



Diplomarbeit

Untersuchung des Ausbrandverhaltens von getrocknetem Klärschlammgranulat

Vorgelegt von:

Daniela Zitzenbacher

9835106

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing., Dr.techn. Christian Weiß

O.Univ.Prof., Dipl.-Ing., Dr.mont. Werner L. Kepplinger

Leoben, 24. November 2004

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt Herrn

O. UNIV. PROF. DIPL.-ING. DR. MONT. WERNER L. KEPPLINGER

für die Begutachtung und Unterstützung von Seiten des Institutes für Verfahrenstechnik
des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben

Mein außerordentlicher Dank gilt Herrn

DIPL.-ING. DR. TECHN. CHRISTIAN WEISS

für das Zustandekommen der Diplomarbeit sowie für die exzellente Betreuung und
Unterstützung von Seiten des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen
Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben

Mein Dank gilt weiters den Herren

DIPL.-ING. DR. MONT. FRANZ MUGRAUER SOWIE DIPL.-ING. GERD RIEDER

für die Unterstützung von Seiten des Institutes für Wärmetechnik
an der Montanuniversität Leoben

Mein Dank gilt auch den Herren

DIPL.-ING. STEFAN LUIDOLD, MARK READ, DIPL.-ING. FRITZ KITTING,

ERICH TROGER UND THOMAS LINK

für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche

Nicht zuletzt danke ich besonders meinem Freund, Herrn

CHRISTIAN JEDLICKA

für seinen Beistand und moralische Unterstützung während dieser Arbeit

sowie meinen Eltern

für die Ermöglichung dieser Ausbildung

Kurzfassung

Untersuchung des Ausbrandverhaltens von getrocknetem Klärschlammgranulat

Aus der Literatur und der Industrie ist bekannt, dass es bei der Verwertung von Klärschlamm in Verbrennungsanlagen zu Problemen kommt. Bedingt durch die stofflichen Eigenschaften des Klärschlammes entsteht ein schlechter Ausbrand, wodurch ein Einhalten der gesetzlichen Rahmenbedingung erschwert wird.

Zurückgeführt werden kann dieses schlechte Ausbrandverhalten auf die organische/mineralische Struktur von Klärschlamm. Die organische Struktur bewirkt hohe Entgasungsraten bei sehr niedrigen Temperaturen, während die mineralische Struktur zu einer schlechten Wärmeleitfähigkeit führt.

Diese Diplomarbeit untersucht das Ausbrandverhalten von getrocknetem Klärschlammgranulat im Hinblick auf den Einfluss der stofflichen Eigenschaften. Mit Hilfe verschiedener Versuchsaggregate wurden Pyrolyse- und Verbrennungsversuche an unterschiedlichen Korngrößen durchgeführt.

Durch eine Thermo-Analyse wurde die thermische Zersetzung von getrocknetem Klärschlamm bei kontinuierlichem Temperaturanstieg betrachtet. In weiterer Folge wurden Versuche bei konstanter Temperatur am Drehrohr durchgeführt und die Zersetzungsprodukte quantitativ erfasst. Ein Korngrößeneinfluss konnte bei der Pyrolyse nachgewiesen werden, während sich dieser Versuchsaufbau bei der Verbrennung als nicht geeignet erwies. Weitere Verbrennungsversuche erfolgten mit unterschiedlichen Luftzahlen in einer Wirbelschicht. Aus diesen Versuchen ging hervor, dass ein vollkommener Ausbrand erst nach sehr langen Verweilzeiten mit sehr hohen Luftzahlen erreicht wird. Beobachtet wurde in diesem Zusammenhang, dass sich die Ergebnisse mit kleineren Korngrößen deutlich verbesserten.

Abstract

Analysis of burnout behaviour of dried sewage sludge pellets

Out of the literature and of experiences of industry, it is well known that burning sewage sludge in combustion plants cause a lot of problems. The specific material properties of the sludge lead to a bad burnout. Because of this, it is not possible to reach the legal requirements.

The bad burnout behaviour can be traced back to the organic/mineral structure of the sludge. The organic structure is responsible for high degasification at low temperatures, while the mineral structure leads to bad heat conductivity.

This work deals with the burnout behaviour of dried sewage sludge granules, especially the influence of material properties should be analysed. Pyrolysis and combustion tests were conducted on different experimental set-ups for pellets of different grain size.

By thermo-analysis, the thermal disintegration of dried sewage sludge at continuous temperature rise was analysed. Furthermore, rotary kiln experiments were conducted at constant temperature. The decomposition products were measured quantitatively. It was possible to show a grain size influence during the pyrolysis experiments, for combustion experiments the rotary kiln was not the suitable aggregate. The fluidised bed incineration was used for further combustion experiments. Out of this experiment it was possible to prove that a total burnout is only possible with high atmospheric numbers and long residence times in the aggregate. The burnout can be improved by usage of sludge with smaller grain size.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Gesetzliche Bestimmungen	2
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 Thermische Klärschlammbehandlung ^[3, 4, 5]	3
2.1.1 Pyrolyse.....	4
2.1.2 Vergasung	5
2.1.3 Verbrennung.....	6
2.2 Wirbelschichtverbrennung ^[3]	9
2.2.1 Aufbau des Wirbelschichtofens	9
2.2.2 Strömungsmechanik des Wirbelschichtofens.....	10
2.2.3 Wirbelschichtfeuerungs-systeme	11
2.2.3.1 Stationäre Wirbelschicht.....	11
2.2.3.2 Rotierende Wirbelschicht.....	12
2.2.3.3 Schnelle (zirkulierende) Wirbelschicht.....	13
2.2.4 Vor- und Nachteile der Wirbelschichtverbrennung ^[7]	14
2.2.5 Übersicht entwickelter Wirbelschichtfeuerungsverfahren ^[8]	15
3 CHARAKTERISIERUNG DES VERSUCHSMATERIALS	17
3.1 Granulatherkunft ^[1]	17
3.2 Versuchsmaterial und Korngrößenverteilung	19
3.3 Chemische Zusammensetzung.....	21
3.4 Verbrennungsrechnung	22
3.4.1 Grundgleichungen der Verbrennung ^[12]	22
3.4.2 Ergebnisse der Verbrennungsrechnung.....	24
4 UNTERSUCHUNG DES AUSBRANDVERHALTENS.....	25
4.1 Versuchsmatrix	25

4.2	Simultan-Thermo-Analyse	26
4.2.1	Allgemeines ^[13, 14, 15]	26
4.2.1.1	Differenz-Thermo-Analyse.....	26
4.2.1.2	Thermogravimetrie	27
4.2.1.3	Abgasanalyse mittels Massenspektrometer	28
4.2.1.4	Abgasanalyse mittels FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer) ..	29
4.2.2	Versuchsaufbau.....	31
4.2.3	Versuchsdurchführung der ersten Versuchsreihe	32
4.2.4	Versuchsauswertung der ersten Versuchsreihe.....	34
4.2.4.1	Pyrolyse.....	34
4.2.4.2	Verbrennung.....	37
4.2.5	Versuchsergebnis der ersten Versuchsreihe.....	40
4.2.6	Versuchsdurchführung der zweiten Versuchsreihe	41
4.2.7	Versuchsauswertung der zweiten Versuchsreihe.....	43
4.2.7.1	Pyrolyse.....	43
4.2.7.2	Verbrennung.....	46
4.2.8	Versuchsergebnis der zweiten Versuchsreihe	49
4.3	Drehrohr.....	50
4.3.1	Versuchsaufbau.....	50
4.3.1.1	Drehrohrofen	50
4.3.1.2	Probenaufgabesystem.....	51
4.3.1.3	Gasversorgung.....	51
4.3.1.4	Gasaufbereitung und -analyse	51
4.3.1.5	Messdatenerfassungssystem	53
4.3.2	Versuchsdurchführung	53
4.3.3	Versuchsauswertung.....	54
4.3.3.1	Pyrolyse.....	54
4.3.3.2	Verbrennung.....	57
4.3.4	Versuchsergebnisse	59
4.4	Wirbelschicht Vorversuche	62
4.4.1	Versuchsaufbau.....	62
4.4.2	Versuchsdurchführung	64
4.4.3	Versuchsauswertung.....	66
4.4.4	Theoretische Berechnung des Lockerungspunktes	67

4.4.4.1	Druckverlust in der Wirbelschicht	67
4.4.4.2	Lockerungsgeschwindigkeit.....	67
4.4.4.3	Auswertung und Ergebnisse.....	68
4.5	Wirbelschicht.....	70
4.5.1	Ermittlung der Prozessbedingungen	70
4.5.2	Versuchsaufbau.....	72
4.5.2.1	Wirbelschichtreaktor	72
4.5.2.2	Gasverteilungsboden.....	74
4.5.2.3	Gasversorgung	75
4.5.2.4	Probeaufgabesystem.....	76
4.5.2.5	Gasanalyse.....	77
4.5.2.6	Messdatenerfassung	78
4.5.3	Versuchsdurchführung	78
4.5.4	Versuchsauswertung der ersten Versuchsreihe.....	79
4.5.5	Versuchsergebnis der ersten Versuchsreihe.....	83
4.5.6	Versuchsauswertung der zweiten Versuchsreihe.....	85
4.5.7	Versuchsergebnis der zweiten Versuchsreihe	87
5	ZUSAMMENFASSUNG	88
5.1	Ergebnisse Simultan-Thermo-Analyse.....	88
5.2	Ergebnisse Drehrohr	92
5.3	Ergebnisse Wirbelschicht.....	94
5.4	Ausblick	97
6	VERZEICHNISSE	99
6.1	Literatur.....	99
6.2	Abkürzungen.....	101
6.3	Tabellen	104
6.4	Abbildungen	105

1 Einleitung

Durch das zunehmende Umweltbewusstsein steigen einerseits die Klärschlamm-mengen an, andererseits reduzieren sich die Möglichkeiten einer geordneten Entsorgung. Dadurch wurden neue Lösungen in der Klärschlammbehandlung erforderlich. Ein wichtiger Schritt in Richtung effizientes Klärschlamm-Management ist das Umdenken vom reinen Entsorgen zum Verwerten.

Mittel- und langfristig bieten sich prinzipiell zwei Wege der Verwertung an:

- Stoffliche Verwertung (Rückführung in den Stoffkreislauf)
 - Landwirtschaft
 - Landschaftsbau
 - Kompostierung
- Energetische Verwertung (in der Industrie)
 - Thermische Behandlung

Bislang wurde mehr als die Hälfte des Klärschlammes deponiert. Nur ein Drittel davon wurde landwirtschaftlich verwertet, der Rest thermisch entsorgt [1]. Ab dem 1.1.2004 ist das Ablagern von Klärschlamm jedoch nur mehr nach vorhergehender Behandlung möglich, d.h.

- Thermisch oder
- Mechanisch-Biologisch.

1.1 Problemstellung

Aus der Industrie aber auch aus der Literatur ist bekannt, dass es bei den thermischen Verfahren zur Klärschlammbehandlung zu Problemen kommt. Großteils ergeben sich diese durch die stofflichen Eigenschaften des Klärschlammes, da Klärschlamm

- einen hohen Aschegehalt,
- hohe Entgasungsraten bei niedrigen Temperaturen
- und eine schlechte Wärmeleitfähigkeit aufgrund der mineralischen Matrix besitzt.

Bedingt durch diese Eigenschaften kommt es zu einem schlechten Ausbrand bei der thermischen Behandlung von Klärschlamm. Weiters ist bekannt, dass der Ausbrand auch abhängig von der Art des Klärschlammes, wie der Porenbeschaffenheit sowie von oberflächen- und strukturbedingten Eigenschaften ist.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war es den Ausbrand von getrocknetem Klärschlammgranulat aus der kommunalen Kläranlage Graz-Gössendorf hinsichtlich

- des Pyrolyseverhaltens,
- des Verbrennungsverhaltens
- und eines Korngrößeneinflusses zu untersuchen.

Weiters soll der Einfluss der stofflichen Eigenschaften des Klärschlammes auf die Ausbrenn- und Reaktionszeiten bei den thermischen Verfahren geklärt werden, vor allem im Hinblick auf die Einhaltung der gesetzlichen Rahmenbedingungen bei der Klärschlammbehandlung.

1.3 Gesetzliche Bestimmungen

Die gesetzliche Bestimmung, die bei der Klärschlammverbrennung angewandt wird, ist die Abfallverbrennungsverordnung (AVV) [2].

Nach § 7 Ziffer 1 müssen Verbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen so betrieben werden, dass möglichst vollständiger Verbrennungsgrad erreicht und in der Schlacke und der Asche ein Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) von weniger als 3 % des Trockengewichtes des verbrannten Stoffes (Schlacke und Asche) eingehalten wird.

Nach Ziffer 2 müssen Verbrennungsanlagen so ausgelegt und ausgerüstet sein, aber auch so betrieben werden, dass

- die Verbrennungstemperatur mindestens 850 °C beträgt,
- eine minimale Verweilzeit für Rauchgas von 2 Sekunden in der Verbrennungszone bei dieser Temperatur gewährleistet wird und
- der Mindestsauerstoffgehalt im Rauchgas von 6 Vol.% nicht unterschritten wird.

Weiters festgelegt sind in der Anlage 1 dieser Verordnung die Emissionsgrenzwerte im Abgas der Verbrennungsanlagen, angegeben in mg pro m³ trockenes Abgas und bezogen auf 11 Vol.% Sauerstoff.

Als Auszug seien hier angeführt die Tagesmittelwerte für:

- staubförmige Emissionen **10 mg/m³**
- Gas – und dampfförmige organische Stoffe, angegeben als organisch gebundener Kohlenstoff insgesamt **10 mg/m³**
- Kohlenstoffmonoxid (CO) **50 mg/m³**

2 Grundlagen

2.1 Thermische Klärschlammbehandlung [3, 4, 5]

Thermische Behandlungsverfahren für Klärschlamm sind die Pyrolyse, die Vergasung, die Mono- und Mitverbrennung, Kombinationsverfahren aus Ent- und Vergasung oder Entgasung und Verbrennung sowie die Nassoxidation. In Abbildung 2.1 sind die thermischen Verfahren zur Klärschlamm Vorbehandlung und Verwertung systematisch dargestellt.

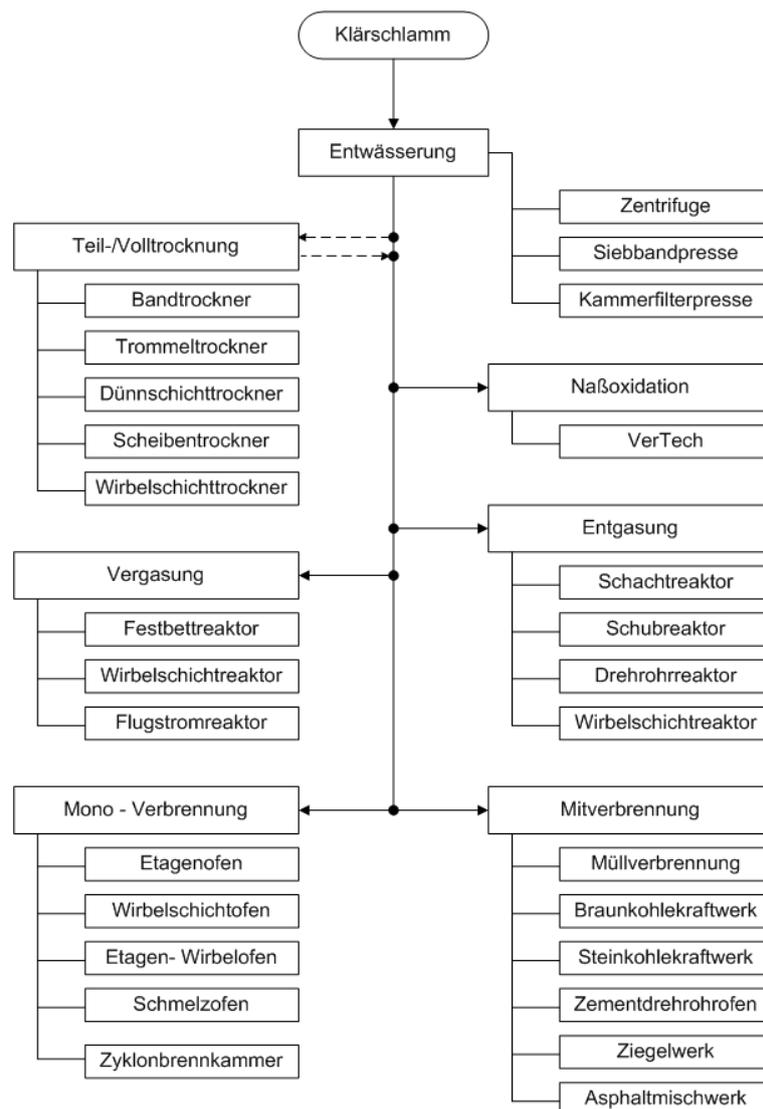


Abbildung 2.1: Thermische Verfahren zur Klärschlammbehandlung [3]

Die Ziele die mit dem thermischen Klärschlammbehandlungsverfahren verfolgt werden sind:

- Zerstörung der im Schlamm enthaltenen organischen Schadstoffe,
- Konzentration und Ausschleusung oder weitestgehende Fixierung der anorganischen Schadstoffe in der Reststoffmatrix,
- Minimierung der Masse an festen Restabfällen,

- Herstellung verwertbarer Produkte,
- Nutzung des Wärmeinhaltes.

Im Folgenden soll näher auf drei Verfahren, die Pyrolyse, Vergasung und Verbrennung eingegangen werden.

2.1.1 Pyrolyse

Die Pyrolyse ist die thermische Umwandlung von organischen Verbindungen unter Luftabschluss und innerhalb der Gasatmosphäre, welche sich aus den Zersetzungsprodukten bildet. Organische Verbindungen werden bei Erhitzen instabil und in flüchtige Bestandteile sowie in einen festen, als Koks bezeichneten, Rückstand zersetzt. Der Pyrolyseprozess wird in drei hintereinander ablaufenden Phasen unterteilt:

- Trocknung,
- Verschwelung,
- Gasbildung.

Im Temperaturbereich bis zu 200 °C wird unter Entstehung von Wasserdampf durch physikalische Wasserspaltung getrocknet, wobei viel Energie benötigt wird, nämlich 2250 kJ/kg Wasser bei 1 bar. Bei hohem Wassergehalt, z. B. durch Zugabe von Klärschlamm ist es daher günstig, dem Reaktor Pressen oder Trocknungsaggregate vorzuschalten.

Bei 200 °C bis 500 °C läuft die Verschwelung ab. Dabei werden Seitengruppen höhermolekularer organischer Substanzen, wie Zellulose, Eiweiß und Fett abgespalten, makromolekulare Gerüststrukturen werden zu Gasen, flüssigen organischen Verbindungen und festen Kohlenstoff abgebaut. Die Zersetzung von Klärschlamm beginnt bei etwa 190 °C und endet bei etwa 520 °C.

In der Gasbildungsphase zwischen 500 °C und 1200 °C werden die bei der Verschwelung entstandenen Produkte weiter aufgespalten. Dabei entstehen aus dem festen Kohlenstoff und aus den flüssigen organischen Produkten die stabilen Gase H₂, CO, CO₂ und CH₄.

Die Gasbildungsphase läuft im Wesentlichen nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:



mit den Verteilungskoeffizienten m, n, x, y und z.

Aus den Gleichungen (2.1) bis (2.4) geht hervor, dass sich höhermolekulare Kohlenwasserstoffe zu Wasserstoff, Methan und festem Kohlenstoff zersetzen. Methan wird durch Reaktion mit Wasser zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff – Synthesegas – umgewandelt. Der abgeschiedene feste Kohlenstoff reagiert mit Wasserdampf oder Kohlendioxid unter Bildung von Wasser- oder Generatorgas.

Bei der pyrolytischen Umsetzung von Klärschlamm fallen neben den gasförmigen, auch noch flüssige und feste Produkte an, wie:

- Brenn- oder Rohstoffe als Teer und Öle,
- Kondenswasser mit darin gelösten Verunreinigungen,
- Reststoffe wie Pyrolysekoks (fixer Kohlenstoff), Metall, Glas und Sand.

Bei Temperaturen unter 550 °C ist die Ausbeute an flüssigen Zersetzungsprodukten wie Öle und Teere am höchsten. Im Mitteltemperaturbereich bis 800 °C fallen hauptsächlich heizwertreiche Gase wie Methan und höhere Kohlenwasserstoffe, jedoch nur wenige Teere und Öle an. Über diese Temperatur bis zu etwa 1100 °C gibt es praktisch keine Teere und Öle mehr, sondern hauptsächlich heizwertärmere Gase, in Form von Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

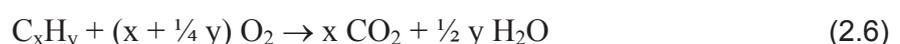
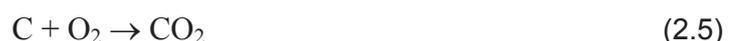
Die Pyrolyse-Endtemperatur ist damit auch der bestimmende Prozessparameter für den Heizwert des Pyrolysegases. Je nach Temperaturbereich in den die Pyrolyseverfahren betrieben werden unterscheidet man zwischen Niedertemperatur-, Mitteltemperatur- und Hochtemperaturpyrolyse.

2.1.2 Vergasung

Bei der Vergasung werden die kohlenstoffhaltigen Inhaltsstoffe des Klärschlammes unter Zugabe eines Vergasungsmittels zu gasförmigem Brennstoff und Asche oder Schlacke umgesetzt. Die Vergasung ist somit die Weiterführung des Entgasungsprozesses. Dabei wird der Restkohlenstoffanteil des Pyrolysekokes im Glutbett bei Temperaturen oberhalb von 800 °C bei unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr oxidiert. Als Vergasungsmittel werden Dampf, Kohlendioxid, Sauerstoff oder Luft verwendet.

Die Vergasung läuft in Abhängigkeit von den verwendeten Vergasungsmittel nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:

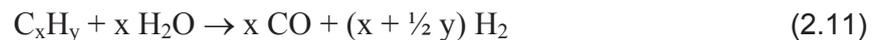
Oxidation (exotherm):



Boudouard-Reaktion (endotherm):



Wassergas-Reaktion (endotherm):



mit den Verteilungskoeffizienten x , y und z .

Durch teilweise Verbrennung des Kohlenstoffes wird das Brennstoffbett zum Glühen gebracht und reagiert mit dem gebildeten Kohlendioxid entsprechend der endothermen Boudouard-Reaktion, nach Gleichung (2.8). Je höher die Temperatur im Brennstoffbett ist, desto mehr Kohlenmonoxid wird gebildet. Analog verläuft die Wassergasreaktion nach Gleichung (2.9) und (2.10). Dabei wird durch Zugabe von Wasserdampf zur Verbrennungsluft bei niedrigen Temperaturen CO_2 und Wasserstoff, und bei hohen Temperaturen CO und Wasserstoff gebildet. Die Vergasungs- oder Reaktionsgeschwindigkeit hängt neben der Temperatur auch von der Porosität, dem Porendurchmesser und der inneren Diffusion des Brennstoffbettes ab.

Die bei der Vergasung entstehenden Produkte sind je nach Vergasungsmittel Schwachgas oder Synthesegas die energetisch oder chemisch weiterverwertet werden können.

2.1.3 Verbrennung

Die Verbrennung ist die vollständige Oxidation von brennbaren Substanzen, dabei wird Energie in Form von Wärme freigesetzt. Organische Substanzen werden praktisch vollständig umgesetzt, die nicht brennbaren Bestandteile werden inertisiert. Der chemische Vorgang der Verbrennung besteht aus:

- Trocknung,
- Entgasung,
- Vergasung,
- Oxidation.

Die Verbrennung beginnt mit der Trocknung, der Klärschlamm erwärmt sich zunächst kaum über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis das an den Klärschlamm gebundene Wasser verdampft ist, danach steigt die Temperatur schnell an.

Bei der Entgasung werden flüchtige Bestandteile bei Temperaturen um $250 \text{ }^\circ\text{C}$ und höher ausgetrieben. Da die Zündtemperatur von Klärschlamm sehr niedrig liegt, kommt es hier im Beisein von Sauerstoff augenblicklich zur Zündung.

Bei der Vergasung wird anschließend der fixe Kohlenstoff zu gasförmigen Produkten umgesetzt. Dieser Vorgang spielt sich vorwiegend im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 600 °C ab.

Bei der eigentlichen Verbrennung werden die brennbaren Gase aus den vorangegangenen Prozessabläufen vollständig oxidiert. Als Verbrennungsprodukte entstehen im Wesentlichen Kohlendioxid und Wasserstoff. In Wirklichkeit können jedoch diese Vorgänge nicht exakt voneinander getrennt werden, sie verlaufen teilweise parallel und beeinflussen sich gegenseitig.

Durch die Veränderung der spezifischen Sauerstoffmenge bezogen auf den vorhandenen Kohlenstoff können die Verbrennungsabläufe stark beeinflusst werden. Das stöchiometrische Verhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoff wird als Luftzahl λ bezeichnet.

Bei einer **vollkommenen** Verbrennung ist $\lambda > 1$, d.h. es herrscht ein Überschuss an O_2 . Es werden alle brennbaren Komponenten in die höchste Wertigkeitsstufe umgewandelt, der Kohlenstoff wird zu CO_2 (Gleichung (2.12)), der Wasserstoff zu H_2O , alle Kohlenwasserstoffe zu CO_2 und H_2O , der Schwefel zu SO_2 und der Schwefelwasserstoff zu SO_2 und H_2O oxidiert. Das im Klärschlamm vorhandene Wasser wird in den dampfförmigen Aggregatzustand überführt. Es entsteht bei der vollkommenen Verbrennung also ein Rauchgas, das theoretisch keinen Heizwert mehr aufweist.



Im Falle einer **vollständigen** Verbrennung ist $\lambda = 1$, d.h. es steht die stöchiometrische O_2 -Menge für die vollständige Oxidation zur Verfügung. Es werden alle brennbaren Komponenten der Ausgangsstoffe oxidiert, so dass bei der Verbrennung von Klärschlamm als Rückstand lediglich die Asche verbleibt, die nun keinen Heizwert mehr besitzt.

Bei einem $\lambda < 1$ ist der Kohlenstoff im Überschuss, d.h. es liegt eine **unvollkommene** Verbrennung vor. In Rauchgas liegt neben Kohlendioxid, Wasserdampf und Schwefeldioxid noch Kohlenmonoxid (Gleichung (2.13)), Wasserstoff und andere brennbare Bestandteile vor. Neben den eben erwähnten Komponenten kann noch Methan, aber auch feinst verteilter Kohlenstoff (Ruß) im Rauchgas vorliegen.



Bei der **unvollständigen** Verbrennung werden die oxidierbaren Komponenten nicht restlos verbrannt, so dass der Rückstand (Asche) noch einen mehr oder weniger großen Heizwert besitzt, siehe Gleichung (2.14).



Im Allgemeinen strebt man bei Verbrennungsprozessen eine vollständige Verbrennung an, weil sich hier die theoretische höchste Verbrennungstemperatur ergibt. Hingegen ist eine vollkommene Verbrennung vor allem dann nicht erwünscht, wenn ein heizwertreiches Gas erzeugt werden soll.

Grundsätzlich kann zwischen der reinen Verbrennung oder Monoverbrennung von Klärschlamm und der Klärschlamm-Mitverbrennung unterschieden werden.

Bei der **Monoverbrennung** wird der Klärschlamm hauptsächlich in Wirbelschichtöfen verbrannt. Vereinzelt kommen Etagenöfen, Etagenwirbelschichtöfen und die Zyklonfeuerung zum Einsatz. Als Nachteil der Monoverbrennung werden die aufwendige Rauchgasreinigung und der hohe Investitionsaufwand genannt. Allerdings sind die Emissionen niedriger als bei jedem anderen Klärschlamm-Sorgungsverfahren.

Die **Mitverbrennung** von Klärschlamm wird bislang bei der Hausmüllverbrennung, bei Braun- und Steinkohlekraftwerken sowie bei der Baustoffproduktion angewandt. Laut §3 der Verbrennungsverordnung für gefährliche Abfälle in gewerblichen Betriebsanlagen kann Klärschlamm mit Abfällen unterschiedlicher Art und Mengenanteile als Ersatz- oder Zusatzbrennstoff bis zu 40 % der im Kalendervierteljahr tatsächlich zugeführten durchschnittlichen Gesamtbrennstoffwärmeleistung mitverbrannt werden [6]. Der technische Aufwand und die Kosten für zusätzlich notwendige Installationen bei bestehenden, für die Klärschlamm-Mitverbrennung geeigneten Anlagen sind im Vergleich zum Wert des Brennstoffes jedoch recht bescheiden. In der Regel handelt es sich um folgende zusätzliche Einrichtungen:

- Annahme, Bunker und Aufgabevorrichtung für Klärschlamm,
- ggf. zusätzliche Abgasreinigung, sofern der Klärschlamm ein deutlich vom übrigen Input abweichendes Schadstoffspektrum aufweist,
- ggf. zusätzliche Vorrichtungen am Ascheaustrag, zumal der Ascheanfall gegenüber dem Regelbrennstoff deutlich größer ist.

2.2 Wirbelschichtverbrennung ^[3]

Wie bereits erwähnt wird Klärschlamm hauptsächlich in der Wirbelschicht verbrannt. Die Wirbelschicht ist der Zustand, in dem sich Feststoffpartikel befinden, wenn sie in einem Reaktor durch ein von unten nach oben strömendes fluides Medium von ihrem Festbett aufgewirbelt werden. Ab einer bestimmten Durchströmungsgeschwindigkeit stellt sich eine lebhafte Bewegung und Durchmischung der Feststoffpartikel ein. Der Übergang vom Festbett zum Wirbelbett, das sich wie ein Fluid verhält, wird als Wirbelpunkt oder Lockerungspunkt bezeichnet. Das Wirbelbett ist die Grundlage der Wirbelschichtverbrennung.

2.2.1 Aufbau des Wirbelschichtofens

Der Wirbelschichtofen (Abbildung 2.2) besteht im Wesentlichen aus dem zylindrischen ausgemauerten Brennraum, dem Düsenboden und der darunter liegenden Windbox sowie einem Anfahrbrenner.

Auf dem Düsenboden des Ofens wird eine etwa 1 m hohe Sandschicht mit der Körnung von 0,5 mm bis 3 mm aufgeschüttet. Im stationären Verbrennungsbetrieb wird vorgewärmte Luft über die im Düsenboden eingelassenen Düsen in den Brennraum gedrückt. Dabei bildet sich bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von etwa 1,5 m/s ein stationäres Wirbelbett, das gute Bedingungen für den Stoff- und Wärmeübergang aufweist.

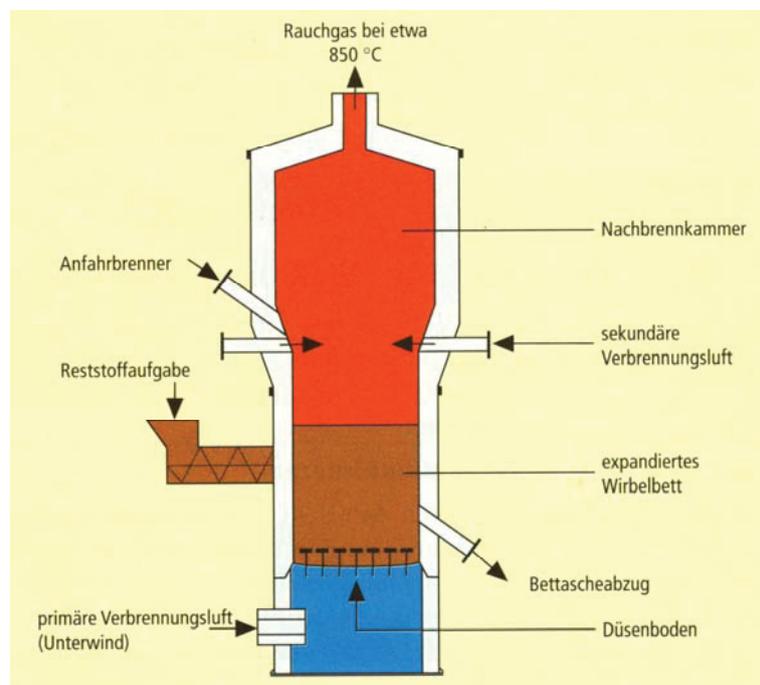


Abbildung 2.2: Aufbau eines Wirbelschichtreaktors [3]

Der Klärschlamm wird über Zellräder oder Eintragungsschnecken direkt in das 850 °C bis 950 °C heiße Wirbelbett aufgegeben. Durch intensiven Kontakt mit den Sandkörnern in der

oxidierenden Atmosphäre des Brennraums, laufen am Klärschlammkorn die Vorgänge der Verdampfung, Schwelung, Zündung und Verbrennung ab.

Die als Primärluft durch den Düsenboden zugeführte Verbrennungsluft dient zugleich der Ausbildung der Wirbelschicht und der Verbrennung. Durch unterstöchiometrische Luftversorgung im unteren Bereich des Wirbelbettes kann zunächst vergast und bei Zufuhr von Sekundärluft im oberen Bereich des Reaktors vollständig verbrannt werden. Die Asche wird kontinuierlich im unteren, die aschebeladenen Rauchgase im oberen Reaktorbereich ausgetragen.

2.2.2 Strömungsmechanik des Wirbelschichtofens

Die Wirbelschicht entsteht, wenn eine lose auf einem Wirbelboden ruhende Schüttung aus körnigem Material, wie Sand, Asche oder Kalkstein von unten mit Primärluft durchströmt wird. Mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit lockert sich der Brennstoff zunehmend, bis sich die Schüttung am Lockerungspunkt im Kräftegleichgewicht zwischen Auftriebskraft und Schwerkraft befindet. Wird die Leerrohrgeschwindigkeit weiter erhöht, expandiert die Schüttung und geht in den Schwebезustand, die eigentliche Wirbelschicht, über. Bei weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit wird der Austragungspunkt überschritten, ab dem die Feststoffpartikel in Abhängigkeit von ihrer Größe und ihrem Gewicht aus dem Reaktor transportiert werden.

Das Erreichen des Lockerungspunktes w_{mf} und die sich einstellenden Transportverhältnisse im Reaktor sind von der Leerrohrgeschwindigkeit w_f und der Schichthöhe H abhängig. Die einzelnen Phasen können über den Druckverlust Δp (Abbildung 2.3) dargestellt werden, für sie ergibt sich folgender Verlauf des Druckverlustes:

- Bis zum Erreichen des Lockerungspunktes nimmt der Druckabfall mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit zu.
- Nach Erreichen des Fluidisierungszustandes bleibt der Druckverlust bei weiter steigender Geschwindigkeit bis zum Austragungspunkt annähernd konstant.
- Mit dem Übergang zum Stofftransport steigt der Druckabfall erneut an.

Ein weiteres charakteristisches Merkmal für die Wirbelschicht ist der Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz:

- Bis zum Erreichen des Lockerungspunktes steigt der Wärmeübergangskoeffizient im Festbett kontinuierlich an.
- Im Arbeitsbereich der Wirbelschicht steigt er zunächst überproportional. Nach Überschreitung eines Maximalwertes fällt er wieder ab.
- Im Bereich des Stofftransportes nimmt er erneut kontinuierlich zu.

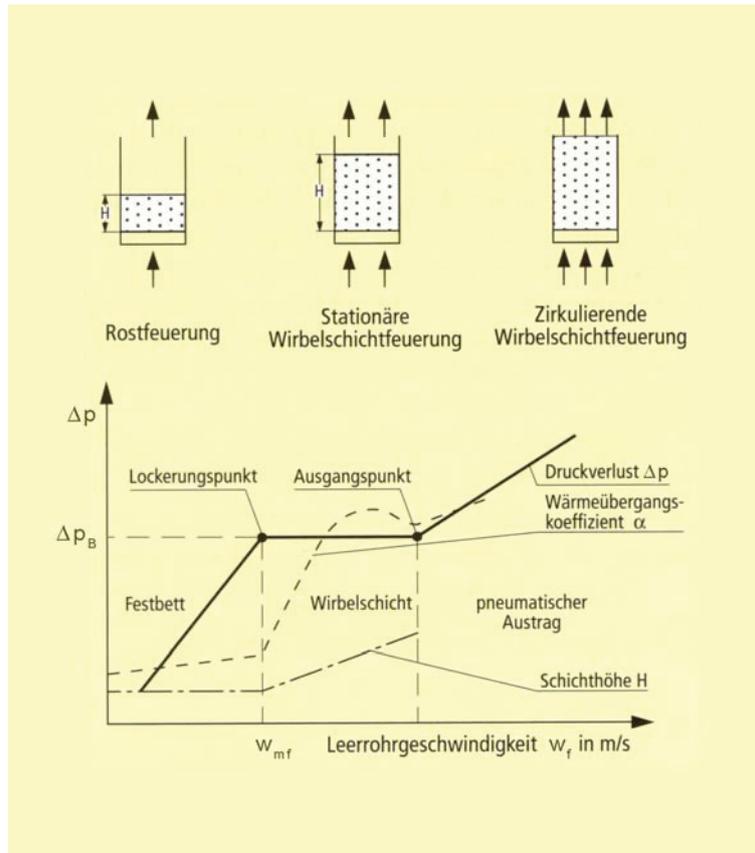


Abbildung 2.3: Druckverlustverlauf [3]

2.2.3 Wirbelschichtfeuerungssysteme

In Abhängigkeit von der Art der Fluidisierung des Wirbelbettes unterscheidet man:

- stationäre Wirbelschicht,
- rotierende Wirbelschicht (Einzel- und Doppelbettvariante),
- schnelle (zirkulierende) Wirbelschicht.

2.2.3.1 Stationäre Wirbelschicht

Der stationäre Wirbelschichtreaktor konventioneller Bauart ist die Grundform der Wirbelschichttechnik und besteht aus einem zylindrischen oder rechteckigen Reaktor, der nach unten durch den Düsenboden abgeschlossen ist. Die Abbildung 2.4 zeigt zwei mögliche Ausführungen einer stationären Wirbelschicht.

Die Wirbelschichtfeuerung kann in den Kessel integriert werden, dazu werden die Reaktorwände als Membran- oder Flossenrohrwände im Verdampferkreislauf ausgeführt. Die Verbrennungsluft wird in zwei Luftströme aufgeteilt. Die Primärluft trägt als Wirbelluft das Wirbelbett, die Sekundärluft wird in den Freiraum über dem Wirbelbett eingedüst und unterstützt die Nachverbrennung.

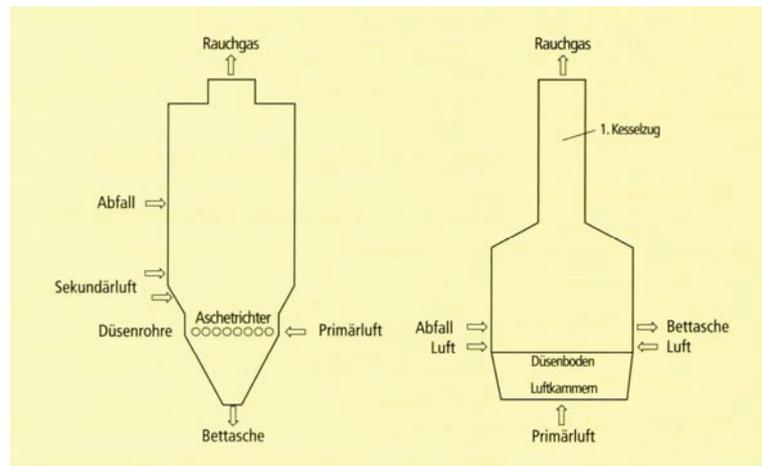


Abbildung 2.4: Verfahrensprinzip der stationären Wirbelschicht [3]

Beim Kaltstart wird die Wirbelschicht über Hilfsbrenner mit Gas oder Öl aufgeheizt, nach Erreichen der Betriebstemperatur wird der Einsatzstoff in die Schicht eingebracht, dort getrocknet, ent- und vergast und verbrannt. Mit fortschreitendem Ausbrand nimmt die Größe der Partikel so weit ab, dass sie als Aschenteilchen vom aufsteigenden Gasstrom erfasst und ausgetragen werden. Unverbranntes, nicht flugfähige Bestandteile sinken auf den Boden und werden abgezogen.

Das Austragsverhalten wird über die Anströmgeschwindigkeit geregelt. Jedoch kann der Feinkornaustrag mit dem Abgas nicht verhindert werden. Die stationäre oder langsame Wirbelschichtfeuerung wird mit Gasgeschwindigkeiten bis etwa 2,5 m/s betrieben, hierdurch bildet sich ein Wirbelbett von hoher Dichte und definierter Oberfläche.

Stationäre Wirbelschichten sind gegenüber der Korngröße des Einsatzgutes weitgehend unempfindlich und können daher für ein breites Korngrößenspektrum eingesetzt werden.

2.2.3.2 Rotierende Wirbelschicht

Ein Sonderfall der stationären Wirbelschicht ist die rotierende Wirbelschicht, in der die Zwangszirkulation – Rotation – des Bettes die Feststoffvermischung und den Feststofftransport verbessern soll. In Abbildung 2.5 ist eine rotierende Wirbelschicht, die als Einzel- oder Doppelbettvarianten gebaut werden kann, dargestellt.

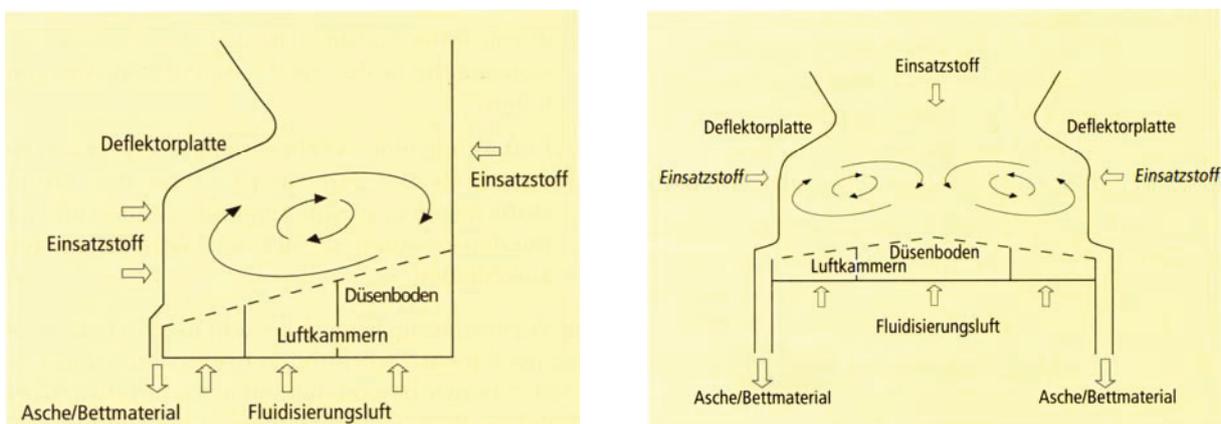


Abbildung 2.5: Verfahrensprinzip der rotierenden Wirbelschicht [3]

Die Verbrennungskammer weist einen rechteckigen Querschnitt auf. Je nach Bauart sind eine oder zwei Wände des Reaktors oberhalb des geneigten Düsenbodens nach innen eingezogen und bilden parallel zum Boden geneigte Deflektorplatten, durch die die Lage der Wirbelschicht definiert wird.

Die Primärluft wird über mehrere Luftkammern in den Reaktor geleitet, wobei die Strömungsgeschwindigkeit zum unteren Ende des Düsenbodens hin zunimmt, so dass dort das Bettmaterial nach oben gegen die Deflektorplatte getragen und im Bereich mäßiger Strömungsgeschwindigkeiten am höheren Ende des Düsenbodens umgelenkt wird. Damit wird das Wirbelbett in einer elliptischen Bahn zwangsorientiert. Die Wirbelschicht besteht bei der Einzelvariante aus einer rotierenden Walze und bei der Doppelvariante aus zwei gegenläufigen rotierenden Walzen. Die Bettrotation kann durch Eindüsen von Sekundärluft unterhalb der Deflektorplatte oder gegenüber der Einschnürung unterstützt werden.

Im Unterschied zur üblichen stationären Wirbelschichtfeuerung wird also zusätzlich zur vertikalen eine horizontale Fluidisierungs Komponente gebildet, wodurch das Verbrennungsgut und die Betttemperatur vergleichmäßigt werden. Der Austrag der nicht flugfähigen, unbrennbaren Bestandteile wird durch den in Richtung zum Austragsschacht geneigten schrägen Düsenboden unterstützt. Der Ascheaustragsschacht ist am unteren Ende des geneigten Düsenbodens angeordnet. Die Asche wird mit einer wassergekühlten Austragsschnecke kontinuierlich oder intermittierend abgezogen und klassiert, wobei der Feinanteil zum Reaktor rezirkuliert wird.

Die Wirbelbetttemperatur liegt bei etwa 850 °C. Zur Temperaturbegrenzung wird bei vorgegebenem Heizwert der Wärmeumsatz im Bett durch Rezirkulation der Rauchgase in den Primärluftkreis begrenzt. Dadurch wird das Sauerstoffangebot vermindert, der Verbrennungsablauf wird dadurch zweistufig:

- Trocknung, Ent- und Vergasung sowie Teilverbrennung des Brennstoffs im Wirbelbett mit Primärluft,
- vollständiger Ausbrand in der Nachreaktionszone unter Zugabe von Sekundär- und Tertiärluft.

2.2.3.3 Schnelle (zirkulierende) Wirbelschicht

Zirkulierende Wirbelschichtsysteme werden hinsichtlich der Leerrohrgeschwindigkeiten oberhalb des Austragungspunktes (siehe Abbildung 2.3) betrieben, d.h. die Wirbelschicht dehnt sich über die gesamte Reaktorhöhe und das Material wird aus dem Reaktor ausgetragen. Hohe Leerrohrgeschwindigkeiten von etwa 6 m/s und die durch den Materialumlauf bewirkte höhere Verweilzeit des Brennstoffes führen zu höherem Stoffdurchsatz und verbessertem Ausbrand. In Abbildung 2.6 ist das Prinzip einer zirkulierenden Wirbelschicht dargestellt.

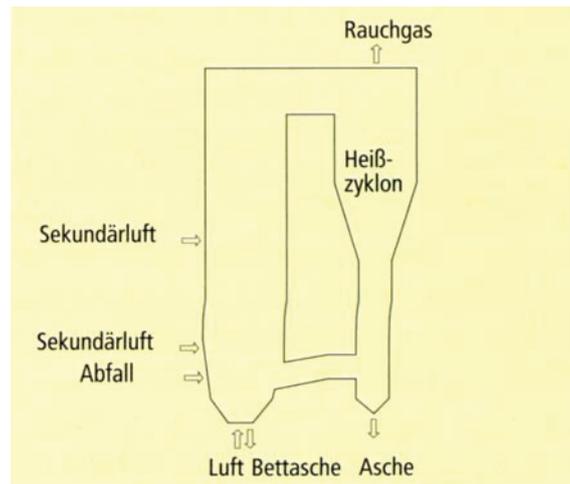


Abbildung 2.6: Verfahrensprinzip der schnellen (zirkulierenden) Wirbelschicht [3]

Der Feststoff wird nach dem Austrag in einem außen liegenden Zyklon abgeschieden und teilweise zurückgeführt. In der Rückführleitung für den Feststoff muss ein Absperr- und Förderorgan angeordnet sein, da es sonst zu unerwünschten Rückströmungen aus dem Reaktor kommen kann, welche einerseits den Stofftransport behindern, andererseits den Wirkungsgrad des Zyklons empfindlich herabsetzen können.

In der Brennkammer nimmt durch den Ausbrand die Dichte der Partikel vom Anströmboden zum Austrag hin ab. Durch Veränderung dieser Partikeldichte kann der Wärmeinhalt des Wirbelbettes geregelt werden, d.h. leichtere Partikel werden ausgetragen, schwerere dagegen bleiben in der Wirbelschicht. Demzufolge reagiert die Regelung auf Heizwertschwankungen ohne Veränderung des Luftüberschusses. Im Unterschied zur stationären Wirbelschicht benötigt die schnelle Wirbelschicht jedoch ein definiertes Korngrößenspektrum, dies wird meistens durch hohen Aufbereitungsaufwand erreicht.

2.2.4 Vor- und Nachteile der Wirbelschichtverbrennung ^[7]

Die wesentlichen Vorteile der Wirbelschichtverbrennung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei der Wirbelschichtverbrennung wird ein sehr hoher Ausbrand erreicht.
- Unabhängig von Ascheanteil, Wassergehalt und Heizwert kann eine große Spanne von Materialien mit Hilfe der Wirbelschicht verbrannt werden.
- Pastöse Abfälle und Klärschlämme können in der Wirbelschicht ebenfalls gut verbrannt werden.
- Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit im Wirbelbett kann der Reaktor bei niedrigen Temperaturen gefahren werden (700 °C bis 900 °C). Dies verursacht niedrigere NO_x-Emissionen und verringerte Schwermetallemissionen.
- Additive wie Kalk und Dolomit ermöglichen eine Bindung von SO₂, HCl, HF direkt im Wirbelbett. Dies führt ebenso zu einer verkleinerten und damit billigeren Rauchgasreinigung.

- Der Reaktor kann über Primär- und Sekundärluftströme und über die rückgeführten Rauchgase einfach gesteuert werden.
- Die intensive Durchmischung von Brennstoffen und Bettmaterial verhindert die Bildung einer reduzierenden Umgebung (Schwelzustände, Glutnester, CO-Strähnen).
- Die Bettasche kann trocken abgezogen werden.
- Schwankungen bei der Beschickung werden durch die hohe Wärmekapazität des Wirbelbetts ausgeglichen.
- Ein Wiederanfahren nach kurzfristigem Abstellen des Reaktors ist durch die hohe Wärmekapazität des Wirbelbetts unproblematisch.

Neben den angeführten Vorteilen gibt es bei der Wirbelschichtverbrennung auch Nachteile:

- Der Verbrauch an Bettmaterial führt zu erhöhten Emissionen von Feststoffen.
- Durch die intensive Bettbewegung im Feuerungsraum kommt es zu Erosionen an Einbauten und Wänden, welche ein enormes Ausmaß annehmen können.
- Im Wirbelbett muss eine konstante Temperatur von 850 °C garantiert sein. Höhere Temperaturen können ein Schmelzen des Bettmaterials (Quarzsand) verursachen.
- Aufgrund dieser niedrigen Temperaturen (850 °C) wird mehr Verbrennungsluft benötigt. Damit steigt der Rauchgasvolumenstrom gegenüber der Rostfeuerung. Dies verursacht höhere gaseitige Emissionsmassenströme der Wirbelschichtverbrennung bei gleichen spezifischen Emissionswerten, wodurch die Rauchgasreinigung größer dimensioniert werden muss.

2.2.5 Übersicht entwickelter Wirbelschichtfeuerungsverfahren ^[8]

Entsprechend dem Stand der Technik sollen nun einige technische Ausführungen aufgelistet werden. Abbildung 2.7 gibt einen Überblick der entwickelten Wirbelschichtfeuerungs-systeme. Bei der Entwicklung der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung zeigen sich unterschiedliche Konzepte, die meist durch individuelle Firmenlösungen bestimmt sind.

Stationäre Wirbelschichtfeuerung:

- a) System Ökoflow (Thyssen Engineering)
- b) System MBC (Multi Bed Combustion)
- c) System Duklafluid (CKD DUKLA)

Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung:

- d) System Circofluid (Babcock AG)
- e) System Pyroflow (Ahlström)
- f) System Lurgi
- g) System Studsvik
- h) System Steinmüller

i) System FICB (Simmering-Graz-Pauker AG)

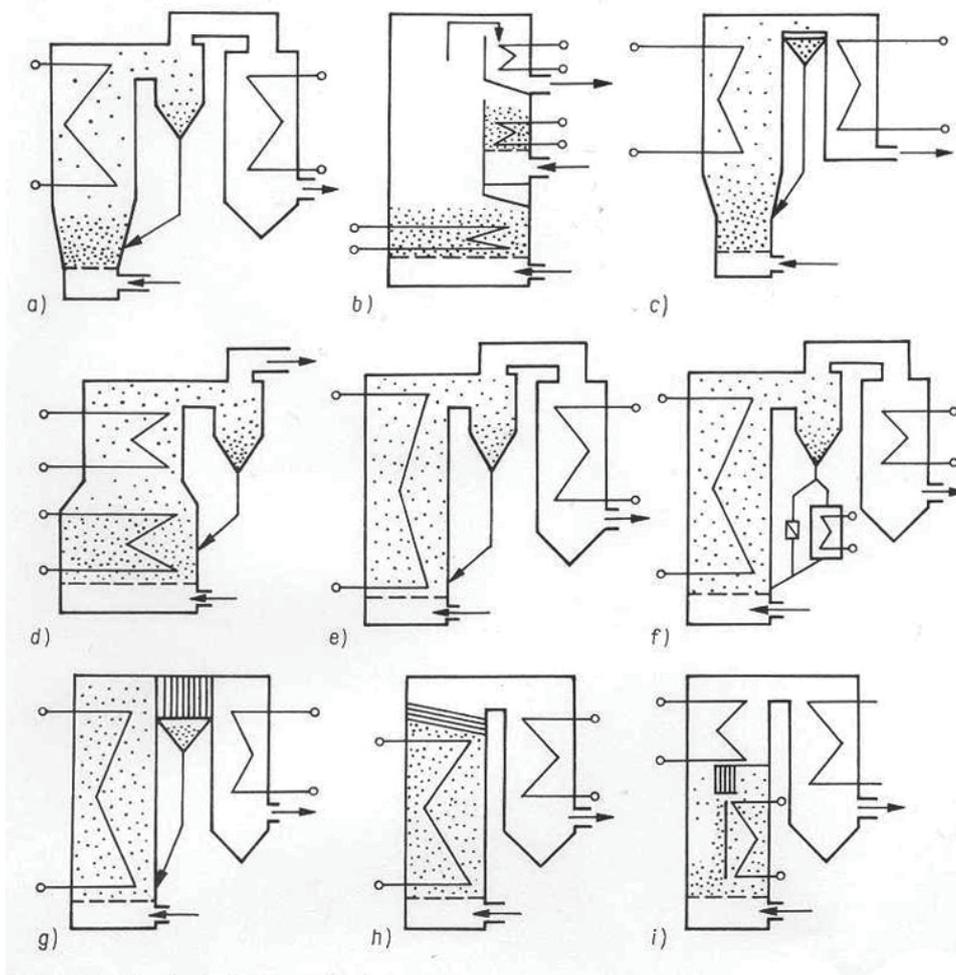


Abbildung 2.7: Grundprinzipien entwickelter Wirbelschichtfeuerungsverfahren

3 Charakterisierung des Versuchsmaterials

Bevor mit den Versuchen begonnen werden konnte, war es notwendig das Versuchsmaterial zu charakterisieren. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel zuerst auf die Herkunft des Klärschlammgranulates eingegangen, anschließend werden die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Versuchsgranulates dargestellt. Weiters wurde eine Verbrennungsrechnung für das Versuchsmaterial durchgeführt, um das Verbrennungsverhalten abschätzen zu können.

3.1 Granulatherkunft ^[1]

Die Stadt Graz betreibt in der Nachbargemeinde Gössendorf eine Kläranlage die mit einem Anschlusswert von 500.000 Einwohnerwerten ausgelegt ist. Das in der Kläranlage gereinigte Abwasser lässt sich als städtisches Abwasser mit einem Anteil gewerblich/industrieller Abwässer charakterisieren. Die Anlage umfasst eine mechanische und eine biologische Abwasserreinigung, sowie eine anaerobe Schlammbehandlung, eine Phosphateliminiierung und Denitrifikation. Der aus der Faulung stammende Nassschlamm wird in zwei Vorlagebehältern teilweise eingedickt und zwischengespeichert, und anschließend von der AEVG (Abfall Entsorgungs- und Verwertungs- GmbH) zur Aufbereitung übernommen.

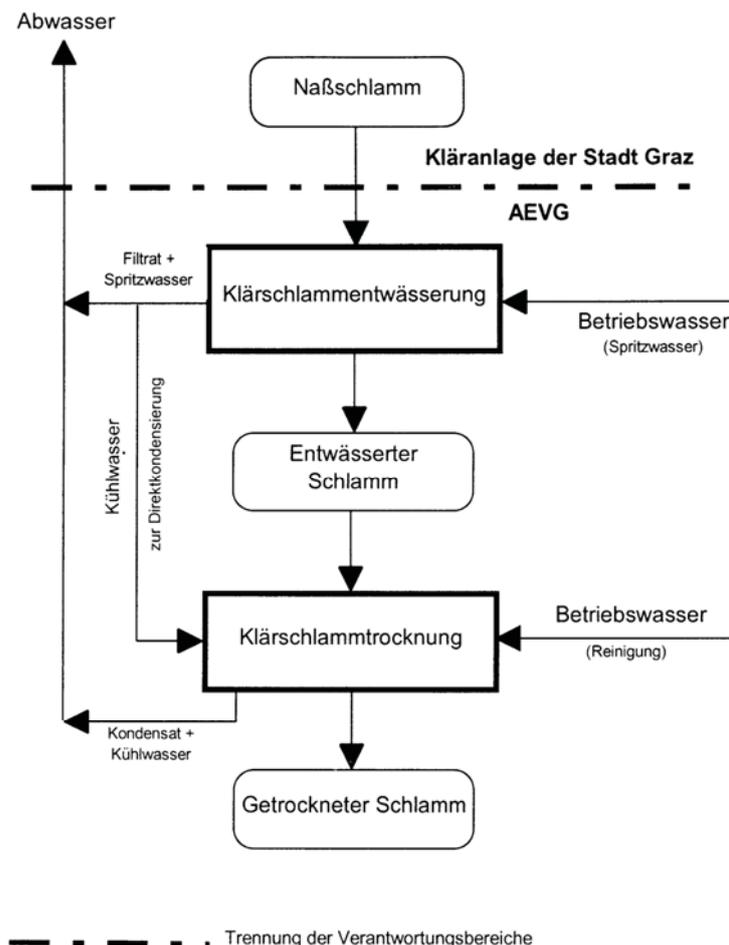


Abbildung 3.1: Zusammenhang Kläranlage und AEVG-Klärschlammaufbereitung [1]

Die Abbildung 3.1 zeigt die Klärschlamm-entwässerung und Klärschlamm-trocknung des Nassschlammes. Dieser weist einen Trockensubstanzgehalt von etwa 4 % - 6 % TS auf. Der Nassschlamm wird über Siebbandpressen unter Einsatz eines organischen Flockungsmittels mechanisch entwässert. Der mechanisch entwässerte Klärschlamm weist üblicherweise TS-Gehalte zwischen etwa 30 % und 35 % auf. Anschließend wird dieser thermisch getrocknet. Die Klärschlamm-trocknung erfolgt über eine indirekte Trommeltrocknertechnologie (DDS – Drum Drying System). Ein Prinzipschema ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

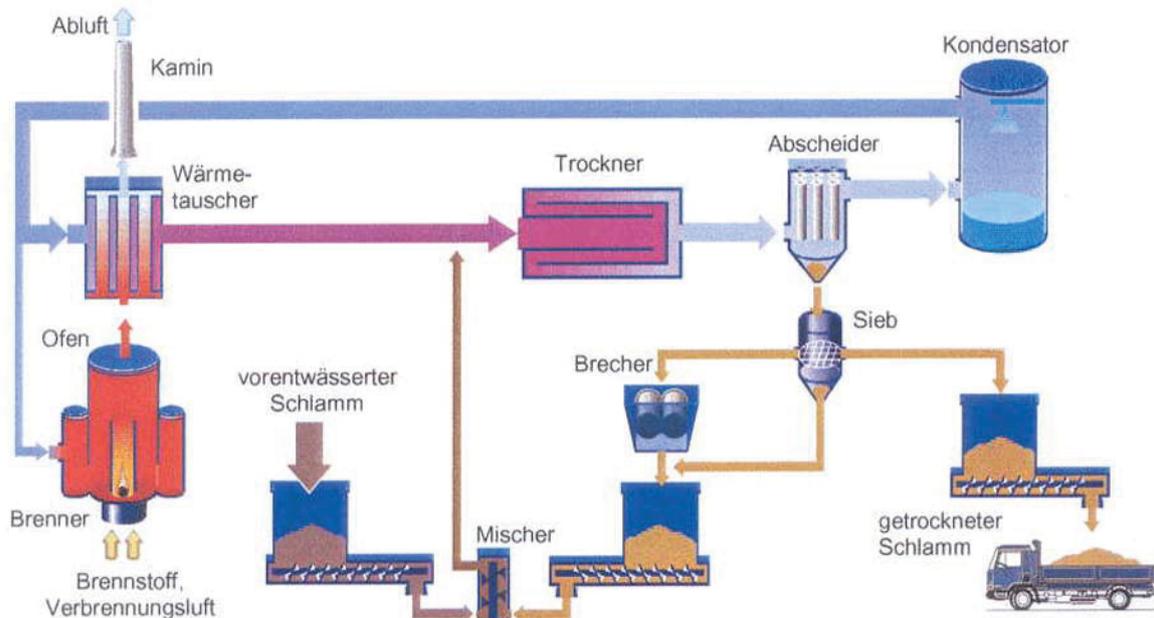


Abbildung 3.2: Fließschema der DDS-Anlage [1]

Um den Bereich der so genannten Leimphase, wo der Schlamm bei TS-Gehalten von etwa 50 % zum Kleben neigt, zu vermeiden, wird der vorentwässerte Schlamm mit vollgetrocknetem Granulat vermischt. Das Gemisch wird im Trommeltrockner getrocknet und mit dem Trocknungsgasstrom aus dem Trockner ausgetragen. Anschließend wird das vollgetrocknete Granulat in einem Filter vom Trocknungsgasstrom getrennt. Granulat mit Korngrößen zwischen etwa 4 mm und 10 mm wird über einen Brecher zerkleinert und in die Anlage zur Rückmischung mit dem entwässerten Schlamm geführt. Das vollgetrocknete, fertige Granulat umfasst den Korngrößenbereich bis 4 mm und einen Trockensubstanzgehalt von etwa 90 %. Der Heizwert der Trockensubstanz liegt bei ca. 12.000 kJ/kg. Das getrocknete Granulat mit einer Schüttdichte im Bereich von 460 kg/m³ bis 600 kg/m³ wird in einer Siloanlage zwischengelagert und kann in weiterer Folge thermisch verwertet werden.

3.2 Versuchsmaterial und Korngrößenverteilung

Das Ausbrandverhalten der Granulate aus Gössendorf sollte in weiteren Versuchen an unterschiedlichen Kornfraktionen untersucht werden.

Im Anlieferungszustand wurde für das Granulat die Korngrößenverteilung mittels Siebanalyse nach DIN 66 165 bestimmt. Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind in der nachfolgenden Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Korngrößenverteilung des Klärschlammgranulates von Gössendorf

i	Korngrößenklasse			Teilmasse Δm_i [g]	Massenanteil $\Delta m_i / m$ [-]	Verteilungssumme $Q_3(d)$ [-]	Verteilungsdichte $q_3(d)$ [mm ⁻¹]
	d_{i-1}	...	d_i [mm]				
1	0	...	0,125	1,20	0,002	0,002	0,015
2	0,125	...	0,25	0,79	0,001	0,003	0,010
3	0,25	...	0,50	1,60	0,003	0,006	0,010
4	0,50	...	1,0	6,17	0,010	0,016	0,020
5	1,0	...	2,0	51,67	0,083	0,099	0,083
6	2,0	...	4,0	424,09	0,683	0,782	0,342
7	4,0	...	6,3	135,21	0,218	1,000	0,095
Summe				620,73	1,00		

Abbildung 3.3 zeigt die grafische Darstellung der Korngrößenverteilung in einen Koordinatensystem mit linearer Teilung auf beiden Achsen.

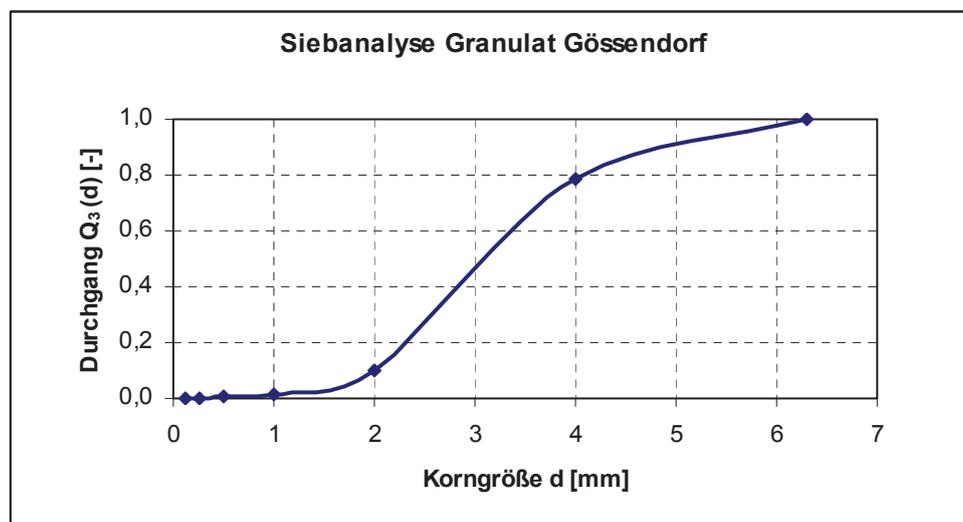


Abbildung 3.3: Korngrößenverteilungssumme $Q_3(d)$

Die durchgeführten Laborversuche erfolgten mit drei unterschiedlichen Granulatfraktionen aus dem unteren Korngrößenbereich, da sich diese Korngrößen für die Laboraggregate als die geeignetsten herausgestellt haben. Diese Kornfraktionen sollten sich aber trotzdem soweit unterscheiden, dass man eine Aussage über das Ausbrandverhalten der unterschiedlichen Korngrößen machen kann. Tabelle 3.2 zeigt die für die Versuche verwendeten Korngrößenklassen.

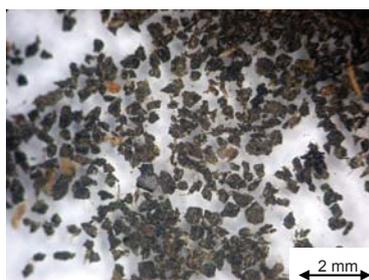
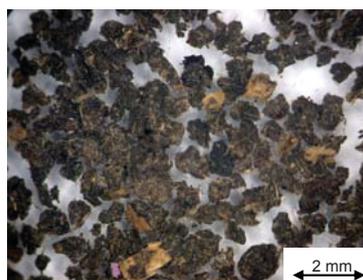
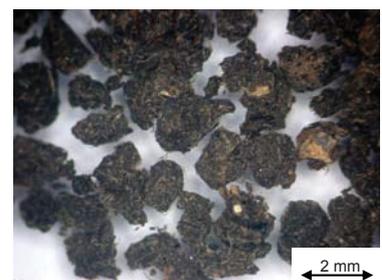
Tabelle 3.2: Versuchsmaterial

	Granulatfraktionen		
	KS fein	KS mittel	KS grob
Korngrößenklasse [μm]	250 - 500	500 - 1000	1000 - 1600

In Abbildung 3.3 ist deutlich zu sehen, dass genau diese Granulatfraktionen, welche für die Versuche benötigt wurden in sehr geringen Mengen vorhanden waren. Aus diesem Grund wurde das Granulat zuerst im Backenbrecher auf eine Korngröße von unter 2 mm gebrochen. Abbildung 3.4 zeigt das Granulat im Anlieferungszustand und in Abbildung 3.5 ist das Granulat nach der Brechung zu sehen.

**Abbildung 3.4:** Granulat im Anlieferungszustand**Abbildung 3.5:** Granulat nach der Brechung

Im Anschluss an die Brechung wurden jene für die Versuche benötigten Granulatfraktionen durch Siebung hergestellt. Unter dem Stereomikroskop betrachtet, zeigte sich für die in den Versuchen verwendeten Kornfraktionen folgendes Bild (Abbildung 3.6 bis 3.8).

**Abbildung 3.6:** KS fein**Abbildung 3.7:** KS mittel**Abbildung 3.8:** KS grob

Die Aufnahmen zeigen deutlich die unterschiedlichen Korngrößen und deren Oberflächenbeschaffenheit. Während das Granulat im Lieferzustand noch eine eindeutige Kugelstruktur aufweist, ist diese durch das Brechen teilweise zerstört worden. Dennoch sollte dieser Umstand keinen Einfluss auf die Verbrennungsversuche haben, da hier das Hauptaugenmerk auf die unterschiedlichen Korngrößen gelegt wurde, und nicht auf die vorhandene Oberflächenstruktur.

3.3 Chemische Zusammensetzung

Bevor mit der Durchführung von Verbrennungsversuchen begonnen werden konnte, war es notwendig das Versuchsmaterial hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zu charakterisieren. Daraus ergibt sich ein für die Verbrennung eindeutiges, diesem Klärschlammgranulat zuzuordnendes Verhalten. In [9] wird beschrieben, dass speziell die Anteile an flüchtigen Verbindungen, Asche und an fixen Kohlenstoff den entscheidenden Einfluss an der Effizienz der Verbrennung haben.

Aus der Literatur [10] ist weiters bekannt, dass die Zusammensetzung der organischen Trockensubstanz von Klärschlamm aus kommunalen Kläranlagen in einem relativ gleich bleibenden Massenverhältnis der Hauptelemente C, O und H von ca. 55:33:7,5 vorkommt. Der mineralische Anteil der Trockensubstanz besteht hauptsächlich aus SiO_2 , Al_2O_3 sowie CaO und P_2O_5 . Im Unterschied zu fossilen Brennstoffen enthält Klärschlamm jedoch viele langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen, was wiederum auf hohe Entgasungsraten bei relativ niedrigen Temperaturen schließen lässt.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse des Klärschlammgranulates, welche im Labor des Wärmetechnik-Institutes separat für alle drei Granulatfraktionen durchgeführt wurde, sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Obwohl es sich zwar um ein und dasselbe Granulat handelt, sollten durch die getrennte Analyse der Fraktionen, Korngrößeneinflüsse durch eventuelle Anreicherungen der Elemente in den unterschiedlichen Kornfraktionen sichtbar werden.

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung des Versuchsmaterials [11]

	Klärschlamm Gössendorf		
	KS fein	KS mittel	KS grob
<i>Kurzanalyse (wf%)</i>			
Flüchtige	54,06	54,54	54,10
C_{fix}	8,73	8,98	8,81
Asche	37,21	36,48	37,10
<i>Elementaranalyse (wf%)</i>			
Kohlenstoff	33,91	34,21	34,07
Wasserstoff	5,20	5,24	5,20
Schwefel	0,87	0,85	0,85
Stickstoff	4,22	4,14	4,18
Sauerstoff	18,58	19,08	18,60
<i>Heizwert (MJ/kg)</i>			
Brennwert	14,147	14,291	14,354
Heizwert	13,004	13,139	13,210

Aus der chemischen Analyse ergab sich kein sichtbarer Einfluss der Korngrößen (Abweichungen liegen innerhalb des Toleranzbereiches). Diese Ergebnisse stellen jedoch die Basis für die in weiterer Folge durchgeführten Versuche dar und erlauben es, die Granulatfraktionen miteinander zu vergleichen.

3.4 Verbrennungsrechnung

Mit den Ergebnissen der chemischen Analyse für die einzelnen Fraktionen konnte eine Verbrennungsrechnung durchgeführt werden. Diese dient dazu den Verbrennungsluftbedarf die Verbrennungsabgasströme sowie die theoretische Zusammensetzung des Abgases zu bestimmen.

3.4.1 Grundgleichungen der Verbrennung ^[12]

Die nachstehenden Reaktionsgleichungen gelten für die Grundbestandteile der festen Brennstoffe. Hierbei wurden in die Verbrennungsgleichungen und in die Beziehungen für die Umrechnung vom festen in den „gasförmigen“ Zustand die jeweiligen Werte für das Molvolumen (MV) und das Molekulargewicht (MG) eingesetzt.

Kohlenstoff



$$\text{MG}_\text{C} = 12,011 \text{ kg/kmol}; \text{MV}_{\text{O}_2} = 22,392 \text{ Nm}^3/\text{kmol}; \text{MV}_{\text{CO}_2} = 22,261 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \quad (3.2)$$

Mit den Werten aus (3.2) ergibt sich, dass man 1,86 Nm³ O₂ benötigt, um 1 kg C zu verbrennen, wobei 1,85 Nm³ CO₂ entstehen.

Wasserstoff



$$\text{MG}_{\text{H}_2} = 2,0158 \text{ kg/kmol}; \text{MV}_{\text{O}_2} = 22,392 \text{ Nm}^3/\text{kmol}; \text{MV}_{\text{H}_2\text{O}} = 21,1 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \quad (3.4)$$

Mit den Werten aus (3.4) errechnet sich, dass man 5,55 Nm³ O₂ für 1 kg H benötigt, wobei 10,47 Nm³ H₂O entstehen.

Schwefel



$$\text{MG}_\text{S} = 32,0601 \text{ kg/kmol}; \text{MV}_{\text{O}_2} = 22,392 \text{ Nm}^3/\text{kmol}; \text{MV}_{\text{SO}_2} = 21,856 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \quad (3.6)$$

Mit den Werten aus (3.6) folgt, dass man 0,7 Nm³ O₂ benötigt, um 1 kg S zu verbrennen, wobei 0,68 Nm³ SO₂ entstehen.

Stickstoff



$$\text{MG}_{\text{N}_2} = 28,0134 \text{ kg/kmol}; \text{MV}_{\text{N}_2} = 22,403 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \quad (3.8)$$

Es errechnet sich mit den Werten aus (3.8), dass aus 1 kg N 0,8 Nm³ N₂ entstehen.

Sauerstoff

$$MG_{\text{N}_2} = 31,9988 \text{ kg/kmol}; MV_{\text{O}_2} = 22,392 \text{ Nm}^3/\text{kmol} \quad (3.10)$$

Mit den Werten aus (3.10) folgt, dass aus 1 kg O 0,7 Nm³ O₂ entstehen.

Theoretischer Sauerstoffbedarf

Unter dem theoretischen Sauerstoffbedarf versteht man jene Menge an Sauerstoff, die zur vollkommenen Verbrennung von 1 kg festen Brennstoff theoretisch notwendig ist. Aus den vorhergegangenen Gleichungen (3.1) bis (3.10) resultiert jene, für die Verbrennung der einzelnen Komponenten notwendige Sauerstoffmenge, zu Gleichung (3.11).

$$O_{2\text{min}} = 1,86 \cdot C + 5,55 \cdot H + 0,7 \cdot S - 0,7 \cdot O \quad (3.11)$$

Theoretischer Luftbedarf

Bei technischer Feuerung wird in der Regel jener für die Verbrennung notwendige Sauerstoff aus der Verbrennungsluft gedeckt. Man rechnet mit 21 Vol-% Sauerstoff und 79 Vol-% Stickstoff. Daraus folgt, dass 1 Nm³ Sauerstoff in $1/0,21 = 4,762$ Nm³ Luft enthalten ist. Der theoretische Luftbedarf kann somit nach Gleichung (3.12) berechnet werden.

$$L_{\text{min}} = O_{2\text{min}} \cdot 4,762 \quad (3.12)$$

Bei allen Laborversuchen wurde trockene synthetische Luft verwendet. Damit wurde sichergestellt, dass immer die gleichen Bedingungen vorherrschen. Hingegen ist in der Praxis die verwendete Verbrennungsluft stets feucht, dadurch wird die erforderliche Luftmenge vergrößert.

Tatsächlicher Luftbedarf

In der Regel reicht der theoretische Luftbedarf für die vollständige Verbrennung nicht aus, deshalb liegt der tatsächliche Luftbedarf um die Luftzahl λ (Lambda) höher.

$$L_{\text{tat}} = \lambda \cdot L_{\text{min}} \quad (3.13)$$

Der Verbrennungsablauf wird von der Luftzahl bestimmt. Je nach Größe der Luftzahl unterscheidet man folgende Fälle der Verbrennung:

$\lambda > 1$: Verbrennung mit Luftüberschuss, die Verbrennungsgase enthalten noch Sauerstoff und wirken daher oxidierend.

$\lambda = 1$: Luftsatte Verbrennung, die Verbrennungsgase enthalten theoretisch keinen Sauerstoff mehr, sie wirken neutral.

$\lambda < 1$: Die Verbrennung verläuft unvollständig aufgrund des Luftmangels. Das Verbrennungsgas enthält keinen Sauerstoff mehr und wirkt daher reduzierend.

Allgemein gilt, je kleiner die Reaktionsoberfläche des Brennstoffes je Masseneinheit ist, desto größer muss der Luftüberschuss eingestellt sein, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen.

Theoretische Verbrennungsgasmenge

Unter der theoretischen Verbrennungsgasmenge versteht man diejenige Gasmenge, welche bei der vollständigen Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge gebildet wird. Aus den angegebenen Beziehungen in Gleichung (3.1) bis (3.10) berechnet sich die bei der Verbrennung entstehende trockene Gasmenge nach Gleichung (3.14), bzw. die entstehende feuchte Gasmenge nach Gleichung (3.15).

$$V_{\min}^{\text{tr}} = 1,85 \cdot C + 0,68 \cdot S + 0,8 \cdot N + 0,79 \cdot L_{\min} \quad (3.14)$$

$$V_{\min}^{\text{f}} = 1,85 \cdot C + 0,68 \cdot S + 0,8 \cdot N + 0,79 \cdot L_{\min} + 10,47 \cdot H \quad (3.15)$$

Tatsächliche Verbrennungsgasmenge

Die tatsächliche Verbrennungsgasmenge ist um den Betrag der überschüssigen Verbrennungsluft größer als die theoretische Verbrennungsgasmenge, vgl. Gleichung (3.16).

$$V_{\text{tat}} = V_{\min} + (\lambda - 1) \cdot L_{\min} \quad (3.16)$$

3.4.2 Ergebnisse der Verbrennungsrechnung

Die Tabelle 3.4 zeigt die Ergebnisse der Verbrennungsrechnung für die drei Granulatfraktionen, bezogen auf die **wasserfreien Proben** bei der Verbrennung durch **trockene Luft** mit einem λ von 1. Da die drei Granulatfraktionen annähernd die gleichen Zusammensetzungen haben, unterscheiden sich auch die Ergebnisse für den theoretischen Sauerstoff- und Luftbedarf sowie für die theoretisch entstehenden Verbrennungsgasmengen nicht nennenswert. Die feuchte Verbrennungsgasmenge inkludiert das bei der Verbrennung entstehende Wasser.

Tabelle 3.4: Ergebnisse der Verbrennungsrechnung

		KS fein		KS mittel		KS grob	
		KG 250 - 500 μm		KG 500 - 1000 μm		KG 1000 - 1600 μm	
$O_{2\min}$	[Nm ³ /kg]	0,7954		0,7995		0,7981	
L_{\min}	[Nm ³ /kg]	3,7874		3,8072		3,8002	
V_{\min}^{tr}	[Nm ³ /kg]	3,6591	100 %tr	3,6795	100 %tr	3,6717	100 %tr
CO ₂	[Nm ³ /kg]	0,6273	17,14 %tr	0,6329	17,10 %tr	0,6303	17,17 %tr
H ₂ O	[Nm ³ /kg]	0,0000	0,00 %tr	0,0000	0,00 %tr	0,0000	0,00 %tr
SO ₂	[Nm ³ /kg]	0,0059	0,16 %tr	0,0058	0,16 %tr	0,0058	0,16 %tr
N ₂	[Nm ³ /kg]	3,0258	82,69 %tr	3,0408	82,64 %tr	3,0356	82,68 %tr
V_{\min}^{f}	[Nm ³ /kg]	4,2035	100 %f	4,2281	100 %f	4,2162	100 %f
CO ₂	[Nm ³ /kg]	0,6273	14,92 %f	0,6329	14,97 %f	0,6303	14,59 %f
H ₂ O	[Nm ³ /kg]	0,5444	12,95 %f	0,5486	12,98 %f	0,5444	12,19 %f
SO ₂	[Nm ³ /kg]	0,0059	0,14 %f	0,0058	0,14 %f	0,0058	0,14 %f
N ₂	[Nm ³ /kg]	3,0258	71,98 %f	3,0408	71,92 %f	3,0356	72,00 %f

4 Untersuchung des Ausbrandverhaltens

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, soll das Ausbrandverhalten von getrocknetem Klärschlammgranulat untersucht werden. In diesem Zusammenhang wurde auch ein eventueller Einfluss, resultierend aus der Korngröße, mitbetrachtet.

Zu diesem Zweck wurden diverse Versuche an unterschiedlichen Laborapparaten durchgeführt, welche es ermöglichten das Verhalten der Granulate bei der thermischen Verwertung zu untersuchen. Die durchgeführten Versuche in den Apparaten unterschieden sich hinsichtlich der Fahrweise (kontinuierlich, diskontinuierlich und semi-batch) sowie der Bewegung der Dispersphase (ruhender, granulärer und fluidisierter Transport) voneinander.

Um für alle Versuche die gleichen Voraussetzungen zu schaffen, wurden die Granulatfraktionen im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

In diesem Kapitel wird zu Beginn ein Überblick der durchgeführten Versuche an den unterschiedlichen Aggregaten gegeben. Anschließend wird näher auf jeden Versuch an den Laboraggregaten eingegangen. Dabei soll das verfolgte Versuchsziel, der Aufbau sowie die Durchführung beschrieben werden. Den Abschluss macht die Versuchsauswertung mit dem erzielten Ergebnis.

4.1 Versuchsmatrix

Zur Untersuchung des Ausbrandverhaltens standen unterschiedliche Versuchsaggregate zur Verfügung. So wurden Versuche an der Simultan-Thermo-Analyse (STA), am Drehrohrfen und an einer Wirbelschichtanlage durchgeführt. Die Abbildung 4.1 gibt einen Überblick der durchgeführten Versuche.

Granulat- fraktion \ Versuchs- aggregat	Simultan-Thermo- Analyse ^{1), 2)}		Drehrohr ³⁾		Wirbelschicht ⁵⁾	
	Pyrolyse	Verbrennung	Pyrolyse	Verbrennung		Verbrennung
KS fein	Bechertiegel	Bechertiegel				
	Flachtiegel	Flachtiegel				
KS mittel	Pyrolyse	Verbrennung	Pyrolyse	Verbrennung		Verbrennung ⁴⁾
	Bechertiegel	Bechertiegel				
	Flachtiegel	Flachtiegel				
KS grob	Pyrolyse	Verbrennung	Pyrolyse	Verbrennung		Verbrennung
	Bechertiegel	Bechertiegel				
	Flachtiegel	Flachtiegel				

1) Die erste Versuchsreihe wurde am Bechertiegel durchgeführt.

2) Die zweite Versuchsreihe wurde am Flachtiegel durchgeführt.

3) Jeder Versuch wurde zweimal gemacht.

4) Die erste Versuchsreihe erfolgte mit verschiedenen Luftzahlen.

5) Die zweite Versuchsreihe erfolgte mit der selben Luftzahl über alle Fraktionen.

Abbildung 4.1: Versuchsmatrix

4.2 Simultan-Thermo-Analyse

Als erste Untersuchung des Ausbrandverhaltens der Granulatfraktionen wurde die Simultan-Thermo-Analyse durchgeführt. Hier lag das Versuchsziel einerseits bei der Erkennung aller temperaturabhängigen Stoffeigenschaften und ihrer etwaigen Unterschiede in den Korngrößen, andererseits bei der Erfassung aller Zersetzungsprodukte während der Erwärmung der Granulatfraktionen und eines daraus resultierenden Korngrößeneinflusses.

Zu diesem Zweck wurden Pyrolyse- und Verbrennungsversuche mit den drei Fraktionen durchgeführt. Die Untersuchungen unter Pyrolyse-Bedingungen dienten zur Feststellung des Gewichtsverlustes des Granulates durch die Freisetzung von flüchtigen Verbindungen. Mit diesem Versuch konnte über die Versuchsdauer und –temperatur die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte genau verfolgt werden. Die Verbrennungsversuche dienten zur Feststellung des Gewichtsverlustes bei der Verbrennung. Über den Verlauf der Gewichtsabnahme konnte die Verbrennung genau charakterisiert werden, beginnend von der Zündtemperatur bis zum Zeitpunkt der vollständigen Oxidation bei Luftüberschuss.

4.2.1 Allgemeines ^[13, 14, 15]

Die Untersuchungsmethoden zum Studium von temperaturabhängigen Stoffeigenschaften werden unter dem Begriff „thermische Analyse“ zusammengefasst. Aus diesem Wissenschaftsbereich haben sich die Differenz-Thermo-Analyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG) hervorgetan. Bei der Simultan-Thermo-Analyse (STA) werden nun die beiden Methoden TG und DTA gleichzeitig auf dieselbe Probe angewandt.

Bei einer thermischen Zersetzung ist weiters die qualitative und quantitative Kenntnis der abgespaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukte von großem Interesse. Aus diesem Grund kann die Simultan-Thermo-Analyse mit einer Gasanalyse (Massenspektrometer oder Infrarot-Spektrometer) gekoppelt werden.

Mit dieser kombinierten Methode können,

- charakteristische Temperaturen (Reaktions-, Umwandlungstemperaturen)
- kalorische Größen (spez. Wärme, Schmelzwärme)
- und daraus abgeleitete Größen (Aktivierungsenergie) ermittelt, sowie
- Gewichtsänderungen und
- entweichende Gase und Dämpfe registriert werden.

4.2.1.1 Differenz-Thermo-Analyse

Die Differenz-Thermo-Analyse dient zur Untersuchung des Wärmeumsatzes bei physikalischen Zustandsänderungen und chemischen Reaktionen, indem die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einem Referenzmaterial während eines kontrollierten Temperaturprogrammes gemessen wird.

Dies geschieht auf folgende Weise (Abbildung 4.2): Es werden gleichzeitig und unter identen Bedingungen die zu untersuchende Probe und das Referenzmaterial, das keine thermische Umwandlung erleidet, in einen Ofen erhitzt. Der Temperaturanstieg im Ofen erfolgt dabei möglichst linear. Innerhalb der Probe und der Referenz befindet sich je ein Thermoelement. Diese Thermoelemente sind so gegeneinander geschaltet, dass die Differenz ihrer Spannung und damit die Temperaturdifferenz ΔT gemessen wird.

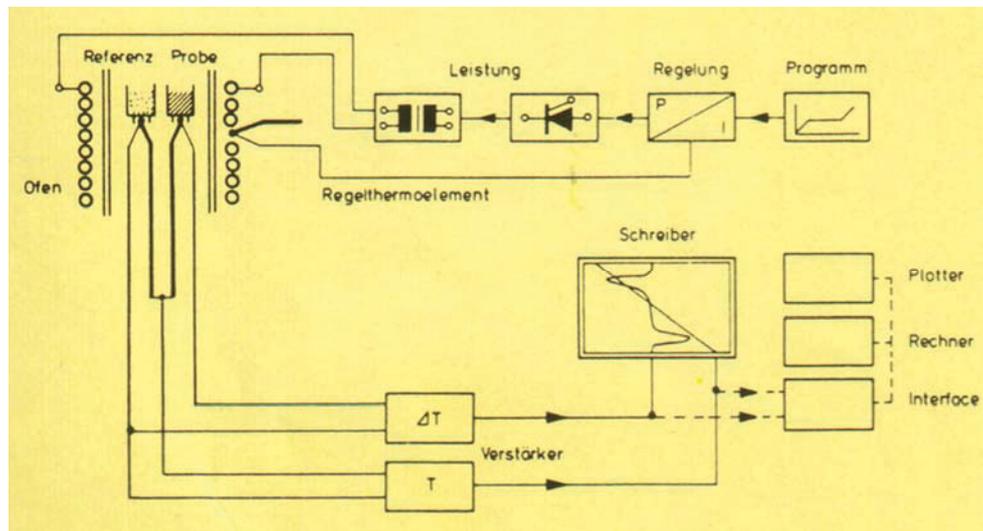


Abbildung 4.2: Schema einer DTA-Apparatur [13]

Solange in der Probe keine wärmeverbrauchende oder –erzeugende Reaktion abläuft, haben Probe und Referenz die gleiche Temperatur, dann ist $\Delta T = 0$. Wenn in der Probe eine endotherme Reaktion abläuft, bleibt die Temperatur der Probe hinter der Referenz zurück, und das Messinstrument zeigt eine der Temperaturdifferenz entsprechende Thermospannung an. Umgekehrt ist bei einer exothermen Reaktion die Probentemperatur höher als die Temperatur der Referenz, am Messinstrument wird jene der Temperaturdifferenz entsprechende Thermospannung gemessen, die in diesem Fall das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Mittels der DTA werden also exotherme oder endotherme Effekte in dem untersuchten System nachgewiesen.

4.2.1.2 Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie dient zur Feststellung von Gewichtsänderungen einer Probe als Funktion der Temperatur, verursacht durch die Wechselwirkung der Probe mit ihrer Umgebung. Aus der Höhe der bei chemischen Reaktionen (thermischen Zersetzungen) registrierten Stufen lässt sich exakt der Gewichtsverlust bestimmen und daraus eine Reaktionsgleichung der Zersetzung ableiten. Abbildung 4.3 zeigt das Schema einer Thermowaage. Die durch die Gewichtsänderung hervorgerufene Auslenkung des Waagebalkens steuert über eine empfindliche Messeinrichtung und einen Verstärker eine Gegenkraft, die der Gewichtsänderung proportional ist und die Waage elektromagnetisch in ihre Nullstellung zurückführt. Die Gegenkraft wird gemessen und registriert.

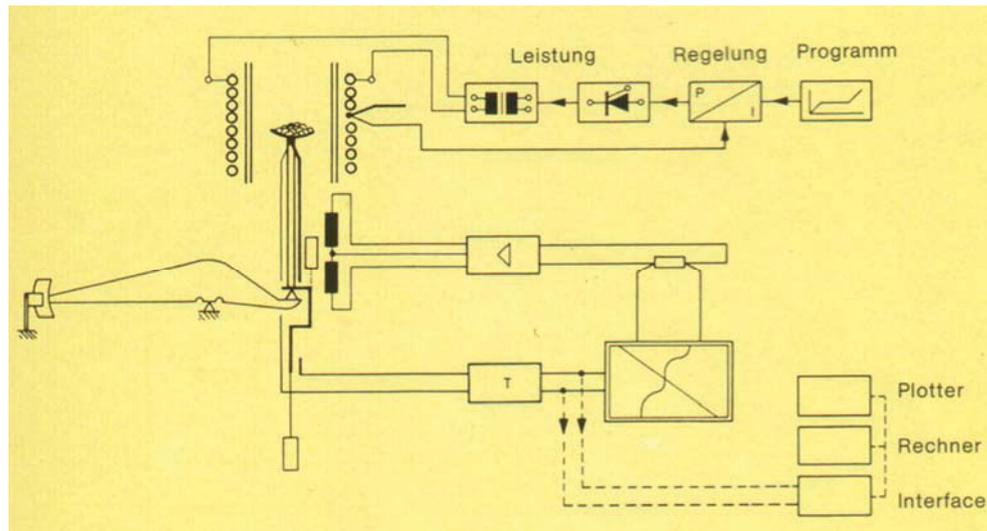


Abbildung 4.3: Schema einer TG-Apparatur [13]

4.2.1.3 Abgasanalyse mittels Massenspektrometer

Ein Massenspektrometer ist, ganz allgemein gesprochen, ein Gerät, mit dem aus einer gasförmigen Probe Ionen erzeugt werden. Die Ionen werden nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z getrennt und registriert (Abbildung 4.4). Die Ionisation der Substanzen kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch Beschuss der Probe mit Elektronen, Ionen oder Photonen erfolgen. Die im Allgemeinen positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome, ionisierte Moleküle, deren Bruchstücke oder Assoziate sein. Die Ionentrennung erfolgt durch statische oder dynamische, elektrische und magnetische Felder oder aber durch die Flugzeit.

Im Massenspektrum, das eine zweidimensionale Information von Ionenmasse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) gegen Ionenhäufigkeit darstellt, werden jene bei der Ionisierung einer Probe erzeugten Ionen entweder gleichzeitig oder zeitlich nacheinander registriert. Die Intensität wird aus der Fläche oder einfacher aus der Höhe der Signale, den so genannten Peaks, ermittelt und üblicherweise auf den intensivsten Peak im Spektrum, den so genannten Basispeak normiert.

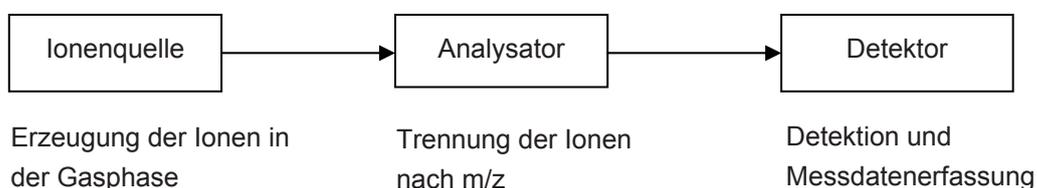


Abbildung 4.4: Schema eines Massenspektrometers mit Funktion der Baugruppen

Die Ionentrennung erfolgt am Massenspektrometer des Verfahrenstechnik Instituts über ein Quadrupolgerät. (Abbildung 4.5)

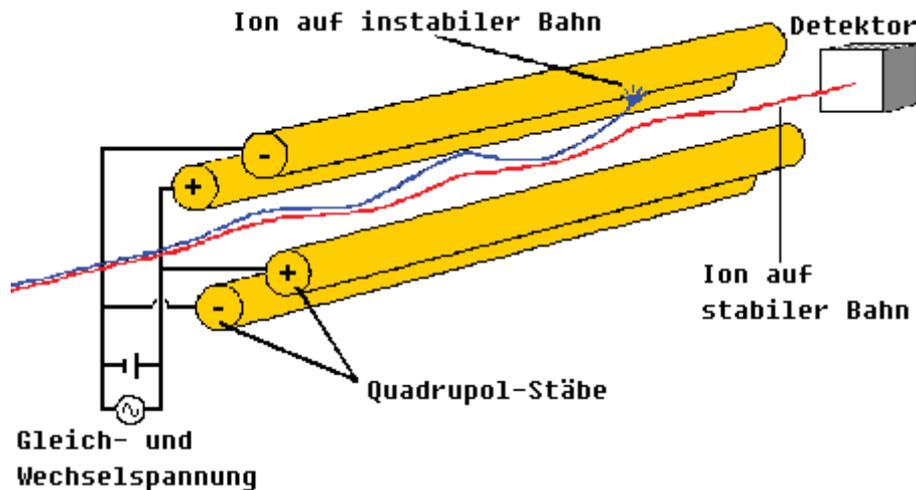


Abbildung 4.5: Quadrupol Massenfilter [15]

Ein Quadrupol-Massenspektrometer besteht aus vier Metallstäben, die als Elektroden dienen. Die beiden jeweils gegenüberliegenden Paare sind an eine um 180 Grad phasenverschobene Hochfrequenz-Spannung angeschlossen. Zusätzlich liegt an den Stabpaaren noch eine Gleichspannung an. Die Ionen werden im Quadrupol durch die anliegenden Spannungen auf eine spiralförmige Bahn gezwungen. Abhängig vom Verhältnis von Frequenz und Amplitude der Wechselspannung sowie der Gleichspannung können nur Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) den Quadrupol passieren. Ionen mit einem anderen m/z geraten auf Spiral-Bahnen deren Durchmesser zunimmt und schlagen infolgedessen auf die Stäbe des Quadrupols auf.

Um von einer Masse zu einer schwereren Masse zu wechseln, wird bei konstanter Frequenz der Wechselspannung sowohl die Wechselspannung als auch die Gleichspannung erhöht. Zwar bewirkt auch eine Änderung der Wechselspannung allein den Wechsel zu einer anderen Masse, jedoch variiert bei diesem Vorgang die Breite des Massenbereichs, der den Quadrupol passieren kann.

Weil das Quadrupol nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung trennt, kann mit einem solchen Massenspektrometer ein einfach geladenes Ion mit einer bestimmten Masse nicht von einem doppelt geladenen Ion mit der doppelten Masse unterschieden werden. Bedingt durch das Funktionsprinzip ist es mit einem Quadrupol zudem nicht möglich, gleichzeitig mehrere Massen zu bestimmen. Jedoch kann mit dem Massenspektrometer ein bestimmter Massenbereich kontinuierlich abgefahren werden.

4.2.1.4 Abgasanalyse mittels FTIR (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer)

Das FTIR beruht auf dem Prinzip der Absorption im Infrarotbereich und der dadurch verursachten Veränderungen von Schwingungen und Rotationen der Moleküle. Nur Moleküle, die einen Dipol besitzen, können von der Infrarotstrahlung angeregt werden und dadurch ein charakteristisches Infrarotspektrum erzeugen. Zweiatomige Gase wie N_2 , H_2 und

O₂ können nicht mittels FTIR detektiert werden. Die Abbildung 4.6 erklärt das Prinzip der FTIR-Spektroskopie.

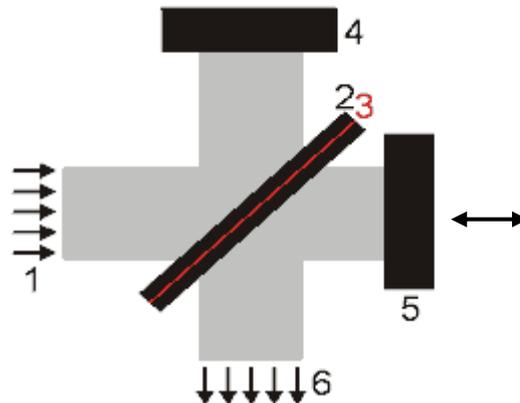


Abbildung 4.6: Aufbau eines Interferometers [15]

Ein Interferometer ist ein optischer Aufbau, der dazu dient, Lichtbündel (Wellen) zu trennen, sie räumlich gegeneinander zu verschieben und wieder zu überlagern. Das einfallende, parallele Lichtbündel (1) wird an der aktiven Schicht (3) eines Strahlteilers (2) in zwei Teile aufgespaltet. Ein Teil reflektiert am Strahlteiler zu einem fest stehenden Spiegel (4) in den Referenzarm des Interferometers. Der andere Teil transmittiert zu einem bewegten Spiegel (5) in den Messarm. Beide Teile werden am jeweiligen Spiegel zum Strahlteiler zurück reflektiert und wiedervereinigt. Entsprechend der Position des beweglichen Spiegels besitzen beide Teilbündel eine Laufzeit- bzw. Wegdifferenz.

Die aus dem Referenzarm kommende Welle ändert sich nicht. Aus der Bewegung des Spiegels folgernd, verschiebt sich die aus dem Messarm kommende Welle gegen jene des Referenzarms. Beide Wellen interferieren (überlagern sich) zu einer resultierenden Welle. Im Fall der optischen Weglängendifferenz null beider Arme, überlagern sie sich konstruktiv und verstärken sich. Entspricht die optische Weglängendifferenz genau einer halben Lichtwellenlänge (Spiegelverschiebung um eine Viertelwellenlänge), so erfolgt die Überlagerung destruktiv (Auslöschung). Das das Interferometer verlassende Licht schwankt daher cosinusförmig über der Spiegelverschiebung. Setzt man einen Detektor an einen festen Ort und registriert das Intensitätssignal, so nimmt der Detektor die Cosinusfunktion der Interferenz auf.

Da Spektrometer Licht vieler Wellenlängen verarbeiten, entsteht die oben beschriebene Interferenz für jede Wellenlänge. Entsprechend überlagern sich die Interferenz-Intensitäten der einzelnen Wellenlängen zusätzlich. Eine solche Überlagerung als Summation für verschiedene Wellenlängen ergibt einen Intensitätsverlauf als Funktion der Spiegelverschiebung. Durch eine Fouriertransformation ergibt sich nun das Spektrum mit dem Intensitätsverlauf als Funktion der Wellenzahl. Dieses Spektrum entspricht allerdings noch nicht dem Transmissionsspektrum oder Extinktionsspektrum einer Probe. Vielmehr ist dies das Einstrahlspektrum, welches die Energieverteilung der Lichtquelle, die Transmissionsfunktion des Spektrometers und die Empfindlichkeit des Detektors beinhaltet.

Das Extinktionsspektrum einer Probe berechnet sich durch Aufnahme des Einstrahlspektrums der Referenz (auch Background) und des Einstrahlspektrums der Probe.

4.2.2 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Simultan-Thermo-Analyse wurde die am Institut für Verfahrenstechnik vorhandene STA 409 der Firma Netzsch mit angekoppeltem Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Die Abbildung 4.7 zeigt die Versuchsanlage, welche sich aus einem Durchflussmesser für das Prozessgas, der STA mit Wägeraum und Probenraum, einem Gasentnahmesystem mit Drehschieber-Vakuumpumpe und dem Massenspektrometer für die Gasanalytik zusammensetzt.



Abbildung 4.7: STA 409 gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer

Als Prozessgase wurden bei den Pyrolyse-Versuchen Stickstoff und bei den Verbrennungsversuchen Pressluft verwendet. Die Versorgung mit Stickstoff erfolgte über eine handelsübliche Gasflasche mit 50 l Inhalt, während die Pressluft von einem Kompressor erzeugt wurde, welche nach einem Öl und Wasserabscheider für die Versuche zur Verfügung stand. Der Volumenstrom dieser Gase wurde vor dem Eintritt in die STA über einen Schwebekörper-Durchflussmesser geregelt.

Die STA-Apparatur besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen (Abbildung 4.8): dem Wägeraum, wo sich die hochempfindliche Waage befindet und dem Probenraum, mit Messkopfträger und Messkopf. Der Messkopf aus Al_2O_3 kann ausgetauscht werden, wobei je nach Anwendung verschiedene Formen von Messköpfen zur Verfügung stehen (Abbildung 4.9).

Im Übergangsbereich zwischen dem Wäge- und Probenraum befinden sich zwei Anschlüsse für das Prozessgas. Über den Reaktionsgasanschluss gelangt das Gas direkt in den Probenraum und durchströmt diesen von unten nach oben. Der zweite Anschluss dient nur als Spülanschluss für den Wägeraum. Um bei den Pyrolyse-Versuchen eine inerte Atmosphäre im Inneren der STA sicher zu stellen, musste vor diesen Versuchen der Wägeraum gespült werden.

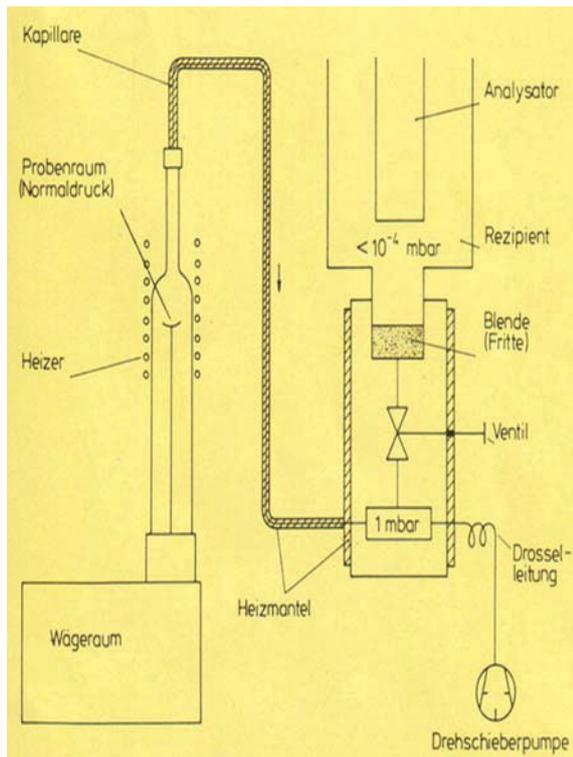


Abbildung 4.8: STA 409 + MS [13]

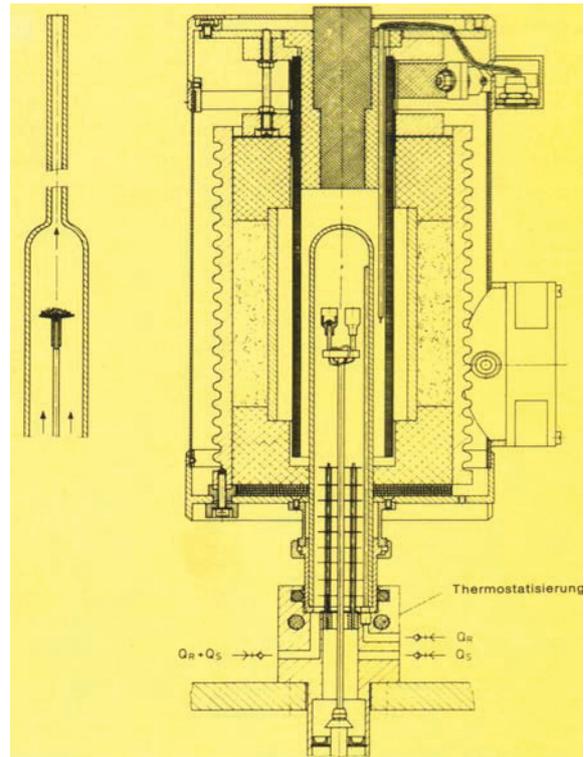


Abbildung 4.9: Messkopfanordnung [13]

Das Gas mit den Zersetzungsprodukten wurde anschließend über eine beheizte Kapillare (zur Verhinderung des Auskondensierens von Bestandteilen) aus dem Probenraum abgesaugt und nach einer Druckreduzierung in den Massenspektrometer-Rezipienten zur Gasanalyse geleitet. Mittels Massenspektrometer wurde im ausgewählten Massebereich m/z 2...46 kontinuierlich über die Versuchsdauer gescannt. Sowohl die Steuerung als auch die Datenerfassung und Auswertung erfolgte über ein von der Firma Netzsch für thermoanalytische Geräte entwickeltes Programm. Die Abbildung 4.10 zeigt das Schema der Versuchsanlage.

4.2.3 Versuchsdurchführung der ersten Versuchsreihe

Die ersten Versuche wurden für alle drei Granulatfraktionen einmal unter pyrolytischen Bedingungen (Pyrolyse) und einmal mit Sauerstoff im Überschuss (Verbrennung) durchgeführt. Als Probenriegel kam in der ersten Versuchsreihe der Bechermesskopf zum Einsatz. Diese Tiegelanordnung (siehe Mitte Abbildung 4.9) ermöglicht neben der Messung der Gewichtsänderung (TG) auch die Messung der Temperaturänderung (DTA) zwischen Proben- und Referenztiegel. Während die zu analysierende Probe in den Probenriegel eingewogen wurde, blieb der Referenzriegel leer. Beide Tiegel wurden anschließend auf die Waage der STA platziert, und der Probenraum luftdicht verschlossen.

Während der Verbrennungsversuch damit gestartet werden konnte, musste beim Pyrolyse-Versuch vorher noch sichergestellt werden, dass sich kein Sauerstoff im Gerät befindet. Zu diesem Zweck wurden sowohl Wägeraum als auch Probenraum einige Zeit mit Stickstoff gespült.

Die Abbildung 4.10 zeigt den Aufbau der Anlage mit MS für die ersten Versuche.

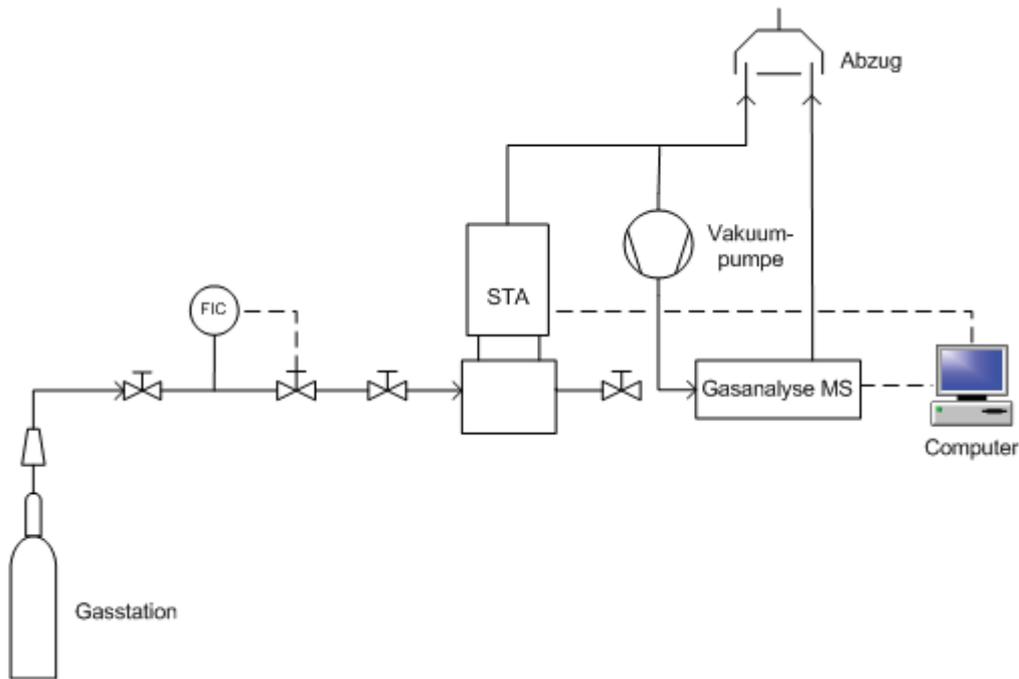


Abbildung 4.10: Schema der Versuchsanlage für die erste Versuchsreihe

Abschließend wurden die Versuchsparameter, das Temperaturprogramm und die Scan-Einstellungen in den Computer eingegeben. Letztere wurden so gewählt, dass jede Minute ein MS-Scan über den Bereich von $m/z = 2 \dots 46$ erfolgte. Tabelle 4.1 zeigt die Parameter der ersten Versuchsreihe. Vor dem Start wurde die Waage noch entarretiert damit der Gewichtsverlust der Probe über die Temperatur kontinuierlich gemessen werden konnte.

Tabelle 4.1: Versuchsparameter der ersten Versuchsreihe

	Erste Versuchsreihe					
	KS fein		KS mittel		KS grob	
Atmosphäre	N ₂	Luft	N ₂	Luft	N ₂	Luft
Einwaage	92 mg	92 mg	92 mg	89 mg	92 mg	88 mg
Durchflussrate	100 ccm /min		100 ccm /min		100 ccm /min	
Probenträger	DTA / TG		DTA / TG		DTA / TG	
Messbereich TG	100 mg		100 mg		100 mg	
Messbereich DTA	500 μ V		500 μ V		500 μ V	
Heizrate	20 K/min		20 K/min		20 K/min	
Endtemperatur	1000 °C		1000 °C		1000 °C	
Versuchsdauer	49 min		49 min		49 min	
Scan	jede Minute		jede Minute		jede Minute	

4.2.4 Versuchsauswertung der ersten Versuchsreihe

4.2.4.1 Pyrolyse

Die Abbildung 4.11 zeigt die bei der Pyrolyse aufgenommenen Thermogravimetrie-Kurven für alle drei Granulatfraktionen. Im TG-Verlauf ist der Gewichtsverlust über der Temperatur dargestellt. Zum besseren Verständnis des TG-Verlaufes wurde die Ableitung des Gewichtsverlustes nach der Zeit berechnet. Diese Darstellung lässt schnell erkennen, wann der größte Massenverlust entsteht. Aus dem DTA-Verlauf ist der Wärmeumsatz der chemischen Reaktion ersichtlich. Der negative Verlauf weist auf eine exotherme, der positive Verlauf auf eine endotherme Reaktion hin.

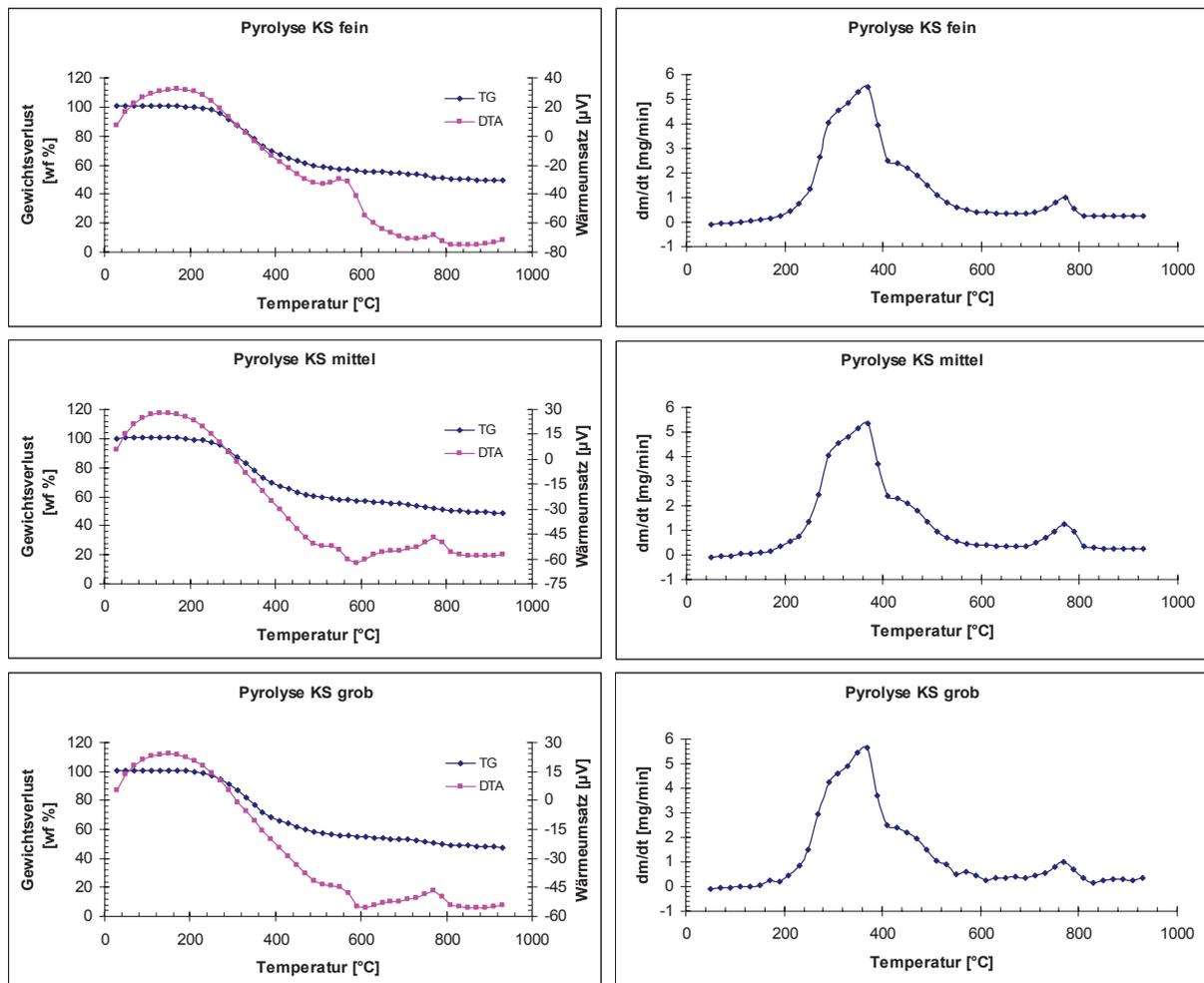


Abbildung 4.11: Pyrolyse TG und DTA Kurven für KS fein, KS mittel und KS grob

Aus den Diagrammen ist deutlich zu sehen, dass der Gewichtsverlust erst ab einer Temperatur von ungefähr 200 °C auftritt, zur gleichen Zeit mit dem ersten starken Abfall der DTA-Kurve. Der Grund liegt darin, dass das Granulat vor Versuchsbeginn im Trockenschrank bei 105°C getrocknet wurde. So kommt es zu keiner Wasserabspaltung und dadurch zu keiner nennenswerten Gewichtsänderung.

Der größte Gewichtsverlust tritt zwischen 250 °C und 400 °C auf. Hier erfolgte die Abspaltung höhermolekularer organischer Substanzen. Makromolekulare Gerüststrukturen

wurden in Gase, flüssige organische Verbindungen und festen Kohlenstoff abgebaut. Ab 400 °C bildeten sich aus dem festen Kohlenstoff und aus den flüssigen organischen Produkten stabil bleibende Gase wie H₂, CO, CO₂, CH₄ und auch NH₃. Die TG-Kurve ändert sich ab etwa 900 °C nicht mehr. Ab dieser Temperatur ist die gesamte Entgasung des Klärschlammes abgeschlossen, zurück bleibt Asche und C_{fix}. Im DTA-Verlauf ist erkennbar, dass die Umwandlungsreaktionen Energien freisetzen.

Das Massenspektrum zeigt (Abbildung 4.12 bis 4.14) für die drei Fraktionen die über die Versuchsdauer detektierten Pyrolyseprodukte. In diesen Darstellungen wurden die Hintergrundscans abgezogen, um so die abgespaltenen Elemente und Verbindungen hervorzuheben. Aus diesem Grund kann man im Spektrum deutlich erkennen, dass die größten Peaks immer dort auftreten, wo die Wendepunkte in der Gewichtsabnahmekurve liegen.

Die einzelnen Peaks bei bestimmten Massen- zu Ladungsverhältnis (m/z) können auf folgende, in Tabelle 4.2 beschriebenen Elemente bzw. Verbindungen zurückgeführt werden.

Tabelle 4.2: Detektion der m/z-Verhältnisse

m/z Verhältnis	Gas
2	H ₂
14	N
16	CH ₄
17	NH ₃
18	H ₂ O
28	N ₂ , CO
30	NO
32	O ₂
44	CO ₂

Die Abbildung 4.12 zeigt jenes über die Versuchsdauer aufgenommene Massenspektrum für die Pyrolyse der feinsten Granulatfraktion. Die Peaks für CO₂, H₂O, NH₃ und CH₄ sind aufgrund der Hintergrundsubtraktion deutlich zu erkennen. Rein qualitativ liegen die größten Abspaltungen dieser Produkte in den Bereichen zwischen 250 °C bis 400 °C und 730 °C bis 790 °C vor. Diese Aussage des Massenspektrums ist ident mit der aufgenommenen TG-Kurve, wodurch der entstandene Gewichtsverlust erklärt werden kann.

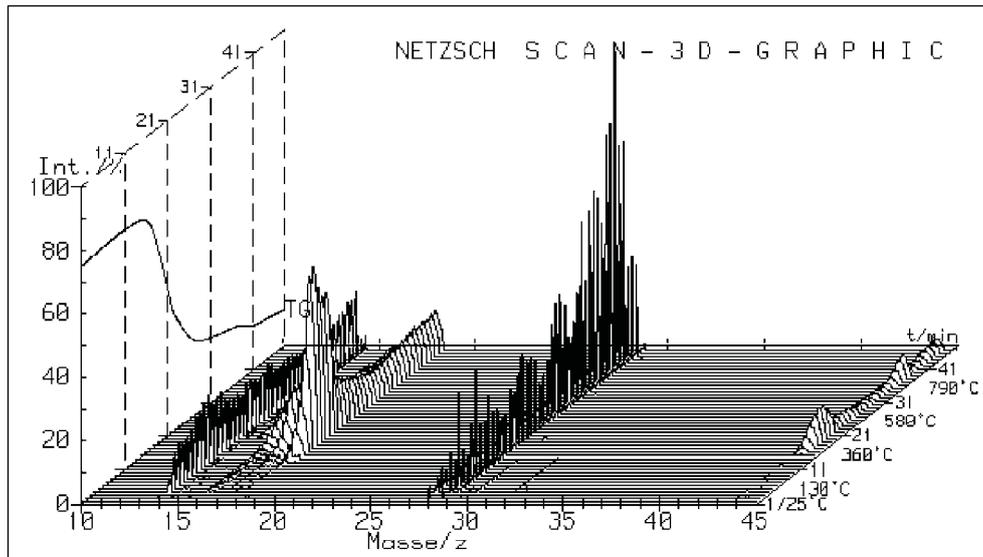


Abbildung 4.12: Massenspektrum Pyrolyse KS fein

Die Abbildung 4.13 zeigt das über die Versuchsdauer aufgenommene Massenspektrum für die Pyrolyse der mittleren Granulatfraktion. Auch hier sind die Peaks für CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 und H_2 aufgrund der Hintergrundsubtraktion wieder deutlich zu erkennen. Das Massenspektrum der mittleren Fraktion ist qualitativ ident mit jenem der feinen Fraktion. Diese Aussage trifft auch auf die aufgenommenen TG-Kurve mit dem Gewichtsverlust zu.

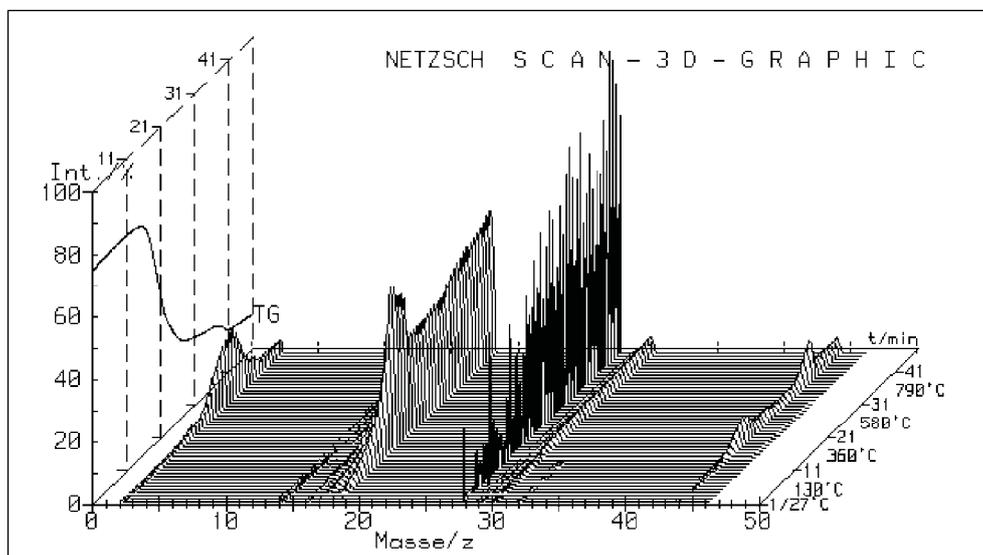


Abbildung 4.13: Massenspektrum Pyrolyse KS mittel

Abbildung 4.14 stellt das über die Versuchsdauer aufgenommene Massenspektrum für die Pyrolyse der groben Granulatfraktion dar. Wiederum deutlich zu erkennen sind aufgrund der Hintergrundsubtraktion die Peaks für CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 und H_2 . Qualitativ ergibt sich auch hier wieder dasselbe Bild, sowohl für das Massenspektrum als auch für den Verlauf des Gewichtsverlustes.

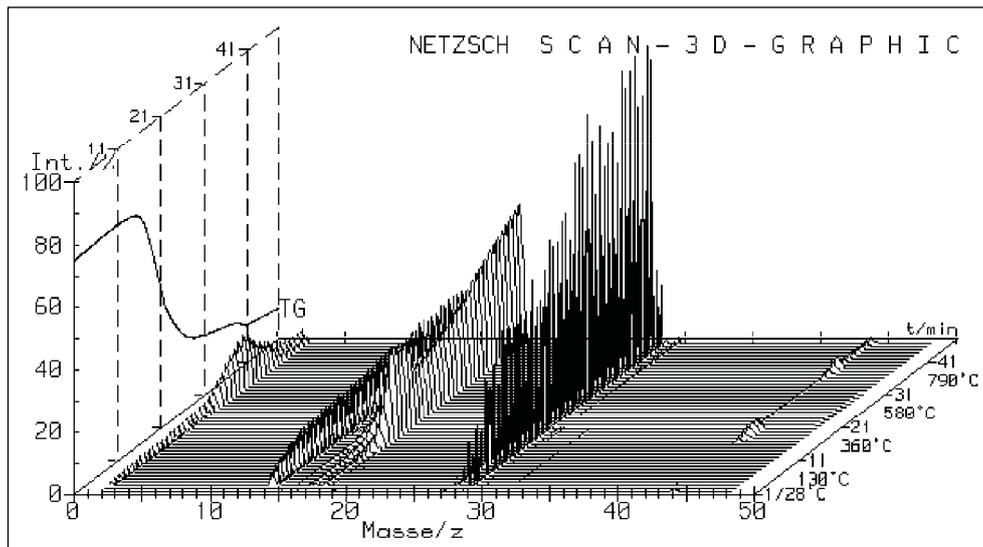


Abbildung 4.14: Massenspektrum Pyrolyse KS grob

4.2.4.2 Verbrennung

Die gleichen Versuche wurden für alle drei Granulatfraktion auch unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Abbildung 4.15 zeigt die bei der Verbrennung aufgenommenen Thermogravimetrie-Kurven. Aufgezeichnet wurden der TG-Verlauf, der den Gewichtsverlust als Funktion der Verbrennungstemperatur darstellt, und der DTA-Verlauf für den Wärmeumsatz der chemischen Reaktion. Ein negativer Verlauf der DTA-Kurve weist auf eine exotherme, der positive Verlauf auf eine endotherme Reaktion hin. Um das Verhalten des Granulates bei der Verbrennung zu charakterisieren, wurde wiederum die Ableitung des Gewichtsverlustes nach der Zeit berechnet.

Da das Granulat vor Versuchsbeginn wieder bei 105 °C getrocknet wurde, kommt es zu keiner Wasserabspaltung und dadurch zu keiner ausgeprägten Gewichtsveränderung bis zur Temperatur von 200 °C. Bis zum Erreichen der Zündtemperatur kommt es zur Entgasung der flüchtigen Bestandteile. Die Zündtemperatur liegt, gut erkennbar in der Darstellung der Ableitung des TG-Verlaufes, relativ niedrig bei 310 °C, so dass sich das Granulat im Beisein von Sauerstoff augenblicklich entzündet.

Mit der Zündung ist die Verbrennung eingeleitet und bei einer vollkommenen Verbrennung sollten CO_2 und H_2O entstehen. Als Rückstand sollte lediglich ausgebrannte Asche bleiben. Der TG-Verlauf zeigt eine konstante Gewichtsabnahme von 310 °C bis 900 °C, was auf eine Verbrennung oder auch Vergasung über den ganzen Bereich hindeutet. Im DTA-Verlauf ist die Exothermie der Verbrennungsreaktion ersichtlich.

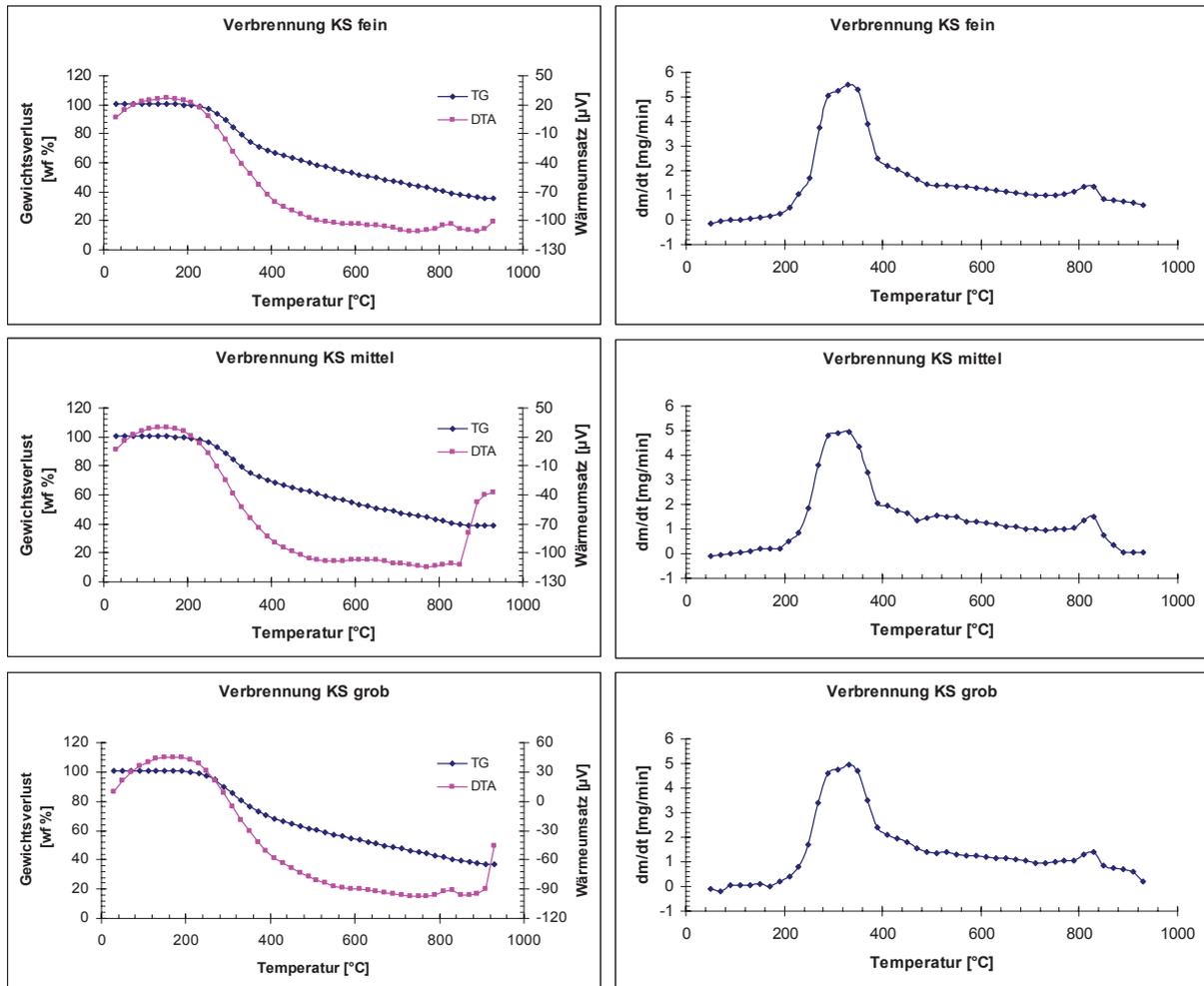


Abbildung 4.15: Verbrennung TG und DTA Kurven für KS fein, KS mittel und KS grob

Das Massenspektrum zeigt (Abbildung 4.16 bis 4.18) für die drei Fraktionen jene über die Versuchsdauer detektierten Verbrennungsprodukte. Zur besseren Darstellung wurde wiederum der Hintergrundscan abgezogen. Die Zuordnung der Elemente bzw. Verbindungen zu den Massen/Ladungsverhältnis (m/z) ist in Tabelle 4.2 beschrieben.

Die Abbildung 4.16 ist jenes über die Versuchsdauer aufgenommene Massenspektrum für die Verbrennung der feinsten Granulatfraktion. Aufgrund der Hintergrundsubtraktion sind die Peaks für CO_2 und H_2O deutlich zuerkennen. Da aber auch Peaks für NH_3 und CH_4 vorhanden sind, lässt dies die Vermutung zu, dass die Verbrennung unvollkommen ist. Die größten Peaks treten in den Bereichen zwischen 250 °C bis 390 °C und 810 °C bis 850 °C auf, dies erklärt den entstandenen Gewichtsverlust in der aufgenommenen TG-Kurve.

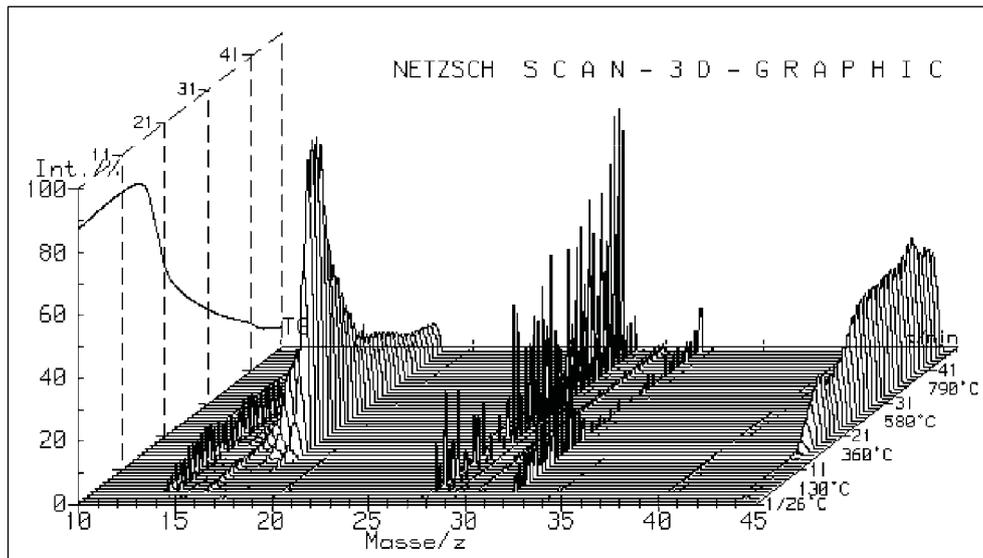


Abbildung 4.16: Massenspektrum Verbrennung KS fein

Die Abbildung 4.17 ist das über die Versuchsdauer aufgenommene Massenspektrum für die Verbrennung der mittleren Granulatfraktion. Zu erkennen sind neben den erwarteten Peaks für CO_2 und H_2O auch die Peaks für NH_3 , CH_4 und H_2 . Obwohl der aufgenommene Gewichtsverlust der mittleren Fraktion ident mit der feinen Fraktion ist, wurde deutlich weniger CO_2 und H_2O detektiert.

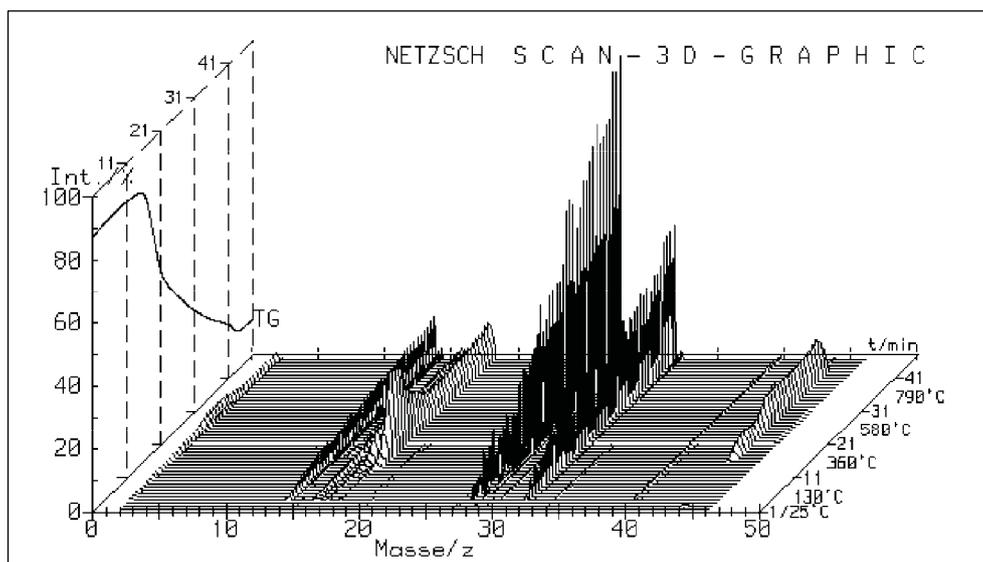


Abbildung 4.17: Massenspektrum Verbrennung KS mittel

Die Abbildung 4.18 ist das über die Versuchsdauer aufgenommene Massenspektrum für die Verbrennung der groben Granulatfraktion. Trotz Hintergrundsubtraktion sind die Peaks für CO_2 und H_2O kaum mehr zu erkennen. Auch hier ist der aufgenommene Gewichtsverlust aber gleich wie bei den anderen Fraktionen, obwohl anscheinend kein Gas detektiert wurde. Eine mögliche Erklärung liegt in der schon vorhin erwähnten Vermutung, dass die Verbrennung unvollkommen ist. Dadurch entsteht im Abgas neben CO_2 und H_2O noch CO , CH_4 und H_2 . Da aber CO das gleiche Massen- zu Ladungsverhältnis (m/z) wie N_2 hat, kann

der Peak nicht eindeutig zugeordnet werden und wurde aufgrund der Hintergrundsubtraktion mit abgezogen.

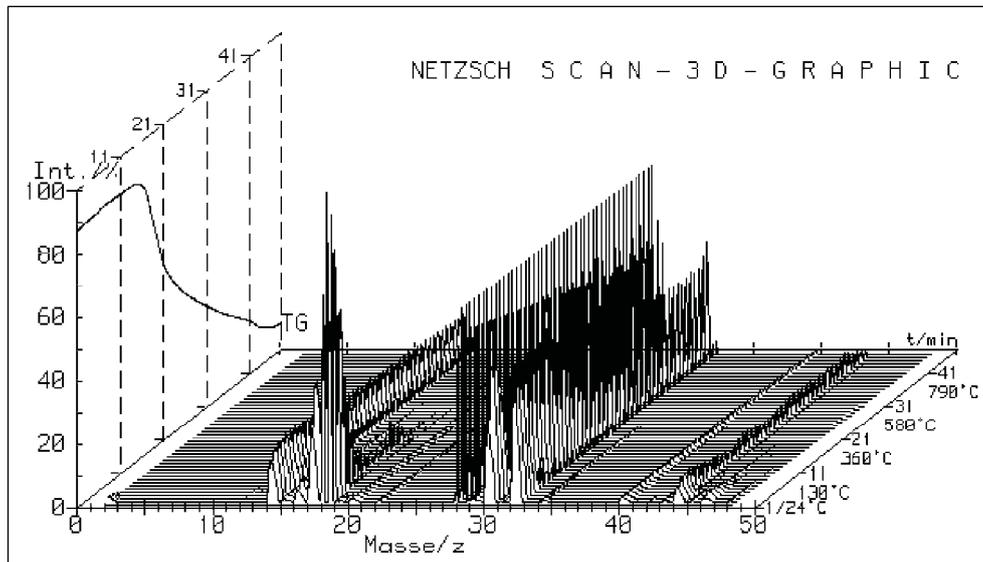


Abbildung 4.18: Massenspektrum Verbrennung KS grob

4.2.5 Versuchsergebnis der ersten Versuchsreihe

Durch die Pyrolyse-Versuche kann deutlich gezeigt werden, wie sich das Klärschlammgranulat in Abhängigkeit von der Temperatur zersetzt. Im unteren Temperaturbereich findet der größte Gewichtsverlust bedingt durch die Zersetzung der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe statt. Im oberen Temperaturbereich bilden sich stabile heizwertreiche Gase wie H_2 und CH_4 .

Die Abbildungen 4.19 bis 4.21 zeigen die Granulatfraktionen nach der Pyrolyse. Der Pyrolyse-Rückstand setzt sich aus der Asche und dem Pyrolyse-Koks (fester Kohlenstoff C_{fix}) zusammen. Die Oberflächenstruktur der Fraktionen bleibt nahezu erhalten, sie haben nach wie vor die gleiche Korngröße, sind jedoch wesentlich poröser.

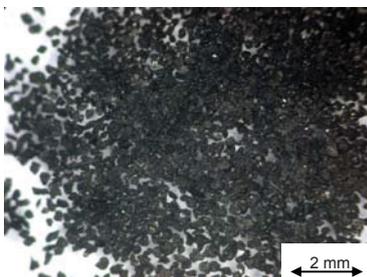


Abbildung 4.19: KS fein, Koks

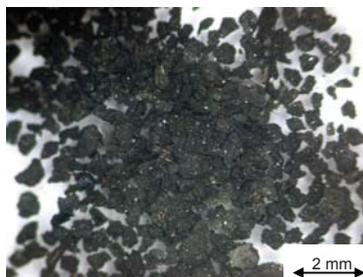


Abbildung 4.20: KS mittel, Koks



Abbildung 4.21: KS grob, Koks

Ein Charakteristikum für die Verbrennung ist die Zündtemperatur, welche für das Klärschlammgranulat schon bei 310 °C liegt. Bei Temperaturen über 310 °C beginnt die Vergasung des festen Kohlenstoffes zu gasförmigen Produkten. Die Vergasungsprodukte sollten in weiterer Folge mit dem überschüssigen Sauerstoff vollständig oxidiert werden.

Aus dem Massenspektrum ist ersichtlich, dass bei der Verbrennung umso weniger CO_2 entsteht, je größer das Granulat ist, d.h. der Kohlenstoff oxidiert nicht in seine höchste Wertigkeitsstufe. Dies könnte auf einen Korngrößeneinfluss deuten, ein Einfluss aus der Tiegelgeometrie kann aber nicht ausgeschlossen werden. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um zu klären, warum mit steigender Korngröße die Verbrennung immer unvollkommener wird.

Die Abbildungen 4.22 bis 4.24 zeigen die Aschen der Granulatfraktionen nach der Verbrennung. Die Oberflächenstruktur und die Korngröße der Fraktionen bleiben auch nach der Verbrennung nahezu erhalten, jedoch ist die Asche wesentlich härter als der Pyrolyse-Rückstand. In allen drei Granulatfraktionen sind noch schwarze Flecken in der Asche erkennbar, welche auf festen Kohlenstoff und damit eindeutig auf eine unvollständige Verbrennung hinweisen.

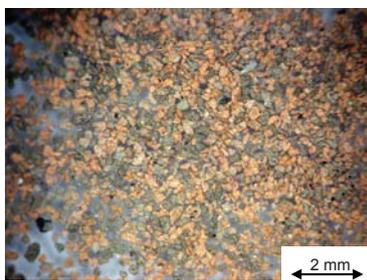


Abbildung 4.22: KS fein, Asche



Abbildung 4.23: KS mittel, Asche



Abbildung 4.24: KS grob, Asche

In Tabelle 4.3 sind die in den beiden Versuchen erreichten Gewichtsverluste bis zu einer Temperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ zusammengefasst. Der Gewichtsverlust bei der Pyrolyse entspricht dem Anteil an flüchtigen Verbindungen in den Granulatfraktionen. Bei der Verbrennung setzt sich der Gewichtsverlust zusammen aus dem Anteil an Flüchtigem und dem fixen Kohlenstoff, zurück bleibt der Aschegehalt der einzelnen Kornfraktionen.

Tabelle 4.3: Gewichtsverluste der Proben der ersten STA-Versuchsreihe

	KS fein	KS mittel	KS grob
Pyrolyse	50,60%	50,50%	51,90%
Verbrennung	63,80%	60,50%	63,10%

4.2.6 Versuchsdurchführung der zweiten Versuchsreihe

Auch in der zweiten Versuchsreihe wurden erneut Pyrolyse- und Verbrennungsversuche mit allen drei Granulatfraktionen durchgeführt. Als Probentiegel wurde diesmal ein TG-Messkopf verwendet (siehe Abbildung 4.9 links). Dieser Flachtiegel soll garantieren, dass das Granulat gleichmäßig mit ausreichend Gas in Berührung kommt. Aus dieser Tiegelanordnung resultiert, dass nur die Gewichtsänderung (TG) gemessen werden kann, die Temperaturänderung (DTA) kann nicht erfasst werden.

Der Versuchsaufbau ist der gleiche wie bei der ersten Versuchsreihe, jedoch wurde zusätzlich zum Massenspektrometer auch ein FTIR-Spektrometer zur Gasanalyse

verwendet. Abbildung 4.25 zeigt den Aufbau der Anlage mit FTIR für die zweiten Versuche. Der große Vorteil des FTIR ist, dass keine Doppeldeutigkeit mehr auftritt, da jede Verbindung genau einem charakteristischen IR-Spektrum zugewiesen werden kann.

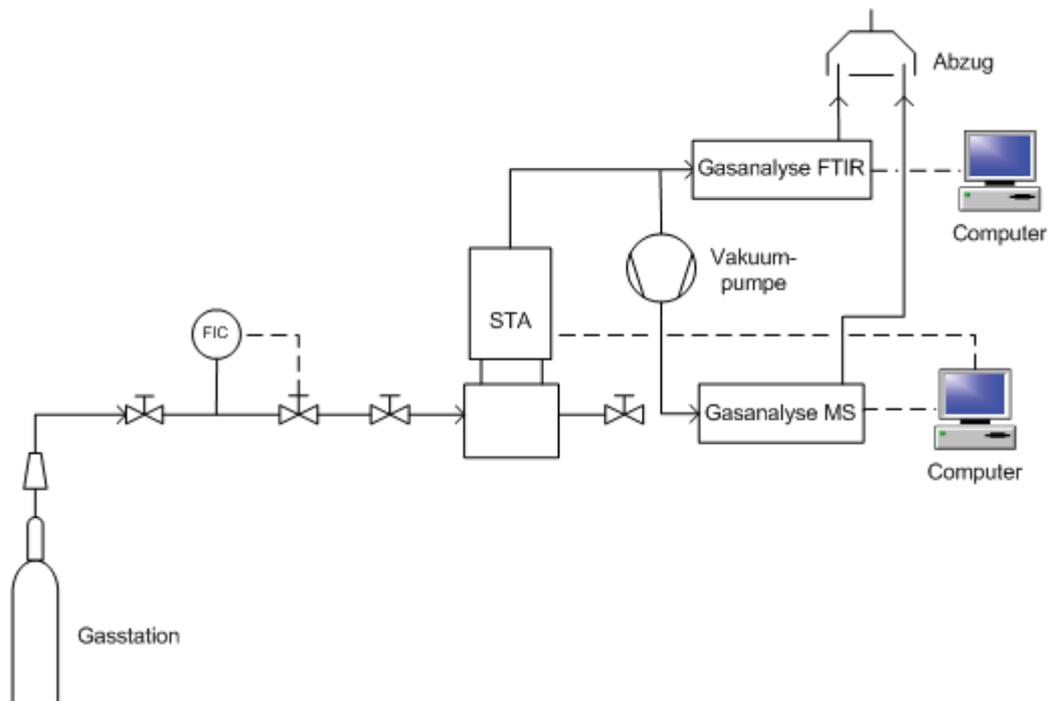


Abbildung 4.25: Schema der Versuchsanlage für die zweite Versuchsreihe

Auch die Versuchsdurchführung war mit jener der ersten Versuchsreihe ident. Bevor jedoch ein Versuch gestartet werden konnte, musste am FTIR ein Background-Scan gemacht werden. Die FTIR-Scan Einstellungen wurden so gewählt, dass jede zweite Minute ein Scan über den Wellenlängen Bereich von 0 nm bis 4000 nm erfolgte. Die FTIR-Scan Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit Hilfe eines Winfirst-Programmes der Firma Netzsch. Tabelle 4.4 zeigt die Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe.

Tabelle 4.4: Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe

	Zweite Versuchsreihe					
	KS fein		KS mittel		KS grob	
Atmosphäre	N ₂	Luft	N ₂	Luft	N ₂	Luft
Einwaage	92 mg	91 mg	90 mg	92 mg	92 mg	93 mg
Durchflussrate	100 ccm /min		100 ccm /min		100 ccm /min	
Probenträger	TG		TG		TG	
Messbereich TG	100 mg		100 mg		100 mg	
Heizrate	20 K/min		20 K/min		20 K/min	
Endtemperatur	1000 °C		1000 °C		1000 °C	
Versuchsdauer	49 min		49 min		49 min	
Scan MS	jede Minute		jede Minute		jede Minute	
Scan FTIR	jede zweite Minute		jede zweite Minute		jede zweite Minute	

4.2.7 Versuchsauswertung der zweiten Versuchsreihe

4.2.7.1 Pyrolyse

Die Abbildung 4.26 zeigt die mit dem Flachtiegel unter Stickstoff-Atmosphäre aufgenommenen Thermogravimetrie-Kurven für alle drei Granulatfraktionen. Wie schon erwähnt, konnte mit diesem Tiegel nur die TG-Kurve aufgenommen werden. Wiederum wurde die Ableitung des Gewichtsverlustes nach der Zeit berechnet. Diese Darstellung diene als Vergleich mit den aus der ersten Versuchsreihe gewonnenen Diagrammen.

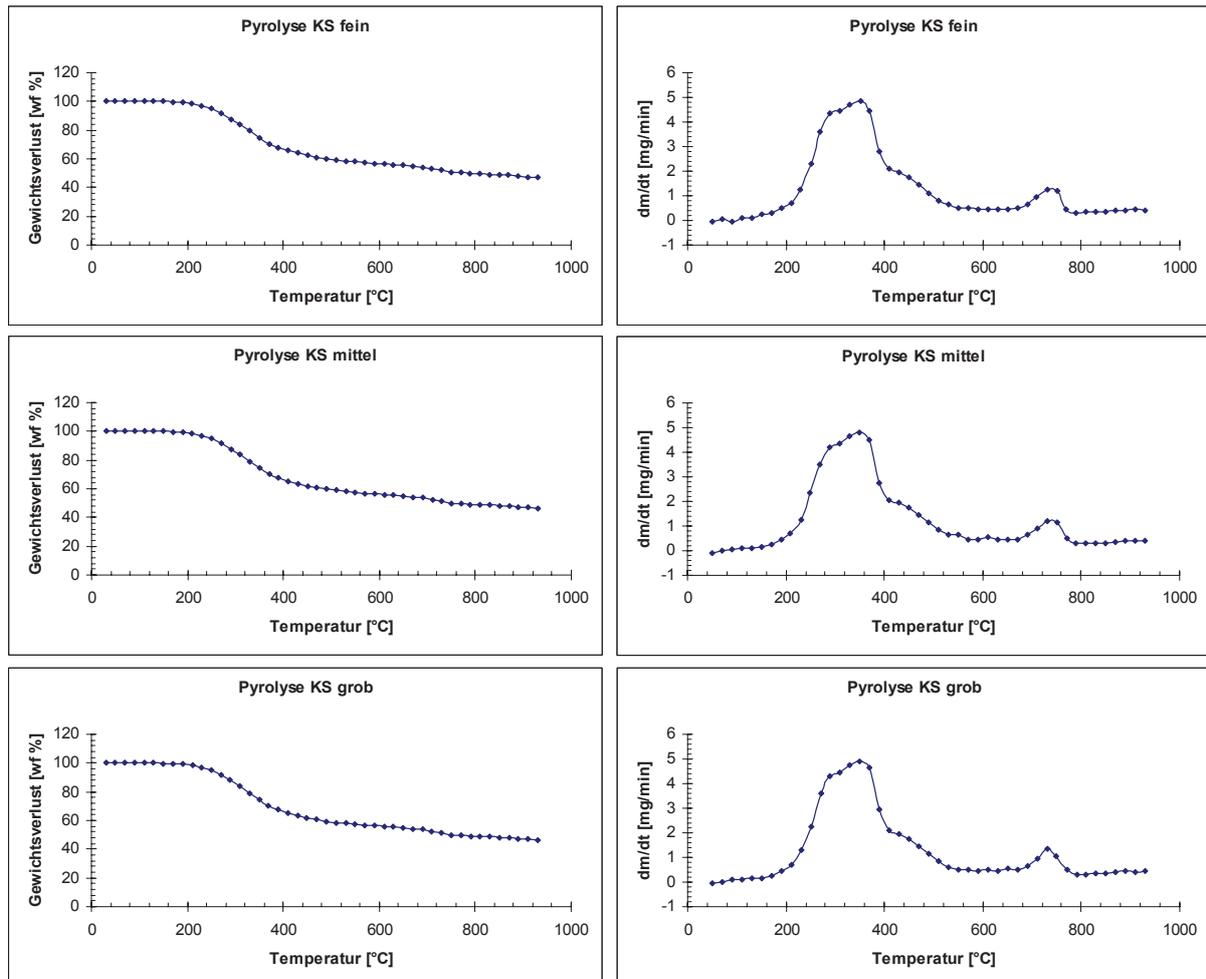


Abbildung 4.26: Pyrolyse TG Kurven für KS fein, KS mittel und KS grob

Aufgrund der gleichen Vorbedingungen für das Granulat, ist die Probe als wasserfrei anzunehmen. Deshalb kommt es auch bis zu einer Temperatur von 200 °C zu keiner Gewichtsveränderung. Der weitere Verlauf des Gewichtsverlustes, als auch der Verlauf der Ableitung ist ident mit dem Verlauf der ersten Versuchsreihe. Somit kann für STA-Versuche angenommen werden, dass die pyrolytischen Zersetzungen qualitativ unabhängig von der Tiegelform, als auch von den Korngrößen sind.

Die über die Versuchsdauer aufgenommenen FTIR-Scans (Abbildung 4.27 bis 4.29) bestätigen diese Aussage. Für alle drei Fraktionen ergab sich nahezu ein gleiches Bild.

Im FTIR Spektrum können jetzt alle Peaks bei bestimmten Wellenlängen genau zugeordnet werden. Die Zuordnung der Wellenlängenbereiche zu den Verbindungen ist in Tabelle 4.5 dargestellt.

Tabelle 4.5: IR-Spektrum

Wellenlängenbereich [nm]	Gas	Abbildungsfarbe
569,86 - 771,91	CO ₂	rosa
2250 - 2400	CO ₂	rosa
3530,76 - 3763,90	CO ₂ Nebenpeak	rosa
2019,22 - 2232,94	CO	hellgelb
1176,03 - 1401,40	CH ₄	gelbgrün
2765,28 - 3219,90	CH ₄	gelbgrün
1306,19 - 2024,29	H ₂ O	weiß
3470,68 - 3959,60	H ₂ O Nebenpeak	weiß
850 - 1150	NH ₃	meeresgrün

Laut TG-Kurve (Abbildung 4.26) entsteht im Bereich von 250 °C bis 450 °C der größte Gewichtsverlust, aufgrund der Abspaltung der flüchtigen Verbindungen. Dieser Gewichtsverlust ist auch im FTIR Spektrum gut erkennbar, denn hier tritt die größte Anzahl von Peaks auf. Diese Peaks können ab einem Wellenlängenbereich von 2500 – 4000 nm den Kohlenwasserstoffen zugeordnet werden. Eine weitere große Zone findet man im Wellenlängenbereich von 1300 – 1800 nm, diese wird vom Wasser verursacht, welches aufgrund seines starken Dipolverhaltens sehr gut vom IR-Licht angeregt wird. Weiters deutlich zu erkennen sind die beiden CO₂ Peaks, welche sich ab einer Temperatur von 250 °C bis Versuchsende erstrecken.

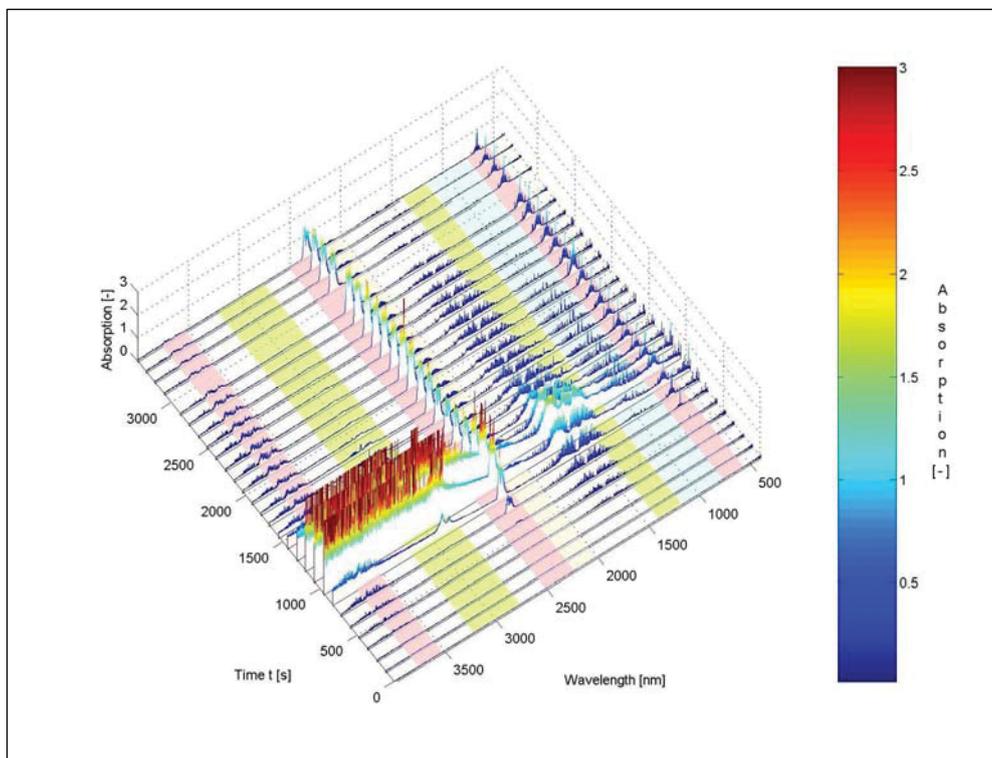


Abbildung 4.27: FTIR Spektrum Pyrolyse KS fein

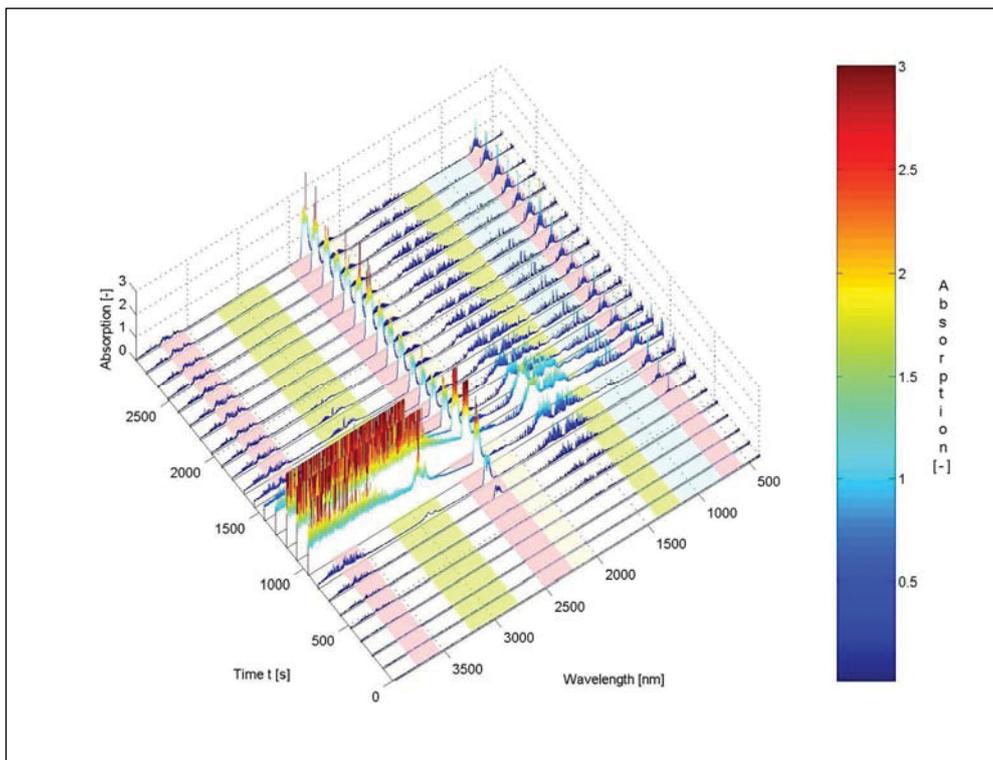


Abbildung 4.28: FTIR Spektrum Pyrolyse KS mittel

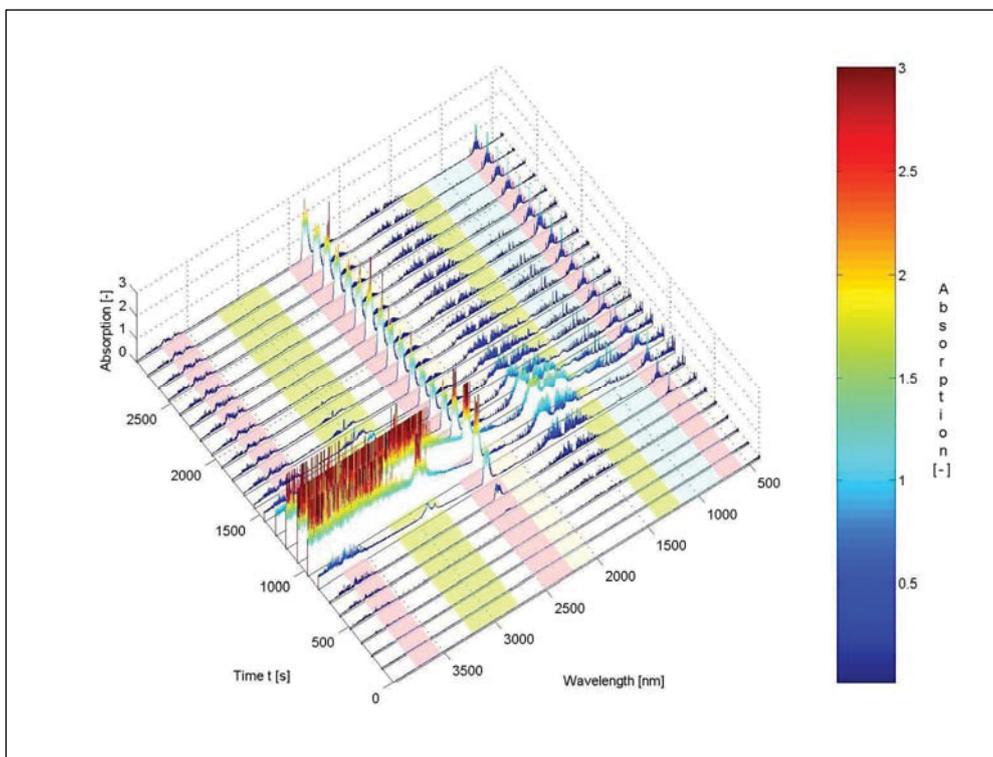


Abbildung 4.29: FTIR Spektrum Pyrolyse KS grob

Gut erkennbar sind im FTIR Spektrum auch die Peaks für CO, CH₄ und NH₃, welche eindeutig durch ihre charakteristischen Wellenlängenbereiche zugeordnet werden konnten.

Gesamt betrachtet lässt sich der aufgezeichnete Gewichtsverlust durch das Spektrum eindeutig erklären. Anfangs wird kein Gewichtsverlust verzeichnet, es werden daher auch keine Gase detektiert. Zum größten Gewichtsverlust kommt es durch die Abspaltung von Kohlenwasserstoffen, CO₂, CH₄, NH₃ und Wasser. Der TG-Verlauf zeigt anschließend bis zum Versuchsende eine konstante, leichte Gewichtsabnahme. Zurückgeführt werden kann diese auf die Gase CO₂, CO und Wasser.

4.2.7.2 Verbrennung

Abschließend wurden mit dem Flachtiegel noch Verbrennungsversuche für alle drei Granulatfraktionen durchgeführt. Die Abbildung 4.30 zeigt die aufgenommenen Thermogravimetrie-Kurven. Der TG-Verlauf und der Ableitungsverlauf sind über der Verbrennungstemperatur dargestellt.

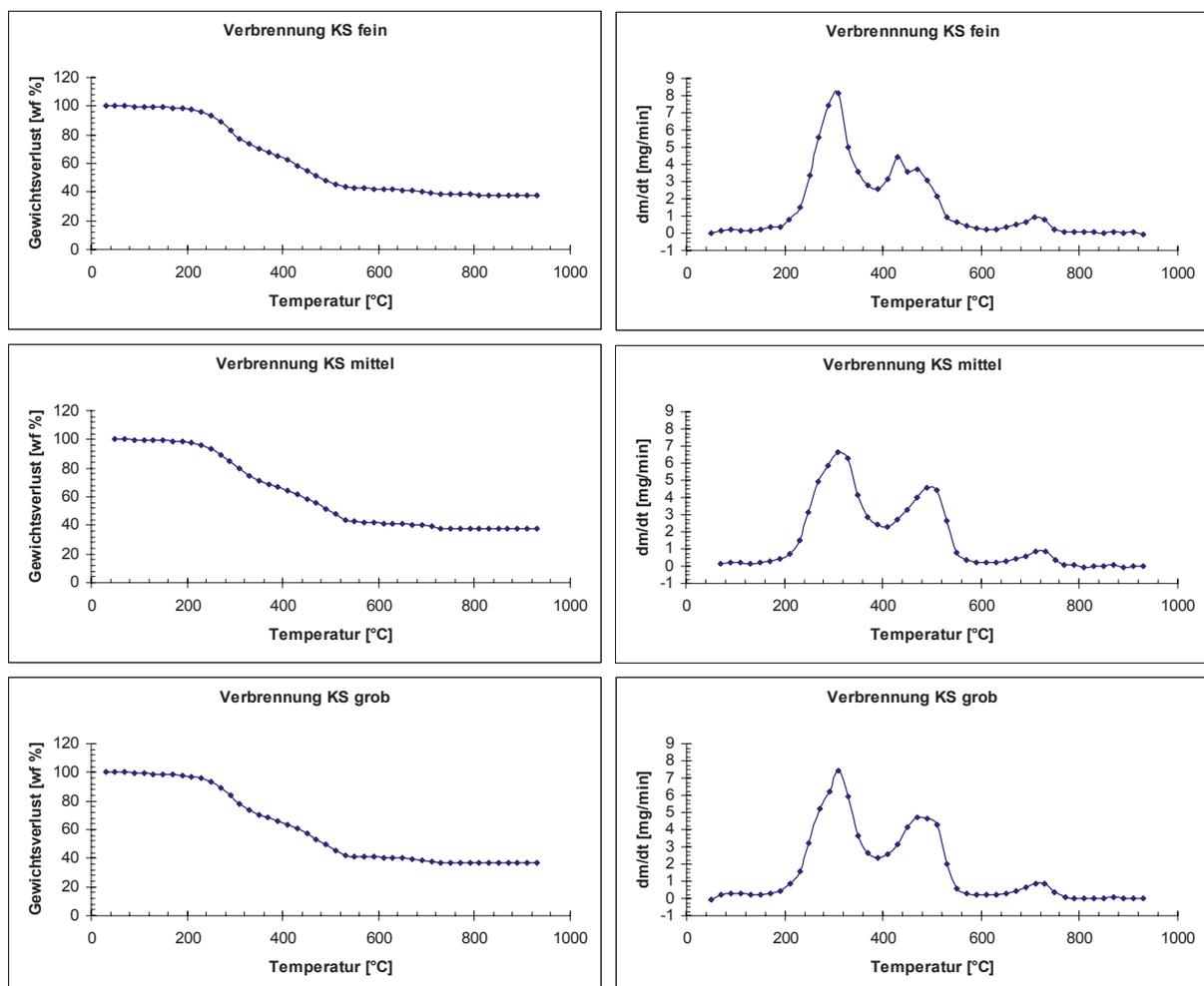


Abbildung 4.30: Verbrennung TG Kurve für KS fein, KS mittel und KS grob

Mit dem Flachtiegel zeigte sich ein merklich anderer Verlauf des Gewichtsverlustes als mit dem Bechertiegel. Der gesamte Gewichtsverlust erfolgt hier im Bereich zwischen 200 °C bis 550 °C, danach bleibt der Verlauf nahezu konstant. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass beim Flachtiegel aufgrund der Tiegelform ein besserer Kontakt der Probe mit Sauerstoff

möglich ist, wodurch die Probe nach der Zündung bei 310 °C augenblicklich verbrennt. Beim Bechertiegel hingegen wird die Verbrennung zwar mit der Zündung eingeleitet, da aber der Sauerstoff nur schlecht zur Probe gelangt, kommt es nur zu einer Vergasung.

Gut zu erkennen ist die rasche Verbrennung auch in den aufgenommenen FTIR-Spektren (Abbildung 4.31 bis 4.33), welche für alle drei Fraktionen fast ident sind. Die Zuordnung der Verbindungen zu bestimmten Wellenlängenbereichen ist in Tabelle 4.5 dargestellt.

Das Verbrennungsspektrum unterscheidet sich wesentlich vom Spektrum für die Pyrolyse. Es sind beispielsweise viel weniger Kohlenwasserstoffpeaks und NH_3 -Peaks vorhanden. Eindeutig zu erkennen sind die Peaks für CO_2 und Wasser, welche sehr kompakt im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 600 °C, in dem die Verbrennung stattfindet, detektiert werden.

Mit Hilfe des FTIR Spektrums sind die Peaks in der Ableitungsdarstellung erklärbar. Der erste Peak kennzeichnet die Zündtemperatur bei 310 °C, ersichtlich im Spektrum zu Beginn der Verbrennung. Der zweite Peak bei 490 °C wird durch CO_2 im Wellenlängenbereich von 570 – 770 nm verursacht, und der dritte Peak bei 730 °C entsteht ebenfalls durch CO_2 im Wellenlängenbereich von 2250 - 2400 nm.

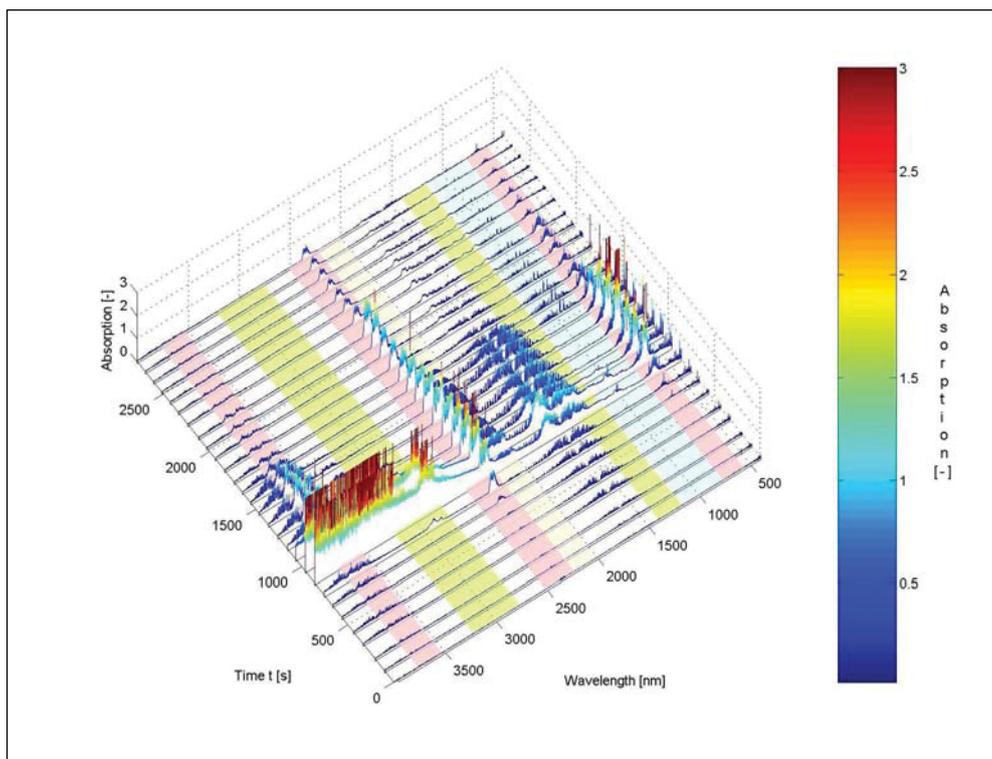


Abbildung 4.31: FTIR Spektrum Verbrennung KS fein

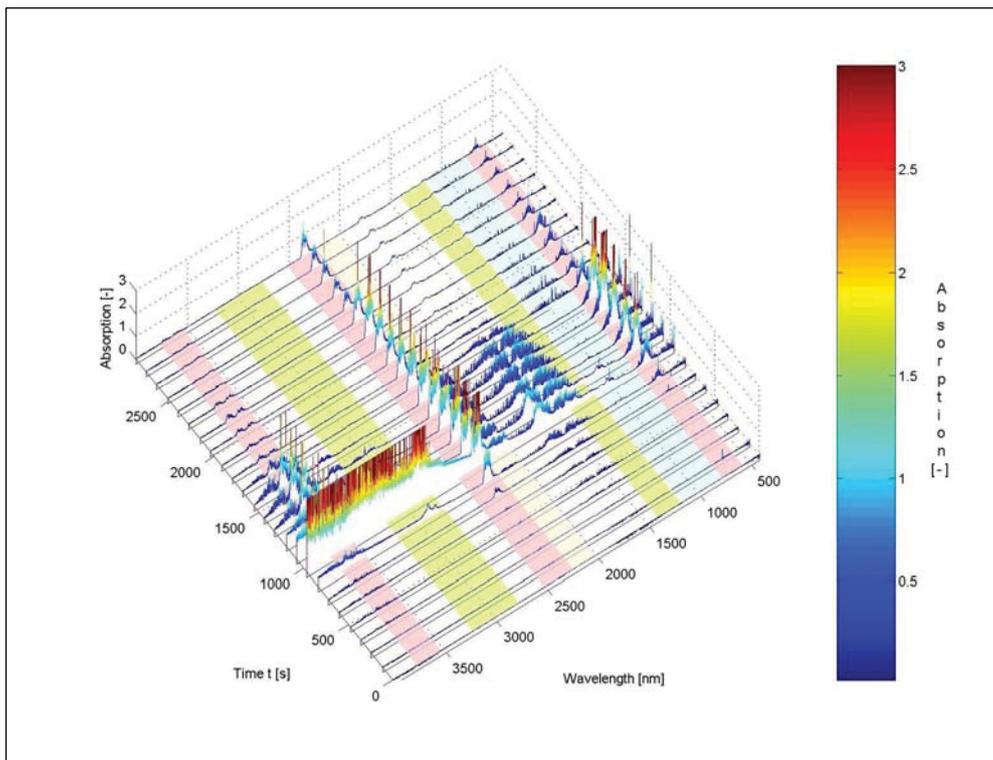


Abbildung 4.32: FTIR Spektrum Verbrennung KS mittel

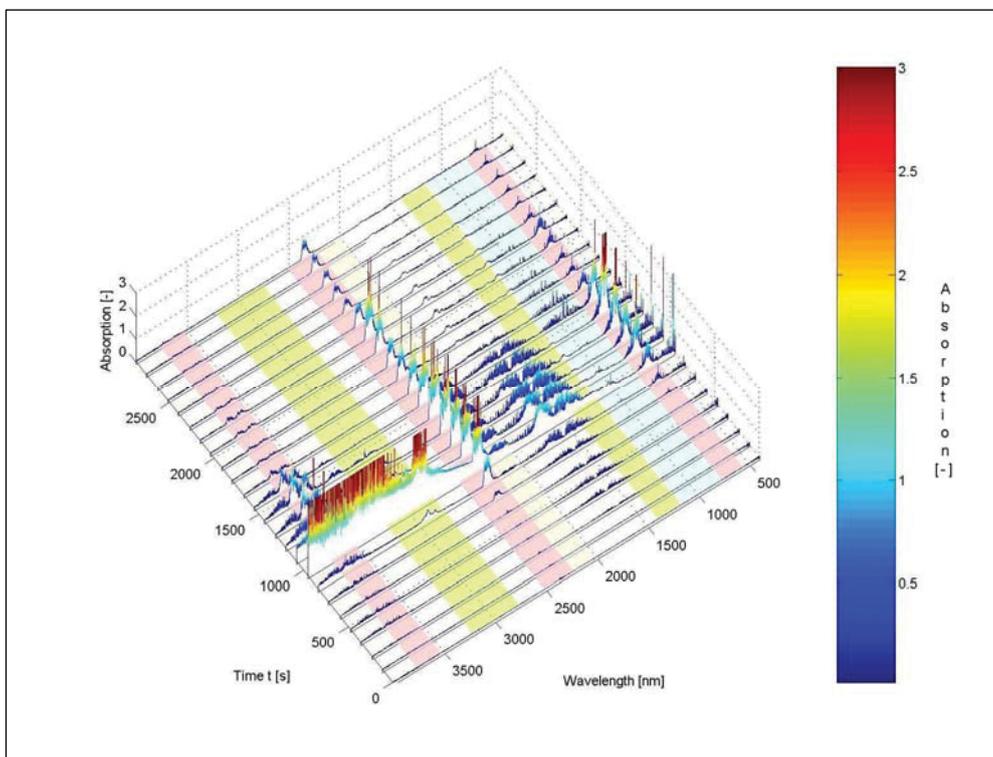


Abbildung 4.33: FTIR Spektrum Verbrennung KS grob

4.2.8 Versuchsergebnis der zweiten Versuchsreihe

Mit Hilfe der zweiten Versuchsreihe konnte geklärt werden, warum die Verbrennung in der ersten Versuchsreihe mit zunehmender Korngröße immer unvollkommener wurde.

Ursprünglich wurde vermutet, dass dies ein Korngrößeneinfluss sein könnte. Diese Annahme beruht auf der Überlegung, dass sich mit zunehmender Größe der Teilchen ihre spezifische Oberfläche verkleinert, wodurch die an der Grenzfläche Feststoff – Gas ablaufenden Verbrennungsreaktionen verlangsamt werden. Da aber auch ein Einfluss aus der Tiegelgeometrie nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde die zweite Versuchsreihe mit einer anderen Tiegelform durchgeführt.

Es hat sich gezeigt, dass der Grund für die unvollkommene Verbrennung in der Tiegelgeometrie lag. Beim Bechertiegel konnte der für die Verbrennung notwendige Kontakt zwischen Probe und Sauerstoff nicht vollständig hergestellt werden. Dadurch kam es zu einer Unterversorgung mit Sauerstoff, was zu einer Vergasung führte. Ein Korngrößeneinfluss konnte in der zweiten Versuchsreihe nicht nachgewiesen werden, für alle drei Fraktionen ergab sich ein ähnliches Bild.

Erwähnenswert ist in diesen Zusammenhang, dass die pyrolytische Zersetzung unabhängig von der Tiegelform ist, was die Pyrolyse-Versuche zeigten. Sehr wohl konnten mit dem Flachtiegel, im Vergleich zum Bechertiegel, ein größerer Anteil von Flüchtigem freigesetzt werden. In Tabelle 4.6 sind wieder die erreichten Gewichtsverluste bis zu einer Temperatur von 900 °C zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Gewichtsverluste der Proben der zweiten Versuchsreihe

	KS fein	KS mittel	KS grob
Pyrolyse	52,30%	52,90%	52,90%
Verbrennung	62,20%	62,60%	63,50%

4.3 Drehrohr

Die STA lieferte Aussagen über die qualitative Zusammensetzung der über die Versuchsdauer abgespaltenen Zersetzungsprodukte bei der Pyrolyse und Verbrennung der Granulatfraktionen. Um auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der gasförmigen Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte machen zu können, mussten weitere Versuche durchgeführt werden.

Zu diesem Zweck stand am Verfahrenstechnik-Institut ein Drehrohrföfen zur Verfügung, der es ermöglichte, alle ein- und austretenden Volumenströme vollständig zu erfassen. Zur Analyse der Abgaszusammensetzung konnte an den Ofen eine mobile Gasanalytik angeschlossen werden. Dadurch war die Erstellung einer Massenbilanz für die einzelnen Granulatfraktionen sowohl bei den Pyrolyse- als auch Verbrennungsversuchen möglich. Dies stellte auch das Ziel dieser Untersuchung am Drehrohrföfen dar.

4.3.1 Versuchsaufbau

Das Verfahrenstechnik-Institut verfügt über eine institutseigene konstruierte Drehrohrföfenanlage, welche in Abbildung 4.34 zu sehen ist. Diese Anlage besteht im Wesentlichen aus einem Drehrohrföfen, dem Probenaufgabesystem, der Gasversorgung, der Gasaufbereitung und -analyse und dem Messdatenerfassungssystem.



Abbildung 4.34: Drehrohrföfen

4.3.1.1 Drehrohrföfen

Den Kern dieser Anlage bildet der Drehrohrföfen, er ist um ca. 1° geneigt und rotiert mit etwa $4/3$ Umdrehungen pro Minute. Der Drehrohrföfen, welcher in drei Heizzonen eingeteilt ist, wird indirekt elektrisch beheizt. Die Temperatur in den Heizzonen kann durch drei Thermocouples separat geregelt und gemessen werden.

4.3.1.2 Probenaufgabesystem

Die Probe gelangt über ein ausgeklügeltes Aufgabesystem in den Ofen. Dieses setzt sich zusammen aus einem Probenbunker, welcher über Gasanschlüsse verfügt, um den Bunker zu inertisieren, damit bei den Pyrolyse-Versuchen kein Sauerstoff in den Ofen gelangt. Zusätzlich ist der Ofen mit einer Drehklappe ausgestattet, wodurch die Probe in das Ofensystem eingebracht wird. Mit einem Schieber wird die Probe schlussendlich direkt in den Ofen eingeschoben.

4.3.1.3 Gasversorgung

Die Gasversorgung des Drehrohrrofens erfolgt über handelsübliche Gasflaschen, diese Gase können wenn nötig in der Mischkammer miteinander vermischt werden. Durch eine eingebaute Sicherheitsvorrichtung ist das Mischen explosiver Gaskombinationen aber nicht möglich. In unserem Fall wurde nur Stickstoff für die Pyrolyse und synthetische Luft für die Verbrennungsversuche verwendet. Ein Rückschlagventil lässt das Gas nur in eine Richtung strömen. Mit Hilfe von Druck- und Durchflussmesser bzw. -regler wurden der Druck und der Volumenstrom für beide Versuche auf 5 mbar Überdruck und 5 l/min eingestellt. Das Trägergas tritt am Ende des Drehrohrrofens ein, strömt durch ein Rohr im Ofen hindurch und wird vorgewärmt. Im Anschluss wird das Trägergas mit dem im Ofen entstehenden Abgas aus der Probe im Gleichstrom mit der aufgegeben Probe zurückgeführt.

4.3.1.4 Gasaufbereitung und -analyse

Bevor das Abgas in der Gasanalytik analysiert wird, muss es gereinigt und abgekühlt werden. Dazu wird das Abgas zuerst über einen beheizten Edelstahlfilter geleitet, und anschließend über einen Kühler geführt. Das Beheizen des Filters auf 150 °C verhindert das sich dieser verklebt. Der Druckabfall am Filter wird mittels zweier Manometer gemessen. Da das gesamte Gas nicht auf einmal abgekühlt werden kann, wird es vor dem Kühler aufgeteilt. Dieser kühlt das Abgas auf eine Temperatur von 5 °C ab, wodurch das im Gas enthaltene Wasser vollständig auskondensiert wird. Das Abgas ist an dieser Stelle sowohl von Feststoffpartikeln gereinigt als auch abgekühlt. Nun wird mit einem Durchflussmesser der für die nachfolgende Kalkulation bzw. Massenbilanz sehr wichtige Gasvolumenstrom gemessen.

Die Abbildung 4.35 zeigt das Ofenschema. Für die Gasanalyse wird ein Teil des Gases (4 l/min) von der Gasanalytik angesaugt. Dieser Anteil wird wiederum von drei verschiedenen Durchflussmessern bzw. -regler auf 3 Wege aufgeteilt.

Ein Liter des Abgases gelangt zum Flammenionisationsdetektor (FID). Dieser misst die elektrische Leitfähigkeit einer Wasserstoff-Flamme, in die das Abgas samt den jeweils mitgeführten Komponenten der Probe eingespeist wird. Die elektrische Leitfähigkeit der Wasserstoffflamme ist gering, da sie nur sehr geringfügig ionisiert wird. Organische Verbindungen verbrennen nun unter Bildung ionisierter Produkte und Abgabe von Elektronen. Die Anzeige des Detektors ist deshalb für eine Vielzahl von organischen Verbindungen über weite Bereiche linear. Ein gewisser Nachteil ergibt sich aus der Notwendigkeit, dass reines Wasserstoffgas und reine Luft als Brenngase verwenden werden

müssen. Da das Abgas im FID bereits vollkommen verbrannt wird, konnte es direkt zum Abzug geleitet werden. Der FID hat eine Nachweisgrenze von 10 g/m^3 , wobei der Messbereich durch Verdünnung des Abgases mit dem Trägergas auf bis zu 1 kg/m^3 erweitert werden kann.

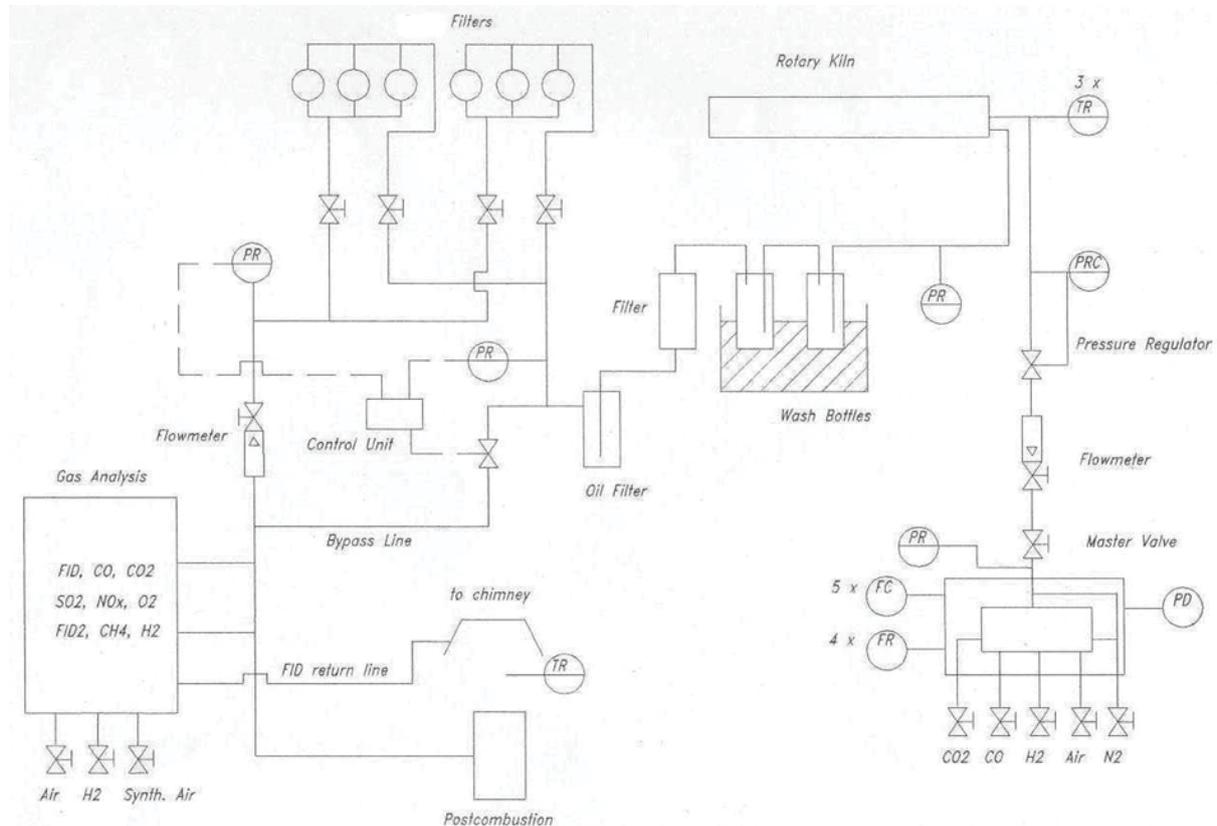


Abbildung 4.35: Ofenschema (Stand 2001) [16]

Ein weiterer Liter des Abgases gelangt zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor für die Messung von H₂, zu einem Infrarot-Detektor zur Messung von CH₄, SO₂, CO, CO₂ und einem elektrochemischen Detektor zur Bestimmung von O₂. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor besteht aus einem Paar sehr dünner Drähte, die eine geringe Wärmekapazität besitzen und deren Widerstand sehr stark temperaturabhängig ist. Sie werden in einer Wheatstoneschen-Brückenschaltung von elektrischem Strom durchflossen und dadurch erwärmt. Lässt man ein Gas mit konstanter Geschwindigkeit vorbeiströmen, so stellt sich ein Temperaturgleichgewicht ein, welches auf der thermischen Leitfähigkeit des Gases beruht. Somit kann jede Änderung der Zusammensetzung des Abgases, die auch eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat, registriert werden. Besonders gut geeignet ist daher der Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Wasserstoff, da dieser die größte Wärmeleitfähigkeit aller Gase besitzt. Probleme macht aber die Querempfindlichkeit des Detektors gegen CO, CO₂ und CH₄, weshalb die Werte von H₂ korrigiert werden müssen. Der Infrarot Detektor arbeitet dagegen nach dem Infrarot-Absorptionsprinzip. Bei der IR-Messung wird jene durch das Abgas verursachte Absorption von Infrarotstrahlung erfasst. Die Wellenlänge der Absorptionsbanden charakterisiert dabei die Gasart, während die Stärke der Absorption ein Maß für die Konzentration ist. Der Messbereichsendwert beträgt bei den verwendeten

Geräten jeweils 10 Vol. % für CO und CO₂, und für CH₄ und SO₂ jeweils 50 Vol. %. Der O₂ Detektor hat einen Messbereich von 0 – 25 Vol. %.

Diese in Serie geschalteten Detektoren zerstören das Abgas nicht, weshalb anschließend das Gas vermischt mit den restlichen zwei Litern, zu einem Abluftbrenner geführt wird. Der Abluftbrenner verbrennt das Abgas in einer Methanstützflamme. Die Flamme wird durch einen IR-Sensor geregelt, wodurch sich beim Erlöschen der Flamme das System automatisch abschaltet.

4.3.1.5 Messdatenerfassungssystem

Die angeordneten Druckaufnehmer, Durchflussmesser, Temperaturfühler und die Abgasanalytik liefern alle 10 Sekunden Messdaten an die Datenerfassungseinrichtung. Dort werden die ankommenden Signale umgewandelt und können so vom PC mittels der Software Lookout von der Firma National Instruments verarbeitet werden.

4.3.2 Versuchsdurchführung

Am Drehrohrföfen wurden sowohl Pyrolyse- als auch Verbrennungsversuche für alle drei Granulatfraktionen durchgeführt. Weil eine Inhomogenität des Granulates nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde jeder Versuch einmal wiederholt. Zu Beginn musste die gesamte Gasanalytik kalibriert werden. Die Kalibration mit einem Prüfgas bekannter Zusammensetzung war nur einmal notwendig. Dann wurde der Ofen auf Temperatur gebracht. Da nicht alle drei Ofen-Sektionen gleich schnell auf 900 °C aufheizten, dauerte dieser Vorgang bis zu 2 Stunden. Während dieser Zeit wurden die Proben vorbereitet. Jeweils zwischen **1,5 g - 2 g** Granulat jeder Fraktion wurde auf einer PE-Folie gewogen und zu einem Paket verschweißt. Dieses Paket wurde in den Probenbunker gegeben, wobei der Bunker bei den Pyrolyse-Versuchen nach der Probenaufgabe mit N₂ gespült werden musste, um zu verhindern das Sauerstoff in den Ofen gelangte. Zudem wurde in der Aufheizphase der Pyrolyseversuche auch der Ofen ständig mit **5 NI/min N₂** gespült. Für die Verbrennungsversuche war ein Spülen mit N₂ nicht notwendig, hier erfolgte die Spülung mit **5 NI/min synthetischer Luft**. Nachdem der Ofen eine interne Temperatur von 850 °C erreicht hatte, wurde die Probe in den Ofen eingeschoben. Explosionsartig setzten die Reaktionen ein, gut erkennbar am Ausschlag der Gas-Peaks am Monitor. Dieser Zeitpunkt stellte den Versuchsbeginn dar. Das Versuchende war erreicht als kein Gas mehr detektiert wurde. Daraus ergab sich eine Versuchsdauer von ungefähr 20 bis 25 Minuten. Nach Versuchsende wurde die Ofenheizung abgeschaltet und der Ofen weiter unter ständiger Spülung auf Raumtemperatur abgekühlt.

4.3.3 Versuchsauswertung

4.3.3.1 Pyrolyse

Von den umfangreich aufgezeichneten Messdaten waren für die Erstellung der Massenbilanz vor allem der Abgasvolumenstrom, die detektierten Abgasbestandteile und die Versuchsdauer von Bedeutung. Die Abbildungen 4.36 und 4.37 zeigen beispielsweise die aufgezeichneten Messwerte für einen Versuch mit 2 g der mittleren Granulatfraktion. In Abbildung 4.36 ist der Temperaturverlauf für diesen Versuch zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass das neue Heizelement in der dritte Ofensektion länger brauchte um auf 900 °C aufzuheizen, als die beiden anderen Heizelemente. Dargestellt ist auch die Flammtemperatur für diesen Versuch, wobei diese die gemessene Temperatur am Abluftbrenner war.

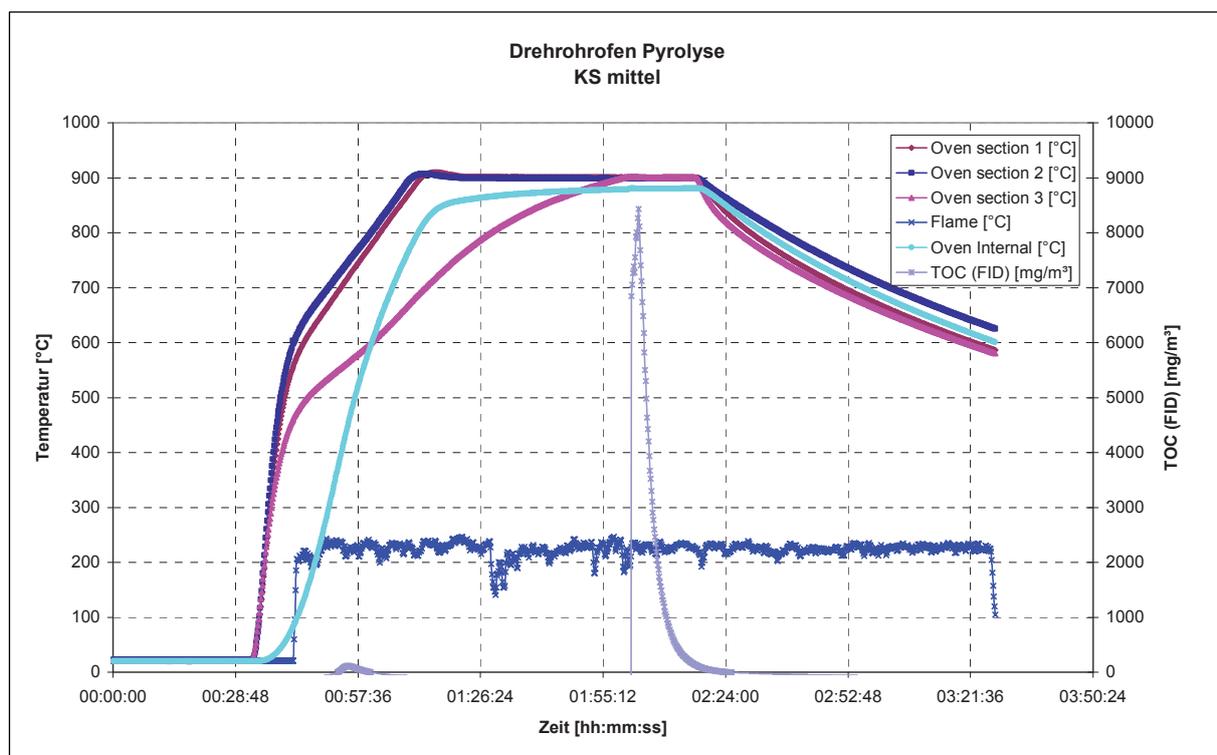


Abbildung 4.36: Temperaturverlauf bei 2 g KS mittel

Ein Temperaturfühler war direkt in der Mitte des Ofens angebracht, um die interne Ofentemperatur zu messen. Als dieser eine konstante Temperatur von ca. 850 °C anzeigte, wurde die Probe in den Ofen geschoben. Ab diesem Zeitpunkt wurden die Abgasbestandteile detektiert, gut erkennbar am TOC-Peak in Abbildung 4.36 und an den Peaks in Abbildung 4.37. Durch die hohe Pyrolysetemperatur kommt es sofort zum Cracken der Kohlenwasserstoff-Verbindungen. Dies ist am TOC-Peak zu sehen, wobei anzumerken ist, dass der FID auf Propan kalibriert wurde. Weiters entstehen, wie erwartet, die Pyrolysegase H_2 , CO , CO_2 und CH_4 durch die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe. In Abbildung 4.37 ist der Input-Flow und der Waste-Gas-Flow mit eingezeichnet. Auch hier ist der Versuchsbeginn durch den Anstieg des Waste-Gas-Flows wieder deutlich zu erkennen.

Die Versuchsdauer ergab sich somit automatisch aus dem Zeitraum, in dem Abgas detektiert wurde. Für diesen Zeitraum wurde auch die Bilanz erstellt.

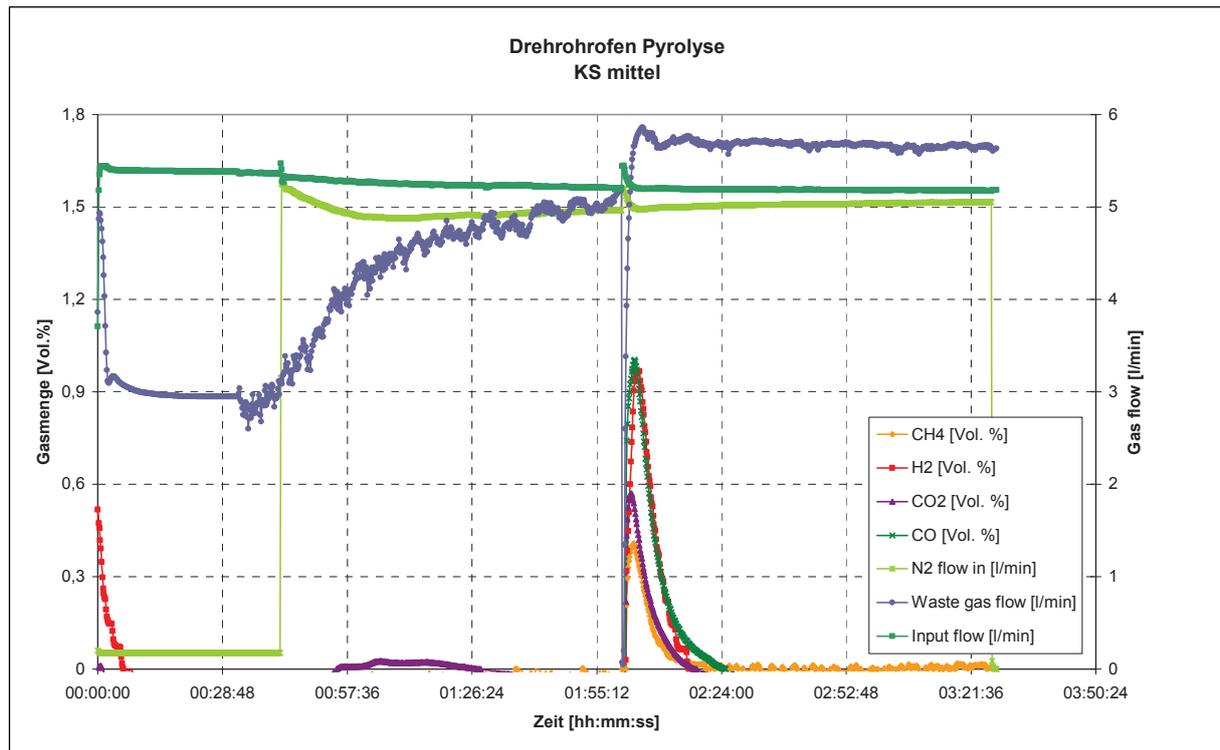


Abbildung 4.37: Pyrolysegase aus 2 g KS mittel

Wegen der Querempfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors mussten zuvor aber noch die H_2 -Messwerte nach der Gleichung (4.1) [17] korrigiert werden.

$$c_{H_2\text{real}} = c_{H_2} + (0,1893 \cdot c_{CH_4} + 0,1248) + (-0,0088 \cdot c_{CO} + 0,0252) + (-0,0827 \cdot c_{CO_2} + 0,02352) \quad (4.1)$$

Um nun aus den aufgezeichneten Messwerten eine Bilanz erstellen zu können, war eine Umrechnung der einzelnen Prozentangaben für die Abgasbestandteile in Volumenströme notwendig. Als erstes wurden die Messwerte des Waste-Gas-Flows umgerechnet. Da das Durchflussmessgerät alle 10 Sekunden einen Messwert in l/min ausgab, wurden diese Messwerte nach Gleichung (4.2) in l/10s umgerechnet.

$$\dot{V}_{\text{WasteGas}} = \frac{\dot{V}_{\text{WasteGas}}}{60} \cdot 10 \quad (4.2)$$

Das Ergebnis dieser Rechnung ist demnach ein Abgasvolumenstrom für jeden 10-Sekunden-Bereich. Dieser Volumenstrom wurde nun mit den Messwerten der Abgasanalytik (Vol. %) für jedes Abgas multipliziert, um die Volumenströme für die einzelnen Gase zu erhalten, vgl. Gleichung (4.3).

$$\dot{V}_{\text{Gas},i} = \dot{V}_{\text{WasteGas}} \cdot \frac{c_{\text{Gas},i}}{100} \quad (4.3)$$

Die Summe der Volumenströme für alle 10-Sekunden-Bereiche über die Versuchsdauer ergab nun das Volumen eines bestimmten Gases, welches während der gesamten Versuchszeit entstand, vgl. Gleichung (4.4).

$$\sum_{i=1}^t \dot{V}_{\text{Gas},i} = V_{\text{Gas},i} \quad (4.4)$$

Für die Berechnung der Gasmengen mussten zuerst die errechneten Volumenströme auf Massenströme umgerechnet werden. Für jedes Gas wurde für die einzelnen Zeitintervalle analog zur Volumenstrombetrachtung ein Massenstrom nach Gleichung (4.5) in g/10s berechnet.

$$\dot{m}_{\text{Gas},i} = \frac{\dot{V}_{\text{Gas},i} \cdot MM_{\text{Gas},i}}{22,414} \quad (4.5)$$

Die Berechnung mit dem molaren Normvolumen ist zulässig, da auch die Messung des Volumenstromes annähernd bei Normtemperatur erfolgte. Die Summe der Massenströme aller 10-Sekunden-Bereiche über die Versuchsdauer, ergab nun die Masse für ein Gas i , welches während des Versuches detektiert wurde, vgl. Gleichung (4.6).

$$\sum_{i=1}^t \dot{m}_{\text{Gas},i} = m_{\text{Gas},i} \quad (4.6)$$

So konnte für die einzelnen Gase jene Masse ausgerechnet werden, welche während der Versuchsdauer im Abgas detektiert wurde. Diese Massen wurden noch durch die eingesetzte Granulatmenge dividiert, um die Mengen der Pyrolysegase zu erhalten, die aus 1 g Klärschlammgranulat entstanden. Methan bildete einen Bestandteil vom TOC, und wurde deshalb von der C_nH_m Menge abgezogen.

Als Beispiel ist hier in Abbildung 4.38 ein Pyrolyseversuch mit **2 g** der mittleren Granulatfraktion dargestellt. Gut zu erkennen ist der Verlauf der entstandenen Pyrolysegasmengen über die Versuchsdauer von **23 Minuten**. Die heizwertreichen, brennbaren Pyrolysegasbestandteile bildeten Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), Methan (CH_4) sowie aromatische und phenolische Kohlenwasserstoffe (C_nH_m). Das nicht brennbare Kohlendioxid (CO_2) entstand durch die Zersetzung von sauerstoffhaltigen Verbindungen.

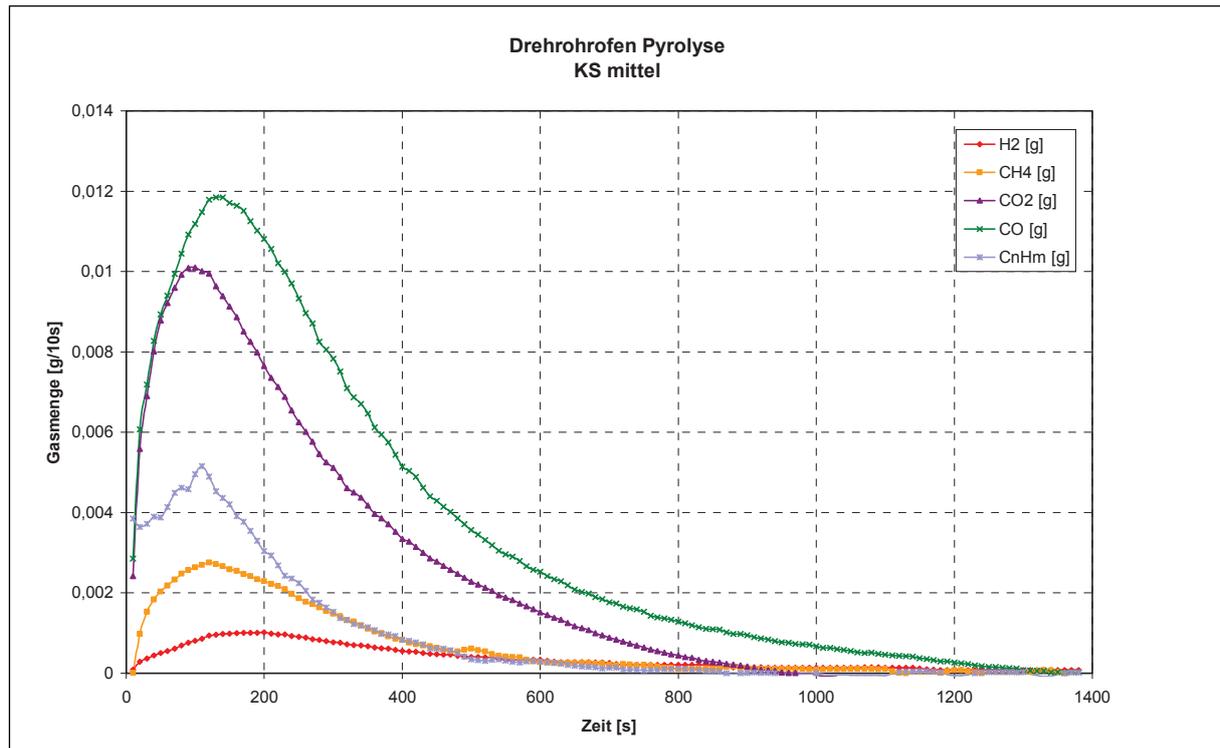


Abbildung 4.38: Pyrolysegasmenge aus 2 g KS mittel

Die Entgasung erreichte nach ungefähr 2 Minuten ihren Höhepunkt. Mit diesem Zeitpunkt kann angenommen werden, dass das Granulat auf Pyrolysetemperatur erwärmt war. Abhängig war dieser Zeitpunkt von der eingesetzten Granulatmenge. Mit zunehmender Entgasung nahm der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wieder ab und ging schließlich gegen Null. Hiermit war auch das Versuchsende, welches von der eingesetzten Menge abhängig war, erreicht.

4.3.3.2 Verbrennung

Abschließend wurden dieselben Versuche noch einmal für alle drei Granulatfraktionen mit synthetischer Luft durchgeführt. Die Versuchsparameter waren die gleichen wie bei den Pyrolyseversuchen. Da jeder Verbrennungsversuch mit einem Volumenstrom von 5 NI/min Luft durchgeführt wurde, konnte man davon ausgehen das die Verbrennung für 1,5 g Granulat überstöchiometrisch ist, und daher nur CO₂ detektiert wird. Die hohe Durchflussrate war aber von der Gasanalytik gefordert, da diese mindestens 4 l/min Abgas für die Analyse in allen Detektoren benötigte. Anders als beim Pyrolyse-Versuch konnten beim Verbrennungsversuch gleich alle drei Granulatfraktionen hintereinander aufgegeben werden, da keine Gefahr der Kontamination durch den vorherigen Versuch bestand. In Abbildung 4.39 sind die aufgezeichneten Messwerte für die Granulatfraktionen grob, mittel und fein dargestellt. Das Heizelement der mittleren Ofensektion war ausgefallen, wodurch der Ofen nur von den beiden äußeren Elementen beheizt wurde. Die Versuche konnten aber trotzdem durchgeführt werden, weil für diese nur eine konstante Temperatur im Ofeninneren wichtig war. Als diese wieder 850 °C erreicht hatte, wurden die Proben in den Ofen geschoben. Gut erkennbar ist dieser Zeitpunkt am Ausschlag des CO₂- und des O₂-Peaks, was darauf

hinweist, dass die Verbrennung sofort eingeleitet wurde. Die Verbrennung galt als beendet, als kein CO_2 mehr detektiert wurde. Die Zeitspanne dazwischen stellt die Versuchsdauer dar, welche für die Berechnung der CO_2 -Menge verwendet wurde.

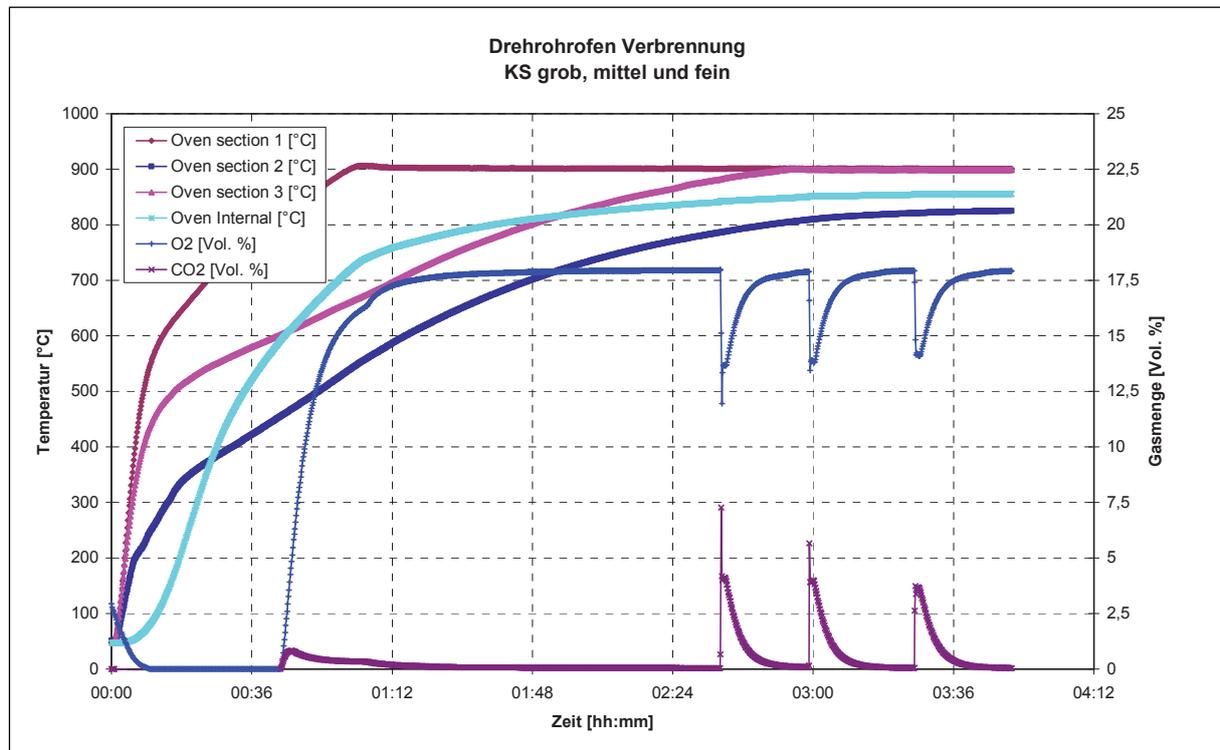


Abbildung 4.39: Temperaturverlauf und Verbrennungsgase aus 1,5 g jeder Fraktion

Die Vorgangsweise zur Berechnung der CO_2 -Menge war die gleiche wie zur Berechnung der Pyrolysegasmengen. Anschließend musste jene über die Versuchsdauer erhaltene CO_2 -Menge noch durch die eingesetzte Granulatmenge dividiert werden, um die CO_2 -Menge für 1 g Klärschlammgranulat zu erhalten.

Abbildung 4.40 stellt die Entstehung der CO_2 -Mengen für die einzelnen Granulatfraktionen gegenüber. In allen drei Fällen betrug die aufgegeben Menge **1,5 g**, daraus ergab sich eine Versuchsdauer von **20 Minuten**. In allen drei Fällen ist sofort nach der Granulataufgabe ein CO_2 -Peak zu erkennen, welche auf Vergasungsvoreffekte zurückgeführt werden kann. Mit dem theoretischen Luftbedarf lässt sich eine minimale Ausbrennzeit für jede Granulatfraktion errechnen, diese beträgt 69 Sekunden. Ersichtlich ist im Diagramm nach dieser Zeit der Abfall der CO_2 -Menge. Die doch relativ lange Versuchsdauer von 20 Minuten bei dieser geringen Probenmenge ist auf das schlechte Ausbrandverhalten von Klärschlamm zurückzuführen. Es dauert sehr lange bis das gesamte Granulat die Zündtemperatur erreicht und somit vollkommen ausbrennen kann. Für die gesamte Versuchsdauer errechnete sich über den tatsächlichen zum theoretischen Luftbedarf eine durchschnittliche Luftzahl von 17.

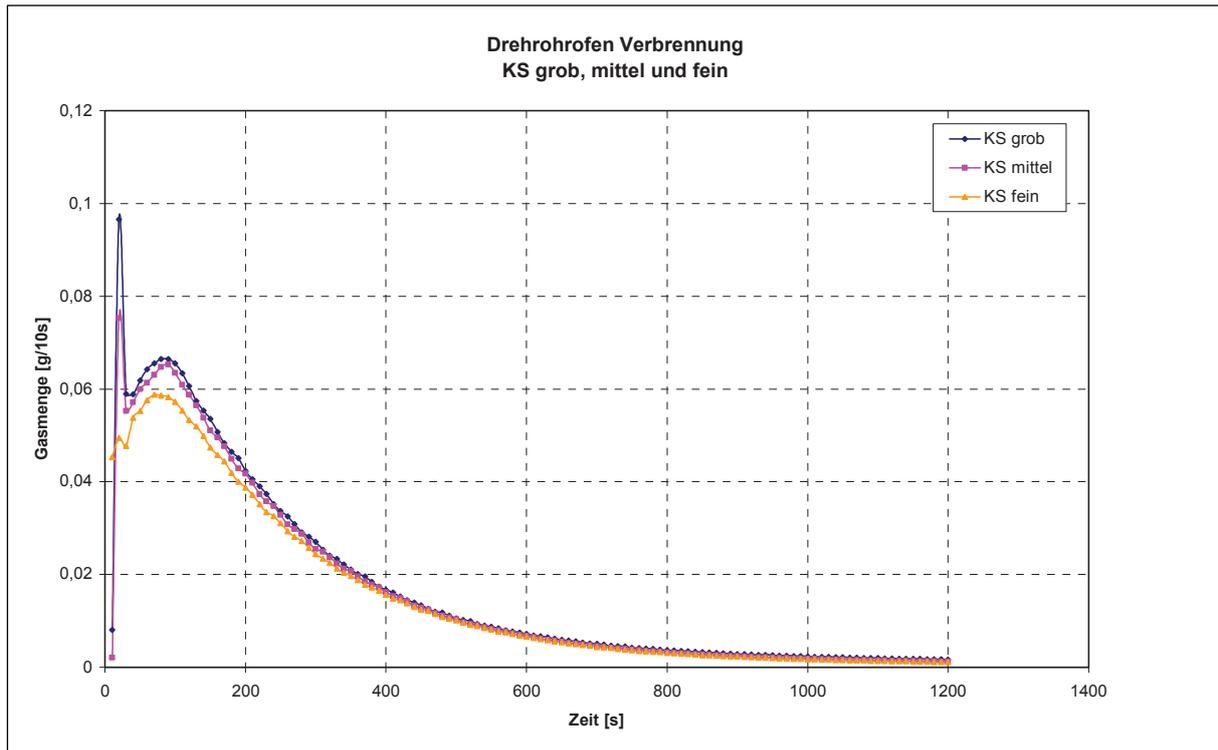


Abbildung 4.40: Verbrennungsgasmenge aus jeweils 1,5 g jeder Fraktion

4.3.4 Versuchsergebnisse

Durch die Pyrolyse-Versuche im Drehrohrofen wurde es möglich, die Pyrolysegase genau zu quantifizieren. Der Versuch wurde für jede Granulatfraktion zweimal durchgeführt. Im Anschluss wurden die Gas Mengen über die Versuchszeit, wie zuvor beschrieben, ausgerechnet, und durch die eingesetzte Granulatmenge dividiert. Die Tabelle 4.7 zeigt den Mittelwert der entstanden Pyrolysegasmengen, für jeweils 1 g jeder Granulatfraktion. Die Summe der Pyrolysegase ergab den Anteil der flüchtigen Verbindungen in jeder Fraktion.

Tabelle 4.7: Mengen der Pyrolysegase aus 1 g von jeder Granulatfraktion

		Pyrolyse Drehrohrofen		
		KS fein	KS mittel	KS grob
C_nH_m	g	0,054	0,063	0,077
H_2	g	0,038	0,026	0,028
CH_4	g	0,059	0,046	0,066
CO_2	g	0,093	0,164	0,165
CO	g	0,293	0,246	0,210
Σ Flüchtige	g	0,537	0,545	0,546
Σ Flüchtige	%	53,70	54,50	54,60

Die Abbildung 4.41 zeigt die Ergebnisse aus Tabelle 4.7 in grafischer Form. Da die Summe an flüchtigen Verbindungen in allen drei Fraktionen nahezu gleich ist, können die unterschiedlichen Mengen an Pyrolysegasen auf Korngrößeneinflüsse zurückgeführt werden. Weil sich mit abnehmender Korngröße der Granulatfraktionen ihre spezifische Oberfläche vergrößert, konnten die Pyrolysereaktionen bei kleiner Körngröße beschleunigt werden. Dadurch lassen sich höhermolekulare Kohlenwasserstoffe effizienter zu CO , H_2 und CH_4 zersetzen. Die Ausbeute an heizwertreichen Gasen kann somit durch Verringerung der Korngrößen gesteigert werden.

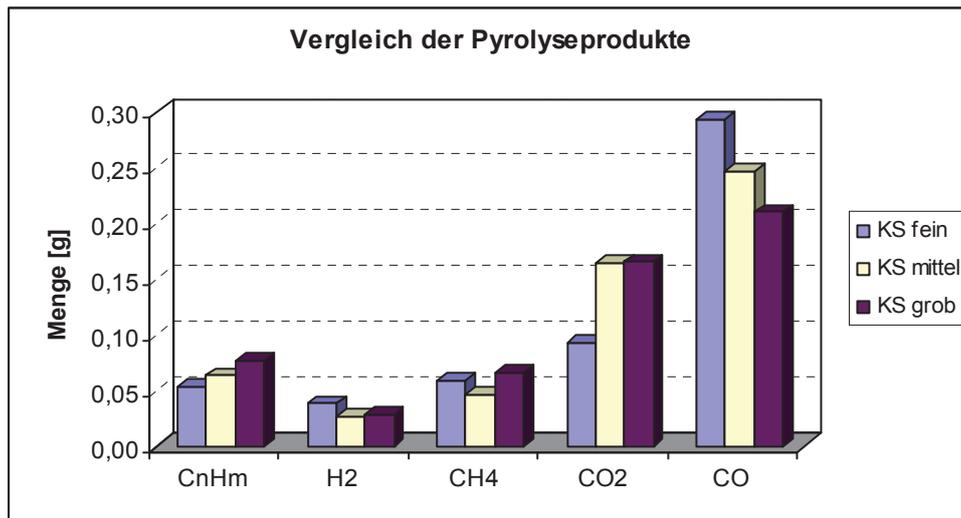


Abbildung 4.41: Grafische Darstellung der aus 1 g Granulat entstandenen Pyrolysegasmengen

Die Verbrennungsversuche am Drehrohrföfen konnten nur mit Luftüberschuss durchgeführt werden. Somit wurde auch nur CO_2 detektiert, was aber wiederum auf eine vollkommene Verbrennung schließen lässt. Auch hier wurde jede Granulatfraktion zweimal verbrannt. Gleich wie bei den Pyrolyseversuchen wurde erneut die entstandene Gasmenge über die Versuchszeit ausgerechnet, und durch die eingesetzte Granulatmenge dividiert. Die Tabelle 4.8 zeigt den Mittelwert der entstandenen CO_2 -Mengen pro Gramm für jede Granulatfraktion.

Tabelle 4.8: Menge des Verbrennungsgases aus 1 g von jeder Granulatfraktion

		Verbrennung Drehrohrföfen		
		KS fein	KS mittel	KS grob
CO_2	g	1,239	1,279	1,276

In Abbildung 4.42 ist das Ergebnis aus Tabelle 4.8 grafisch dargestellt. Bei einer vollkommenen Verbrennung kann man davon ausgehen, dass der gesamte Kohlenstoff oxidiert wird. Da in der feinen Granulatfraktion laut Elementaranalyse am wenigsten Kohlenstoff für die Verbrennung zur Verfügung stand, bildete sich auch etwas weniger CO_2 aus der feinen Fraktion als beispielsweise aus den anderen Fraktionen.

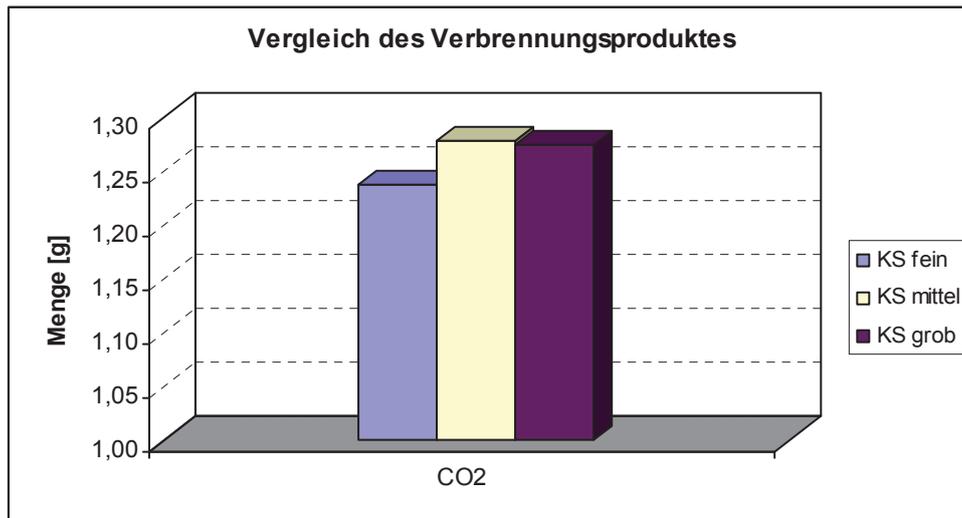


Abbildung 4.42: Grafische Darstellung der aus 1 g Granulat entstandenen Verbrennungsgasmenge

Ein Korngrößeneinfluss, wie er z.B. beim Pyrolyse-Versuch festgestellt wurde, konnte beim Verbrennungsversuch nicht festgestellt werden. Da sich aber ein Korngrößeneinfluss beim Pyrolyse-Versuch schon bemerkbar machte, müssten diese auch bei der Verbrennung vorhanden sein. Der Drehrohrföfen scheint aber dafür nicht das richtige Versuchaggregat zu sein, weil er eine Variation der Luftzahl nicht zulässt. Mit genügend großem Luftüberschuss, wie er bei einer semi-batch Fahrweise über die gesamte Versuchsdauer gesehen, immer vorhanden ist, kann eine vollkommene Verbrennung unabhängig von der Korngröße immer erzielt werden. Der Beweis, dass eine vollkommene Verbrennung bei feineren Fraktionen aufgrund der größeren Reaktionsoberfläche mit viel kleineren Luftzahlen möglich sein müsste, als beispielsweise bei gröberen Fraktionen, war daher im Drehrohrföfen nicht möglich.

4.4 Wirbelschicht Vorversuche

Weitere Verbrennungsversuche wurden in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Dieser bietet gegenüber den anderen Versuchaggregaten mehrere Vorteile. Erstens erreicht man aufgrund der Fluidisierung des Granulates eine gleichmäßige Umströmung mit der Verbrennungsluft. Zweitens ist eine Variation der Luftzahl durch die Änderung des Sauerstoffgehaltes in der Fluidisierungsluft möglich.

Bevor jedoch Verbrennungsversuche am Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden konnten, musste zuerst das strömungsmechanische Verhalten der Granulatfraktionen im Rahmen von Vorversuchen bei Raumtemperatur bestimmt werden. Ziel dieser Vorversuche war es, die Geschwindigkeit der Fluidisierungsluft für alle drei Granulatfraktionen für die nachfolgenden Wirbelschichtversuche zu ermitteln.

4.4.1 Versuchsaufbau

Die Abbildung 4.43 zeigt jene für die experimentelle Wirbelpunktsbestimmung verwendete Versuchsanordnung.



Abbildung 4.43: Versuchsanordnung und Gasverteilungsboden

Diese besteht im Wesentlichen aus einem Gasrohr mit einem Innendurchmesser von 90 mm und einem selbst gebauten Gasverteilungsboden aus einer 5 mm starken Kunststoffplatte. Der Gasverteilungsboden wurde baugleich zu dem im Wirbelschichtofen vorhandenen Boden gefertigt. In die Kunststoffplatte wurden 29 Löcher mit einem Durchmesser von 7

mm gebohrt. In jede dieser Bohrungen wurde eine Schraube M6 x 30 mit zwei Scheiben und einer Mutter eingeschraubt (siehe Abbildung 4.44). Auf der Unterseite des Bodens wurden handelsübliche Scheiben verwendet, in welche ein Schlitz gesägt wurde, während in die Scheiben an der Oberseite sechs Schlitz mit einer Querschnittsfläche von je 2 mm² gefräst wurden. Daraus ergibt sich ein Düsenboden, mit einem Freiflächenanteil von 5,5 %, welcher das Gas horizontal in die Wirbelschicht einleitet.

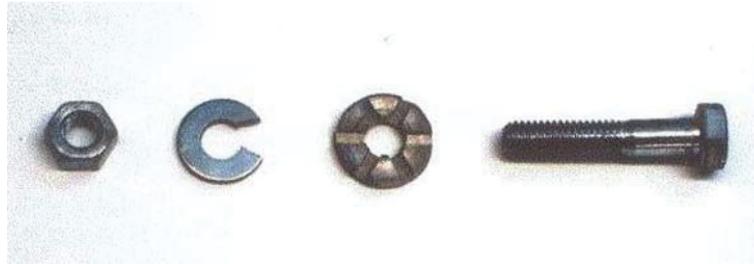


Abbildung 4.44: Einschraubteile des Gasverteilungsbodens

In Abbildung 4.45 ist die Anordnung der Messapparaturen zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit (Wirbelpunktbestimmung) schematisch dargestellt.

Für die Vorversuche wurde Umgebungsluft als Wirbelmedium verwendet, welche durch einen Seitenkanal-Verdichter vom Typ SV 5.1050/1-01 der Firma Becker angesaugt wurde. Die Regelung der angesaugten Luftmenge erfolgte durch eine Bypass-Schaltung in der Leitungsführung, zusätzlich konnte die Drehzahl des Verdichters auch noch stufenlos durch ein Potentiometer eingestellt werden.

Der Massendurchfluss wurde mit vier Mikrobrücken-Luftstromsensoren vom Typ AWM5104VN der Firma Honeywell gemessen. Diese arbeiten nach dem Prinzip des Heißfilmanemometers. Dabei werden dünne, elektrisch beheizte Metallfilme, die von der Strömung mehr oder weniger stark abgekühlt werden, zur Bestimmung des Massenflusses verwendet. Die Sensoren haben je einen Messbereich von 0 – 20 l/min, welcher durch Parallelschaltung der vier Sensoren auf 0 – 80 l/min erweitert werden kann. Die Regelung des Volumenstromes über den Messbereich der Sensoren erfolgte mit einem Nadelventil, welches nach der Massenstrommessung eingebaut wurde.

Zur Druckdifferenzmessung wurde ein Messumformer ASK 800 der Firma Mannesmann verwendet. Das Messprinzip beruht auf einer hochsensiblen innen liegenden Membran, die unter statischen Druck entsprechend des anstehenden Differenzdrucks geringfügig auslenkt. Die Messspanne der Differenzdruckmessung liegt zwischen 2 und 60 mbar. Gemessen wurde der Gesamtdruckverlust der Wirbelschichtapparatur. Um daraus den Druckverlust in der Wirbelschicht zu bestimmen, wurde der Druckverlust des Gasverteilungsbodens ohne Feststoff bestimmt und infolge vom Gesamtdruckverlust abgezogen.

Um einen gleichmäßigen Gasdurchfluss zu gewährleisten, sollte der Druckverlust des Gasverteilungsbodens 10 bis 30 % vom Druckverlust der Wirbelschicht bei minimaler Feststoffbeladung betragen [8].

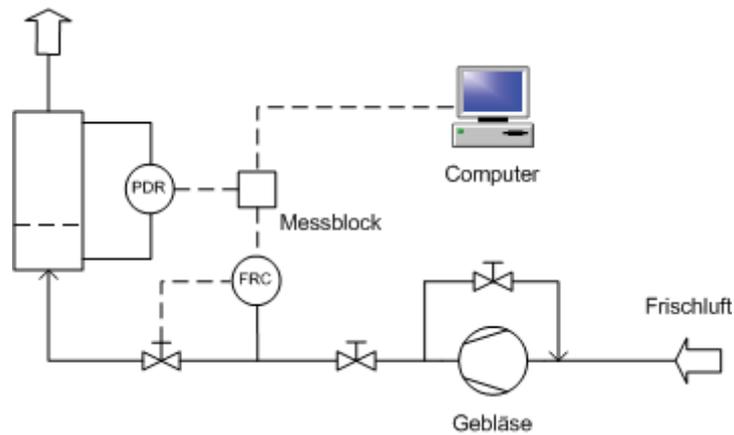


Abbildung 4.45: Schema der Versuchsanlage zur Wirbelpunktbestimmung

Die Messgeräte lieferten alle 0,5 Sekunden ein elektrisches Signal, das von der Messdatenerfassung aufgenommen wurde. Dort wurden die ankommenden Signale umgewandelt und konnten so vom PC mittels der Software Lookout der Firma National Instruments verarbeitet werden.

4.4.2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurde der Druckverlust des Gasverteilungsbodens ermittelt. Dazu wurde die Geschwindigkeit in der leeren Apparatur langsam erhöht sowie der dabei auftretende Druckverlust gemessen und aufgezeichnet. Der Verlauf des Druckverlustes Δp im Gasverteilungsboden in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit w_f ist in Abbildung 4.46 grafisch dargestellt.

Im Anschluss erfolgte die experimentelle Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit für jede Granulatfraktion. Die Einsatzmenge betrug in allen drei Fällen 350 g, was einer Schütthöhe von etwa 11 cm entsprach. Die Aufnahme des Druckverlaufes erfolgte dabei beim Hochfahren (Steigern der Leerrohrgeschwindigkeit) und beim Herunterfahren (Verringern der Leerrohrgeschwindigkeit) für jede Fraktion dreimal.

Bei den Messungen wurde der Gesamtdruckverlust bestimmt. Daher musste in weiterer Folge, um den Druckverlust in der Wirbelschicht zu erhalten, vom Gesamtdruckverlust der zuvor bestimmte Druckverlust im Gasverteilungsboden abgezogen werden.

Stellvertretend für alle aufgezeichneten Messwerte ist in Abbildung 4.46 der aufgenommene Druckverlustverlauf für die feine Fraktion dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass der Druckverlust mit zunehmender Leerrohrgeschwindigkeit (Hochfahren) im Bereich des Festbettes linear ansteigt und im Bereich der Wirbelschicht annähernd konstant bis leicht ansteigend ist. Dieser leichte Druckverlustanstieg erklärt sich daraus, dass mit zunehmender Bewegung der Körner und der Wandreibung Energie verbraucht wird. Als Übergang vom Festbett zum Wirbelbett hat sich ein Lockerungsbereich ausgebildet, in dem zunächst ein höherer Druckverlust zur Auflockerung der Körner benötigt wird. Nach erfolgter Auflockerung sinkt dieser wieder auf den Gleichgewichtszustand im Bereich der Wirbelschicht ab. Mit abnehmender Leerrohrgeschwindigkeit (Herunterfahren) wird im Bereich des Festbettes nicht

mehr die ursprüngliche Porosität, sondern eine etwas höhere angenommen, so dass der Druckverlust geringer als beim Hochfahren ausfällt.

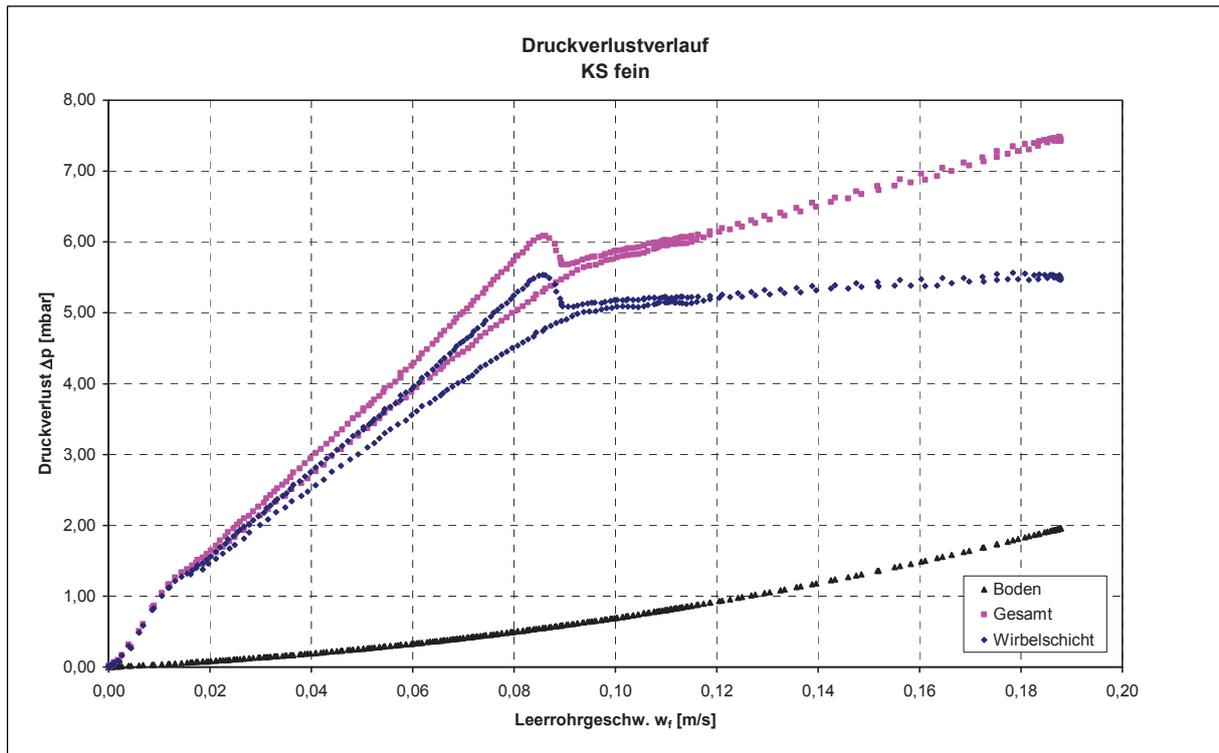


Abbildung 4.46: Druckverlustverlauf in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit für KS fein

Die Abbildungen 4.47 bis 4.49 zeigen die während der Versuchsdurchführung mit der feinen Granulatfraktion beobachteten Wirbelschichtzustände.

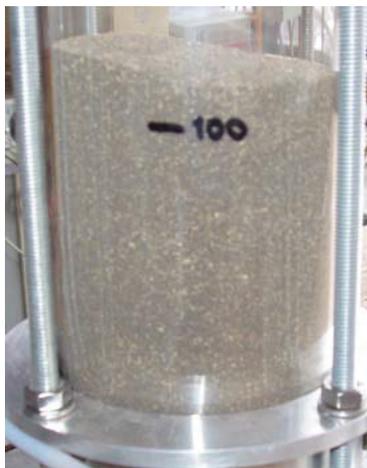


Abbildung 4.47: KS fein $w_f = 0$ m/s



Abbildung 4.48: KS fein $w_f = 0,09$ m/s



Abbildung 4.49: KS fein $w_f = 0,19$ m/s

In Abbildung 4.47 befindet sich die Wirbelschicht noch in Ruhe ($w_f = 0$ m/s, $\Delta p = 0$ mbar). Sofort nach Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit (siehe Abbildung 4.48; $w_f = 0,09$ m/s, $\Delta p = 5,0$ mbar) setzte die Blasenbildung ein, d.h. es bildete sich eine blasenbildende Wirbelschicht aus. Die Größe der Blasen nahm mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit zu und somit erhöhte sich auch die Menge an Feststoff, die durch die aufsteigenden und an der Oberfläche zerplatzenden Blasen nach oben geschleudert wurde (siehe Abbildung 4.49; $w_f = 0,19$ m/s, $\Delta p = 5,5$ mbar). Der Übergang zur austragenden Wirbelschicht bzw. pneumatischen Förderung findet erst bei höheren Leerrohrgeschwindigkeiten statt.

Die Druckverlustverläufe der mittleren und groben Fraktion sind qualitativ gleich wie jener in Abbildung 4.46 dargestellte Verlauf der feinen Fraktion. Jedoch stieg mit zunehmender Korngröße die Lockerungsgeschwindigkeit, so dass der Messbereich der Massendurchflusssensoren bald überschritten wurde. Größere Geschwindigkeiten wurden in weiterer Folge direkt am Ende der Wirbelschicht mit einem thermischen Anemometer der Firma Airflow gemessen. Das Anemometer TA5 verfügte über einen Messbereich von 0 – 2 m/s und einen analogen Ausgang. Die Regelung des Volumenstromes erfolgte mittels Potentiometer. Im 5-Sekunden-Abstand wurde die Leerrohrgeschwindigkeit gemessen und gespeichert. Die so erfassten Daten wurden anschließend in eine Excel-Tabelle übernommen und grafisch ausgewertet, wie beispielhaft in Abbildung 4.46 gezeigt.

4.4.3 Versuchsauswertung

Zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit aus den Messdaten des Druckverlustverlaufes wurde, da sich kein scharf definierter Lockerungspunkt ergab, im Bereich des Festbettes eine lineare Ausgleichsfunktion durch den Ursprung ($w_f = 0$ m/s, $\Delta p = 0$ mbar) und eine lineare Ausgleichsfunktion durch den Wirbelschichtbereich gelegt. Der Schnittpunkt der jeweiligen Ausgleichsgeraden stellt somit die Lockerungsgeschwindigkeit und den zugehörigen Druckverlust am Lockerungspunkt dar.

Der Druckverlustverlauf wurde für jede Fraktion dreimal bei Raumtemperatur aufgenommen. Daraus konnte der Lockerungspunkt, wie vorhin beschrieben, bestimmt werden. Die Ergebnisse aus jeder Fraktion wurden gemittelt und sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst. Die Abbildung 4.50 zeigt grafisch die ermittelten Lockerungspunkte der drei Granulatfraktionen. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme der Lockerungsgeschwindigkeit mit der Korngröße, aber auch der Bettdruckverlust steigt mit zunehmender Korngröße leicht an.

Tabelle 4.9: Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverlust (experimentelle Ermittlung)

		Wirbelschicht Vorversuche		
		KS fein	KS mittel	KS grob
w_{mf}	[m/s]	0,0825	0,245	0,523
Δp_B	[mbar]	5,0	5,7	6,0
V_{mf}	[l/min]	31,5	93,5	199,8

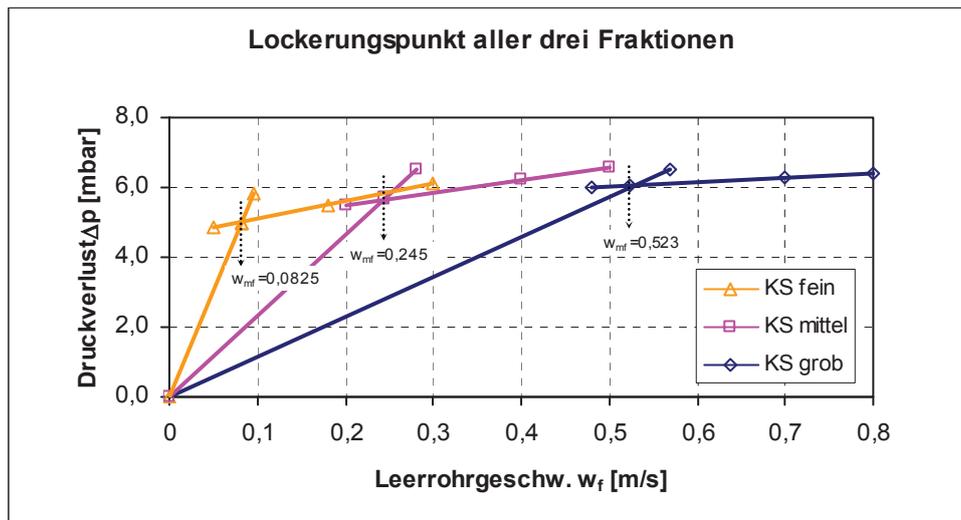


Abbildung 4.50: Lockerungspunkt für alle drei Granulatfraktionen

4.4.4 Theoretische Berechnung des Lockerungspunktes

4.4.4.1 Druckverlust in der Wirbelschicht

Theoretisch ist der Druckverlust des Fluids beim Durchströmen der Wirbelschicht gleich dem um den Auftrieb verminderten Gewicht der Schüttung pro Flächeneinheit des Bettquerschnitts. Dieses Kräftegleichgewicht kann nach Gleichung (4.7) dargestellt werden.

$$\Delta p_B = \frac{F_G - F_A}{A_B} \quad [18] \quad (4.7)$$

Daraus ergibt sich der Druckverlust in der Wirbelschicht nach Gleichung (4.8) zu:

$$\Delta p_B = \frac{A_B \cdot H_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (\rho_P - \rho_F) \cdot g}{A_B} \quad [18] \quad (4.8)$$

Dieser Druckverlust ist unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und bleibt daher im Bereich der Wirbelschicht konstant. Mit steigender Geschwindigkeit und bei gleich bleibendem Druckverlust muss die Durchströmung erleichtert werden. Das geschieht durch Vergrößerung der Hohlräume zwischen den Partikeln, die Porosität wird größer, die Schicht expandiert.

Wenn die Dichte des Gases im Vergleich zur Feststoffdichte vernachlässigbar klein ist, kann der theoretische Druckverlust vereinfacht nach Gleichung (4.9) berechnet werden.

$$\Delta p_B = \frac{m_s \cdot g}{A_B} \quad (4.9)$$

4.4.4.2 Lockerungsgeschwindigkeit

Der Lockerungspunkt ($w_f = w_{mf}$, $\Delta p = \Delta p_B$) markiert die Grenze zwischen Festbett- und Wirbelschichtzustand. Die genaue Berechnung der zugehörigen Lockerungsgeschwindigkeit

ist in der Praxis nur schwer möglich, da zu viele Parameter unbekannt sind. In der Literatur [19] wird jedoch eine Gleichung (4.10) angegeben, mit der die Lockerungsgeschwindigkeit sehr gut abgeschätzt werden kann.

$$\text{Re}_{p,mf} = \sqrt{28,7^2 + 0,0494 \cdot \text{Ar}} - 28,7 \quad [19] \quad (4.10)$$

Die Reynolds Zahl und die Archimedes Zahl sind dabei wie folgt definiert:

$$\text{Re}_{p,mf} = \frac{d_p \cdot w_{mf} \cdot \rho_F}{\eta_F} \quad (4.11)$$

$$\text{Ar} = \frac{d_p^3 \cdot \rho_F \cdot (\rho_P - \rho_F) \cdot g}{\eta_F^2} \quad (4.12)$$

Aus den Gleichungen (4.10), (4.11) und (4.12) ergibt sich die Gleichung (4.13) zur Abschätzung der Lockerungsgeschwindigkeit:

$$w_{mf} = \left(\sqrt{28,7^2 + 0,0494 \cdot \frac{d_p^3 \cdot \rho_F \cdot (\rho_P - \rho_F) \cdot g}{\eta_F^2}} - 28,7 \right) \cdot \frac{\eta_F}{d_p \cdot \rho_F} \quad (4.13)$$

Die Gleichung (4.13) ist für den gesamten Reynolds-Zahlen-Bereich von $\text{Re} = 0,001$ bis 4000 gültig und hat sich für die verschiedensten Materialien und Partikeldurchmesser gut bewährt. Die aus [19] entnommene Beziehung zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Pulvermenge und somit auch von der Schichthöhe der Wirbelschicht.

4.4.4.3 Auswertung und Ergebnisse

Die Berechnung des theoretischen Lockerungspunktes erfolgte mit den vorhin beschriebenen Gleichungen (4.9) bis (4.13). Die Kenndaten des Gases und des Feststoffes die zur Auswertung benötigt wurden, sind in Tabelle 4.10 und Tabelle 4.11 aufgelistet.

Tabelle 4.10: Kenndaten des Fluidisierungsgases Luft bei Raumtemperatur (20°C) [20]

Fluiddichte $\rho_F (20^\circ\text{C}) [\text{kg}/\text{m}^3]$	Dynamische Viskosität $\eta_F (20^\circ\text{C}) [\text{Pa}\cdot\text{s}]$
1,188	1,824E-05

Der für die Berechnung verwendete Partikeldurchmesser stellte den mittleren Korndurchmesser jeder Fraktion dar.

Tabelle 4.11: Kenndaten des Feststoffes und der Anlagengeometrie

Partikeldurchmesser fein $\bar{d}_P (\text{fein}) [\text{m}]$	Partikeldurchmesser mittel $\bar{d}_P (\text{mittel}) [\text{m}]$	Partikeldurchmesser grob $\bar{d}_P (\text{grob}) [\text{m}]$
3,75E-04	7,50E-04	1,30E-03
Partikeldichte $\rho_P [\text{kg}/\text{m}^3]$	Masse $m_S [\text{kg}]$	Leerrohrdurchmesser $D [\text{m}]$
1150	0,35	0,09

Die Ergebnisse des theoretischen Lockerungspunktes sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Aus der Tabelle 4.12 ist ersichtlich, dass die Bedingung für die Anwendung der Gleichung (4.13) erfüllt ist, da sich die Partikel – Reynoldszahl im angegebenen Bereich befindet.

Tabelle 4.12: Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverlust (Berechnung)

		Wirbelschicht Vorversuche		
		KS fein	KS mittel	KS grob
Δp_B	[mbar]	5,4	5,4	5,4
Ar	[-]	2122	16977	88413
w_{mf}	[m/s]	0,073	0,247	0,512
$Re_{p,mf}$	[-]	1,77	12,07	43,35

Laut Gleichung (4.9) ist der theoretische Druckverlust unabhängig von der Kornform und der Korngröße. Im experimentellen Versuch zeigte sich aber, dass die Korngrößenverteilung sehr wohl einen Einfluss auf die Durchströmung der Schicht und somit auch auf den Druckverlust hat.

Die berechneten Werte für die Lockerungsgeschwindigkeit stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Zurückzuführen ist dies auf die enge Körngrößenverteilung der einzelnen Fraktionen und des daraus resultierenden, repräsentativen mittleren Korndurchmessers, welcher für die Berechnung herangezogen wurde.

4.5 Wirbelschicht

Aus den Vorversuchen (Kapitel 4.4) geht hervor, dass das Klärschlammgranulat zu einer guten Fluidisierung unter Ausbildung einer blasenbildenden Wirbelschicht neigt, und deshalb für eine thermische Verwertung in einer Wirbelschichtanlage optimal geeignet ist. Weiters zeigte sich in den Vorversuchen deutlich die Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit sowohl von der Korngröße als auch von der Korngrößenverteilung.

Mit dem abschließenden Verbrennungsversuchen in der Wirbelschicht wurde das Ausbrandverhalten des Klärschlammgranulates in unterschiedlichen Atmosphären untersucht. Ziel dabei war es, durch eine kontinuierliche Erfassung der Abgase, eine Aussage über die Vollkommenheit der Verbrennung zu machen. Weiters sollte auf eventuelle Unterschiede, resultierend aus einem Korngrößeneinfluss, hingewiesen werden.

Zu diesem Zweck stand am Nichteisenmetall-Institut ein Wirbelschichtreaktor zur Verfügung, mit dem es möglich war, Verbrennungsversuche mit unterschiedlichen Luftzahlen an den Granulatfraktionen durchzuführen und diese miteinander zu vergleichen.

4.5.1 Ermittlung der Prozessbedingungen

Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung wurde die erforderliche Leerrohrgeschwindigkeit für die Verbrennung des Granulates im Wirbelschichtreaktor festgelegt. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wurden die Lockerungsgeschwindigkeiten der einzelnen Fraktionen bei Raumtemperatur ermittelt. Da mit einer Temperaturänderung eine Dichte- und Viskositätsänderung der Luft sowie eine Dichteänderung des Granulates einhergeht, muss jene bei Raumtemperatur bestimmte Lockerungsgeschwindigkeit auf Prozessbedingungen umgerechnet werden.

In der Literatur [18] ist eine komplexe Beziehung angegeben, mit deren Hilfe man die bei Laborbedingungen ermittelte Lockerungsgeschwindigkeit auf die jeweiligen Prozessbedingungen umrechnen kann.

In der Praxis wird jedoch zur Umrechnung folgende einfache Faustformel verwendet:

$$\frac{w_{mf,1}}{w_{mf,2}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad [21] \quad (4.14)$$

Es kann jedoch für die Luft keine genaue Dichte sowie dynamische Viskosität angegeben werden, da die Temperatur während der Verbrennung schwankt. Weiters ändert sich während der Verbrennung zwischen dem Eintritt in die Wirbelschicht und den Austritt aus der Wirbelschicht auch die Zusammensetzung des Gases.

Da es sich bei der Wirbelschicht um einen Betriebsbereich und nicht um einen Betriebspunkt handelt, ist es ausreichend genau, wenn für eine mittlere Prozesstemperatur der Beginn der Fluidisierung lokalisiert wird. Daher wurde zur Umrechnung die Viskosität der Luft bei einer mittleren Prozesstemperatur von 900 °C angenommen, ohne Berücksichtigung der Temperaturschwankungen und der Änderung der Gaszusammensetzung bedingt durch die

Verbrennung. Die Tabelle 4.13 zeigt die Werte von Luft bei 900 °C welche zur Umrechnung auf Prozessbedingungen in Gleichung (4.14) eingesetzt wurden.

Tabelle 4.13: Kenndaten des Fluidisierungsgases Luft bei Prozesstemperatur (900°C) [20]

Fluiddichte $\rho_F (900^\circ\text{C}) [\text{kg/m}^3]$	Dynamische Viskosität $\eta_F (900^\circ\text{C}) [\text{Pa}\cdot\text{s}]$
0,2967	4,819E-05

Die Richtwerte für die Lockerungsgeschwindigkeiten der drei Granulatfraktionen bei Prozessbedingungen von 900 °C sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst. Mit diesen Lockerungsgeschwindigkeiten konnten die Volumenströme bei 900 °C bestimmt werden, welche bei einem Reaktor mit Innendurchmesser von 100 mm auftreten. Mit der idealen Gasgleichung konnte daraus der Normvolumenstrom ermittelt werden, wobei der Druck als konstant angenommen wurde.

Tabelle 4.14: Lockerungsgeschwindigkeit und Volumenstrom (Prozessbedingungen)

		Wirbelschicht Versuche		
		KS fein	KS mittel	KS grob
W_{mf}	[m/s]	0,0312	0,0927	0,1980
V_B	[l/min]	14,72	43,70	93,28
V_N	[NI/min]	3,43	10,17	21,72

Um nun für alle drei Fraktionen die gleichen Versuchsbedingungen zu schaffen, wurde für die Verbrennung in der Wirbelschicht eine einheitliche Leerrohrgeschwindigkeit von **0,28 m/s** gewählt. Dies entspricht einem Volumenstrom von **30 NI/min**. Die gewählte Geschwindigkeit stellt somit die Basis dar, auf welcher die erzielten Versuchsergebnisse miteinander verglichen werden konnten.

Die gewählte Luftgeschwindigkeit liegt für alle drei Fraktionen unterschiedlich hoch über der ermittelten Lockerungsgeschwindigkeit. So ergibt sich für KS fein eine 8,5-fache, für KS mittel eine 3-fache und für KS grob eine 1,5-fache Geschwindigkeitssteigerung über den Lockerungspunkt. Dadurch soll sichergestellt bleiben, dass für alle drei Granulatfraktionen eine stationäre Wirbelschicht vorliegt.

Aus den bisher durchgeführten Versuchen ist bekannt, dass sich die Dichte der Asche auf ca. ein Drittel der Ausgangspartikeldichte reduziert. Daraus ergibt sich für die Asche eine viel geringere Lockerungsgeschwindigkeit. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass mit zunehmender Geschwindigkeit die Asche theoretisch aus der Wirbelschicht ausgetragen wird. In den Versuchen wurde jedoch kein Partikelaustrag aus der Wirbelschicht beobachtet. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass die Änderung der Fluiddichte durch die bei der Verbrennung entstandenen Gase nicht berücksichtigt wurde. Andererseits findet die gegenseitige Beeinflussung der Partikel bei der Geschwindigkeitsrechnung ebenfalls keine Berücksichtigung. Es sind daher für einen Austrag der Partikel viel höhere Geschwindigkeiten erforderlich, welche aber anlagentechnisch nicht erreichbar waren.

Als weitere Prozessparameter wurde neben der **konstanten Leerrohrgeschwindigkeit** bei allen Versuchen auch ein **konstantes Gas/Feststoff-Verhältnis** gewählt. Beeinflusst wurde dieses Verhältnis von der Granulatmenge welche kontinuierlich in den Wirbelschichtreaktor gefördert wurde. Je nach Korngröße schwankten die Fördermengen, wobei als Mittelwert **5,8 g/min** angenommen wurde. Daraus ergab sich ein Gas/Feststoff-Verhältnis von **5,2 Nm³/kg**.

Variiert wurde die Prozessgaszusammensetzung bei den verschiedenen Versuchen. Durch Zumischen von Stickstoff zur Verbrennungsluft konnten Verbrennungsversuche mit unterschiedlichem Lambda durchgeführt werden.

4.5.2 Versuchsaufbau

Für die Durchführung der Verbrennungsversuche in der Wirbelschicht wurde eine am Institut für Nichteisenmetallurgie bereits vorhandene Wirbelschichtanlage verwendet. Diese Anlage besteht im Wesentlichen aus dem Wirbelschichtreaktor mit den beiden Heizschalen des Schalenofens, der Gasversorgung, dem Probeaufgabesystem, der Gasanalyse und dem Messdatenerfassungssystem.

4.5.2.1 Wirbelschichtreaktor

Der Wirbelschichtreaktor (Abbildung 4.51) besteht aus einem hitzebeständigen Edelstahlrohr (Teil 1, Innendurchmesser 100 mm), in welches ein Gasverteilungsboden (Teil 2) bis zum Ansatz eingeschoben und mit Hilfe des Innenrohres (Teil 3) und des Einschraubringes (Teil 4) befestigt wird. Im Innenrohr befindet sich ein Zwischenboden, welcher ein Hüllrohr (Teil 5) fixiert und verhindert, dass das heiße Prozessgas in den Bereich des unteren Flansches gelangt.

Der obere (Teil 6) bzw. der untere Deckel (Teil 7) schließen die beiden Enden des Wirbelschichtreaktors ab und werden jeweils durch einen O-Ring abgedichtet. Der Flansch des oberen Deckels wurde mit Wasser gekühlt um zu verhindern, dass die zulässige Betriebstemperatur des O-Ringes überschritten wird. Im oberen Deckel sind noch zwei Hüllrohre für die Thermoelemente zur Temperaturmessung in unterschiedlichen Höhen der Wirbelschicht und das Probenaufgaberohr eingeschweißt.

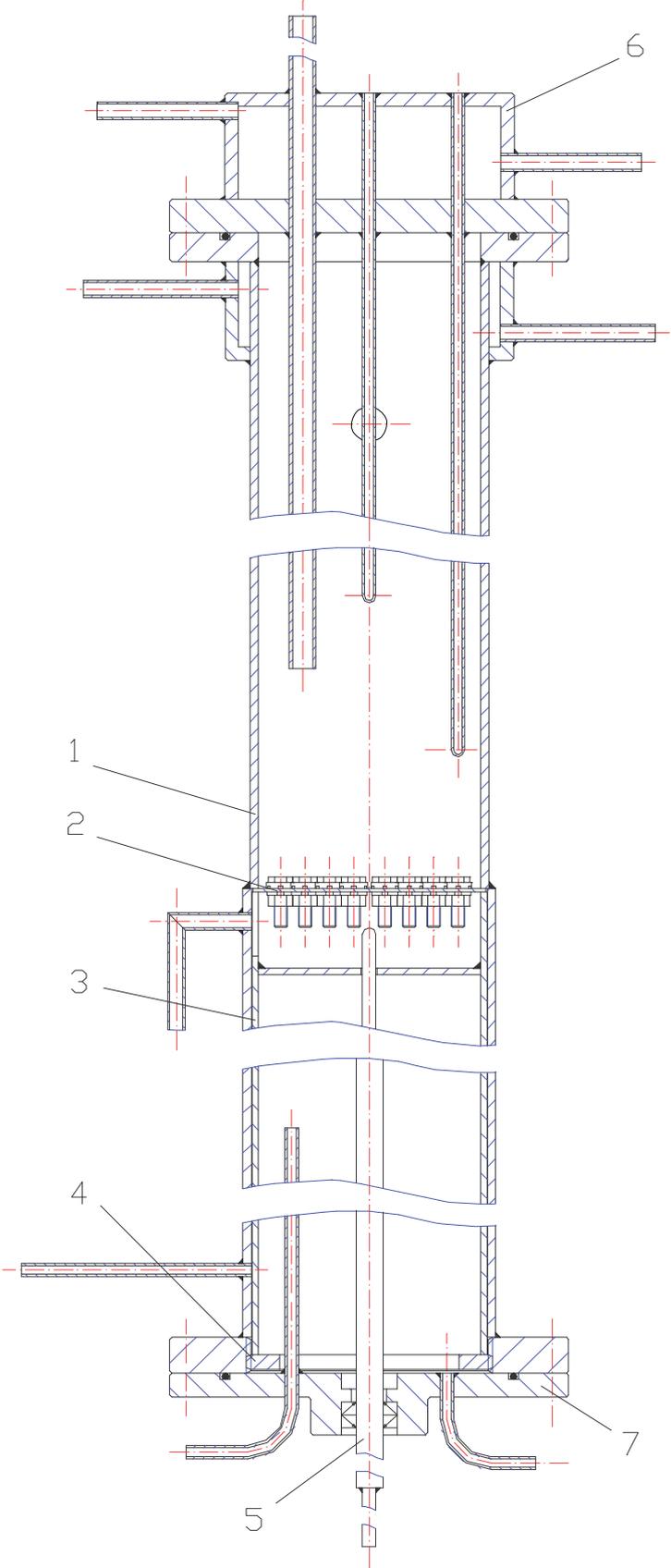


Abbildung 4.51: Zusammenstellungszeichnung des Wirbelschichtreaktors [22]

Um die erforderliche Prozesstemperatur zu erreichen und zu halten, wird der Wirbelschichtreaktor durch einen Schalenofen indirekt elektrisch beheizt (Abbildung 4.52). Die Leistung der Widerstandsheizung beträgt 4 kW, wodurch eine Versuchstemperatur von maximal 1000 °C möglich wurde. Die Temperatur der Widerstandsheizung wird über ein Thermoelement, welches sich auf halber Höhe des Heizmantels befindet, geregelt.



Abbildung 4.52: Wirbelschichtreaktor mit geöffnetem Schalenofen

4.5.2.2 Gasverteilungsboden

Der Gasverteilungsboden (Abbildung 4.53) besteht aus einer Blechplatte mit 36 Löcher (\varnothing 7 mm), in welche jeweils eine Schraube mit einer Mutter (dargestellt in Abbildung 4.44) eingeschraubt wurde. Die obere Scheibe weist sechs Schlitz mit jeweils 2 mm² Querschnittsfläche auf, daraus ergab sich wieder ein Freiflächenanteil im Gasverteilungsboden von 5,5 %.



Abbildung 4.53: Innenrohr mit Gasverteilungsboden

4.5.2.3 Gasversorgung

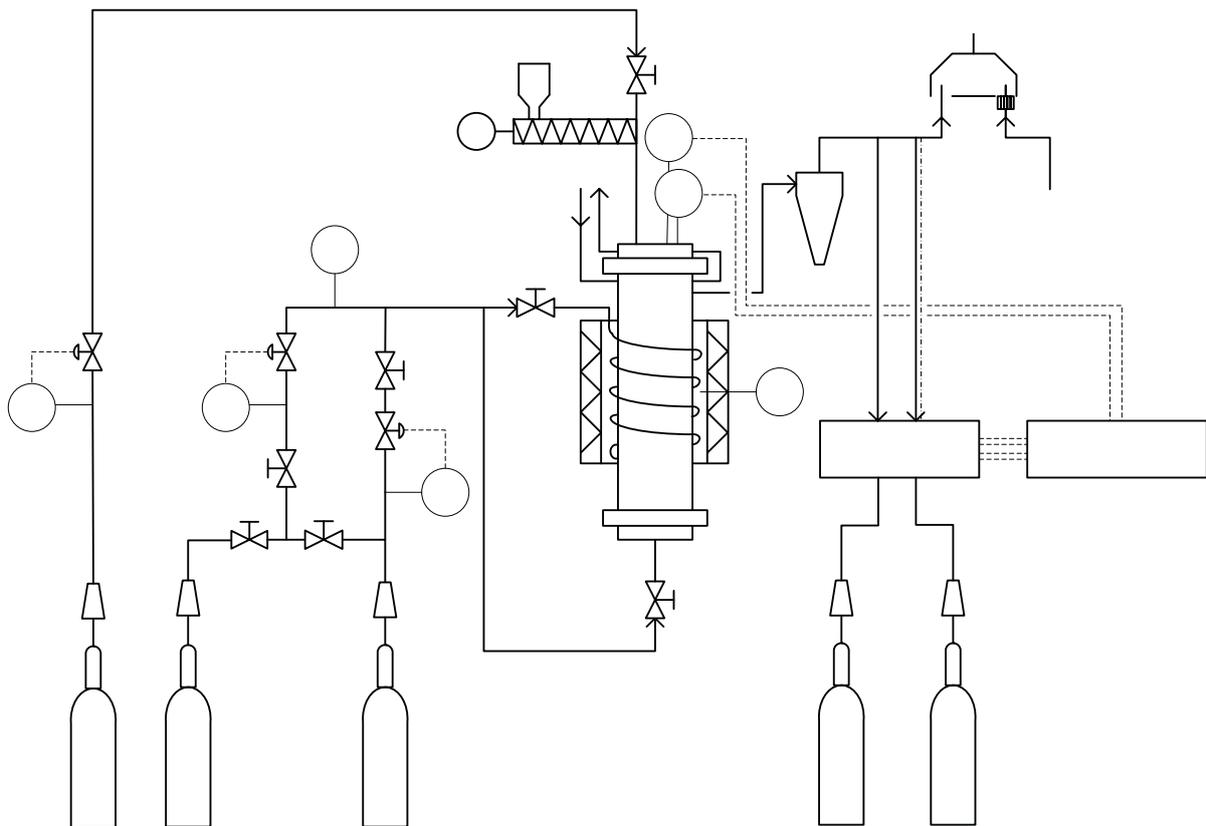
Die Versorgung der Anlage mit dem notwendigen Prozessgasen erfolgte über handelsübliche Gasflaschen mit 50 l Inhalt. Sämtliche Gasleitungen wurden aus Stahlrohren ausgeführt, welche miteinander durch Swagelok-Schneidringverschraubungen gasdicht verbunden wurden. Als Prozessgase kamen Pressluft und Stickstoff zum Einsatz, welche in getrennte Leitungen bis zur Anlage geführt wurden. Vor der Anlage wurden die beiden Gasleitungen zu einer zusammengeführt, diese Leitung wurde vor den Eintritt in den Reaktor mehrmals spiralförmig um den Reaktor gewunden, um so eine ausreichende Vorwärmung des Prozessgases zu erreichen. Um ein rasches Abkühlen des Reaktors nach Versuchende unter inerter Atmosphäre zu erzielen, konnte Stickstoff direkt von unten in den Reaktor eingeleitet werden. Zu diesem Zweck musste jedoch das Hüllrohr aus dem Zwischenboden herausgezogen werden.

Die Abbildung 4.54 zeigt den Aufbau der Wirbelschichtversuchsanlage zur Verbrennung von getrocknetem Klärschlammgranulat.

Der Volumenstrom der Prozessgase wurde mit Hilfe von 2 Massendurchflussmessern/-reglern von Bronkhorst, Typ F-201C und Typ F-202AC und dem dazugehörigen digitalen Auswertesystem, Modell E-7100 geregelt. Der Messbereich der Durchflussmesser liegt beim Typ F-201C zwischen 0 – 15 NI/min und beim Typ F-202AC zwischen 0 – 250 NI/min. Diese Massendurchflussmesser arbeiten nach dem Prinzip des Wärmetransportes, wobei die Differenztemperatur ΔT an einem beheizten Teilstück eines Kapillarrohres gemessen wird. Das Laminar-Durchflusselement ist so konstruiert, dass der Durchfluss in der Kapillare proportional zum Gesamtdurchfluss ist. Daher ist die Temperaturdifferenz direkt proportional dem Massendurchfluss. Die Regelventile sind indirekt wirkende Ventile, welche einen Vordruck von 2 bar benötigen. Sie bestehen aus einem federbelasteten Membran/Blendensystem, das durch ein gesteuertes Magnetspul-Regelventil betätigt wird.

Ein Druckmanometer zeigte jeweils den Vordruck und den Differenzdruck zwischen der Rohrleitung vor dem Reaktor und der freien Atmosphäre an. Ein Ansteigen des Differenzdruckes weist auf einen erhöhten Strömungswiderstand, bedingt durch eine Verstopfung in der Anlage hin, was einen Versuchsabbruch erforderte.

Das Abgas aus der Wirbelschichtanlage gelangte über ein Rohr in einen Zyklon. Dort erfolgte die Abscheidung von Ruß und mitgerissener Asche aus dem Abgasstrom. Anschließend wurde das Abgas zum Abzug geleitet, wo es mit Hilfe eines erdgasbetriebenen Bunsenbrenners ausbrannte.



M

Abbildung 4.54: Schema der Wirbelschicht Versuchsanlage

Förderschnecke

4.5.2.4 Probeaufgabesystem

Kühlwasser

Das Granulat wurde kontinuierlich in den Wirbelschichtreaktor gefördert. Zu diesem Zweck ist im oberen Deckel (Abbildung 4.51: Teil 6) ein Rohr eingeschweißt, welches knapp über der Wirbelschicht endet. Am oberen Ende des Probeaufgaberohrs wurde eine Förderstation mit einem Aufgabebehälter angeschraubt (Abbildung 4.52). Die Förderung des Granulates erfolgte über eine Schnecke, welche über einen Kettenradtrieb von einem Drehstromasynchronmotor stufenlos angetrieben wurde. Am Ende der Förderstation wurde ein zusätzlicher Gasanschluss angebracht. Durch diesen wurde ein Teil der Pressluft geleitet, welcher mit dem Granulat in den Reaktor gelangt und so verhindern sollte, dass sich das Granulat im Aufgaberohr anlagert und dieses verstopft. Die Regelung des

Volumenstromes erfolgte erneut durch einem Massendurchflussmesser/-regler vom Typ F-201C mit einem Messbereich von 0 – 15 NI/min.

4.5.2.5 Gasanalyse

Die Überwachung und Beurteilung der Verbrennungsvorgänge erforderte eine kontinuierliche Erfassung und Analyse der Abgase aus der Wirbelschicht. Aus diesem Grund wurde nach dem Zyklon ein Teil des Abgases von der Gasanalytik mittels Membranpumpe angesaugt. Bevor das Abgas in den Analysator gelangte, musste es aufbereitet werden um einwandfreie Messergebnisse zu erhalten. Dazu wurde das Abgas zuerst über einen Messgaskühler geführt, dieser kühlte das Gas auf den Taupunkt von 5 °C ab, wodurch das im Abgas enthaltene Wasser vollständig auskondensierte. Um zu garantieren, dass das Gas vollkommen trocken ist, wurde es zusätzlich über einen Trockenturm, gefüllt mit Silikagel, geleitet. Bereits im Inneren des Messgerätes erfolgte anschließend die Feinstaubabscheidung mittels zweier in Serie geschalteter Membranfilter. Der angesaugte Volumenstrom wurde mittels Schwebekörper-Durchflussmesser auf 25 l/h eingestellt.

Zur Gasanalyse kam ein Mutikomponenten-Analysator, Uras 10E von Hartmann & Braun zum Einsatz. Dieser eignete sich sowohl für Sauerstoff als auch für infrarotaktive Gase. Der Uras 10E ist ein physikalisch kontinuierlich arbeitendes NDIR-Betriebsfotometer (nichtdispersive Infrarot-Absorption), das selektiv die Konzentrationen bestimmter Messgaskomponenten, in diesem Fall von CO und CO₂, misst und das Messergebnis in ein elektrisches Einheitssignal umwandelt. Grundlage des Messverfahrens ist, dass mehratomige, nichtelementare Gase Strahlung im infraroten Spektrum absorbieren. Diese Absorption wird in einer Wechsellicht-Fotometeranordnung mit einem selektiv wirkenden, gasgefüllten Strahlungsempfänger gemessen. Die Messung der O₂-Konzentration erfolgte dagegen mittels integriertem elektrochemischen Sensor. Der Sauerstoffsensor arbeitet wie eine Brennstoffzelle. Dabei wird die Messkomponente Sauerstoff an einer Grenzschicht Kathode/Elektrolyt elektrochemisch umgesetzt. Der daraus resultierende Strom ist der Sauerstoffkonzentration proportional. Der Messbereichsendwert betrug bei den verwendeten Geräten 1000 ppm für CO und 20 Vol. % CO₂. Der O₂-Sensor hatte einen Messbereich von 0 – 25 Vol. %.

Verwendet wurde neben dem NDIR-Betriebsfotometer auch ein Flammenionisationsdetektor RS 55 von Ratfisch zur kontinuierlichen Erfassung der gesamten organischen Anteile im Abgas. Wiederum wurde ein Teilstrom aus der Abgasleitung (60 l/h) entnommen. Dieser wurde nun über einen beheizten Schlauch zum FID geleitet. Das Beheizen der Entnahmeleitung auf 160 °C sollte ein vorzeitiges Auskondensieren von Bestandteilen verhindern. Die Nachweisgrenze des FID reichte von 0 – 10000 mg/m³. Um den FID zu betreiben, wurden mehrere Versorgungsgase benötigt. Zum Einsatz kamen Wasserstoff und synthetische Luft als Brenngase, Stickstoff als Nullgas und Propan als Eichgas.

4.5.2.6 Messdatenerfassung

Als Messdaten wurden die Konzentrationen von CO, CO₂, C_nH_m und O₂ im Abgas sowie zwei Wirbelschichttemperaturen aus unterschiedlichen Höhen im Reaktor erfasst. Zur Temperaturmessung wurden Thermoelemente des Typs K verwendet.

Die Thermoelemente und die Messgeräte lieferten im Sekundenabstand elektrische Signale, die von einem Graphischreiber, Typ 4100G Eurotherm, aufgenommen wurden. Dieser wandelte die elektrischen Signale in digitale um, welche dann in einer komprimierten Textdatei auf Diskette abgespeichert wurden. Die so erfassten Daten wurden anschließend in eine Excel-Tabelle übernommen und grafisch ausgewertet.

4.5.3 Versuchsdurchführung

Der Wirbelschichtreaktor wurde jeweils vor Versuchsbeginn durch indirekte Beheizung mittels elektrischen Schalenofens auf 850 °C erhitzt. Um den Wärmeverlust während der Aufheizphase und der Versuchsdurchführung so gering wie möglich zu halten, wurde der Wirbelschichtreaktor im Übergangsbereich zum Schalenofen isoliert. Nach Erreichen einer Ofentemperatur von 800 °C konnte das Klärschlammgranulat in den Aufgabebehälter gefüllt werden. Weiters wurde auch der Graphischreiber zur Datenerfassung eingeschaltet. Bei der Ofentemperatur von 850 °C konnten die Prozessgase zugeschaltet werden, wobei ca. 10 Minuten gewartet werden musste bis sich die Temperatur im Reaktor einpendelte. Aus dem angestrebten Lambda der Verbrennung ergab sich das Mischungsverhältnis der Prozessgase Pressluft und Stickstoff. 5 NI/min der Pressluft wurde in allen Versuchen durch das Probeaufgabenrohr geleitet um sicherzustellen, dass das Granulat in den Reaktor gelangte. Der Beginn der Granulatförderung in den Reaktor war auch der Start der Verbrennungsversuche. Über eine Versuchsdauer von 20 Minuten wurde kontinuierlich Granulat in den Wirbelschichtreaktor gefördert und verbrannt. Aufgrund einsetzender exothermer Reaktionen betrug die durchschnittliche Versuchstemperatur im Reaktor 900 °C. Während der Versuchsdurchführung blieb der Schalenofen in Betrieb. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die Granulatförderung abgestellt, worauf sich nach ca. 5 Minuten wieder die Ausgangstemperatur im Reaktor einstellte. Schlussendlich konnte die indirekte Beheizung abgestellt, das Isoliermaterial entfernt und der Schalenofen geöffnet werden. Um einen weiteren Ausbrand des Granulates während der Abkühlphase zu verhindern, wurde der Reaktor mit kaltem Stickstoff bis zu einer Temperatur von unter 200 °C gespült.

Nachdem nach etwa 3 Stunden der Reaktor abgekühlt war, konnte die Asche manuell aus dem Wirbelschichtreaktor entnommen werden. Um den Reaktor entsprechend entleeren zu können, wurden sämtliche Anschlüsse an den Wirbelschichtreaktor abgeschlossen und dieser in ein fahrbares Gestell eingebaut. Durch eine drehbare Klemmverbindung in der Höhe des Schwerpunktes des Reaktors, konnte dieser um 180 Grad gedreht und entleert werden. Nach der Entleerung wurde der Reaktor sorgfältig gereinigt und wieder in das Ofengestell eingebaut. Sämtliche Leitungen (Kühlewasser, Gaszuführung, ...) an diesen angeschlossen und die Thermoelemente in deren Hüllrohre eingeschoben.

Vor Beginn der Wirbelschichtversuche musste die Gasanalytik kalibriert werden. Der Gasanalysator Uras 10E verfügt über eine eingebaute Kalibriereinheit mit Gasstandard, dadurch konnte auf Prüfgasflaschen verzichtet werden. Das Kalibrieren des FIDs erfolgte mit einem Prüfgas bekannter Zusammensetzung (477,8 ppm Propan). Die Gasanalytik blieb danach für zwei Wochen durchgehend eingeschaltet, bis alle Verbrennungsversuche an der Wirbelschicht abgeschlossen waren. Abschließend erfolgte eine Kontrolle der Gasanalytik durch ein nochmaliges Kalibrieren.

4.5.4 Versuchsauswertung der ersten Versuchsreihe

In der ersten Versuchsreihe wurden Verbrennungsversuche der mittleren Granulatfraktion mit unterschiedlichen Luftzahlen durchgeführt. Ausgehend von einer in allen Versuchen gleich bleibenden Fluidisierungsgeschwindigkeit und einem konstanten Gas/Feststoff-Verhältnis (L_{tat}) wurde die Variation von Lambda durch Zumischen von Stickstoff zur Verbrennungsluft erreicht.

Aus dem konstanten Gas/Feststoff-Verhältnis von $L_{\text{tat}}=5,2 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ ergibt sich, mit dem theoretischen Luftbedarf von $L_{\text{min}}=3,8 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ aus der Verbrennungsrechnung, ein Lambda von 1,4. Durch das Zumischen von Stickstoff wurde der Sauerstoffgehalt der Luft gesenkt, wodurch sich der theoretische Luftbedarf für die Verbrennung erhöht, was wiederum dazu führt, dass bei einem konstanten tatsächlichen Luftbedarf Lambda gesenkt wird.

Die Tabelle 4.15 zeigt die Luftzahlen und das Mischungsverhältnis der Verbrennungsluft mit welcher die Verbrennungsversuche durchgeführt wurden.

Tabelle 4.15: Luftzahlen und Mischungsverhältnis der Verbrennungsluft

KS mittel			Mischung			
Lambda [-]	L_{min} [Nm^3/kg]	%O ₂	Luft [%]	Luft [Nm^3/min]	N ₂ [%]	N ₂ [Nm^3/min]
1,4	3,8072	21	100	30	0	0
1,2	4,3103	18	85,7	25,7	14,3	4,3
1	5,1724	15	71,4	21,5	28,6	8,5
0,8	6,4655	12	57,1	17,1	42,9	12,9

Die Abbildungen 4.55 bis 4.59 zeigen jene bei der Klärschlammverbrennung aufgezeichneten Messdaten mit verschiedenen Luftzahlen. In diesen Abbildungen stellt die

- Temperatur 1 den Temperaturverlauf oberhalb der Wirbelschicht und die
- Temperatur 2 den Temperaturverlauf innerhalb der Wirbelschicht über die Zeit dar.

Gut zu erkennen ist mit dem Start der Granulatförderung ein Temperaturanstieg der Wirbelschicht aufgrund einsetzender exothermer Reaktionen. Nach Beendigung der Förderung fielen die Temperaturen wieder auf das Ausgangsniveau.

Weiters erkennbar sind Schwankungen im Messdaten-Verlauf, diese können einerseits auf eine inhomogene Zusammensetzung des Granulates zurückgeführt werden. Andererseits ist aber auch eine unetstetige Schneckenförderung in die Wirbelschicht nicht auszuschließen.

Aus diesem Grund wurde nach jedem Versuch eine Massenbilanz am Aufgabebehälter erstellt, welche Rückschluss auf die tatsächlich geförderte Granulatmenge geben soll. Obwohl versucht wurde, immer mit der gleichen Schneckendrehzahl zu fördern, war die geförderte Menge unterschiedlich. Der Grund dafür lag darin, dass sich die Schnecke von Mal zu Mal mehr abnützte, wodurch die Fördermenge nicht konstant gehalten werden konnte.

Aus der Massenbilanz ergab sich je nach Versuch eine tatsächlich geförderte Granulatmenge zwischen **5,2 – 5,8 g/min**. Daraus folgt ein tatsächliches Gas/Feststoff-Verhältnis von **5,2 – 5,7 Nm³/kg**. Aus diesem Gas/Feststoff-Verhältnis konnte durch Rückrechnung die tatsächliche Luftzahl eruiert werden.

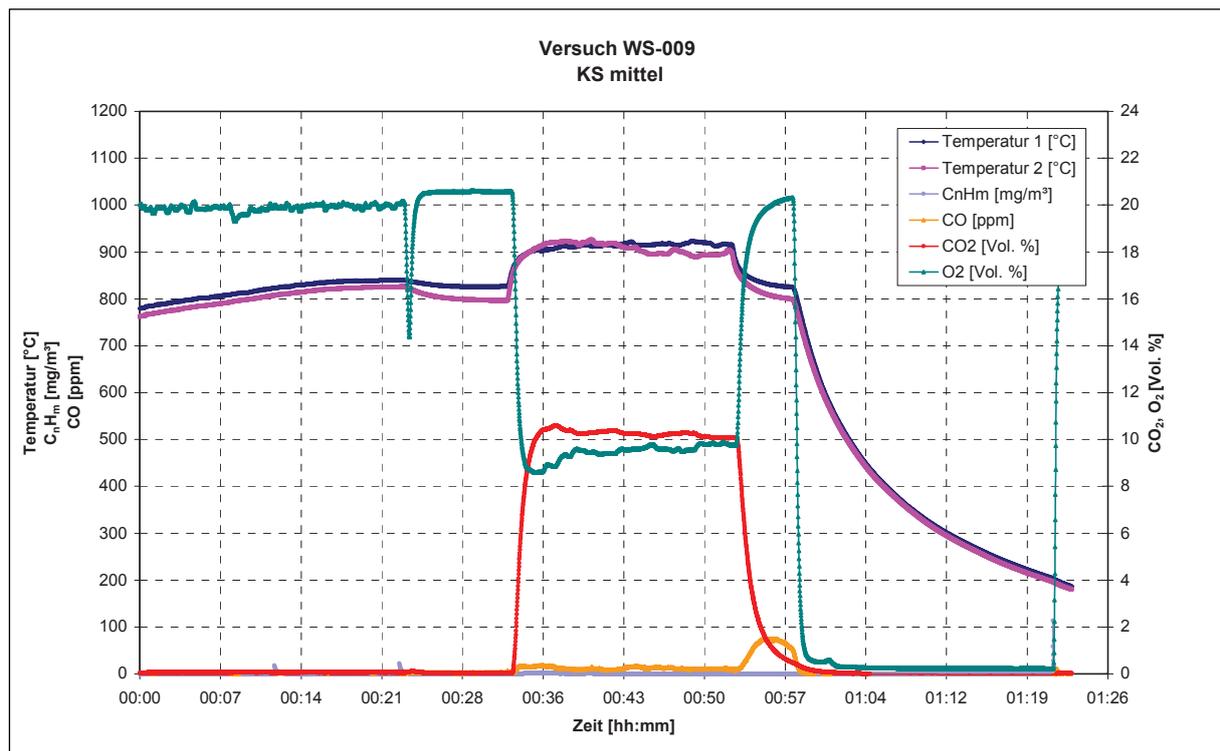


Abbildung 4.55: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{\text{lat}} = 1,5$

Der in Abbildung 4.55 dargestellt Verbrennungsversuch erfolgte mit Luftüberschuss. Da die Abgasmessung nur CO₂ und kein CO während des Versuches detektierte, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbrennung vollkommen war. Deutlich zu erkennen ist nach Einstellung der Granulatförderung eine Nachreaktion (CO-Peak).

Mit kleiner werdendem Lambda (Abbildung 4.56 und Abbildung 4.57) lag im Abgas neben CO₂ auch noch CO vor. Trotz Luftüberschuss oxidierte nicht der gesamte Kohlenstoff in seine höchste Wertigkeitsstufe. Weiters wurde im Reaktorinneren und am Filterpapier Ruß festgestellt, was auf eine unvollkommene Verbrennung deutete.

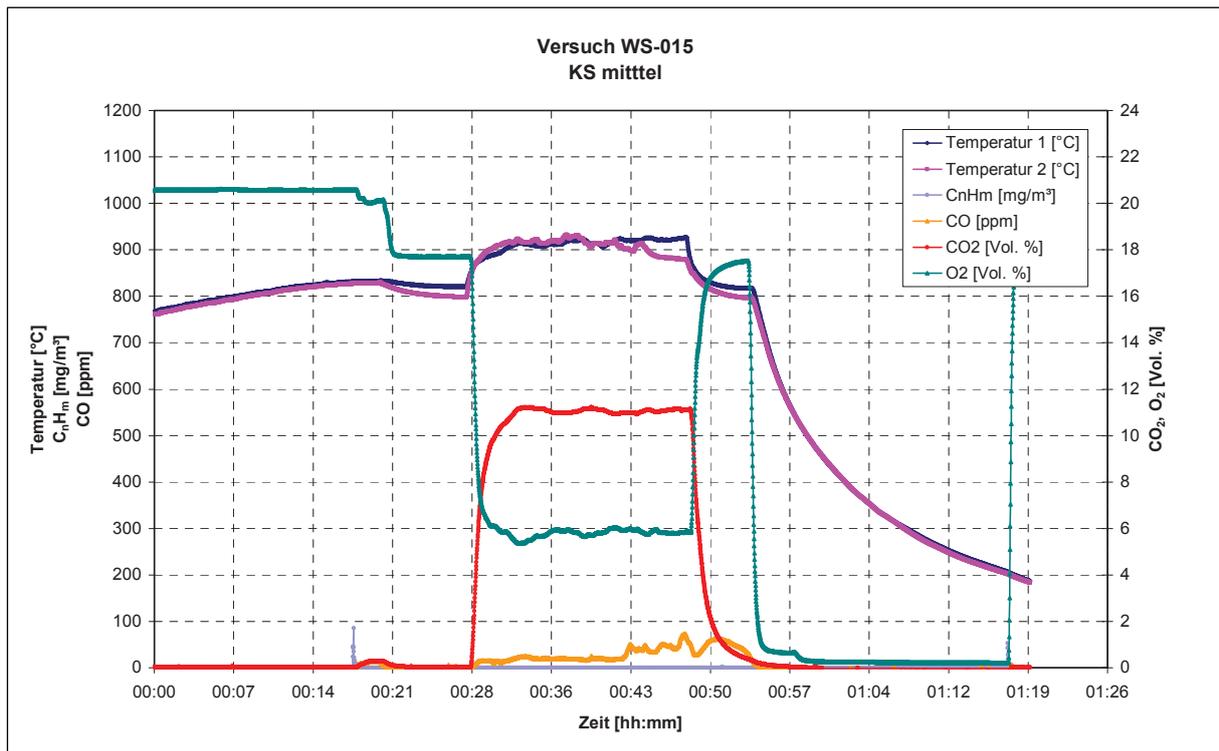


Abbildung 4.56: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{\text{tat.}} = 1,3$

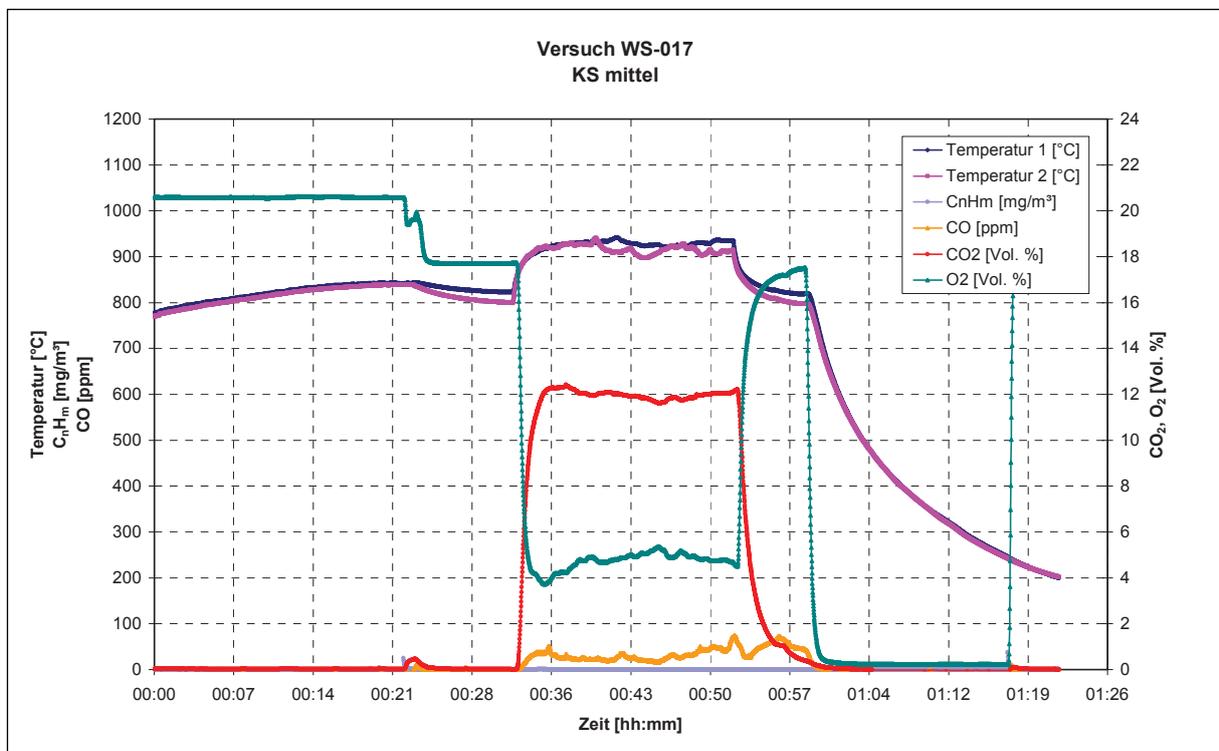


Abbildung 4.57: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{\text{tat.}} = 1,2$

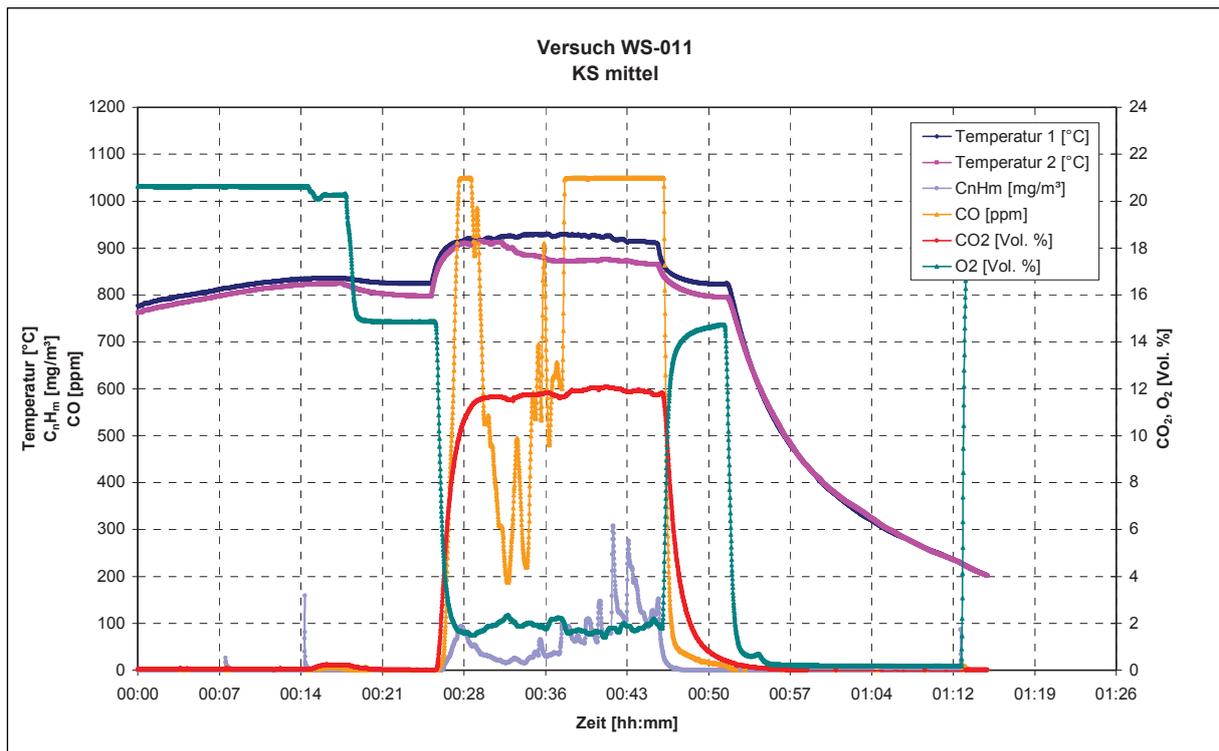


Abbildung 4.58: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{\text{tat.}} = 1,0$

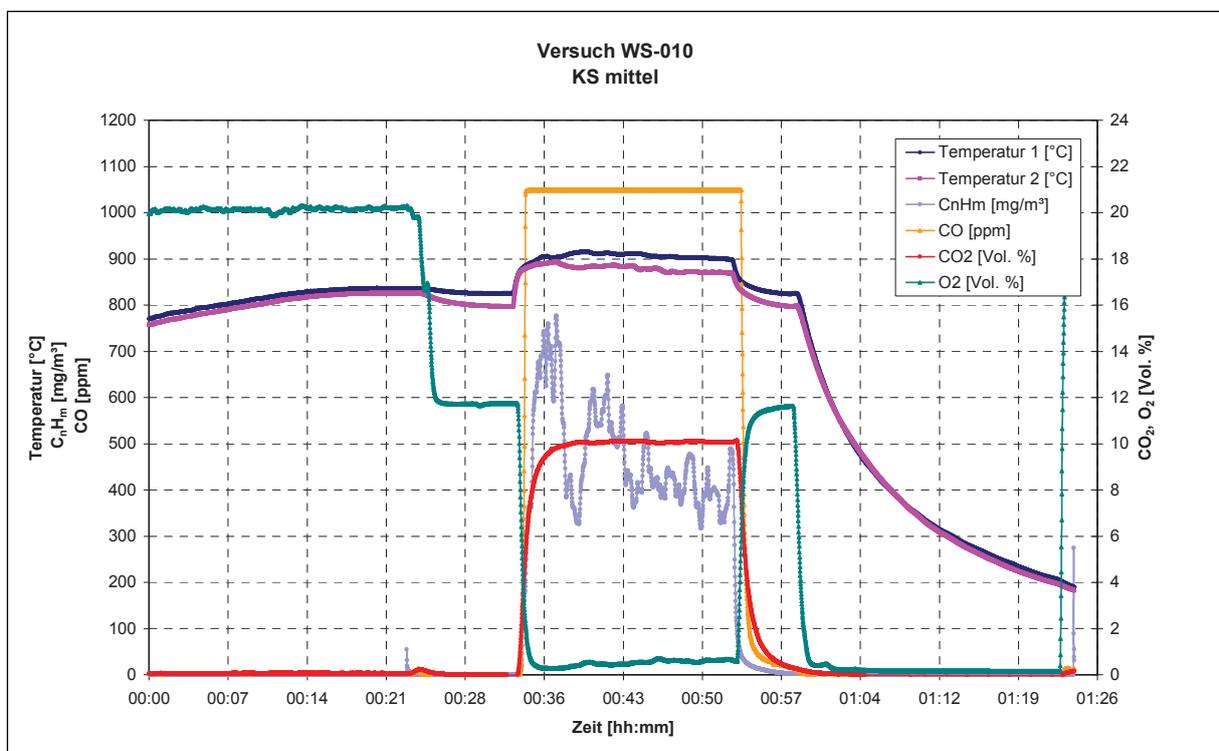


Abbildung 4.59: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{\text{tat.}} = 0,9$

Abbildung 4.58 zeigt die Verbrennung mit $\lambda_{\text{tat.}}=1$. Eine unvollkommene Verbrennung ist nun deutlich zu erkennen. Neben CO wurde auch noch C_nH_m im Abgas gemessen. Unverbrannter Kohlenstoff wurde als feinst verteilter Ruß im Reaktorinneren, Zyklon und Filter gefunden. Weiters deutet der Temperaturverlauf auf eine Pyrolyse- und eine Verbrennungszone im Reaktorinneren hin. Innerhalb der Wirbelschicht findet die Pyrolyse statt. Die Temperatur liegt ca. 50 °C unter der Verbrennungstemperatur, welche oberhalb der Wirbelschicht gemessen wurde.

Ein Versuch (siehe Abbildung 4.59) wurde mit Luftunterschuss durchgeführt. Hier ergab sich eine CO-Konzentration die über die gesamte Versuchszeit außerhalb des Messbereichs lag. Zudem lag eindeutig eine unvollständige Verbrennung vor, da in der Asche Unverbranntes gefunden wurde. Feinster Ruß lagerte sich im gesamten Reaktor und in der Abgasstrecke an.

4.5.5 Versuchsergebnis der ersten Versuchsreihe

Zur Beurteilung des Ausbrandverhaltens des Klärschlammgranulates wurde aus den Verbrennungsprodukt-Komponenten im Abgas die effektive Luftzahl errechnet. Als günstigste Messgaskomponente in diesem Zusammenhang gilt der Sauerstoff, da dessen Konzentration im Abgas eine eindeutige Zuordnung zum Verbrennungszustand erlaubt und von Schwankungen der Brennstoffzusammensetzung weitgehend unabhängig ist.

Folgende Beziehung (Gleichung 4.15) wurde zur Bestimmung der Luftzahl aus dem Sauerstoffgehalt verwendet:

$$\lambda_{\text{eff.}} = \frac{\%O_2}{\%O_2 - \%O_2^{\text{Abgas}}} \quad [6] \quad (4.15)$$

Der Sauerstoffgehalt ($\%O_2$), ergibt sich durch Zumischen von Stickstoff zur Verbrennungsluft, während der Sauerstoffgehalt des Abgases die gemittelte Sauerstoffkonzentration über die Versuchszeit aus den aufgezeichneten Messdaten darstellt.

Die Tabelle 4.16 vergleicht die Luftzahlen aus der Förderung in die Wirbelschicht mit jenen aus der Abgasmessung.

Tabelle 4.16: Lambdaauswertung Wirbelschichtverbrennung KS mittel

Versuch	Wirbelschicht		
	λ	$\lambda_{\text{tatsächlich}}$	$\lambda_{\text{effektiv}}$
WS-009	1,4	1,5	1,81
WS-015	1,2	1,3	1,48
WS-017	1,2	1,2	1,34
WS-011	1,0	1,0	1,15
WS-010	0,8	0,9	1,04

Zwischen $\lambda_{\text{tat.}}$ und $\lambda_{\text{eff.}}$ ergibt sich in allen Versuchen eine nahezu konstante Abweichung von 0,15. Dieser scheinbare Sauerstoffüberschuss im Abgas lässt sich mit Hilfe der Verbrennungskinetik im Granulat erklären. Der Verbrennung bzw. Vergasung des Partikels vorgelagert ist die Pyrolyse. Unter den Bedingungen der Wirbelschicht läuft die Pyrolyse sehr

rasch ab, so dass sich die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen hauptsächlich an dem Kokspartikel abspielen. Um ein Kokspartikel zu verbrennen, muss jedoch zuvor im gesamten Partikel die Zündtemperatur erreicht werden. Dies dauert aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit im Partikel verhältnismäßig lange. Durch die ständig neue Granulatzufuhr laufen Pyrolysereaktionen rascher ab als Verbrennungsreaktionen, wodurch sich bei scheinbar hohen Luftzahlen eine unvollkommene Verbrennung einstellt. Dies erklärt auch die Nachreaktion nach Einstellen der Granulatförderung. Der über die Versuchsdauer aufsummierte Pyrolysekoks in der Asche reagiert mit dem CO_2 nach Boudouard zu CO .

Die Abbildungen 4.60 bis 4.63 zeigen die Aschen nach den Wirbelschichtverbrennungsversuchen mit unterschiedlichen Luftzahlen. Eine mit den Aschen durchgeführte Aschegehaltsbestimmung nach DIN 51 719 sollte Aufschluss über noch vorhandene organischen Bestandteilen geben. Die Ergebnisse dieser Analyse sind unter jeder Abbildung angeführt.



Abbildung 4.60: Asche KS mittel, $\lambda_{\text{tat.}} = 0,9$,
Aschegehalt von 98,95 %



Abbildung 4.61: Asche KS mittel, $\lambda_{\text{tat.}} = 1,0$,
Aschegehalt von 99,59 %



Abbildung 4.62: Asche KS mittel, $\lambda_{\text{tat.}} = 1,2$,
Aschegehalt von 99,74 %



Abbildung 4.63: Asche KS mittel, $\lambda_{\text{tat.}} = 1,3$,
Aschegehalt von 99,78 %

Abschließend wurde die Abgaszusammensetzung aus der Verbrennungsrechnung mit jener aus der Abgasmessung bei der Verbrennung von KS mittel verglichen. Die Abbildung 4.64 zeigt den theoretischen Verlauf von CO_2 und O_2 bei einer vollkommenen Verbrennung. Mit steigender Luftzahl nimmt der O_2 -Gehalt im Abgas zu, während der CO_2 -Gehalt abnimmt. Im Vergleich dazu ist der aus der Abgasmessung ermittelte Verlauf von CO_2 und O_2 aufgetragen. Hier zeigt sich, dass bis zu einer Luftzahl von ca. 1,35 die gemessene CO_2 Menge deutlich von der theoretischen abweicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Abgas neben CO_2 noch CO und Ruß vorlagen. Erst ab einer Luftzahl **größer 1,35** wird eine vollkommene Verbrennung des Klärschlammgranulates erreicht.

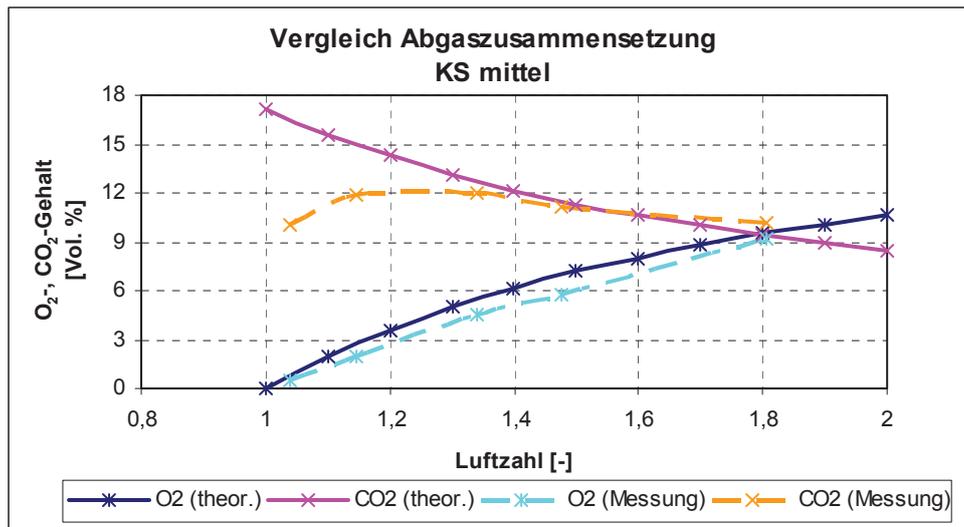


Abbildung 4.64: Vergleich der theoretischen und gemessenen Abgaszusammensetzung für KS mittel

4.5.6 Versuchsauswertung der zweiten Versuchsreihe

In der zweiten Versuchsreihe wurden alle drei Granulatfraktionen mit derselben Luftzahl verbrannt. Durch Senken des O_2 -Gehaltes in der Verbrennungsluft auf 15 % wurde ein konstantes Lambda von 1 angepeilt. Die Fluidisierungsgeschwindigkeit und das Gas/Feststoff-Verhältnis sollten gleich wie in der ersten Versuchsreihe sein.

Wie schon in der ersten Versuchsreihe konnte auch hier die Fördermenge nicht konstant gehalten werden. Aus der Massenbilanz ergab sich je nach Korngröße eine tatsächlich geförderte Granulatmenge zwischen **5,5 – 6,0 g/min**. Daraus folgt ein tatsächliches Gas/Feststoff-Verhältnis von **5,0 – 5,45 Nm³/kg**. Basierend auf der tatsächlichen Granulatfördermenge ergab sich die tatsächliche Luftzahl mit der das Granulat verbrannt wurde.

In Abbildung 4.65 bis 4.67 sind die aufgenommen Messdaten für die verschiedenen Fraktionen bei einer Verbrennung mit nahezu gleicher Luftzahl dargestellt. Wie schon die Auswertung der ersten Versuchsreihe gezeigt hat, ist eine Verbrennung mit einem Lambda von 1 unvollkommen. Bei allen drei Fraktionen fielen daher hohe Konzentrationen an CO , C_nH_m und Ruß an. Bemerkte wurde jedoch, dass diese Konzentrationen an CO und C_nH_m aber auch der Anteil an Ruß mit kleineren Korngrößen abnimmt.

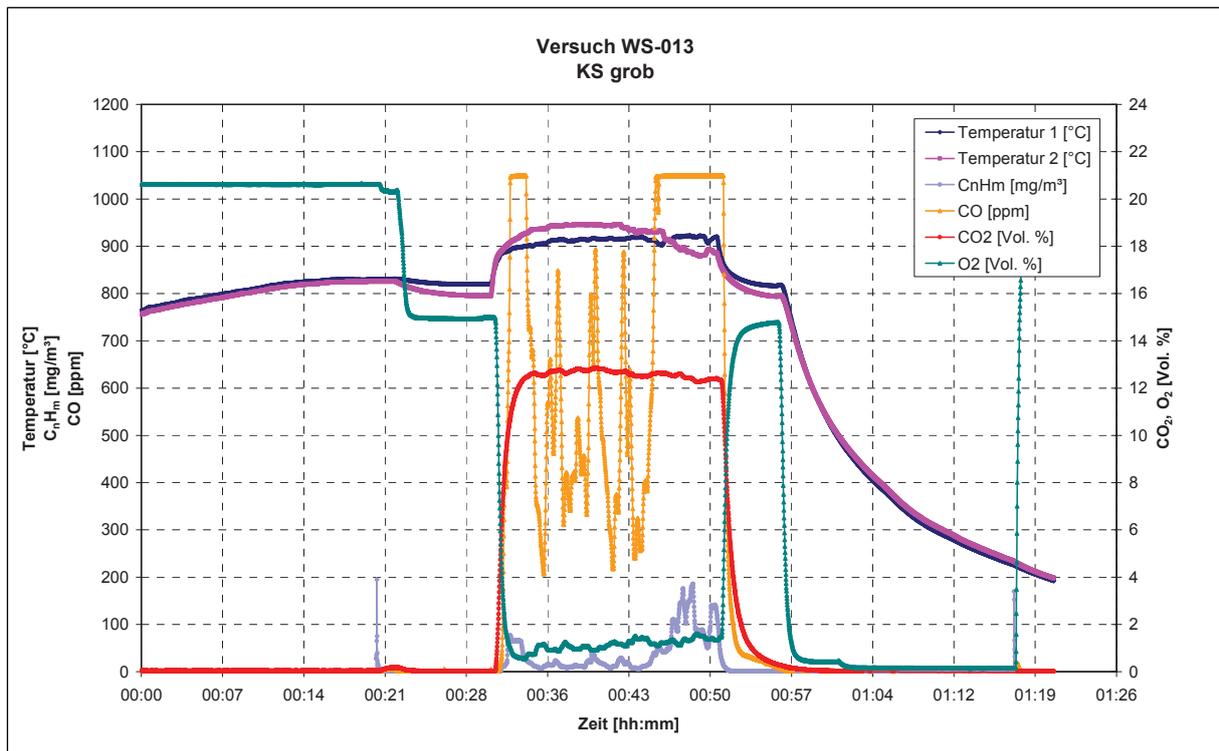


Abbildung 4.65: Aufgezeichnete Messdaten für KS grob bei $\lambda_{\text{tat.}} = 0,94$

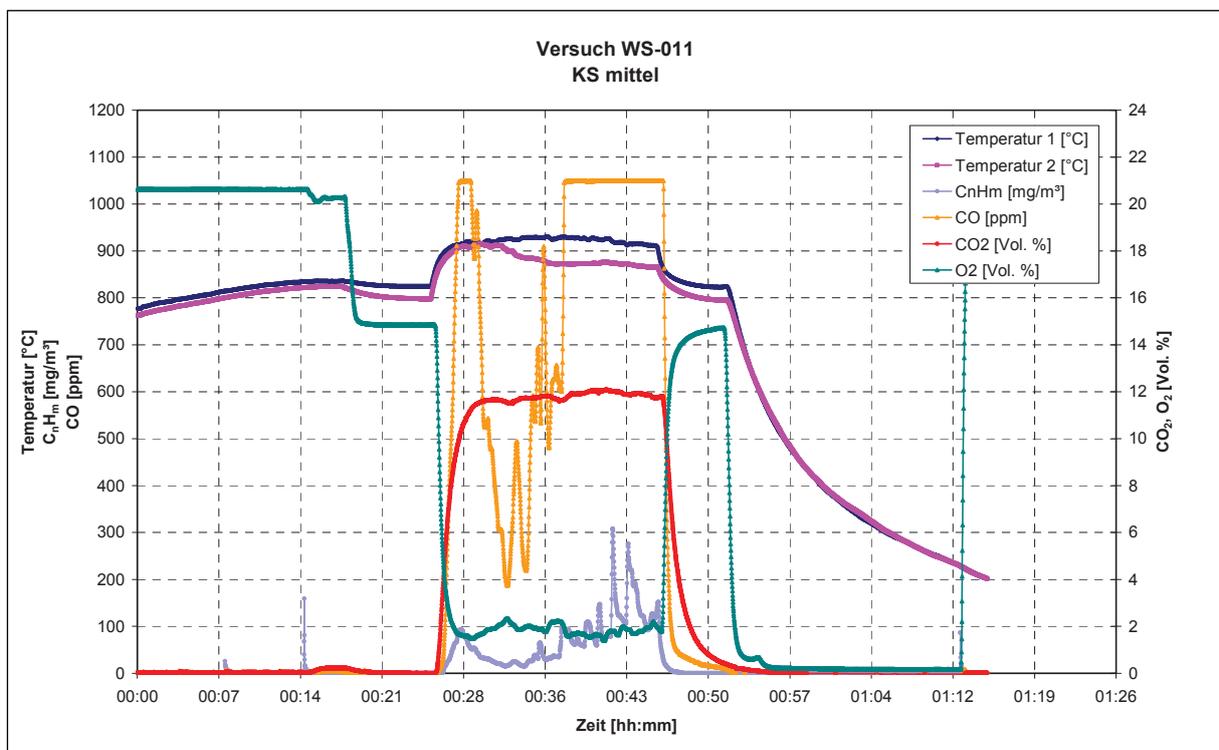


Abbildung 4.66: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{\text{tat.}} = 0,97$

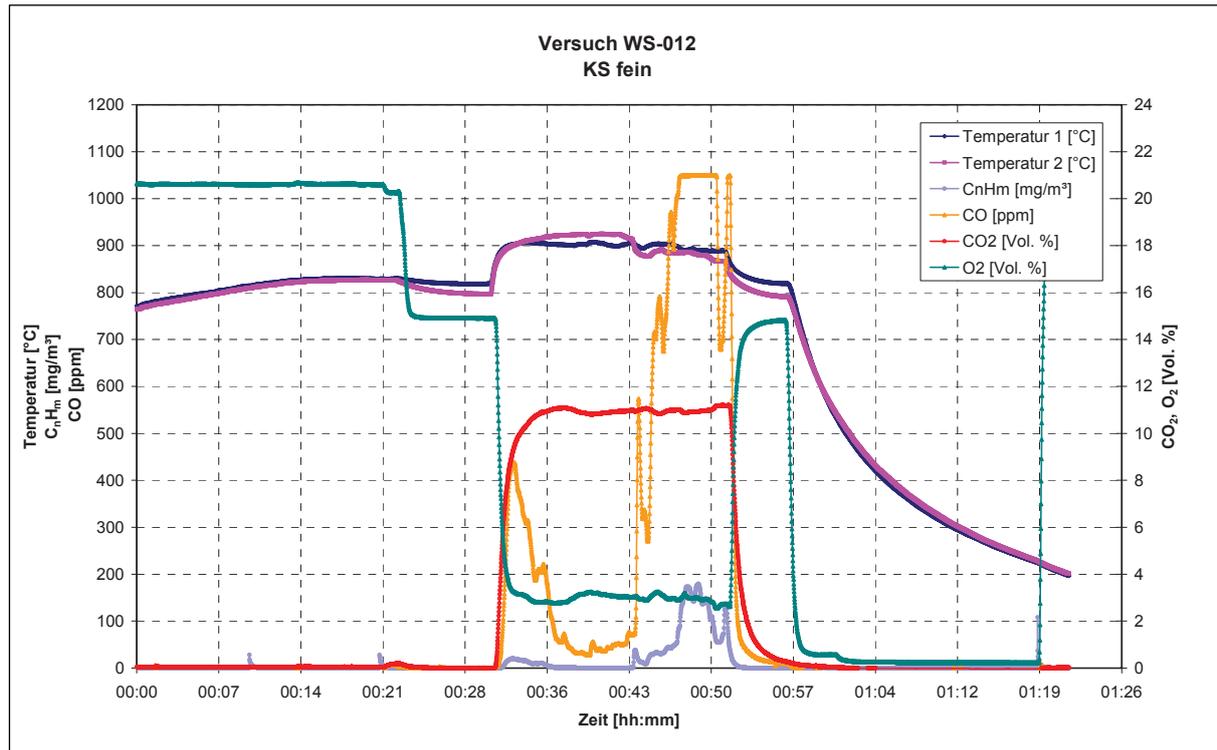


Abbildung 4.67: Aufgezeichnete Messdaten für KS fein bei $\lambda_{\text{tat.}} = 1,03$

4.5.7 Versuchsergebnis der zweiten Versuchsreihe

Zur Beurteilung des Ausbrandverhaltens der Granulatfraktionen wurde erneut aus dem gemessenen Sauerstoffgehalt im Abgas die effektive Luftzahl errechnet.

Die Tabelle 4.17 vergleicht die Luftzahlen bei der Verbrennung der unterschiedlichen Fraktionen miteinander. Für die Verbrennung aller drei Fraktionen stand nahezu die gleich Luftmenge zur Verfügung ($\lambda_{\text{tat.}} \sim \text{konst.}$). Aus der errechneten effektiven Luftzahl ergab sich jedoch, dass bei der Verbrennung kleinerer Korngrößen ebenfalls ein Luftüberschuss im Abgas vorlag. Während bei KS grob nahezu der gesamte Sauerstoff für die Verbrennung verbraucht wurde, werden bei KS fein bessere Abgaswerte mit weniger Sauerstoff erreicht (siehe Abbildungen 4.65 bis 4.67). Dies kann wiederum darauf zurückgeführt werden, dass bei kleinerem Korndurchmesser sowohl Pyrolyse- als auch Verbrennungsreaktionen schneller ablaufen können.

Tabelle 4.17: Lambdaauswertung Wirbelschichtverbrennung mit KS fein, KS mittel und KS grob

	Wirbelschicht		
	WS-012 KS fein	WS-011 KS mittel	WS-013 KS grob
λ	1,0	1,0	1,0
$\lambda_{\text{tatsächlich}}$	1,03	0,97	0,94
$\lambda_{\text{effektiv}}$	1,24	1,15	1,08
Differenz	0,21	0,18	0,14

5 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es das Ausbrandverhalten von getrocknetem Klärschlammgranulat zu untersuchen. Hierfür wurden die Pyrolyse und die Verbrennung anhand drei unterschiedlicher Korngrößen an drei verschiedenen Laborapparaten untersucht. Der Einfluss der stofflichen Eigenschaften von Klärschlamm und des damit verbundenen Ausbrandverhaltens war Hauptaugenmerk bei den durchgeführten Versuchen. Zusammenfassend sind in diesem Kapitel noch einmal alle Ergebnisse aus den unterschiedlichen Versuchen angeführt.

5.1 Ergebnisse Simultan-Thermo-Analyse

Als erste Untersuchung wurde eine Thermo-Analyse durchgeführt. Das Versuchziel lag hier bei der Erkennung aller temperaturabhängigen Stoffeigenschaften. Zu diesem Zweck wurden bei der Pyrolyse und der Verbrennung alle Zersetzungsprodukte während einer kontinuierlichen Erwärmung erfasst. Zum Einsatz kamen drei unterschiedliche Korngrößen, um einen eventuellen Korngrößeneinfluss aufzuzeigen.

Die **erste Versuchsreihe** erfolgte mit einem Bechertiegel. Hier wurden für alle drei Granulatfraktionen ein TG-Verlauf, ein DTA-Verlauf und ein MS-Scan aufgenommen.

Abbildung 5.1 vergleicht den Verlauf der aufgenommenen Messwerte aller drei Fraktionen bei der Pyrolyse. Weil in allen drei Fällen das Granulat trocken war, kommt es erst ab einer Temperatur von 200 °C zu einem Gewichtsverlust. Der größte Verlust an Gewicht findet im Temperaturbereich von 250 °C bis 400 °C statt. Hier kommt es zum Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen. Ab einer Temperatur von 400 °C bilden sich stabile Gase wie H₂, CO, CO₂, CH₄ und NH₃. Für alle drei Korngrößen zeigte sich im TG-Verlauf ein ähnliches Bild. Im DTA-Verlauf dagegen ist erkennbar, dass es bei den Umwandlungsreaktionen der feinen Fraktion zu größeren Energiefreisetzungen kommt. Bei etwa 550 °C ist die Ausbeute an flüssigen Zersetzungsprodukten am höchsten. Mit Zunahme der Prozesstemperatur fällt der Methan-Anteil im Pyrolysegas ab etwa 800 °C.

Die Abbildung 5.2 zeigt den Verlauf bei der Verbrennung aller drei Fraktionen. Festgestellt wurde, dass bei 310 °C die Zündung erfolgt, danach kommt es zu einer konstanten Gewichtsabnahme im Bereich von 310 °C bis 900 °C. Dies deutet auf eine unvollkommene Verbrennung hin, die mit zunehmender Korngröße immer schlechter wird. Im DTA-Verlauf ist die größere Energiefreisetzung der Verbrennung im Vergleich zur Pyrolyse erkennbar. Ab einer Temperatur von 800 °C verschiebt sich die CO/CO₂-Verteilung entsprechend dem Boudouard'schen Gleichgewicht in Richtung CO.

Wie vermutet zeigte sich für dieses Klärschlammgranulat eine hohe Entgasungsrate bei sehr niedrigen Temperaturen. Auch die Zündtemperatur liegt sehr niedrig bei 310 °C. Beim Verbrennungsversuch stellte sich heraus, dass die Verbrennung mit zunehmender Korngröße immer schlechter wurde. Dies war der Anlass eine zweite Versuchsreihe mit einer anderen Tiegelgeometrie durchzuführen.

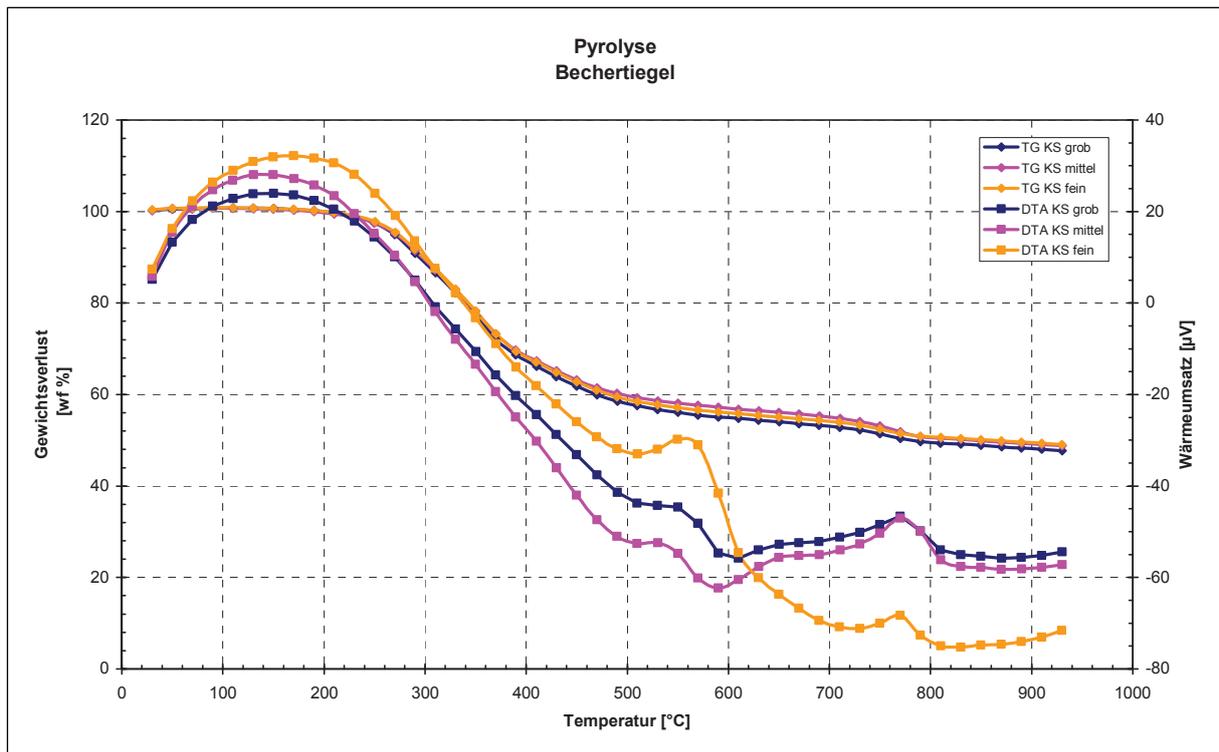


Abbildung 5.1: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Pyrolyse im Bechertiegel

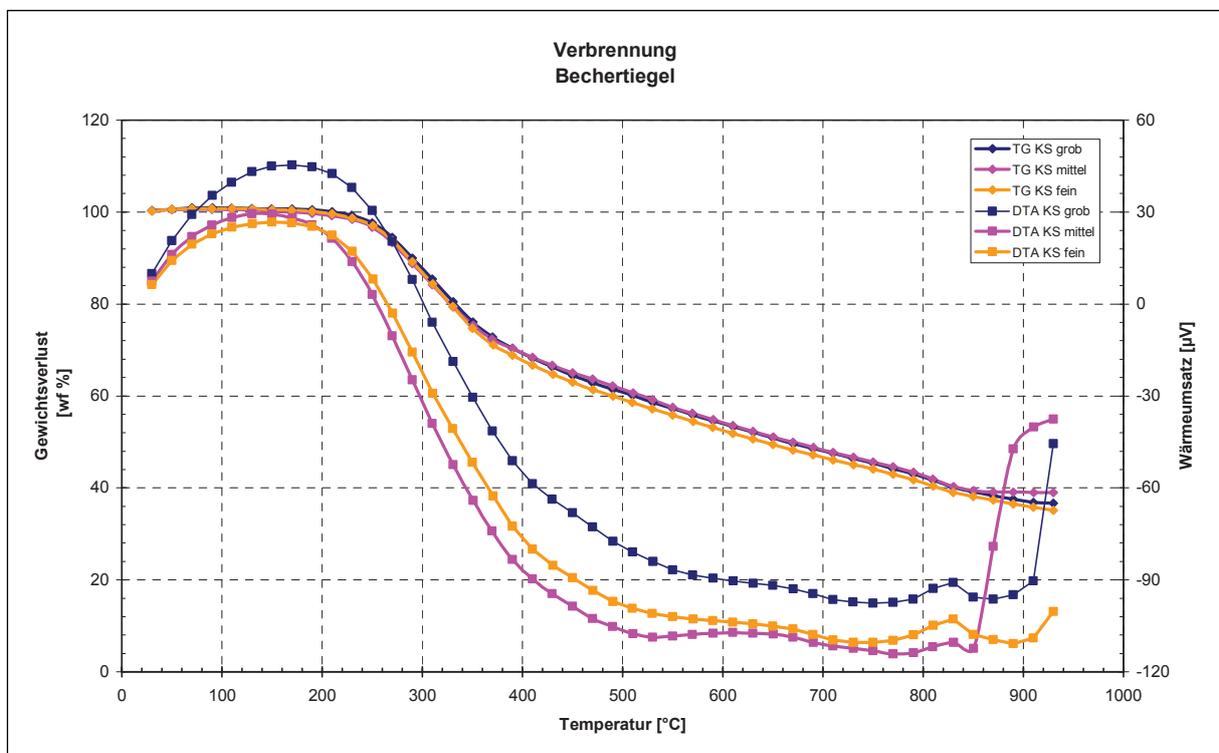


Abbildung 5.2: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Verbrennung im Bechertiegel

In der **zweiten Versuchsreihe** erfolgten die Versuche mit einem Flachtiegel. Aufgenommen wurden diesmal für alle drei Fraktionen ein TG-Verlauf und ein FTIR-Scan.

Abbildung 5.3 zeigt den Verlauf des Gewichtsverlustes bei der Pyrolyse aller drei Fraktionen. Rein qualitativ scheint die pyrolytische Zersetzung sowohl unabhängig von der Tiegelform als auch von der Korngröße zu sein.

Die Abbildung 5.4 vergleicht den Verlauf bei der Verbrennung aller drei Fraktionen. Hier zeigt sich ein deutlich anderer Verlauf als beim Bechertiegel. Der gesamte Gewichtsverlust erfolgt im Bereich zwischen 200 °C bis 550 °C, danach bleibt der Verlauf nahezu konstant. Zurückgeführt werden konnte dies auf die Tiegelgeometrie. Bedingt durch einen besseren Kontakt der Probe mit Sauerstoff war ein vollständiger Ausbrand in viel kürzerer Zeit möglich geworden. Die aufgezeichneten FTIR-Scans ergaben ein einheitliches Bild für alle drei Granulatfraktionen.

Zusammenfassend zeigte sich bei den STA-Versuchen qualitativ kein Korngrößeneinfluss. Das schlechte Ausbrandverhalten beim Bechertiegel mit steigender Korngröße konnte auf eine Transportlimitierung, bedingt durch die Tiegelform, zurückgeführt werden. Trotz des guten Sauerstoffkontakts lagen die Reaktionszeiten sowohl bei der Pyrolyse als auch bei der Verbrennung im Bereich von 15 Minuten. Als Rückstand bleibt bei der Pyrolyse lediglich Koks (C_{fix}) und Asche. Die Oberflächenstruktur des Pyrolyse-Rückstandes blieb gegenüber dem Ausgangsgranulat nahezu erhalten, war aber aufgrund des hohen C_{fix} -Gehalts poröser. Bei der Verbrennung blieb als Rückstand Asche, der Korndurchmesser war nach wie vor der gleiche. Jedoch erwies sich die Asche aufgrund der Sinterprozesse als härter.

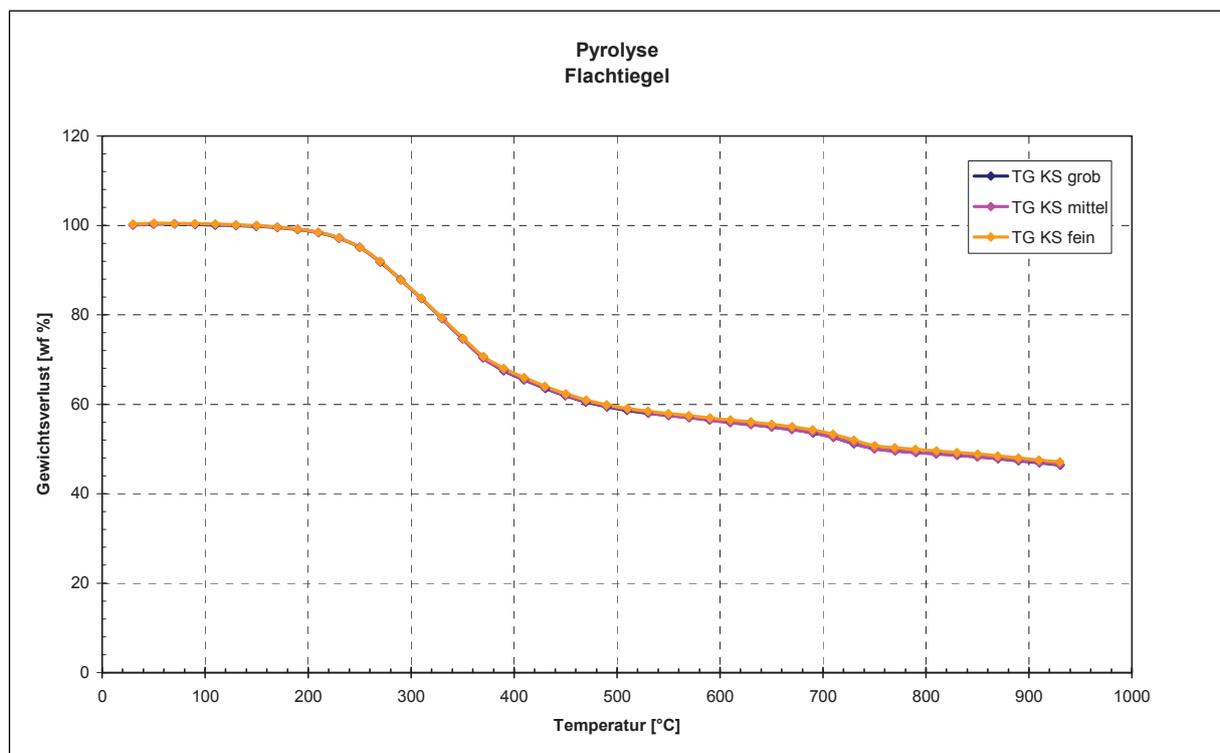


Abbildung 5.3: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Pyrolyse im Flachtiegel

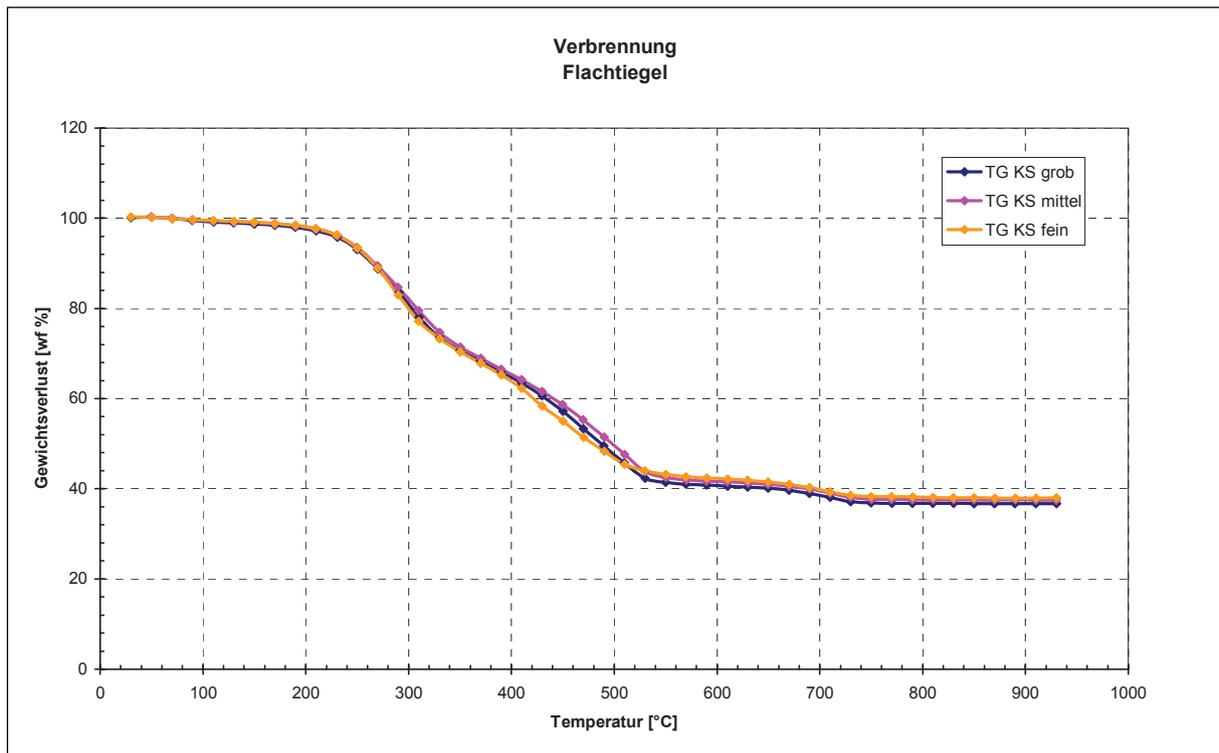


Abbildung 5.4: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Verbrennung im Flachtiegel

5.2 Ergebnisse Drehrohr

In weiterer Folge wurden Pyrolyse- und Verbrennungsversuche am Drehrohrföfen durchgeführt. Das Ziel war eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung der gasförmigen Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte machen zu können. Mit diesem Versuchsaufbau war es möglich alle ein- und austretenden Volumenströme zu erfassen und in der nach geschalteten Gasanalytik zu analysieren. Dadurch konnte eine Massenbilanz für die einzelnen Granulatfraktionen erstellt werden.

Das Ergebnis aus dem Pyrolyseversuch ist in Abbildung 5.5 zusammengefasst. Diese Abbildung vergleicht die entstehenden Pyrolysegasmengen aus 1 g jeder Fraktion. Es ist deutlich zu sehen, dass die Ausbeute an heizwertreichen Gasen von der Korngröße abhängig ist. Je kleiner die Korngröße ist, desto größer ist die Menge an CO, H₂, und CH₄. Da die Summe an flüchtigen Verbindungen in allen drei Fraktionen nahezu gleich ist, können die unterschiedlichen Mengen an Pyrolysegasen auf Korngrößeneinflüsse zurückgeführt werden. Weil sich mit abnehmender Korngröße der Granulatfraktionen ihre spezifische Oberfläche vergrößert, konnten die Pyrolysereaktionen bei kleiner Korngröße beschleunigt werden. Dadurch lassen sich höhermolekulare Kohlenwasserstoffe effizienter zu CO, H₂ und CH₄ zersetzen. Die Ausbeute an heizwertreichen Gasen kann somit durch Verringerung der Korngröße gesteigert werden.

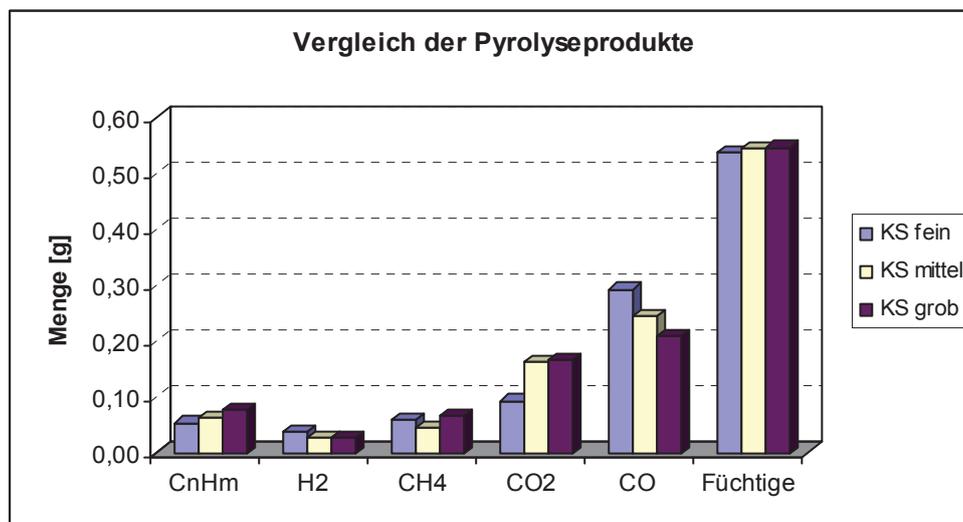


Abbildung 5.5: Ergebnis des Drehrohr-Versuches: Pyrolysegasmengen aus 1 g Probe

Die Verbrennungsversuche am Drehrohrföfen konnten aufgrund der Art des Gas/Feststoff – Phasenkontaktes (semi-batch Betrieb) nur mit Luftüberschuss durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde nur CO₂ detektiert, wie in Abbildung 5.6 zu sehen. Bei einer vollkommenen Verbrennung kann man davon ausgehen, dass der gesamte Kohlenstoff oxidiert wird. Da in der feinen Granulatfraktion laut Elementaranalyse am wenigsten Kohlenstoff für die Verbrennung zur Verfügung stand, bildete sich auch etwas weniger CO₂ aus der feinen Fraktion als beispielsweise in den anderen Fraktionen.

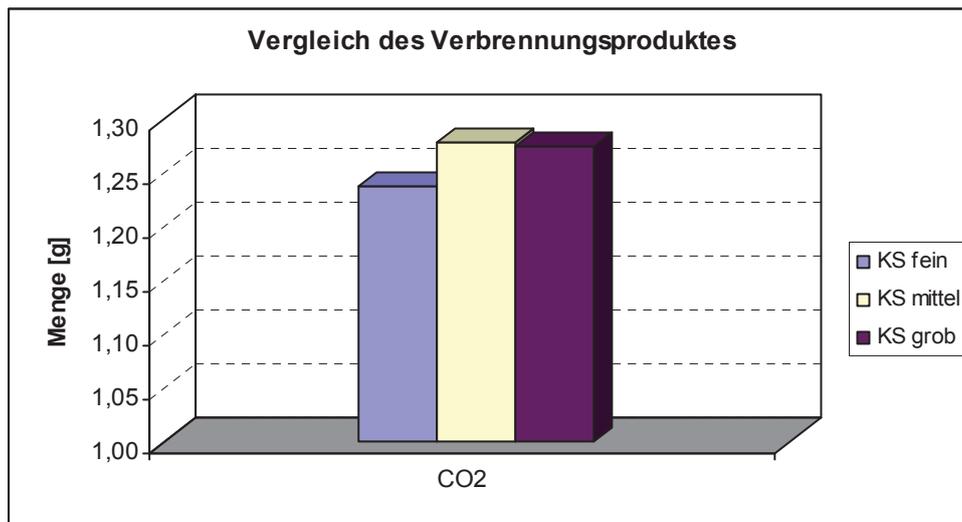


Abbildung 5.6: Ergebnis des Drehrohr-Versuches: Verbrennungsgasmenge aus 1 g Probe

Zusammenfassend zeigte der Drehrohrversuch eine sehr große Ausbeute an heizwertreichen Gasen, welche durch eine Steuerung über die Korngröße gesteigert werden konnte. Der Versuchsaufbau lies eine Verbrennung nur mit einer großen Luftzahl zu. Dennoch wurde bei den Versuchen bemerkt, dass es sich um sehr lange Ausbrennzeiten handelt. Versuche mit einer Granulatmenge von 1,5 g jeder Fraktion dauerten bis zu 20 Minuten, bis kein Gas mehr detektiert wurde. Die doch relativ lange Versuchsdauer bei dieser geringen Probenmenge kann auf das schlechte Ausbrandverhalten von Klärschlamm zurückzuführen werden.

5.3 Ergebnisse Wirbelschicht

Zu guter Letzt wurden noch Verbrennungsversuche in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Dieser bietet gegenüber den anderen Versuchsggregaten mehrere Vorteile. Erstens erreichte man aufgrund der Fluidisierung des Granulates, eine gleichmäßige Umströmung mit der Verbrennungsluft. Zweitens war eine Variation der Luftzahl durch die Änderung des Sauerstoffgehaltes in der Fluidisierungsluft möglich. Alle Wirbelschichtversuche wurden unter konstant gehaltenen hydraulischen Bedingungen, charakterisiert durch eine Leerrohrgeschwindigkeit von 0,28 m/s (bei 900°C) und einem Gas/Feststoff-Verhältnis von 5,2 Nm³/kg durchgeführt. In der ersten Versuchreihe wurde die mittlere Fraktion mit unterschiedlichen Luftzahlen verbrannt, in der zweiten wurde das Ausbrandverhalten über alle Fraktionen bei gleicher Luftzahl verglichen.

Die Variation von Lambda erfolgte in der **ersten Versuchsreihe** durch Zumischen von Stickstoff zur Verbrennungsluft. In allen Versuchen blieben das Gas/Feststoff-Verhältnis und damit die Fluidisierungsbedingungen annähernd gleich. Die Tabelle 5.1 zeigt die durchgeführten Versuche mit den verschiedenen Luftzahlen. Aus der tatsächlichen Granulat-Fördermenge in die Wirbelschicht ergab sich ein λ_{tat} . im Bezug auf den gewählten Feedstrom und dessen Zusammensetzung.

Tabelle 5.1: Lambdawerte der Wirbelschichtverbrennung mit KS mittel

Versuch	Wirbelschicht		
	λ	$\lambda_{\text{tatsächlich}}$	$\lambda_{\text{effektiv}}$
WS-009	1,4	1,5	1,81
WS-015	1,2	1,3	1,48
WS-017	1,2	1,2	1,34
WS-011	1,0	1,0	1,15
WS-010	0,8	0,9	1,04

Zur Beurteilung des Ausbrandverhaltens wurde aus der Sauerstoffmessung im Abgas ein λ_{eff} errechnet und mit λ_{tat} verglichen. Hier wurde festgestellt, dass sich in allen Versuchen nahezu eine konstante Abweichung einstellte. Dieser scheinbare Sauerstoffüberschuss im Abgas lässt sich mit Hilfe der Verbrennungskinetik im Granulat erklären. Aufgrund der hohen Entgasungsraten läuft unter den Bedingungen der Wirbelschicht die Pyrolyse sehr rasch ab, so dass sich die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen hauptsächlich an dem Kokspartikel abspielen. Um ein Kokspartikel zu verbrennen, muss jedoch zuvor im gesamten Partikel die Zündtemperatur erreicht werden. Dies dauert aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit im Partikel verhältnismäßig lange. Durch die ständig neue Granulatzufuhr laufen Pyrolysereaktionen rascher ab als Verbrennungsreaktionen, wodurch sich bei scheinbar hohen Luftzahlen eine unvollkommene Verbrennung einstellt.

Weiters wurden die Abgaszusammensetzung aus der Verbrennungsrechnung mit jener aus der Abgasmessung verglichen. Die Abbildung 5.7 zeigt den theoretischen Verlauf von CO₂ und O₂ bei einer vollkommenen Verbrennung. Mit steigender Luftzahl nimmt der O₂-Gehalt im Abgas zu, während der CO₂-Gehalt abnimmt. Im Vergleich dazu ist der aus der Abgasmessung ermittelte Verlauf von CO₂ und O₂ aufgetragen. Hier zeigt sich, dass bis zu

einer Luftzahl von ca. 1,35 die gemessene CO₂-Menge deutlich von der theoretischen abweicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Abgas neben CO₂ noch CO und Ruß vorlagen. Erst ab einer Luftzahl **größer 1,35** wird eine vollkommene Verbrennung des Klärschlammgranulates erreicht, und die gesetzliche Bestimmung des AVV eingehalten.

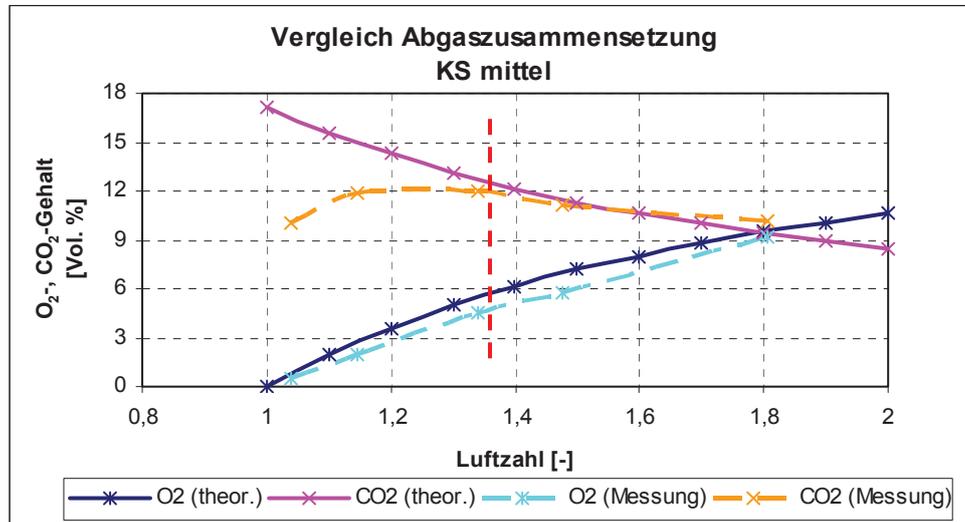


Abbildung 5.7: Vergleich der theoretischen und gemessenen Abgaszusammensetzung bei den Wirbelschichtversuchen mit KS mittel

In der **zweiten Versuchsreihe** wurden alle drei Granulatfraktionen mit derselben Luftzahl verbrannt. Zur Beurteilung des Ausbrandverhaltens der Granulatfraktionen wurden erneut die Luftzahlen miteinander verglichen, siehe Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Auswertung Wirbelschichtverbrennung mit KS fein, KS mittel und KS grob

	Wirbelschicht		
	WS-012 KS fein	WS-011 KS mittel	WS-013 KS grob
λ	1,0	1,0	1,0
$\lambda_{\text{tatsächlich}}$	1,03	0,97	0,94
$\lambda_{\text{effektiv}}$	1,24	1,15	1,08
CO [ppm]	334	543	592
C _n H _m [mg/m ³]	8	41	67

Für die Verbrennung aller drei Fraktionen stand nahezu die gleich Luftmenge zur Verfügung ($\lambda_{\text{tat.}} \sim \text{konst.}$). Aus der errechneten effektiven Luftzahl ergab sich, dass bei der Verbrennung kleinerer Korngrößen ebenfalls ein Luftüberschuss im Abgas vorlag. Während bei KS grob nahezu der gesamte Sauerstoff für die Verbrennung verbraucht wurde, werden bei KS fein bessere Abgaswerte mit weniger Sauerstoff erreicht. Dies zeigen die über die Versuchsdauer gemittelten Emissionswerte von CO und C_nH_m. Eine Verringerung der Korngrößen bewirkt, dass die Verbrennungseffizienz deutlich gesteigert werden kann. Zurückgeführt werden kann dies darauf, dass sich mit kleinerem Korndurchmesser die spezifische Oberfläche vergrößert, wodurch Verbrennungsreaktionen schneller ablaufen können und weniger CO und unverbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen. Nichtsdestoweniger liegen die Emissionswerte von CO und C_nH_m bei einer Verbrennung mit $\lambda = 1$ weit über den erlaubten gesetzlichen Grenzwerten für Verbrennungsanlagen.

Durch Bildung des Quotienten zwischen $\lambda_{\text{tat.}}$ und $\lambda_{\text{eff.}}$ ergibt sich der Grad des Ausbrandes mit welchem das Klärschlammgranulat verbrannt ist, siehe Tabelle 5.3. In allen Versuchen wurde ein Ausbrand von ca. 86 % \pm 3 % erreicht. Ein Trend, dass sich dieser Ausbrand mit der Abnahme der Korngröße verbessert, konnte nicht festgestellt werden. Verantwortlich für den erzielten Grad des Ausbrandes zeigen sind apparatebauliche Aspekte des eingesetzten Aggregates.

Tabelle 5.3: Ergebnis Wirbelschichtversuch: Grad des Ausbrandes der Klärschlammgranulate

Versuch		$\frac{C_{\text{verb.}}}{C_{\text{feed}}} = \frac{\lambda_{\text{tat.}}}{\lambda_{\text{eff.}}}$	Ausbrand [%]
KS mittel	WS-009	0,83	83,0
	WS-015	0,88	88,1
	WS-017	0,89	89,5
	WS-011	0,87	87,2
	WS-010	0,87	86,5
KS fein	WS-012	0,83	83,1
KS grob	WS-013	0,87	87,0

Zusammenfassend zeigte sich, dass Klärschlamm bedingt durch seine typischen stofflichen Eigenschaften, bei der Verbrennung eine sehr hohe Luftzahl benötigt, um vollkommen auszubrennen und die gesetzlichen Bestimmungen (Emissionsgrenzwerte) einzuhalten. Es hat sich durch die Versuche jedoch bestätigt, dass sich die Abgaswerte mit kleineren Korngrößen deutlich verbessern. Durch den hohen Anteil an Flüchtigem, dominieren vor der Verbrennung die Pyrolyse- und Vergasungsvorgänge. Dies führt dazu, dass die eigentliche Verbrennung nur am Kokspartikel stattfindet. Bedingt durch den hohen Aschegehalt kommt es zu einer schlechten Wärmeleitung in das Partikelinnere und einem erschwerten Abtransport der Reaktionsprodukte aus dem Kern durch die verbleibende, poröse, mineralische Matrix. Diese Transportwiderstände erschweren das vollständige Ausbrennen des Rückstandes. Die Problematik zeigt sich besonders bei kontinuierlich betriebenen Aggregaten, mit kurzen Gas/Feststoff-Kontaktzeiten wie z.B. bei dem Wirbelschichtreaktor.

5.4 Ausblick

Abschließend kann festgehalten werden, dass das Ausbrandverhalten sowohl Klärschlamm- als auch Trocknungsspezifisch ist. Diese Diplomarbeit untersuchte das Verhalten eines im Trockenschrank völlig getrocknetem Klärschlammgranulates mit einem Anteil an flüchtigen Verbindungen, Asche und C_{fix} von 54:37:9 Gew.%. Bei den durchgeführten Versuchen wurde festgestellt, dass das Ausbrandverhalten entscheidend vom Ascheanteil geprägt wurde. Dieser bestimmt sowohl den Zeitpunkt der Zündung als auch die Dauer bis zum Erreichen eines vollständigen Ausbrandes. Die Abbildung 5.8 zeigt deutlich die Problematik der Klärschlammverbrennung.

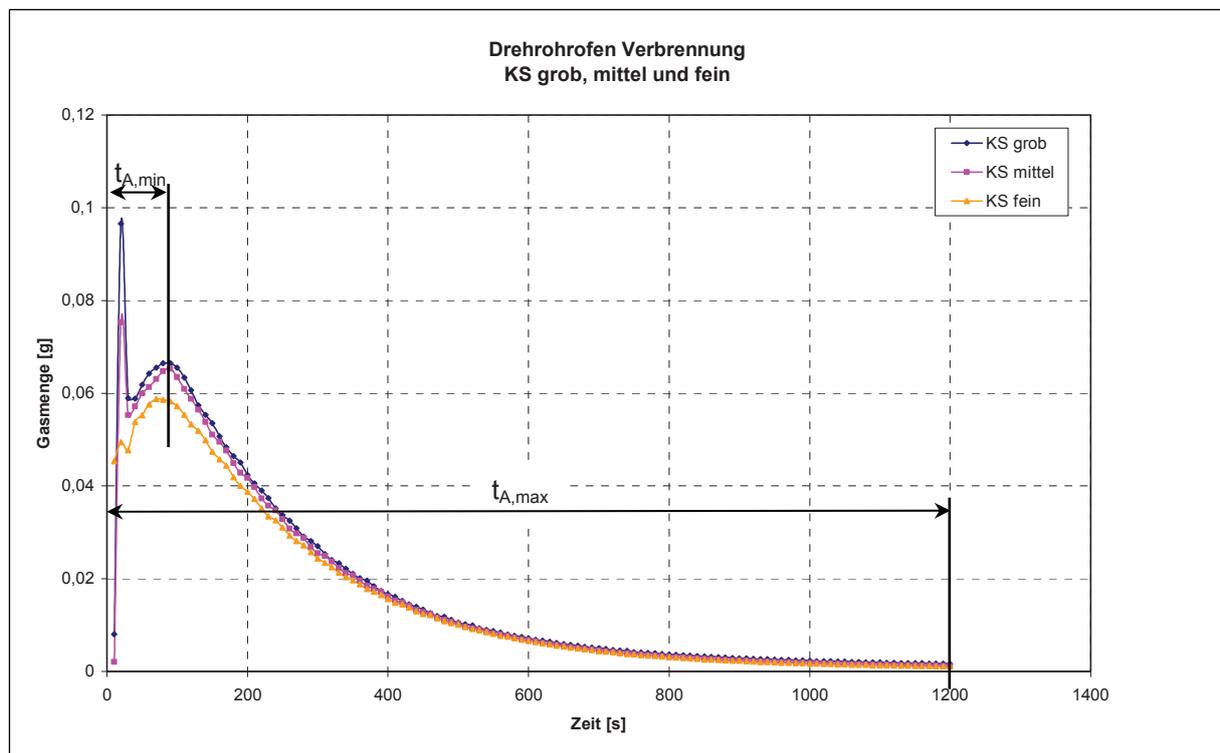


Abbildung 5.8: Ergebnis der Drehrohr-Versuche: Entstandene CO₂-Menge aus jeweils 1,5 g jeder Granulatfraktion

Dieser Verbrennungsversuch im Drehrohr erfolgte mit einem Volumenstrom von 5 NI/min synthetischer Luft, was einer Gasgeschwindigkeit **5 mm/s** entspricht. Aus dem Verlauf der entstandenen CO₂-Menge über die Versuchsdauer konnte auf die Ausbrennzeit für dieses Klärschlammgranulat geschlossen werden. So entstand durch Vergasung nach 69 Sekunden ein CO₂-Maximum welches die minimale Ausbrennzeit darstellt. Aus dem Verlauf der detektierten CO₂-Menge ist ersichtlich, dass bis zum Erreichen eines vollständigen und vollkommenen Ausbrandes ein Vielfaches der minimalen Ausbrennzeit verstreicht. Da aufgrund des hohen Aschegehaltes die Wärmeleitung in das Granulatinnere sehr schlecht ist, ergibt sich eine maximale Ausbrennzeit von 20 Minuten. Weiters ist in Abbildung 5.8 ersichtlich, dass sich die Kurven mit abnehmenden Korngrößen leicht nach links verschieben.

Weiterführend müssten nun Versuche mit anderen Klärschlammzusammensetzungen folgen. Vor allem im Hinblick auf die Auswirkung eines anderen Aschegehalts auf die Zündtemperatur und die Ausbrennzeit. Wichtig wäre in diesem Zusammenhang der Vergleich des CO₂-Verlaufes im Drehrohrofen (Abbildung 5.8) mit Klärschlämmen verschiedener Zusammensetzung. Mit diesem Vergleich könnten wichtige Informationen gewonnen werden, welche es in Zukunft ermöglichen Klärschlämme verschiedener Zusammensetzung optimal, in Hinblick auf Energienutzung und Einhaltung der gesetzlichen Bestimmungen, zu verbrennen.

6 Verzeichnisse

6.1 Literatur

- [1] Forum Klärschlamm: Zukunftweisende Technologien zur thermischen Schlammbehandlung und Perspektiven der Verwertung; Graz, 23.4.1998.
- [2] BGBl. 2002/389: Bundesgesetz vom 25. Oktober 2002 über die Abfallverbrennung – Sammelverordnung (Abfallverbrennungsverordnung – AVV).
- [3] Thomé-Kozmiensky, Karl J.: Klärschlamm Entsorgung; TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 1998.
- [4] Kepplinger, Werner L.: Skriptum thermische Abfallverwertung; Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, 2001.
- [5] Agst, Joachim: Die Verbrennung; Informations- und Studienmappe 14, 3 Auflage; Duisburg, 1973.
- [6] BGBl. 1999/32: Bundesgesetz vom 28. Jänner 1999 über die Abfallverbrennung (Verbrennungsverordnung für gefährliche Abfälle in gewerblichen Betriebsanlagen).
- [7] Notter W. und Huber H. D.: Die thermische Behandlung von Siedlungsabfällen mit Wirbelschichtverfahren, in: Entsorgungspraxis, Heft 9, 1998. S 20f.
- [8] Michel, Wolfgang: Wirbelschichttechnik in der Energiewirtschaft, 1 Auflage; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992.
- [9] Folgueras, Belén M.: Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge, in: Fuel, Vol. 82, 2003. S 2051 - 2055.
- [10] Rüdiger, Helmut: Pyrolyse von festen biogenen und fossilen Brennstoffen zur Erzeugung eines Zusatzbrennstoffes für Feuerungsanlagen; Shaker Verlag, Aachen, 1997.
- [11] Analysenergebnisschein 34/04, 35/04 und 36/04: Klärschlammanalysen am Institut für Wärmetechnik, Industrieofenbau und Energiewirtschaft, Montanuniversität Leoben, 2004.
- [12] Rieder, Gerd: Skriptum Energieformen, –nutzung und –umwandlung; Institut für Wärmetechnik, Industrieofenbau und Energiewirtschaft, Montanuniversität Leoben, 2000.
- [13] Betriebsanleitung: Simultan-Thermo-Analyse STA 409; Netsch-Gerätebau GmbH, 2000.

- [14] Schultze, Dietrich: Differentialthermoanalyse, 2. berichtigte Auflage; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.
- [15] Read, Mark und Kittinger, Fritz: Laborübung zur Verfahrenstechnik (thermischer Teil); Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, 2004.
- [16] Schema Drehrohrofenanlage: Drehrohrofen am Technikum des Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Stand 2001.
- [17] Read, Mark: Persönliche Information; Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, 3.5.2004.
- [18] Kepplinger, Werner L.: Skriptum mechanische Verfahrenstechnik; Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, 2000.
- [19] Kunii, Daizo und Levenspiel, Octave: Fluidization Engineering, 2nd edition; Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1991
- [20] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas; Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 7. erweiterte Auflage; VDI-Verlag, Düsseldorf, 1994.
- [21] Luidold, Stefan: Persönliche Information; Institut für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, 12.4.2004.
- [22] Luidold, Stefan: Direktkarburierung von Blauoxid in der Wirbelschicht; Diplomarbeit am Institut für Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, 2000.

6.2 Abkürzungen

A_B	Bettquerschnitt [m ²]
AEVG	Abfall Entsorgungs- und Verwertungs- GmbH
Ar	Archimedes-Zahl [-]
AVV	Abfallverbrennungsverordnung
C_{CH_4}	Konzentration von CH ₄ im Abgas [Vol.%]
C_{CO}	Konzentration von CO im Abgas [Vol.%]
C_{CO_2}	Konzentration von CO ₂ im Abgas [Vol.%]
C_{feed}	Brennstoff (Kohlenstoff) im Feed
C_{fix}	Fixer Kohlenstoff
C_{H_2}	Konzentration von H ₂ im Abgas [Vol.%]
C_{H_2real}	Korrigierte Konzentration von H ₂ im Abgas [Vol.%]
$C_{Gas,i}$	Konzentration eines Gases [Vol.%]
$C_{verb.}$	Brennstoff (Kohlenstoff) verbrannt
D	Leerrohrdurchmesser [m]
DDS	Drum Drying System
d_i	Korngröße [mm]
\bar{d}_p	Mittlerer Partikeldurchmesser [m]
DTA	Differenz-Thermo-Analyse
F_A	Auftriebskraft [N]
FID	Flammenionisationsdetektor
F_G	Gewichtskraft [N]
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
g	Erdbeschleunigung [m/s ²]
H	Schütthöhe [m]
H_{mf}	Schütthöhe am Lockerungspunkt [m]
Int. %	Intensität der Peaks [%]
L_{min}	Theoretischer Luftbedarf [Nm ³ /kg]
L_{tat}	Tatsächlicher Luftbedarf [Nm ³ /kg]
m	Gesamtmasse der Siebung [g]
MG	Molekulargewicht [kg/kmol]
$MM_{Gas,i}$	Molare Masse eines Gases i [g/mol]
$m_{Gas,i}$	Menge eines Gases i [g/s]

MV	Molvolumen [Nm^3/kmol]
MS	Massenspektrometer
m_s	Masse der Schüttung [kg]
m/z	Masse und Ladungsverhältnis
NDIR	Nichtdispersive Infrarot-Absorption
$O_{2\text{min}}$	Theoretischer Sauerstoffbedarf [Nm^3/kg]
ppm	parts per million [mg/kg]
Q_3 (d)	Verteilungssumme [-]
q_3 (d)	Verteilungsdichte [mm^{-1}]
Re_p	Partikel-Reynoldszahl [-]
$Re_{p,mf}$	Partikel-Reynoldszahl am Lockerungspunkt [-]
STA	Simultan-Thermo-Analyse
TG	Thermogravimetrie
TOC	Organisch gebundener Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
$t_{A,max}$	Maximale Ausbrennzeit [s]
$t_{A,min}$	Minimale Ausbrennzeit [s]
V_B	Betriebsvolumenstrom [l/min]
$V_{\text{Gas},i}$	Volumenstrom eines Gases i [l/s]
V_{mf}	Lockerungsvolumenstrom [l/min]
V_{min}	Theoretische Verbrennungsgasmenge [Nm^3/kg]
V_{min}^f	Theoretische Verbrennungsgasmenge (feucht) [Nm^3/kg]
V_{min}^{tr}	Theoretische Verbrennungsgasmenge (trocken) [Nm^3/kg]
V_{tat}	Tatsächliche Verbrennungsgasmenge [Nm^3/kg]
V_N	Normvolumenstrom [NI/min]
V_{WasteGas}	Waste-Gas-Flow [l/min] bzw. [l/s]
wf	wasserfrei
W_f	Leerrohrgeschwindigkeit [m/s]
W_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit [m/s]
$W_{mf,1}$	Lockerungsgeschwindigkeit bei Zustand 1 [m/s]
$W_{mf,2}$	Lockerungsgeschwindigkeit bei Zustand 2 [m/s]
$\%O_2$	Sauerstoffgehalt der Verbrennungsluft [Vol. %]
$\%O_2^{\text{Abgas}}$	Sauerstoffgehalt des Abgases [Vol. %]

ε_{mf}	Porosität am Lockerungspunkt [-]
Δm_i	Teilmasse [g]
Δp	Druckverlust [mbar]
Δp_B	Bettdruckverlust [mbar]
ΔT	Temperaturdifferenz [°C]
η_F	Dynamische Viskosität des Fluids [Pa*s]
η_1	Dynamische Viskosität des Fluids bei Zustand 1 [Pa*s]
η_2	Dynamische Viskosität des Fluids bei Zustand 2 [Pa*s]
λ	Luftzahl [-]
$\lambda_{tat.}$	Tatsächliche Luftzahl [-]
$\lambda_{eff.}$	Effektive Luftzahl [-]
ρ_P	Partikeldichte [kg/m ³]
ρ_F	Fluiddichte [kg/m ³]

6.3 Tabellen

Tabelle 3.1: Körngrößenverteilung des Klärschlammgranulates von Gössendorf	19
Tabelle 3.2: Versuchsmaterial	20
Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung des Versuchsmaterials [11]	21
Tabelle 3.4: Ergebnisse der Verbrennungsrechnung	24
Tabelle 4.1: Versuchsparameter der ersten Versuchsreihe	33
Tabelle 4.2: Detektion der m/z-Verhältnisse	35
Tabelle 4.3: Gewichtsverluste der Proben der ersten STA-Versuchsreihe	41
Tabelle 4.4: Versuchsparameter der zweiten Versuchsreihe	42
Tabelle 4.5: IR-Spektrum	44
Tabelle 4.6: Gewichtsverluste der Proben der zweiten Versuchsreihe	49
Tabelle 4.7: Mengen der Pyrolysegase aus 1 g von jeder Granulatfraktion	59
Tabelle 4.8: Menge des Verbrennungsgases aus 1 g von jeder Granulatfraktion	60
Tabelle 4.9: Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverlust (experimentelle Ermittlung)	66
Tabelle 4.10: Kenndaten des Fluidisierungsgases Luft bei Raumtemperatur (20°C) [20]	68
Tabelle 4.11: Kenndaten des Feststoffes und der Anlagengeometrie	68
Tabelle 4.12: Lockerungsgeschwindigkeit und Druckverlust (Berechnung)	69
Tabelle 4.13: Kenndaten des Fluidisierungsgases Luft bei Prozesstemperatur (900°C) [20]	71
Tabelle 4.14: Lockerungsgeschwindigkeit und Volumenstrom (Prozessbedingungen)	71
Tabelle 4.15: Luftzahlen und Mischungsverhältnis der Verbrennungsluft	79
Tabelle 4.16: Lambdalauswertung Wirbelschichtverbrennung KS mittel	83
Tabelle 4.17: Lambdalauswertung Wirbelschichtverbrennung mit KS fein, KS mittel und KS grob	87
Tabelle 5.1: Lambdawerte der Wirbelschichtverbrennung mit KS mittel	94
Tabelle 5.2: Auswertung Wirbelschichtverbrennung mit KS fein, KS mittel und KS grob	95
Tabelle 5.3: Ergebnis Wirbelschichtversuch: Grad des Ausbrandes der Klärschlamm- granulate	96

6.4 Abbildungen

Abbildung 2.1: Thermische Verfahren zur Klärschlammbehandlung [3]	3
Abbildung 2.2: Aufbau eines Wirbelschichtreaktors [3]	9
Abbildung 2.3: Druckverlustverlauf [3]	11
Abbildung 2.4: Verfahrensprinzip der stationären Wirbelschicht [3]	12
Abbildung 2.5: Verfahrensprinzip der rotierenden Wirbelschicht [3]	12
Abbildung 2.6: Verfahrensprinzip der schnellen (zirkulierenden) Wirbelschicht [3]	14
Abbildung 2.7: Grundprinzipien entwickelter Wirbelschichtfeuerungsverfahren	16
Abbildung 3.1: Zusammenhang Kläranlage und AEVG-Klärschlammaufbereitung [1]	17
Abbildung 3.2: Fließschema der DDS-Anlage [1]	18
Abbildung 3.3: Korngrößenverteilungssumme $Q_3(d)$	19
Abbildung 3.4: Granulat im Anlieferungszustand	20
Abbildung 3.5: Granulat nach der Brechung	20
Abbildung 3.6: KS fein	20
Abbildung 3.7: KS mittel	20
Abbildung 3.8: KS grob	20
Abbildung 4.1: Versuchsmatrix	25
Abbildung 4.2: Schema einer DTA-Apparatur [13]	27
Abbildung 4.3: Schema einer TG-Apparatur [13]	28
Abbildung 4.4: Schema eines Massenspektrometers mit Funktion der Baugruppen	28
Abbildung 4.5: Quadrupol Massenfilter [15]	29
Abbildung 4.6: Aufbau eines Interferometers [15]	30
Abbildung 4.7: STA 409 gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer	31
Abbildung 4.8: STA 409 + MS [13]	32
Abbildung 4.9: Messkopfanordnung [13]	32
Abbildung 4.10: Schema der Versuchsanlage für die erste Versuchsreihe	33
Abbildung 4.11: Pyrolyse TG und DTA Kurven für KS fein, KS mittel und KS grob	34
Abbildung 4.12: Massenspektrum Pyrolyse KS fein	36
Abbildung 4.13: Massenspektrum Pyrolyse KS mittel	36
Abbildung 4.14: Massenspektrum Pyrolyse KS grob	37

Abbildung 4.15: Verbrennung TG und DTA Kurven für KS fein, KS mittel und KS grob	38
Abbildung 4.16: Massenspektrum Verbrennung KS fein.....	39
Abbildung 4.17: Massenspektrum Verbrennung KS mittel.....	39
Abbildung 4.18: Massenspektrum Verbrennung KS grob	40
Abbildung 4.19: KS fein, Koks.....	40
Abbildung 4.20: KS mittel, Koks	40
Abbildung 4.21: KS grob, Koks	40
Abbildung 4.22: KS fein, Asche.....	41
Abbildung 4.23: KS mittel, Asche	41
Abbildung 4.24: KS grob, Asche	41
Abbildung 4.25: Schema der Versuchsanlage für die zweite Versuchsreihe	42
Abbildung 4.26: Pyrolyse TG Kurven für KS fein, KS mittel und KS grob	43
Abbildung 4.27: FTIR Spektrum Pyrolyse KS fein.....	44
Abbildung 4.28: FTIR Spektrum Pyrolyse KS mittel.....	45
Abbildung 4.29: FTIR Spektrum Pyrolyse KS grob	45
Abbildung 4.30: Verbrennung TG Kurve für KS fein, KS mittel und KS grob	46
Abbildung 4.31: FTIR Spektrum Verbrennung KS fein.....	47
Abbildung 4.32: FTIR Spektrum Verbrennung KS mittel.....	48
Abbildung 4.33: FTIR Spektrum Verbrennung KS grob	48
Abbildung 4.34: Drehrohrofen	50
Abbildung 4.35: Ofenschema (Stand 2001) [16]	52
Abbildung 4.36: Temperaturverlauf bei 2 g KS mittel.....	54
Abbildung 4.37: Pyrolysegase aus 2 g KS mittel.....	55
Abbildung 4.38: Pyrolysegasmenge aus 2 g KS mittel.....	57
Abbildung 4.39: Temperaturverlauf und Verbrennungsgase aus 1,5 g jeder Fraktion.....	58
Abbildung 4.40: Verbrennungsgasmenge aus jeweils 1,5 g jeder Fraktion	59
Abbildung 4.41: Grafische Darstellung der aus 1 g Granulat entstandenen Pyrolysegas- mengen	60
Abbildung 4.42: Grafische Darstellung der aus 1 g Granulat entstandenen Verbrennungs- gasmenge	61
Abbildung 4.43: Versuchsausrüstung und Gasverteilungsboden	62

Abbildung 4.44: Einschraubteile des Gasverteilungsbodens	63
Abbildung 4.45: Schema der Versuchsanlage zur Wirbelpunktbestimmung.....	64
Abbildung 4.46: Druckverlustverlauf in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit für KS fein	65
Abbildung 4.47: KS fein $w_f = 0$ m/s	65
Abbildung 4.48: KS fein $w_f = 0,09$ m/s	65
Abbildung 4.49: KS fein $w_f = 0,19$ m/s	65
Abbildung 4.50: Lockerungspunkt für alle drei Granulatfraktionen.....	67
Abbildung 4.51: Zusammenstellungszeichnung des Wirbelschichtreaktors [22].....	73
Abbildung 4.52: Wirbelschichtreaktor mit geöffnetem Schalenofen	74
Abbildung 4.53: Innenrohr mit Gasverteilungsboden	75
Abbildung 4.54: Schema der Wirbelschicht Versuchsanlage.....	76
Abbildung 4.55: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{tat.} = 1,5$	80
Abbildung 4.56: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{tat.} = 1,3$	81
Abbildung 4.57: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{tat.} = 1,2$	81
Abbildung 4.58: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{tat.} = 1,0$	82
Abbildung 4.59: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{tat.} = 0,9$	82
Abbildung 4.60: Asche KS mittel, $\lambda_{tat.} = 0,9$, Aschegehalt von 98,95 %	84
Abbildung 4.61: Asche KS mittel, $\lambda_{tat.} = 1,0$, Aschegehalt von 99,59 %	84
Abbildung 4.62: Asche KS mittel, $\lambda_{tat.} = 1,2$, Aschegehalt von 99,74 %	84
Abbildung 4.63: Asche KS mittel, $\lambda_{tat.} = 1,3$, Aschegehalt von 99,78 %	84
Abbildung 4.64: Vergleich der theoretischen und gemessenen Abgaszusammensetzung für KS mittel.....	85
Abbildung 4.65: Aufgezeichnete Messdaten für KS grob bei $\lambda_{tat.} = 0,94$	86
Abbildung 4.66: Aufgezeichnete Messdaten für KS mittel bei $\lambda_{tat.} = 0,97$	86
Abbildung 4.67: Aufgezeichnete Messdaten für KS fein bei $\lambda_{tat.} = 1,03$	87
Abbildung 5.1: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Pyrolyse im Bechertiegel	89
Abbildung 5.2: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Verbrennung im Bechertiegel	89
Abbildung 5.3: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Pyrolyse im Flachtiegel	90

Abbildung 5.4: Ergebnisse der STA: Vergleich der drei Granulatfraktionen bei der Verbrennung im Flachtiegel.....	91
Abbildung 5.5: Ergebnis des Drehrohr-Versuches: Pyrolysegasmengen aus 1 g Probe	92
Abbildung 5.6: Ergebnis des Drehrohr-Versuches: Verbrennungsgasmenge aus 1 g Probe	93
Abbildung 5.7: Vergleich der theoretischen und gemessenen Abgaszusammensetzung bei den Wirbelschichtversuchen mit KS mittel.....	95
Abbildung 5.8: Ergebnis der Drehrohr-Versuche: Entstandene CO ₂ -Menge aus jeweils 1,5 g jeder Granulatfraktion.....	97