bei der Systembetrachtung

Die Systembetrachtung soll gewonnene Erkenntnisse aus den einzelnen Bereichen zusammenführen. Dabei steht die Erstellung einer Gesamtbilanz für das Verwertungskonzept im Mittelpunkt. Konkret wird eine energetische Bilanzierung und eine wirtschaftliche Bilanzierung vorgenommen. Eine stoffliche Bilanzierung wird nur für einzelne Elemente untersucht.

6.5.2 Stoffliche Betrachtung des Verwertungsprozesses

Auf eine umfangreiche stoffliche Bilanzierung wird verzichtet. Der Pilotvergaser lässt keine Quantifizierung der ausgehenden Stoffströme zu, was eine Vielzahl an Annahmen notwendig macht. Für eine ungefähre Abschätzung zu einer Auswahl an Elementen steht die Elementzusammensetzung nach Tabelle 29 im Anhang zur Verfügung. Zusammen mit der Annahme eines konstanten Aschstroms bei der Vergasung kann nach Gleichung 5.1 der Massenstrom eines Elementes innerhalb der Bettasche $\dot{m}_{\text{Asche},i}$ bestimmt werden. Zusätzlich ist hierfür die Annahme notwendig, dass die Bettasche den kompletten Aschestrom ausmacht und keine anderen Aschen vorliegen.

$$\dot{m}_{\text{Asche},i} = c_{\text{Asche},i} \cdot \dot{m}_{\text{Asche}} = c_{\text{Asche},i} \cdot \dot{m}_{\text{KS}} \cdot \frac{x_{\text{Asche},0}}{x_{\text{Asche}}} \quad (5.1)$$

Phosphor: Im getrockneten Klärschlamm vor der thermischen Vorbehandlung befinden sich 26,7 g/kg an Phosphor. Über die flüssige Phase der Vorbehandlung werden der Messung in Tabelle 4 zufolge keine relevanten Mengen ausgetragen. Nach der Vorbehandlung finden sich 29,4 g/kg an Phosphor im torrefizierten Klärschlamm. Unter der Annahme konstanter Asche werden 28,3 % an Phosphor erwartet. Der Wert wird durch die Annahme also um 3,9 % unterschätzt. Das Abwasser im Wasserquench beinhaltet Tabelle 12 zufolge 0,3 % des eingebrachten Phosphors. In der Bettasche befinden sich 66,3 g/kg an Phosphor. Wird von einer bei der Vergasung gleichbleibenden Aschmenge und dem ausschließlichen Auftreten von Bettasche ausgegangen, liegen insgesamt 113,1 % des Phosphors nach der Vergasung in der Bettasche vor. Auch bei der Betrachtung von P in Abflussasche und Lanzenasche liegt ein Wert über 100 % vor, sodass zudem die Auswaschung anderer Elemente im Wasserquench ausscheidet. Lediglich bei der Filterasche wird ein Wert unter 100 % erreicht. Da die Filterasche nachweislich bei einem Massenanteil im Promillebereich liegt, scheint die Annahme eines konstanten Aschstroms nicht gerechtfertigt zu sein. Es gehen also nennenswerte Mengen an Asche bei der Vergasung in die Gasphase über.

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass sich der Phosphor in der Asche befindet. Auf dem Weg des Synthesegases werden keine phosphorhaltigen Ablagerungen festgestellt, die einen Verlust des P über die Gasphase kennzeichnen würden.

Schwefel: Im getrockneten Klärschlamm nach der thermischen Vorbehandlung befinden sich der ICP-OES zufolge 2,3 g/kg an Schwefel. Bei der Vergasung mit Sauerstoff werden 51,1 % davon über das Abwasser ausgetragen. In der Bettasche befinden sich 43,7 % an Schwefel. Somit können lediglich 5,2% oder 118,2 mg/kg Brennstoff in das Synthesegas übergehen. Bei einem Brennstoffmassenstrom von 26,7 kg/h und einem Synthesegasvolumenstrom von 18,6 Nm³/h gehen 162,5 mg/Nm³ in das Synthesegas über. Der Abgasmessung aus Kapitel 6.3.8 zufolge werden bis zu 1800 mg/Nm³ Schwefel bei 5 % Bezugssauerstoff gemessen. Bei einem Vollumsatz von Schwefel aus dem Brennstoff in das Synthesegas sind 3125 mg/Nm³ zu erwarten.

6.5.3 Energetische Betrachtung des Verwertungsprozesses

Anhand der experimentellen Ergebnisse erfolgt eine Abschätzung für eine Energiebilanz des Verwertungskonzeptes. Der energetische Wirkungsgrad jedes einzelnen Prozessschritts unterliegt theoretisch einer Schwankungsbreite. Eine Fehlerrechnung führt bei einer

langen Prozesskette zu erheblichen Schwankungsbreiten im Endergebnis. Daher wird im Folgenden für jeden Prozessschritt jeweils eine realistische Annahme fixiert. Abbildung 18 gibt die einzelnen Energieströme maßstabgetreu wieder. Die chemisch gebundene Energie in Klärschlamm sowie elektrischer Strom werden rot dargestellt. Die chemisch gebundene Energie in Gasströmen in Gelb. Graue Energieströme stellen einen Wärmestrom dar, der in unterschiedlichen Medien transportiert wird.

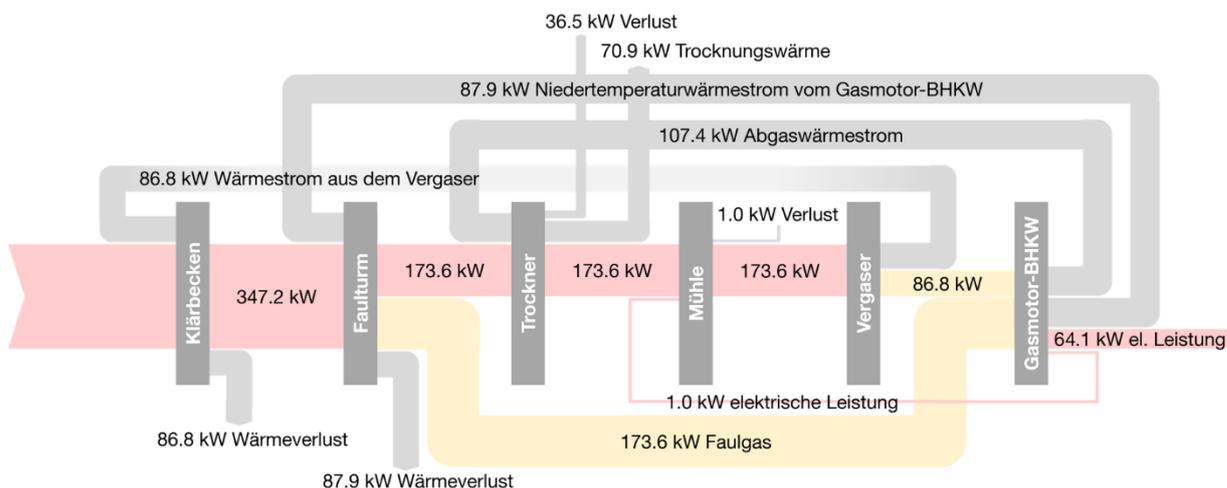


Abbildung 18: Abschätzung einer Energiebilanz für den Verwertungsprozess.

Für die Energiebilanz wird von 50 kg/h an Klärschlamm-trockenmasse nach dem Fauturm ausgegangen. Zudem soll der im Fauturm entstandene Gasstrom den gleichen Heizwert wie der Klärschlammstrom beinhalten. Bei einem wasserfreien Heizwert des Klärschlammes von 12,5 MJ/kg liegt somit in beiden Stoffströmen jeweils eine gebundene chemische Energie von 173,6 kW vor. Der Klärschlamm soll nach dem Fauturm mechanisch Entwässert werden. Da dieser Energiebetrag auf jeder Kläranlage aufgebracht werden muss, wird er nicht mitbilanziert. Der Klärschlamm tritt mit 30 % Trockenmasse in den Trockner ein. Für eine Erwärmung auf 100 °C und für eine Verdampfung von 90 % des Wassers werden 70,9 kW benötigt. Die Mühle verbraucht nach den Messungen aus Pyro-Gas gerade mal 1 kW [1]. Kapitel 0 zufolge kann mit einem Kaltgaswirkungsgrad von 50 % gerechnet werden. Die anderen 50 % werden in Wärme umgesetzt, die sich beispielsweise im Quenchwasser wiederfindet. Sie wird bei der Einleitung des Quenchwassers in den Zu-lauf der Kläranlage dem Klärbecken zugeführt. Eigenen Messungen und auch dem Datenblatt zufolge hat der Gasmotor einen elektrischen Wirkungsgrad von 25 %, sodass 75 % der Brenngasleistung in Wärme übergehen. Von der Wärme werden 45 % über die Motor-kühlung aufgenommen. Damit steht ein Wärmestrom mit ausreichender Temperatur für den Fauturm von 87,9 kW zur Verfügung. Das Abgas beinhaltet ohne eine Abgaskühlung noch 55 % der Wärme. Diese 107,4 kW an Wärme werden direkt für die Trocknung des Klärschlammes genutzt. Der bereitgestellte Wert liegt über dem Verbrauch der Trocknung.

Insgesamt erzeugt die Kläranlage nach dem Verwertungskonzept 64,1 kW elektrische Leistung. Ohne die Vergasung würden 43,4 kW erzeugt werden. Durch den Betrieb der Anlagen und den damit einhergehenden Stromverbrauch wird der Zugewinn bei der Um-setzung geringer sein. Neben der zusätzlichen Stromerzeugung wird Wärme bereitgestellt. Die Wärmemenge reicht aus, um die Trocknung des Klärschlammes ohne einen Zusatz-brennstoff durchzuführen.

6.5.4 Wirtschaftliche Einordnung des Verwertungsprozesses

Die wirtschaftliche Einordnung stellt einen Vergleich des untersuchten Verwertungskonzeptes nach Abbildung 1 mit einer gängigen Verwertungsrouten dar. Als gängige Verwertungsrouten wird der Abtransport von Klärschlamm mit einer zentralen Wirbelschichtverbrennung nach Abbildung 19 angesehen.

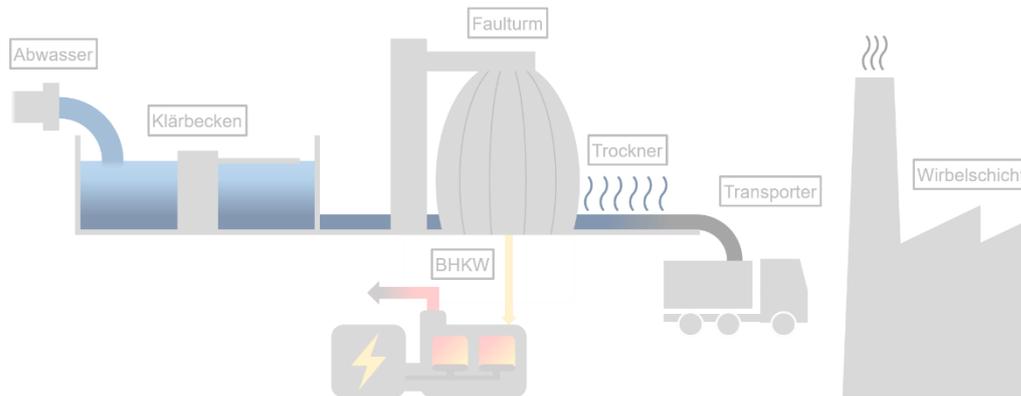


Abbildung 19: Allgemeines Schaubild der gängigen Verwertungsrouten.

Die Durchführung der Wirtschaftlichkeitsanalyse erfolgt nach Annuitätsmethode und ist angelehnt an die Richtlinienreihe VDI 2067. Die kapitalgebundenen Kosten werden in der Literatur recherchiert. Die bedarfsgebundenen Kosten stammen aus einer Literaturrecherche und einer Prozesssimulation in Aspen Plus. Der Prozesssimulation liegen einige experimentelle Messdaten aus dem Vorhaben zugrunde. Die betriebsgebundenen Kosten werden wiederum in der Literatur recherchiert. Tabelle 23 zeigt einige Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden Konzepten auf.

Tabelle 23: Rahmenbedingungen für die wirtschaftliche Einordnung.

	Zentrale Wirbelschicht			Dezentrale Flugstromvergasung		
	Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Gemeinsamkeiten	Jahresvollast	8000	h/a	Jahresvollast	8000	h/a
	Betrachtungszeitraum	20	a	Betrachtungszeitraum	20	a
	Skalierungsfaktor	n	-	Skalierungsfaktor	n	-
	Trockenmassegehalt	30	%	Trockenmassegehalt	30	%
	Faulgasausbeute	50	%	Faulgasausbeute	50	%
	El. Wirkungsgrad BHKW	25	%	El. Wirkungsgrad BHKW	25	%
	Th. Wirkungsgrad BHKW	64	%	Th. Wirkungsgrad BHKW	64	%
Unterschiede	Trockenmassemenge	12100	kg/h	Trockenmassemenge	50	kg/h
	Feuerungswärmeleistung	37	MW	Feuerungswärmeleistung	0,29	MW
	Luftzahl	1,2	-	Luftzahl	0,4	-
	Feuerungstemperatur	850	°C	Feuerungstemperatur	1250	°C

Die Investitionskosten A_0 werden aus den Vergleichskosten A anhand eines Skalierungsfaktors n nach Gleichung 5.2 abgeschätzt. Dieser wird für jede Komponente aus der Literatur entnommen. Um die Anlagengröße zu berücksichtigen wird das Simulationsergebnis S_0 und die Vergleichsgröße S miteinbezogen. Der Skalierungsfaktor wird zusammen mit weiteren Annahmen zu den kapitalgebundenen Kosten in Tabelle 37 im Anhang aufgeführt. Die Annahmen zu den bedarfsgebundenen und den betriebsgebundenen Kosten finden sich in Tabelle 38 im Anhang. Die Annahmen für die sonstigen Kosten und Erlöse finden sich in Tabelle 39 im Anhang.

$$A_0 = A \cdot \left(\frac{S_0}{S}\right)^n \quad (5.2)$$

Schlussendlich werden durch die Betrachtung die folgenden wirtschaftlichen Vergleichsgrößen ermittelt. Dabei ist eine Abweichung vom Referenzwert angegeben. Diese Abweichung wird bezogen auf den vom Bayerischen Landesamt für Umwelt veröffentlichten durchschnittlichen Wert der Entsorgungskosten von 779 €/t TS bei Monoverbrennung von getrocknetem Klärschlamm. Die Kosten für die zentrale Anlage werden um wenige Prozentpunkte überschätzt. Die Kosten für die dezentrale Vergasung liegen gute 20 % unter dem Vergleichswert aus der Literatur. Der spezifische Gewinn für die beiden Konzepte ergibt sich unter Einbeziehung der Erlöse. Der Erlös für die Entsorgung des Klärschlammes fließt mit einem durchschnittlichen Abnahmepreis von 40 €/t ein [2]. Hinzu kommen Erlöse für Strom und Wärmeerzeugung.

Tabelle 24: Wirtschaftliche Vergleichsgrößen aus der wirtschaftlichen Einordnung.

Parameter	Zentrale Wirbelschicht		Dezentrale Flugstromvergasung	
	Wert	Einheit	Wert	Einheit
Gesamtinvestition Anlage	12.677.574	€	2.230.727	€
Jährliche Gesamtkosten	79.964.367	€/a	243.928	€/a
Jährliche Gesamterlöse	103.255.580	€/a	518.048	€/a
Jährlicher Gewinn	23.291.212	€/a	274.120	€/a
Spezifische Jahreskosten	842	€/t TS	564	€/t TS
Abweichung zum Referenzwert	8.10	%	- 21,7	%
Spezifische Gewinne	245	€/t TS	685	€/t TS

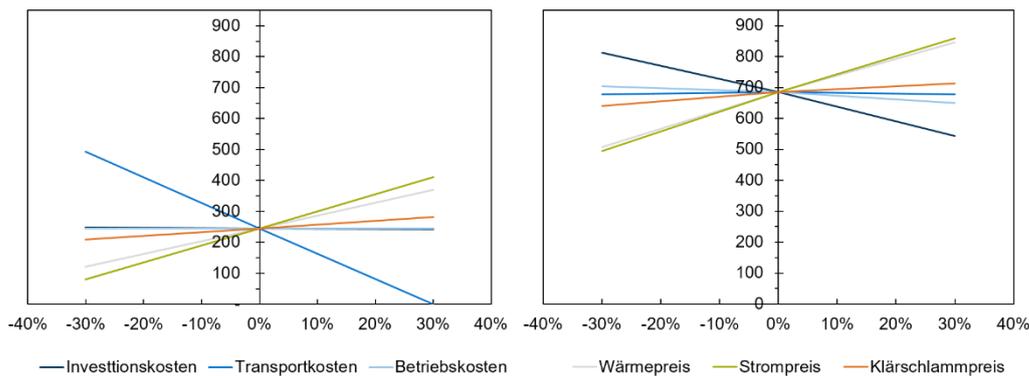


Abbildung 20: Sensitivitätsanalyse der zentralen Wirbelschichtverbrennung (r.) und der dezentralen Flugstromvergasung (l.).

Die zentrale Wirbelschicht reagiert besonders auf die Veränderung von Transportkosten. Bei der dezentralen Vergasung haben die Investitionskosten, sowie die Strom- und Wärmepreise den größten Einfluss.

Die ausführliche Beschreibung der Methodik und eine Auflistung der verwendeten Literatur findet sich bei Zugliani [24].

6.5.5 Fazit zu den Systembetrachtungen

Eine stoffliche Bilanzierung von Phosphor ergibt, dass die Asche aus dem Vergaser einer Phosphorrückgewinnung zugeführt werden muss. Phosphor wird lediglich über die Asche in nennenswerten Menge aus dem Prozess ausgetragen.

Die energetische Betrachtung ergibt, dass mit dem Verwertungskonzept eine energieautarke Verwertung von Klärschlamm am Standort möglich ist. Das Konzept erfordert keine Zusatzbrennstoffe. Zudem wird mit dem Konzept zusätzliche Wärme am Standort nutzbar und zusätzlicher Strom erzeugt. Wie auch schon in Kapitel 6.1 dargelegt sollte auf die thermische Vorbehandlung verzichtet werden. Der erzeugte Strom reicht nicht aus, um eine Torrefizierung zu betreiben. Zudem wird kein Abwärmestrom identifiziert, der die Energiebereitstellung hierfür übernehmen könnte. Abbildung 21 stellt das angepasste Schaubild des untersuchten Verwertungsprozesses dar.

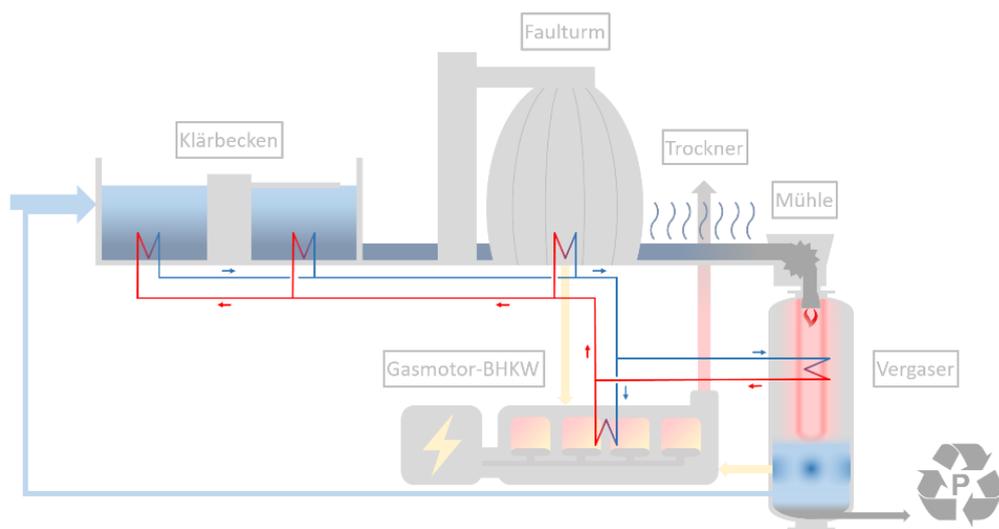


Abbildung 21: Allgemeines Schaubild zum Verwertungsprozess nach der Systembetrachtung.

Die wirtschaftliche Betrachtung ergibt, dass der Verwertungsprozess aufgrund des fehlenden Transports von Klärschlamm mit dem Vergleichsprozess mithalten kann. Mögliche Gewinne reagieren besonders empfindlich auf die Investitionskosten, sowie die Strom- und Wärmepreise.

7 Zahlenmäßiger Nachweis

Im Folgenden werden die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises aus dem Teilvorhaben 03EI5457A beschrieben. Eine tabellarische Auflistung ist den Beleglisten zum Projekt zu entnehmen.

7.1 Beschäftigte E12-E15 0812

Für die Bearbeitung des Projektes wurde über die gesamte Projektlaufzeit ein wissenschaftlicher Mitarbeiter nach E13 angestellt. Für Pilotversuche an den entsprechenden Versuchsanlagen wurde auf weiteres wissenschaftliches Personal des LES zurückgegriffen. Der Betrieb des Vergasungsreaktors erfordert aus sicherheitstechnischen Gründen grundsätzlich mehrere Anwesende. Aufgrund des Umfangs der beantragten Mittel wurde dieses Personal durch Eigenmittel finanziert.

7.2 Sonstige Beschäftigungsentgelte 0822

In der zweiten Projekthälfte wurde eine erste Hilfskraft zu dem Vorhaben hinzugezogen. Die Entlohnung erfolgt dabei an der TUM nach einheitlichen Vergütungssätzen für Studierende mit wissenschaftlichen Hilfstätigkeiten. Die Aufgaben umfassten neben der Unterstützung beim Umbau der Vergasungsanlagen im Technikum die Vermessung von Klärschlammaschepben im Labor des LES.

Von September bis Dezember 2023 wurde eine weitere Hilfskraft zu dem Vorhaben hinzugezogen. Die Aufgaben beschränkten sich auf die Unterstützung des Labors bei der Vermessung der Vielzahl an im Projekt erzeugten Feststoffproben.

7.3 Vergabe von Aufträgen 0835

Für die Vergabe von Aufträgen wurden im Laufe des Projekts Mittel aus einem anderen Posten mobilisiert. Einerseits musste die ausgefallene Gasmesstechnik für Spurengase instandgesetzt werden, da sonst keine Charakterisierung dieser Gasbestandteile möglich gewesen wäre. Zudem erwies sich die Schwermetallanalyse im Labor des LES aufgrund der niedrigen Konzentrationen dieser Elemente als nicht reproduzierbar. Die Proben für eine Schwermetallbestimmung wurden daher an ein akkreditiertes Labor abgegeben.

7.4 Sonstige allgemeine Verwaltung 0843

Unter die Ausgaben der sonstigen allgemeinen Verwaltung fallen eine Vielzahl an verschiedensten Posten. Herauszustellen sind beispielsweise die Ausgaben für Gase wie Stickstoff und reinen Sauerstoff, welche in Bündeln aus Gasflaschen bezogen werden und für den Betrieb der Vergasungsreaktoren benötigt werden. Edelstahlrohre und Fittinge wur-

den für den Aufbau von Messstrecken und die Infrastruktur zur Versorgung mit Biogassubstitut in größerer Anzahl verbraucht. Unterschiedlichster Laborbedarf kam für die durchgeführte Brennstoffanalyse zum Einsatz und bildet einen kostenintensiven Anteil an den Verbrauchsmitteln.

7.5 Dienstreisen 0846

Die Mittel für Dienstreisen wurden für die Präsentation von Forschungsergebnissen auf internationalen Konferenzen verwendet. Hierbei konnten Auszüge auf der „31th European Biomass Conference & Exhibition“ (EUBCE2023) in Bologna und der „11th International Freiberg Conference“ (IFC2023) in Rotterdam einem Fachpublikum präsentiert werden. Mit der Teilnahme an der „Statuskonferenz Bioenergie 2023“ in Leipzig wurde zudem das Forschungsnetzwerk zum Stand des Vorhabens unterrichtet.

Ein Teil der Mittel wurde für die Durchführung einer Messung an der Pyrolyseanlage von VM in Tirschenreuth aufgebracht.

Mit der noch ausstehenden Teilnahme an der „10th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation“ (WasteEng2024) wird noch nach Abschluss des Vorhabens PyroGasII ein internationales Fachpublikum auf die erlangten Erkenntnisse hingewiesen. Hierfür können Mittel aus der universitätseigenen Internationalisierungsförderung mobilisiert werden.

7.6 Gegenstände über 410 € 0850

Das Verbundvorhaben PyroGasII konnte vornehmlich mit bestehender Anlagentechnik aus vorangegangenen Vorhaben ausgeführt werden. Auch Anpassungen, Aufbauten und Peripherie aus PyroGas wurde wiederverwendet. Zudem wurde von Mess- und Anlagentechnik anderer aktiver Forschungsvorhaben und anderer Institute profitiert. Schlussendlich konnte aufgrund einer Leihgabe auf die einzig größere, geplante Sachinvestition in einen Trommelgaszähler verzichtet werden. Das ermöglichte die Umwidmung der Sachmittel in den Posten Vergabe von Aufträgen 0835 zur Finanzierung von Schwermetallanalysen.

8 Notwendigkeit und Angemessenheit

Im Folgenden wird die Notwendigkeit der Förderung und die Angemessenheit der geleisteten Arbeit erläutert.

8.1 Notwendigkeit

Die Flugstromvergasung von Klärschlamm im dezentralen Maßstab stellt eine innovative Anwendung dar. Daher war die weitere Betrachtung des PyroGas-Konzeptes unter möglichst realistischen Bedingungen notwendig, um weitere Planungen zur Umsetzung des Konzeptes anstellen zu können. Mit den erzielten Ergebnissen und begleitenden Untersuchungen können die Investitionsrisiken für eine Umsetzung in einer Demonstrationsanlage fundierter abgeschätzt werden. Die in PyroGasII genutzte Infrastruktur basiert auf bestehenden Anlagen, welche im Rahmen des Projektes eine weitere Nutzung erfahren konnten. Auch das bestehende Labor am LES und die bereits vorhandene Messausrüstung ließen den zusätzlichen Aufwand für das Vorhaben insgesamt vergleichsweise gering ausfallen. Daher bestand hauptsächlich die Notwendigkeit für die Durchführung und die wissenschaftliche Betreuung des Pilotbetriebes zu sorgen. Beides hätte nicht allein mit den vorhandenen Kapazitäten des LES durchgeführt werden können. Der entstandene Pilotaufbau konnte für weitere Messungen sinnvoll weitergenutzt werden.

8.2 Angemessenheit

Aufgrund von bestehender Infrastruktur am LES konnte die Betrachtung eines innovativen Konzeptes zur Verwertung von Reststoffen in einer Pilotanlage mithilfe einer angemessenen Fördersumme erbracht werden. Grundlage hierfür boten die bereits vor dem Projekt am LES befindlichen Vergasungsanlagen inklusive der umfangreichen Messausrüstung. Auch durch die Kapazitäten im Labor des LES wurde das Projekt in dem Umfang erst möglich gemacht. Die schlussendlich erlangten Erkenntnisse bringen das PyroGas-Konzept einen weiteren Schritt näher an eine Demonstrationsanlage.

Aufgrund des Potentials von Konzepten zur dezentralen Klärschlammverwertung wird die erbrachte Förderleistung als angemessen betrachtet. Das PyroGas-Konzept eröffnet eine Möglichkeit zur Verwertung von Klärschlamm mit Strom- und Wärmeenergieerzeugung am Entstehungsstandort. Die hohe Skalierbarkeit von Gasmotoren erlaubt den dezentralen Einsatz an einer Vielzahl von Kläranlagen. Durch die Integration der produzierten Wärme für die energieintensive Trocknung des Substrats muss im Gegensatz zu einer zentralen Monoverbrennung keine zusätzliche Energie bereitgestellt werden. Dieser Bedarf wird häufig durch Erdgas gedeckt oder durch einen Transport des lediglich entwässerten Klärschlammes verlagert. Eine Verwertung am Standort reduziert grundsätzlich den Transportbedarf an massereichem Substrat, da auch getrockneter Klärschlamm aufgrund des hohen Aschegehaltes keine weiten Strecken bis zur Verwertung zurücklegen sollte.

9 Nutzen und Verwertbarkeit

Im Folgenden sollen der voraussichtliche Nutzen und die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans herausgestellt werden.

Die Verwertung der erzielten Ergebnisse und Erkenntnisse basiert auf einem engen Austausch zwischen Industrie und Forschung. Das Projekt bildet die Grundlage für die Planung einer Demonstrationsanlage des PyroGas-Konzepts bezüglich Klärschlammverwertung. Die Ergebnisse zur Pyrolyse fließen in die Auslegung einer Drehrohrpyrolyseanlage für das laufende Forschungsvorhaben „H₂-Reallabor Burghausen – ChemDelta Bavaria“ ein. Die Ergebnisse zur Synthesegaszusammensetzung im Hinblick auf Synthesegasverunreinigungen definieren die Notwendigkeit einer Gasreinigung für eine reibungslose Verbrennung im Gasmotor. Die Ergebnisse zum Verbrennungsverhalten dienen Anpassungen des Synthesegasmotors auf das Produktgas der Flugstromvergasung unter Zumischung von Biogas. Die Abgasmessungen definieren welche Abgasnachbehandlung im Hinblick auf Verordnungen zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes einzuplanen sind. Aus den Untersuchungen zum Phosphorrückgewinnung kann das Potential für den integrierten Ansatz abgeschätzt werden. Eine erfolgreiche Implementierung des Ansatzes macht den Prozess unabhängig von einer nachgeschalteten, externen Rückgewinnung. Da die ausreichende Wirksamkeit nicht für alle Klärschlämme gewährleistet ist, wird zumindest eine Überwachung notwendig. Schlussendlich hängt die erfolgreiche Verwertung an der Findung eines neuen Partners, einer Kläranlage mit entsprechenden Voraussetzungen, für die Umsetzung in einer standortbezogenen Demonstrationsanlage.

10 Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens wurden dem Zuwendungsempfänger keine Fortschritte auf dem Gebiet einer luftgeblasenen Flugstromvergasung mit nachgeschaltetem BHKW seitens anderer Stellen bekannt. Bezogen auf den Gesamtprozess, welcher bestehend aus einer thermochemischen Vorbehandlung, einer Flugstromvergasung und der Produktgasnutzung in einem BHKW die dezentrale Verwertung von Reststoffen anstrebt, ist derzeit kein vergleichbares, aktives Projekt bekannt.

Mit dem Vorhaben VerKlär² (FKZ: 03E15428; 2021 bis 2024) startete ein Projekt um ein Verwertungskonzept für eine energieautarke und ressourcenschonende Kläranlage durch Integration von Klärschlamm- und Klärgasverwertung. Mit diesem grundlegenden Ziel kann auch der PyroGas-Prozess beschrieben werden. Im Gegensatz zu VerKlär² soll der in der Flugstromvergasung thermisch verwertete Klärschlamm nicht nur zur Wärmeerzeugung, sondern auch zur Stromerzeugung nutzbar gemacht werden. Hierzu wird ein BHKW in den Prozess mit eingebunden, das häufig schon an Kläranlagen vorhanden ist.

Projekte die eine Flugstromvergasung von Reststoffen, wie beispielsweise Klärschlamm, untersuchen, sind in unterschiedlicher Ausführung zu finden. So wird auch am LES im Rahmen des Vorhabens VERENA (FKZ: 03EE5044B; 2020 bis 2024) ein Vergasungsprozess mit integrierter Überschussstromeinbindung zur flexiblen Stromerzeugung und Herstellung synthetischer Energieträger aus Reststoffen untersucht. Dabei kommt auch Klärschlamm als einer der untersuchten Reststoffe zum Einsatz. Im Gegensatz zum PyroGas-Prozess wird der Vergasungsbetrieb mit Überdruck durchgeführt. Durch die Wahl dieser Prozessbedingungen ist das Verfahren ausschließlich für eine Anwendung in großtechnischen, zentralen Anlagen geeignet und damit im Anwendungsfall klar von PyroGasII abgegrenzt. Eine Nutzung des Synthesegases in einem GuD-Prozess und die Synthese von Kraftstoffen sind im PyroGas-Prozess aufgrund des dezentralen Charakters nicht vorgesehen. Auch andere bekannte, teilweise nicht veröffentlichte, Vorhaben zielen auf eine Flugstromvergasung in zentralen Anlagen.

Auf europäischer Ebene wird mit dem Projekt FlashPhos (FHV: 958267; 2021 bis 2025) ein Projekt zur vollständigen thermochemischen Verwertung von Klärschlamm mit der Rückgewinnung von weißem Phosphor verfolgt. Dieser thermochemische Ansatz basiert auf einer zweistufigen Verbrennung mit Schwermetallentfernung. Auch dieses Anlagenkonzept setzt zur Erreichung der hohen, benötigten Temperatur einen großen Maßstab voraus. Im Gegensatz zum PyroGas-Prozess wird keine Integration des Konzeptes in den Betrieb von kleineren oder mittleren Kläranlagen verfolgt. In Bezug auf die energetische Verwertung des Klärschlammes ist lediglich eine Nutzung der Abwärme vorgesehen.

Auf regionaler Ebene wurde das Verbundvorhaben DreiSATS (FKZ: 02WPR1544; 2020 bis 2023) mit ähnlicher Zielsetzung identifiziert. Dabei handelt es sich um eine Technologiedemonstration zur Kombination von Staubfeuerung und Säureaufschlussgranulierung mit integrierter Schwermetallabscheidung für das regionale Phosphorrecycling im »Mitteldeutschen Dreiländereck Sachsen-Anhalt, Thüringen und Sachsen«. Der in DreiSATS untersuchte Ansatz unterscheidet sich hauptsächlich in der Verwendung der Kerntechnologie zur thermochemischen Umsetzung des Klärschlammes. Im Verbundvorhaben DreiSATS wird hierzu eine Staubfeuerung genutzt, welche schlussendlich eine Wärme- und Stromer-

zeugung mittels Dampfkreislauf ermöglicht. Die in PyroGas untersuchte Flugstromvergasung lässt im Gegensatz dazu eine energetische Nutzung des Produktgases in einem BHKW zu. Derartige Anlagen zur Strom- und Wärmeerzeugung finden heute schon vielfach Anwendung auf Kläranlagen zur Nutzung von Faulgas und können daher besonders wirtschaftlich in den PyroGas-Prozess integriert werden.

Grundsätzlich ist der Fortschritt in Bezug auf unterschiedliche Verfahren zur Phosphorrückgewinnung herauszustellen, wobei aufgrund der Vielzahl an Projekten ein stetiger Wandel des Wissenstands zu beobachten ist. Da in PyroGasII lediglich das Potential einer Integration untersucht wurde, betreffen die dort gemachten Fortschritte die Verwertung von PyroGasII nur indirekt.

11 Veröffentlichungen

11.1 Erfolgte Veröffentlichungen

Im Rahmen des Verbundvorhabens PyroGasII wurden die in Tabelle 25 aufgeführten Beiträge veröffentlicht.

Tabelle 25: Im Rahmen von PyroGasII erfolgte Veröffentlichungen

Art	Kategorie	Plattform	Titel	Datum	Erstautor
Konferenzbeitrag	Vortrag	European Biomass Conference & Exhibition 2023	Demonstration of a Decentralized Disposal Concept for Sewage Sludge by Torrefaction and Subsequent Entrained Flow Gasification for Gas Engine Use	05.06.2023	Andreas Ewald
Konferenzbeitrag	Vortrag	Statuskonferenz Bioenergie 2023	Techno-ökonomischer Vergleich von Verfahren zur thermischen Verwertung von Klärschlamm	21.09.2023	Andreas Ewald
Konferenzbeitrag	Poster	11 th International Freiberg Conference 2023	Energy Balance of a Decentralized Disposal Concept for Sewage Sludge by Torrefaction and Subsequent Entrained Flow Gasification for Gas Engine Use	26.09.2023	Andreas Ewald
Studienarbeit	Masterarbeit	mediaTUM Universitätsbibliothek Technische Universität München	Techno-ökonomischer Vergleich von Konzepten zur energetischen Klärschlammverwertung	30.05.2023	Philipp Zugliani

11.2 Geplante Veröffentlichungen

Die im Verbundvorhaben PyroGasII erlangten Erkenntnisse sollen nach Abschluss des Vorhabens als Teil der Ergebnisverwertung veröffentlicht werden. Nach der kurzen Erläuterung der Themengebiete werden in Tabelle 26 die geplanten Beiträge zusammengefasst.

Im Rahmen des Verbundvorhabens wurde kommunaler Klärschlamm in einer Pyrolyseanlage vorbehandelt und zu Brennstoffstaub gemahlen. Anschließend wurde dessen Verwertung in einer Pilotanlage, bestehend aus Flugstromvergaser und Gasmotor-BHKW, untersucht. Der zur Strom- und Wärmeproduktion genutzte Gasmotor muss dabei den Regularien des Immissionsschutzgesetzes gerecht werden. Die experimentell bestimmten Emissionen des Pilotbetriebs und die daraus resultierenden, notwendigen Anpassungen des Prozesses werden der Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Bei der Verwertung von Klärschlamm muss die zukünftig obligatorische Rückgewinnung von Phosphor mitbetrachtet werden. Konkret soll muss Phosphor als Düngemittel pflanzenverfügbar sein und darf Grenzwerte an Schwermetallen nicht überschreiten. Der PyroGas-Prozess bietet die Möglichkeit Teilaspekte dieser Aufgabenstellung zu integrieren und so die nachfolgende Verwertung der phosphorhaltigen Asche zu erleichtern. Dabei wurde der Einfluss von Reaktionsbedingungen, Additiven und Co-Substraten auf die Freisetzung der in Klärschlamm enthaltenen Schwermetalle untersucht. Die entstandenen Proben können zukünftig noch auf ihre Pflanzenverfügbarkeit hin untersucht werden.

Auch im Fokusheft der Begleitforschung des 7. Energieforschungsprogramms wird mit dem Abschluss von PyroGasII ein Artikel platziert.

Tabelle 26: Im Rahmen von PyroGasII ausstehende Veröffentlichungen

Art	Kategorie	Plattform	Titel	Erstautor
Konferenzbeitrag	Vortrag	10th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation	Entrained Flow Gasification of Sewage Sludge to Reduce Heavy Metals and Increase Plant Availability of Phosphorous in the Remaining Ash	Andreas Ewald
Fachzeitschrift	Fachartikel	energy&fuels	Entrained Flow Gasification of Sewage Sludge - Performance parameters and the fate of phosphorous, potassium, sulfur and heavy metals	Andreas Ewald
Fachzeitschrift	Fachartikel	Biomass Conversion and Biorefiner	Exhaust Gas Emissions of Syngas from Sewage Sludge Gasification, Natural Gas and Carbon Dioxide in a Spark-ignition Engine.	Andreas Ewald
Fachzeitschrift	Fachartikel	Waste and Biomass Valorization	Entrained Flow Gasification of Sewage Sludge to Reduce Heavy Metals in the Remaining Ash.	Andreas Ewald
Fokusheft	Beitrag	Fokusheft 2024 Begleitforschung „Energetische Biomassennutzung“	PyroGasII: Verwertung von Klärschlamm am Entstehungsort mittels Vergasung und motorischer Nutzung.	Andreas Ewald

12 Literaturverzeichnis

- [1] EWALD, Andreas ; FENDT, Sebastian ; SPLIETHOFF, Hartmut: *PyroGas - Dezentrale Verwertung von Abfall-/Reststoffen mittels Pyrolyse und anschließender Flugstromvergasung zur gasmotorischen Nutzung; Teilvorhaben: Untersuchung zur atmosphärischen Flugstromvergasung von biogenen Pyrolysekoksens verschiedener Rest- und Abfallstoffe: Schlussbericht: Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2019-28.02.2022*
- [2] ANDREA ROSKOSCH, Patric Heidecke: *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*. Umweltbundesamt (2018). URL www.umweltbundesamt.de/publikationen
- [3] NOELL-KRC, ZAE-Bayern: *Entwicklung eines geschlossenen Konzeptes zur thermischen Verwertung von Klärschlamm mittels Flugstromvergasung* (1998)
- [4] BRIESEMEISTER, Ludwig: *Flugstromvergasung hydrothermal karbonisierter Biomasse mit Luft*. Verlag Dr. Hut. Dissertation
- [5] SCHNELL, Matthias ; HORST, Thomas ; QUICKER, Peter: *Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review*. In: *Journal of environmental management* 263 (2020), S. 110367
- [6] TREMEL, Alexander ; BECHERER, Dominik ; FENDT, Sebastian ; GADERER, Matthias ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Performance of entrained flow and fluidised bed biomass gasifiers on different scales*. In: *Energy Conversion and Management* 69 (2013), S. 95–106
- [7] LEUTER, Philipp ; JOHNE, Philipp ; FENDT, Sebastian ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Flexible Synthesis Gas Purification from the Entrained Flow Gasification of Biogenic Residues for Fermentation Purposes* (29th European Biomass Conference and Exhibition). 2021
- [8] YANG, Fei ; CHEN, Jingyan ; YANG, et al.: *Phosphorus recovery from sewage sludge via incineration with chlorine-based additives*. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 95 (2019), S. 644–651
- [9] TREMEL, Alexander: *Reaction kinetics of solid fuels during entrained flow gasification*. Zugl.: München, Techn. Univ., Diss., 2012. 1. Aufl. München : Verl. Dr. Hut, 2013 (Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme)
- [10] QIN, Ke ; JENSEN, Peter Arendt ; LIN, Weigang ; JENSEN, Anker Degn: *Biomass Gasification Behavior in an Entrained Flow Reactor: Gas Product Distribution and Soot Formation*. In: *Energy & Fuels* 26 (2012), Nr. 9, S. 5992–6002
- [11] HIGMAN, Christopher: *Gasification*. 2nd ed. Burlington : Elsevier Science, 2011
- [12] KARL, Jürgen: *Dezentrale Energiesysteme : Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. 3., überarb. und erw. Aufl. München : Oldenbourg, 2012 (Technik 10-2012)

- [13] REIF, Konrad (Hrsg.): *Abgastechnik für Verbrennungsmotoren*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2015 (Bosch Fachinformation Automobil)
- [14] ASCHMANN, Volker ; EFFENBERGER, Mathias ; GRONAUER, Andreas: *Kohlenwasserstoffverbindungen im Abgas biogasbetriebener Blockheizkraftwerke*. 338–341 Seiten / LANDTECHNIK, Bd. 65 Nr. 5 (2010) (2010)
- [15] KALTSCHMITT, Martin ; HARTMANN, Hans ; HOFBAUER, Hermann: *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2016
- [16] THOMPSON, R. L. ; LASSALETTA, L. ; PATRA, P. K. ; WILSON, C. ; WELLS, K. C. ; GRESSENT, A. ; KOFFI, E. N. ; CHIPPERFIELD, M. P. ; WINIWARTER, W. ; DAVIDSON, E. A. ; TIAN, H. ; CANADELL, J. G.: *Acceleration of global N₂O emissions seen from two decades of atmospheric inversion*. In: *Nature Climate Change* 9 (2019), Nr. 12, S. 993–998
- [17] STÖCKLEIN, Frank ; TEBERT, Christian ; TÖFGE, Kevin: *Evaluation und Minderung klimarelevanter Gase aus Abfallverbrennungsanlagen : Abschlussbericht*. Dessau-Roßlau, 2018 (Texte | 102/2018 ISSN 1862-4359)
- [18] GOEMANS, Marcel ; CLARYSSE, Patrick ; JOANNÈS, Joseph ; CLERCQ, Petra de ; LEENAERTS, Silvia ; MATTHYS, Karel ; BOELS, Kris: *Catalytic NO_x reduction with simultaneous dioxin and furan oxidation*. In: *Chemosphere* 54 (2004), Nr. 9, S. 1357–1365
- [19] VOGEL, Christian ; KRÜGER, Oliver ; ADAM, Christian: *Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium additives under reducing conditions analyzed by thermogravimetry*. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 123 (2016), Nr. 2, S. 1045–1051
- [20] XIA, Yunxue ; TANG, Yuanyuan ; SHIH, Kaimin ; LI, Bang: *Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis*. In: *Journal of hazardous materials* 382 (2020), S. 121110
- [21] FRAISSLER, G. ; JÖLLER, M. ; MATTENBERGER, H. ; BRUNNER, T. ; OBERNBERGER, I.: *Thermodynamic equilibrium calculations concerning the removal of heavy metals from sewage sludge ash by chlorination*. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (2009), Nr. 1, S. 152–164
- [22] SALEH BAIRQ, Zain Ali ; LI, Rundong ; LI, Yanlong ; GAO, Hongxia ; SEMA, Teerawat ; TENG, Wenchao ; KUMAR, Sunel ; LIANG, Zhiwu: *New advancement perspectives of chloride additives on enhanced heavy metals removal and phosphorus fixation during thermal processing of sewage sludge*. In: *Journal of Cleaner Production* 188 (2018), S. 185–194
- [23] NOWAK, Benedikt ; FRÍAS ROCHA, Sandra ; ASCHENBRENNER, Philipp ; RECHBERGER, Helmut ; WINTER, Franz: *Heavy metal removal from MSW fly ash by means of chlorination and thermal treatment: Influence of the chloride type*. In: *Chemical Engineering Journal* 179 (2012), S. 178–185
- [24] ZUGLIANI, P.: *Techno-ökonomischer Vergleich von Konzepten zur energetischen Klärschlammverwertung*. Technische Universität München, Lehrstuhl für Energiesysteme. Masterarbeit. 2023

Anhang

A) Vorbehandlung von Klärschlamm

Tabelle 27: Teerkonzentration des Gases aus der Torrefizierung von Klärschlamm.

	Toluol in g/Nm ³	Phenol in g/Nm ³	m-Kresol in g/Nm ³	Unbestimmt in g/Nm ³	Summe in g/Nm ³
1	0,000	0.041	0.035	3.208	3.284
2	0,000	0.044	0.014	3.472	3.530
3	0,000	0.043	0.042	3.068	3.153
4	0,014	0.040	0.041	2.719	2.800
5	0,000	0.054	0.059	4.994	5.121
6	0,000	0.049	0.047	3.623	3.719
7	0,000	0.048	0.047	3.613	3.709
8	0,000	0.049	0.047	3.698	3.794
Mittelwert	0.014	0.046	0.041	3.549	3.639

Tabelle 28: Teermessung an der öligen Phase aus der Torrefizierung von Klärschlamm.

Verbindung bzw. Bezeichnung	Wert in mg / g	Verbindung bzw. Bezeichnung	Wert in mg / g
Toluol	0,000	Fluoren	0,000
o-Xylol	0,000	Anthracen	0,000
Styrol	0,000	Fluoranthren	0,000
Phenol	0,000	Pyren	0,000
Inden	0,000	Perylen	0,000
o-Kresol	0,000	Phenantren	1,905
m-Kresol	3,820	Summe bekannter Teere	5,725
Naphthalin	0,000	Unbekannt	6,561
Biphenyl	0,000	Gesamt	12,286

B) Flugstromvergasung

Die Elementbestimmung wurde mittels ICP OES nach DIN 22022-2 durchgeführt. Orange gekennzeichnete Werte wurden in einem externen Labor der Eurofins Umwelt Ost GmbH mittels ICP-MS nach DIN EN ISO 17294 für As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Ti, Zn und nach DIN 22022-4 für Hg bestimmt. Kursiv gesetzte Werte stellen eine Messgrenze dar. Der tatsächliche Wert kann demnach auch niedriger liegen.

Tabelle 29: Elementzusammensetzung von torrefiziertem Klärschlamm (KST) und torrefiziertem Klärschlamm mit Additiv (KSA) in mg/kg.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
KST	31956	13,6	574	38557	1,6	530	74	28310	0,25	5046	6737	321	1283	47	29448	54	2294	31305	175	1497	0,5	28	1310
KSA	33849	13,0	560	37730	1,6	475	56	27633	0,26	21522	6880	313	1243	41	28838	47	2135	31315	171	1585	0,4	28	1230

Tabelle 30: Elementzusammensetzung der Lanzenasche in mg/kg.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
LVK	60406	26	1412	99717	2,0	1050	107	65766	0,60	18484	24881	774	3298	113	65766	76	2514	78978	443	2244	0,6	63	2150
LVC	42401	29	1266	92961	2,5	1058	245	66831	-	11148	11994	766	2762	114	65859	216	2320	81007	383	2772	-	68	3637
LVA	68370	34	1216	136760	2,9	1060	77	66739	0,85	54324	15825	692	2866	91	67135	89	1918	76110	376	3341	0,5	68	2650
SVK	43907	37	1078	121912	1,2	1087	174	57401	-	11679	12812	608	2597	99	62559	138	2082	65303	322	2358	-	55	3601

Tabelle 31: Elementzusammensetzung der Abflusssasche in mg/kg.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
LVK	43196	22	1330	87874	2,0	793	90	65765	0,07	11555	12016	750	2613	88	66879	59	1602	99529	411	2593	0,5	69	1810
LVC	70230	10	1370	89411	0,5	823	181	65329	-	11940	14421	745	2733	87	65845	50	1462	80779	413	2491	-	70	1714
LVA	88839	40	1344	136773	7,2	494	227	74555	-	51068	14442	732	2975	86	71590	346	1463	75129	445	3381	-	68	7028
SVK	87340	20	1291	135368	1,3	832	156	63614	-	12308	14685	695	2916	85	66647	59	1272	74552	401	3600	-	68	1967

Tabelle 32: Elementzusammensetzung des Abwassers in mg/kg abzüglich einer Blindprobe ohne Vergasungsbetrieb.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
LVK	0,8	-	-	11,4	-	5,4	-	18,9	-	8,0	6,4	-	-	-	1,6	-	33,0	-	-	-	-	-	2,5
LVC	0,4	-	-	6,2	-	3,4	-	5,2	-	4,4	9,0	-	-	-	0,6	-	18,0	-	-	-	-	-	1,1
LVA	-	-	-	18,3	-	1,6	-	0,8	-	109,6	9,6	-	-	-	1,4	-	3,4	-	-	-	-	-	3,6
SVK	0,2	-	-	46,9	-	4,2	-	27,3	-	10,1	33,2	-	-	-	1,8	-	26,1	-	-	-	-	-	0,2

Tabelle 33: Elementzusammensetzung der Bettasche in mg/kg.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
LVK	59305	24,7	1365	95036	2,3	901	95	66283	0,07	14623	20918	742	3275	96	66284	82	2148	78304	433	2167	0,6	64	2250
LVC	32158	10	1281	86917	1,5	887	195	66079	-	11203	11065	743	2752	84	66287	78	1782	80396	392	2595	-	68	2154
LVA	22260	108	1176	80019	9,2	1610	160	61225	0,43	41443	9592	673	3248	133	61724	402	3210	74549	370	3181	3,3	66	7940
SVK	58098	38	1081	114129	3,1	853	179	54826	-	11265	12052	616	2873	92	58904	152	1773	64669	332	2352	-	56	3423

Tabelle 34: Elementzusammensetzung der Filterasche in mg/kg.

	Al	As	Ba	Ca	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn
LVK	3692	187	94	7623	36,4	327	150	6676	1,10	10273	1549	152	1081	134	8058	1590	4342	10330	29	220	20,2	9	19100
LVC	3875	209	84	7066	38	357	113	6296	-	3571	1320	75	408	101	6453	1783	4368	10731	28	209	-	9	20038
LVA	2223	189	67	5300	34,2	1170	283	15651	1,80	134925	734	128	2987	273	4947	1610	2531	8436	20	119	17,3	7	24300
SVK	414	144	-	77	9,0	462	105	2139	-	6117	279	29	366	55	2524	626	3661	19555	-	60	-	6	8679

C) Verbrennung im Gasmotor

Tabelle 35: Erdgasbeschaffenheit der SWM Infrastruktur GmbH & Co. KG im Februar 2024

Mittlere Zusammensetzung			Gaskennwerte		
Bezeichnung	Einheit	Monatsmittelwerte	Bezeichnung	Einheit	Monatsmittelwerte
Methan	Mol-%	91,900	Brennwert	MJ/m ³	41,408
Stickstoff	Mol-%	1,003	Brennwert	kWh/m ³	11,502
Kohlenstoffdioxid	Mol-%	0,990	Heizwert*	MJ/m ³	37,393
Ethan	Mol-%	4,840	Heizwert*	kWh/m ³	10,387
Propan	Mol-%	0,883	Normdichte	kg/m ³	0,785
Butane	Mol-%	0,289	Wobbeindex*	MJ/m ³	53,140
Pentane	Mol-%	0,062	Wobbeindex*	kWh/m ³	14,761
Hexane + höhere KW	Mol-%	0,033	Relative Dichte*	-	0,607

*Wert wurde berechnet.

D) Phosphorrückgewinnung

Tabelle 36: Auflistung der verwendeten Additive für die Freisetzung von Spurenstoffen.

Bezeichnung		Molare Masse				Zugabe	
Langform	Kurzform	Hydratform	Hydratform	wasserfrei	Anionen	x_{Additiv}	x_{Anion}
-	-	g/mol	g/mol	g/mol	g/mol	g/kg	g/kg
Magnesiumoxid	MgO	wasserfrei	40.3	40.3	16.0	40.0	15.9
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	wasserfrei	106.0	106.0	60.0	40.0	22.6
Ammoniumchlorid	NH ₄ Cl	wasserfrei	53.5	53.5	35.5	40.0	26.5
Magnesiumsulfat	MgSO ₄	Heptahydrat	246.5	120.4	96.1	81.9	31.9
Calciumcarbonat	CaCO ₃	wasserfrei	100.1	100.1	60.0	40.0	24.0
Eisen(III)-chlorid	FeCl ₃	wasserfrei	162.2	162.2	106.4	40.0	26.2
Natriumhydrogencarb.	NaHCO ₃	wasserfrei	84.0	84.0	60.0	40.0	28.6
Kaliumfluorid	KF	wasserfrei	58.1	58.1	19.0	40.0	13.1
Aluminiumchlorid	AlCl ₃	wasserfrei	133.3	133.3	106.4	40.0	31.9
Calciumchlorid	CaCl ₂	Dihydrat	147.0	111.0	70.9	53.0	25.6
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	wasserfrei	142.0	142.0	96.1	40.0	27.1
Salzsäure	HCl	-	36.5	36.5	35.5	40.0	38.9
Magnesiumchlorid	MgCl ₂	Hexahydrat	203.3	95.2	70.9	85.4	29.8
Eisen(II)-chlorid	FeCl ₂	Tetrahydrat	198.8	126.8	70.9	62.7	22.4
Kaliumchlorid	KCl	wasserfrei	74.6	74.6	35.5	40.0	19.0
Natriumchlorid	NaCl	wasserfrei	58.4	58.4	35.5	40.0	24.3
Kaliumbromid	KBr	wasserfrei	119.0	119.0	79.9	40.0	26.9
Kaliumiodid	KI	wasserfrei	166.0	166.0	126.9	40.0	30.6

E) Systembetrachtungen

Tabelle 37: Annahmen zu kapitalgebundenen Kosten.

Zentrale Wirbelschicht			Dezentrale Flugstromvergasung		
Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
Grundstückskosten	220	€/m ²	Grundstückskosten	8000	h/a
Planungskosten	10	%	Planungskosten	20	a
Instandsetzungskosten	10	%	Instandsetzungskosten	n	-
Zusatzkosten	15	%	Zusatzkosten	30	%
Skalierungsfaktor	n	-	Skalierungsfaktor	n	-
Bandrockner	0,54	-	Bandrockner	0,54	-
Wärmetauscher	0,60	-	Wärmetauscher	0,60	-
BHKW (klein)	0,95	-	Torrefizierungsanlage	0,55	-
Speichersilos	0,65	-	Mühle	0,60	-
Wirbelschichtreaktor	-	-	Flugstromvergaser	0,80	-
Bandrockner	-	-	Quencheinheit	0,75	-
Wärmetauscher	-	-	BHKW (groß)	0,95	-

Tabelle 38: Annahmen und Simulationsergebnisse zu bedarfsgebundenen und betriebsgebundenen Kosten.

Zentrale Wirbelschicht			Dezentrale Flugstromvergasung		
Bedarfsgebundene Kosten	Wert	Einheit	Bedarfsgebundene Kosten	Wert	Einheit
-	-	-	Strombedarf für Mühle	4000	kWh/a
-	-	-	Wasserbedarf für Quench	8712	m ³ /a
Transportentfernung nach UBA	150	km	-	-	-
Betriebsgebundene Kosten	Wert	Einheit	Betriebsgebundene Kosten	Wert	Einheit
Betätigung	37,70	€/h	Betätigung	37,70	€/h
Instandhaltung	1,5	%	Instandhaltung	1,5	%
Inspektion	1,0	%	Inspektion	1,0	%
Wartung	1,0	%	Wartung	1,0	%
sonstiges	0,5	%	sonstiges	0,5	%

Tabelle 39: Annahmen zu sonstigen Kosten und den Erlösen.

Zentrale Wirbelschicht			Dezentrale Flugstromvergasung		
Bedarfsgebundene Kosten	Wert	Einheit	Bedarfsgebundene Kosten	Wert	Einheit
Verwaltung	3,50	%	Verwaltung	3,50	%
Versicherung	1,00	%	Versicherung	1,00	%
allgemeine Abgaben	0,50	%	allgemeine Abgaben	0,50	%
nicht erfasste Steuern	0,25	%	nicht erfasste Steuern	0,25	%
sonstiges	1,00	%	sonstiges	1,00	%
Betriebsgebundene Kosten	Wert	Einheit	Betriebsgebundene Kosten	Wert	Einheit
Wärmeerzeugung (Hochtemp.)	0,08	€/kWh	Wärmeerzeugung (Hochtemp.)	0,08	€/kWh
Stromerzeugung	0,20	€/kWh	Stromerzeugung	0,20	€/kWh
Abnahme des Klärschlammes	40	€/t	Abnahme des Klärschlammes	40	€/t