

Fachhochschule Gießen-Friedberg
Fachbereich Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
Labor für Entsorgungstechnik

**Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK)
von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung
von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab**

Abschlussbericht

Band 1 (Hauptteil)

**Entwicklungsprojekt gefördert unter dem Az. 18153 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück**

von

Prof. Dr. Ernst A. Stadlbauer

Projektbeginn: 01.03.2003

Projektlaufzeit: 20 Monate

Gießen, den 20.07.2005

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	18153	Referat	31	Fördersumme	259.979,00 €
Antragstitel	Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab				
Stichworte	Niedertemperaturkonvertierung; Klärschlamm Entsorgung; Tiermehl; Fleischnochenmehl; Tierfett; Regenerative Energie				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
20 Monate	01.03.2003	31.10.2004	2		
Zwischenbericht	nach 9 Monaten				
Bewilligungsempfänger	Fachhochschule Gießen-Friedberg Labor für Entsorgungstechnik Wiesenstr. 14 35390 Gießen			Tel	0641/309-2322
				Fax	0641/309-2377
				Projektleitung	Prof. Dr. Stadlbauer
				Bearbeiter	Dipl.-Ing. Bojanowski
Kooperationspartner	- Werkstoff und Funktion Grimmel Wassertechnik GmbH, 61239 Ober-Mörlen - Rünagel Elektrotechnik GmbH, 96161 Viereth-Trunstadt				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Grobziel des Projektes ist es, modellhaft im Labor- und Pilotmaßstab den Beitrag der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) zur nachhaltigen Entsorgung mikrobieller und tierischer Biomassen unter Gewinnung von Wertstoffen und Energie aufzuzeigen.

Feinziele sind: Ermittlung von Prozessparametern im Labor zur Auslegung einer NTK-Pilotanlage; analytische Charakterisierung von Substraten und NTK-Produkten unter Berücksichtigung von Vermarktungsaspekten; Konzeption, Bau inkl. Mess- und Regeltechnik einer NTK-Pilotanlage mit interner Rückvermischung; kontinuierlicher Betrieb im Verbund mit einer Kläranlage; Anpassung der Verfahrenstechnik bei auftretenden Betriebsproblemen und bei spezifischen Substraten; Untersuchung des Stofftransfers von Schwermetallen und persistenten organischen Stoffen wie z.B. Polychlordibenzo-dioxine und -furane, Arznei- und Desinfektionsmittel, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Polychlorierte Biphenyle zur Prozesssicherheit und Qualitätssicherung von NTK-Produkten im Rahmen der Vermarktung; Rückbelastung und Emissionen der Kläranlage durch den Betrieb der NTK. Ökologische und wirtschaftliche Bewertung der NTK mittels Ökoeffizienzanalyse im Vergleich zur Klärschlamm-Mitverbrennung im Steinkohleheizkraftwerk.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

- a) Umsetzung verschiedener organischer Reststoffe im Labormaßstab
- b) Besichtigung alternativer, thermischer Reststoffverwertung mit fachlichem Austausch
- c) Auslegung, Bau und Betrieb des Pilotreaktors auf der Basis von Laborergebnissen
- d) Integration moderner Mess-, Regel- und Steuertechnik in das Reaktorkonzept
- e) Analytische Begleitung der Laborsysteme und des Betriebs der Pilotanlage
- f) Modifikation der Anlagentechnik im Lichte der Betriebserfahrung und den spezifischen Anforderungen der Klärschlamm Entsorgung und Tierkörperbeseitigung
- g) Aufzeigen von Verwertungsmöglichkeiten für die entstehenden Produkte
- h) Heterogen katalytische Umsetzung von Tierfett in flüssige Kohlenwasserstoffe bei 400-550°C
- i) Projektkommunikation mit Medien, Fachverbänden und auf Seminaren, Ausstellungen, vor Ort sowie in wissenschaftlich-fachtechnischen Publikationen
- j) Labortechnische Bearbeitung von Proben potentieller Kunden und Beratung
- k) Durchführung einer Ökoeffizienzanalyse

Ergebnisse und Diskussion

Während des Projektverlaufs (1. März 2003 – 31. Oktober 2004) wurden anaerobe und aerobe Klärschlämme als mikrobielle Biomassen sowie Tiermehl, Fleischknochenmehl und Tierfett als tierische Biomassen der Tierkörperbeseitigung der NTK im Labor- und Pilotmaßstab unterzogen. Die Ausbeute an Öl ist bei anaerob stabilisierten Klärschlämmen mit 6-8% geringer als bei aeroben, unstabilisierten Klärschlämmen (15 - 30%). Für die Ölausbeute sind Gehalte an Fetten und Proteinen in den umzusetzenden Biomassen prägend. Magnetresonanzspektroskopie (NMR) und Infrarotspektroskopie charakterisieren die bei 400°C unter Sauerstoffausschluss gewonnenen NTK-Rohöle als aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Aromatenanteil von maximal 5%. Unumgesetzte Fettsäuren liegen substratabhängig im Bereich von 2-5%. Hingegen ergeben kohlenhydratreiche Substrate, z.B. mikrobiell-kontaminierter Ökoweizen im Wesentlichen Reaktionswasser und Kohlenstoff. ¹³C-Festkörper-NMR weist den Kohlenstoff zu ca. 80% als Graphit (sp²-Hybridisierung) aus. Zur reaktorinternen Rückführung der in den festen, kohlehaltigen Rückständen der NTK enthaltenen anorganischen Katalysatoren (in-situ Katalyse) wurde auf der Basis von Laborumsetzungen ein thermokatalytischer Schlaufenreaktor entwickelt, zum Patent angemeldet und im Verbund mit der Kläranlage in Füssen mit Klärschlamm, Tiermehl und Fleischknochenmehl betrieben. Bei kontinuierlichem Betrieb des rückvermischenden Systems kommt es zu einem partiellen Austrag von Feinstaub über den entweichenden Gasstrom im Bereich von 1-2%. Dieser schlägt sich als Feststoff-Öl-Wassersystem in allen kühleren Bereichen (<320°C) nieder. Zur Problembehebung wurde der gasseitige Reaktorauslass möglichst ecken- und kantenfrei ausgeführt und die ursprüngliche Flächenkondensation durch Sprühkondensation ersetzt. Die Stofftrennung erfolgte in einer Drei-Phasen-Zentrifuge. Datenaufzeichnungen der Ablaufwert ließen keine signifikante Rückbelastung der Kläranlage erkennen. Bei Klärschlamm reichern sich Schwermetalle in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit bei 400°C überwiegend im festen, kohlehaltigen Rückstand an. Bei Fleischknochenmehl stellt dieser mit ca. 27% Phosphat (P₂O₅) eine Quelle für biogene Düngemittel dar. Die NTK führt zu einer Dehalogenierung der im Substrat vorhandenen Polychlordibenzodioxine und -furane. Die Abbaugrade liegen über 70%; jedoch können entstehende niederchlorierte Kongenere zu einer Erhöhung der Toxizitätsäquivalente führen. Die Ökoeffizienzanalyse erbrachte folgendes Ergebnis: Klärschlamm-Mitverbrennung > NTK-Anlage mit Abgasheizung > NTK-Anlage mit elektrischen Heizwendeln.

Die Umwandlung von Tierfett in aliphatische Kohlenwasserstoffe (Heizwert > 40 MJ/kg) kann bei 400°C durch dealuminierte Zeolithe katalysiert werden, während bei 550°C überwiegend Alkylaromaten entstehen. Diesbezüglich wurde ein Patentantrag zur Gewinnung flüssiger Treibstoffe aus Tierfett gestellt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Auf mehreren lokalen Messen und auf derACHEMA im Mai 2003 wurde das Projekt vorgestellt und diskutiert. Weitere Vorträge: VDI-Wissensforum „Klärschlamm, Tiermehl, Gülle, Biogene Abfälle“ in Dortmund, 10/03, Deutsch-Brasilianisches Umweltforum an der Universität Tübingen im Juli 2004, Anaerobic Digestion, Montreal, 1.9.2004, Deutsch-Brasilianisches Fachgespräch Biodiesel am 1.12.2004 bei der FAL in Braunschweig, Internationaler Kongress Environmental Science and Technology, New Orleans, 24.1.2005, IFAT 2005, München und Klärschlamm 2005 Quo vadis, Frankfurt, 22.06.05. Print-Publikationen erschienen in Korrespondenz Abwasser, WLB, GIT Entsorgungsmanagement und Symposiumsbänden internationaler Kongressbeiträge. Mit mehr als vierzig Zeitungsberichten, zehn Radio- und Fernsehbeiträgen präsentierte sich das Projekt in den öffentlichen Medien. Zugang zu Projektinformationen gibt es auch unter verschiedenen Internetadressen. Mitte Juni 2004 fand zudem eine öffentliche Informationsveranstaltung zur NTK in Füssen statt, gefolgt von zwei Scoping-Terminen mit Fachbehörden im Juli 2004 und Juni 2005. Beim VW-Förderpreis wurde der 4. Platz (aus 150) erzielt.

Fazit

Klärschlamm, Tiermehl und Tierfette sind geeignete NTK-Substrate. Besonders vorteilhaft ist die Integration der NTK beim Fehlen eines Faulturms zur dezentralen Entsorgung von aerobem Klärschlamm sowie für Tier- und Fleischknochenmehl unter Energiegewinnung. Grund: Höhere Ölausbeute (15-30%) durch die Gehalte an Fetten und Proteinen. Der feste Rückstand bei der NTK von Fleischknochenmehl ist eine bedeutsame biogene P-Ressource. Bei der Umwandlung von Tierfett in biogene Treibstoffe ist der Einsatz externer Katalysatoren (dealuminierte Zeolithe) erforderlich, da zelluläre in-situ Katalysatoren fehlen. Die Ökoeffizienzanalyse ergibt, dass die NTK konkurrenzfähig zur Klärschlamm-Mitverbrennung ist. Eine NTK-Anlagenvariante mit einer Abgasheizung bei Verwertung bzw. kostenloser Entsorgung des festen kohlenstoffhaltigen Rückstands ist kostengünstiger als die Klärschlamm-Mitverbrennung in einem Steinkohleheizkraftwerk. Die NTK erscheint energetisch günstiger als die Klärschlamm-Monoverbrennung. Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht in der Aufbereitung von Rohöl zu Dieselqualität und der Optimierung der Feinstaubabscheidung mit nachgeschalteter Kondensation.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1-1
1.1	Umsetzungen in statischen Laborreaktoren	1-1
1.2	Umsetzungen im kontinuierlichen Pilotreaktor	1-1
1.3	Produktverwertung	1-2
1.4	CO ₂ -Einsparpotential und Ökoeffizienzanalyse.....	1-3
1.5	Technische Umsetzung & Markteinführung	1-3
2	Zielsetzung und Anlass des Vorhabens	2-4
3	Darstellung der Arbeitsschritte und Methoden	3-5
3.1	Zeitlicher Vorhabensverlauf.....	3-5
3.2	Maßnahmen der Zielerreichung	3-5
3.3	Materialien und Methoden.....	3-8
3.3.1	Thermokatalytische Laborumsetzungen	3-8
3.3.2	Schwermetallanalyse mittels Königswasseraufschluss.....	3-8
3.3.3	Analytik persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel	3-8
3.3.4	Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane	3-8
3.3.5	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	3-9
4	Ergebnisse und Diskussion	4-10
4.1	Charakterisierung der Substrate	4-10
4.2	Thermogravimetrische Analysen.....	4-12
4.3	NTK im Labormaßstab	4-13
4.3.1	NTK-Massenausbeuten der umgesetzten Substrate	4-13
4.3.2	Energieausbeute bei Klärschlamm und Tiermehl.....	4-15
4.3.3	Charakterisierung der NTK-Produkte	4-16
4.3.4	Pilotreaktor-Konzept: Festbett-Schlaufenreaktor	4-22
4.4	Tierfett als NTK-Substrat.....	4-23
4.4.1	Fettumwandlung mit Festkörpersäuren	4-23
4.4.2	Teilfazit	4-30
4.5	Bau und Inbetriebnahme der Pilotanlage	4-31
4.6	Betrieb der Pilotanlage	4-31
4.6.1	NTK-Anlagenbestandteile und Aggregate	4-31
4.6.2	Peripherie	4-32
4.6.3	Betriebsvorbereitungen	4-32
4.7	Umsetzungen in der Pilotanlage	4-33
4.7.1	Weitergehende Verfahrensmodifikationen	4-35
4.7.2	Charakterisierung der Produkte	4-36

4.7.3	Energieverbräuche und -kosten	4-49
4.7.4	Betriebsmittelverbräuche und -kosten	4-50
4.8	Beispielhafte Datenaufzeichnung	4-51
4.9	Resümee und zukünftige Anlagenkonzeption	4-51
4.10	Schicksal von Schwermetallen, persistenten Chemikalien und Phosphor in mikrobieller und tierischer Biomasse im Zuge der NTK.....	4-52
4.10.1	Schwermetalle im Zuge der NTK	4-52
4.10.2	Verbleib persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel in Klärschlamm nach NTK	4-57
4.10.3	Abbauverhalten von PCDD/F	4-59
4.10.4	Schicksal von PAK und PCB.....	4-64
5	Ökoeffizienzanalyse	5-66
5.1	Ökoeffizienzanalyse als Bewertungsinstrument.....	5-66
5.2	Ökoeffizienz-Portfolio	5-67
5.3	Gesamtkostenrechnung	5-68
5.4	Ökobilanzielle Betrachtung.....	5-68
5.5	Szenarien	5-69
5.6	Diskussion	5-69
6	Ausblick	6-70
7	Anhang	7-2
7.1	Abbildungsverzeichnis.....	7-2
7.2	Tabellenverzeichnis.....	7-4
7.3	Thermogramme von Substraten.....	7-6
7.4	Prionenausschluss: Proteinbestimmung in NTK-Kohle aus Tiermehl	7-7
7.4.1	Protein-BCA-Assay	7-7
7.4.2	Proteinbestimmung mittels SDS-Page	7-7
7.4.3	Fällung mit Ammoniumsulfat.....	7-8
7.4.4	Teilfazit.....	7-8
7.5	Infrarot-Spektren von NTK-Ölen.....	7-9
7.6	Analyse des Klärschlammes Füssen (Kom2an).....	7-11
7.7	Daten NTK-Produkte	7-13
7.8	Analyse der nichtkondensierbaren Gase (NKG)	7-17
7.9	Analysen der Abluft nach der Verbrennung des nicht kondensierbaren Gases.....	7-18
7.10	Datenaufzeichnungen Pilotanlage.....	7-20
7.11	Anlagenkonzepte.....	7-23
7.12	Schwermetallanalysen	7-25
7.13	Analysen von PCDD/F und PAK einer FKM-Konvertierung im Labormaßstab	7-28
7.14	Analysen von PCDD/F, PAK und PCB einer KS-Konvertierung im Labormaßstab.....	7-32

7.15	Analysen von PCDD/F, PAK und PCB einer KS-Konvertierung im Pilotmaßstab.....	7-37
8	Literatur	8-47
8.1	Öffentlichkeitsarbeit.....	8-47
8.1.1	Zeitungsbeiträge.....	8-47
8.1.2	Radiobeiträge	8-49
8.1.3	Fernsehbeiträge (siehe beiliegende CD).....	8-49
8.1.4	Messen/Vorträge	8-49
8.1.5	Internetpräsenz	8-50
8.2	Projektbezogene wissenschaftliche Publikationen.....	8-50
8.3	Referenzen.....	8-52

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
ae	aerob
an	anaerob
Asche	Aschegehalt in %
ATR	Attenuated Total Reflectance
AZV	Abwasserzweckverband
BAC	Benzalkoniumchlorid
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung
BImSchG	Bundesimmissionsschutzgesetz
BS	Belebtschlamm
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
BSE	Bovine Spongiforme Encephalopathie
C	Kohlenstoffgehalt in %
CID	collision induced dissociation
CIP	Ciprofloxacin
CPMAS	Cross Polarization/Magic Angle Scan
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DDC	Direct Digital Controller
DEPT	Distortionless Enhancement of Polarisation Transfer
DSC	Differentiell Scanning Calorimetry
DTG	Differentielle Thermo-Gravimetrie
EA	Elementaranalyse
EW	Einwohnerwerte
FKM	Fleischknochenmehl
FS	Faulschlamm
H	Wasserstoffgehalt in %
H ₂ O	Wassergehalt in %
H _o	Brennwert
HPDEC	High Power Decoupling
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
H _u	Heizwert
ICP	Induktiv gekoppeltes Hochfrequenzplasma
Ind	Industrieklärschlamm
Q _{Iod}	Jodzahl in mg/g
IR	Infrarotspektroskopie
KA	Kläranlage
Kat	Katalysator
Kom	Kommunaler Klärschlamm
KS	Klärschlamm
LAS	Anionische Tenside
MB	Methylenblauzahl in mg/g
MeOx	Metalloxid-Katalysator
MeX	nichtflüchtige Metallsalze
MS	Massenspektrometrie
N	Stickstoffgehalt in %
n.b.	nicht bestimmt
NH ₄ -N	Stickstoff in Ammonium
NMR	Kernresonanz
n.n.	nicht nachweisbar
NTK	Niedertemperaturkonvertierung
v	kinematische Viskosität in mm ² /s

O	Sauerstoffgehalt in %
OPC	OLE for process control
oTR	organischer Trockenrückstand in %
P	Phosphorgehalt in %
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD	Polychlorierte Dibenz-p-Dioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenz-Furane
PLS	Prozessleitsystem
ppm	Parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMK	Rückmischkohle
RW	Reaktionswasser
S	Schwefelgehalt in %
SDS-PAGE	Sodium-Dodecyl-Sulfate-Polyacrylamid-Gel-Elektrophorese
SV	Space Velocity
TA Luft	Technische Anleitung Luft (Verwaltungsvorschrift)
TBA	Tierkörperbeseitigungsanlage
TG	Thermogravimetrie
TKV	Tierkörperverwertung
TM	Tiermehl
t	Tonnen
TR	Trockenrückstand in %
UASB	Upflow Anaerob Sludge Blanket Reactor
ÜSS	Überschussschlamm
wf	wasserfrei
WHSV	Weight Hourly Space Velocity

An der Erstellung dieses Abschlussberichtes haben mitgewirkt:

Dipl.-Ing. Sebastian Bojanowski, Dipl.-Wirt.-Ing. Astrid Fiedler, B.Eng. Sajjad Hossain, Prof. Dr. Ernst A. Stadlbauer (Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen)

Dipl.-Ing. Andreas Frank, Geschäftsführer Walter Grimmel, Dipl.-Ing. Ralf Lausmann (Fa. Werkstoff + Funktion Grimmel Wassertechnik GmbH, Ober-Mörlen)

Geschäftsführer Edgar Rünagel, Dipl.-Ing. Sven Steinmeier (Rünagel Elektrotechnik GmbH, Viereth-Trunstadt)

Bürgermeister u. Verbandsvorsitzender Christian Gangl, Betriebsmeister Franz Petz (Abwasserzweckverband (AZV) Füssen)

Danksagung

Ein besonderer Dank ist Herrn Dr. Maximilian Hempel von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die gute fachliche Beratung auszusprechen.

Die nachfolgenden Personen trugen maßgeblich zum erfolgreichen Projektverlauf bei. Ihnen allen ist für ihr Engagement und ihre Kreativität zu danken.

Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen:

CTA Jutta Hoogveldt, Ina Hofmann, Claudia Steller, Gabriele Brunner, Lisa Beermann, Dipl.-Ing. Julia Rossmann, Dr. Dipl.-Chem. Alexander Dworschak, Industriemeister Matthias Böhm, Dipl.-Ing. Gerhild Donnevert, Dipl.-Ing. Ulrich Weber, Dipl.-Ing. Ruth Knab, Dipl.-Ing. Thomas Becker, Dipl.-Ing. Thomas Luthardt-Behle, Dipl.-Ing. Karl-Otto Landau, Dipl.-Ing. Reinhold Altensen, Dipl.-Ing. Horst Heck, Dipl.-Ing. Michael Kröning, Dipl.-Ing. Heinz Kraus, Regina Lenz, Erich Schneider, Prof. Dr.-Ing. Manfred Nietert, Dipl.-Ing. Elke Landrock-Bill

Fa. W+F Grimmel Wassertechnik GmbH, Ober-Mörlen:

Dipl.-Ing. Georg Schmidt, Techniker Stefan Albus, Meister Stefan Helwig, Meister Robert Schaller, Meister Erich Nautscher, Schlosser Matthias Weißelberg, Schlosser Udo Nautscher

Fa. Rünagel Elektrotechnik GmbH, Viereth-Trunstadt:

Jochen Rebhahn, Eugen Klemmer, Oliver Brath, Rolf Teller, Lothar Oehl

AZV Füssen, Mitarbeiter der Kläranlage, Füssen:

Johanna Mayr, Gabriele Roggenbruck, Franz Petz, Stefan Vollmer, Christian Stets und Familie, Rudi Fichtl, Hubert Merkl, Fred Pfeiffer, Peter Schweiger

Justus-Liebig-Universität Gießen:

Prof. Dr. Hermann Seufert, Prof. Dr. Stefan Gäth, Meister Hans-Jürgen Wolf, Meister Markus Klein, Dr. Rolf-Alexander Düring, Dipl.-Ing. agr. Sebastian Krahe, Jana Eggenstein, Prof. Dr. Hans P. Reisenauer, Dr. Erwin Röcker, Roland Meurer, Dipl. Landschaftsökologin W. Reiher, Fr. Todt, Dr. Hans-Peter Schwarz, K. Ried, U. Bauer

Philipps-Universität Marburg, FB Chemie:

Dipl.-Chem. Jürgen Müller, Prof. Dr. Andreas Seubert, Dipl.-Chem. Thomas Eickenhorst, Dr. Josef Knecht, Prof. Ensinger

Weitere Institutionen:

Prof. Dr. Klaus Albert (Uni Tübingen), Dr. Gerd Schilling (Uni Heidelberg), Dr. Florian Wechs (Köpf Ingenieur GmbH, Planegg), Sabine Schäfer, Dr. Bernhard Benzler (Fa. Mettler-Toledo, Gießen), Dr. Ekkehard Füglein, Stefan Schindler (beide Fa. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb), Dr. Harald Lutz (CHT, Tübingen), Dr. Stefan Skrypski-Mäntele (Prozess- und Umweltberatung, Schenkzell), Priv.-Doz. Dr. Klaus Kümmerer, Dr. Reiner Trittlar, Heike Sütterlin (alle Universitätsklinikum Freiburg), Geschäftsführer Friedbert Schäfer (TBA Schäfer GmbH), Dr. Schmidt (Fa. Saria Bio-Industries), Dipl. Geol. Thomas Schwieger (Fa. UEG, Wetzlar), Marcia de Souza Pereira (Niteroi), Hr. Oparske (Mayr Umweltanalytik), Erich Gehwolf (Fa. Hiller); Dr. R. Klose, Dr. Jäger (beide ABC Dr. Klose GmbH)

1 Zusammenfassung

Die Durchführung des Projektes „Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab“ erfolgte auf zwei sich durchdringenden Ebenen.

1.1 Umsetzungen in statischen Laborreaktoren

Im Ergebnis thermogravimetrischer Analysen werden im Labormaßstab in Batchreaktoren organische Reststoffe ($m(\text{Biomasse}) = 300 - 1000 \text{ g}$) aus Klärwerken (Belebtschlamm, Faulschlamm) und Tierkörperbeseitigungsanlagen (Tiermehle, Fleischknochenmehle, Tierfett) unter NTK-Bedingungen (Luftausschluss, 400°C , 2 Stunden) umgesetzt. Als Priodukte entstehen Kohlenwasserstoffe, ein fester, kohlehaltiger Rückstand, Reaktionswasser und nichtkondensierbare Gase. Die Ausbeute aliphatischer Kohlenwasserstoffe steigt mit dem Gehalt an Fetten und Proteinen bzw. der organischen Trockenmasse des Substrates und erreicht bei Tiermehl knapp 30%. Zum Vergleich: Faulschlamm 8%, Belebtschlamm 15 - 30%. In Abhängigkeit vom Gehalt an nicht umgesetzten Fettsäuren (2 - 5%) liegen die Heizwerte der entstandenen Rohöle bei Klärschlamm im Bereich von 36 MJ/kg und im Falle von Tiermehl bei 32 MJ/kg . Zunehmende Rückvermischung mit vorhandenen Feststoffen aus vorangegangenen Konvertierungen führt zu einer fortschreitenden Viskositätsminderung der Rohöle. Die kinematische Viskosität ν (gemessen bei 40°C) beträgt bei Öl aus Klärschlamm ohne Rückvermischung $\nu = 13,4 \text{ mm}^2/\text{s}$. Bei 85% Rückvermischung werden $\nu = 4,2 \text{ mm}^2/\text{s}$ gemessen.

Bei der Umsetzung von weitgehend zellfreiem Tierfett fehlen die in-situ Katalysatoren. Daher gelingt die Umwandlung von Tierfett in Kohlenwasserstoffe nur in heterogen katalytischer Reaktion. Als feste Katalysatoren (Feststoffsäuren) wurden dealuminierte Y-Zeolithe und Zeolithe vom Typ ZSM-5 eingesetzt. Im Temperaturbereich von $380 - 400^\circ\text{C}$ entstehen überwiegend aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Heizwert um 40 MJ/kg . Mit steigender Reaktionstemperatur ist die Umsetzung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen (Alkylbenzole) begünstigt. Hauptprodukt bei 550°C ist 1,3,5-Trimethylbenzol. Dies sind Modellreaktionen für ein nachgeschaltetes upgrading von NTK-Öl.

1.2 Umsetzungen im kontinuierlichen Pilotreaktor

Auf Basis der Laborbefunde wurde ein Festbett-Schlaufenreaktor mit steuerbarer interner Rückvermischung der im Konvertierungsprozess entstehenden Feststoffe entwickelt und als Pilotreaktor mit einem Durchsatz von 50 kg/h gebaut. Er wurde mit solargetrocknetem Klärschlamm (Trockenmasse 80 - 90%) auf der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen betrieben. Die Wärmebilanz zeigt einen Energieüberschuss von 7 GJ/Tonne bei Verwendung von solargetrocknetem Klärschlamm mit 10% Feuchte. Die Qualität des entstandenen Rohöls übertrifft in Bezug auf Viskosität ($5,9 - 11,4 \text{ mm}^2/\text{s}$, abhängig von der Anlagenkonfiguration) und Heizwert (um 38 MJ/kg) jene des statischen Laborbetriebes ohne Rückvermischung. Die Öl-Ausbeute liegt im Falle von Klärschlamm zwischen 6% und 7,5%. Durch die auflockernde Wirkung der reaktorinternen Scharen kommt es im Zuge der Entgasung zu einem anteiligen Austrag an staubförmigen, kohlehaltigen Partikeln. Diese bilden zusammen mit Öl und Reaktionswasser ein Drei-Phasen-Gemisch, welches bei Ablagerung die Anlagenfunktionalität beeinträchtigt. Zur Problembehebung wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

- Zur Vermeidung von Ablagerungen im Gasauslasssystem des Reaktors wird dieses beheizt und als strömungstechnisch vorteilhafter Halbbogen ausgeführt.
- Zur Vermeidung von Ablagerungen in der Kondensationsgruppe wurde der Röhrenkühler durch einen Sprühkondensator ersetzt.
- Zur Trennung des vorliegenden Drei-Phasen-Gemisches wurde eine Zentrifuge eingesetzt.

1.3 Produktverwertung

Verwertungsmöglichkeiten des Rohöles sind betriebsintern auf der Kläranlage im Sinne dezentraler, energetischer Insellösungen unter (partieller) Substitution von Heizöl gegeben. Die Kläranlage Füssen verbraucht derzeit ca. 20.000 - 30.000 L Heizöl pro Jahr. Dieser relativ günstige Zustand wird durch die solare Klärschlamm-trocknung erzielt. Nur die wenigsten Kläranlagen verfügen derzeit über eine solare Klärschlamm-trocknung. Der Energie- und Ölbedarf bei nichtsolarer Klärschlamm-trocknung z.B. Band-trockner liegt sehr viel höher. Das vor Ort erzeugte NTK-Rohöl aus Klärschlamm ergibt einen energetischen Nutzen für den Kläranlagenbetreiber in Form von Wärme oder Wärme und Strom aus einem BHKW. Im Rahmen der Charakterisierung der Ölqualität wurden Profile polychlorierter Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F) bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen verfolgt. Durch Dechlorierung im Zuge der NTK erfolgt ein PCDD/F – Abbau von über 70%. Trotzdem kann es zu einer Erhöhung der Toxizität kommen, wenn sich gebildete niederchlorierte Kongenere mit hohen Toxizitätsfaktoren bei gegebener Reaktorverweilzeit oder Flüchtigkeit dem weitergehenden Abbau entziehen. Die ermittelten Werte für alle Produkte des NTK-Prozesses mit Füssener Klärschlamm liegen weit unter den Grenzwerten der Chemikalien-Verbotsverordnung. Hier sind im Genehmigungsverfahren keine Schwierigkeiten zu erwarten [3]. Dies betrifft auch das Öl als Senke für PCDD/F. Parallel dazu wurde die PAK-Belastung der Öle aus Klärschlamm und Fleischknochenmehl untersucht.

Der feste, kohlehaltige Rückstand hat einen Heizwert von 10 - 12 MJ/kg und ist von gleichbleibender Konsistenz (Feuchte < 1%). Er enthält nichtflüchtige Stoffe, z.B. in Form von Metalloxiden, Metallchloriden, Metallcarbonaten bzw. Metallphosphaten. Untersuchungen mittels ICP-MS zeigen, dass im festen Rückstand nichtflüchtige Schwermetalle angereichert sind. Aufgrund seines Energiegehaltes kann der feste Rückstand zur Trocknung des Klärschlammes herangezogen werden. Die Verwertung in Ziegeleien oder der Zementindustrie stellt aufgrund der Einbindung der Schwermetalle in die Silikatmatrix eine ökologisch und ökonomisch günstige Form dar. Analog dem Einsatz von Klärschlamm in der Zementindustrie kann jedoch ein hoher Phosphorgehalt in der NTK-Kohle für diese Verwertungsschiene limitierend sein.

Der feste Rückstand bei der NTK von Fleischknochenmehl enthält ca. 27% Phosphor, berechnet als P_2O_5 . Dieser ist mit 2%iger Zitronensäure nahezu quantitativ eluierbar, was Pflanzenverfügbarkeit nahe legt. Die reale Pflanzenverfügbarkeit ist Gegenstand weitergehender Untersuchungen. Die Schwermetallproblematik kommt bei Tiermehlprodukten in der Regel nicht zum Tragen. Der Verbleib persistenter Chemikalien (Desinfektionsmittel, Arzneimittel) im Zuge der NTK wurde modellhaft am Beispiel von Ciprofloxacin, Benzalkoniumchlorid und Mitoxantron untersucht. Der Abbau ist quasi vollständig.

Nicht kondensierbare Gase werden bei der Pilotanlage abgefackelt und stehen bei einer technischen Anlage zur thermischen Nutzung an. Das Reaktionswasser enthält vornehmlich Ammoniumsalze kurzkettiger organischer Säuren und wird dem Zulauf der Kläranlage zugeführt. Die damit verbundene Rückbelastung der Kläranlage liegt im Bereich von 1% der zugeführten Schmutzfracht.

1.4 CO₂-Einsparpotential und Ökoeffizienzanalyse

Da sich die organischen Reststoffe aus Tierkörperbeseitigungsanlagen und Klärwerken über diverse Fressketten auf Produkte der Photosynthese zurückverfolgen lassen, ist der energetischen Nutzung von Produkten der NTK formal ein CO₂-Einsparpotential zuzuordnen. Unter Berücksichtigung der Massenausbeuten und Energiegehalte ergeben sich folgende spezifische CO₂-Einsparpotentiale für die NTK bezogen auf die Verbrennung fossiler Kohle:



- NTK-Prozess: 0,8 Tonnen Kohlendioxid pro Tonne Klärschlamm mit 10% Feuchte
- Fester kohlenstoffhaltiger Rückstand der NTK: 1,1 Tonnen Kohlendioxid pro Tonne Feststoff
- Öl der NTK: 4 Tonnen Kohlendioxid pro Tonne Konvertierungsöl und 3,2 Tonnen unter Berücksichtigung der Wasserstoffkomponente

Die kombinierte ökonomische und ökologische Gesamtbewertung der NTK erfolgte in einer Ökoeffizienzanalyse. Im Vergleich stand die Mitverbrennung des vorentwässerten Klärschlammes in einem Steinkohleheizkraftwerk. Diesbezüglich wurden auf Seiten der NTK die Alternativen elektrische Reaktorbeheizung und Beheizung mit Abgas in unterschiedlichen Szenarien der Produktnutzung untersucht.

Im Falle der Möglichkeit einer internen Verwertung von festem, kohlehaltigem Rückstand und des Rohöles (z.B. zur Klärschlamm-trocknung) sowie Nutzung des Abgases zur Reaktorbeheizung ist die NTK ökonomischer als die externe Klärschlammverbrennung. Die elektrische Beheizung des NTK-Reaktors stellt die ökonomisch und ökologisch ungünstigere Form der Entsorgung von Klärschlamm im Vergleich zur Mitverbrennung im Steinkohleheizkraftwerk dar. Darüber hinaus erscheint die energetische Situation der NTK im Vergleich zur Klärschlamm-Monoverbrennung günstiger [1].

1.5 Technische Umsetzung & Markteinführung

In Vorbereitung von Genehmigungsverfahren für eine technische Demonstrationsanlage wurden im Rahmen der Pilotphase beim Abwasserzweckverband Füssen mit den zuständigen Behörden (Bayerisches Landesamt für Umwelt und Bayerisches Landesamt für Wirtschaft, München sowie Landratsamt Ostallgäu, Marktoberdorf) zwei Informationsgespräche geführt. Die Projektbearbeiter haben diesbezüglich eine Synopse als Arbeitsgrundlage erstellt [2]. Die Ergebnisse dieser Scoping-Termine wurden in einem offiziellen Protokoll des den AZV Füssen betreuenden Ingenieurbüros zusammengefasst [3]. Ein weiteres Genehmigungsverfahren wurde für eine geplante Anlage eines privaten Schlammverwerters im Mai 2005 beim Bayerischen Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz initiiert. Parallel dazu wurde das NTK-Konzept im Rahmen einer umfangreichen Öffentlichkeitsarbeit in den Medien, durch Fachpublikationen (Korrespondenz Abwasser, wlb), Teilnahme an Fachmessen (Achema 2003, Frankfurt, IFAT 2005, München) und internationalen Kongressen sowie Informationsveranstaltungen an der Pilotanlage diskutiert. Dies stellt eine indirekte Förderung der Markteinführung dar.

2 Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Mit Datum des Zuwendungsbescheides vom 15.10.2002 hat das Kuratorium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt den Antrag: „*Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab*“ positiv bewertet. Erklärungen zur Übernahme des Eigenanteils wurden vom Präsidenten der Fachhochschule Gießen-Friedberg und den beteiligten, industriellen Projektpartnern, den Firmen W+F Grimmel Wassertechnik GmbH, Ober-Mörlen und Rünagel Elektrotechnik, Viereth-Trunstadt zeitgerecht abgegeben. Nach internen Arbeitsgesprächen im Dezember 2002 und Januar 2003 wurde der DBU-Koordination vom Projektleiter als Projektbeginn der 1. März 2003 genannt. Einer kostenneutralen Verlängerung der Projektlaufzeit um zwei Monate wurde von der DBU mit Schreiben vom 31.10.2004 zugestimmt.

Grobziel des Projektes war es, modellhaft einen Beitrag zur nachhaltigen Entsorgung von Reststoffen der Abwasserreinigung (Belebtschlamm, anaerob stabilisierter Klärschlamm) und der Tierkörperbeseitigung (Tiermehl, Fleischknochenmehl, Tierfett) unter Gewinnung von Wertstoffen und Energie zu leisten.

Feinziele waren die experimentelle Ermittlung von Auslegungsparametern im Labormaßstab, Konzeption und Bau einer Pilotanlage, Betrieb der Pilotanlage mit Charakterisierung der Produkte und Rückbelastung der Kläranlage, Aufzeigen von Vermarktungswegen für NTK-Produkte sowie Ökoeffizienz Betrachtung der Verfahrenskette im Vergleich zur Klärschlammverbrennung.

Klärschlamm Entsorgung und Tiermehlverwertung sind im Umbruch. Bei diesem Strukturwandel ist vor dem Hintergrund der nachhaltigen Entsorgungssicherheit ein gesundes Spannungsverhältnis zwischen Bewahren und Verändern zu finden.

3 Darstellung der Arbeitsschritte und Methoden

3.1 Zeitlicher Vorhabensverlauf

Der aktualisierte, zeitliche Verlauf des Vorhabens bezüglich der Umsetzungen in der Labor- und Pilotanlage ist in Tab. 1 dargestellt. Abweichungen (rote Eintragungen) zum Arbeits- und Zeitplan laut Antrag (Tab. 2) ergeben sich durch die Reihenfolge der eingesetzten Substrate in der Pilotanlage sowie durch eine verlängerte Versuchsphase, Erstellen der Ökoeffizienzanalyse und die intensive Öffentlichkeitsarbeit.

3.2 Maßnahmen der Zielerreichung

Zwischen den Projektbeteiligten besteht folgende Arbeitsteilung:

Das Labor für Entsorgungstechnik (LET) der Fachhochschule Gießen-Friedberg führt die labor-technischen Experimente und Analysen sowie eine Ökoeffizienzanalyse durch. Es ist in die Konzeption der Verfahrenstechnik eingebunden und ist federführend in der Berichterstattung sowie der Öffentlichkeitsarbeit. Das LET unterstützt die Markteinführung durch wissenschaftliche Aktivitäten.

Die Fa. Werkstoff + Funktion Grimmel Wassertechnik, Ober-Mörlen ist für Verfahrenstechnik, Bau- und Betrieb der Pilotanlage und Koordination zur Kläranlage Füssen und der Tierkörperbeseitigungsanlage (TBA) Schäfer, Hopfgarten zuständig. Weitere Aufgaben betreffen Marketing und Presale-Aktivitäten des Verfahrens.

Aufgaben der Fa. Rünagel Elektrotechnik, Viereth-Trunstadt bestehen in der Konzeption, Ausführung und Optimierung der Elektrotechnik (im Benehmen mit der Verfahrenstechnik) sowie zugeordneter Mess-, Regel- und Steuerungseinheiten.

Elemente der Zielerreichung, die nachfolgend im Detail erläutert sind, betreffen:

- a) Umsetzung verschiedener organischer Reststoffe im Labormaßstab
- b) Besichtigung von Kompetenzanlagen der thermischen Reststoffverwertung mit fachlichem Austausch
- c) Auslegung, Bau und Betrieb des Reaktors auf der Basis obiger Erkenntnisse
- d) Integration moderner Mess-, Regel- und Steuertechnik
- e) Analytische Begleitung des Betriebs der Pilotanlage
- f) Modifikation der Anlagentechnik im Lichte der Betriebserfahrung und den spezifischen Anforderungen der Klärschlamm Entsorgung und Tierkörperbeseitigung
- g) Aufzeigen von Verwertungsmöglichkeiten für die entstehenden Produkte
- h) Projektkommunikation mit Fachverbänden, auf Seminaren, Ausstellungen sowie in wissenschaftlich-fachtechnischen Publikationen
- i) Labortechnische Bearbeitung von Proben potentieller Kunden

Tab. 1: Arbeits- und Zeitplan (aktualisiert)

Vorhabensphasen	1	6 Monate	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	3/03	4 – 9/03	10/03	11/03	12/03	1/04	2/04	3/04	4/04	5/04	6/04	7/04	8/04	9/04	10/04
Besuch von Anlagen und Kompetenzzentren zur thermischen Verwertung, Beschaffung Geräte und Materialien	X														
NTK-Umsetzungen verschiedener Substrate im Labormaßstab, Rückstandsanalytik	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
Design, Planung, Konstruktion und Bau der Anlage	X	X													
Überwachung, Inbetriebnahme, Testläufe (MSR), Analysenvorbereitung und Entwicklung (Anhang)	X	X	X												
Anfahren, Betrieb der Anlage, Betriebsverhalten, Rückstandanalytik			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
Mengen-, Energie- und Wärmebilanz, Rückmischverhältnisse, Untersuchung zur Optimierung der Raumgeschwindigkeit, Physikalisch-chemische Analytik der Ausgangsstoffe & Produkte	1	6 Monate	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Kommunale Klärschlämme		X	X	X	X	X	X						X		
Anlagenanpassungen, Optimierungen				X	X		X		X		X	X			
Fleischknochen- und Tiermehl		X						X	X	X	X	X		X	
Auswertung / Schlussfolgerungen / Anpassungen				X	X		X		X		X	X	X	X	X
Umweltbilanz/Ökoeffizienzanalyse												X	X	X	X
Zwischenbericht / Abschlussbericht / Publikation		X		X	X				X			X	X	X	X

¹TKV: Tierkörperverwertung

Tab. 2: Arbeits- und Zeitplan (antragsgemäß)

Vorhabensphasen	1	6 Mon.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	3/03	4 – 9/03	10/03	11/03	12/03	1/04	2/04	3/04	4/04	5/04	6/04	7/04	8/04
Besuch von Anlagen und Kompetenzzentren, Beschaffung Geräte und Materialien	X												
Design, Planung, Konstruktion und Bau der Anlage		X											
Überwachung, Inbetriebnahme, Testläufe (MSR), Analysenvorbereitung und Entwicklung (Anhang)	X	X	X										
Anfahren, Betrieb der Anlage, Betriebsverhalten				X	X								
Mengen-, Energie- und Wärmebilanz, Rückmischverhältnisse, Untersuchung zur Optimierung d. Raumgeschwindigkeit, Physikalisch-chemische Analytik d. Ausgangsstoffe & Produkte	1	6 Mon.	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Fleischknochen- und Tiermehl (mit und ohne Zuschläge)						X	X						
Klärschlämme: a) aus TKV ¹ , b) kommunaler Klärschlamm								X	X				
Verbesserungen, Anlagenanpassungen							X		X		X	X	
Fleischknochen- und Tiermehl + Klärschlämme										X	X		
Auswertung / Schlussfolgerungen / Anpassungen											X	X	
Umweltbilanz												X	
Abschlussbericht / Publikation												X	X

¹TKV: Tierkörperverwertung

3.3 Materialien und Methoden

Die vollständige Aufführung aller Materialien und Methoden würde den Rahmen dieses Berichts sprengen. Daher sind im Benehmen mit der DBU-Projektkoordination an dieser Stelle nur einige aufgeführt, die für das Verständnis von zentraler Wichtigkeit sind. Für weitere Materialien und Methoden sei auf den Zwischenbericht [21] des Projekts sowie die Publikationen verwiesen.

3.3.1 Thermokatalytische Laborumsetzungen

Für thermokatalytische Laborumsetzungen wurde ein elektrisch beheizbarer Rohrofen (10 kW) verwendet. Darin liegt ein Rohr aus Borsilikatglas (Länge 1400 mm; Durchmesser 70 mm). Der Ofen wird auf 400°C aufgeheizt und für 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die Hauptphase der thermokatalytischen Umsetzung ist - abhängig von der Substrateinwaage (300 – 1000 g) - etwa 90 Minuten nach Erreichen der Maximaltemperatur beendet [21]

3.3.2 Schwermetallanalyse mittels Königswasseraufschluss

Der Aufschluss der Proben erfolgte nach DIN-Norm 38 414, S7 [4] für Schlämme und Sedimente mit Königswasser. Der Schwermetallgehalt der gefilterten Lösungen wurde mit einem ICP MS-Messgerät bestimmt.

3.3.3 Analytik persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel

Exemplarisch wurden derzeit im Arznei- und Desinfektionsmittelbereich verwendete Stoffe mit persistenten Eigenschaften analytisch bei der Niedertemperaturkonvertierung von Klärschlamm verfolgt:

- Benzalkoniumchlorid als wichtigste quaternäre Ammoniumverbindung (QAV) aus der Stoffklasse der Desinfektionsmittel, die sowohl im Krankenhausbereich als auch in Industrie und Gewerbe eingesetzt wird,
- Ciprofloxacin als ein wichtiges und stark adsorbierendes Antibiotikum,
- Mitoxantron als adsorbierendes Zytostatikum.

Diese Stoffe werden nach Extraktion aus der Probenmatrix bestimmt. Dazu war es notwendig, analytische Verfahren zur Bestimmung dieser Stoffe in Klärschlamm, NTK- Kohle, NTK- Öl und Reaktionswasser zu entwickeln und diese auf die Realproben anzuwenden.

Eine detaillierte Beschreibung der methodischen und analytischen Vorgehensweise findet sich in [5] und [6].

3.3.4 Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) gehören zur Verbindungsklasse aromatischer Äther. Strukturell sind chloresubstituierte Phenylringe mit zwei oder einem Sauerstoffatom verbunden. Es sind 75 Kongenere der Stoffklasse der PCDD bekannt, wobei jeweils an den Stellen 1,2,3,4 und 6,7,8,9 Chloresubstitutionen möglich sind [7, 8].

In die Umwelt gelangen Dioxine u.a. durch Verbrennungsprozesse, bei der Produktion und Verwendung chlororganischer Verbindungen, sowie thermischen Prozessen der Metallgewinnung und -verarbeitung. Sie entstehen u.a. in niedrigen Temperaturbereichen, sehr wahrscheinlich durch de-novo Synthese. Als sogenannte Prädioxine - oder auch Precursor, Verbindungen aus denen Dioxine entstehen - gelten u.a. chlorierte Benzole, Phenole, Biphenyle oder chlorierte Biphenylether.

Die PCDD/F-Analysen wurden extern gemäß DIN EN 1948, 1–3 [9] durchgeführt, unter Berücksichtigung der VDI-Richtlinie 2066, Blatt 1 und 2 [10, 11].

3.3.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Gruppe von 280 - 300 aromatischen Kohlenwasserstoffen, die aus mindestens zwei Benzolringen bestehen. Sechzehn besonders umweltrelevante Einzelsubstanzen wurden von der Umweltbehörde der USA (Environmental Protection Agency/EPA) in einer Liste (Summe PAK nach EPA [12]) zusammengefasst und in eine ihrer Testmethoden aufgenommen. In dieser Liste sind auch die sechs von der WHO (World Health Organisation) vorgeschlagenen Einzelsubstanzen enthalten.

PAK entstehen als Nebenprodukte bei unvollständiger Verbrennung organischer Materialien und anderen pyrolytischen Vorgängen. Sie sind natürlicher Bestandteil von Kohle, Erdöl und seinen Verarbeitungsprodukten. Dem entsprechend sind PAK auch Bestandteil der daraus hergestellten Kraftstoffe. Die Deutsche Shell AG gibt beispielsweise den Anteil an PAK in Dieselmotorkraftstoffen mit den folgenden Werten an: Diaromaten max. 8%, Polyaromaten <2,5% [13]. In der Summe kann man von einer Maximalkonzentration von 10,5% PAK in Dieselmotorkraftstoff ausgehen. In der bei der PAK-Analytik üblichen Konzentrationsangabe in mg/kg bedeutet dies eine Massenkonzentration von 105.000 mg/kg.

Auch in Teeren werden hohe Konzentrationen an PAK gefunden. Die International Agency for Research on Cancer (IARC) fand 1985 eine Konzentration von 28,2% bezogen auf 22 verschiedene PAK in Hochtemperaturteer [14].

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Substrate

In Tab. 3 sind die Analysenwerte für umgesetzte Klärschlämme dargestellt.

Tab. 3: Charakteristika kommunaler (Kom) und industrieller Klärschlämme (Ind) mit Unterscheidung der Stabilisierungsart: ae = aerob, an = anaerob. Die Angaben der Elementaranalyse und der Heizwerte beziehen sich auf den Trockenrückstand (TR) der Substrate (wf = wasserfrei).

Substrat	Analysenparameter							
	TR [%]	Asche [%]	Schüttdichte [kg/m ³]	H _{u,wf} [MJ/kg]	C _{wf} [%]	H _{wf} [%]	N _{wf} [%]	S _{wf} [%]
Kom1ae	94,8	13,0	600	19,6	46,5	6,3	6,0	1,2
Kom2an	79,6	40,7	730	11,1	28,9	2,7	4,2	1,3
Kom3ae	95,0	35,1	580	13,9	33,2	3,9	5,3	0,6
Kom4an	94,9	61,8	684	7,3	19,4	2,7	3,2	0,9
Kom5ae	65,7	47,4	669	7,5	28,0	2,7	4,0	2,5
Kom6ae	97,0	40,8	619	12,5	30,8	5,1	5,0	0,7
Kom7an	41,0	70,9	695	14,7	45,4	2,3	4,5	1,3
Ind1ae	93,3	73,8	619	0,4	6,0	5,6	0,6	0,2
Ind2ae	94,5	53,7	554	7,7	22,5	3,3	3,7	0,7
Ind2UASB	94,6	22,8	573	19,0	40,3	5,6	9,0	4,3
Ind3ae	89,8	21,4	547	16,4	42,3	4,8	8,6	1,8

Die kommunalen Schlämme stammen aus der aeroben Belebung (**Kom1ae**, **Kom3ae**, **Kom5ae** und **Kom6ae**) sowie aus der anaeroben Stabilisierung (**Kom2an**, **Kom4an** und **Kom7an**).

Bei den industriellen Schlämmen handelt es sich um

- abgelagerten organischen Schlamm, der mit Blei und anderen Schwermetallen kontaminiert ist (**Ind1ae**),
- Schlamm aus der aeroben Nachreinigung von Brauereiabwasser (**Ind2ae**) und pelettierte Biomasse eines zugeordneten UASB-Reaktors zur anaeroben Vorreinigung von Brauereiabwasser (**Ind2UASB**),
- Schlamm aus der betriebsinternen aeroben Prozesswasserklärung einer Tierkörperbeseitigungsanlage (TBA) (**Ind3ae**).

Eine Auswahl untersuchter Produkte aus Tierkörperverwertungsanlagen zeigt Tab. 4.

Tab. 4: Charakteristika der mit dem NTK-Verfahren umgesetzten tierischen Biomassen

Substrat	Analysenparameter												
	TR [%]	Asche [%]	Fett [%]	Protein [%]	Ca [%]	P [%]	NaCl [%]	Schüttdichte [kg/m ³]	H _{u,wf} [MJ/kg]	C _{wf} [%]	H _{wf} [%]	N _{wf} [%]	S _{wf} [%]
TM1	94	19	13	56	4	3	n.b.	n.b.	n.b.	31,4	5,4	6,4	0,4
TM2	94,3	19,0	14,4	52,3	7,0	3,6	0,7	580	18,5	45,0	5,9	8,8	0,5
FKM	96,6	38,0	8,9	49,6	14	7,0	0,9	810	13,9	31,6	4,4	7,8	0,3
Tierfett1	99,4	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	37,0	76,2	12,2	n.n.	n.n.
Tierfett2	99,4	n.n.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	30,9	75,7	12,0	n.n.	n.n.

Aus dem Bereich der tierischen Biomassen wurde Tiermehl aus Nordrhein-Westfalen (**TM1**) sowie Tiermehl (**TM2**) bzw. Tierfett einer hessischen TBA und Fleischknochenmehl (**FKM**) eines Gelatineherstellers verwendet. Außerdem kamen zwei verschiedene Chargen Tierfett einer hessischen TBA zum Einsatz.

Im Zuge der parallelen Öffentlichkeitsarbeit während der Durchführung des DBU-Projektes kamen vielfältige Anfragen, ob und inwieweit die NTK in die Aufarbeitung organischer Reststoffe integriert werden kann:

- a) Ölhaltiger Schiefer aus Edmonton, Kanada (Ölschiefer),
- b) Öl der Mamona-Pflanze aus Brasilien (Mamona-Öl),
- c) Bleicherde, die mit Resten aus der Sojaölaufreinigung behaftet ist (Bleicherde),
- d) eine mit pestiziden belastete Weizenprobe (Weizen),
- e) eine Raps-Probe (Raps),
- f) Rapspresskuchen aus der Pressung von Rapsöl (Rapskuchen).

Tab. 5 enthält Analysenparameter dieser Substrate.

Tab. 5: Charakteristika sonstiger im NTK-Verfahren eingesetzter Substrate

Substrat	Analysenparameter							
	TR	Asche	Schüttdichte	H _{u,wf}	C _{wf}	H _{wf}	N _{wf}	S _{wf}
	[%]	[%]	[kg/m ³]	[MJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]
Ölschiefer	99,4	86,3	1140	3,5	12,1	1,1	<0,14	0,75
Mamona-Öl	n.b.	0,0	n.b.	34,3	73,6	15,5	0,45	n.n.
Bleicherde	96,6	65,8	793	10,8	24,8	4,3	<0,14	<0,33
Weizen	92,6	1,8	795	15,2	43,7	8,7	1,9	<0,33
Raps	94,3	4,5	613	25,3	61,9	12,8	3,5	<0,33
Rapskuchen	93,3	6,5	954	19,8	50,9	9,1	5,1	0,55

Die über das DBU-Projekt initiierten Kontakte zu brasilianischen Partnern werden über ein internationales Anschlussprojekt – koordiniert von der DLR – zur Aufarbeitung organischer Rückstände aus dem brasilianischen Biodiesel-Projekt mit Mamona fortgeführt [15, 16].

4.2 Thermogravimetrische Analysen

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der Substrate erfolgte unter Bedingungen, welche sozusagen einer Niedertemperaturkonvertierung im Mikromaßstab entsprechen. Die Sauerstofffreiheit wird durch Eingasen von Stickstoff in die Analyseapparatur bis zum Erreichen der Maximaltemperatur von 600°C bei einer konstanten Temperaturerhöhung von 10K/min erreicht.

Die im Zwischenbericht [21] enthaltenen Thermogramme von anaerob behandeltem Klärschlamm (Kom2an) und Tiermehl (TM2) werden in Abb. 1 beispielhaft ergänzt durch thermogravimetrische Analyse eines thermisch getrockneten Belebtschlamm (Kom6ae).

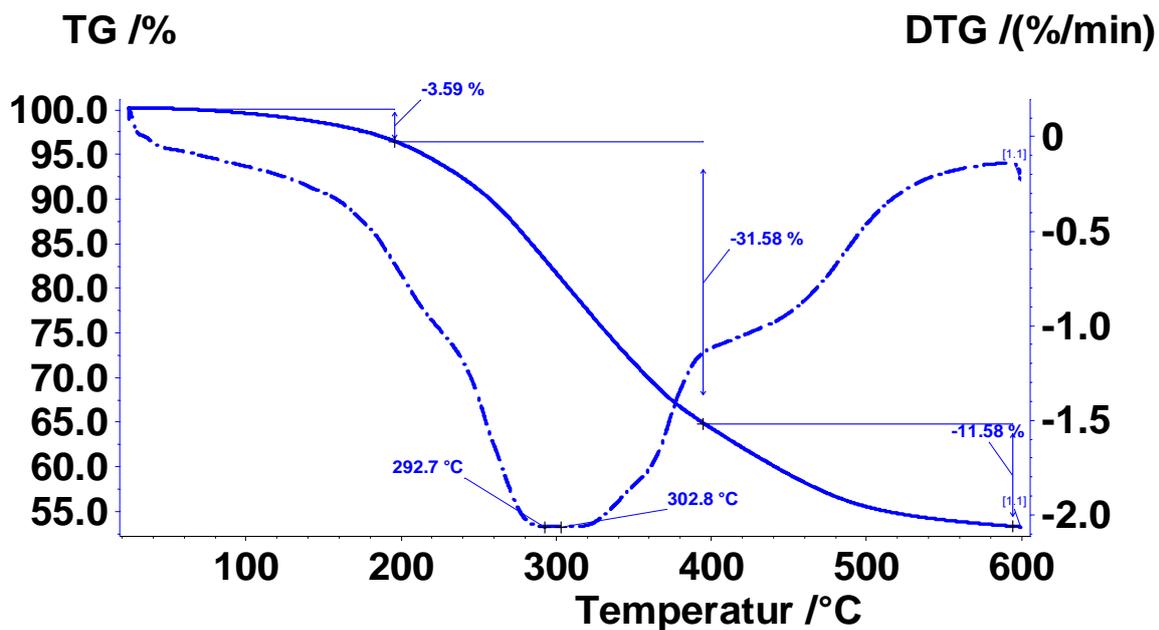


Abb. 1: Thermogramm des thermisch getrockneten Klärschlammes Kom6ae

Im Thermogramm des Klärschlammes Kom6ae spiegelt sich der hohe Trocknungsgrad dieses thermisch getrockneten Substrats von TR = 97% deutlich wider. Bis zu einer Temperatur von 160°C ist kaum eine Gewichtsabnahme zu erkennen. Die beiden Hauptumsetzungsvorgänge haben ihre Maximalwerte bei 292,7°C und 302,6°C. Diese verstärkte Gewichtsabnahme in den beiden genannten Bereichen ist auf Öl- und Reaktionswasserbildungsvorgänge zurückzuführen.

Anhang 7.3 enthält ergänzend Thermogramme von industriellem Klärschlamm (Ind2ae) sowie von Rapspresskuchen.

4.3 NTK im Labormaßstab

Konzeption, Bau und Betrieb der Pilotanlage gründen sich anteilig auf Untersuchungen im Labormaßstab im Labor für Entsorgungstechnik der Fachhochschule Gießen-Friedberg, Bereich Gießen, die ursprünglich in Zusammenarbeit mit dem am 31.01.2002 verstorbenen Prof. E. Bayer, Universität Tübingen [17, 18, 19, 20], dem geistigen Vater der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) begonnen worden waren.

Im Zuge der Planung, der Konstruktion und des Betriebs der projektgemäßen Pilotanlage war eine zielgerichtete, labortechnische Umsetzung von Substraten unterschiedlicher Herkunft notwendig, um Aussagen über die Umsetzungseigenschaften der Substrate treffen zu können. Im Folgenden sind diese Daten dargestellt.

4.3.1 NTK-Massenausbeuten der umgesetzten Substrate

Bei der thermokatalytischen Umsetzung von organischen Substraten mit der in 3.3.1 beschriebenen Laboranordnung entstehen als Produkte flüssige Kohlenwasserstoffe (Öl), eine wässrige Phase (Reaktionswasser, inkl. der Restfeuchte des Ausgangssubstrats), eine gasförmige Phase (Gas) und Salze. Im Reaktionsrohr zurück bleibt der feste, kohlenstoffhaltige Rückstand. Die in der Laboranlage erhaltenen Massenausbeuten sind, bezogen auf das trockene Ausgangssubstrat (TR = 100%), in Abb. 2 - Abb. 4 dargestellt.

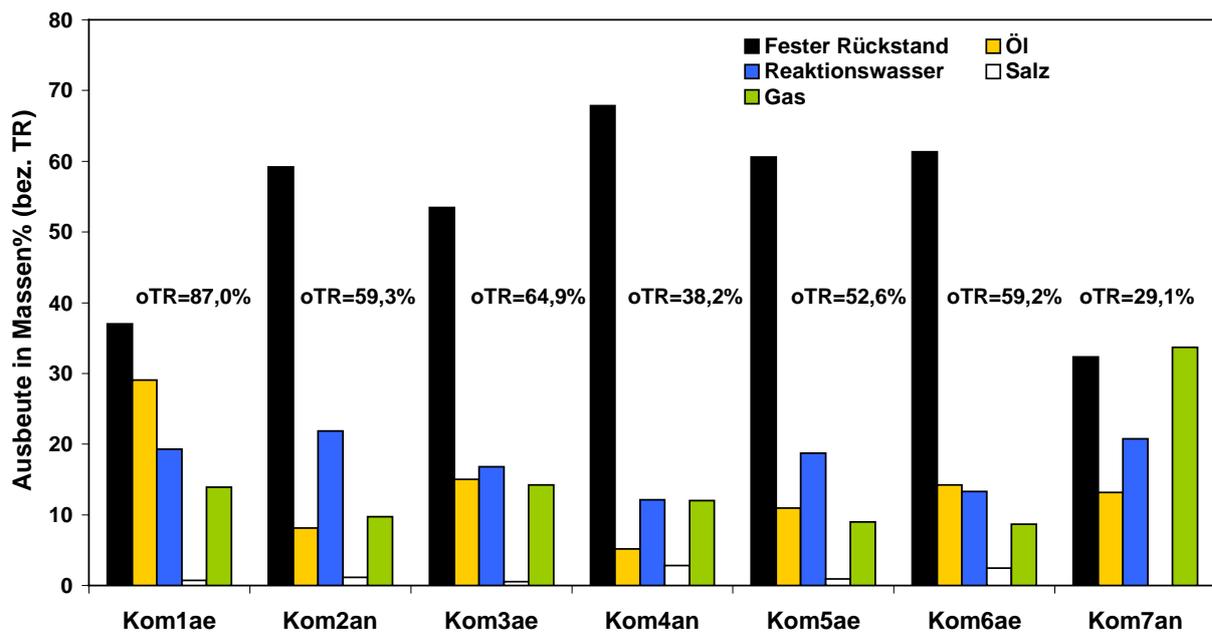


Abb. 2: Massenausbeuten für die umgesetzten kommunalen Klärschlämme mit der Angabe des organischen Trockenrückstands des Substrats (oTR)

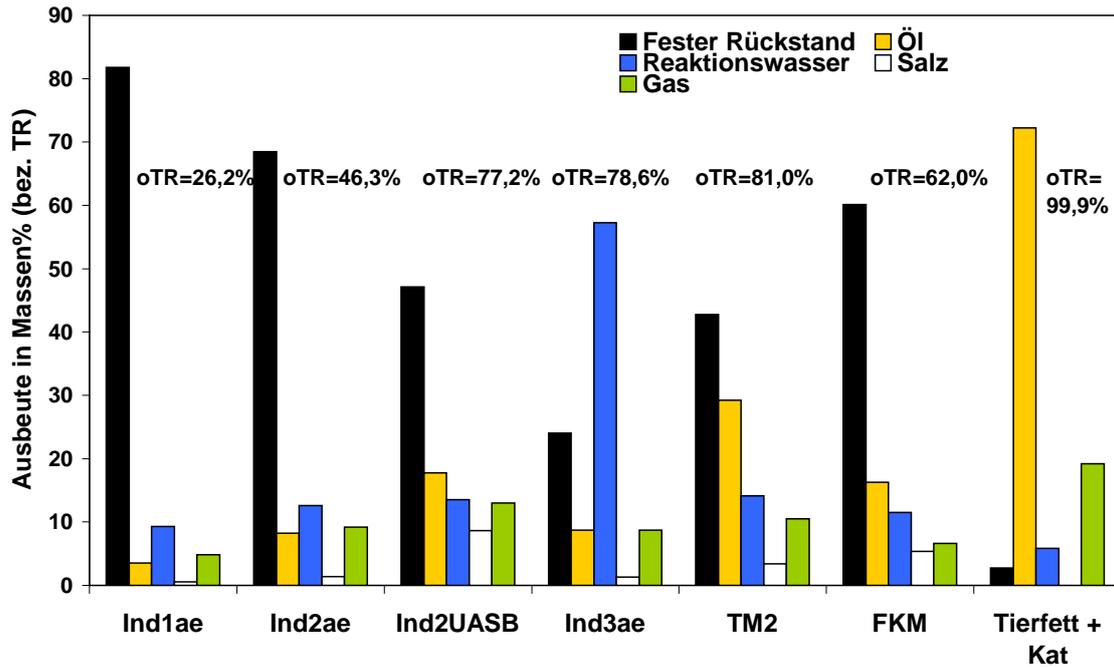


Abb. 3: Massenausbeuten von umgesetzten industriellen Klärschlämmen und von Produkten aus der Tierkörperbeseitigung

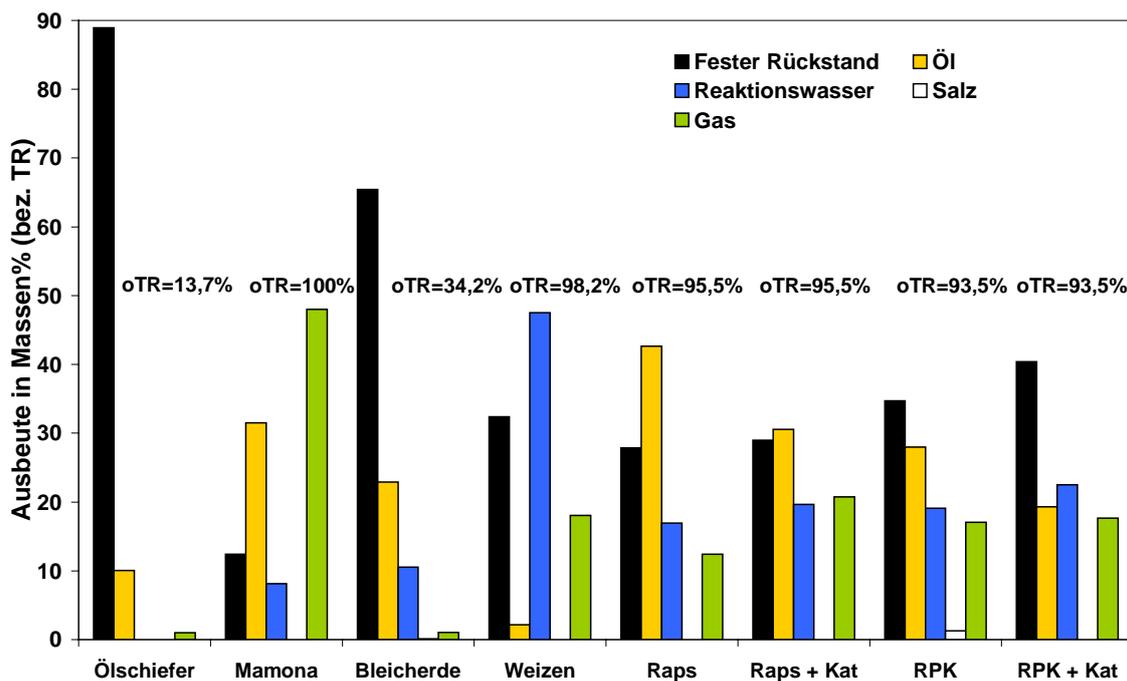


Abb. 4: NTK-Massenausbeuten sonstiger Substrate

Aus den Profilen ist erkennbar, dass die Ölausbeute in erster Näherung mit dem Summenparameter oTR parallel geht, soweit sich die organische Trockensubstanz auf Fette bzw. Proteine gründet. Die Ausbeute des festen, kohlenstoffhaltigen Rückstandes steht zum einen in Relation zu dem Gehalt an Kohlenhydraten. Diese spalten unter NTK-Bedingungen in elementarem Kohlenstoff und Wasser auf. Zum anderen wird die Ausbeute der Feststoffe durch zelluläre Haupt- und Spurenelemente (einschließlich der mineralischen Gerüststoffe) sowie durch anorganische Begleitstoffe des Abwassers (Schwemmstoffe) geprägt. Der Salzgehalt (NH₄HCO₃, NH₄Cl) resultiert bei tierischen Produkten im Wesentlichen aus Proteinen (NH₃), Fettsäuren (CO₂) und Elektrolyten (Cl⁻) sowie Reaktionswasser: NH₃ + CO₂ + H₂O → NH₄HCO₃.

4.3.2 Energieausbeute bei Klärschlamm und Tiermehl

Die Energiebilanz in Abb. 5 zeigt exemplarisch, dass bei einem spezifischen Heizwert des Faulschlammes (Kom2an) von $H_{u,wf} = 11,1$ MJ/kg in dem festen, kohlenstoffhaltigen Rückstand etwa 49,6% und im Öl ca. 26,5% der Energie fixiert werden.

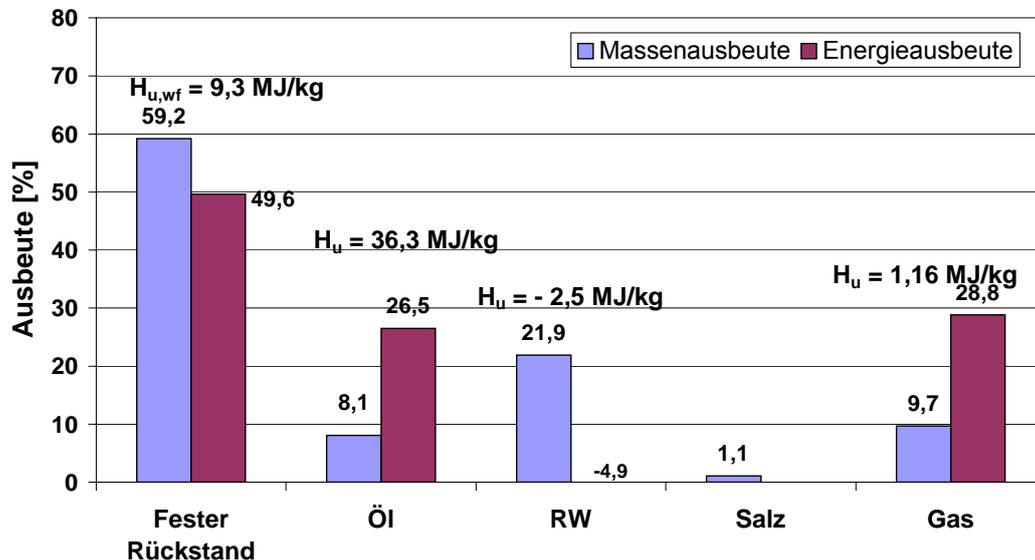


Abb. 5: Massen- und Energieausbeute von solargetrocknetem Klärschlamm (Kom2an), H_u = Heizwert, wf = wasserfrei

Die entsprechenden Werte bei Belebtschlamm (Kom1ae) mit $H_{u,wf} = 19,6$ MJ/kg sind 37,5% Energiewiederfindung im festen Rückstand (Tab. 6) und 42,6% im Öl (Tab. 9). Hingegen hat Tiermehl TM2 einen Heizwert von $H_{u,wf} = 18,5$ MJ/kg, der im Zuge der NTK zu 52% auf Öl und zu etwa 33% auf die Konvertierungskohle übergeht (Abb. 6).

Energieausbeute und -verteilung bilden die Basis für Erlöse und beeinflussen damit die Wirtschaftlichkeit der NTK. Darauf wird im Zusammenhang mit Produktcharakterisierung, -verwertung (Kapitel 4.7.2) sowie Ökoeffizienz (Kapitel 5) im Detail eingegangen.

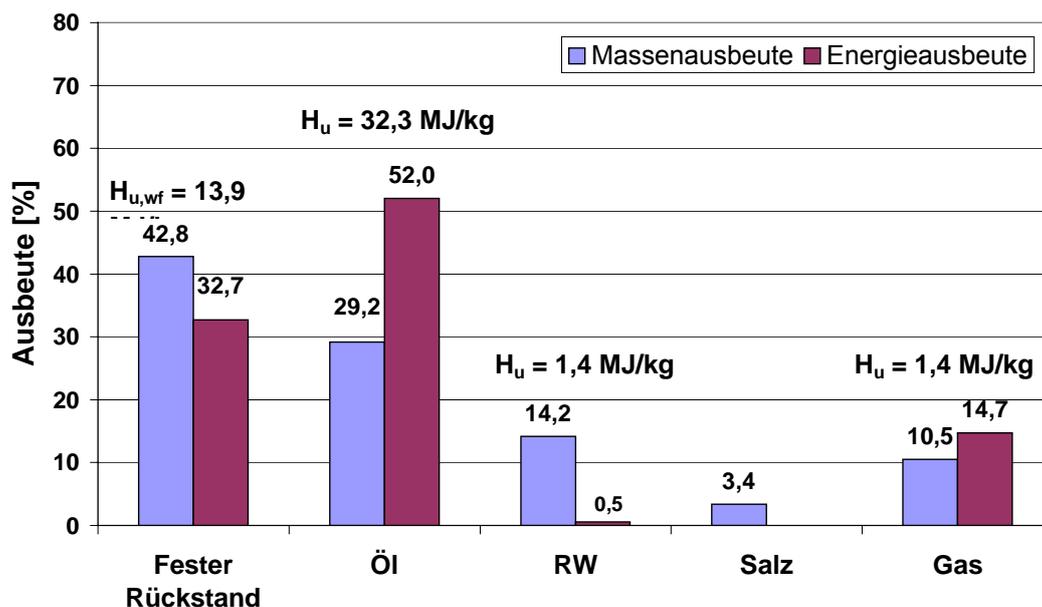


Abb. 6: Massen- und Energieausbeute von Tiermehl TM2, H_u = Heizwert, wf = wasserfrei

4.3.3 Charakterisierung der NTK-Produkte

4.3.3.1 Fester, kohlenstoffhaltiger Rückstand

Der feste Rückstand bei der NTK organischer Stoffe besteht aus überwiegend anorganischen Bestandteilen. Hauptkomponenten sind „Aschen“ in Form von nichtflüchtigen Metallsalzen (MeX) und Metalloxiden (MeOx) sowie von Kohlenstoff in Form von 85% Graphit (siehe Zwischenbericht [21], S.49). Der feste, kohlenstoffhaltige Rückstand aus Tiermehl ist nachweislich prionenfrei (siehe Kapitel 7.3).

Tab. 6: Analysenparameter der festen Rückstände aus der Konvertierung verschiedener Substrate

Fester Rückstand aus Substrat	Analysenparameter								
	Ausbeute ¹	Asche	Schüttdichte	H _u	Energie ²	C	H	N	S
	[%]	[%]	[kg/m ³]	[MJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Kom1ae	37,0	34,0	540	19,8	37,4	50,5	2,6	6,7	0,7
Kom2an	59,2	62,7	740	9,3	49,6	25,4	1,8	2,9	1,4
Kom3ae	53,4	64,2	440	10,4	42,1	26,1	1,4	3,9	0,4
Kom4an	67,9	91,2	671	1,7	15,8	7,0	0,4	1,3	1,1
Kom5ae	60,6	68,6	641	8,3	66,7	21,6	0,88	2,36	1,73
Kom6ae	61,3	64,5	587	10,0	46,1	24,9	1,62	3,8	0,62
Kom7an	n.b.	86,4	459	n.b.	n.b.	12,9	0,45	0,49	0,75
Ind1ae	81,8	87,1	553	n.b.	n.b.	9,4	1,0	0,9	0,4
Ind2ae	68,5	77,4	523	5,6	49,8	15,2	1,0	2,5	0,9
Ind2UASB	47,1	41,3	456	19,3	47,8	45,2	3,1	8,7	5,2
Ind3ae	24,0	48,5	464	15,0	21,5	38,5	2,8	7,2	2,3
TM1	n.b.	43,7	n.b.	n.b.	n.b.	35,9	2,1	6,1	<0,33
TM2	42,8	51,8	630	13,9	32,2	34,9	2,5	5,8	<0,33
FKM	60,1	67,2	680	8,2	33,7	22,8	1,9	4,4	<0,33
Ölschiefer	89,0	95,0	1143	n.b.	n.b.	3,34	0,23	<0,14	0,61
Mamona-Öl	12,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	79,8	12,9	n.n.	<0,33
Bleicherde	65,4	85,3	653	2,1	12,3	9,91	0,71	<0,14	0,43
Weizen	32,4	1,8	273	30,6	65,2	64,5	3,83	6,61	0,42
Raps	27,9	16,5	306	29,6	32,6	72,1	6,97	5,42	0,33
Raps mit Kat.	29,0	18,0	206	28,5	35,1	69,4	4,92	5,39	<0,33
Rapskuchen	34,7	16,1	345	27,2	47,6	64,5	3,83	6,61	0,42
Rapskuchen mit Kat.	40,4	16,3	331	26,5	54,0	65,2	4,49	6,61	0,38

¹ bezogen auf Substrat-Trockenmasse

² bezogen auf den Heizwert des Substrats

Analytische Grunddaten für feste kohlenstoffhaltige NTK-Rückstände sind Tab. 6 zu entnehmen. Die darin dokumentierten CHNS-Werte sind mit dem Elementaranalyse-Gerät bestimmt worden.

Abb. 7 zeigt zwei Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Untersucht wurde der feste, kohlenstoffhaltige Rückstand aus der NTK von Kläschlamm Kom6ae.

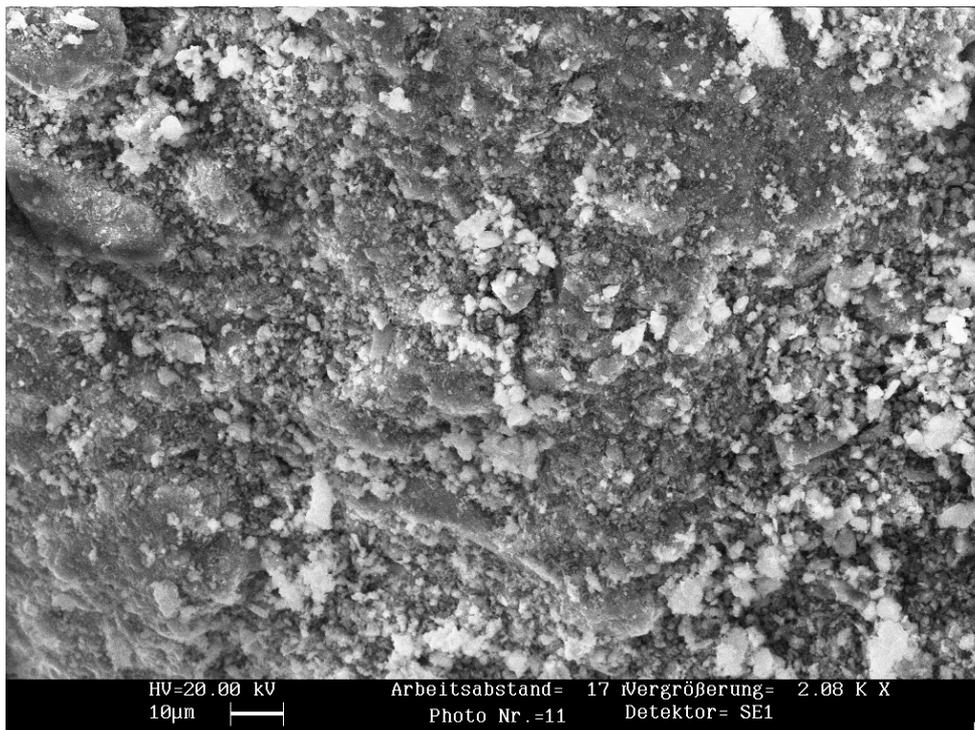
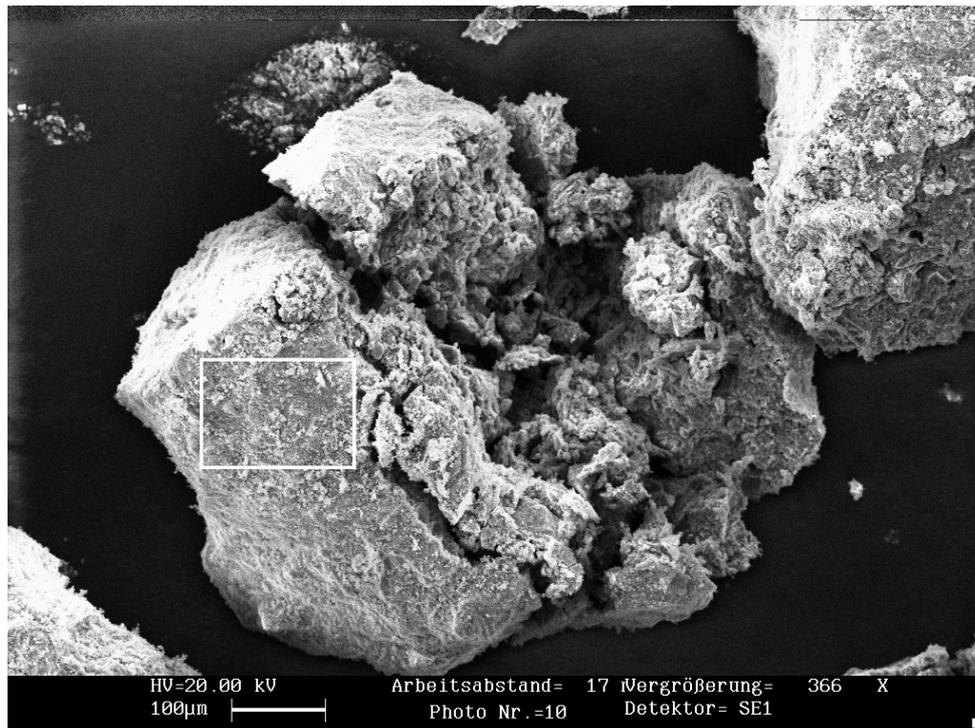


Abb. 7: Oben: REM-Aufnahme von festem Rückstand aus Klärschlamm Kom6ae (Vergrößerung 1:366); unten: Vergrößerung des linken, oberen Ausschnitts im Maßstab 1:2080, REM Stereoscan 440 der Fa. Leo Elektronenmikroskopie

Vorteilhafterweise kann die bildliche Darstellung mit der lokalen Röntgenspektroanalyse verknüpft werden. Das zugeordnete Spektrum zeigt Abb. 8. Das Ergebnis der Quantifizierung für die Elemente Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Silizium (Si), Phosphor (P), Schwefel (S), Kalium (K) und Eisen (Fe) ist Tab. 7 zu entnehmen. Neben dem hohen Anteil an Kohlenstoff von 26,07% fallen die mit 42,56% relativ hohen Sauerstoffgehalte und eine hohe Siliziumkonzentration (7,51%) auf. Aluminium (4,32%) und Eisen (8,69%) sind ebenso nachweisbar wie Kalium (1,08%). Die Gehalte an Phosphor (5,73%),

Kalium (1,08%) und Magnesium (0,53%) und Calcium (2,80) sind im Zusammenhang mit der Diskussion über die Rückgewinnung von Düngemitteln (inkl. Phosphat) aus Klärschlamm interessant. Primäre und sekundäre Phosphate sind in Wasser besser löslich als tertiäre Phosphate. Die Abweichungen bei Kohlenstoff und Schwefel im Vergleich zu Tab. 6 sind im Wesentlichen durch die Normierung auf 100% zu erklären.

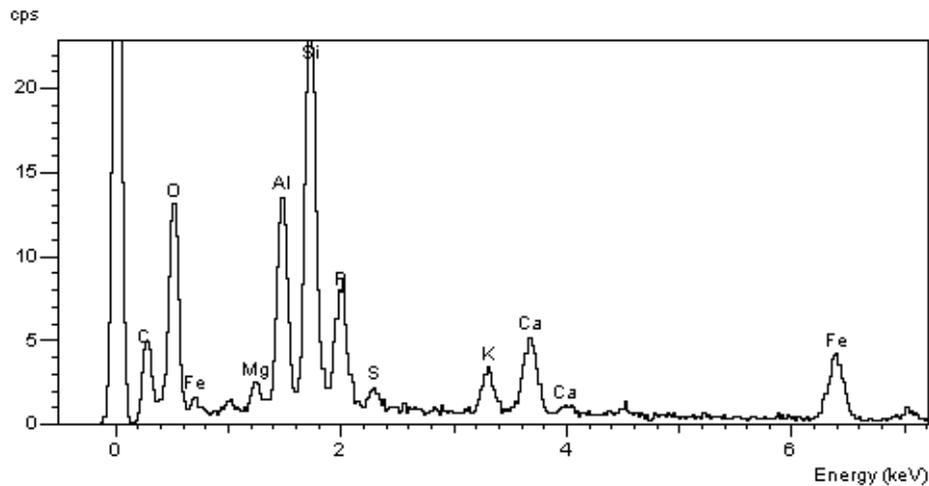


Abb. 8: Röntgenspektrum (EDX) des festen Rückstands aus Klärschlamm Kom6ae, Lithiumdetektor der Fa. Oxford Instruments

Tab. 7: Quantifizierung der Elementverteilung aus der Röntgenspektroanalyse

Elmt.	Spekt. Typ	Inten. Korrr.	Std. Korrr.	Gewichts %	Sigma %	Atom %
C K	ED	0.388	1.25	26.07	0.77	37.81
O K	ED	0.632	0.70	42.56	0.73	46.35
Mg K	ED	0.726	0.93	0.53	0.11	0.38
Al K	ED	0.827	0.94	4.32	0.15	2.79
Si K	ED	0.870	1.01	7.51	0.19	4.66
P K	ED	1.140	1.01	5.73	0.18	3.22
S K	ED	0.877	1.00	0.70	0.08	0.38
K K	ED	1.070	0.99	1.08	0.09	0.48
Ca K	ED	1.015	0.99	2.80	0.13	1.22
Fe K	ED	0.859	1.00	8.69	0.32	2.71
Gesamt				100.00		100.00

Bezüglich der festen Rückstände aus der Pilotanlage sei auf Kapitel 4.7.2.1 sowie Kapitel 4.10 verwiesen. Die chemische Natur der festen, kohlenstoffhaltigen Rückstände ist in Zusammenhang mit der potenziellen Verwertung (4.7.2.1.1) zu sehen und zu diskutieren.

4.3.3.2 Reaktionswasser

Analysenwerte für das in Laborversuchen anfallende Reaktionswasser sind in Tab. 8 aufgeführt.

Tab. 8: Analytische Kennwerte von NTK-Reaktionswasser verschiedener Substrate

Reaktionswasser aus Substrat	Analysenparameter								
	Ausb ¹	pH	CSB	BSB ₅	NH ₄ -N	C	H	N	S
	[%]	[1]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[%]	[%]	[%]	[%]
Kom1ae	19,3	8,4	276	n.b.	9,9	11,1	10,6	4,2	0,3
Kom2an	21,9	8,9	210	100	17,7	6,9	10,9	3,4	0,1
Kom3ae	16,8	8,9	349	210	34,5	14,5	10,3	5,8	0,1
Kom4an	12,1	9,1	141	60	29,7	6,6	10,8	4,1	0,2
Kom5ae	18,7	9,2	73	38	13,2	3,23	14,2	1,86	1,49
Kom6ae	13,3	8,7	n.b.	n.b.	n.b.	11,7	16,2	5,8	<0,34
Kom7an	n.b.	9,7	36	18	5,4	1,4	13,5	0,76	<0,34
Ind1ae	9,3	8,5	n.b.	n.b.	11,1	4,6	11,8	2,0	0,2
Ind2ae	12,7	9,0	177	125	14,1	8,3	10,9	4,6	<0,34
Ind2UASB	13,5	9,3	237	94	47,2	11,6	10,4	7,4	0,6
Ind3ae	57,2	9,5	110	44	12,9	4,9	11,1	2,4	<0,34
TM2	14,2	9,3	296	73	88,0	13,5	10,1	11,5	0,1
FKM	11,6	9,1	257	80	7,2	12,9	10,1	11,0	<0,34
Tierfett + Kat	6,4	8,9	19	15	1,6	0,7	12,2	<0,1	0,1
Mamona-Öl	8,1	n.b.	3,1	n.b.	0,01	0,15	13,0	n.n.	n.n.
Bleicherde	10,6	1,7	n.b.	n.b.	n.b.	2,06	17,1	<0,14	<0,34
Weizen	47,5	4,2	244	110	1,40	64,5	3,83	6,61	0,42
Raps	16,9	7,7	127	n.b.	6,9	5,26	18,2	1,66	<0,34
Raps mit Kat.	19,7	8,7	122	72,5	11,0	4,74	16,6	2,01	<0,34
Rapskuchen	19,1	8,5	229	n.b.	8,4	8,63	16,4	2,90	<0,34
Rapskuchen mit Kat.	22,6	8,8	180	77,5	12,6	7,19	16,9	3,13	<0,34

¹ bezogen auf Substrat-Trockenmasse

Vorhandene Anionen wasserdampfleichter Carbonsäuren (R-COO⁻) sowie kurzkettige organische Aminverbindungen (R-NH₂) führen zu einer alkalischen Reaktion (pH>7). Der zugeordnete Essigsäuregehalt des Reaktionswassers aus Klärschlamm Kom2an wurde mittels GC zu 8,3 g/l bestimmt [21]. Daneben sind wasserlösliche Carbonate (CO₃⁻) und Hydrogencarbonate (HCO₃⁻) sowie Chlorid (Cl⁻) nachweisbar.

Als Kationen liegen im Reaktionswasser vor allem Ammoniumionen (R-NH₃⁺) aus der Reaktion der flüchtigen Carbonsäuren mit Ammoniak und Aminen vor (Tab. 8).

4.3.3.3 NTK-Öle

Die Analysenergebnisse der im diskontinuierlichen Laborversuch erhaltenen Öle sind Tab. 9 zu entnehmen.

Tab. 9: Analysenwerte der Öle aus den thermokatalytisch umgesetzten Substraten

Öl aus Substrat	Analysenparameter								
	Ausb. ¹	$v_{40^\circ\text{C}}$	ρ	H_u	Energie ²	C	H	N	S
	[%]	[mm ² /s]	[kg/m ³]	[MJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Kom1ae	29,0	39,5	957	28,8	42,6	64,2	10,7	5,9	0,7
Kom2an	8,1	14,5	917	36,3	26,5	74,3	10,2	6,4	1,0
Kom3ae	15,0	15,3	952	30,6	33,0	62,4	10,1	7,3	0,6
Kom4an	5,1	8,5	921	34,9	24,4	74,3	10,1	7,2	1,5
Kom5ae	11,0	25,4	893	34,6	33,2	74,5	13,5	5,22	1,89
Kom6ae	14,2	21,8	954	31,4	33,6	70,6	15,7	7,51	0,61
Ind1ae	3,5	n.b.	903	36,1	n.b.	78,7	11,1	4,4	1,1
Ind2ae	8,2	8,3	932	31,6	33,7	75,5	10,3	8,0	0,8
Ind2UASB	17,7	27,7	968	31,4	29,3	69,0	9,8	9,5	1,2
Ind3ae	8,7	73	929	28,6	14,3	70,5	10,9	6,4	0,8
TM2	29,2	45,2	937	32,3	51,0	70,2	10,7	8,7	0,3
FKM	16,3	29,8	902	19,5	24,8	69,8	10,2	11,3	0,2
Tierfett + Kat.	71,8	0,88	873	41,9	29,3	90,8	10,1	<0,1	<0,1
Ölschiefer	10,1	8,84	893	40,5	37,5	84,9	14,1	<0,14	2,98
Mamona-Öl	31,5	0,94	878	38,4	35,3	90,6	10,3	<0,14	<0,34
Bleicherde	22,9	4,7	855	37,7	77,1	81,6	18,0	<0,14	<0,34
Weizen	2,1	n.b.	n.b.	22,5	3,3	56,1	10,6	2,81	0,62
Raps	42,7	16,9	883	35,6	56,6	77,2	19,2	3,48	<0,34
Raps mit Kat.	30,6	4,1	840	38,2	41,1	80,2	19,1	3,13	<0,34
Rapskuchen	27,9	35,3	958	29,4	38,8	68,4	15,6	5,90	0,42
Rapskuchen mit Kat.	19,3	14,2	926	31,3	28,5	73,2	16,2	5,91	<0,34

¹ bezogen auf Substrat-Trockenmasse

² bezogen auf den Heizwert des Substrats

4.3.3.3.1 Kernresonanzspektren (¹H- und ¹³C-NMR-Spektren)

Das Kernresonanzspektrum von Öl aus Faulschlamm Kom2an (siehe Zwischenbericht [21]) zeigt anhand der Intensitäten der Resonanzsignale bei chemischen Verschiebungen im Bereich von $\delta \sim 0,5 - 2,4$ ppm (Aliphatenbereich, C_nH_{2n+2}) zu jenen bei $\delta \sim 7$ ppm (Aromaten) das Vorliegen von ca. 95% aliphatischen Kohlenwasserstoffen und etwa 5% Aromaten an. Das ¹³C-NMR des gleichen Öls festigt über die Signalintegrale bei 10 – 40 ppm sowie 120 – 140 ppm die Aussagen über die Anteile aliphatischer und aromatischer Kohlenstoffatome. Im DEPT 135 Modus überwiegen im entsprechenden ¹³C-Spektrum der Konvertierungsöle die negativen Signale, d.h. CH₂-Gruppen. Daraus folgt, dass sich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe zum größten Teil aus Fetten bzw. den darin befindlichen aliphatischen Carbonsäuren gebildet haben.

Analoge Ergebnisse ergeben sich bei Ölen aus der Konvertierung von Tiermehl bzw. Fleischknochenmehl [21]. Diese Ergebnisse bestätigten sich im Pilotbetrieb (Kapitel 4.7.2.2).

4.3.3.3.2 Infrarotspektren

Die Infrarotspektroskopie der produzierten Öle ergänzt die Charakterisierung in Bezug auf funktionelle Gruppen. Beispielsweise absorbieren Carbonylgruppen ($=C=O$) um 1700 cm^{-1} . Breite Absorptionsbanden um 3300 cm^{-1} weisen auf das Vorhandensein von NH- bzw. OH-Gruppen hin, die über Wasserstoffbrücken verschiedene Assoziate bilden.

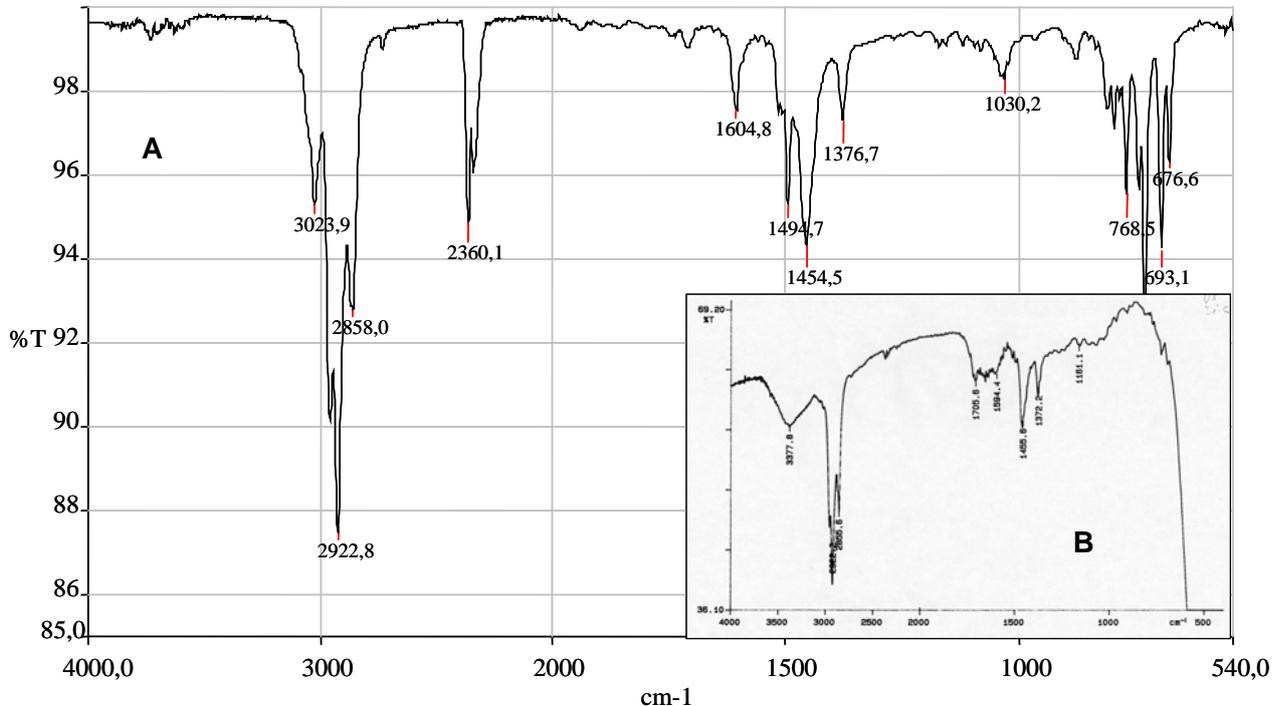


Abb. 9: Infrarotspektrum von Öl aus Tierfett (A) im Vergleich zu Öl aus Füssener Klärschlamm (B)

Abb. 9 zeigt vergleichend die Infrarotspektren von Öl aus Tierfett (A) und Öl aus Klärschlamm Kom2an (B) (siehe auch Zwischenbericht [21], S. 60). Deutlich sieht man hier die Unterschiede sowohl im Bereich von 1700 cm^{-1} und im Bereich um 3200 cm^{-1} . Dies bedeutet eine vollständige Umwandlung der Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe im Falle von Tierfett. Weitere IR-Spektren von NTK-Ölen sind in Anhang 7.5 zu finden.

4.3.3.3.3 Prionenausschluss: Proteinbestimmung in Öl aus Tiermehl

Durch die SDS-PAGE-Methode sowie durch die Bradford-Methode konnte nachgewiesen werden, dass das NTK-Öl aus Tiermehl prionenfrei ist (siehe Zwischenbericht [21], Seite 68).

4.3.4 Pilotreaktor-Konzept: Festbett-Schlaufenreaktor

Auf der Basis der vorliegenden Laborergebnisse wurde der DBU-Pilotreaktor zur Thermokatalyse von solargetrocknetem Faulschlamm konzipiert [22, 23, 24]. Das Reaktorkonzept gründet sich auf das NTK-Modell einer heterogen katalysierten Reaktion zwischen den der Biomasse entweichenden gasförmigen, organischen Stoffen und dem Katalysatorsystem, bestehend aus den festen kohlehaltigen Rückständen.

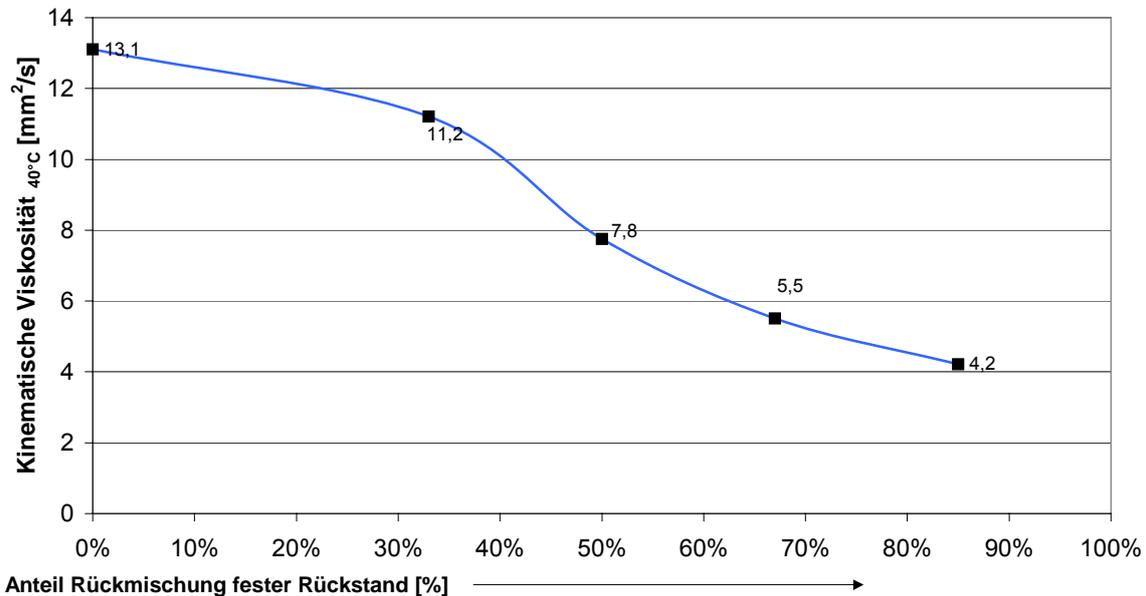


Abb. 10: Einfluss von zusätzlicher Menge festen Rückstands (Rückmischung) auf die Viskosität von Öl bei der NTK von solargetrocknetem Klärschlamm (Kom2an).

Grundvoraussetzung für den Ablauf des katalytischen Prozesses ist, dass die Gasphase in einen innigen Kontakt mit den katalytisch aktiven Feststoffen kommt. Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge haben daher für den Ablauf der Gesamtreaktion eine entscheidende Bedeutung. Das Ausmaß der Decarboxylierung steigt mit der Kontaktzeit bzw. der Kontakthäufigkeit. Mit der Abspaltung der Carboxylfunktion (COOH) vermindert sich die Viskosität. Im Ergebnis sollte die Viskosität des anfallenden Ölproduktes mit der anteiligen Rückvermischung katalytisch aktiver Feststoffe abnehmen. Dies ist in Abb. 10 verifiziert.

Ausgehend von den experimentellen Befunden, welche im Zwischenbericht ([21], S. 61 - 64) detailliert dargelegt sind, wurde der Pilotreaktor als Festbettschlaufenreaktor mit kontrollierbarer Rückvermischung (siehe Abb. 11) ausgeführt. Der „Thermokatalytische Schlaufenreaktor“ (TSR) wurde zum Patent angemeldet [23].

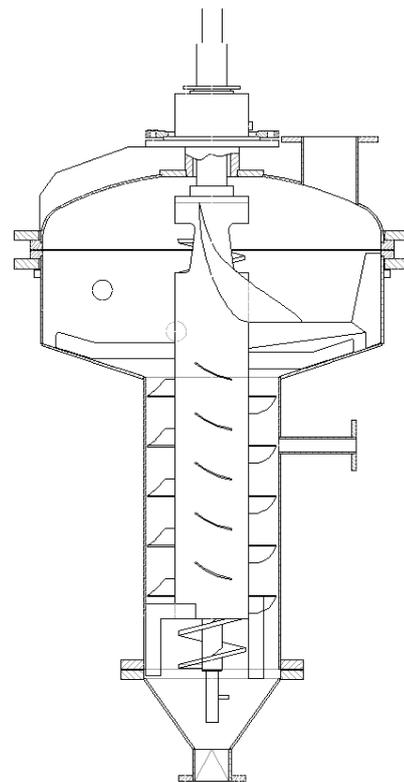


Abb. 11: Festbett-Schlaufenreaktor zur Realisierung eines innigen Kontaktes zwischen der Gasphase und dem katalytisch aktiven System

4.4 Tierfett als NTK-Substrat

Im Zuge der Durchführung des DBU-Projekts regte der Lieferant von Tiermehl (Fa. TBA Schäfer, Schwalmtal-Hopfgarten) im Projektgespräch im April 2003 an, isoliertes Tierfett in das Untersuchungsprogramm zu integrieren. Tierfett ist Bestandteil von Tier- und Fleischknochenmehl. Zielsetzung: Gewinnung von Treibstoffen für den Betrieb des Fuhrparks zum Einsammeln der Kadaver. Hintergrund dieses Anliegens waren Probleme mit der Stabilität von Biodiesel durch Umesterung von Tierfett mit Methanol. Die dabei entstehenden Stearinsäuremethylester fallen schon bei Temperaturen über 0°C als Feststoffe aus. Dieses Aussulzen beschränkt die Verwendung im praktischen Fuhrbetrieb. Im Rahmen dieses Forschungsprojekts wurden daher Grundlagenuntersuchungen zur Thermokatalyse von Tierfett durchgeführt. Da in diesem Fall das zelluläre Spurenelementmuster für die katalytische Umwandlung fehlt, wurden externe Katalysatoren auf der Basis von Silizium/Aluminiumoxiden (Zeolithe) herangezogen.

Für das upgrading von NTK-Öl aus Klärschlamm (weitergehende Decarboxylierung der Fettsäuren) gelten analoge mechanistische Vorstellungen.

4.4.1 Fettumwandlung mit Festkörpersäuren

Tierfett wurde unter sauerstofffreien Bedingungen thermogravimetrisch alleine und in Gegenwart von Festkörpersäuren (Katalysatoren) untersucht. Beispielhaft zeigt Abb. 12 einen Vergleich zwischen Tierfett ohne und mit dem Zeolith-Katalysator Wessalith.

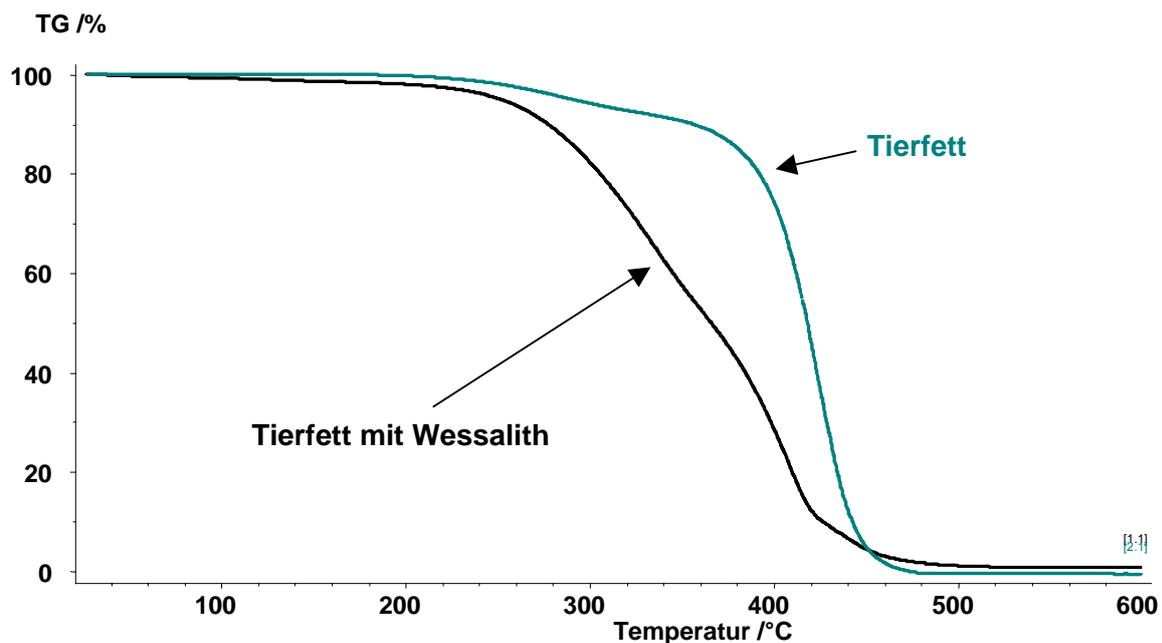


Abb. 12: Thermogravimetrie von Tierfett ohne und mit Katalysator Wessalith

Bei Anwesenheit eines Katalysators ergibt sich dabei ein anderer Kurvenverlauf als ohne Katalysator. In letzterem Fall destilliert das Fett einfach über, während bei Anwesenheit eines Katalysators chemische Reaktionen stattfinden. Bekannt aus der organischen Chemie ist, dass tierische Fette als Glycerinester durch starke Säuren in Umkehrung der Darstellung von Estern durch Alkohololyse von Carbonsäuren [25] gespalten werden können. Auch Feststoffe wie z.B. Y- und Pentasil-Zeolithe besitzen bei Temperaturen oberhalb 300°C Säurestärken im Bereich von Mineralsäuren [26]. Solche Festkörpersäuren sollten sich daher zur Fettspaltung und Kohlenwasserstoffbildung unter CO₂-Abspaltung eignen. Grundsätzliche Voraussetzung dafür ist, dass die Porenöffnungen dieser Zeolithe im Bereich der Molekülgröße des Tierfetts bzw. analoger Glycerinester liegen (Abb. 13). Dies ermöglicht eine Diffu-

sion des Tierfetts in das Poreninnere, Adsorption, Spaltung an aciden Zentren, katalytische Umwandlung sowie Desorption der Produkte bei entsprechenden Temperaturen.

Dabei wird von der Arbeitshypothese ausgegangen, dass die Konzentration und Stärke der aciden Zentren und die Verweilzeit der Reaktanden im Porensystem (einkanalig oder Kanäle mit „Fenstern“ zum Herausdiffundieren aus dem katalytischen System) Einfluss auf Ausbeute und Produktverteilungsmuster haben.

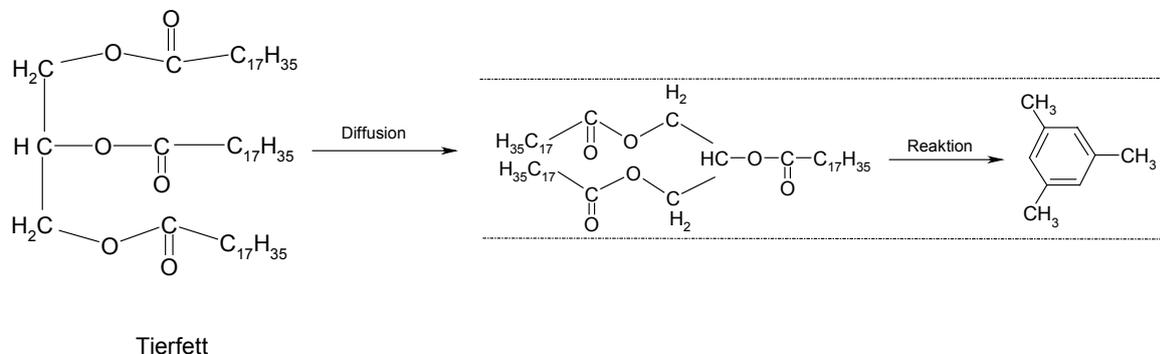


Abb. 13: Modellvorstellung der Eindiffusion von Tierfett in Zeolithe und Umwandlung in Alkyaromate an aciden Zentren

Im Folgenden sind erhaltene Massenausbeuten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen dargestellt. Details sind [27] und [28] zu entnehmen.

4.4.1.1 Massenausbeuten bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

In Tab. 10 sind für ausgewählte Katalysatoren die Massenausbeuten für Öl, nicht kondensierbares Gas (NKG), teerartige Rückstände und Wasser summarisch zusammengestellt. Bezüglich der experimentellen Anordnung sei auf das Fließschema in [21] verwiesen.

Tab. 10: Massenbilanzen bei der Umsetzung von Tierfett mit verschiedenen Katalysatoren unterschiedlicher Acidität

Ausbeute [%] bez. TR	PZ-2/50H (400°C)	Wessalith (400°C)	PZ-2/50H (550°C)	Beta (550°C)	Ex 1314 (550°C)
Teer	0,87	5,80	10,26	10,56	15,01
Öl	56,74	72,90	31,48	44,08	51,66
Reaktionwasser	7,17	5,10	17,85	3,59	6,36
NKG	35,22	16,20	40,41	41,77	26,97

4.4.1.2 Kohlenwasserstoffspektrum im Bereich von 400°C

Die bei 400°C in Gegenwart von Zeolithen erhaltenen Öle aus Tierfett werden nachfolgend am Beispiel des Y-Zeoliths (Wessalith, Firma Degussa) charakterisiert. Zusätzliche Ergebnisse für ZSM-5-Zeolith (Pentasil, PZ-2/50H, Firma Zeochem) finden sich in [27].

4.4.1.2.1 Y-Zeolith, Wessalith

Man erkennt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Öles (Abb. 14) im Aliphatenbereich von $\delta \approx 0,7 - 1,7$ Resonanzsignale starker Intensität, die Protonen langkettiger Kohlenwasserstoffe entsprechen. Bei $\delta \approx 7,2 - 6,8$ treten die typischen Absorptionen für aromatische Protonen auf. Das Integral im Aromatenbereich $\delta \approx 7,2 - 6,8$ beträgt 1. Das Integral über den Aliphatenbereich hat den Wert 8,8. Signale bei $\delta \approx 2,5$ entsprechen aromatischen Alkylgruppen.

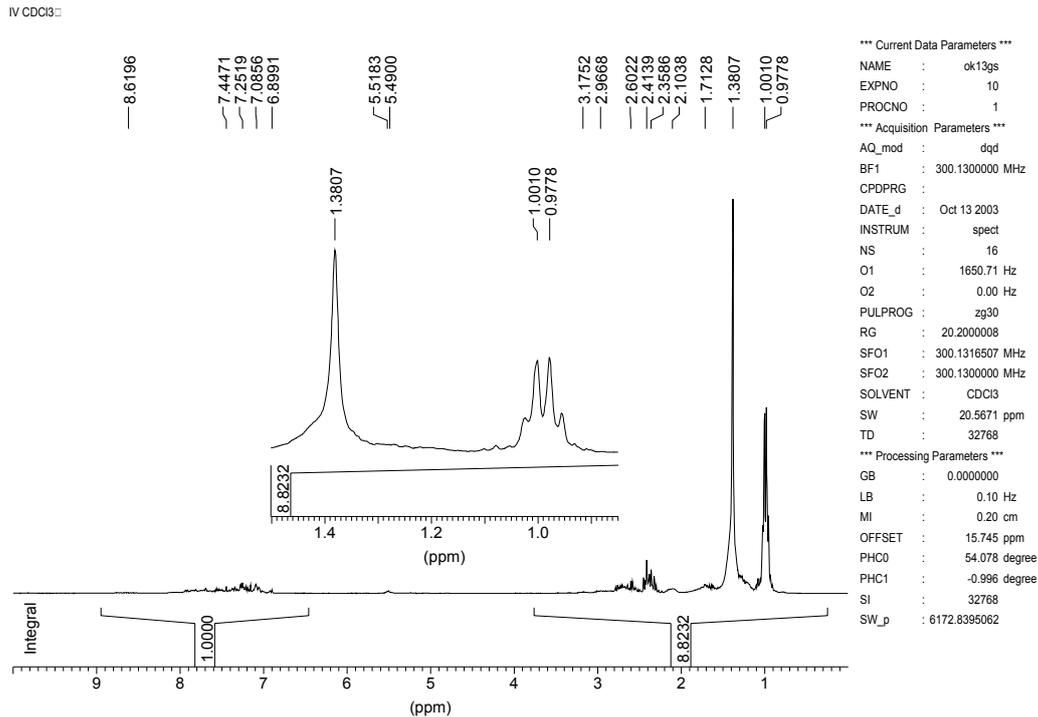


Abb. 14: ¹H-NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei der Umsetzung von Tierfett unter Ausschluss von Sauerstoff in der Gasphase bei 400°C an saurem, formselektivem Zeolith (Wessalith der Firma Degussa)

Zur Festigung dieser Befunde wurde das ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 15).

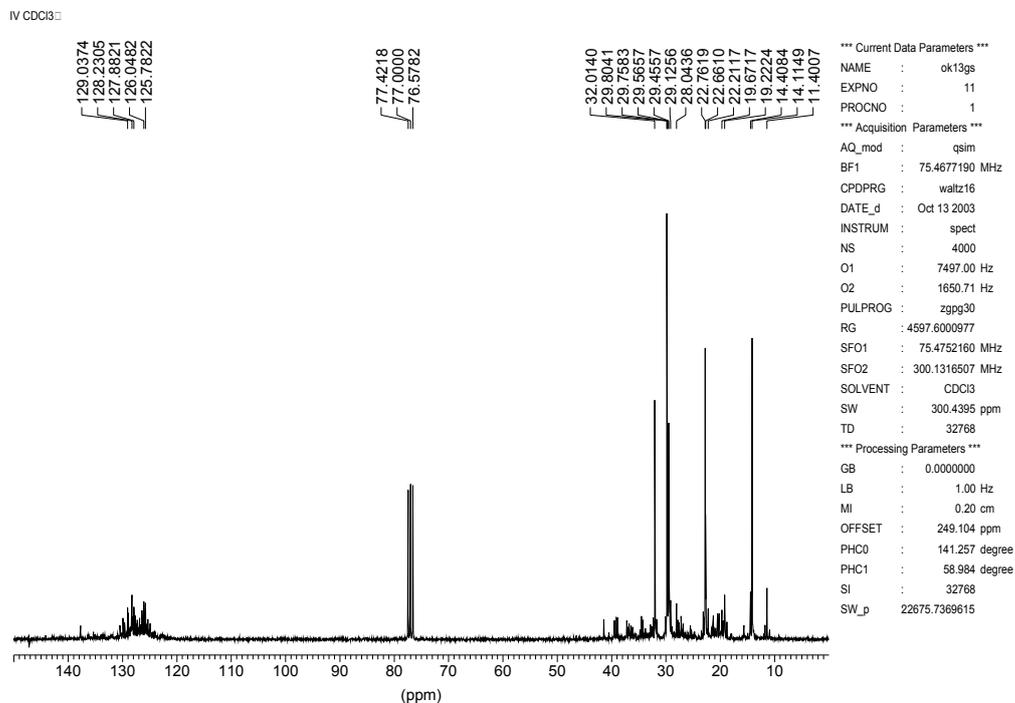


Abb. 15: ¹³C-NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei Umsetzung von Tierfett unter Ausschluss von Sauerstoff in der Gasphase bei 400°C an saurem, formselektivem Zeolith, hier Wessalith der Firma Degussa

Man erkennt im Bereich von $\delta \approx 20 - 40$ ppm intensitätsstarke Absorptionen für aliphatische C-Atome. Dies bedeutet eine Übereinstimmung mit dem ¹H-NMR-Spektrum. Im Bereich

$\delta \approx 120 - 130$ ppm absorbieren die C-Atome für Aromaten. Dieser Befund eines Gemisches aus überwiegend Aliphaten und geringen Anteilen an Alkylaromaten wird auch durch das DEPT 135 ^{13}C -NMR Spektrum (Abb. 16) erhärtet.

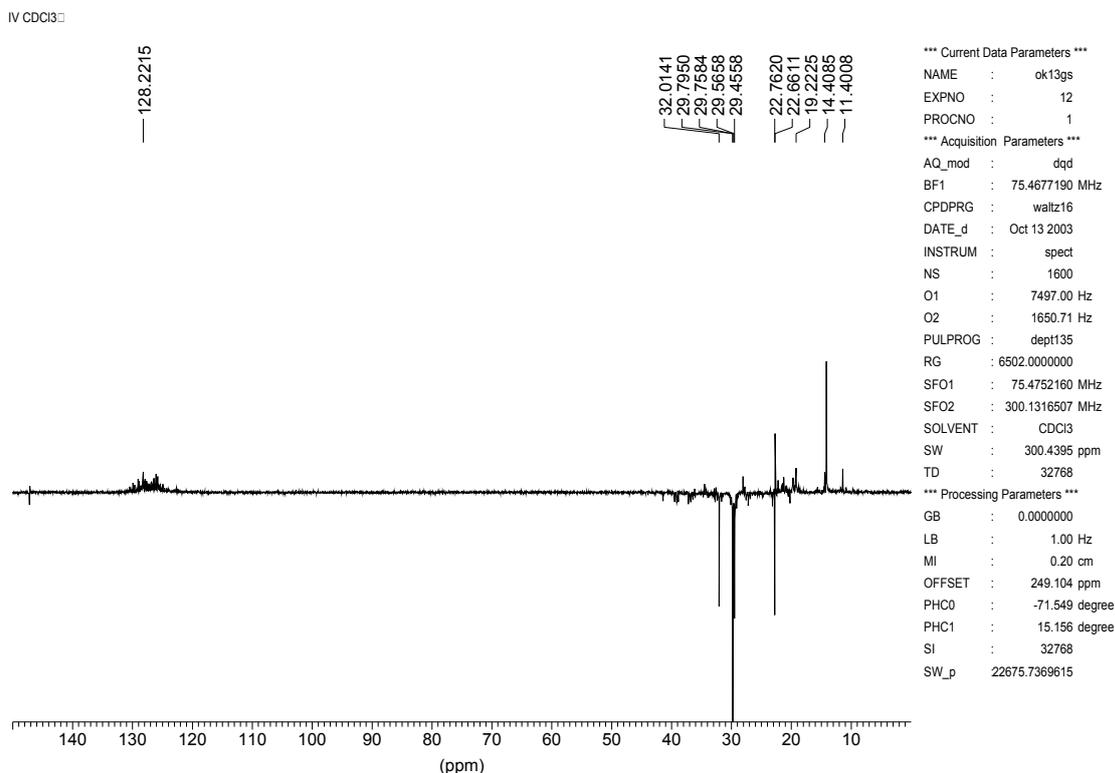


Abb. 16: DEPT 135 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei Umsetzung von Tierfett unter Ausschluss von Sauerstoff in der Gasphase bei 400°C an saurem, formselektiven Zeolith, hier Wessalith der Firma Degussa

Bei der DEPT-Aufnahmetechnik zeigen CH_2 -Gruppen negative Signale und CH - bzw. CH_3 -Gruppen positive Signale. Quarternäre C-Atome werden nicht angezeigt. Bei $\delta \approx 125$ bis 130 ppm absorbieren die positiven Signale der CH -Gruppen aromatischer C-Atome. Methylgruppen (CH_3) sind durch positive Signale im Bereich $\delta < 20$ ppm nachgewiesen. Die negativen Signale bei $\delta \approx 20 - 40$ entsprechen CH_2 -Gruppen. Die starke Ausprägung dieser Signale bedeutet das Vorhandensein langkettiger aliphatischer Verbindungen. Diese stammen aus den langkettigen Fettsäuren des Tierfetts.

Ein Vergleich zwischen dem Gaschromatogramm von Öl aus Tierfett (Abb. 17) und dem eines handelsüblichen Dieselöls (Abb. 18) zeigt deutliche Ähnlichkeiten im Bereich von C16 bis C28.

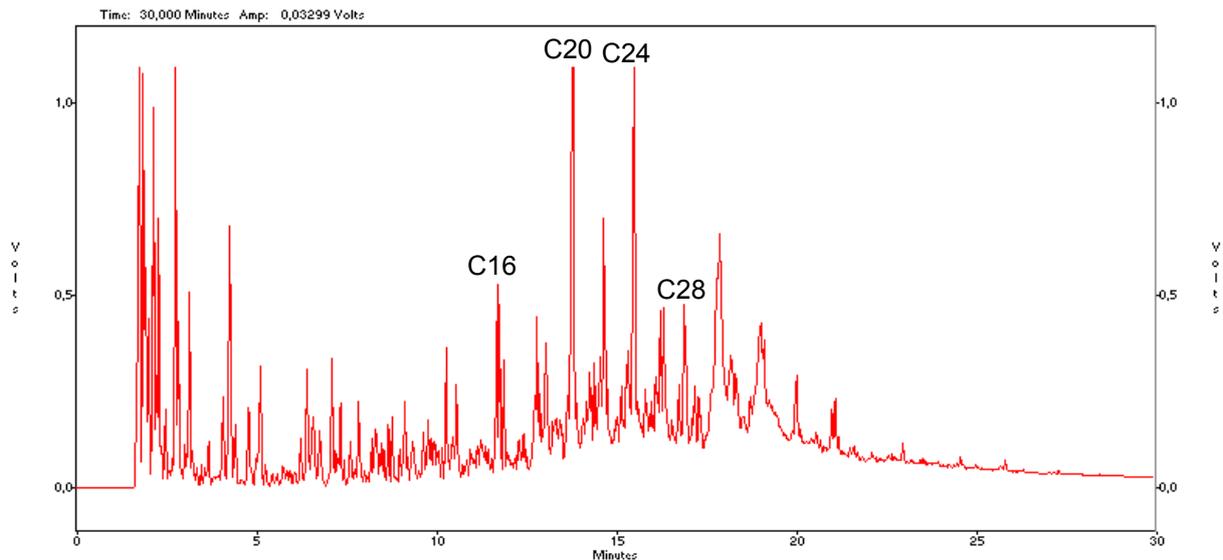


Abb. 17: Gaschromatogramm des Öls aus Tierfett bei einer Konvertierungstemperatur von 400°C in Gegenwart des Katalysators Wessalith (GC-14A der Fa. Shimadzu, Säule: FS-Supreme-5)

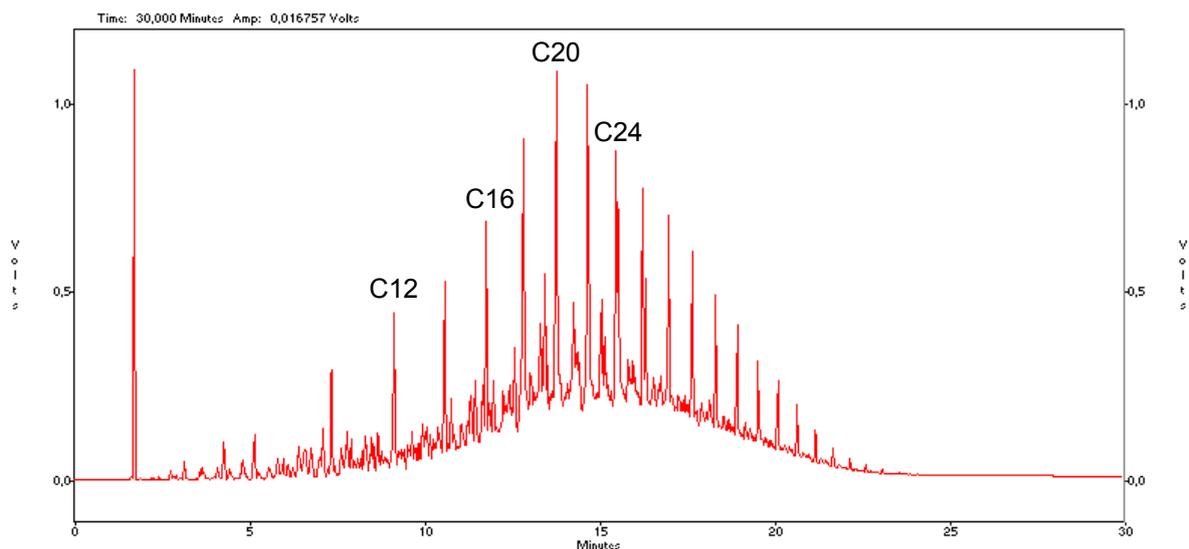


Abb. 18: Gaschromatogramm von handelsüblichem Dieselöl (GC-14A der Fa. Shimadzu, Säule: FS-Supreme-5)

4.4.1.3 Kohlenwasserstoffspektrum im Bereich von $T = 500 - 550^{\circ}\text{C}$

Die bei 550°C in Gegenwart von Zeolithen erhaltenen Öle aus Tierfett werden nachfolgend am Beispiel eines ZSM-5-Zeoliths (Pentasil, PZ-2/50H, Firma Zeochem) charakterisiert. Weitere Ergebnisse mit einem Y-Zeoliths (Wessalith, Firma Degussa) befinden sich in [27].

Bei Reaktionstemperaturen über 400°C werden an dem ZSM-5-Zeolith zunehmend alkylsubstituierte Benzole gebildet. Infolgedessen überwiegt bei Temperaturen von ca. 550°C die Bildung von Methylbenzol (Toluol), isomeren Dimethylbenzolen (Xylolen) sowie isomeren Trimethylbenzolen (Mesitylen) aus Fetten. Die Schmelzpunkte dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen im Bereich von -45°C bis -93°C .

4.4.1.3.1 ZSM-5, Pentasil

Abb. 19 zeigt das Protonen-Kernresonanzspektrum ($^1\text{H-NMR}$) des Reaktionsproduktes bei 550°C Reaktionstemperatur.

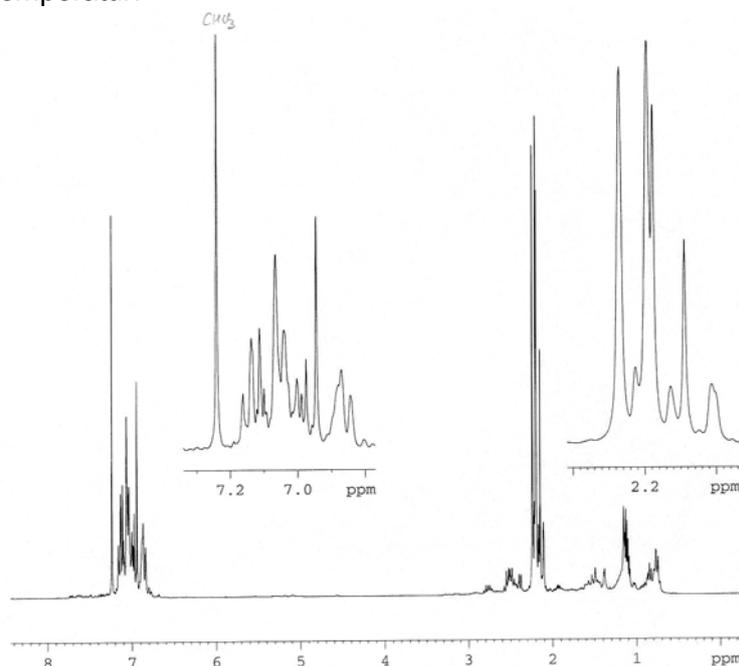


Abb. 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Reaktionsprobe bei der Umsetzung von Tierfett in der Gasphase an saurem, formselektivem ZSM-5-Zeolith bei $T = 550^\circ\text{C}$, NMR-Gerät: DRX 300, Fa. Bruker

Das Spektrum zeigt im Aliphatenbereich bei $\delta \approx 0,7 - 1,7$ und $2,3 - 2,6$ Resonanzsignale geringer Intensität. Sie entsprechen den Protonen langkettiger Kohlenwasserstoffe. Diese aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind jedoch auf Grund der geringen Intensität der Signale nur in geringer Menge in der Probe vorhanden. Die intensiven Signale bei $\delta \approx 2,2$ absorbieren im typischen Bereich für aromatische Methylgruppen ($-\text{CH}_3$). Das gedehnte Spektrum in diesem Bereich ($\delta \approx 2,2$) zeigt, dass alle Methylgruppen als Singulets erscheinen, was auf verschiedene methylsubstituierte Benzole wie Monomethylbenzol, isomere Di- und Trimethylbenzole hinweist.

Bei $\delta \approx 7,2 - 6,8$ erkennt man die typischen Absorptionen für aromatische Protonen, was das Vorliegen von alkylsubstituierten Aromaten bestätigt. Bei $\delta \approx 6,8$ absorbieren intensitätsschwächere Signale, die auf Protonen in Nachbarstellung zu phenolischen OH-Gruppen hinweisen. Interessanterweise färben sich die Lösungen beim Stehen an der Luft braun, was in Übereinstimmung mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf die Anwesenheit von Phenolen hinweist. Phenole werden bekanntlich leicht durch Luftsauerstoff oxidiert. Das Signal bei $\delta = 7,24$ entspricht dem Proton des verwendeten Lösungsmittels Chloroform (CHCl_3).

Zur Stützung dieser Befunde wurden auch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren aufgenommen (Abb. 20).

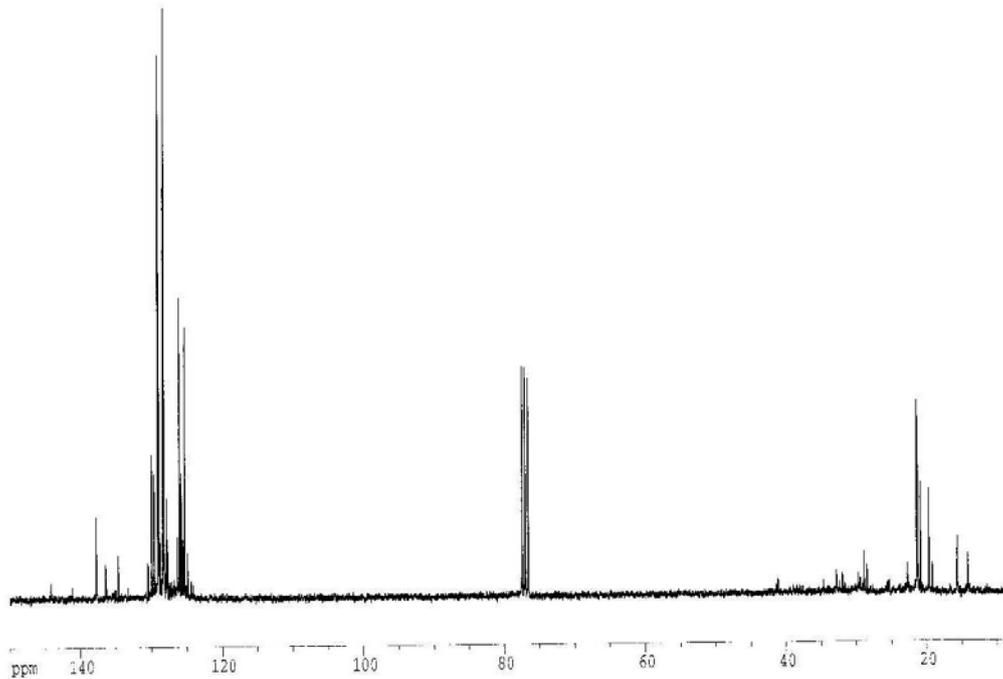


Abb. 20: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei der Umsetzung von Tierfett in der Gasphase an saurem, formselektivem ZSM-5-Zeolith bei $T = 550^\circ\text{C}$ (DRX 300 Fa. Bruker)

Man erkennt im Bereich von $\delta \approx 20 - 40$ ppm intensitätsschwache Absorptionen von CH_2 -Gruppen. Dies ist in völliger Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Spektrum. Es handelt sich somit um die CH_2 -Gruppen der in geringer Konzentration vorliegenden langkettigen Kohlenwasserstoffe $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{R}]$.

Im Bereich von $\delta \approx 120 - 130$ absorbieren die C-Atome von Aromaten. Im gesamten Spektrum zeigen diese Signale die höchste Intensität, was einem Überwiegen der aromatischen Kohlenwasserstoffe entspricht. Das Signal bei $\delta = 77,0$ entspricht dem Lösungsmittel CDCl_3 . Die Signale bei $\delta \approx 140$ entsprechen quarternären C-Atomen, also Kohlenstoffatomen in Aromaten, die Substituenten (beispielsweise Alkylgruppen) tragen. Der Befund eines überwiegenden Vorliegens aromatischer Kohlenwasserstoffe wird auch durch das DEPT ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 21) bestätigt. Dabei zeigen CH_2 -Gruppen negative Signale und CH- bzw. CH_3 -Gruppen positive Signale. Quarternäre C-Atome werden nicht angezeigt.

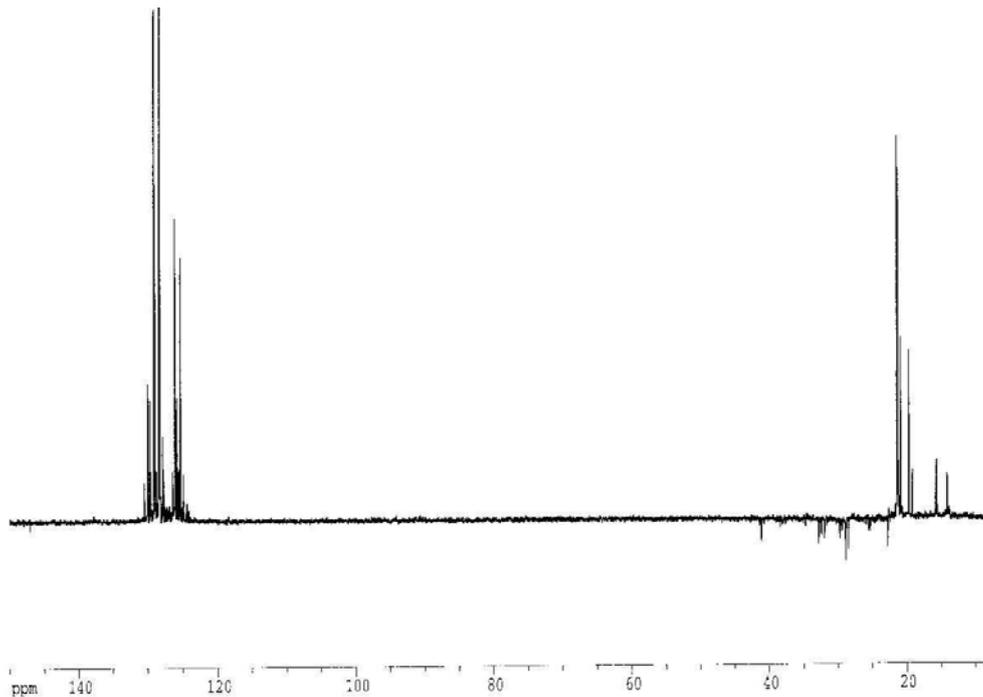


Abb. 21: DEPT 135 ^{13}C -NMR-Spektrum des Öl-Produkts bei der Umsetzung von Tierfett in der Gasphase an saurem, formselektivem ZSM-5-Zeolith bei $T=550^\circ\text{C}$ (DRX 300, Fa. Bruker)

Bei $\delta \approx 125 - 130$ absorbieren die (positiven) Signale der CH-Gruppen aromatischer C-Atome. Methylgruppen (CH_3) verursachen positive Signale im Bereich von $0 < \delta < 20$. Die negativen Signale geringer Intensität bei $\delta \approx 20 - 40$ entsprechen, in guter Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Spektrum, den CH_2 -Gruppen aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

4.4.2 Teilfazit

Aus einer Fettsäure mit z.B. 18 C-Atomen entstehen Kohlenwasserstoffe geringerer Kohlenstoffzahl. Aufgrund der Formselektivität des katalytischen Systems fallen diese Produkte in Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen an. Gemeinsame Eigenschaft dieser Kohlenwasserstoffe ist, dass sie als unpolare Verbindungen tiefere Schmelzpunkte als Ester inkl. Stearinsäuremethylester aufweisen. Daher ist analog zum Handelsprodukt „Winterdiesel“ die Gefahr des Aussulzens im Winter geringer.

Die NMR-Analysen zeigen, dass in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur an sauren, formselektiven Zeolith-Katalysatoren, wie z.B. an Wessalith und ZSM-5-Zeolith, und an sauren Tonerden, wie z.B. an Tonsil, durch thermokatalytische Umwandlung von Fetten, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die spektroskopischen Befunde wurden durch gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) sowie FT-IR-Spektren bestätigt [27].

Zusammen mit dem upgrading von NTK-Öl aus Klärschlamm und Tiermehl soll die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Tierfett im Pilotmaßstab in einem nachfolgenden Projekt zur „Motor- und emissionstechnischen Prüfung biogener Treibstoffe“ detailliert untersucht werden [29].

4.5 Bau und Inbetriebnahme der Pilotanlage

Dieser Teil des Projekts ist in [21] ausführlich dargelegt.

4.6 Betrieb der Pilotanlage

In diesem Kapitel wird auf die Beschreibung, die angefallenen Arbeiten, Maßnahmen und Erkenntnisse beim Pilotbetrieb eingegangen.

4.6.1 NTK-Anlagenbestandteile und Aggregate

Der im Rahmen der Projektdurchführung errichtete thermokatalytische Schlaufenreaktor mit einem Durchsatz von 50 kg/h (Auslegung) besteht aus folgenden Teilen und Aggregaten (Abb. 22):

- Modulrahmen L x B x H = 6,00 m x 2,40 m x 3,10 m
- Reaktorkorpus mit Antriebsköpfen oben für Durchmischung und Rückführung, 6 Heizkreise als Heizkabel, Wärmeleitcement und Isolierung
- 4 Fördersysteme: Eintragsschnecke, Austragsschnecke, Zellenradschleuse und Sammelschnecke
- Vorlagebehälter mit Gummikompensator und Einlaufschacht
- beheiztes und isoliertes Gasrohr
- Kondensator und Abscheideeinheit
- Schaltschrank
- Wasserregister
- Stickstoffflaschen für Inertisierung
- Rohr- und Schlauchverbindungen
- Elektroinstallation einschl. Sensorik (Temp., Druck, Wägung, Durchfluss)
- Gasfackel und Schlauch (20m)



Abb. 22: Pilotanlage im Betrieb mit Gasrohr und Sprühkondensator

4.6.2 Peripherie

- Wasser für Kühlzwecke, Reinigungs- und Spülarbeiten:
 - 2"-Brauchwasseranschluss an Hydranten, 4 bar, Brauchwassertemp. ca. 15 °C,
 - Zuleitung: PE-Wasserrohr bis zum Wasserregister an der NTK-Anlage, dort einstellbare Vordruckstelle und Manometer, Zusatzbeheizung als Heizband des PE-Rohres und Isolierung speziell der außen- und bodenliegenden Abschnitte,
- 2 Heizöltanks (je 2 m³) in Wannen stehend für Lagerung und Pufferung von wässrigen Phasen,
- PE-Behälter (6 m³) mit Propellerrührwerk,
- Fasspumpe,
- Tauchpumpe,
- Paletten und Hubwagen,
- Big Bags,
- 2 IBC (ASF) –Container,
- Elektrischer Anschluss: 400 V, 128 A,
- Container für PC, Werkzeug, Ersatzteile, Nebenstelle Telefon mit Datenleitung zur Anlage.

4.6.3 Betriebsvorbereitungen

Der Hauptschalter am Schaltschrank wird eingeschaltet, Sicherungen und Anzeigen an den Frequenzumrichtern (FUs) kontrolliert.

Befüllung

Für die Versuche wird solargetrockneter Klärschlamm, Fleischknochenmehl und Tiermehl als Substrat mittels Radladerschaufel oder aus BigBags in den Vorlagebehälter geschüttet. Vor der Einfüllung wird eine Probe für die Bestimmung von Trockensubstanz und Aschegehalt genommen.

Das Substrat fällt durch einen geöffneten Absperrschieber und Gummi-Kompensator in den Einlaufschacht der Eintragschnecke.

Dichtheitsprüfung

Vor der N₂-Überlagerung und dem erstmaligen Hochheizen sind alle Hähne, Flanschdeckel und sonstige Öffnungen zu schließen und genügend Substrat bzw. Kohle in der Ein- und Austragschnecke und ausreichend Wasser im Glockenboden der Gasfackel vorzulegen. Am Blubbergeräusch in der Fackel erkennt man, dass das gesamte Gas durch den Gas Schlauch zur Fackel entweicht und nicht durch Öffnungen in Abscheide- und Fördersystemen oder andere offene Stellen.

Betrieb allgemein

Die motorisch angetriebene Schneckenwendel der Eintragschnecke befördert das Substrat in den oberen Bereich des Reaktors. Der Reaktor selbst ist mit einer Festbettschüttung gefüllt, die entweder erstmalig aus Braunkohle oder kohlenstoffhaltigem Feststoff (NTK-Kohle) besteht, welcher bei vorausgegangenem thermokatalytischen Umsetzungen entstanden ist.

Steuerung

Das Steuerprogramm Bcon Labview wird PC-seitig gestartet, angemeldet und Reaktortemperatur, Drehzahl der Antriebe und Grenzwerte werden über die Sollwerteneinstellung festgelegt. Hiermit können alle relevanten Parameter am und um den Reaktor abgelesen und Einfluss auf diese genommen werden.

Aufheizen

Vor dem Aufheizen des Reaktors über die sechs installierten Heizkreisläufe plus der Heizung des Gasrohres wird zur Inertisierung für 10 Minuten mit ausreichend Stickstoff gespült. Danach werden nur noch die Lager von mechanischen Einführungen (Wellen und Lager) und die Druckmessdosen mit N₂ überlagert. Dazu wird mit Hilfe des Betriebsdruckmanometers über das Druckminderventil ein Druck von max. 1 bar eingestellt.

Nach der kalten Befüllung heizt man den Reaktor und dessen Festbett auf die gewünschte Reaktionstemperatur auf. Dabei werden die Schnecken für Durchmischung und Rückführung zeitweise eingeschaltet, um eine schnellere Vergleichmäßigung der Festbetttemperatur herzustellen. Dazu wird auch die Stützflamme der Gasfackel entzündet, um eventuell entstehende Gase zu verbrennen. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird Substrat unterhalb des Feststoffspiegels eingetragen und von den im Reaktorinneren rotierenden Paddeln und Scharen durchmischt bzw. untergehoben.

4.7 Umsetzungen in der Pilotanlage

An der Kläranlage des AZV Füssen wurden im Rahmen des Pilotprojekts insgesamt 8,4 t Klärschlamm, 0,9 t Fleischknochenmehl und 0,28 t Tiermehl umgesetzt. Tab. 11 zeigt die Substratparameter Trockenrückstand (TR) und organischer Trockenrückstand (oTR) der eingesetzten Substrate.

Tab. 11: Substratparameter der eingesetzten Ausgangsstoffe

Parameter	Klärschlamm ¹	Fleischknochenmehl	Tiermehl
TR	85-90	98	94
oTR	52	54-58	77

¹ anaerob stabilisiert, solargetrocknet

In Abb. 23 ist die ursprüngliche Reaktorkonfiguration an der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen dargestellt. Nach einem Durchsatz von 0,5 t solargetrocknetem Klärschlamm wurden 37,5 kg Öl erhalten (Details siehe [21]). Damit bestätigen sich die Ergebnisse aus dem Laborbetrieb.

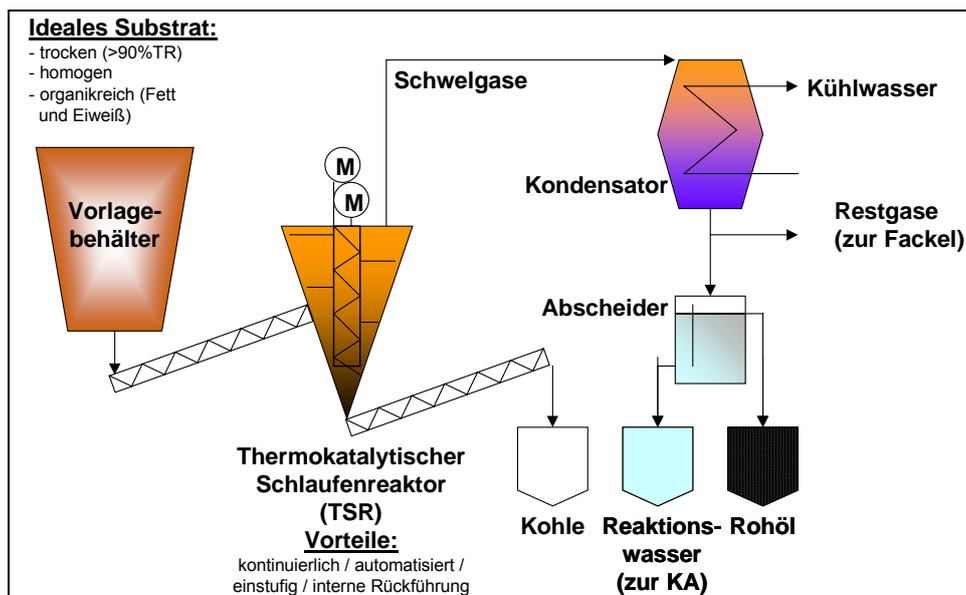


Abb. 23: Verfahrensschema des Kondensations- u. Abscheidesystems mit Röhrenkondensator und Schwerkraftabscheider

Entgegen den bisherigen Erfahrungen im diskontinuierlichen, statischen Laborreaktor kam es beim kontinuierlich durchmischten Pilotreaktor mit Oberflächenkondensation (Abb. 23) anteilig zur Ausschleusung von Feinstäuben, die sich als Feststoff-Öl-Wasser-Schlamm (Mischphase) in den Leitungen zum Kondensator, im Kondensator selbst und im Abscheider niederschlugen. Details dazu wurden bereits in [21], S. 92, dargelegt.

Durch ein verbessertes Kondensations-Abscheide-System (Abb. 24) konnte dieses Verstopfungsproblem behoben und eine Trennung der Mischphase erreicht werden. Der Oberflächenkondensator wurde zu diesem Zweck durch einen Sprühkondensator ersetzt und das entstehende Kondensat in einem Pufferbehälter gesammelt. Das Kondensat gelangte in eine Drei-Phasen-Zentrifuge und wird so in Reaktionswasser, Rohöl und Staub aufgetrennt.

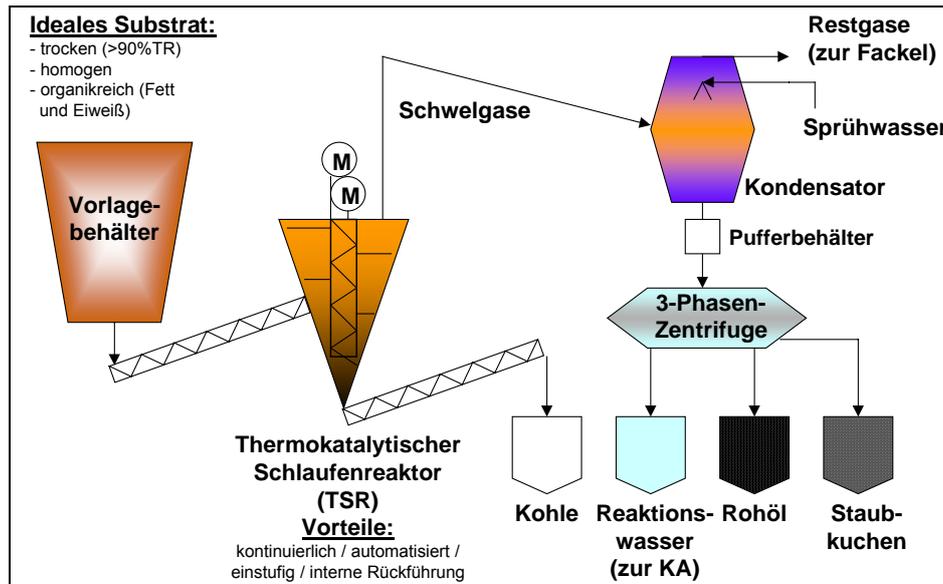


Abb. 24: Verfahrensschema Sprühkondensation mit Pufferbehälter und Zentrifuge
Die Ergebnisse für Klärschlamm und Fleischknochenmehl zeigen Abb. 25 und Abb. 26.

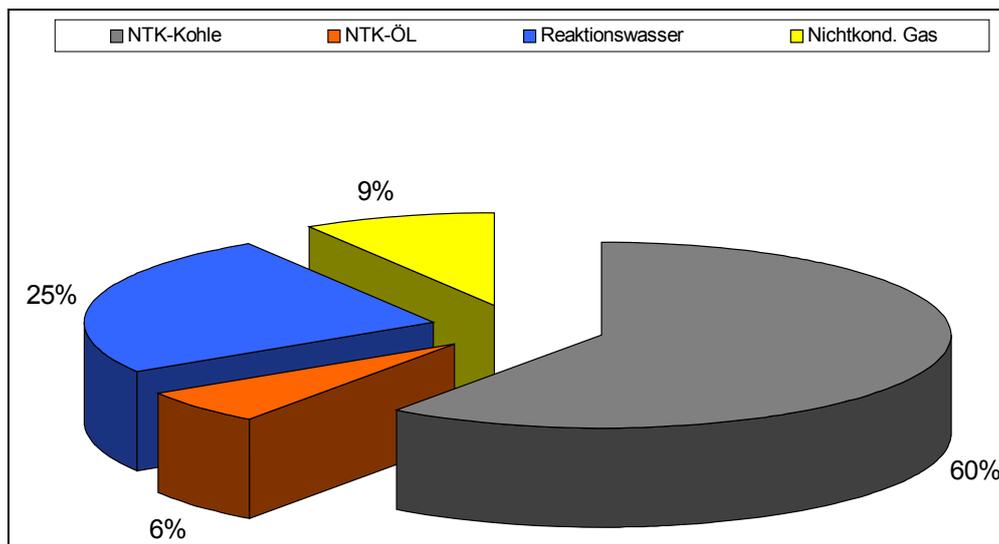


Abb. 25: Produktausbeuten aus solargetrocknetem Klärschlamm während des kontinuierlichen Betriebs mit Sprühkondensation

Die bilanzierten 6% Öl bei Konvertierung von Klärschlamm sind durch eine verminderte Auskondensation im Sprühkondensator zu erklären, was durch die erhöhten Temperaturen in der Gasfackel bestätigt wurde.

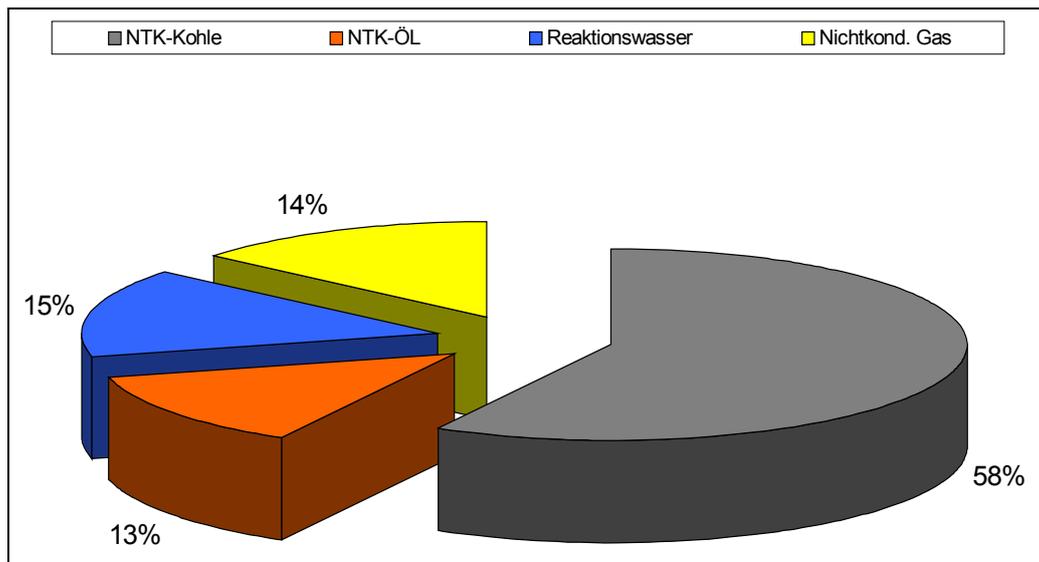
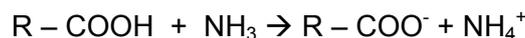
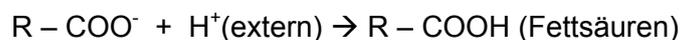


Abb. 26: Produktausbeuten aus Fleischknochenmehl während des kontinuierlichen Betriebes mit Sprühkondensation

Besondere Beobachtungen sind von der Umsetzung von Tiermehl (TM) und Fleischknochenmehl (FKM) in der Pilotanlage zu berichten. Hier bildete sich Schaum in der Ölphase. Durch Ansäuern konnte dieser zerstört werden. Dies bedeutet, dass nicht umgesetzte Fettsäuren mit ausgetragem Stickstoff und Ammoniak nach folgender Gleichung Salze bilden:



Salze langkettiger Fettsäuren sind Seifen, die die Schaumbildung verursachen. Ansäuern bewirkt eine Schaumzerstörung durch Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts:



Bekanntlich sind die Anionen schwacher Säuren Basen, die als Protonenakzeptoren wirken, wodurch die undissoziierten Fettsäuren entstehen. Im Ergebnis ist bei der Niedertemperaturkonvertierung von Tiermehl und Fleischknochenmehl mit angesäuertem Sprühwasser zu fahren.

Insgesamt ergaben sich folgende Produktmengen (Tab. 12) während der gesamten Projektphase:

Tab. 12: Produktmengen bei der Umsetzung von Klärschlamm und Fleischknochenmehl

Substrat/Produkt	NTK-Kohle [kg]	Öl [L]	Öl-Schlamm [kg]	RW [L]
Klärschlamm	4.900	260	400	2.500
Fleischknochenmehl	490	66	40	180

In Bezug auf Tiermehl und Fleischknochenmehl ist für die weitergehende Wertschöpfung insbesondere der hohe P-Gehalt im festen Rückstand interessant (siehe Kapitel 4.7.2.1.1.1).

4.7.1 Weitergehende Verfahrensmodifikationen

Nach dem Betrieb der Pilotanlage in Kombination mit der Drei-Phasen-Zentrifuge wurden auch Versuche mit einer Rückführung des Sprühwassers mit und ohne Kühlung und Phasentrennung durch vorgeschaltete Schwerkraftabscheidung durchgeführt. Durch diese Verfahrensvariante entfällt die Pufferung, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens interessant ist.

4.7.2 Charakterisierung der Produkte

Bei der Niedertemperaturkonvertierung von Klärschlamm entstehen Kohlenwasserstoffe im Bereich von 6 – 14% in Abhängigkeit vom Gehalt der organischen Trockensubstanz, insbesondere dem Gehalt an Fetten und Eiweißstoffen. Etwa 60% des ursprünglichen Klärschlammes fallen als fester kohlenstoffhaltiger Rückstand an. Prägend für die Wirtschaftlichkeit der NTK sind also, neben der Volumenreduzierung des Klärschlammes, gesicherte Verwertungsmöglichkeiten der Kohlenwasserstoffe und des festen Rückstandes.

4.7.2.1 Fester kohlehaltiger Rückstand (NTK-Kohle)

Aus Klärschlamm:

Die NTK-Kohle verlässt das Austragssystem mit ca. 40°C und wird in Big Bags gefördert. Bei nachträglicher Veraschung ist das Material rötlich gefärbt, was auf Fe_2O_3 und FePO_4 deutet, welches aus Kläranlageninternem Zusatz von FeCl_3 zur Phosphatfällung resultiert.

Das Material ist stumpf, feinkörnig bis staubförmig, hat einen hohen Schüttwinkel und zeigt bei Lagerung im Big Bag Selbsterhitzung infolge von Adsorptionskräften durch Reibung. Eine Zusammenfassung der Analysen in Tab. 13 und ein Vergleich der NTK-Kohle mit den Anforderungen nach AbfKlärV finden sich in Tab. 14.

Die Korngrößenverteilung und die Körnungslinie der NTK-Kohle finden sich in Anhang 7.7. Die Körnungslinie der NTK-Kohle veranschaulicht, dass der Anteil der Körnung bis 1000 μm 86% und bis 500 μm 60% beträgt.

Das stumpfe Material und der hohe Schüttwinkel führt in der Austragsschnecke zu Verdichtungsprozessen, die Schnecke verstopft und kommt zum Stillstand. Mit einer hohen Drehzahleinstellung ab 30 Hz kann diesem Problem entgegengewirkt werden.

Aus Tab. 14 geht hervor, dass der feste kohlenstoffhaltige Rückstand die Zielwerte für die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und entsprechende EU-Richtlinie eingehalten werden.

Die Röntgenspektroanalyse des festen Rückstandes (Anhang 7.7) zeigt, dass die Elemente Kohlenstoff (C) mit > 34% und Sauerstoff (O) mit 39,1% überwiegen. Außerdem sind relativ hohe Konzentrationen an Calcium (Ca; 9,15%), Phosphor (P; 4,87%), Eisen (Fe; 3,94%) und Silizium (Si; 3,57%), Aluminium (Al; 2,1%), Magnesium (Mg; 1,33%), Kalium (K; 0,76%) nachzuweisen, sowie Spuren von Schwefel (S; 1,14). Letzter Wert korrespondiert gut mit dem Wert aus der Elementaranalyse (Tab. 13).

Die mit ICP-MS bestimmten Schwermetallprofile (Pb, Cu, Cr, As, Cd, Ni, Zn und Hg) sind in Kapitel 4.10 beschrieben und werden dort im Zusammenhang mit dem Elementtransfer bei der NTK diskutiert.

Tab. 13: Gesamtergebnisse von NTK-Kohle-Analysen (NTK-Kohle aus anaerob stabilisiertem, solargetrocknetem Klärschlamm)

	Einheit	NTK-Kohle
TS	%	>97
oTS	%	36
Flüchtige	%	21,1
Schüttdichte	kg/m ³	876

Luftstrahlsiebung		
Siebung 0,2	%	59,3
Siebung 0,09	%	70,6

Hu	kJ/kg	7660-9300
----	-------	-----------

Pb	mg/kg	48,63
Cd	mg/kg	1,57
Cr	mg/kg	55,10
Cu	mg/kg	256,33
Ni	mg/kg	48,12
Hg	mg/kg	0,26
Zn	mg/kg	1322,18
As	mg/kg	2,16
AOX	mg/kg	220,00

	Elementaranalyse	
C	%	25,4
H	%	1,3
N	%	2,7
S	%	1,2

Röntgenspektralanalyse [%]	
C	>34
O	39,1
Ca	9,2
S	1,1
P	4,9
Fe	3,9
Si	3,6
Al	2,1
Mg	1,3
K	0,8

pH-Wert	-	7,5
Summe PCB	mg/kg TS	0,01
PCDD/PCDF (TE nach NATO)	ng/kg TS	32
Summe PAK nach EPA	mg/kg	2,45

Halb-Quantitative Analyse ASQ; 570 °C		NTK-Kohlen-Asche	Anteil in
		Normalisierte Konz.	NTK-Kohle
P2O5	%	42,1	26,9
CaO	%	14,5	9,3
Fe2O3	%	11,6	7,4
SO3	%	10,4	6,7
SiO2	%	7,3	4,7
Al2O3	%	7,04	4,5
MgO	%	4,74	3,0
K2O	%	1,06	0,7
TiO2	%	0,748	0,5
Cl	%	0,171	0,1
ZnO	%	0,104	0,1

Tab. 14: Vergleich der Anforderungen AbfKlärV & NTK-Kohle aus Klärschlamm

Parameter	Einheit	Anforderungen			Zielwerte	Werte NTK-Kohle Füssen
		AbfKlärV, 1992		Richtlinie	Grenzwert EU	
		Boden	Schlamm	86/278/EWG	Schlamm	
				Grenzwerte ³⁾	Vorschlag ⁴⁾	
		bezüglich Trockenmasse				
AOX	mg/kg	-	500	-	500	220
PAK	mg/kg	-	-	-	6	2,45
PCB	mg/kg	-	je 0,2	-	0,8	0,01
PCDD/PCDF	ng TE ¹⁾ /kg	-	100	-	100	32
Blei	mg/kg	100	900	750-1200	500	48,6
Cadmium	mg/kg	1,5 (1) ²⁾	10 (5) ²⁾	20-40	5	1,6
Chrom	mg/kg	100	900	-	800	55,1
Kupfer	mg/kg	60	800	1000-1750	800	356,3
Nickel	mg/kg	50	200	300-400	200	48,1
Quecksilber	mg/kg	1	8	16-25	5	0,3
Zink	mg/kg	200 (150) ²⁾	2500 (2000) ²⁾	2500-4000	2000	1322,2

¹⁾ Dioxine und Furane: Toxizitätsäquivalente TCDD

²⁾ für leichte Böden mit Tongehalt < 5%; oder pH zwischen 5 und 6

³⁾ Grenzwertvorschläge für Schwermetalle im Klärschlamm zur landwirtschaftlichen Verwertung

⁴⁾ EU-Vorschlag (2000) mittelfristig bis 2015

Aus Fleischknochenmehl:

Folgende gemittelte Werte ergaben sich für die NTK-Kohle aus Fleischknochenmehl.

Parameter	NTK-Kohle aus Fleischknochenmehl
TR [%]	>97
oTR [%]	28-33

Die Röntgenspektralanalyse des festen Rückstands aus Fleischknochenmehl (Anhang 7.7) zeigt neben großen Mengen an Kohlenstoff (C; 34,5%) und Sauerstoff (O; 35,6%) signifikante Calcium- und Phosphorkonzentrationen (Ca; 16,4%, P; 7,8%), herrührend aus dem tierischen Knochen-Apatit. In Spuren sind auch Eisen (Fe), Silizium (Si), Aluminium (Al), Kalium (K) und Schwefel (S) nachweisbar.

Den Versuchsreihen mit Fleischknochenmehl im Pilotanlagenbetrieb gingen Umsetzungen mit Klärschlamm voraus. Folglich wurde das Fleischknochenmehl (FKM) in schon im Reaktor befindlichen festen Rückstand aus Klärschlamm eingetragen. Da Klärschlamm und damit dessen fester Rückstand einen geringeren Phosphorgehalt aufweist als FKM und dessen fester Rückstand, ergibt sich beispielsweise in Bezug auf Phosphor ein Verdünnungseffekt. Dadurch erklärt sich der nachweislich geringere Phosphorgehalt von festem FKM-Rückstand aus der Pilotanlage im Vergleich zum Phosphorgehalt aus den Laborumsetzungen (Kapitel 4.7.2.1.1.1).

4.7.2.1.1 Verwertungsmöglichkeiten von NTK-Kohle

Bei der Realisierung technischer NTK-Anlagen ist eine dezentrale Verwertung der festen kohlenstoffhaltigen Rückstände anzustreben. Zielführend sind insbesondere Ziegeleien und Fabriken der Zementherstellung. Bei Ziegeleien ist der Kohlenstoffgehalt zur Förderung der Porosität von Bedeutung. Energetisch ist jedoch auch die Mitverbrennung des festen NTK-Rückstandes mit ca. 10 – 12 MJ/kg interessant. Bei einer Standardbildungsenthalpie für Kohlendioxid $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$ ist einer Tonne des festen, kohlenstoffhaltigen Rückstands rechnerisch ein CO₂-Einsparpotential von 1,1 t zuzuordnen.

4.7.2.1.1.1 Phosphatrückgewinnung aus den festen NTK-Rückständen

Der feste Rückstand ist potentiell eine interessante Ressource zur Rückgewinnung von Phosphor [30, 31, 32, 33]. In Abb. 27 ist der Gehalt an Phosphat pro Gramm festen kohlenstoffhaltigen Rückstand verschiedener NTK-Substrate aufgetragen. Im Vergleich zu Gehalten beim Aufschluss mit Königswasser.

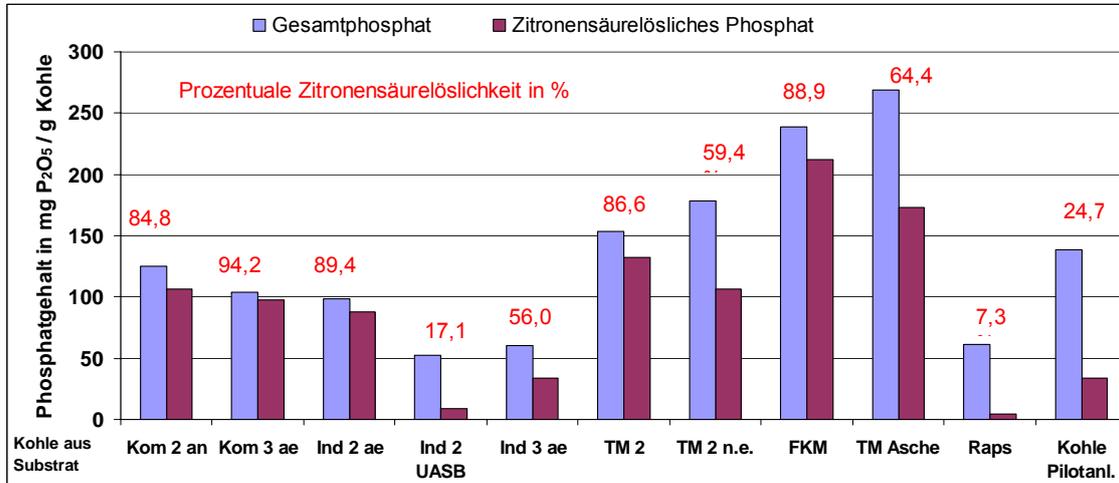


Abb. 27: Gewinnung von Phosphat aus dem festen Rückstand der Konvertierung von kommunalem (Kom) und industriellem (Ind) Klärschlamm, Tiermehl (TM), Fleischknochenmehl (FKM), Raps und Kohle aus der Pilotanlage durch Aufschluss mit Königswasser bzw. Extraktion mit 2%iger Zitronensäure (n.e.= nicht entfettet); Vergleichswert: Tiermehlasche

Eine sehr gute Zitronensäurelöslichkeit von 88,9% ist bei den festen Rückständen aus der NTK von Fleischknochenmehl zu finden. Unabhängig von der derzeit sehr kontroversen Diskussion bezüglich der Sinnhaftigkeit der Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm (Belastung mit Schwermetallen, Kapitel 4.10.1), bleibt festzuhalten:

- Tiermehl und Fleischknochenmehl haben in der Regel keine Gehalte an Schwermetallen, die Anlass zu Bedenken geben könnten
- aus den festen Rückständen der NTK von Fleischknochenmehl ist Phosphat weitgehend pflanzenverfügbar
- die direkte Anwendung von festen Rückständen aus der NTK von Tier- und Fleischknochenmehl setzt Freiheit von Prionen (Kapitel 4.3.3.3) und Arzneimittelrückständen (Kapitel 4.10.2) voraus.

4.7.2.1.1.2 Aktivkohlepotenzial

Das Aktivkohlepotenzial der festen NTK-Rückstände veranschaulicht Abb. 28.

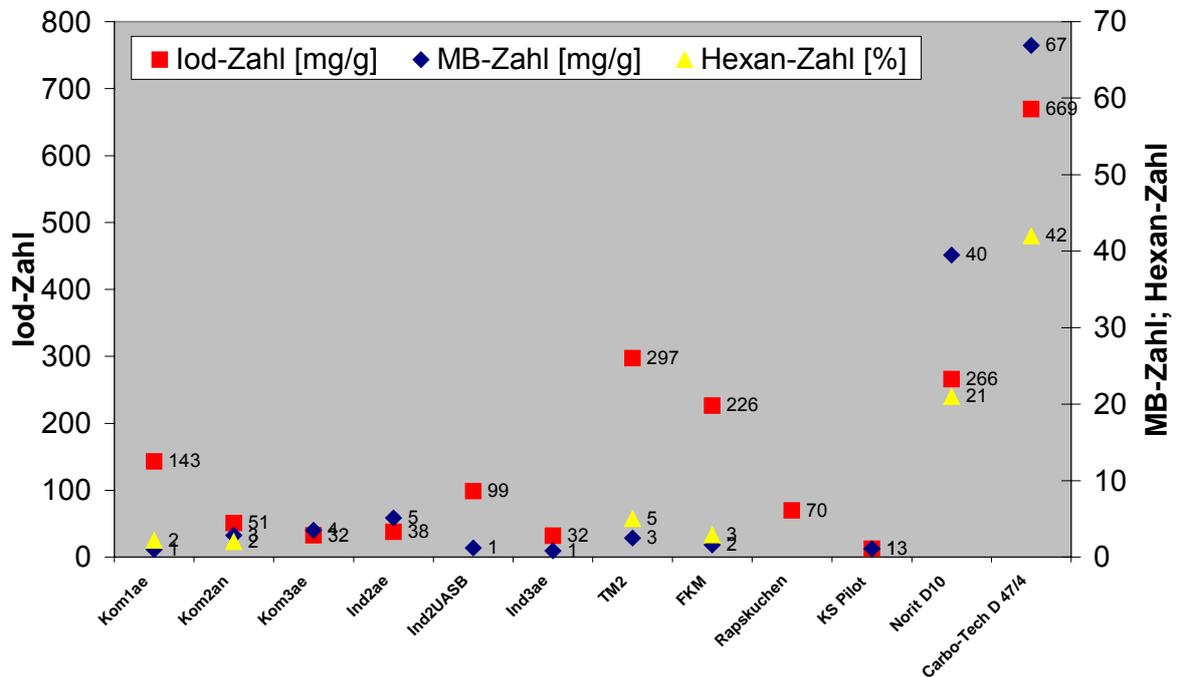


Abb. 28: Jod-Zahl, Methylenblauzahl und Hexan-Zahl der festen Rückstände aus der NTK-Umsetzung der angegebenen Substrate im Vergleich zu handelsüblichen Aktivkohleprodukten

Das Aktivkohlepotential des Kohlenstoffs in den festen Rückständen der Klärschlammkonversion wird durch den hohen Gehalt an Begleitstoffen (Aschen) begrenzt. Bei geringem Aschegehalt ist eine Aktivierung bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff nachzuschalten [34].

4.7.2.2 NTK-Öl

Das NTK-Öl wurde in Füssen direkt in entsprechende Behälter abgefüllt oder aus den Zentrifugenversuchen gewonnen und bilanziert.

4.7.2.2.1 Öl aus Klärschlamm

Das NTK-Öl aus Klärschlamm nach verschiedenen Verfahrensabläufen wird in Tab. 15 vorgestellt. Ergänzend befindet sich in Tab. 16 die Analyse eines externen Labors inkl. Vergleich mit den Anforderungen von Heizöl S (nach DIN 51 603).

Tab. 15: Eigenschaften NTK-Öl aus Klärschlamm

Parameter	Röhrenkondensator	Sprühkondensator v. 3.6.04 (nach Zentrifuge)
C [%]	78,1	81,5
H [%]	11,8	12,8
N [%]	5,6	4,1
S [%]	0,7	0,8
$\nu_{40^\circ\text{C}}$ [mm ² /s]	5,9*	11,4*
Heizwert Hu [MJ/kg]	37,5	38,0

* f (Rückvermischung)

Tab. 16: Vergleich zwischen NTK-Öl aus Klärschlamm und Heizöl S

Parameter		Einheit	NTK-Öl aus Klärschlamm	Anforderungen nach DIN 51 603 Heizöl S
Dichte bei 15°C		kg/m ³	942	k.a.
Heizwert		MJ/kg	34,79	≥ 39,5
Flammpunkt		°C	100	≥ 80
kinem. Viskosität	bei 20°C	mm ² /s	14,01	
	bei 40°C	mm ² /s	6,7	
	bei 100°C	mm ² /s		≥ 50
	bei 130°C	mm ² /s		≥ 20
Siedeverlauf	bis 70°C		(simulierter Siedeverlauf)	
	bis 100°C	Vol.-%	0,19	
	bis 250°C	Vol.-%	23,72	k.a.
	bis 350°C	Vol.-%	64,18	k.a.
	bis 370°C	Vol.-%	68,62	k.a.
Pourpoint		°C		k.a.
Koksrückstand n Conradson		Gew.-%	3,6	≤ 17
Schwefelgehalt		Gew.-%	2,4	≤ 2,8
Wassergehalt (Karl Fischer)		Gew.-%	8,9	≤ 0,5
Wassergehalt (Xylol)		Gew.-%	6,6	
Sedimente		Gew.-%		≤ 0,5
Oxidasche (750°C)		Gew.-%	0,6	≤ 0,15
Cetanzahl			nicht bestimmbar	k.a.
Cetanindex			24,5	k.a.
Lubricity (HFRR)		µm	227	k.a.

4.7.2.2.1.1 Kernresonanz-Spektren

Die Kernresonanz-Spektren (¹H-, ¹³C- und DEPT 135-NMR) von Öl aus der Konvertierung von Klärschlamm im Pilotmaßstab zeigen ein ähnliches Bild, wie die von Öl aus den Labor-konvertierungen (vgl. Kapitel 4.3.3.3.1). Auch hier überwiegen langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen (Abb. 29 bis Abb. 31).

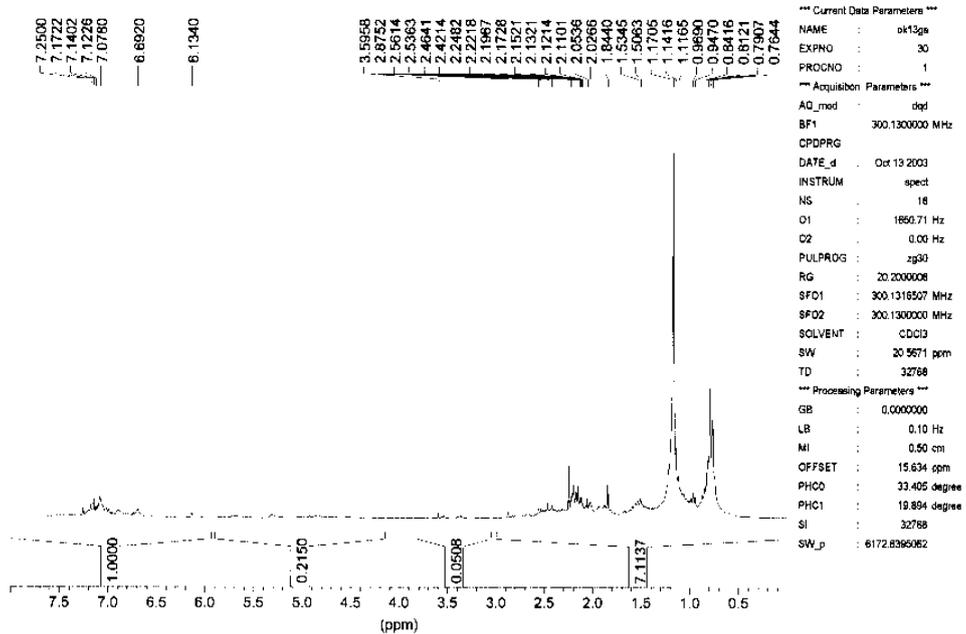


Abb. 29: ¹H – Kernresonanzspektrum des Öls aus der NTK von Klärschlamm im Pilotan-lagenbetrieb bei Röhrenkühlung. Überwiegend sind die Signale im Aliphatenbereich ($\delta \approx 0,5 - 2,4$ ppm) gegenüber solchen im Aromatenbereich ($\delta \approx 7$ ppm)

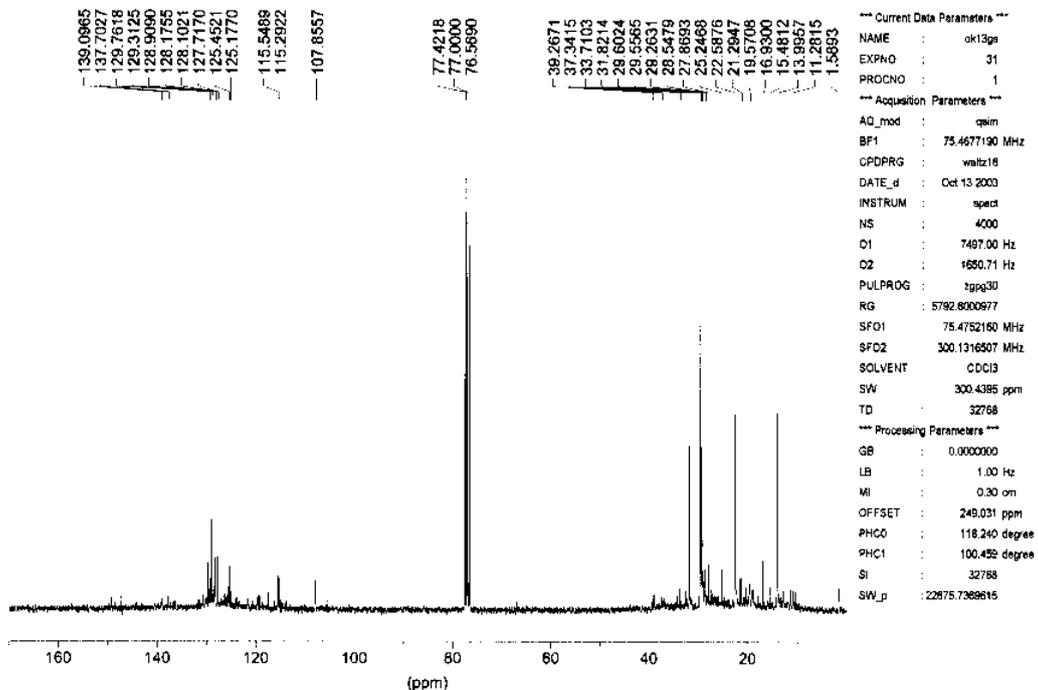


Abb. 30: ¹³C – Kernresonanzspektrum des Öls aus der NTK von Klärschlamm im Pilotan-lagenbetrieb

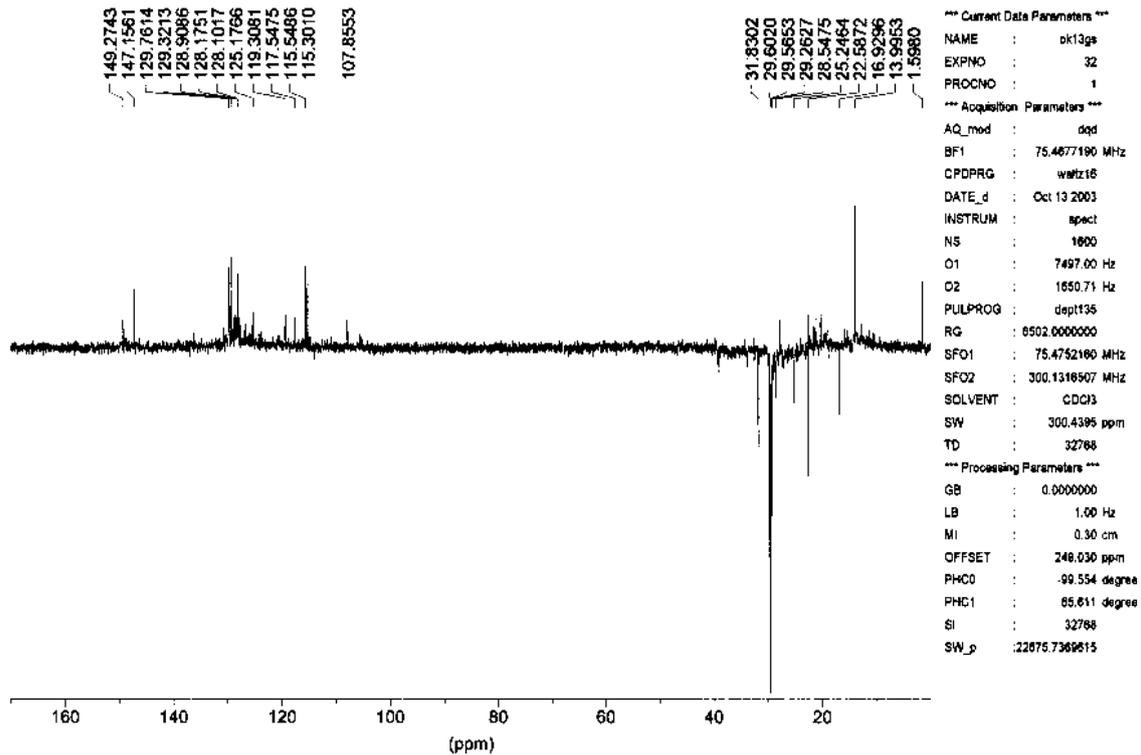


Abb. 31: DEPT 135-NMR von Konvertierungsöl aus Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb

4.7.2.2.1.2 IR-Spektren

Der Umbau von Oberflächenkondensation zur Sprühkondensation mit nachfolgender Zentrifugenaufbereitung ergab Änderungen bei der Ölqualität. Dies spiegelt sich in den IR-Spektren (Abb. 32 und Abb. 33) in Form der Reduktion der „Wasserstoff-Brücken-Bande“ bei 3300 cm^{-1} sowie Carbonylbande bei 1700 cm^{-1} . Durch Zentrifugieren kommt es zu einer besseren Wasser- und Fettsäureabtrennung. Die Zahl und Verteilung der intermolekularen $\text{R-COOH} \cdots \text{OH}_2$ - Assoziat und folglich die Intensität der OH-Bande wird dadurch verändert. Die Ölqualität verbessert sich.

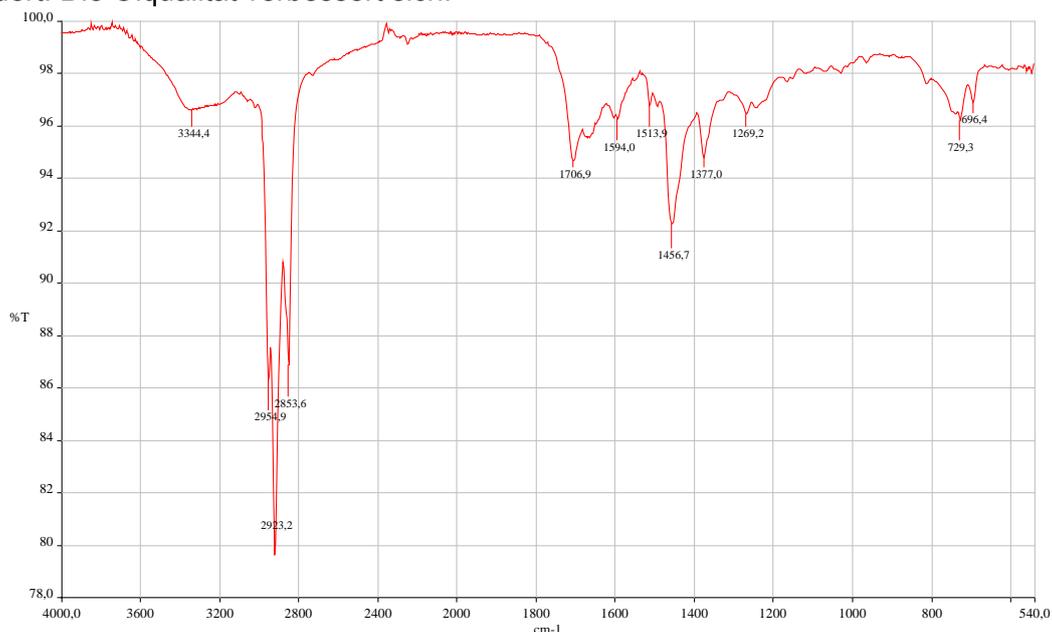


Abb. 32: IR-Spektrum von Öl aus Klärschlamm mit Röhrenkühler (Oberflächenkondensation)

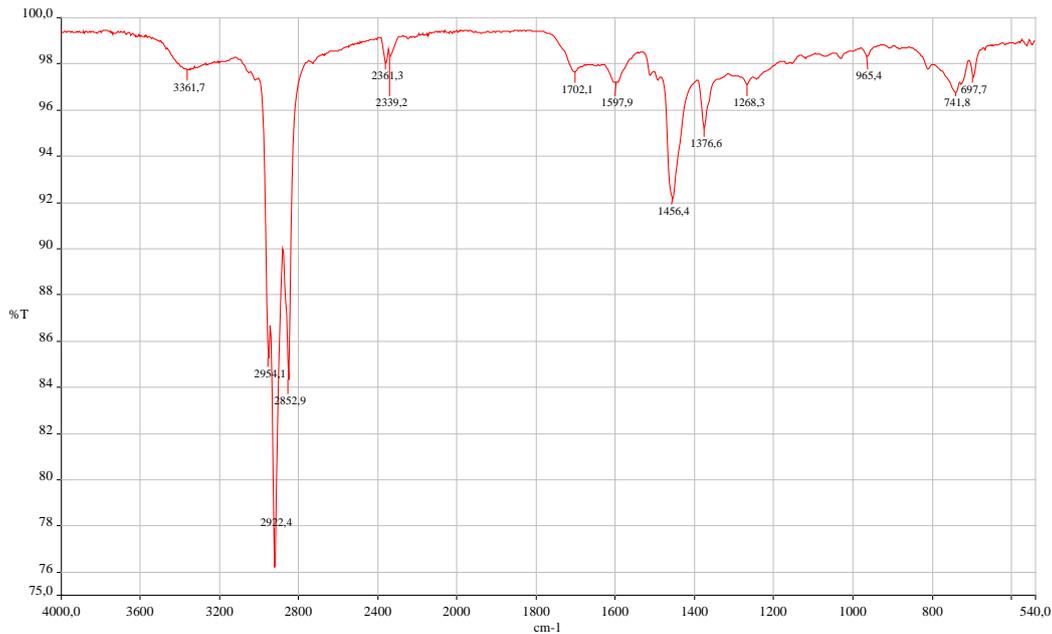


Abb. 33: IR-Spektrum von Öl aus Klärschlamm Füssen nach Sprühkondensation

4.7.2.2.2 Öl aus Fleischknochenmehl

Charakteristische Grundparameter für Öl aus Fleischknochenmehl zeigt Tab. 17.

Tab. 17: Eigenschaften NTK-Öl aus Fleischknochenmehl nach Sprühkondensation

Parameter	Messwert
C [%]	80,5
H [%]	12,4
N [%]	7,3
S [%]	0,2
Dichte [kg/m ³]	900
$v_{40^{\circ}\text{C}}$ [mm ² /s]	6,7 ¹ / 6,4 ²
Heizwert Hu [MJ/kg]	37,5

¹Reaktortemperatur: 400°C

²Reaktortemperatur: 450°C

4.7.2.2.2.1 IR-Spektrum

Unterstützt wird die Aussage der positiven Auswirkungen des Sprühkondensators mit anschließender Zentrifugenaufbereitung auf den Fettsäure- und Wassergehalt des Öles durch das IR-Spektrum von Öl aus Fleischknochenmehl (Abb. 34). Das IR-Spektrum zeigt ein ähnliches Bild wie das von Klärschlamm-Öl bei Sprühkondensation.

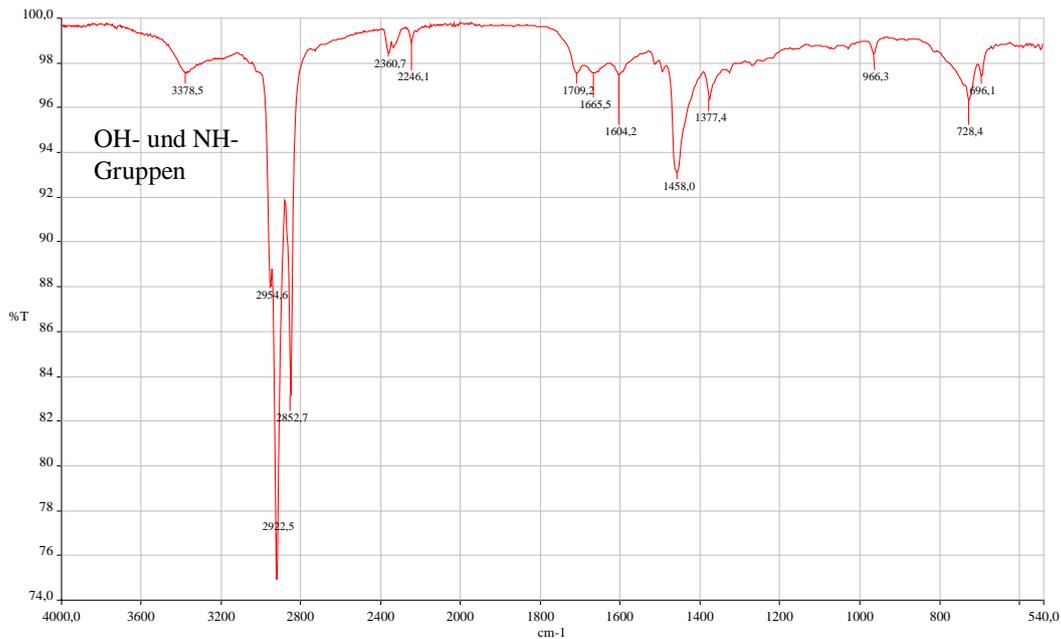


Abb. 34: IR-Spektrum von Öl aus Fleischknochenmehl nach Sprühkondensation

4.7.2.2.3 Verwendung der Öle

Beispielhaft für die Kläranlage Füssen kann das Öl zur Substitution des bisherigen Zukaufs an Heizöl (30.000 L pro Jahr) verwendet werden. Künftig könnte es in einem noch zu installierenden Blockheizkraftwerk (BHKW) der Beheizung des Faulraums und der Stromerzeugung dienen. Entsprechende Informationen und Angebote, auch zur Ölverbrennung, wurden eingeholt. Untersuchungen zum upgrading des NTK-Öls sind im Gange [35].

Das CO₂-Einsparpotential des Öls errechnet sich auf der Basis des analytischen Molverhältnisses von Wasserstoff und Kohlenstoff H/C = 1,6 (vgl. Tab. 9 und Tab. 15) zu 3,2 Tonnen CO₂ pro Tonne NTK-Öl (Rechnung siehe Anhang 7.7).

Verwertungsmöglichkeiten für das erzeugte Öl liegen auch im Bereich der Petro- und Oleochemie. An Raffinerien bereits bestehende Verfahren des katalytischen Crackens könnten für die Aufbereitung der entstehenden Öle zu hochwertigen Kraftstoffen genutzt werden.

4.7.2.3 Reaktionswasser bzw. wässrige Phasen

Bei Sprühkondensation vermischt sich das bei der Entfunktionalisierung der Kohlenhydrate entstehende, eigentliche Reaktionswasser mit dem zur Kondensation eingesetzten Fremdwasser. Entsprechende Betriebswässer sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 18: Parameter von wässrigen Phasen (gemittelte Werte)

(¹) Versuchsphase Februar-März 2004: Sprühkühlung mit Drainagewasser ohne Aufkonzentrierung, (²) Versuchsphase September 2004: Kreislaufführung des Kondensationswassers). Fehlergrenzen $\pm 10\%$.

Parameter/Produkt	Röhren- kondensator	Zentrat aus Frischwasser- Sprühkühlung	Kreislaufwasser Sprühkondensation	
			KS ²⁾	FKM
	KS	KS ¹⁾	KS ²⁾	FKM
C [%]	5,0	0,3	1,2 - 1,7	0,6
H [%]	12,2	13,4	14,4 - 14,6	11,8
N [%]	2,5	0,3	0,6 - 1,0	0,6
S [%]	0,1	0,3	0,1 - 0,6	0,2
TR [%]		0,4	0,3	0,3
pH [-]	9,1	9,4	8,3	9,8
LF [mS/cm]	-	-	46	100
CSB [mg/l]	104.000	6.600	52.720	21.400
BSB ₅ [mg/l]	50.000	2.200	4.300	7.120
NO ₂ -N [mg/l]	-	41	0,26	0,27
NO ₃ -N [mg/l]	-	31,5	18,8	61,5
NH ₄ -N [mg/l]	26.000	91,9	0,2	0,3
Gesamt-N [mg/l]	-	155	66	112
PO ₄ -P [mg/l]	-	3	6,6	5,5

Von Interesse für den Betreiber der Kläranlage war die Untersuchung der Rückbelastung der in Tab. 18 genannten Abläufe.

4.7.2.3.1 Rückbelastung der Kläranlage durch NTK-Reaktionswasser

Projektbezogen wurde das NTK-Reaktionswasser versuchsweise an verschiedenen Stellen der Kläranlage zugemischt.

- a) Einlauf der Kläranlage über die offene Ringkanalisation
- b) Direkte Einleitung in das Belebungsbecken mittels einer geschlossenen Leitung

Im Falle a) traten durch die offene Zufuhr über das Betriebsgelände der KA Geruchsbelästigungen auf. Darüber hinaus kann die Ansammlung in den Geschiebeschächten des zentralen Einlaufs bei unterschiedlichem externen Zufluss zu Stoßbelastungen der KA führen. Aus diesem Grunde ist generell die Einleitung in der Variante b) vorzuziehen. Begründung: Geruchsbelästigung wird vermieden. Aus den kontinuierlichen Aufzeichnungen der Kläranlage des AZV Füssen ist keine Beeinträchtigung durch NTK-Abwässer auf die Ablaufwerte in den Vorfluter zu erkennen. Auch die Betriebsvariante der Zuführung während der Nacht zur Vergleichmäßigung der allgemeinen Kläranlagenbelastung kann sich im Einzelfall günstig auswirken. In diesem Falle kann ein Pufferbehälter für das NTK-Reaktionswasser sinnvoll sein. Abb. 35 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für verschiedene Betriebszustände der KA Füssen. Eine weitere Versuchsphase befindet sich in Anhang 7.7.

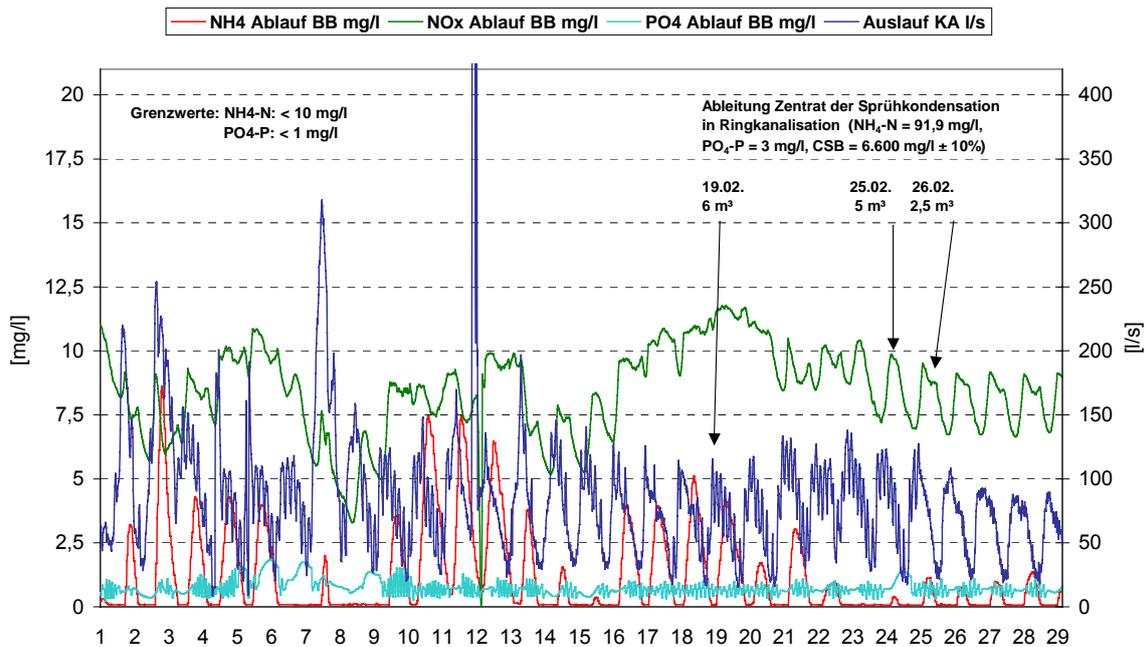


Abb. 35: Ganglinien der KA Füssen (Biosys) vom Februar 2004 (Ablauf Belebungsbecken). Beachte: Stoßbelastungen am 19.02., 25.02. und 26.02. durch Eintrag des Zentrats aus dem Zentrifugenbetrieb bei Einleitung in den zentralen Zulauf der KA über den Ringkanal. (hellblau: $\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/l], blau: Auslaufmenge [l/s], rot: $\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/l], grün: NO_x Ablauf BB [mg/l])

Am Beispiel der Kläranlage Füssen lässt sich das allgemeine Belastungspotential exemplarisch beschreiben. Aus dem Gesamtaufkommen von ca. 650 t/a Klärschlamm mit 75% TR resultieren bei 20% Reaktionswasserausbeute etwa 97,5 t Reaktionswasser pro Jahr. Bei einer CSB-Belastung von $0,2 \text{ t} / \text{m}^3$ ergeben sich daraus pro Tag 53 kg CSB. Vergleicht man diesen Wert mit dem gegenwärtigen Zulauf der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen von 5477 kg CSB / d [36], so wird bei der betriebsinternen thermokatalytischen Klärschlammmentsorgung die KA mit ca. 1% zusätzlicher CSB-Fracht belastet. Dies liegt innerhalb der Schwankungsbreite des Kläranlagenbetriebs.

4.7.2.4 Nichtkondensierbares Gas

Es wurde die Zusammensetzung der nichtkondensierbaren Gase direkt nach der Sprühkondensation ermittelt:

Dichte:	0,7 kg/m ³
Summe CO, CO ₂ , CH ₄ :	80 Vol.-%
Heizwert H _u :	12 MJ/kg

Die Originaldaten sind in Anhang 7.8 zu finden. Für eine weitere Untersuchung wurden folgende emissionstechnische Daten vor der Fackel ermittelt:

- Abgastemperatur:		- Volumenstrom:	
Trockenes Thermometer	440,5 K	Betrieb:	81 m ³ /h
Feuchtes Thermometer	331,4 K	Norm feucht:	47 m ³ /h
- Feuchtegehalt*:	0,142 kg/m ³	Norm trocken:	40 m ³ /h
- Dichte des Abgases im Betriebszustand:	0,705 kg/m ³	- Abgasanalyse:	
- Wurzelwert des mittl. Dyn. Druckes:	0,14 hPa	CO ₂ :	3,8%
- Stat. Druck:	-0,02 hPa	O ₂ :	14,7
- Mittlere Abgasgeschwindigkeit:	2,4 m/s	CO:	<0,1
		N ₂ (Rest):	81,5

*) bez. Normzustand (0 °C; 1013 hPa entspr. 273 K; 1013 hPa)

In Tab. 19 ist eine rechtliche Einordnung der gemessenen Emissionswerte nach der NTK-Gasfackel zu finden. Im Anhang 7.9 finden sich entsprechende Werte nach der Verbrennung, die von einem extern beauftragten Labor gemessen wurden.

Tab. 19: Vergleich der Analysenwerte des verbrannten, nichtkondensierbaren Gases nach der NTK-Fackel mit einschlägigen Emissionsanforderungen

		Emissionsanforderungen bei der Abfallverbrennung			Pilotanlage Füssen NTK-Fackel ¹⁾ trocken, 11% O ₂ Tagesmittel
		TA Luft	17. BImSchV	EU-Richtlinie	
		1990	2001	2000	
	Bezug mg/m _N ³	Rest.-Verbr. trocken, 11% O ₂ Tagesmittel	Abfallverbrennung trocken, 11% O ₂ Tagesmittel		
	HCl	50	10	10	-
	HF	2	1	1	-
	SO _x	100	50	50	-
	NO _x	500	200	200	-
	CO	100	50	50	< 0,1
	TOC	20	10	10	-
	Staub	30	10	10	1,3
		Besondere Staubinhaltsstoffe [mg/m _N ³]			
Klasse I	Hg, Cd, Tl	0,2	0,05	0,05	< 0,001
Klasse II	Pb, As, Co, Ni, Se, Te	1	0,03	0,05	< 0,001
Klasse III	Sb, Pb, Cr, CN-, F-, Cu Mn, Pt, Pd, Rh, V, Sn	5	0,5	0,5	< 0,001
PCDD/F	Tox.äqu. (TE) [ng/mN ³]	-	0,1	0,1	0,004
PCB					n.n. ⁴⁾
PAK		0,05 ³⁾			n.n. ⁵⁾
Gesamt-C		50 ²⁾			11,8
NH ₃		30 ²⁾			8,8
H ₂ S		3 ²⁾			< 0,5
- n.n. = nicht nachweisbar (Signal/Rauschverhältnis kleiner 3/1)		NWG=Nachweisgrenze			
1) ABC Dr. Klose GmbH, Wenigmünchen		4) (NWG = 0,01 ng/m ³)			
2) TA Luft (2002)		5) (NWG = 0,1 µg/m ³)			

4.7.2.5 Ölschlamm

Während des Betriebes mit Klärschlamm im NTK-Reaktor setzen sich etwa 5% Ölschlamm im Kondensations- und Abscheidesystem ab.

Ein Anfall von Ölschlamm ist an folgenden Stellen zu beobachten:

- Ablasshähne unter dem Sprühkondensator
- Am Boden des Trenn- und Abscheidebehälter

Er wurde manuell entfernt und zwischengelagert.

Der Ölschlamm hat einen mittleren Trockenrückstand von ca. 65% TR nach entsprechend langer Lagerung und damit Absetzmöglichkeit. Kleinere, mitgeschleppte und abgesetzte Partikel haben einen Asche-Gehalt von ca. 37%, größere, abgesetzte Partikel von ca. 44%.

In Anhang 7.7 sind die Korngrößenverteilung (Abb. 65) und die Körnungslinie (Abb. 66) von Siebversuchen des Staubanteiles des Ölschlammes dargestellt. Der Ölschlamm wurde dazu in der Laborkonvertierungsanlage umgesetzt, um das Öl auszutreiben. Der entstandene Rückstand ist hiernach der Siebung unterzogen worden.

Durch Versuche in einer beheizbaren statischen Becherzentrifuge erhielt man bei 60 °C aus 12g gut abgesetzten Ölschlamm 4g Öl-Wassergemisch mit 1/3 Öl und 2/3 Wasser. Bezogen auf die 400 kg Ölschlamm kamen dann noch 90 kg Öl zur Ölausbeute aus Klärschlamm dazu.

Fazit: Der aus dem zentrifugierten Ölschlamm entstandene feuchte Schlammkuchen wird in den NTK-Reaktor zurückgegeben.

4.7.3 Energieverbräuche und -kosten

4.7.3.1 Antriebe

Die elektrischen Leistungen der Antriebe 1 - 4 (berechnet aus Strom- und Spannungswerten der Frequenzumrichter) sind in Tab. 20 zusammengefasst.

Tab. 20: Abgelesene Spannungen und Ströme der Antriebe

Antrieb	U_{gem} [V]	I_{gem} [A]	P [W] ¹
1 Reaktorschnecke	124	2,1	451
2 Mischschnecke	61	5,6	592
3 Eintragsschnecke	124	4,1	881
4 Austragsschnecke	124	2,2	473

¹ Leistung $P = \text{Spannung } U_{\text{gem}} \times \text{Stromstärke } I_{\text{gem}} \times \sqrt{3}$

Der spezifische Verbrauch aller elektrischen Verbraucher (Antriebe, Pumpen, Schaltschrank) außer den Heizungen lässt sich in Abb. 70 (Anhang 7.10) ablesen. Aus dem gemessenen Wert von 46 kWh/d und einem Klärschlammeintrag von 0,65 t KS/d berechnet sich der spezifische Strombedarf zu $(46 \text{ kWh/d}) / (0,65 \text{ t KS/d}) = 70 \text{ kWh/t KS}$ bei einem TR-Gehalt des Klärschlammes von ca. 85%.

4.7.3.2 Heizung

Der spezifische Verbrauch der Heizungen, bestehend aus den sechs Heizkreisläufen am Reaktorkorpus und am Gasrohr, lässt sich in Abb. 70 (Anhang 7.10) ablesen. Aus dem gemessenen Wert von 325 kWh/d und einem Klärschlammeintrag von 0,65 t KS/d berechnet

sich der spezifische Strombedarf für die Heizungen zu $(325 \text{ kWh/d}) / (0,65 \text{ t KS/d}) = 500 \text{ kWh/t KS}$ bei einem TR-Gehalt des Klärschlammes von 85%.

Der Energieverbrauch ohne Substrateintrag (Wärmeverluste) wurde mit 100 kWh/d ermittelt. Bezogen auf eine Tonne Klärschlamm ergibt sich ein Betrag von $100 \text{ kWh/d} / 0,65 \text{ t KS/d} = 153 \text{ kWh/t KS}$.

In Anhang 7.10 finden sich Darstellungen zu Stromverbräuchen der Pilotanlage. Dort sind in Abb. 67 die Aufsummierung des verbrauchten Stromes anhand einer Verbrauchslinie dargestellt und in Abb. 68 abgelesene Tageswerte (pro 24h) zu finden. Insgesamt wurden von der NTK-Pilotanlage rund 17.350 kWh Strom verbraucht. Bei einem angenommenen Strompreis von 0,12 €/kWh belaufen sich die gesamten Stromkosten für die Dauer der Versuchsphase an der Kläranlage Füssen somit auf rund 2.080 €.

In Tab. 21 sind die spezifischen Energiekosten dargestellt, wie sie sich für die einzelnen Anlagenteile einer NTK-Anlage ergeben würden. Berücksichtigt wird ein Anlagendurchsatz von 50 kg KS/h was bei einem TR von 85% einen stündlichen Durchsatz von 43 kg KS TR entspricht, dazu angenommene Jahresbetriebsstunden von 7000 h/a und 0,12 €/kWh Stromkosten.

Tab. 21: Spezifische Energiekosten für die Pilotanlage

Pos.		Stk.	Verbraucher	Anschlußleistung je Reaktor kW	Installierte Leistung kW	Bedarf je Reaktor kW	Bedarf Gesamt kW	ED %	h/a	Leistungs-aufnahme kWh/a	€/kWh	€/a	€/tKS
1	1		Reaktorbeheizung	50	25	18	18	100	7000	126.000	0,12	15.120,00	
2	1		beheizt. Verbindungsrohr	1,5	1,5	1,1	1,1	60	4200	4.620	0,12	554,40	
3	1		Zuschlag Wärmeverlust (5%) 1+2			1,0	1,0	100	7000	6.685	0,12	802,20	
4	1		Zuführschnecke	4	4	1	1,0	80	5600	5.600	0,12	672,00	
5	1		Austragschnecke	4	4	1	1,0	30	2100	2.100	0,12	252,00	
6	1		Interne Rückführung NTK	2,2	2,2	0,5	0,5	100	7000	3.500	0,12	420,00	
7	1		Mischantrieb NTK	4	4	0,8	0,8	100	7000	5.600	0,12	672,00	
8	1		Containerbeschickung	1,5	1,5	1	1,0	15	1050	1.050	0,12	126,00	
9	1		Fasspumpe	0,3	0,3	0,1	0,1	15	1050	105	0,12	12,60	
10	1		Pumpe für Kreislauf	3	3	1	1,0	100	7000	7.000	0,12	840,00	
11	1		Schaltschrankbeleuchtung	0,2	0,2	0,05	0,05	5	350	18	0,12	2,10	
Gesamt-Energie					45,7	25,5				162.278			
Gesamt-Energiekosten												19.473,30	
spez. Gesamtenergiekosten													64,91
Heizung							20,1	----->				16.476,60	54,92
Antriebe							5,45	----->				2.996,70	9,99

4.7.4 Betriebsmittelverbräuche und -kosten

Folgende Betriebsmittelverbräuche wurden für die Pilotanlage ermittelt:

Stickstoff:

Im Mittel wurden für die Inertisierung ca. 1 Flasche Stickstoff (50 Ltr. N₂ mit 200 bar Innendruck) pro Woche verbraucht. Das entspricht einem täglichen Stickstoffverbrauch von rund 1,4 m³ N₂/d.

Wasser:

Für die Kühlungen von Eintragschnecke, Austragschnecke und Lager an den Reaktorantrieben werden im kontinuierlichen Betrieb ca. 150 L/h benötigt.

Stützgas:

Als Stützgas wurde an der NTK-Fackel Propan verbrannt. Der stündliche Verbrauch an Propangas ergab durch Wägung ca. 0,01 kg/h.

Für eine Anlage mit einem stündlichen Klärschlammumsatz von 50 kg würden sich nach Tab. 22 Betriebsmittelkosten von 5,42 € pro Tonne Klärschlamm ergeben.

Tab. 22: Spezifische Kosten der Betriebsmittel Propan und Stickstoff bei einem Durchsatz von 50 Klärschlamm pro Stunde

	50 kg KS/h Anlagendurchsatz			
	Propan		N2	
Menge	33	kg	10000	L
Flaschenpreis	57	€	31	€
Preis pro Menge	1,7	€/kg	0,003	€/L
Verbrauch pro Tag			1428,6	L/d
Verbrauch pro Stunde	0,05	kg/h	59,5	L/h
Kosten pro Stunde	0,09	€/h	0,18	€/h
-	8,6	Cent/h	18,5	Cent/h
Kosten pro stündl. KS-Durchsatz	0,17	Cent/kg	0,37	Cent/kg
Kosten pro Tonne KS Cent	172,7	Cent/to	369,0	Cent/to
Kosten pro Tonne Euro	1,73	€/to	3,69	€/to
	Summe:		5,42 €/to KS	

4.8 Beispielhafte Datenaufzeichnung

Typische Datenerfassungen eines kontinuierlichen Betriebes vom 04.09.2004 zeigen die Diagramme in Anhang 7.10 (Abb. 69, Abb. 70 und Abb. 71).

4.9 Resümee und zukünftige Anlagenkonzeption

Mit den in Füssen gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnissen werden Schwerpunkte vermehrt in die Kondensationsgruppe und die Abscheide- bzw. Trenntechnik der Gasphase und der wässrigen Phasen gelegt. Besonders bei der Staubrückhaltung ist Entwicklungsbedarf geboten. Diezbezüglich laufen auf dem Betriebsgelände beim Projektpartner Fa. Rünagel weitere Untersuchungen. Hierfür wurde ein Elektro-Filter in Betrieb genommen und erste Testversuche gefahren.

Außerdem könnte für die Staubrückhaltung ein Heißgaskerzenfilter verwandt werden, der zum Rückreinigen das angefallene und verdichtete nichtkondensierbare Gas benutzt. Der Einsatz eines Sprükkondensators würde sich dann erübrigen.

Die installierte Elektroheizung am Reaktorkorpus der Pilotanlage hat sich durch ihre Variabilität in Bezug auf Temperatursteuerung und Verteilung bewährt. Austenitischer Stahl für den Korpus und Heizwendeltemperaturen deutlich über der geforderten Reaktions- bzw. Festbetttemperatur sind zu verwenden bzw. einzustellen. Temperaturmessung im Festbett sowie Gasvolumenstromerfassung sind zu verfeinern. In einer technische Anlage sollen, vor allem im Sinne der Ökobilanz, entstehende Abgase für die Reaktorbeheizung genutzt werden.

Eine modulare Verfahrensweise mit mehreren, hintereinander oder parallel geschalteten Reaktoren ist im Falle von großen Durchsatzmengen möglich (Anhang 7.11). Die Niedertemperaturkonvertierung als Schlammbehandlungstechnologie ist vorteilhaft einzusetzen bei Kläranlagen ohne Faulturm (höhere Ölausbeute). Dezentral kann Energie für die Klärschlamm-trocknung gewonnen werden. Dies leistet einen Beitrag zur Volumenreduktion des Klärschlammes und damit in Zusammenhang stehender Entsorgungskosten. Lokal ist z.B. bei Ziegeleien oder Zementwerken für eine Verbringung des festen kohlehaltigen Rückstands zu sorgen.

Beispielhafte Konzepte mit Feuerung und Abwärmenutzung sind in Anhang 7.11 dargestellt.

4.10 Schicksal von Schwermetallen, persistenten Chemikalien und Phosphor in mikrobieller und tierischer Biomasse im Zuge der NTK

Klärschlamm und zelluläre Rückstände aus der Tierkörperverwertung enthalten neben den biologischen Riesenmolekülen wie Eiweiß, Kohlenhydraten, Nukleinsäuren und den niedermolekularen Lipiden bzw. Phospholipiden auch Metallionen als Bestandteile der Elektrolyte bzw. Spurenelemente als Komponenten biokatalytischer Systeme. Darüber hinaus kommt es zu Belastungen durch anthropogene Stoffe. Einerseits können durch industrielle, häusliche und diffuse Quellen oder Rohrleitungssysteme verschiedene Metalle, Dioxine, Furane und endokrine Stoffe in die Kläranlage eingetragen werden und sich aufgrund der sorptiven Wirkung mikrobieller Zellen im Klärschlamm anreichern. Analoges gilt für schwerabbaubare organische Stoffe, die z.B. als Desinfektions- oder Krebsbekämpfungsmittel über Abläufe von Krankenhäusern zur Belastung von Klärschlamm führen. Andererseits stellen Fleischknochenmehle und anteilig auch Klärschlämme eine natürliche Phosphatressource dar. Schließlich sind für die Verwertung der NTK-Produkte die Verfolgung von Transfer und Abbau natürlicher oder anthropogener Kontaminationen von bakterieller oder tierischer Biomasse von entscheidender Bedeutung.

Darüber hinaus legten die Vertreter von Überwachungs- und Genehmigungsbehörden anlässlich eines NTK-Scopingtermins an der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen im Juli 2004 besonderen Wert auf die Offenlegung entsprechender Transfer- und Abbauprofile. Anwesend beim Scopingtermin waren: J. Schmölz, Techn. Amtsrat Landratsamt Ostallgäu; B. Engstle, Bauoberrat, Wasserwirtschaftsamt Kempten; A. Rupprich, Oberregierungsrat, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg; Dr.-Ing. H. Hruschka, Regierungsdirektor, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München; W. Kröger, Dipl.-Ing. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Augsburg.

In diesem Zusammenhang werden nachfolgend Gehalte und Verteilung von Schwermetallen, persistenten Chemikalien und Phosphor in NTK-Substraten und Konvertierungsprodukten dargelegt und diskutiert. Problemorientiert wurden die Untersuchungen anteilig mit Proben aus dem Labor- und Pilotmaßstab durchgeführt.

4.10.1 Schwermetalle im Zuge der NTK

Über die Belastung des Klärschlammes des Abwasserzweckverbandes Füssen liegen aus der Routineüberwachung der Kläranlage langjährige Profile vor. Ein Beispiel ist in Anhang 7.6 beigelegt. Die Untersuchung im Laborsystem lässt eine eindeutige Zuordnung von Gehalten in Substrat, Öl, Wasser, Gasphase und festem, kohlehaltigem Rückstand zu. Die Produktausbeute aus der Umsetzung des solargetrockneten Klärschlammes im statischen Laborreaktor zeigt Tab. 23.

Tab. 23: Massenausbeute aus der Umsetzung von Klärschlamm Kom2an im statischen Laborreaktor für die Schwermetallanalyse

Probe	Ausbeute [%]
Fester kohlenstoffhaltiger Rückstand	58,1
NTK-Öl	8,5
Reaktionswasser	25,9
Nicht kondensierbare Gase	7,5

Die analytischen Rohwerte aller Schwermetalluntersuchungen basierend auf ICP-MS entsprechender Schwermetall-Isotope sind in tabellarischer Form in Anhang 7.12 gegeben. Daraus errechnen sich die jeweiligen Massenkonzentrationen in mg/kg (Anhang 7.12). Darauf grün-

dend zeigt Abb. 36 die Wiederfindungsraten ausgewählter Schwermetalle nach der Umsetzung im Laborreaktor. Die Berechnung erfolgte gemäß der Beziehung:

$$\text{Wiederfindungsrate} = \frac{\text{Metallgehalt Konvertierungsprodukt} \times \text{Produktausbeute}}{\text{Metallgehalt Substrat}} [\%]$$

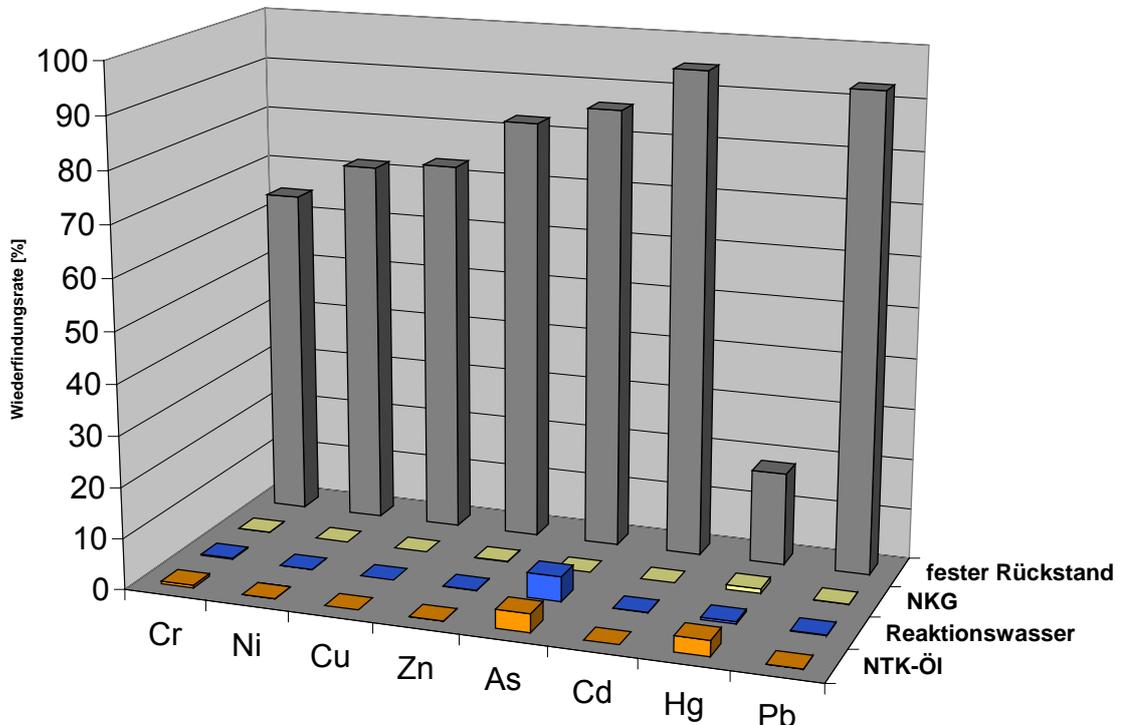


Abb. 36: Wiederfindungsraten von Schwermetallen aus Füssener Klärschlamm Kom2an in den Konvertierungsprodukten aus der Umsetzung im Laborreaktor

Augenfällig ist, dass sich die Schwermetalle überwiegend, d. h. zu 64 - 90% im festen, kohlehaltigen Rückstand wiederfinden. Dies wird primär durch den relativ geringen Dampfdruck bei 400°C geprägt. Hingegen ist für flüchtige Bestandteile wie zum Beispiel Quecksilber die Wiederfindungsrate gering. In diesem Falle konnten auch zusätzliche Waschflaschen mit sulfidhaltigen Lösungen zu keiner signifikanten Erhöhung der Wiederfindungsraten in den verschiedenen Produktphasen beitragen. Die Wiederfindungsrate von Quecksilber in der Gasphase betrug 0,9%. NTK-Öl ist weitgehend frei von Schwermetallen. Die höchsten Wiederfindungsraten von allen untersuchten Metallen im Öl wurden bei Arsen und Quecksilber mit 3,6% bzw. 3,1% gefunden.

In der Pilotanlage mit anteiliger Rückvermischung des festen, kohlehaltigen Rückstandes wurden bei unterschiedlicher Ausprägung der Kühlung (Röhrenkühler oder Sprühkühlung) sowie Phasentrennsystemen (Schwerkrafttrennung / Zentrifuge) entsprechende Schwermetallprofile in den verschiedenen Konvertierungsprodukten untersucht. Abb. 37 zeigt die Verhältnisse bei Sprühkühlung mit anschließender Trennung des Drei-Phasen-Gemisches von Wasser, Öl und ca. 2% Feststoffpartikeln. In dieser Betriebsphase wurden die in Tab. 24 aufgeführten Produktausbeuten ermittelt.

Tab. 24: Massenausbeute aus der Umsetzung von Klärschlamm bei Sprühkondensation und Trennung des Drei-Phasen-Gemisches

Probe	Ausbeute [%]
Fester kohlenstoffhaltiger Rückstand	60
NTK-Öl	6
Zentrifugiertes Reaktionswasser	24
Ausgetragene Feststoffe (Stäube)	2
Nicht kondensierbare Gase	8

Bezüglich analytischer Rohwerte der Schwermetallgehalte sei auf den Anhang 7.12 verwiesen.

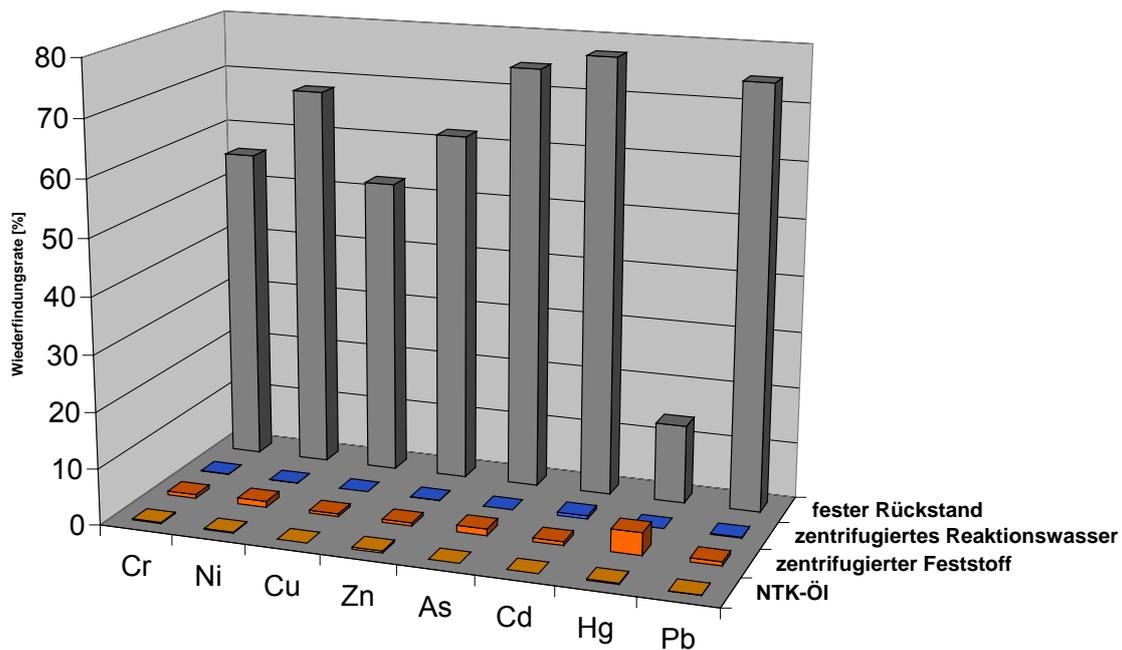


Abb. 37: Schwermetallprofile bei der Umsetzung von solargetrocknetem Klärschlamm im Pilotmaßstab mit Sprühkühlung und Drei-Phasen-Trennung

Die geringe Wiederfindungsrate der Laborumsetzung im Bezug auf Quecksilber bestätigt sich auch für den Pilotmaßstab. Im ausgetragenen Feinstaub, der letztlich ölfeucht über die Zentrifuge ausgetragen wird, ist Quecksilber mit einer Wiederfindungsrate von 8% zu finden. Dieser quasi feste Austrag wird wieder in den Reaktor zurückgeführt, so dass sich eine Gleichgewichtskonzentration einstellt.

In der Tendenz bestätigen sich auch die Schwermetallprofile der Proben aus der Umsetzung in der statischen Laboranlage. Zu beachten ist, dass bei kontinuierlichem Betrieb mit interner Rückvermischung eine eindeutige grammäßige Zuordnung von Klärschlamm und Konvertierungsprodukten nicht möglich ist.

Der gemessene Schwermetallgehalt im zentrifugierten Wasser (Zentrat) spiegelt nicht die Belastung des Reaktionswasser aus dem Substrat wider, da nach der Kondensation Sprühwasser, Öl, Reaktionswasser und darin enthaltene Partikel zusammen der Zentrifuge zugeführt wurden. Das Zentrat besteht dabei hauptsächlich aus Sprühkondensat, das selbst mit einer geringen unbekannt Menge an Schwermetallen belastet ist. Über den tatsächlichen Wert des Schwermetallgehalts in dem höher belasteten Reaktionswasser beim Einsatz eines Sprühkondensators lässt sich unter diesen Bedingungen keine Aussage machen. Zielführend sind die Schwermetallgehalte bei Röhrenkühlung bzw. aus dem Laborbereich. Abb. 38 zeigt die Wiederfindungsrate der Schwermetalle bei Betrieb der Pilotanlage mit solargetrocknetem Klärschlamm Kom2an bei Einsatz eines Röhrenkühlers und Schwerkrafttrennung von Öl, Wasser und festem ausgetragenen Feinstaub. Letzterer befindet sich auf dem Boden des Abscheiders. Er wird in Abb. 38 bzw. Tab. 25 als Mischphase bezeichnet, da er aus einem

Gemisch von anorganischen Bestandteilen (Metalloxide), Kohle, Öl und Spuren von Schwermetallen besteht. Tab. 25 zeigt die entsprechenden Produktausbeuten.

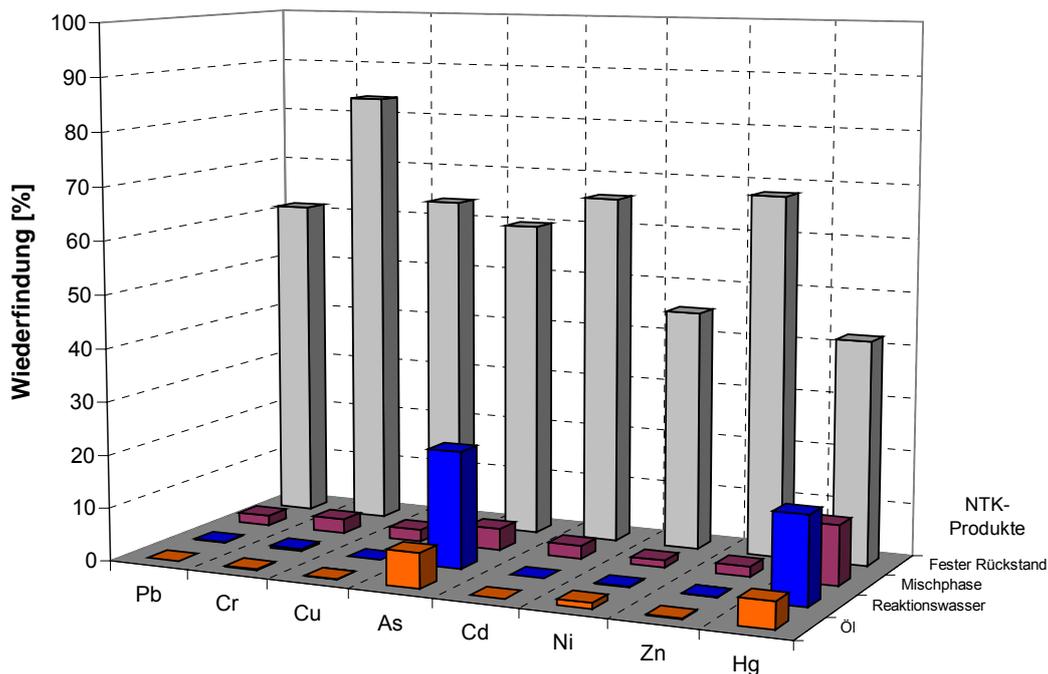


Abb. 38: Wiederfindungsraten der Schwermetalle aus Füssener Klärschlamm Kom2an in den Konvertierungsprodukten, umgesetzt in der NTK-Pilotanlage bei Kondensation mit einem Röhrenkühler

Tab. 25: Der Schwermetallanalyse zuzuordnende Produktausbeuten der Klärschlamm-Umsetzung in der Pilotanlage mit einem Röhrenkühler

Probe	Ausbeute [%]
Fester kohlenstoffhaltiger Rückstand	58,9
NTK-Öl	7,5
Zentrifugiertes Reaktionswasser	21,9
Mischphase	2

In Anhang 7.9 befinden sich die Rohdaten sowie die Umrechnung in die entsprechenden Schwermetallgehalte in Klärschlamm und Konvertierungsprodukten. Bei der Umrechnung von Rohdaten (ppb) in Massenkonzentrationen ist zu beachten, dass von Klärschlamm, kohlehaltigem Rückstand, Öl und Reaktionswasser je 4 g, von der Mischphase 2 g Probenmasse zum Einsatz kamen. Das aufnehmende Flüssigkeitsvolumen betrug in allen Fällen 50 ml, so dass sich für Klärschlamm, Kohle, Öl und Reaktionswasser folgende Beziehung ergibt: $m(\text{Me}) = c(\text{Me}) \times 0,05/4$. Für die Mischphase erhält man: $m(\text{Me}) = c(\text{Me}) \times 0,05/2$.

Offene Frage: Der abschließende Verbleib von Quecksilber sollte in einer Demonstrationsanlage bei Dauerbetrieb in Verbindung mit Filtern geklärt werden. Bekanntlich tritt Quecksilber in technischen Anlagen (Müllverbrennung) häufig stoßweise auf.

4.10.1.1 Löslichkeit der Schwermetalle in Zitronensäure

Der modellierten Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat in festen kohlehaltigen Rückständen der Niedertemperaturkonvertierung durch Extraktion mit 2%iger Zitronensäure steht potentiell eine parallele Löslichkeit der Schwermetalle gegenüber. Aus diesem Grunde wurden zwei Untersuchungsreihen angesetzt: Zuerst wurden 4g des festen kohlehaltigen Rückstands in einem Erlenmeyer-Kolben in 500 ml 2%iger Zitronensäure eine halbe Stunde lang unter stetigem Rühren gelöst; in der zweiten Reihe 24 Stunden lang. In Abb. 39 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Wiederfindungsrate wurde errechnet als Quotient aus der Masse

des Metalles X in der Zitronensäurelösung zur Masse des Metalles X nach Aufschluss mit Königswasser bei gegebener Einwaage und gleichem Volumen.

$$\eta = [m(X; \text{Zitronensäure}) / m(X; \text{Königswasser})] \times 100$$

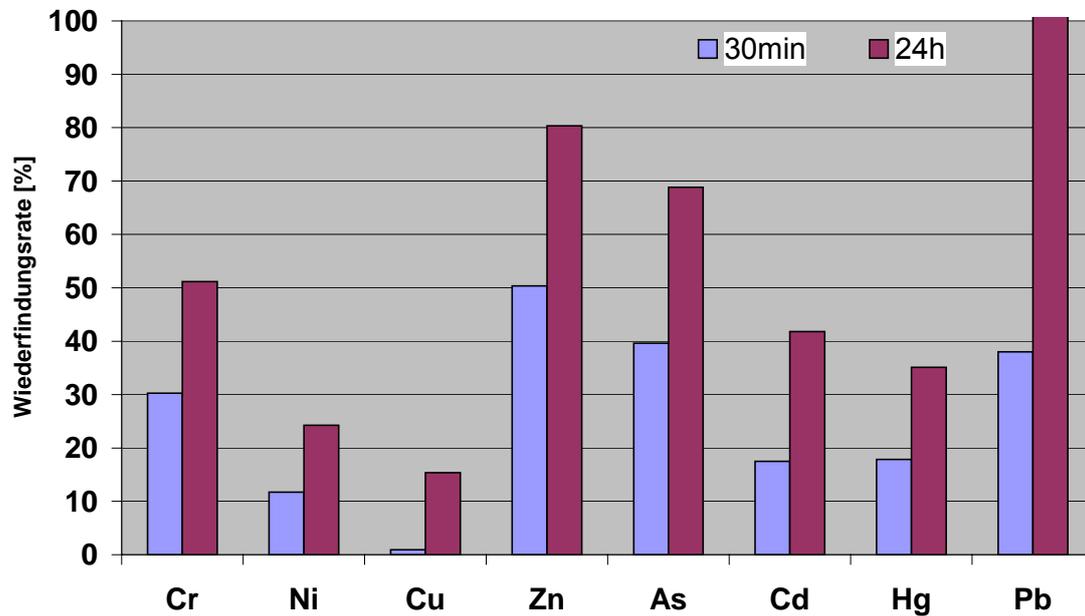


Abb. 39: Schwermetalllöslichkeit in 2%iger Zitronensäure

Aus Abb. 39 geht auch die Zeitabhängigkeit der Zitronensäure-Löslichkeit hervor. Für schwermetallkontaminierte Klärschlamm-Aschen und NTK-Rückstände sind Halogenidverflüchtungsverfahren in der Entwicklung [37].

4.10.2 Verbleib persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel in Klärschlamm nach NTK

Die Untersuchungen zur Adsorption bzw. zum Abbau von Arzneimitteln und Desinfektionsmitteln im Zuge der NTK wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene des Universitätsklinikums Freiburg durchgeführt.

Zum Einsatz kamen:

- Benzalkoniumchlorid (BC, Desinfektionsmittel),
- Ciprofloxacin (CF, Antibiotikum),
- Mitoxantron (MX, Zytostatikum).

Detaillierte Ergebnisse sind [5] und [6] zu entnehmen. Im Folgenden sind die Resultate zusammenfassend dargestellt.

4.10.2.1 Wiederfindung von Arzneimittelrückständen im festen Rückstand nach der NTK

Die Ergebnisse des Verbleibs persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel in Klärschlamm bei der NTK sind in Tab. 26 synoptisch für das Extraktionsmittel 0,1% Trifluoressigsäure/Acetonitril (30/70) zusammengefasst.

Tab. 26: Wiederfindung der untersuchten Stoffe (BAC: Benzalkoniumchlorid; CIP: Ciprofloxacin, MIT: Mitoxantron)

	Klärschlamm dotiert (Edukt)				NTK-Kohle aus dotiertem KS (Produkt)			
	BAC C ₁₂	BAC C ₁₄	CIP	MIT	BAC C ₁₂	BAC C ₁₄	CIP	MIT
Ausgangsgehalt [mg/g]	0,06	0,04	1	0,1				
% extrahiert ± rel. Stabw [%], n=3	79,3 [±] 3,8	100 [±] 7,2	3,7 [±] 4,9	0	0	0	0	0

4.10.2.2 Wiederfindung von Arzneimittelrückständen im Reaktionswasser nach der NTK

Im realen Reaktionswasser aus der Konvertierung von dotiertem Klärschlamm konnte keine der zugesetzten Substanzen nachgewiesen werden.

Hinweis: Allerdings konnte bei Dotierung von diesem Reaktionswasser mit 5 µg/ml nur Benzalkoniumchlorid (C₁₂ zu 94% und C₁₄ zu 55%) wiedergefunden werden. Die Nachweisgrenze betrug ca. 2 µg/ml. Ciprofloxacin und Mitoxantron konnten auch in den dotierten Proben wegen Matrixproblemen nicht nachgewiesen werden (d.h. Wiederfindung 0%!). Daher sind mit dieser Messmethode keine Aussagen zu diesen Stoffen möglich.

Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass der Anteil von Ciprofloxacin und Mitoxantron im Reaktionswasser höher als der von Benzalkoniumchlorid ist, da die beiden Substanzen stärker am Klärschlamm und an der NTK-Kohle adsorbieren als Benzalkoniumchlorid.

4.10.2.3 Arzneimittelwiederfindung im Öl nach Konvertierung

Da es aufgrund von Störpeaks unmöglich war, die Ölproben direkt im LC-MS zu vermessen, wurden die Ölproben mit 0,1 N HCL bzw. 0,1% Trifluoressigsäure / Acetonitril (30:70) extrahiert und vor der Messung im Verhältnis 1:1 mit PBS bzw. Acetonitril verdünnt. Die Extraktionsbedingungen sind mit den Extraktionsbedingungen von Klärschlamm und NTK-Kohle identisch [6].

Bei der Extraktion von dotiertem Öl (10 µg/ml) konnte Mitoxantron nicht wiedergefunden werden. Bei Ciprofloxacin lag die Wiederfindungsrate mit 0,1% Trifluoressigsäure / Acetonitril (30:70) als Extraktionsmittel bei <10%. Bei Benzalkoniumchlorid C₁₂ und C₁₄ konnte mit 0,1% Trifluoressigsäure / Acetonitril (30:70) die besten Extraktionsergebnisse mit ca. 40% Wiederfindung erzielt werden (Abb. 40).

In den aus Klärschlamm erzeugten Ölen konnte sowohl mit dem Extraktionsmittel 0,1 N HCL als auch mit 0,1% Trifluoressigsäure / Acetonitril (30:70) keine der drei Substanzen extrahiert werden.

Ob Mitoxantron und Ciprofloxacin in den Ölproben so stark an die Ölmatrix sorbierten, dass sie wegen Sorption nicht mehr extrahierbar waren oder die Ölproben diese Stoffe nicht mehr enthalten, kann nicht gesagt werden. Im Falle einer Sorption wäre jedoch eine Freisetzung in die Umwelt sehr unwahrscheinlich.

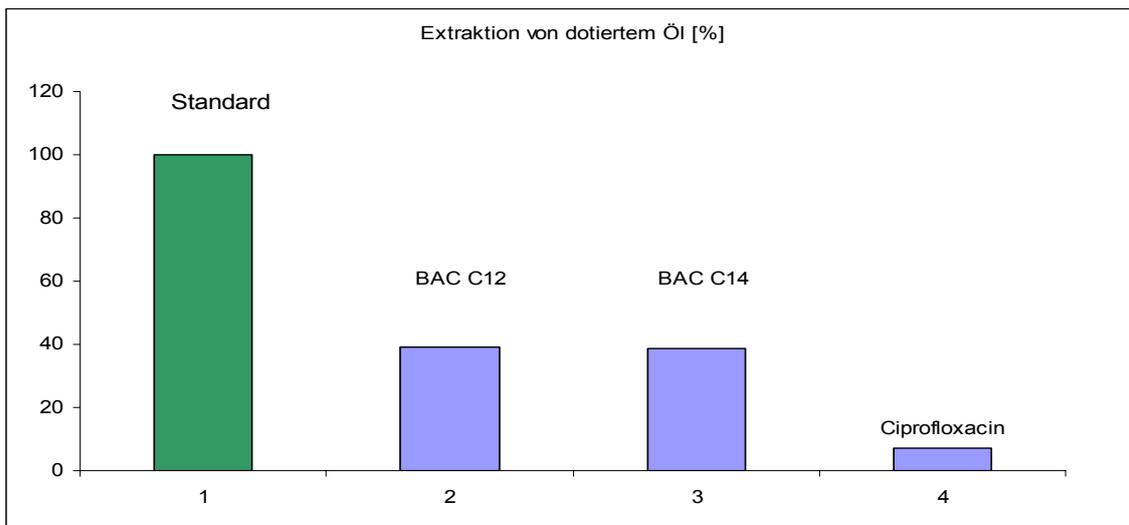


Abb. 40: Extraktionsergebnisse von dotiertem Öl

4.10.2.4 Beurteilung des Abbaus persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel durch NTK

Die zentrale Frage, ob durch Niedertemperaturkonvertierung erzeugte Kohle und Öl frei von umweltrelevanten Konzentrationen der untersuchten Substanzen sind, ist durch diese Untersuchungen für Benzalkoniumchlorid sicher mit ja zu beantworten. Mit der entwickelten Methode wurde Benzalkoniumchlorid bis zu 100% wiedergefunden. Mit einer Bestimmungsgrenze von ca. 0,1µg/ml Extraktionsflüssigkeit konnte in keiner der Proben Benzalkoniumchlorid gefunden werden. Es ist daher davon auszugehen, dass das Benzalkoniumchlorid bei dem NTK-Verfahren zerstört worden ist. Dies ist nicht verwunderlich, da quaternäre Ammoniumverbindungen bei hohen Temperaturen, die bei dem NTK-Verfahren herrschen, einer Hoffmann-Elimination unterliegen können.

Bei Ciprofloxacin konnten durch die starke Sorption mit dem besten Extraktionsmittel immerhin ca. 3% des sorbierten Ciprofloxacins extrahiert werden. Ein sicherer Abbau allen Ciprofloxacins ist nicht bewiesen. Falls Restmengen von Ciprofloxacin in der NTK vorhanden wären, wären sie auf jeden Fall sehr fest gebunden.

Für Mitoxantron kann nur festgestellt werden, dass es sich mit keinem der getesteten Extraktionsverfahren nach Sorption wieder in Lösung bringen ließ. Daher kann hinsichtlich des Verbleibs von Mitoxantron zwischen Abbau oder Sorption nicht unterschieden werden. Im Falle einer Sorption ist jedoch eine Freisetzung relevanter Konzentrationen nahezu sicher auszuschließen.

4.10.3 Abbauverhalten von PCDD/F

Die NTK entspricht einer Abspaltung funktioneller Gruppen wie z.B. Ester-, Amino-, Ether- oder Sulfidgruppen aus Biomasse. Bei der Antragstellung war interessant zu klären, inwieweit neben der Entfunktionalisierung auch eine Dechlorierung stattfindet. Solche Reaktionen sind beispielsweise in Bezug auf diffuse Kontaminationen von Biomassen mit Polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen (PCDD/F) denkbar und im Sinne der Dekontamination wünschenswert. Untersuchungen von Hagenmaier und Mitarbeitern an Klärschlämmen aus 100 Abwasserbehandlungsanlagen hatten im Jahre 1990 Werte zwischen 2,73-128,5 ng PCDD/g Klärschlamm-trockenmasse (arithmetischer Mittelwert: 20,01 ng/g) bzw. 0,05-10,85 ng PCDF/g Klärschlamm-trockenmasse (arithmetischer Mittelwert: 0,88 ng/g) ergeben [38]. Die auf Kilogramm TR bezogenen Toxizitätsäquivalente (TE nach BGA) lagen zwischen 11 und 347 ng TE/kg TR [38]. Einträge von PCDD/F sind Teil der behördlichen Überwachung von Kläranlagen. Die Belastungen sind in den letzten Jahren zurückgegangen. Toxizitätsäquivalente von Klärschlammproben des Abwasserzweckverbands Füssen wiesen folgende Tendenz auf: 2001: 10 ng TE/kg TR; 2003: 9,3 ng TE/kg TR; 2004: 11 ng TE/kg TR.

Beim Scoping mit zuständigen Behördenvertretern am 16. Juli 2004 an der DBU-Pilotanlage auf der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen wurde die Dioxinproblematik anhand der Literatur [39, 40] diskutiert. Im Ergebnis sollten Profile von PCDD und PCDF im Rahmen der NTK von Tiermehl und Klärschlamm ermittelt werden. Zur Verwendung kamen Laborproben, da bei diesen eine eindeutige Zuordnung von Ausgangssubstrat, daraus sich ergebendem festen, kohlehaltigen Rückstand, Rohöl bzw. Reaktionswasser möglich ist.

4.10.3.1 Ergebnisse der Laboranlage

4.10.3.1.1 Bereich niedriger PCDD/PCDF-Belastung: Fleischknochenmehl

Dieses Substrat wurde u.a. aufgrund seiner geringen Hintergrundbelastung gewählt. Es sollte die Frage beantwortet werden, ob sich im Zuge der NTK aus diffusen Vorläufersubstanzen oder durch de-novo Synthese Dioxine und Furane bilden. Anhang 7.13 zeigt den Analysenbericht in Bezug auf PCDD/PCDF-Belastungen von Fleischknochenmehl und entsprechenden NTK-Produkte.

Zu beachten ist: Aus 1 kg Fleischknochenmehl werden bei der NTK entsprechend der Ausbeuten 572g NTK-Kohle und 177g NTK-Rohöl. Damit erhält man jene PCDD/PCDF-Massen, die im Zuge der NTK mit dem ursprünglichen PCDD/PCDF Belastungsprofil von 1 Kilogramm Fleischknochenmehltrockenmasse (TR) quasi im Reaktionsgleichgewicht stehen. Bezogen auf Octochlordibenzodioxin zeigt Abb. 41 eine entsprechende Synopse.

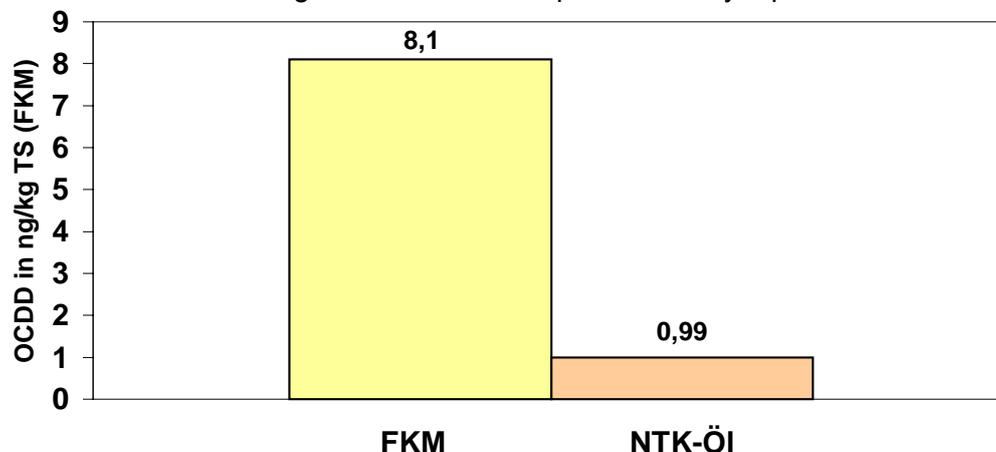


Abb. 41: Schicksal von Octadichlordibenzodioxin in Fleischknochenmehl im Zuge der NTK bei 400°C unter Ausschluss von Sauerstoff.

Aus den 8,1 ng OCDD in 1 kg Fleischknochenmehltrockenmasse gehen 0,99 ng OCDD ins NTK-Öl über (NTK-Gleichgewichtsmasse). Gehalte in NTK-Kohle und Reaktionswasser sind unter der Nachweisgrenze von 5 ng/kg Kohle bzw. Reaktionswasser. Gehalte anderer Kongenere liegen sowohl bei FKM als auch den NTK-Produkten jeweils unter der Nachweisgrenze (siehe Tabellen in Anhang 7.13).

Der sich für das NTK-Öl ergebende Wert von 0,99 ng OCDD entspricht einer Reduktion bezogen auf das Ausgangssubstrat Klärschlamm um ca. 82%. D.h. nur 18% der pro Kilogramm FKM-Trockenmasse eingetragenen Octaverbindung ist im NTK-Öl noch zu finden. Aufgrund der bekannten Lipophilie sollten Dioxine und Furane besonders im Öl angereichert sein.

Das Fazit dieser Untersuchungsreihe mit niedrig belastetem Fleischknochenmehl ist, dass es bei dessen NTK zu keiner Neubildung von Dioxinen bzw. Furanen kommt. Dies ist aus dem Dioxinmuster zu entnehmen. Bei der de-novo Synthese bilden sich bevorzugt hochchlorierte, d.h. Hepta- und Octachlordibenzodioxine und -furane. Die Gehalte dieser Kongenere liegen jedoch unter Berücksichtigung der Ausbeuten weit niedriger als im Ausgangssubstrat. Dies deutet eher auf einen Abbau von Dioxinen und Furanen unter NTK-Bedingungen aufgrund der anaeroben Dechlorierung hin.

4.10.3.1.2 Bereich höherer PCDD/PCDF-Belastung: Klärschlamm KA Füssen

Die Anwendung des NTK-Verfahrens auf anaerob stabilisierten Klärschlamm des Abwasserzweckverbandes Füssen bewirkt auf den ersten Blick, bezogen auf den Ausgangsgehalt, einen Abbau, das heißt eine Reduzierung der chlororganischen Verbindungen (Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane) um etwa 76% (Abb. 42).

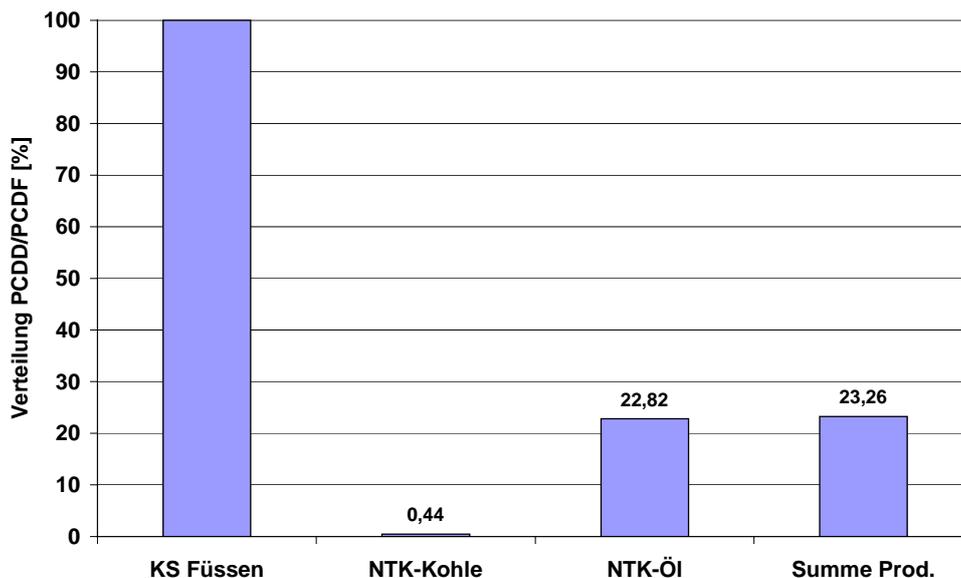


Abb. 42: Abbauverhalten von im Klärschlamm vorhandenen PCDD und PCDF im Zuge der Niedertemperaturkonvertierung. Gehalte im Reaktionswasser lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 ng/L (siehe Analysenwerte in Anhang 7.14)

Bei Betrachtung der einzelnen Kongenere und deren Toxizitätsäquivalente (TE) fällt jedoch Folgendes auf:

Gemäß Anhang 7.14 ergab die Analyse des solargetrockneten Schlamms der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen einen Gehalt an $\chi(\text{PCDD/PCDF}) = 2.471 \text{ ng/kg TR}$. Das zugeordnete Toxizitätsäquivalent nach NATO/CCMS errechnet sich zu 11 ng TE/kg TR . Bei der Kongenereanalyse ist der relativ hohe Gehalt an Octachlordibenzodioxin mit $\chi(\text{OCDD}) = 1.870 \text{ ng/kg TR}$ und 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor-dibenzodioxin $\chi(\text{HCDD}) = 208 \text{ ng/kg TR}$ sowie an Octachlordibenzofuran $\chi(\text{OCDF}) = 287 \text{ ng/kg TR}$ auffällig. Gehalte anderer Kongenere liegen ein bis zwei Größenordnungen niedriger (Abb. 43).

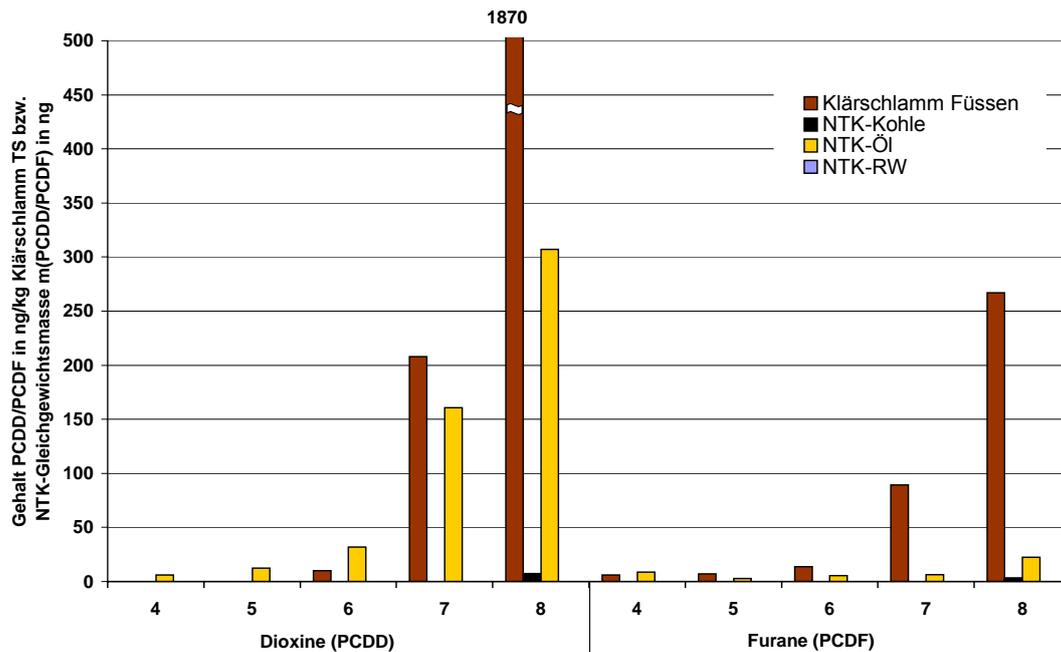


Abb. 43: Bilanz der PCDD/F bei der NTK von Klärschlamm

Ein anderer Teil der solargetrockneten Schlammprobe wurde für die Umsetzung im NTK-Laborreaktor benutzt. Nach der NTK verblieb im Reaktor ein fester kohlehaltiger Rückstand (NTK-Kohle, Ausbeute 60%). Die abdestillierten Kohlenwasserstoffe (NTK-Öl, Ausbeute 8%) sowie Reaktionswasser (Ausbeute 25%) wurden nach Kondensation (Liebigkühler) aufgefangen. Diese NTK-Produkte wurden ebenfalls zur PCDD/PCDF-Analyse gegeben.

Von wissenschaftlichem Interesse war die Frage nach dem Schicksal der in einem Kilogramm solargetrocknetem Klärschlamm vorhandenen Kongeneren an Polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen im Zuge der NTK. Dazu sind in Abb. 43 die aus einem Kilogramm solargetrockneten Klärschlamm im Zuge der NTK resultierende Kongenerenprofile aus PCDD/F in festem Rückstand, Öl und Reaktionswasser unter Berücksichtigung der jeweiligen Ausbeuten bei der Konvertierung dargestellt.

Die Siedepunkte OCDD/F liegen im Bereich von 510 – 550 °C. Jener von 2,3,7,8-TCDD liegt bei 446°C. Die Dechlorierung der PCDD/F erfolgt weitgehend im Kontakt mit dem katalytischen System des Feststoffs. Prägend für den Abbau ist daher die Verweilzeit. Über die Verdampfung werden die PCDD/F der katalytischen Feststoffmatrix entzogen und reichern sich im Öl an. Infolge dessen begünstigen eine niedrige Konvertierungstemperatur ($T < 400^{\circ}\text{C}$) und eine hohe Verweilzeit (ca. 1 bis 2 Stunden) im Reaktor unter Ausschluss von Luft die Dechlorierung. Die Verweilzeit in der Gasphase liegt im Sekundenbereich. Andererseits begrenzt die Decarboxylierung der Fettsäuren die Reaktortemperatur im niedrigen Bereich.

Die Ergebnisse sind wie folgt zusammenzufassen:

- Reaktionswasser und NTK-Kohle sind praktisch frei an PCDF und PCDD. Dies ist zum einen aufgrund der relativen Flüchtigkeit bei höherer Temperatur und zum anderen aufgrund des hydrophoben Charakters von PCDF und PCDD verständlich.
- Im Zuge der NTK erfolgt eine Chlorabspaltung aus den hochchlorierten Verbindungen, d.h. den Octa- und Heptachlordibenzodioxinen und -furanen in der Feststoffmatrix, wobei niederchlorierte Kongenere entstehen. Über deren Flüchtigkeit bei höheren Temperaturen reichern sie sich über die Schwelgasphase im NTK-Öl an. Jedoch hat 2,3,7,8-TCDD einen 1000fach höheren Toxizitätsäquivalentfaktor als OCDD. Dadurch kann trotz Abbaus die Toxizität erhöht werden.

Da das Öl einer thermischen Verwertung zugeführt wird, spricht der oben genannte Abbaugrad von 76% organischem Chlor zu anorganischem Chlorid für die NTK. Die Neubildung von chlororganischen Verbindungen bei der Verbrennung ist eine Funktion der chlororganischen Konzentration im Brennstoff, der Verweilzeit der Verbrennungsgase im Temperaturfenster von 200-400°C, der Sauerstoffkonzentration in der Abluft und des Staubgehalts der Verbrennungsgase. Dies stellt eine günstige Situation für die thermische Verwertung von NTK-Öl dar. Die Neubildung sollte daher bei der Verbrennung von NTK-Öl vernachlässigbar sein. Der Beweis ist experimentell zu erbringen.

Alternativ ist eine ergänzende katalytische Dechlorierung erforderlich [41].

4.10.3.2 Ergebnisse der Pilotanlage

Von Klärschlamm und den Produkten aus der Niedertemperaturkonvertierung im Pilotmaßstab wurden analytisch PCDD- und PCDF-Profile (siehe Anhang 7.15) erstellt, welche Aufschluss über das Schicksal der Dioxin- und Furanverbindungen im Zuge der NTK geben sollen (Abb. 44). Daraus lassen sich Abbaugrade und Toxizitätsäquivalente berechnen. Im Gegensatz zur Laborumsetzung entsteht bei der Pilotanlage das Produkt Ölschlamm, welches auch bei den PCDD/F-Analysen berücksichtigt wurde. Reaktionswasser wurde aufgrund der unter der Nachweisgrenze liegenden Befunde aus den Laboruntersuchungen nicht analysiert.

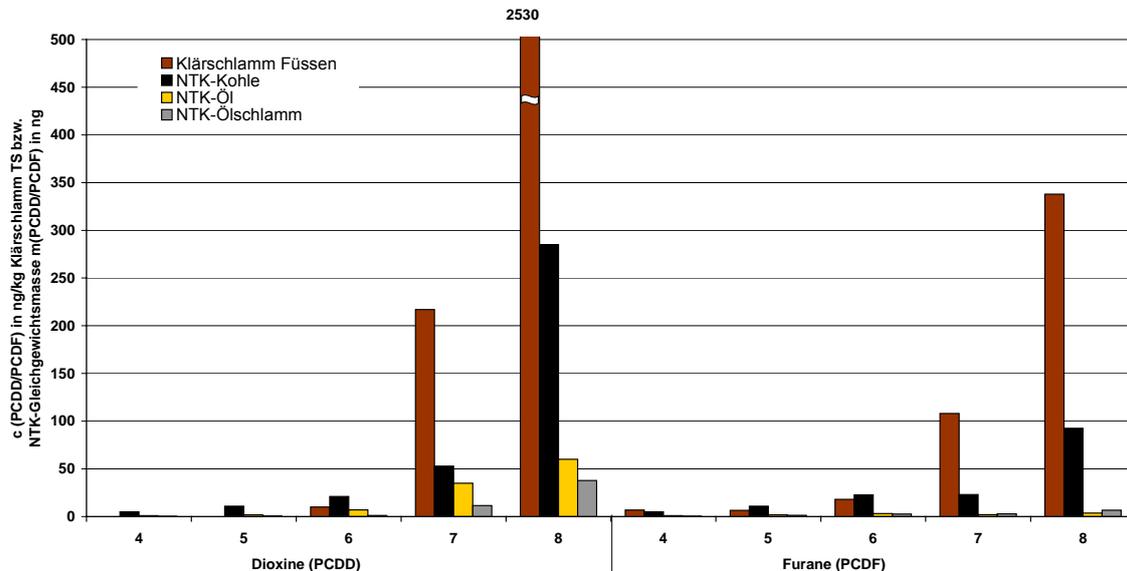


Abb. 44: Darstellung der einzelnen PCDD/F-Kongeneren im Klärschlamm und, nach Umsetzung in der NTK-Pilotanlage, in den Produkten fester Rückstand (NTK-Kohle), NTK-Öl und NTK-Ölschlamm

Auffällig in Abb. 44 ist ein relativ hoher Gehalt von OctaCDD/F und HeptaCDD/F im Klärschlamm. Im festen kohlehaltigen Rückstand treten neben den höher chlorierten Dioxinen und Furanen auch deren niedrig chlorierte Kongenere in Erscheinung. Dies steht im Gegensatz zur Laborumsetzung (Abb. 43).

In Abb. 45 ist der Abbaugrad der Pilotanlage bezüglich Dioxinen und Furanen in ihrer Summe dargestellt. Nach der Thermokatalyse sind noch 21,9% der PCDD bzw. PCDF vorhanden. Dies entspricht einem Abbaugrad von 78,1%. Die Ergebnisse der Laboranlage mit ca. 76% Abbaugrad werden damit bestätigt.

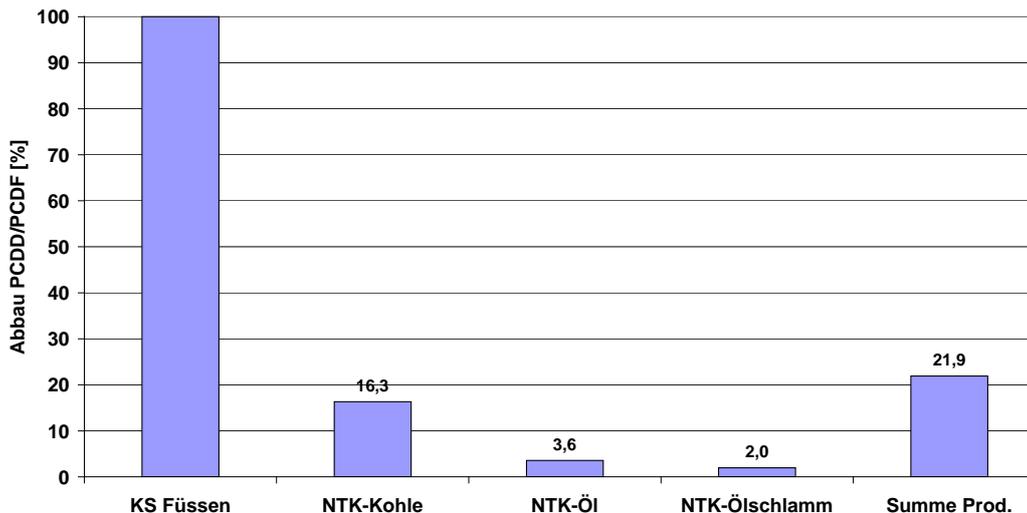


Abb. 45: Abbau der im Klärschlamm vorhandenen PCDD/F im Zuge der Niedertemperaturkonvertierung (Pilotanlagenbetrieb)

4.10.3.2.1 Toxizitätsäquivalente

Bei der Betrachtung der Einzelkongenere wird deutlich, dass eine Dechlorierung der Dioxine und Furane hin zu niedriger chlorierten Kongeneren stattfindet. Dies hat Auswirkung auf die Toxizitätsäquivalente (TE) der Produkte in Bezug auf das Ausgangssubstrat Klärschlamm.

Am Beispiel des Ölprodukts ergibt sich folgende Rechnung:

Das Öl weist 66 ng TE/kg OS auf. Die Ausbeute an Öl beträgt bei der Pilotanlage 6%. Damit sind einem kg Klärschlamm $(66 \text{ ng TE/kg OS}) \times 0,06 = 3,96 \text{ ng}$ zugeordnet. Vergleicht man diesen Wert mit dem Gehalt von 12 ng TE/kg TR des Klärschlamms, so errechnet sich eine Reduktion der Toxizitätsäquivalente um den Faktor 3 $(12 \text{ ng} / 3,96 \text{ ng})$.

Für Kohle ergibt sich beispielhaft folgende Rechnung:

Die in der Kohle vorhandenen PCDD/F ergeben einen Wert von $I\text{-TE}(\text{Kohle}) = 32 \text{ ng/kg TR}$. Mit einer Ausbeute von 60% und bezogen auf einen Klärschlamm-TE-Wert von $I\text{-TE}(\text{KS}) = 12 \text{ ng/kg}$ ist eine Erhöhung des TE-Wertes um den Faktor 1,6 $(32 \text{ ng/kg TR} \cdot 0,6 / 12 \text{ ng/kg TR})$ zu verzeichnen. Zum Vergleich: Bei der statischen Laboranlage waren im festen kohlehaltigen Rückstand die PCDD/F-Gehalte unter der Nachweisgrenze. Im kontinuierlichen Pilotreaktor werden bei der NTK-Kohle Kongenere von Octa- bis TetraCDD/F gefunden. Zum einen ist ein Abbau von OCDD von 2530 ng/kg TR auf $(475 \times 0,6) = 285 \text{ ng}$ zu verzeichnen (Abb. 44). Zum anderen verbleiben Dechlorierungsprodukte mit $n \geq 4$ im Feststoff. Dies kann nur mit einer zu geringen Verweilzeit und einem niedrigeren Temperaturprofil im Reaktor erklärt werden. Dadurch ist die Dechlorierung und Verflüchtigung unvollständig.

4.10.3.3 Teilfazit

Reaktortemperaturen über 400°C und hohe Verweilzeiten führen zu einer partiellen Dechlorierung und vollständigen Verflüchtigung von PCDD/F. Dies zeigen die Untersuchungen im statischen Laborreaktor. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung von PCDD/F im NTK-Öl. Der vollständige Dioxinabbau ist nur über die nachgeordnete Verbrennung möglich.

Eine niedrige Reaktortemperatur ($T < 400^\circ\text{C}$) bzw. Temperaturgefälle im Reaktor begünstigen sowohl die partielle Dechlorierung der PCDD/F als auch den Verbleib der niederchlorigen Kongenere im festen kohlehaltigen Rückstand.

Ergänzend bleibt festzuhalten: Nach Auffassung des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz (LfU) bestehen in den Dioxin- und Furankonzentrationen der NTK-Produkte keine Probleme, da sie weit unter den Grenzwerten der Chemikalien-Verbotsverordnung liegen [3].

4.10.4 Schicksal von PAK und PCB

4.10.4.1 PAK-Bilanz von Laborkonvertierungen

4.10.4.1.1 NTK von Klärschlamm

Die Konzentration Polyzyklischer Aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) von 4,6 mg/kg TR, die in der NTK-Kohle gemessen wurde, liegt unter dem im Ausgangssubstrat Klärschlamm gefundenen Wert von 10 mg/kg (Anhang 7.14). Es ist somit für die Kohle nicht von einer kritischen PAK-Konzentration auszugehen.

Das Reaktionswasser weist mit 14,6 µg/l - entspricht näherungsweise 0,014 mg/kg - lediglich einen Bruchteil der im Klärschlamm vorhandenen Konzentration auf (Anhang 7.14).

Für die nach der NTK-Laborumsetzung von Klärschlamm im Öl zu findenden PAK-Konzentrationen (Anhang 7.14) wurde ein Summenwert nach EPA von $PAK_{EPA} = 608$ mg/kg OS ermittelt.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass bei der Analyse nach EPA nur 16 von insgesamt 280 Substanzen der Stoffgruppe der PAK analysiert werden, und mit der Annahme, dass sich die Verteilung der nicht analysierten PAK ähnlich verhält wie die der analysierten PAK, kann der Faktor $F = 280/16 = 17,5$ zur Berechnung der PAK-Gesamtkonzentration (PAK_{Ges}) eingeführt werden.

Zusammen mit dem ermittelten PAK-Summenwert ergibt sich daraus für $PAK_{Ges} = F * PAK_{EPA} = 17,5 * 608$ mg/kg OS = 10.640 mg/kg OS (entspr. 1,064 Massen-%). Legt man die in [13] aufgeführte Maximalkonzentration von 105.000 mg/kg (10,5%) für Dieselmotoren zu Grunde, so zeigt sich, dass diese von dem PAK-Wert des Öls (PAK_{Ges}) nur zu rund 10% (10.640 mg/kg / 105.000 mg/kg $\times 100$) ausgeschöpft wird. Es kann also, unter Voraussetzung oben genannter Annahmen, von einer für Kraftstoffe üblichen Konzentration gesprochen werden.

Auch der Vergleich mit Hochtemperaturteeren (vgl. Kapitel 3.3.5), welche ebenfalls zu den Mineralölprodukten zu rechnen sind, zeigt, dass die im Konvertierungsöl gefundenen PAK-Konzentrationen für Mineralölprodukte durchaus üblich sind.

4.10.4.1.2 NTK von Fleischknochenmehl

Die PAK-Konzentration der NTK-Kohle nach EPA liegt, ebenso wie die PAK-Konzentration des Ausgangssubstrates Fleischknochenmehl, unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg/kg OS (Anhang 7.13).

4.10.4.2 PAK- und PCB-Bilanz der Pilotanlage

Für die PAK-Konzentrationen, die nach der NTK von Füssener Klärschlamm im Pilotmaßstab in den Produkten zu finden sind, gilt Ähnliches wie für die Analysenwerte aus der Laborumsetzung.

Hier liegt die PAK-Konzentration von NTK-Kohle bei einem Wert von 2,45 mg/kg (Anhang 7.15). Dieser Wert liegt wie bei den Laborwerten deutlich unter der Substratkonzentration von 10 mg/kg. Dies entspricht, bezogen auf die Kohle, bei einer Produktausbeute von 60%, einer Reduktion der PAK-Belastung um rund 85% ($100 - (2,45$ mg/kg $\times 0,6/10$ mg/kg $\times 100)$). Die PAK-Konzentration des Ölproduktes liegt mit einem Summenwert von 1.290 mg/kg nach EPA höher als die der Ölprobe aus der Laborumsetzung mit Klärschlamm (Kapitel 4.10.4.1.1). Legt man analoge Überlegungen zu Grunde wie in Kapitel 4.10.4.1.1, so ergibt sich im Vergleich zu PAK-Konzentrationen im Dieselmotoren: Der Literaturwert von 105.000 mg/kg wird auch bei Öl aus der Pilotanlage nicht erreicht. Im Gegensatz zur Laborumsetzung wird dieser aber zu 21,5% ausgeschöpft.

Die PCB-Konzentration des Öls aus dem Betrieb der Pilotanlage liegt unter der Nachweisgrenze von 100 µg/kg, der im Koks ermittelte Wert liegt bei 10 µg/kg, der untersuchte Ölschlamm weist einen Gehalt von 135 µg/kg auf (Anhang 7.15).

4.10.4.3 Teilfazit der PAK- und PCB-Untersuchungen

Wie bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus organischem Material über Zeiträume von Millionen Jahren im Erdinneren geht auch die technische Erzeugung von Kohlenwasserstoffen durch Niedertemperaturkonvertierung mit der Entstehung von PAK einher.

Diese sind im thermokatalytisch erzeugten Ölprodukt verglichen mit Literaturwerten von PAK in Dieselöl bzw. in Hochtemperaturteeren in geringeren Konzentrationen zu finden (Kapitel 3.3.5).

Die PCB-Konzentrationen der NTK-Produkte Öl, Kohle und Ölschlamm wurden ermittelt. Als Vergleichswert kann der Maximal-PCB-Gehalt von Altöl [42] von 50 mg/kg herangezogen werden. Die Analysenwerte für Öl bzw. Ölschlamm sowohl aus dem Labor- wie auch aus dem Pilotbetrieb liegen deutlich unter diesem Vergleichswert.

Ähnlich wie für Dioxine und Furane sieht das Bayerische Landesamt für Umweltschutz auch für PCB und PAK keine Probleme [3].

5 Ökoeffizienzanalyse

5.1 Ökoeffizienzanalyse als Bewertungsinstrument

Die Ökoeffizienzanalyse ist ein von der BASF entwickeltes Bewertungsinstrument, das auf einer Ökobilanz nach der ISO Norm 14040ff und einer Kostenrechnung basiert. Die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt in einem sogenannten Ökoeffizienz-Portfolio. Auf diese Weise wird der wirtschaftliche und umweltrelevante Stand eines Verfahrens im Vergleich mit anderen augenfällig dokumentiert. Darüber hinaus ermöglicht die Ökoeffizienzanalyse, verfahrenseigene Schwächen und Stärken ausfindig zu machen.

Folgende Alternativen wurden untersucht [43]:

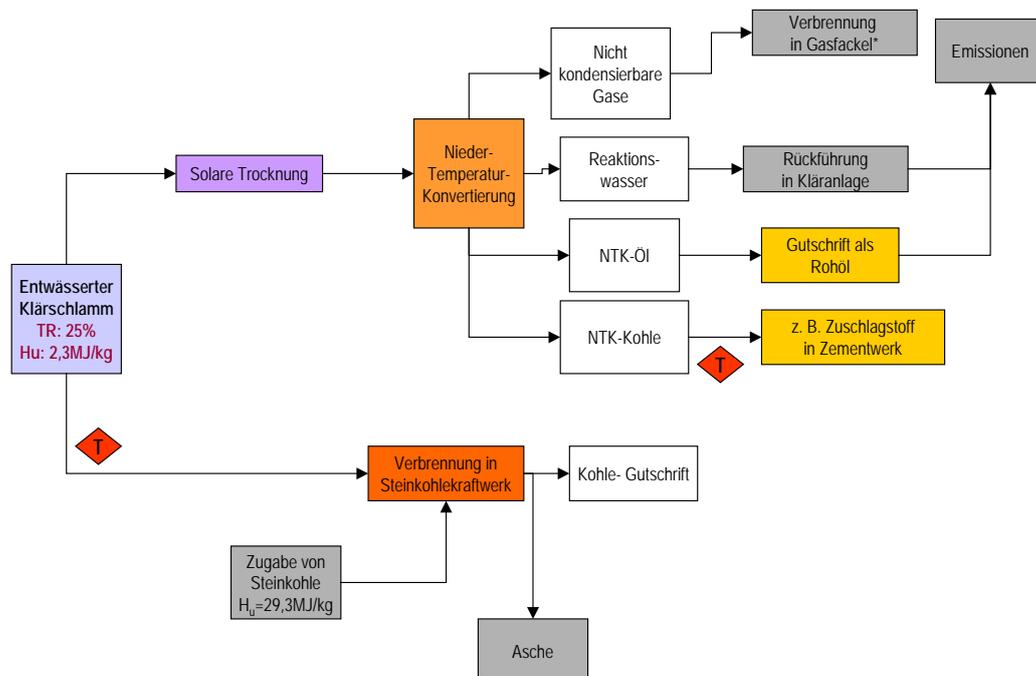
Alternative 1:

Nach der Entwässerung wird der Klärschlamm in der solaren Trocknung auf einen TR von 85% gebracht und anschließend in der NTK-Anlage umgesetzt. Zur Beheizung dienen wie in der Pilotanlage elektrische Heizwendel.

Alternative 2:

Anstelle der elektrischen Heizwendel kann zur Beheizung des Reaktors von außen Abgas benützt werden, wobei Heizöl zum Einsatz kommt.

Als Referenzverfahren für den Vergleich der NTK mit herkömmlichen thermischen Entsorgungswegen diente die Mitverbrennung des Klärschlamms in einem Steinkohle-Heizkraftwerk. Diese gilt als eine der energetisch günstigsten thermischen Klärschlamm-Entsorgungsverfahren, da Klärschlamm einer bestehenden Anlage zugeführt wird. Da vor-entwässerter Klärschlamm nicht selbstgänglich brennt, ging die Menge an Steinkohle, die zur Stützfeuerung nötig ist, in die Bilanzierung mit ein. Abb. 46 stellt die Systemgrenzen dar.



* Annahme: unterliegt TA Luft; daher keine spezifische Betrachtung der Emissionen

 Transport

Abb. 46: Systemgrenzen

Die zur Ökoeffizienzanalyse erforderlichen Daten stützten sich im Wesentlichen auf Messergebnisse der Pilotanlage bzw. des Laborbetriebs. Darüber hinaus mussten in der Hochrechnung auf die komplette Klärschlamm Entsorgung der KA Füssen auch Literaturwerte herangezogen werden.

5.2 Ökoeffizienz-Portfolio

Die Ergebnisse der ökobilanziellen und wirtschaftlichen Betrachtung sind in Abb. 47 dargestellt.

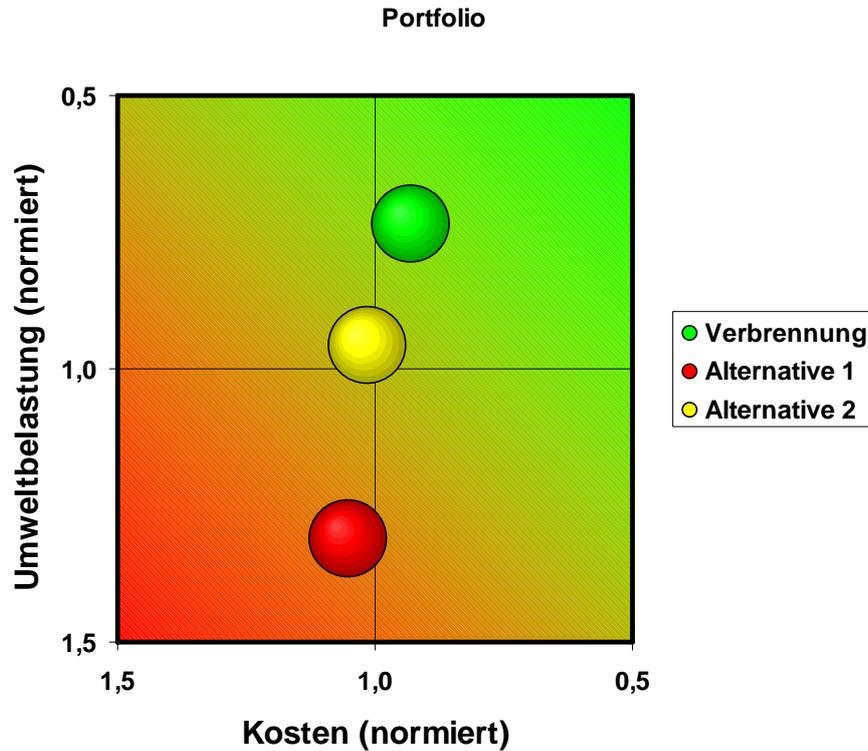


Abb. 47: Ökoeffizienz-Portfolio

Die Klärschlamm-Mitverbrennung liegt im oberen, rechten Quadranten, der sowohl aus ökologischer wie auch aus ökonomischer Sicht den optimalen Bereich darstellt. Insofern ist die Mitverbrennung im Steinkohle-Heizkraftwerk im Vergleich mit den beiden Alternativen die ökoeffizienteste Möglichkeit zur Klärschlamm Entsorgung.

Alternative II ist gegenüber einem Reaktor mit elektrischen Heizwendeln weitaus weniger umweltbelastend und hat einen etwas geringeren Kostenaufwand als Alternative I trotz zusätzlicher Investitionen.

So lässt sich leicht ablesen, dass der hohe Stromverbrauch in Alternative I extrem negativ auf die Ökoeffizienz einwirkt.

5.3 Gesamtkostenrechnung

Abb. 48 zeigt die Aufstellung der Kosten, aus denen sich die Gesamtkosten zusammensetzen.

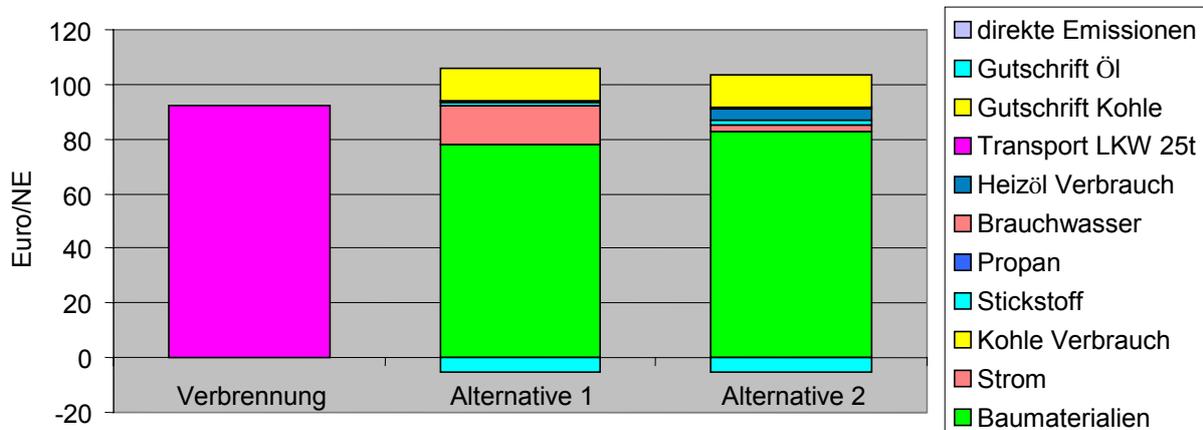


Abb. 48 Gesamtrechnung : Ausgangssituation (NE = Nutzeinheit)

5.4 Ökobilanzielle Betrachtung

Bei der Erstellung der Ökobilanz wurden die Verfahren unter folgenden Kriterien bewertet, aus denen sich der sogenannte Finger print zusammensetzt:

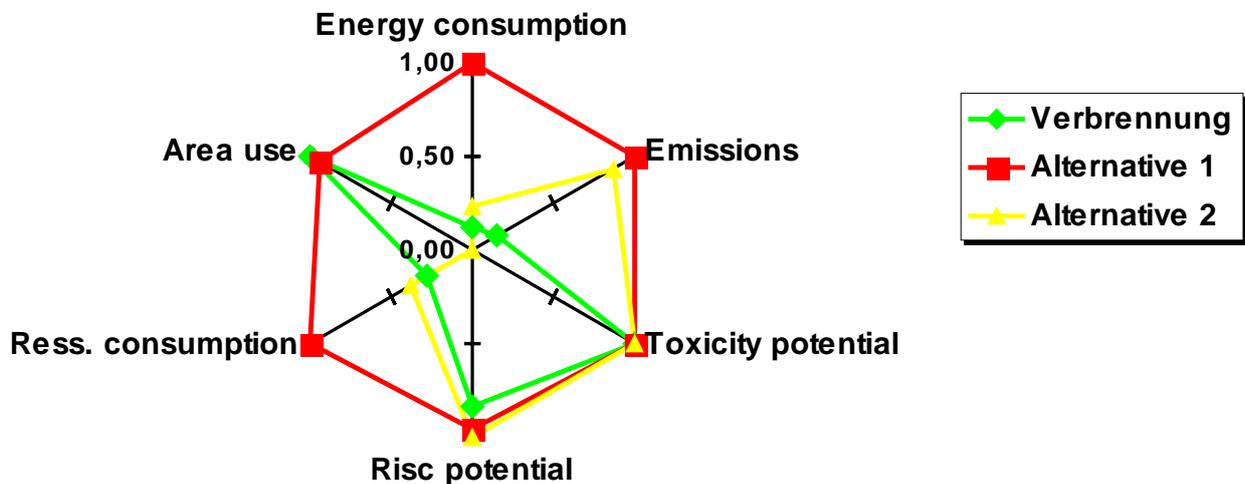


Abb. 49: Finger print des Verfahrensvergleichs

Die schlechteste Alternative ist diejenige, die sich an den äußeren Eckpunkten (Normierung 1,00) befindet. Je mehr sich ein Kriterium einer gegebenen Alternative dem Nullpunkt (Normierung 0,0) nähert, desto umweltfreundlicher ist die Auswirkung.

Die Kategorien Toxizitäts- und Risikopotential liegen aufgrund der analogen Ausgangsstoffe auf vergleichbarem Niveau. Da jedoch bei der Klärschlammverbrennung mehr technische Erfahrung vorliegt, wurde dessen Risikopotential geringfügig geringer eingeschätzt. Die Kategorie Emissionen setzt sich aus Luft- und Wasseremissionen sowie entstehenden Abfällen zusammen.

5.5 Szenarien

Die Ökoeffizienzanalyse erlaubt es, potentielle Verfahrensoptimierungen beziehungsweise ‚was wäre, wenn...‘ - Situationen in Szenarien modellhaft zu untersuchen und darzustellen. Bei einem Szenario der ‚Kostenlosen Entsorgung der NTK-Kohle‘ (Abb. 50) sind Alternative I und II günstiger als die Mitverbrennung. Alternative II liegt dabei fast im optimalen Bereich.

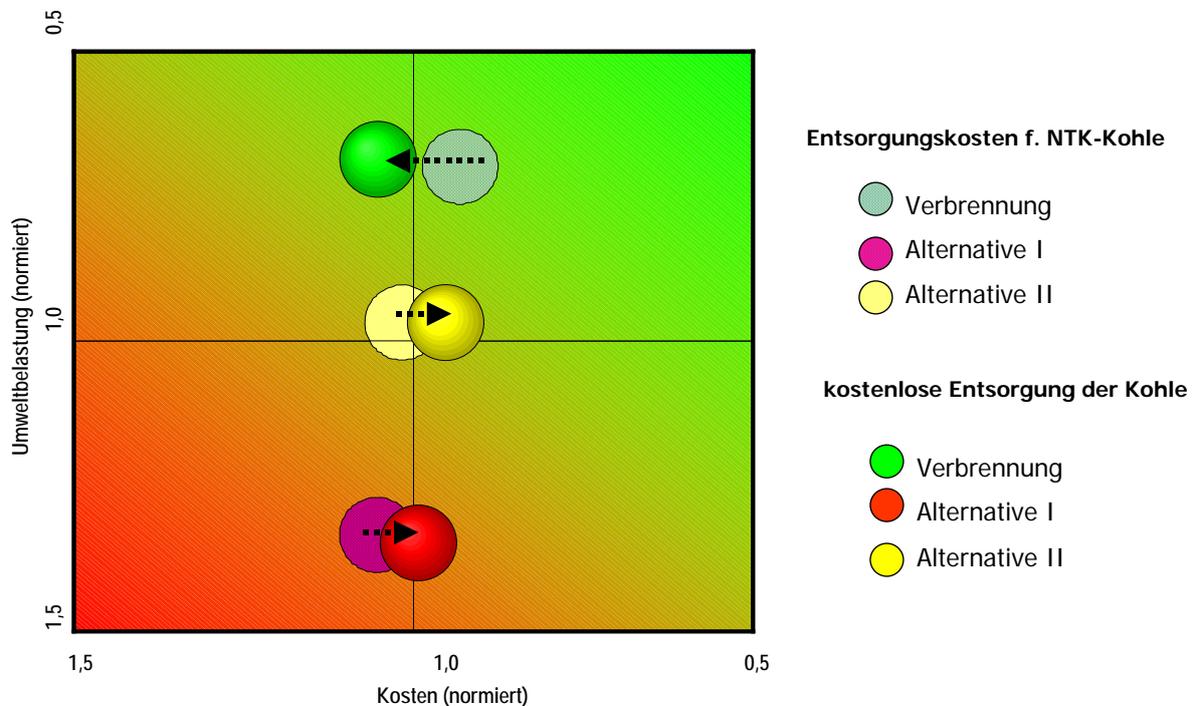


Abb. 50: Szenario: Kostenlose Entsorgung der NTK-Kohle

5.6 Diskussion

Aus der Analyse ist zu folgern:

- Bei einer technischen Anlage wäre der Einsatz einer Abgasheizung sowohl aus ökologischer wie auch aus ökonomischer Sicht einer elektrischen Beheizung vorzuziehen.
- Bei konstanten Entsorgungskosten im Steinkohleheizkraftwerk ist die Mitverbrennung die günstigere Variante. Unter Berücksichtigung des Szenarios liegen jedoch die Alternativen vor der Mitverbrennung.

Ausdrücklich muss erwähnt werden, dass andere thermische Entsorgungsverfahren nicht in der Analyse bewertet wurden. Somit können beispielsweise keine Aussagen über die Ökoeffizienz der NTK im Vergleich mit der Klärschlamm Entsorgung in einer Monoklärschlammverbrennungsanlage gemacht werden.

6 Ausblick

Der Bewilligungsbescheid der DBU vom 15.10.2002 ermöglichte die erstmalige Konzeption einer Pilotanlage zur Niedertemperaturkonvertierung von kommunalem Klärschlamm sowie deren Bau und Betrieb im Verbund mit der Kläranlage des Abwasserzweckverbandes Füssen. Das Projekt hat in den Medien und der Fachöffentlichkeit ein unerwartet breites, internationales Echo ausgelöst.

Derzeit stehen die industriellen Partner mit zwei Abwasserzweckverbänden in engem Kontakt zur Realisierung einer Referenzanlage auf der Basis der gewonnenen verfahrenstechnischen Erfahrungen. Mit den zugeordneten Genehmigungs- und Aufsichtsbehörden sind die Projektpartner im fachlichen Kontakt.

Festzuhalten bleibt: Für interessierte Kunden und die Industriepartner beinhaltet die Errichtung einer Referenzanlage immer ein gewisses Ausmaß an Pionierleistung. Ohne dieses Restrisiko ist technische Innovation nicht realisierbar. Daher bemühen sich Kunden und Industriepartner derzeit gemeinsam um eine finanzielle Bezuschussung einer ersten Referenzanlage.

In der abschließenden Betrachtung wird damit der Weg beschritten von der Entwicklung der NTK vom Labor- über den Pilot-/Referenzmaßstab bis hin zur technischen Anlage im Hinblick auf die nachhaltige Entsorgung biogener Reststoffe unter Wertstoffschöpfung.

Fachhochschule Gießen-Friedberg
Fachbereich Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
Labor für Entsorgungstechnik

**Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK)
von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung
von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab**

Abschlussbericht

Band 2 (Anhang)

**Entwicklungsprojekt gefördert unter dem Az. 18153 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück**

von

Prof. Dr. Ernst A. Stadlbauer

Projektbeginn: 01.03.2003

Projektlaufzeit: 20 Monate

Gießen, den 20.07.2005

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	18153	Referat	31	Fördersumme	259.979,00 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel **Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab**

Stichworte Niedertemperaturkonvertierung; Klärschlamm Entsorgung; Tiermehl; Fleischnochenmehl; Tierfett; Regenerative Energie

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
20 Monate	01.03.2003	31.10.2004	2

Zwischenbericht nach 9 Monaten

Bewilligungsempfänger	Fachhochschule Gießen-Friedberg Labor für Entsorgungstechnik	Tel	0641/309-2322
		Fax	0641/309-2377
	Wiesenstr. 14	Projektleitung Prof. Dr. Stadlbauer	
	35390 Gießen	Bearbeiter Dipl.-Ing. Bojanowski	

Kooperationspartner

- Werkstoff und Funktion Grimmel Wassertechnik GmbH, 61239 Ober-Mörlen
- Rünagel Elektrotechnik GmbH, 96161 Viereth-Trunstadt

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Grobziel des Projektes ist es, modellhaft im Labor- und Pilotmaßstab den Beitrag der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) zur nachhaltigen Entsorgung mikrobieller und tierischer Biomassen aufzuzeigen.

Feinziele sind: Ermittlung von Prozessparametern im Labor zur Auslegung einer NTK-Pilotanlage; analytische Charakterisierung von Substraten und NTK-Produkten unter Berücksichtigung von Vermarktungsaspekten; Konzeption, Bau inkl. Mess- und Regeltechnik einer NTK-Pilotanlage mit interner Rückvermischung; kontinuierlicher Betrieb im Verbund mit einer Kläranlage; Anpassung der Verfahrenstechnik bei auftretenden Betriebsproblemen und bei spezifischen Substraten; Untersuchung des Stofftransfers von Schwermetallen und persistenten organischen Stoffen wie z.B. Polychlordibenzo-dioxine und -furane, Arznei- und Desinfektionsmittel, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Polychlorierte Biphenyle zur Prozesssicherheit und Qualitätssicherung von NTK-Produkten im Rahmen der Vermarktung; Rückbelastung und Emissionen der Kläranlage durch den Betrieb der NTK. Ökologische und wirtschaftliche Bewertung der NTK mittels Ökoeffizienzanalyse im Vergleich zur Klärschlamm-Mitverbrennung im Steinkohleheizkraftwerk.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

- l) Umsetzung verschiedener organischer Reststoffe im Labormaßstab
- m) Besichtigung alternativer, thermischer Reststoffverwertung mit fachlichem Austausch
- n) Auslegung, Bau und Betrieb des Pilotreaktors auf der Basis von Laborergebnissen
- o) Integration moderner Mess-, Regel- und Steuertechnik in das Reaktorkonzept
- p) Analytische Begleitung der Laborsysteme und des Betriebs der Pilotanlage
- q) Modifikation der Anlagentechnik im Lichte der Betriebserfahrung und den spezifischen Anforderungen der Klärschlamm Entsorgung und Tierkörperbeseitigung
- r) Aufzeigen von Verwertungsmöglichkeiten für die entstehenden Produkte
- s) Heterogen katalytische Umsetzung von Tierfett in flüssige Kohlenwasserstoffe bei 400-550°C
- t) Projektkommunikation mit Medien, Fachverbänden und auf Seminaren, Ausstellungen, vor Ort sowie in wissenschaftlich-fachtechnischen Publikationen
- u) Labortechnische Bearbeitung von Proben potentieller Kunden und Beratung
- v) Durchführung einer Ökoeffizienzanalyse

Ergebnisse und Diskussion

Während des Projektverlaufs (1. März 2003 – 31. Oktober 2004) wurden anaerobe und aerobe Klärschlämme als mikrobielle Biomassen sowie Tiermehl, Fleischknochenmehl und Tierfett als tierische Biomassen der Tierkörperbeseitigung der NTK im Labor- und Pilotmaßstab unterzogen. Die Ausbeute an Öl ist bei anaerob stabilisierten Klärschlämmen mit 6-8% geringer als bei aeroben, unstabilisierten Klärschlämmen (15 - 30%). Für die Ölausbeute sind Gehalte an Fetten und Proteinen in den umzusetzenden Biomassen prägend. Magnetresonanzspektroskopie (NMR) und Infrarotspektroskopie charakterisieren die bei 400°C unter Sauerstoffausschluss gewonnenen NTK-Rohöle als aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Aromatenanteil von maximal 5%. Unumgesetzte Fettsäuren liegen substratabhängig im Bereich von 2-5%. Hingegen ergeben kohlenhydratreiche Substrate, z.B. mikrobiell-kontaminierter Ökoweizen im Wesentlichen Reaktionswasser und Kohlenstoff. ¹³C-Festkörper-NMR weist den Kohlenstoff zu ca. 80% als Graphit (sp²-Hybridisierung) aus. Zur reaktorinternen Rückführung der in den festen, kohlehaltigen Rückständen der NTK enthaltenen anorganischen Katalysatoren (in-situ Katalyse) wurde auf der Basis von Laborumsetzungen ein thermokatalytischer Schlaufenreaktor entwickelt, zum Patent angemeldet und im Verbund mit der Kläranlage in Füssen mit Klärschlamm, Tiermehl und Fleischknochenmehl betrieben. Bei kontinuierlichem Betrieb des rückvermischenden Systems kommt es zu einem partiellen Austrag von Feinstaub über den entweichenden Gasstrom im Bereich von 1-2%. Dieser schlägt sich als Feststoff-Öl-Wassersystem in allen kühleren Bereichen (<320°C) nieder. Zur Problembeseitigung wurde der gasseitige Reaktorauslass möglichst ecken- und kantenfrei ausgeführt und die ursprüngliche Flächenkondensation durch Sprühkondensation ersetzt. Die Stofftrennung erfolgte in einer Drei-Phasen-Zentrifuge. Datenaufzeichnungen der Ablaufwert ließen keine signifikante Rückbelastung der Kläranlage erkennen. Bei Klärschlamm reichern sich Schwermetalle in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit bei 400°C überwiegend im festen, kohlehaltigen Rückstand an. Bei Fleischknochenmehl stellt dieser mit ca. 27% Phosphat (P₂O₅) eine Quelle für biogene Düngemittel dar. Die NTK führt zu einer Dehalogenierung der im Substrat vorhandenen Polychlordibenzodioxine und -furane. Die Abbaugrade liegen über 70%; jedoch können entstehende niederchlorierte Kongenere zu einer Erhöhung der Toxizitätsäquivalente führen. Die Ökoeffizienzanalyse erbrachte folgendes Ergebnis: Klärschlamm-Mitverbrennung > NTK-Anlage mit Abgasheizung > NTK-Anlage mit elektrischen Heizwendeln.

Die Umwandlung von Tierfett in aliphatische Kohlenwasserstoffe (Heizwert > 40 MJ/kg) kann bei 400°C durch dealuminierte Zeolithe katalysiert werden, während bei 550°C überwiegend Alkylaromaten entstehen. Diesbezüglich wurde ein Patentantrag zur Gewinnung flüssiger Treibstoffe aus Tierfett gestellt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Auf mehreren lokalen Messen und auf derACHEMA im Mai 2003 wurde das Projekt vorgestellt und diskutiert. Weitere Vorträge: VDI-Wissensforum „Klärschlamm, Tiermehl, Gülle, Biogene Abfälle“ in Dortmund, 10/03, Deutsch-Brasilianisches Umweltforum an der Universität Tübingen im Juli 2004, Anaerobic Digestion, Montreal, 1.9.2004, Deutsch-Brasilianisches Fachgespräch Biodiesel am 1.12.2004 bei der FAL in Braunschweig sowie Internationaler Kongress Environmental Science and Technology, New Orleans, 24.1.2005 und Klärschlamm 2005 Quo vadis, Frankfurt, 22.06.05. Print-Publikationen erschienen in Korrespondenz Abwasser, WLB, GIT Entsorgungsmanagement und Symposiumsbänden internationaler Kongressbeiträge. Mit mehr als vierzig Zeitungsberichten, zehn Radio- und Fernsehbeiträgen präsentierte sich das Projekt in den öffentlichen Medien. Zugang zu Projektinformationen gibt es auch unter verschiedenen Internetadressen. Mitte Juni 2004 fand zudem eine öffentliche Informationsveranstaltung zur NTK in Füssen statt, gefolgt von zwei Scoping-Terminen mit Fachbehörden im Juli 2004 und Juni 2005. Beim VW-Förderpreis wurde der 4. Platz (aus 150) erzielt.

Fazit

Klärschlamm, Tiermehl und Tierfette sind geeignete NTK-Substrate. Besonders vorteilhaft ist die Integration der NTK beim Fehlen eines Faulturms zur dezentralen Entsorgung von aerobem Klärschlamm sowie für Tier- und Fleischknochenmehl. Grund: Höhere Ölausbeute (15-30%) durch die Gehalte an Fetten und Proteinen. Der feste Rückstand bei der NTK von Fleischknochenmehl ist eine bedeutsame biogene P-Ressource. Bei der Umwandlung von Tierfett in biogene Treibstoffe ist der Einsatz externer Katalysatoren (dealuminierte Zeolithe) erforderlich, da zelluläre in-situ Katalysatoren fehlen. Die Ökoeffizienzanalyse ergibt, dass die NTK konkurrenzfähig zur Klärschlamm-Mitverbrennung ist. Eine NTK-Anlagenvariante mit einer Abgasheizung bei Verwertung bzw. kostenloser Entsorgung des festen kohlenstoffhaltigen Rückstands ist kostengünstiger als die Klärschlamm-Mitverbrennung in einem Steinkohleheizkraftwerk. Die NTK erscheint energetisch günstiger als die Klärschlamm-Monoverbrennung. Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht in der Aufbereitung von Rohöl zu Dieselqualität und der Optimierung der Feinstaubabscheidung mit nachgeschalteter Kondensation.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Thermogramm des thermisch getrockneten Klärschlamm Kom6ae	4-12
Abb. 2: Massenausbeuten für die umgesetzten kommunalen Klärschlämme mit der Angabe des organischen Trockenrückstands des Substrats (oTR)	4-13
Abb. 3: Massenausbeuten von umgesetzten industriellen Klärschlämmen und von Produkten aus der Tierkörperbeseitigung	4-14
Abb. 4: NTK-Massenausbeuten sonstiger Substrate	4-14
Abb. 5: Massen- und Energieausbeute von solargetrocknetem Klärschlamm (Kom2an), H_u = Heizwert, wf = wasserfrei	4-15
Abb. 6: Massen- und Energieausbeute von Tiermehl TM2, H_u = Heizwert, wf = wasserfrei	4-15
Abb. 7: Oben: REM-Aufnahme von festem Rückstand aus Klärschlamm Kom6ae (Vergrößerung 1:366); unten: Vergrößerung des linken, oberen Ausschnitts im Maßstab 1:2080, REM Stereoscan 440 der Fa. Leo Elektronenmikroskopie	4-17
Abb. 8: Röntgenspektrum (EDX) des festen Rückstands aus Klärschlamm Kom6ae, Lithiumdetektor der Fa. Oxford Instruments.....	4-18
Abb. 9: Infrarotspektrum von Öl aus Tierfett (A) im Vergleich zu Öl aus Füssener Klärschlamm (B)	4-21
Abb. 10: Einfluss von zusätzlicher Menge festen Rückstands (Rückmischung) auf die Viskosität von Öl bei der NTK von solargetrocknetem Klärschlamm (Kom2an).....	4-22
Abb. 11: Festbett-Schlaufenreaktor zur Realisierung eines innigen Kontaktes zwischen der Gasphase und dem katalytisch aktiven System.....	4-22
Abb. 12: Thermogravimetrie von Tierfett ohne und mit Katalysator Wessalith.....	4-23
Abb. 13: Modellvorstellung der Eindiffusion von Tierfett in Zeolithe und Umwandlung in Alkyaromate an aciden Zentren	4-24
Abb. 14: ^1H -NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei der Umsetzung von Tierfett unter Ausschluss von Sauerstoff in der Gasphase bei 400°C an saurem, formselektivem Zeolith (Wessalith der Firma Degussa).....	4-25
Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei Umsetzung von Tierfett unter Ausschluss von Sauerstoff in der Gasphase bei 400°C an saurem, formselektivem Zeolith, hier Wessalith der Firma Degussa	4-25
Abb. 16: DEPT 135 ^{13}C -NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei Umsetzung von Tierfett unter Ausschluss von Sauerstoff in der Gasphase bei 400°C an saurem, formselektivem Zeolith, hier Wessalith der Firma Degussa	4-26
Abb. 17: Gaschromatogramm des Öls aus Tierfett bei einer Konvertierungstemperatur von 400°C in Gegenwart des Katalysators Wessalith (GC-14A der Fa. Shimadzu, Säule: FS-Supreme-5)	4-27
Abb. 18: Gaschromatogramm von handelsüblichem Dieselöl (GC-14A der Fa. Shimadzu, Säule: FS-Supreme-5)	4-27
Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionsprobe bei der Umsetzung von Tierfett in der Gasphase an saurem, formselektivem ZSM-5-Zeolith bei $T = 550^\circ\text{C}$, NMR-Gerät: DRX 300, Fa. Bruker.....	4-28
Abb. 20: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Reaktionsproduktes bei der Umsetzung von Tierfett in der Gasphase an saurem, formselektivem ZSM-5-Zeolith bei $T = 550^\circ\text{C}$ (DRX 300 Fa. Bruker)	4-29
Abb. 21: DEPT 135 ^{13}C -NMR-Spektrum des Öl-Produkts bei der Umsetzung von Tierfett in der Gasphase an saurem, formselektivem ZSM-5-Zeolith bei $T=550^\circ\text{C}$ (DRX 300, Fa. Bruker)	4-30
Abb. 22: Pilotanlage im Betrieb mit Gasrohr und Sprühkondensator	4-31
Abb. 23: Verfahrensschema des Kondensations- u. Abscheidesystems mit Röhrenkondensator und Schwerkraftabscheider.....	4-33

Abb. 24: Verfahrensschema Sprühkondensation mit Pufferbehälter und Zentrifuge	4-34
Abb. 25: Produktausbeuten aus solargetrocknetem Klärschlamm während des kontinuierlichen Betriebs mit Sprühkondensation	4-34
Abb. 26: Produktausbeuten aus Fleischknochenmehl während des kontinuierlichen Betriebes mit Sprühkondensation	4-35
Abb. 27: Gewinnung von Phosphat aus dem festen Rückstand der Konvertierung von kommunalem (Kom) und industriellem (Ind) Klärschlamm, Tiermehl (TM), Fleischknochenmehl (FKM), Raps und Kohle aus der Pilotanlage durch Aufschluss mit Königswasser bzw. Extraktion mit 2%iger Zitronensäure (n.e.= nicht entfettet); Vergleichswert: Tiermehlasche	4-39
Abb. 28: Jod-Zahl, Methylenblauzahl und Hexan-Zahl der festen Rückstände aus der NTK-Umsetzung der angegebenen Substrate im Vergleich zu handelsüblichen Aktivkohleprodukten.....	4-40
Abb. 29: ¹ H – Kernresonanzspektrum des Öls aus der NTK von Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb bei Röhrenkühlung. Überwiegend sind die Signale im Aliphatenbereich ($\delta \approx 0,5 - 2,4$ ppm) gegenüber solchen im Aromatenbereich ($\delta \approx 7$ ppm).....	4-42
Abb. 30: ¹³ C – Kernresonanzspektrum des Öls aus der NTK von Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb	4-42
Abb. 31: DEPT 135-NMR von Konvertierungsöl aus Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb	4-43
Abb. 32: IR-Spektrum von Öl aus Klärschlamm mit Röhrenkühler (Oberflächenkondensation) ..	4-43
Abb. 33: IR-Spektrum von Öl aus Klärschlamm Füssen nach Sprühkondensation	4-44
Abb. 34: IR-Spektrum von Öl aus Fleischknochenmehl nach Sprühkondensation	4-45
Abb. 35: Ganglinien der KA Füssen (Biosys) vom Februar 2004 (Ablauf Belebungsbecken). Beachte: Stoßbelastungen am 19.02., 25.02. und 26.02. durch Eintrag des Zentrats aus dem Zentrifugenbetrieb bei Einleitung in den zentralen Zulauf der KA über den Ringkanal. (hellblau: PO ₄ -P [mg/l], blau: Auslaufmenge [l/s], rot: NH ₄ -N [mg/l], grün: NO _x Ablauf BB [mg/l]).....	4-47
Abb. 36: Wiederfindungsraten von Schwermetallen aus Füssener Klärschlamm Kom2an in den Konvertierungsprodukten aus der Umsetzung im Laborreaktor.....	4-53
Abb. 37: Schwermetallprofile bei der Umsetzung von solargetrocknetem Klärschlamm im Pilotmaßstab mit Sprühkühlung und Drei-Phasen-Trennung.....	4-54
Abb. 38: Wiederfindungsraten der Schwermetalle aus Füssener Klärschlamm Kom2an in den Konvertierungsprodukten, umgesetzt in der NTK-Pilotanlage bei Kondensation mit einem Röhrenkühler.....	4-55
Abb. 39: Schwermetalllöslichkeit in 2%iger Zitronensäure.....	4-56
Abb. 40: Extraktionsergebnisse von dotiertem Öl	4-58
Abb. 41: Schicksal von Octadichlordibenzodioxin in Fleischknochenmehl im Zuge der NTK bei 400°C unter Ausschluss von Sauerstoff.....	4-59
Abb. 42: Abbauverhalten von im Klärschlamm vorhandenen PCDD und PCDF im Zuge der Niedertemperaturkonvertierung. Gehalte im Reaktionswasser lagen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 ng/L (siehe Analysenwerte in Anhang 7.14).....	4-60
Abb. 43: Bilanz der PCDD/F bei der NTK von Klärschlamm	4-61
Abb. 44: Darstellung der einzelnen PCDD/F-Kongenere im Klärschlamm und, nach Umsetzung in der NTK-Pilotanlage, in den Produkten fester Rückstand (NTK-Kohle), NTK-Öl und NTK-Ölschlamm.....	4-62
Abb. 45: Abbau der im Klärschlamm vorhandenen PCDD/F im Zuge der Niedertemperaturkonvertierung (Pilotanlagenbetrieb)	4-63
Abb. 46: Systemgrenzen	5-66
Abb. 47: Ökoeffizienz-Portfolio	5-67
Abb. 48 Gesamtrechnung : Ausgangssituation (NE = Nutzeinheit).....	5-68
Abb. 49: Finger print des Verfahrensvergleichs	5-68
Abb. 50: Szenario: Kostenlose Entsorgung der NTK-Kohle.....	5-69
Abb. 51: Thermogramm von industriellem Klärschlamm Ind2ae.....	7-6
Abb. 52: Thermogramm von Rapspresskuchen	7-6
Abb. 53: Protein-BCA-Reaktionsgleichung	7-7

Abb. 54: Silberfärbung nach Blum (a), Protein-Marker (b)	7-8
Abb. 55: Silberfärbung nach Blum nach Fällung mit gesättigtem Ammoniumsulfat	7-8
Abb. 56: IR-Spektrum des Öls aus der Umsetzung des kommunalen Klärschlammes Kom6ae	7-9
Abb. 57: IR-Spektrum des Ölprodukts aus dem Klärschlamm Kom2an, der mit dem externen Katalysator Pentasil bei 400°C thermokatalytisch umgesetzt wurde	7-9
Abb. 58: IR-Spektrum von Öl aus Rapsumsetzung ohne Zusatz von externem Katalysator	7-10
Abb. 59: IR-Spektrum von Öl aus Rapsumsetzung mit externem Katalysator Wessalith	7-10
Abb. 60: Röntgenspektrum des festen Rückstands aus Füssener Klärschlamm, umgesetzt in der Pilotanlage	7-13
Abb. 61: Röntgenspektrum des festen Rückstandes aus Fleischknochenmehl	7-13
Abb. 62: Korngrößenverteilung der NTK-Kohle aus Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb	7-14
Abb. 63: Körnungslinie der NTK-Kohle aus Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb	7-14
Abb. 64: Ganglinien der KA Füssen (Biosys) vom 01.-16.09.2004 (Ablauf Belebungsbecken, Einleitung des Reaktionswassers nach Umsetzung von Klärschlamm in die Belebungsstufe). Eine Beeinflussung der Ablaufwerte ist nicht zu erkennen.	7-15
Abb. 65: Korngrößenverteilung des Staubanteils im Ölschlamm	7-16
Abb. 66: Körnungslinie des Staubanteils im Ölschlamm	7-16
Abb. 67: Gesamte Verbrauchslinie laut Stromzähler (Zählerstand) der Pilotanlage (einschl. Zentrifugenbetrieb)	7-20
Abb. 68: Errechnete Tagesverbräuche der Pilotanlage in kWh/d	7-21
Abb. 69: Tagesverlaufslinie der Wägezellen und der Temperaturen von Heizung 5	7-21
Abb. 70: Tagesverbrauchslinie [kWh] für die Antriebe und Heizungen	7-22
Abb. 71: Tagesverbrauchslinie [L] für das Kühlwasser der Austragsschnecke und Kühlwassertemperaturen [°C] aus dem Rücklauf der Austragsschnecke	7-22
Abb. 72: Ausführungskonzept TSR 300 mit 2x150 kg/h - Durchsatz	7-23
Abb. 73: Seitenansicht eines Moduls mit Vorlage, Beschickung, Reaktor und Kondensations- und Abscheidegruppe	7-23
Abb. 74: Ausführungskonzept TSR 6x150 kg/h	7-23
Abb. 75: Konzept mit Feuerung und Abwärmenutzung	7-24
Abb. 76: Konzept mit Reaktorbeheizung und Restwärme für Trocknung	7-24

7.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Arbeits- und Zeitplan (aktualisiert)	3-6
Tab. 2: Arbeits- und Zeitplan (antragsgemäß)	3-7
Tab. 3: Charakteristika kommunaler (Kom) und industrieller Klärschlämme (Ind) mit Unterscheidung der Stabilisierungsart: ae = aerob, an = anaerob. Die Angaben der Elementaranalyse und der Heizwerte beziehen sich auf den Trockenrückstand (TR) der Substrate (wf = wasserfrei)	4-10
Tab. 4: Charakteristika der mit dem NTK-Verfahren umgesetzten tierischen Biomassen	4-10
Tab. 5: Charakteristika sonstiger im NTK-Verfahren eingesetzter Substrate	4-11
Tab. 6: Analysenparameter der festen Rückstände aus der Konvertierung verschiedener Substrate	4-16
Tab. 7: Quantifizierung der Elementverteilung aus der Röntgenspektroanalyse	4-18
Tab. 8: Analytische Kennwerte von NTK-Reaktionswasser verschiedener Substrate	4-19
Tab. 9: Analysenwerte der Öle aus den thermokatalytisch umgesetzten Substraten	4-20
Tab. 10: Massenbilanzen bei der Umsetzung von Tierfett mit verschiedenen Katalysatoren unterschiedlicher Acidität	4-24
Tab. 11: Substratparameter der eingesetzten Ausgangsstoffe	4-33
Tab. 12: Produktmengen bei der Umsetzung von Klärschlamm und Fleischknochenmehl	4-35
Tab. 13: Gesamtergebnisse von NTK-Kohle-Analysen (NTK-Kohle aus anaerob stabilisiertem, solargetrocknetem Klärschlamm)	4-37
Tab. 14: Vergleich der Anforderungen AbfKlärV & NTK-Kohle aus Klärschlamm	4-38
Tab. 15: Eigenschaften NTK-Öl aus Klärschlamm	4-41
Tab. 16: Vergleich zwischen NTK-Öl aus Klärschlamm und Heizöl S	4-41

Tab. 17: Eigenschaften NTK-Öl aus Fleischknochenmehl nach Sprühkondensation	4-44
Tab. 18: Parameter von wässrigen Phasen (gemittelte Werte) ⁽¹⁾ Versuchsphase Februar-März 2004: Sprühkühlung mit Drainagewasser ohne Aufkonzentrierung, ⁽²⁾ Versuchsphase September 2004: Kreislaufführung des Kondensationswassers). Fehlergrenzen $\pm 10\%$	4-46
Tab. 19: Vergleich der Analysenwerte des verbrannten, nichtkondensierbaren Gases nach der NTK-Fackel mit einschlägigen Emissionsanforderungen.....	4-48
Tab. 20: Abgelesene Spannungen und Ströme der Antriebe.....	4-49
Tab. 21: Spezifische Energiekosten für die Pilotanlage	4-50
Tab. 22: Spezifische Kosten der Betriebsmittel Propan und Stickstoff bei einem Durchsatz von 50 Klärschlamm pro Stunde.....	4-51
Tab. 23: Massenausbeute aus der Umsetzung von Klärschlamm Kom2an im statischen Laborreaktor für die Schwermetallanalyse.....	4-52
Tab. 24: Massenausbeute aus der Umsetzung von Klärschlamm bei Sprühkondensation und Trennung des Drei-Phasen-Gemisches.....	4-54
Tab. 25: Der Schwermetallanalyse zuzuordnende Produktausbeuten der Klärschlamm-Umsetzung in der Pilotanlage mit einem Röhrenkühler	4-55
Tab. 26: Wiederfindung der untersuchten Stoffe (BAC: Benzalkoniumchlorid; CIP: Ciprofloxacin, MIT: Mitoxantron)	4-57
Tab. 27: Elementgehalte in festem Rückstand aus Füssener Klärschlamm (Pilotanlage), bestimmt mittels Röntgenspektalanalyse.....	7-13
Tab. 28: Elementgehalte im festen Rückstand aus Fleischknochenmehl (Pilotanlage), bestimmt mittels Röntgenspektalanalyse	7-14
Tab. 29: Rohdaten aus der Bestimmung von Schwermetallgehalten in aufgeschlossenen Proben von Klärschlamm und den Konvertierungsprodukten fester, kohlehaltiger Rückstand (Kohle), Öl, Reaktionswasser und nicht kondensierbare Gase (NKG); Umsetzung im Laborreaktor.....	7-25
Tab. 30: Metallgehalte in Klärschlamm aus Füssen und entsprechender Konvertierungsprodukte aus der Umsetzung im Laborreaktor.....	7-25
Tab. 31: Rohdaten der Bestimmung von Schwermetallgehalten in aufgeschlossenen Proben von Klärschlamm und zugeordneten Konvertierungsprodukten fester, kohlehaltiger Rückstand (Kohle), Öl, Reaktionswasser (RW), Mischphase und Kühlfalle der Pilotanlage, basierend auf einem Durchsatz von 2 t Klärschlamm Kom2an.....	7-26
Tab. 32: Metallgehalte in Klärschlamm aus Füssen sowie entsprechender Konvertierungsprodukte. Angaben in mg/kg.....	7-26
Tab. 33: Rohdaten aus der Bestimmung von Schwermetallgehalten in aufgeschlossenen Proben von Klärschlamm und den Konvertierungsprodukten fester, kohlehaltiger Rückstand (Kohle), Öl, zentrifugierter Feststoff und zentrifugiertes Wasser, Umsetzung in der Pilotanlage Füssen mit Sprühkondensator und Zentrifugieren des Drei-Phasen-Gemisches	7-26
Tab. 34: Metallgehalte in Klärschlamm aus Füssen und entsprechender Konvertierungsprodukte aus der Umsetzung in der Pilotanlage mit anschließender Sprühkondensation	7-27

7.3 Thermogramme von Substraten

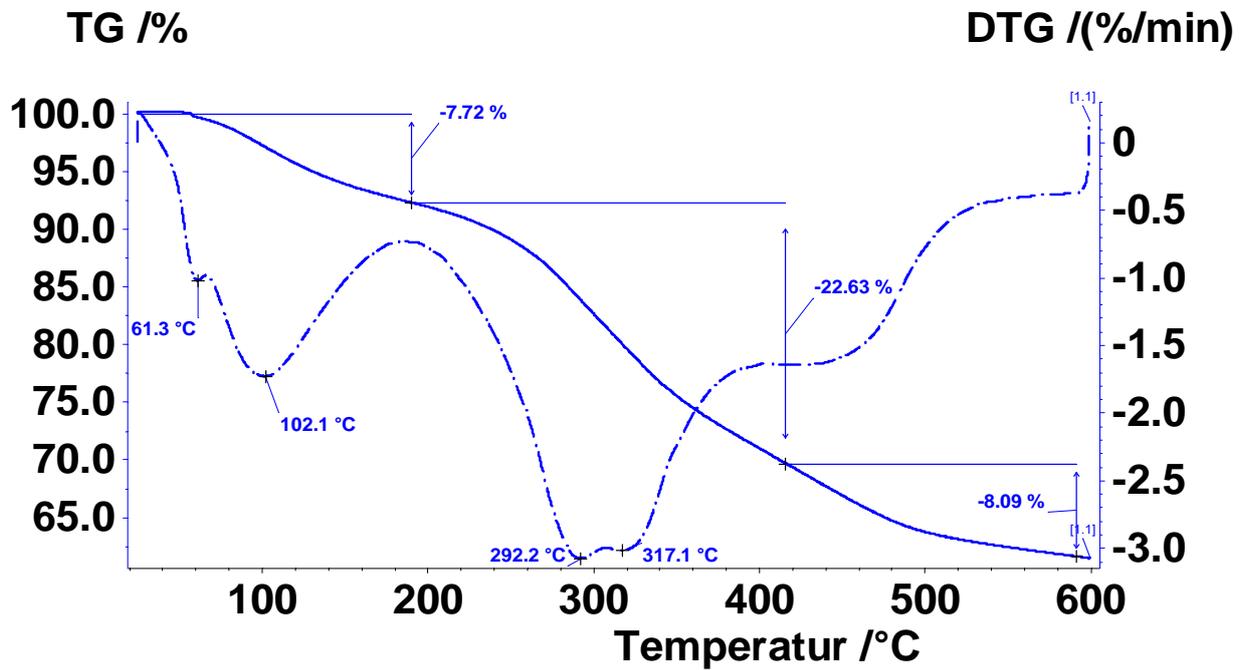


Abb. 51: Thermogramm von industriellem Klärschlamm Ind2ae

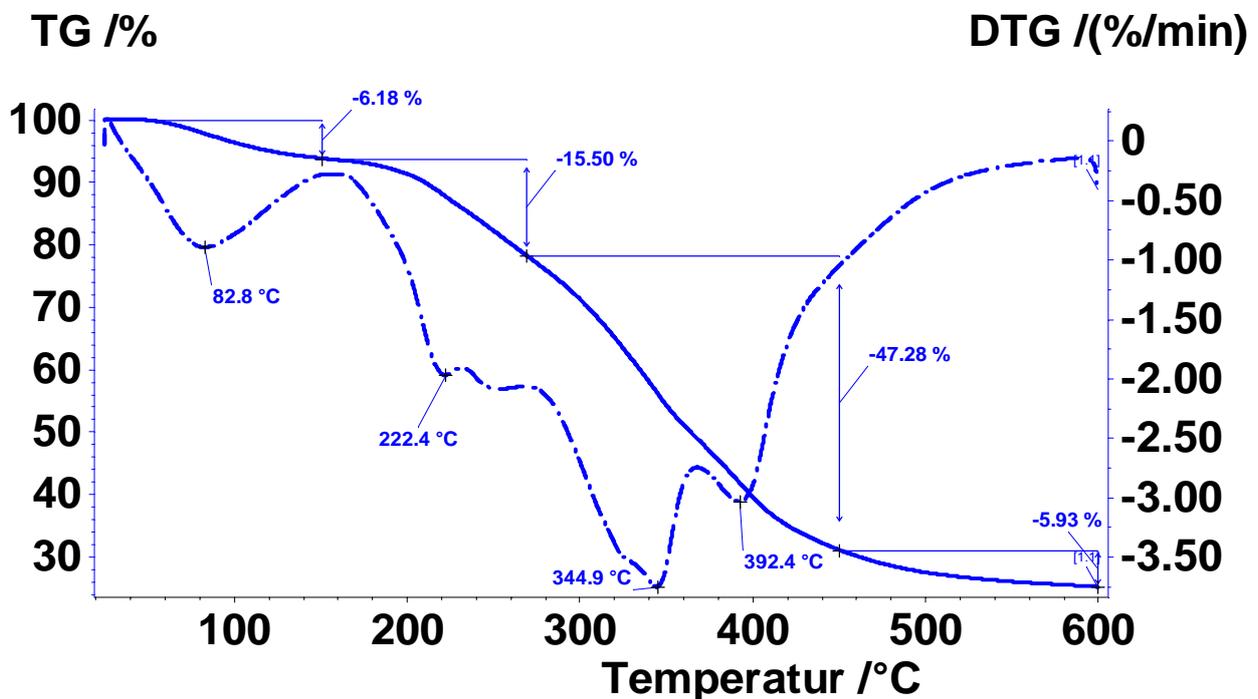


Abb. 52: Thermogramm von Rapspresskuchen

7.4 Prionenausschluss: Proteinbestimmung in NTK-Kohle aus Tiermehl

Für den Proteinnachweis wurden drei Methoden verwendet, der BCA-Protein-Assay, SDS-Page und Ammoniumsulfat-Fällung.

7.4.1 Protein-BCA-Assay

Die makromolekulare Struktur von Proteinen, deren Anzahl an Peptidbanden und die Anwesenheit von vier Aminosäuren (Cystein, Cystin, Tryptophan und Tyrosin) sind verantwortlich für die Reaktion mit BCA (bicinchoninic acid) zu farblichen Komplexen (Abb. 53). Der violette BCA-Komplex kann bei 562nm vermessen werden.

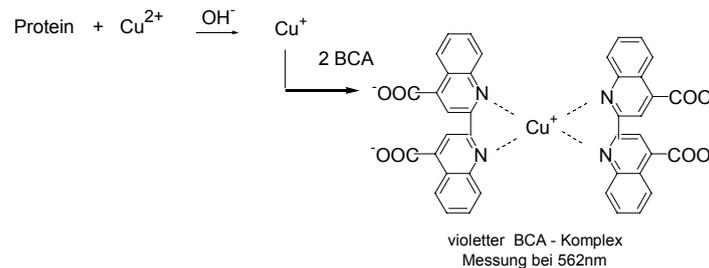


Abb. 53: Protein-BCA-Reaktionsgleichung

Ergebnis:

Mit dem Protein-BCA-Assay konnten mögliche Proteine nachgewiesen werden; das BCA reagiert aber ebenfalls mit freien Aldehydgruppen, wodurch ein eindeutiges Ergebnis nicht bestätigt werden kann. Die nachfolgende Methode ist spezifischer für Proteine.

7.4.2 Proteinbestimmung mittels SDS-Page

Für den Versuch wurde ein 7,5%iges SDS-Page-Gel zur Auftrennung der Kohle-Probe verwendet. Aufgrund fehlenden Wissens über die eventuelle Löslichkeit der Proteine, wurde eine bestimmte Menge an Probe einmal in dest. Wasser und einmal in DMSO (Dimethylsulfoxid) gelöst. DMSO gilt als sehr gutes Lösungsmittel.

7,5%iges SDS-PAGE-Gel:

Bez.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	∅	M	NTK in dH2O			∅	NTK in DMSO			∅
Einsatz	∅	10µl	15µl	10µl	5µl	∅	15µl	10µl	5µl	∅

M = Novex Mark 12™

Sammelgel: 4,5%

Trenngel: 7,5%

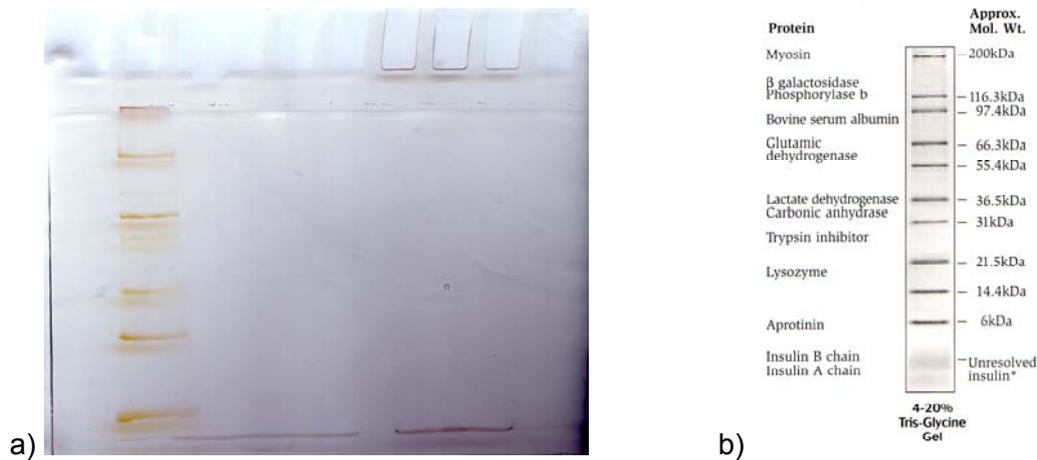


Abb. 54: Silberfärbung nach Blum (a), Protein-Marker (b)

Ergebnis:

Es sind keine Proteinbanden sichtbar, nur die Banden des Proteinmarkers (Abb. 54a). Abb. 54b zeigt den Proteinmarker.

7.4.3 Fällung mit Ammoniumsulfat

Mit Ammoniumsulfat (gesättigte Lösung) lassen sich Proteine ausfällen, diese letzte Methode zeigt, ob sich eventuell unter Punkt 7.4.2 die eventuell vorhandenen Proteine nicht lösen konnten (Abb. 55).

Nach der Fällung mit gesättigten Ammoniumsulfat

Bez.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	∅	M	25% Sättigung			∅	50% Sättigung			∅
Einsatz	∅	10µl	15µl	10µl	5µl	∅	15µl	10µl	5µl	∅

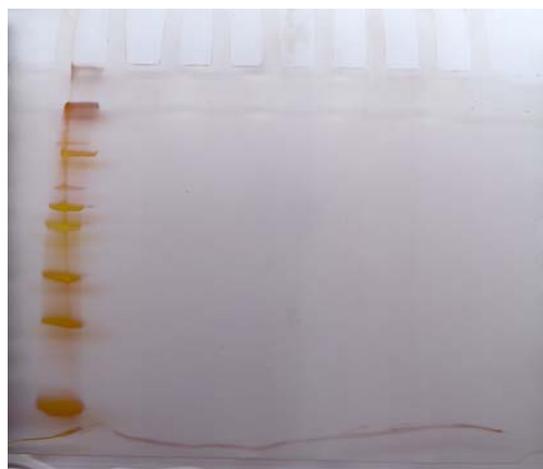


Abb. 55: Silberfärbung nach Blum nach Fällung mit gesättigtem Ammoniumsulfat

Ergebnis:

Nach der Fällung des Produktes sind keine Proteinbanden, außer der des Markers, zu erkennen. Der Test der NTK-Kohle auf Proteine fällt somit negativ aus.

7.4.4 Teilfazit

Es kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass in der NTK-Kohle aus Tiermehl keine Proteine enthalten sind. Daraus lässt sich auf die Prionenfreiheit der NTK-Kohle aus Tiermehl schließen.

7.5 Infrarot-Spektren von NTK-Ölen

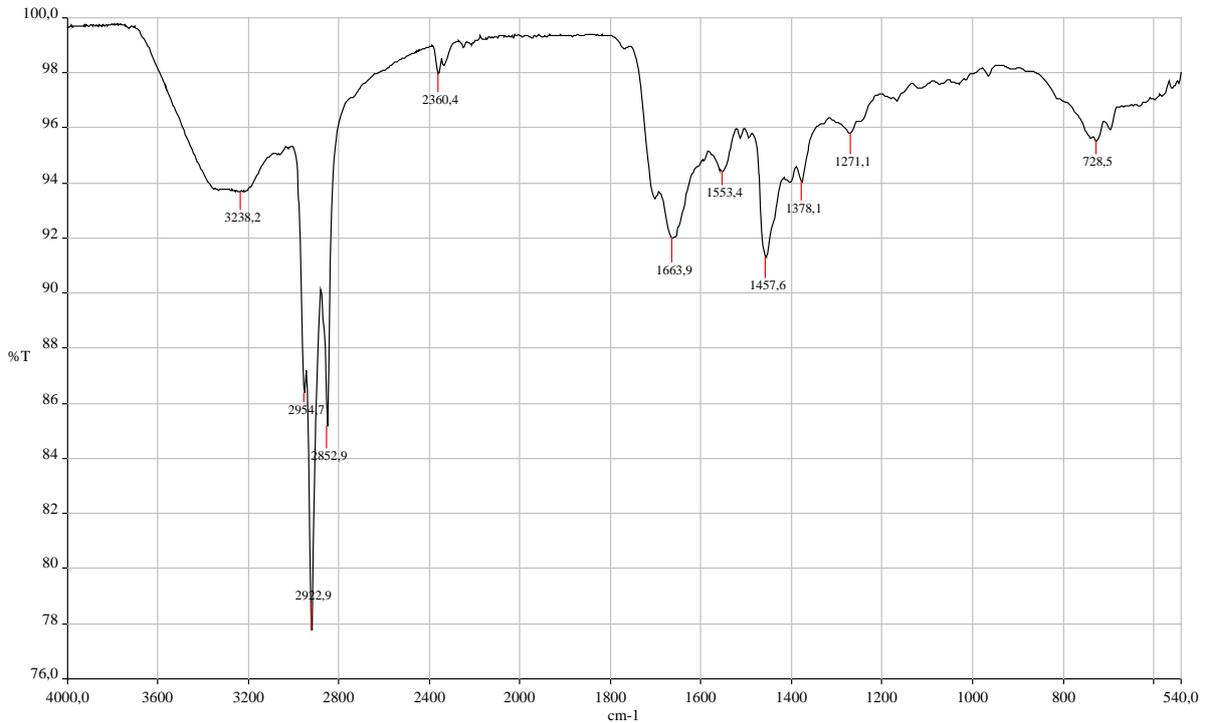


Abb. 56: IR-Spektrum des Öls aus der Umsetzung des kommunalen Klärschlammes Kom6ae

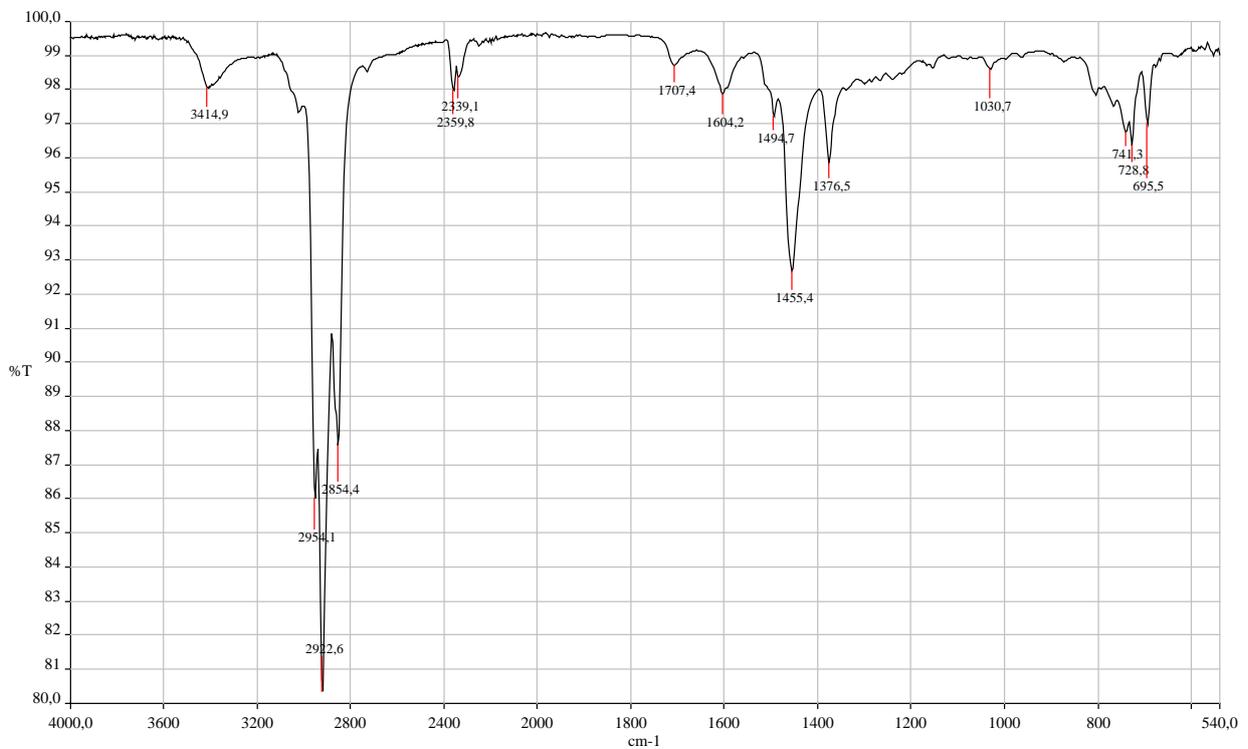


Abb. 57: IR-Spektrum des Ölprodukts aus dem Klärschlamm Kom2an, der mit dem externen Katalysator Pentasil bei 400°C thermokatalytisch umgesetzt wurde

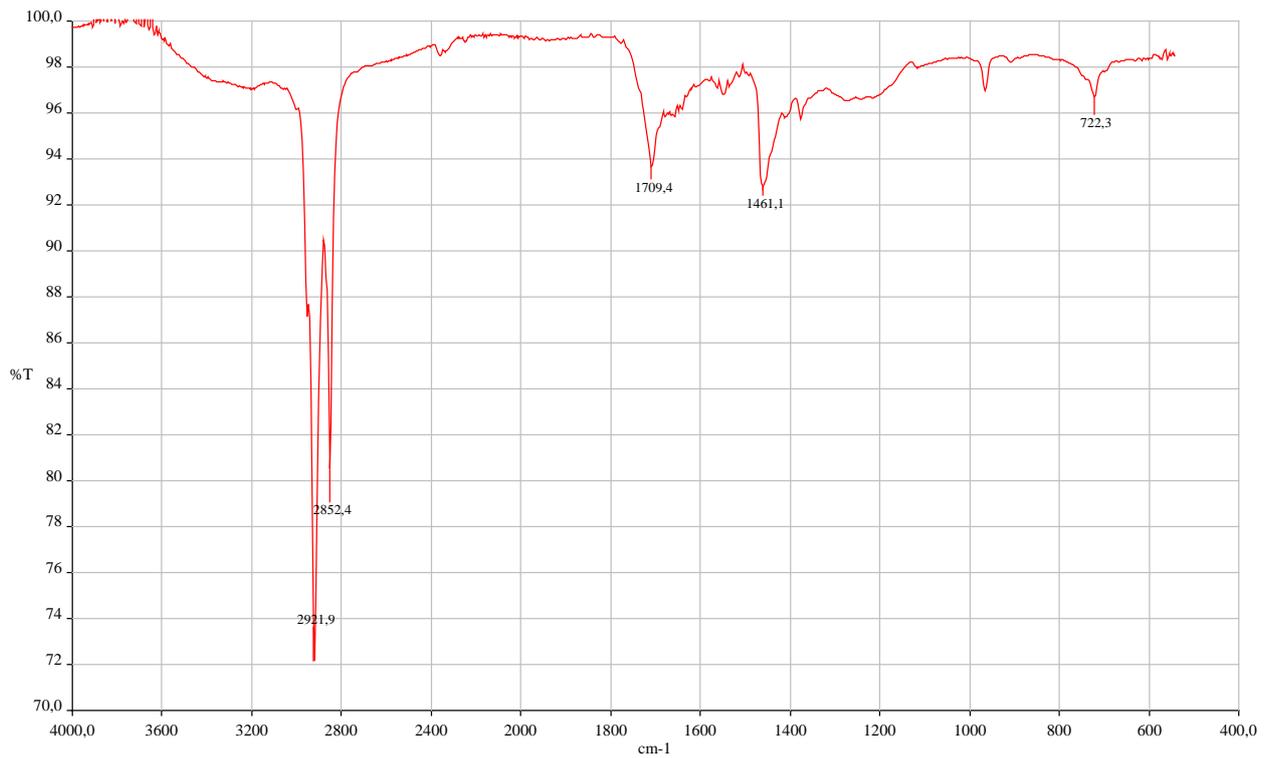


Abb. 58: IR-Spektrum von Öl aus Rapsumsetzung ohne Zusatz von externem Katalysator

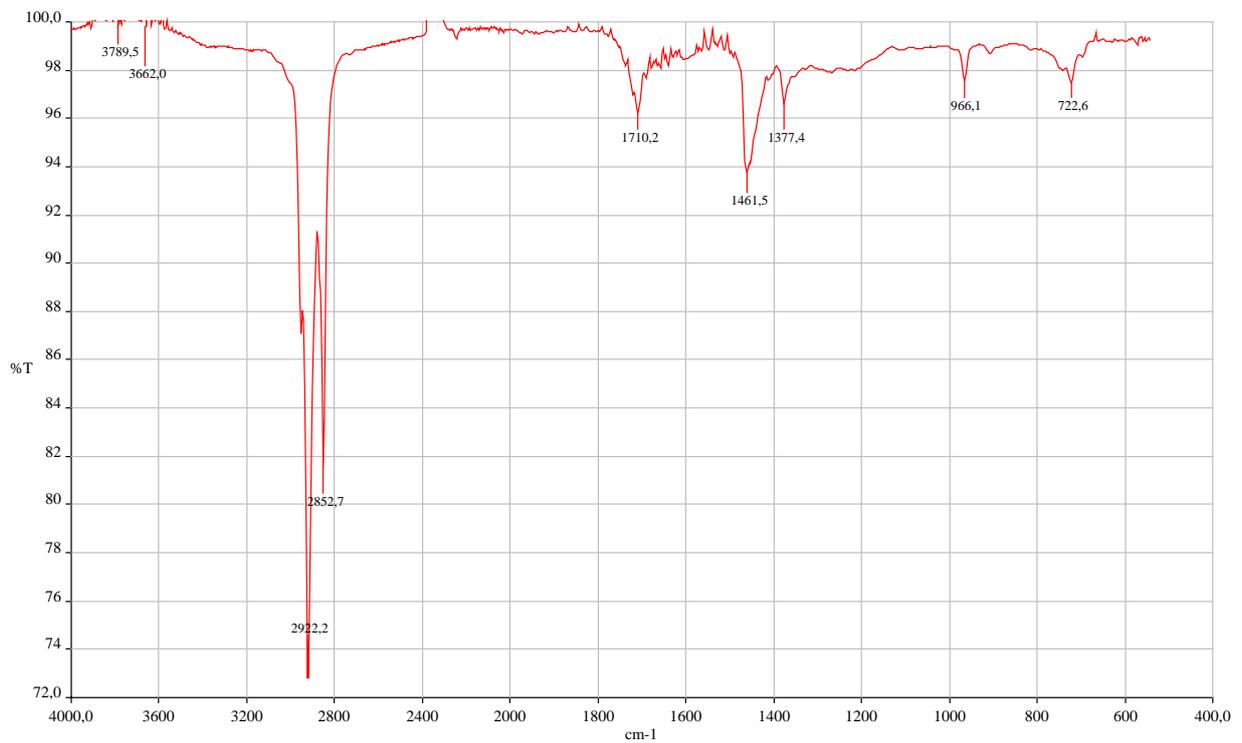


Abb. 59: IR-Spektrum von Öl aus Rapsumsetzung mit externem Katalysator Wessalith

7.6 Analyse des Klärschlammes Füssen (Kom2an)

Seite 1 von 1

Mayr Umweltanalytik GmbH

Beratung für kommunale und industrielle Verfahrenstechnik

Von der Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau zugelassenes Untersuchungslabor für Klärschlamm und Bodenanalysen
 Zertifiziert durch die AQS Leitstelle im Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft für Grund- und Abwasser Nummer: AQS 01/032/96

Labor: Brunnartenstraße 5 85221 Dachau Tel: 08131/ 56800 Fax: 08131/568014

Mayr Umweltanalytik GmbH Plonnerstraße 23 82256 Fürstenfeldbruck

Abwasserzweckverband

Füssen

Ehrwanger Str. 15

87629 Füssen

Fürstenfeldbruck,

den 12.05.2003

Prüfbericht Nr:	Füs 0103	Datum:	12.05.2003
------------------------	-----------------	---------------	-------------------

Auftraggeber : Siehe Anschrift
 Analyse Nr. : 030423-10
 Probenehmer :
 Originalbezeichnung : Füssen
 Datum der Probeentnahme : Probeneingang : 23.04.2003

Prüfergebnisse der Klärschlammuntersuchung nach AbfKlärV vom 15.04.1992.

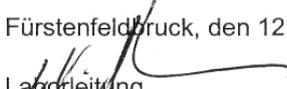
Der Klärschlamm enthält im Mittel:

Trockenrückstand:	69,35	%
	a) Nährstoffgehalte in der Frischsubstanz in %	b) Nährstoffgehalte in der Trockensubstanz in %
Organische Substanz:		57,82
Gesamtstickstoff (N):	0,21	0,30
Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N):	0,49	0,71
Phosphat (P ₂ O ₅):	6,21	8,95
Kaliumoxid (K ₂ O):	0,19	0,27
Calciumoxid (CaO):	5,33	7,69
Magnesiumoxid (MgO):	1,40	2,02

mg/kg Schlamm-Trockenmasse(m_T)

		Grenzwerte gemäß § 4 Abs. 11 und 12 AbfKlärV
Blei:	27	900
Cadmium:	1,01	10 (5 nach § 4 Abs. 12 Satz 2)
Chrom:	17	900
Kupfer:	410	800
Nickel:	15	200
Quecksilber:	0,32	8
Zink:	1160	2500 (2000 nach § 4 Abs. 12 Satz 2)
AOX:	199	500
pH-Wert	6,97	
basisch wirksame Stoffe	5,03	berechnet als % CaO in TS

Fürstenfeldbruck, den 12.05.2003


 Laborleitung

(Dr. R. Treleano)

Mayr Umweltanalytik GmbH

Beratung für kommunale und
industrielle Verfahrenstechnik

Von der Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau zugelassenes Untersuchungslabor für Klärschlamm und Bodenanalysen
Zertifiziert durch die AQS Leitstelle im Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft für Grund- und Abwasser Nummer: AQS 01/032/96

Labor: Brunngartenstraße 5 85221 Dachau Tel: 08131/ 56800 Fax: 08131/568014

Mayr Umweltanalytik GmbH Plonnerstraße 23 82256 Fürstenfeldbruck

Abwasserzweckverband

Füssen

Ehrwanger Str. 15

87629 Füssen

Fürstenfeldbruck,

den 12.05.2003

Prüfbericht Nr.:	Füs 0203	Datum:	12.05.2003
-------------------------	-----------------	---------------	-------------------

Auftraggeber : Siehe Anschrift
Analyse Nr. : 030423-10
Probenehmer :
Originalbezeichnung : Füssen
Datum der Probeentnahme : Probeneingang : 23.04.2003

Prüfergebnisse der Klärschlammuntersuchung nach AbfKlärV vom 15.04.1992.

Die Probe enthält im Mittel:

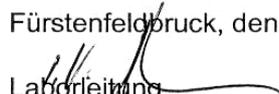
Organisch-persistente Schadstoffe polychlorierte Biphenyle (PCB)	Dimension	Gehalt	Höchstgehalte nach § 4 Absatz 10 AbfKlärV vom 15.04.92
PCB 28	mg/kg Schlamm-Trockenmasse	< 0,005	0,2
PCB 52	mg/kg Schlamm-Trockenmasse	< 0,005	0,2
PCB 101	mg/kg Schlamm-Trockenmasse	< 0,005	0,2
PCB 138	mg/kg Schlamm-Trockenmasse	0,013	0,2
PCB 153	mg/kg Schlamm-Trockenmasse	0,010	0,2
PCB 180	mg/kg Schlamm-Trockenmasse	0,007	0,2

Organisch-persistente Schadstoffe polychlorierte Dibenzodioxine/ Dibenzofurane (PCDD/PCDF)	Dimension	Gehalt	Höchstgehalte nach § 4 Absatz 10 AbfKlärV vom 15.04.92
PCDD/PCDF (TE-Wert)	ng TCDD-Toxizitätsäquivalente/ kg Schlamm-Trockenmasse	9,3	100

Die Untersuchung erfolgte von DBI – Aua GmbH, 09599 Freiberg (03-1372-01)

Beurteilung: Die untersuchte Klärschlammprobe (Parameter PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180, PCDD/PCDF (TE-Wert)) **weist keine** Grenzwertüberschreitungen nach § 4 Abs.10 der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.04.1992 auf.

Fürstenfeldbruck, den 12.05.2003


Laborleitung
(Dr. R. Treleano)

7.7 Daten NTK-Produkte

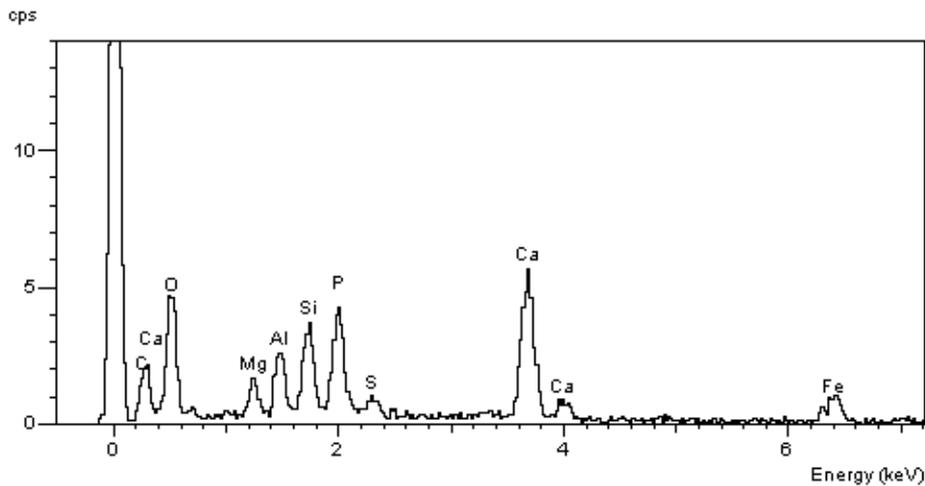


Abb. 60: Röntgenspektrum des festen Rückstands aus Füssener Klärschlamm, umgesetzt in der Pilotanlage

Tab. 27: Elementgehalte in festem Rückstand aus Füssener Klärschlamm (Pilotanlage), bestimmt mittels Röntgenspektroanalyse

Elmt	Spekt. Typ	Inten. Korr.	Std Korr.	Gewichts %	Sigma %	Atom %
C K	ED	0.518	1.25	34.02	1.08	46.83
O K	ED	0.466	0.70	39.10	1.38	40.41
Mg K	ED	0.755	0.93	1.33	0.18	0.90
Al K	ED	0.843	0.94	2.14	0.19	1.31
Si K	ED	0.911	1.01	3.57	0.22	2.10
P K	ED	1.238	1.01	4.87	0.27	2.60
S K	ED	0.941	1.00	1.14	0.15	0.59
K K	ED	1.113	0.99	0.76	0.13	0.32
Ca K	ED	1.035	0.99	9.15	0.38	3.77
Fe K	ED	0.853	1.00	3.94	0.42	1.17
Gesamt				100.00		100.00

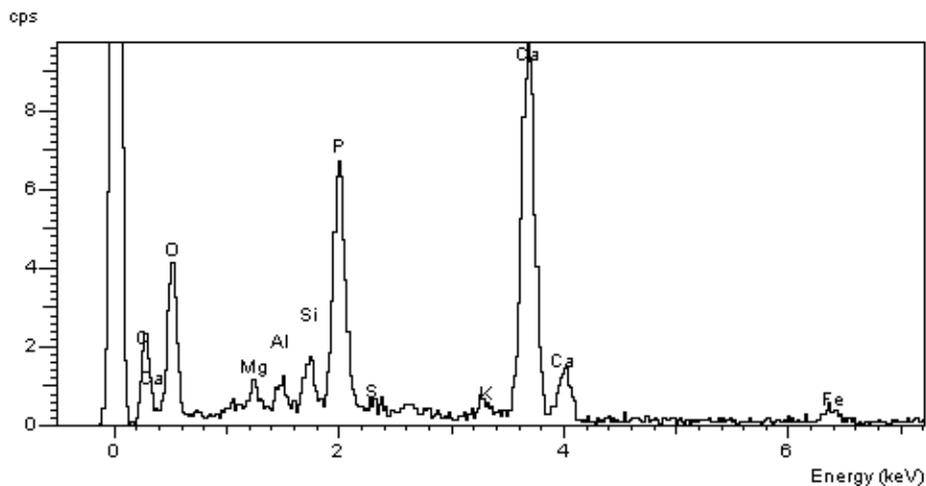


Abb. 61: Röntgenspektrum des festen Rückstandes aus Fleischknochenmehl

Tab. 28: Elementgehalte im festen Rückstand aus Fleischknochenmehl (Pilotanlage), bestimmt mittels Röntgenspektroanalyse

Elmt	Spekt. Typ	Inten. Korr.	Std Korr.	Gewichts %	Sigma %	Atom %
C K	ED	0.565	1.25	34.47	1.18	48.44
O K	ED	0.373	0.70	35.58	1.68	37.53
Mg K	ED	0.762	0.93	0.79	0.17	0.55
Al K	ED	0.858	0.94	0.80	0.15	0.50
Si K	ED	0.944	1.01	1.10	0.17	0.66
P K	ED	1.313	1.01	7.78	0.36	4.24
S K	ED	0.955	1.00	0.53	0.13	0.28
K K	ED	1.140	0.99	0.90	0.16	0.39
Ca K	ED	1.040	0.99	16.44	0.60	6.92
Fe K	ED	0.846	1.00	1.61	0.34	0.49
Gesamt				100.00		100.00

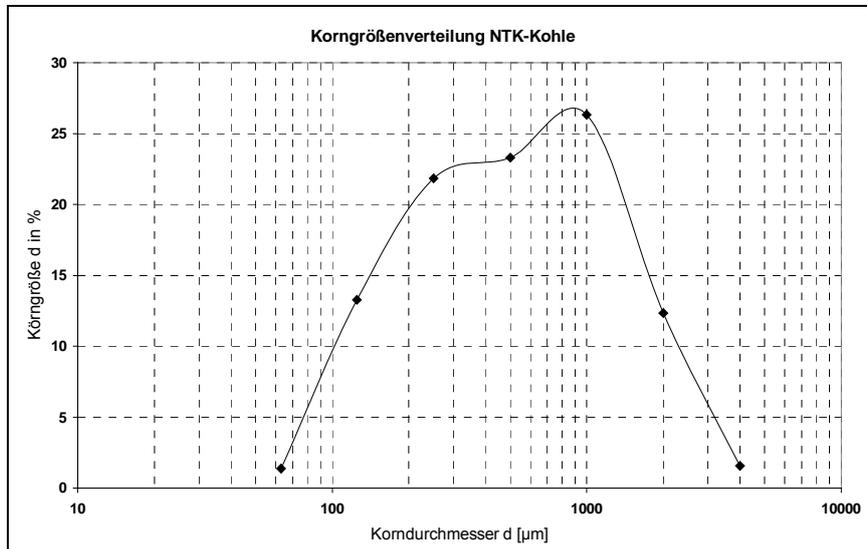


Abb. 62: Korngrößenverteilung der NTK-Kohle aus Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb

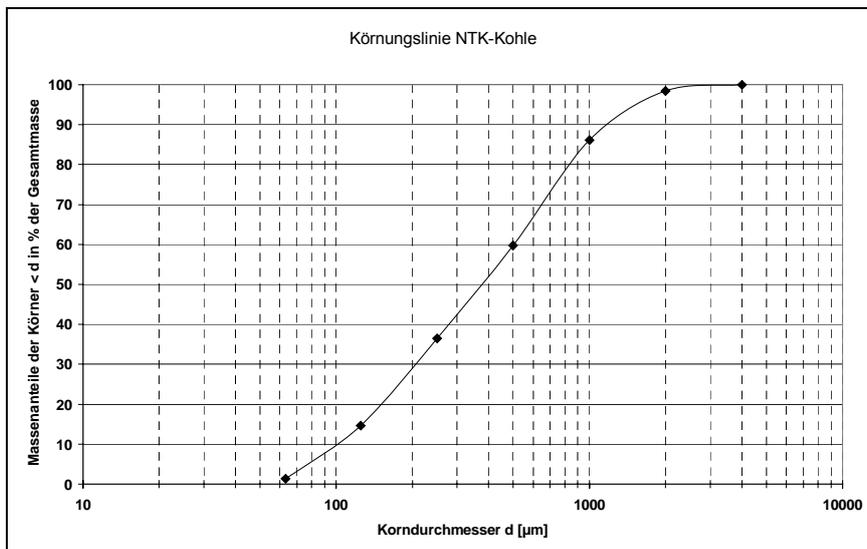


Abb. 63: Körnungslinie der NTK-Kohle aus Klärschlamm im Pilotanlagenbetrieb

Berechnung des CO₂-Einsparpotenzials

Das CO₂-Einsparpotenzial des Öls ergibt sich in erster Näherung, bezogen auf die Verbrennung von Kohle, bei einem Heizwert von $H_u = 36,3 \text{ GJ/t}$ zu:

$$\frac{44 \text{ g} \cdot 36,3 \cdot 10^6 \text{ kJ}}{393,5} = 4t$$

Pro Tonne Konvertierungsöl werden also 4 t CO₂ aus der Verbrennung von fossiler Kohle eingespart. Bei Öl ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Oxidation des Wasserstoffanteils zu Wasser ebenso zum Heizwert beiträgt. Die Wirkung als CO₂-Senke wirkt sich dadurch geringer aus. Auf der Basis des analytischen Molverhältnisses von Wasserstoff und Kohlenstoff $H/C = 1,6$ (vgl. Tab. 9 und Tab. 15) lässt sich für die Verbrennungsgleichung formal ansetzen:



Ein Mol des Kohlenwasserstoffs der formalen Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ liefert bei vollständiger Verbrennung 10 mol CO₂ mit $M(\text{C}_{10}\text{H}_{16}) = 136 \text{ g/mol}$. Die Molzahl des Kohlenwasserstoffs pro Tonne Öl ($m(\text{C}_{10}\text{H}_{16}) = 10^6 \text{ g}$) errechnet sich zu:

$$n(\text{C}_{10}\text{H}_{16}) = \frac{m(\text{C}_{10}\text{H}_{16})}{M(\text{C}_{10}\text{H}_{16})} = \frac{10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}}{136 \text{ g}} = 7,3 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Da $n(\text{CO}_2) = 10 \cdot n(\text{C}_{10}\text{H}_{16})$ folgt
 $n(\text{CO}_2) = 10 \cdot 7,3 \cdot 10^3 \text{ mol} = 7,3 \cdot 10^4 \text{ mol}$

mit $m(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)$ ergibt sich
 $m(\text{CO}_2) = 7,3 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3,2 \cdot 10^6 \text{ g} = 3,2 \text{ t}$.

Das CO₂ - Einsparpotential verringert sich bei Berücksichtigung der energetischen Wasserstoffkomponente von 4 t auf 3,2 t CO₂.

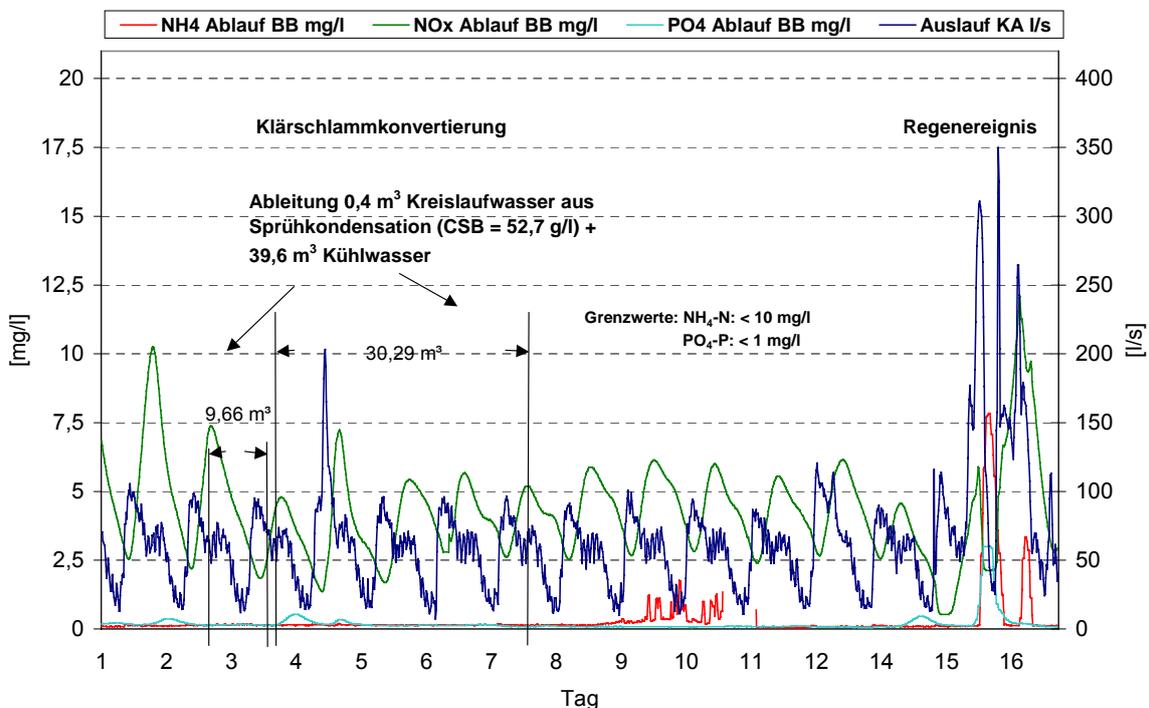


Abb. 64: Ganglinien der KA Füssen (Biosys) vom 01.-16.09.2004 (Ablauf Belebungsbecken, Einleitung des Reaktionswassers nach Umsetzung von Klärschlamm in die Belebungsstufe). Eine Beeinflussung der Ablaufwerte ist nicht zu erkennen.

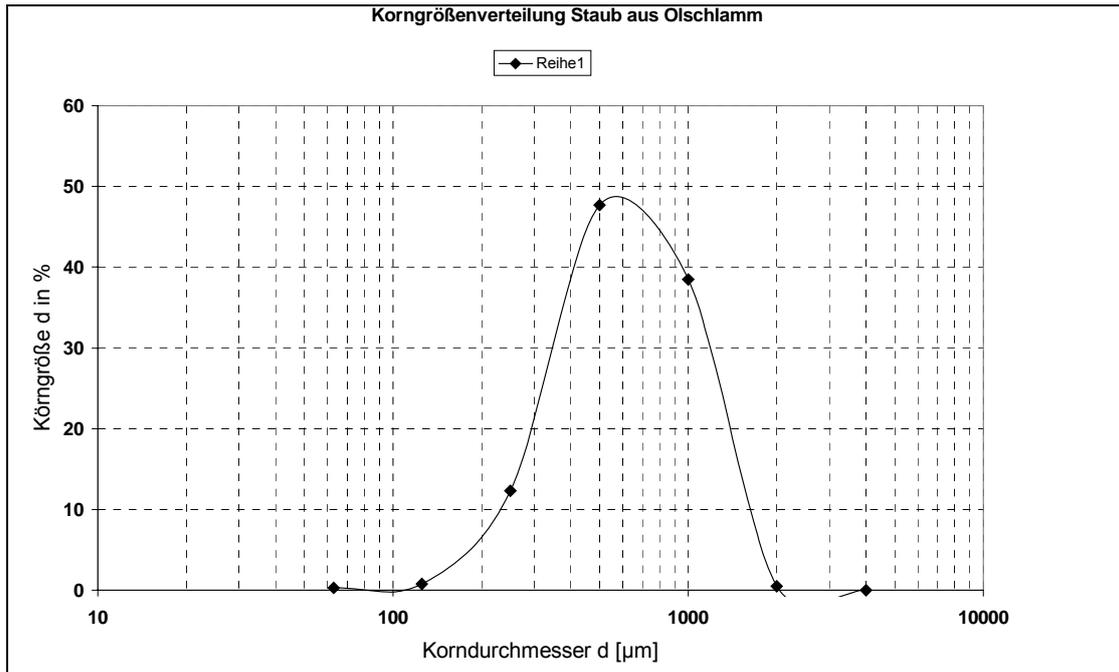


Abb. 65: Korngrößenverteilung des Staubanteils im Ölschlamm

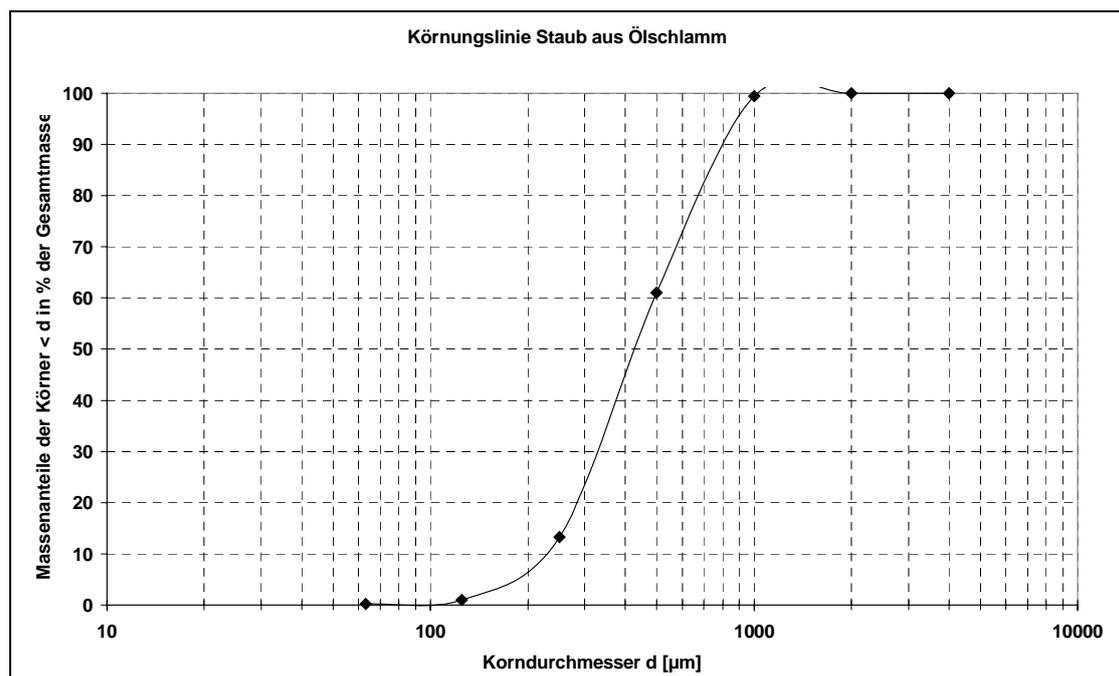


Abb. 66: Körnungslinie des Staubanteils im Ölschlamm

7.8 Analyse der nichtkondensierbaren Gase (NKG)

Prüfbericht FÜS0704

Seite 2 von 2

Mayr Umweltanalytik GmbH

Beratung für kommunale und

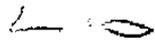
industrielle Verfahrenstechnik

Von der Bayer. Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau zugelassenes Untersuchungslabor für Klärschlamm und Bodenanalysen
Zertifiziert durch die AQS Leitstelle im Bayerischen Landesamt für Wasserrechtspflege für Grund- und Abwasser Nummer: AQS 0103296

Die Ergebnisse beziehen sich auf Normalbedingungen.

Probenbezeichnung		Gas KA Füssen 25.5.04
Analyse-Nr.		040526-18
Parameter	Dimension	
Grunduntersuchungen		
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	vol. %	41,3
Stickstoff (N ₂)	vol. %	7,7
Σ Sauerstoff / Argon (O ₂ /Ar)	vol. %	1,8
Sonderuntersuchung		
Wasserstoff (H ₂)	vol. %	19,2
Alkane, Alkene, Alkine		
Methan (CH ₄)	vol. %	10,4
Ethan	vol. %	3,5
Ethen	vol. %	1,2
Propan	vol. %	1,6
Propen	vol. %	1,6
n-Butan	vol. %	< 1
iso-Butan	vol. %	< 1
Gassumme	vol. %	88,3
sonstige Gase		
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	mg/m ³	1500
Ammoniak (NH ₃)	mg/m ³	74000

Dachau, den 14.10.2004


Laborleitung
(Dr. L. Röhrig)

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die oben angegebenen Proben.
Dieser Bericht darf nicht, auch nicht auszugsweise, ohne Genehmigung der Firma Mayr Umweltanalytik GmbH veröffentlicht werden.
Geschäftsführer: Mayr Johannes HRB München 166333 Bankverbot; Kress und Stadtbankasse Fürstenfeldbruck Konto-Nr. 8121774 BLZ 700 680 70

7.9 Analysen der Abluft nach der Verbrennung des nicht kondensierbaren Gases

Gesamt-C in der Abluft

Mes- sung- Nr.	Datum 06.09.2004		Sauerstoff [Vol %]	Gesamt-Kohlenstoff		Massen- ströme [kg/h]
	Uhrzeit			Massenkonzentrationen bez. auf Vol % O ₂ *		
	von	bis		[mg/m ³]*	[mg/m ³]	
1	17:00	17:30	14,7	11,2	-	0,0004
2	17:30	18:00	14,7	12,8	-	0,0005
3	18:00	18:30	14,7	11,2	-	0,0004
4	18:30	19:00	14,7	9,6	-	0,0004
5	19:00	19:30	14,7	12,8	-	0,0005
6	19:30	20:00	14,7	12,8	-	0,0005
7	20:00	20:30	14,7	11,2	-	0,0004
8	20:30	21:00	14,7	11,2	-	0,0004
9	21:00	21:30	14,7	9,6	-	0,0004
10	21:30	22:00	14,7	12,8	-	0,0005
11	22:00	22:30	14,7	14,4	-	0,0006
Mittelwert			14,7	11,8	-	0,0005
Maximum			14,7	14,4	-	0,0006

* Normzustand (0 °C, 1013 hPa entspr. 273 K, 1013 hPa) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf.

Ammoniak in der Abluft

Mes- sung- Nr.	Datum 06.09.2004		Sauerstoff [Vol %]	Ammoniak		Massen- ströme [kg/h]
	Uhrzeit			Massenkonzentrationen bez. auf Vol % O ₂ *		
	von	bis		[mg/m ³]*	[mg/m ³]	
1	18:10	18:40	14,7	8,7	-	0,0003
2	18:45	19:15	14,7	8,9	-	0,0004
3	19:20	19:50	14,7	8,8	-	0,0004
4	19:55	20:25	14,7	8,7	-	0,0003
Mittelwert			14,7	8,8	-	0,0004
Maximum			14,7	8,9	-	0,0004

* Normzustand (0 °C, 1013 hPa entspr. 273 K, 1013 hPa) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf.

Schwefelwasserstoff in der Abluft

Mes- sung- Nr.	Datum 06.09.2004		Sauerstoff [Vol %]	Schwefelwasserstoff		
	Uhrzeit			Massenkonzentrationen		Massen- ströme [kg/h]
	von	bis		[mg/m ³]*	bez. auf Vol % O ₂ * [mg/m ³]	
1	18:10	18:40	14,7	< 0,5	-	< 0,00002
2	18:45	19:15	14,7	< 0,5	-	< 0,00002
3	19:20	19:50	14,7	< 0,5	-	< 0,00002
4	19:55	20:25	14,7	< 0,5	-	< 0,00002
Mittelwert			14,7	< 0,5	-	< 0,00002
Maximum			14,7	< 0,5	-	< 0,00002

* Normzustand (0 °C, 1013 hPa entspr. 273 K, 1013 hPa) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf.

Staub und Staubinhaltsstoffe in der Abluft

Mes- sung- Nr.	Datum 06.09.2004		Sauerstoff [Vol %]	Staub		
	Uhrzeit			Massenkonzentrationen		Massen- ströme [kg/h]
	von	bis		[mg/m ³]*	bez. auf Vol % O ₂ * [mg/m ³]	
1	18:15	18:45	14,7	1,2	-	0,00005
2	18:50	19:20	14,7	1,4	-	0,00006
3	19:25	19:55	14,7	1,4	-	0,00006
4	20:00	20:30	14,7	1,2	-	0,00005
Mittelwert			14,7	1,3	-	0,00005
Maximum			14,7	1,4	-	0,00006

* Normzustand (0 °C, 1013 hPa entspr. 273 K, 1013 hPa) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf.

Staubinhaltsstoffe gemäß 17. BImSchV

	Massenkonzentrationen [mg/m ³]	Massenströme [kg/h]
Cadmium Cd	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Thallium Tl	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Antimon Sb	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Arsen As	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Blei Pb	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Chrom Cr	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Cobalt Co	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Kupfer Cu	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Mangan Mn	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Nickel Ni	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Vanadium V	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Zinn Sn	< 0,001	< 10 ⁻⁶
Quecksilber Hg	< 0,001	< 10 ⁻⁶

7.10 Datenaufzeichnungen Pilotanlage

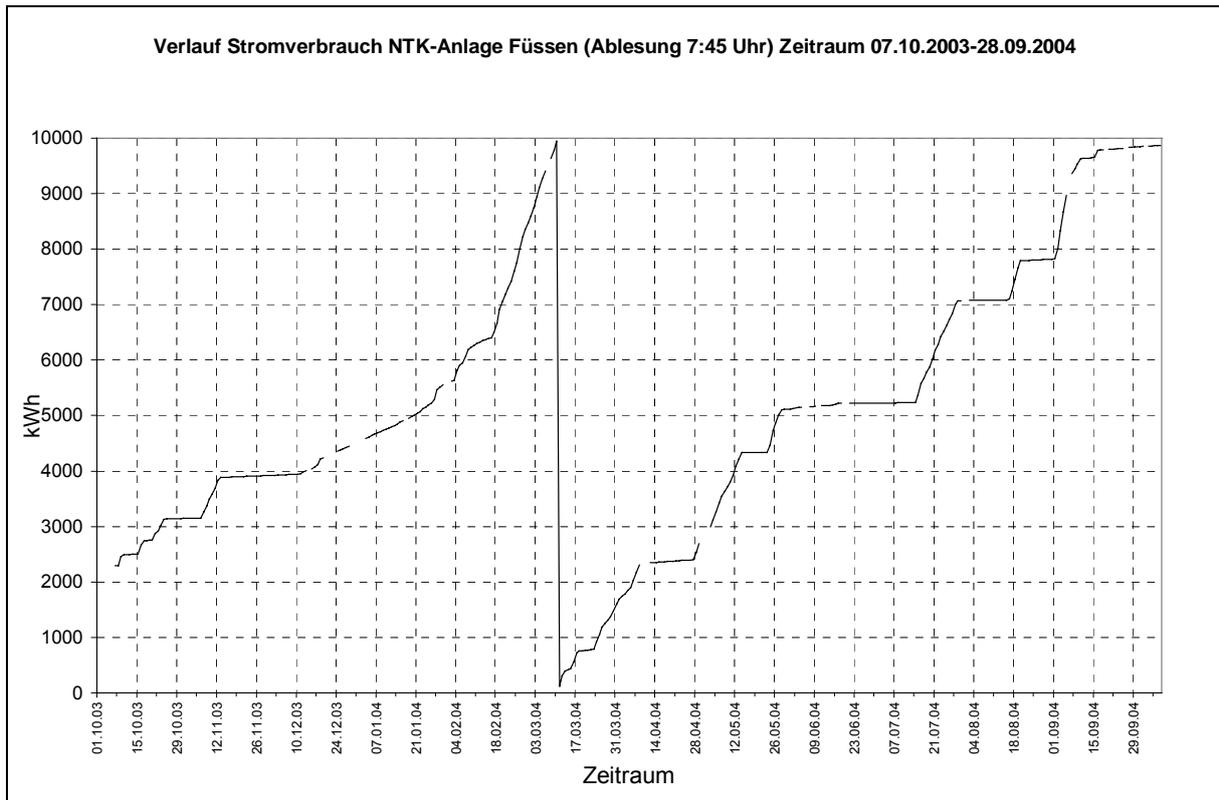


Abb. 67: Gesamte Verbrauchslinie laut Stromzähler (Zählerstand) der Pilotanlage (einschl. Zentrifugenbetrieb)

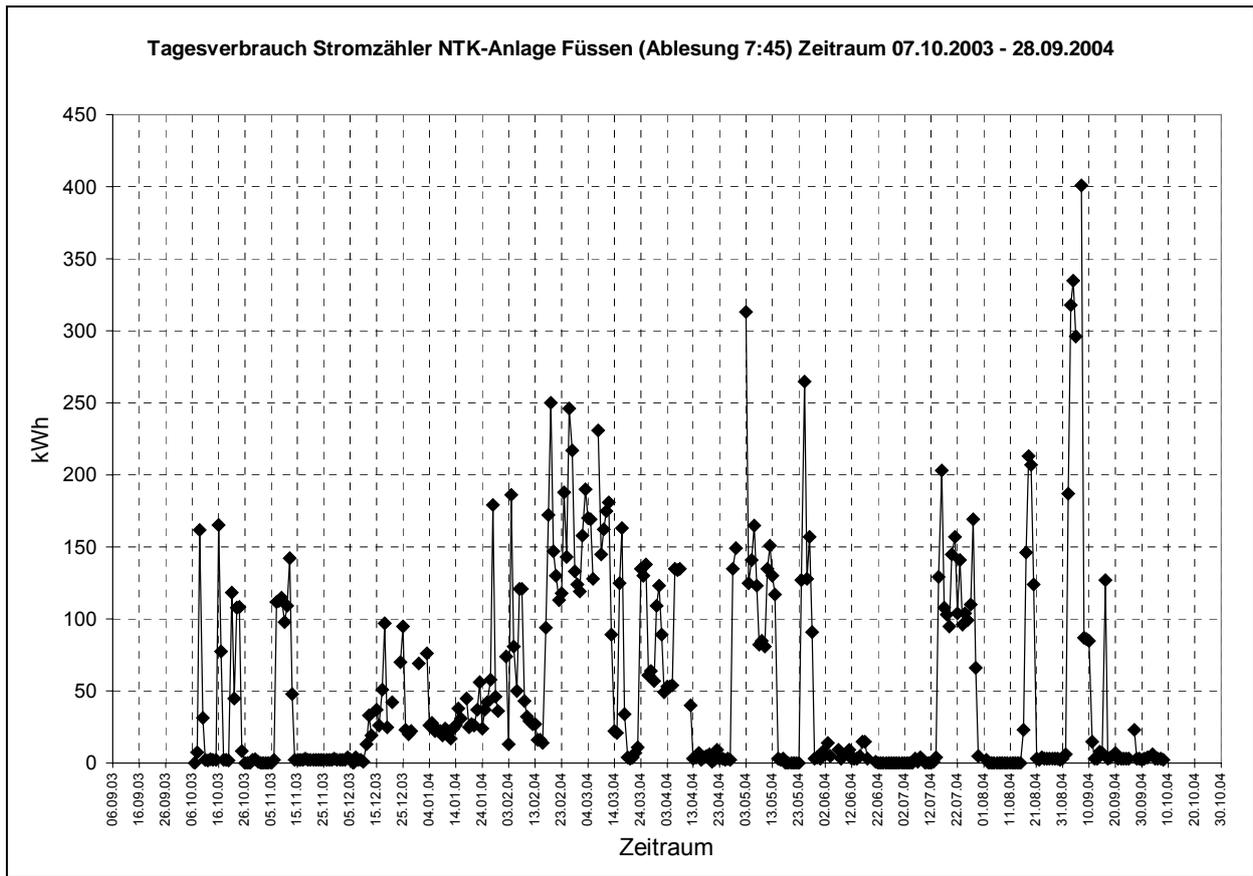


Abb. 68: Errechnete Tagesverbräuche der Pilotanlage in kWh/d

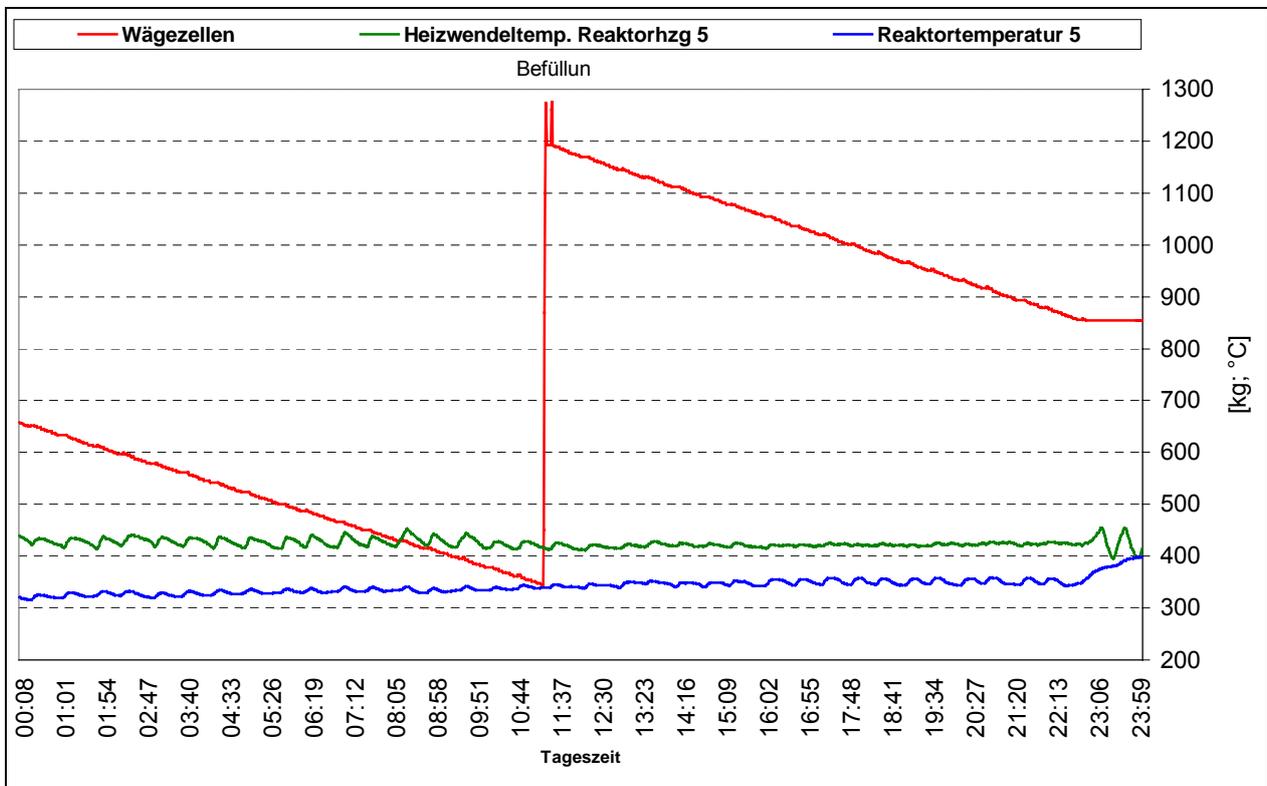


Abb. 69: Tagesverlaufslinie der Wägezellen und der Temperaturen von Heizung 5

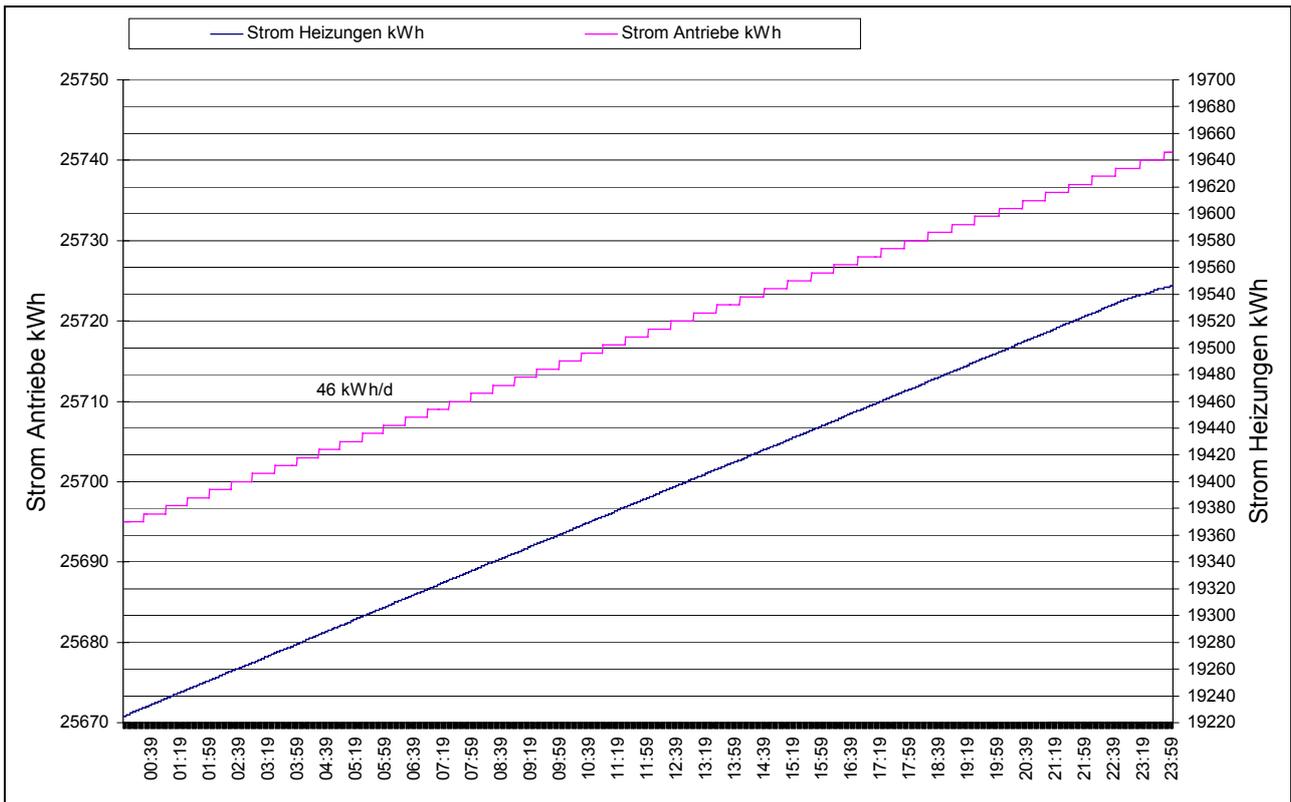


Abb. 70: Tagesverbrauchslinie [kWh] für die Antriebe und Heizungen

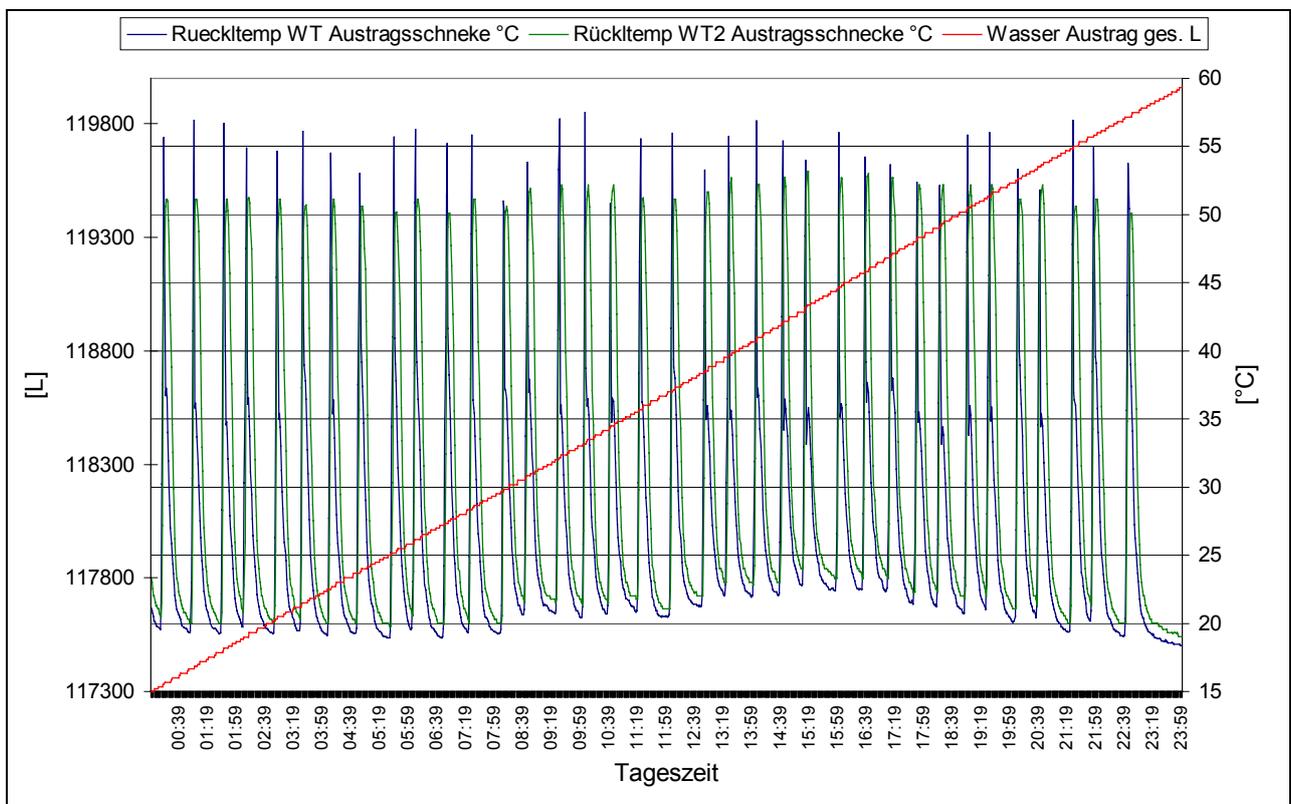


Abb. 71: Tagesverbrauchslinie [L] für das Kühlwasser der Austragsschnecke und Kühlwassertemperaturen [°C] aus dem Rücklauf der Austragsschnecke

7.11 Anlagenkonzepte

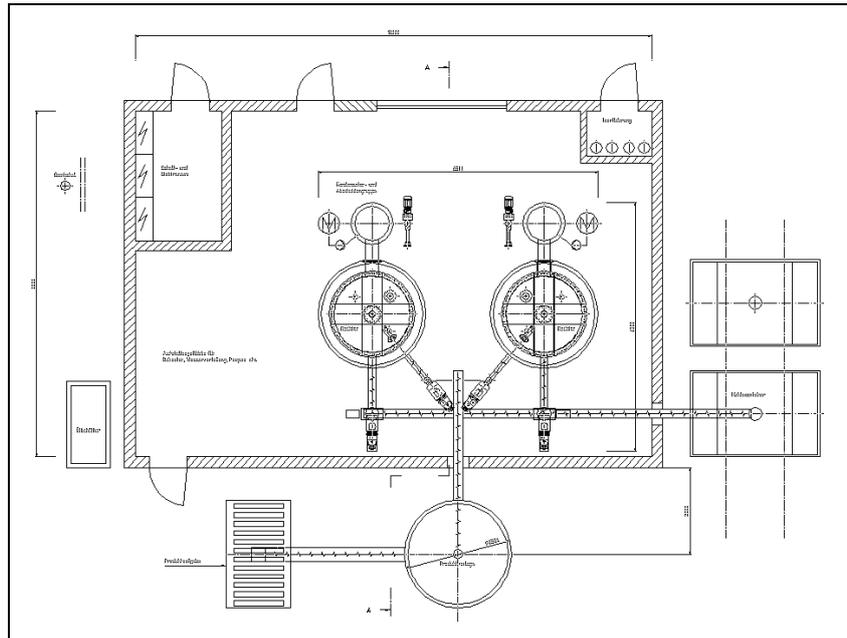


Abb. 72: Ausführungskonzept TSR 300 mit 2x150 kg/h - Durchsatz

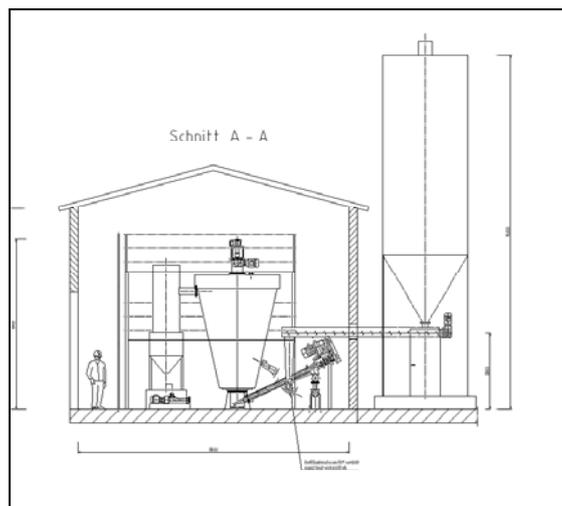


Abb. 73: Seitenansicht eines Moduls mit Vorlage, Beschickung, Reaktor und Kondensations- und Abscheidegruppe

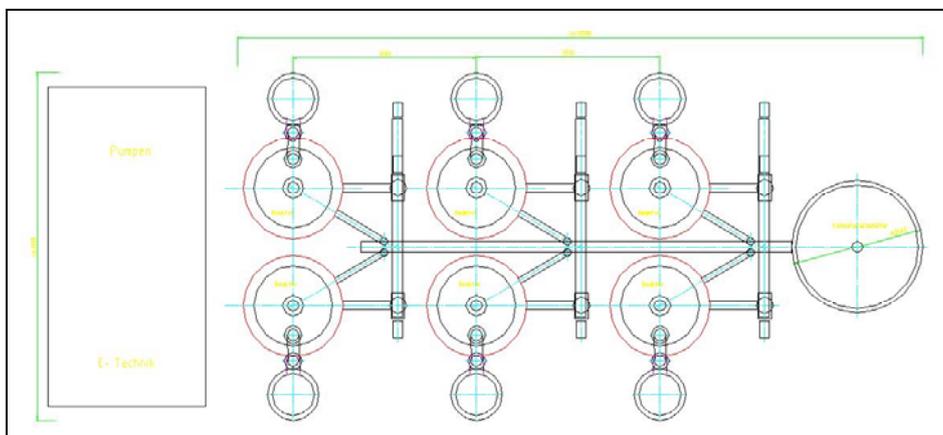


Abb. 74: Ausführungskonzept TSR 6x150 kg/h

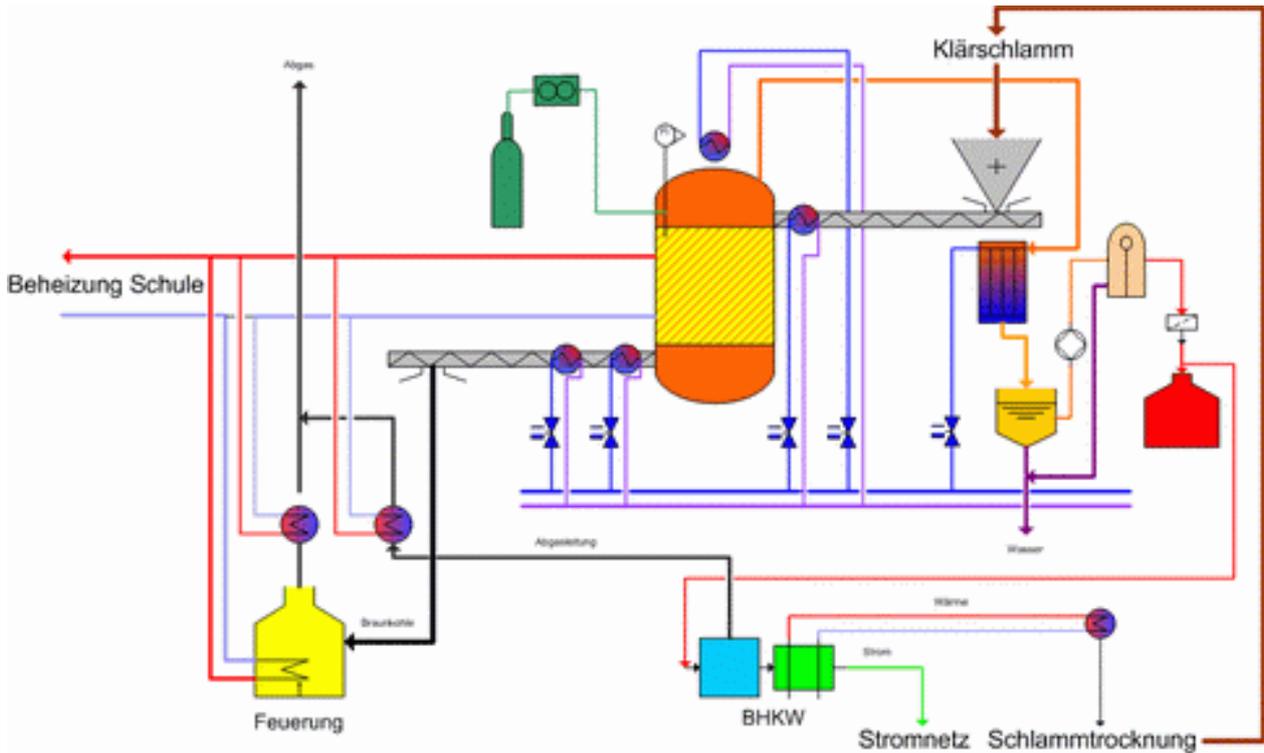


Abb. 75: Konzept mit Feuerung und Abwärmenutzung

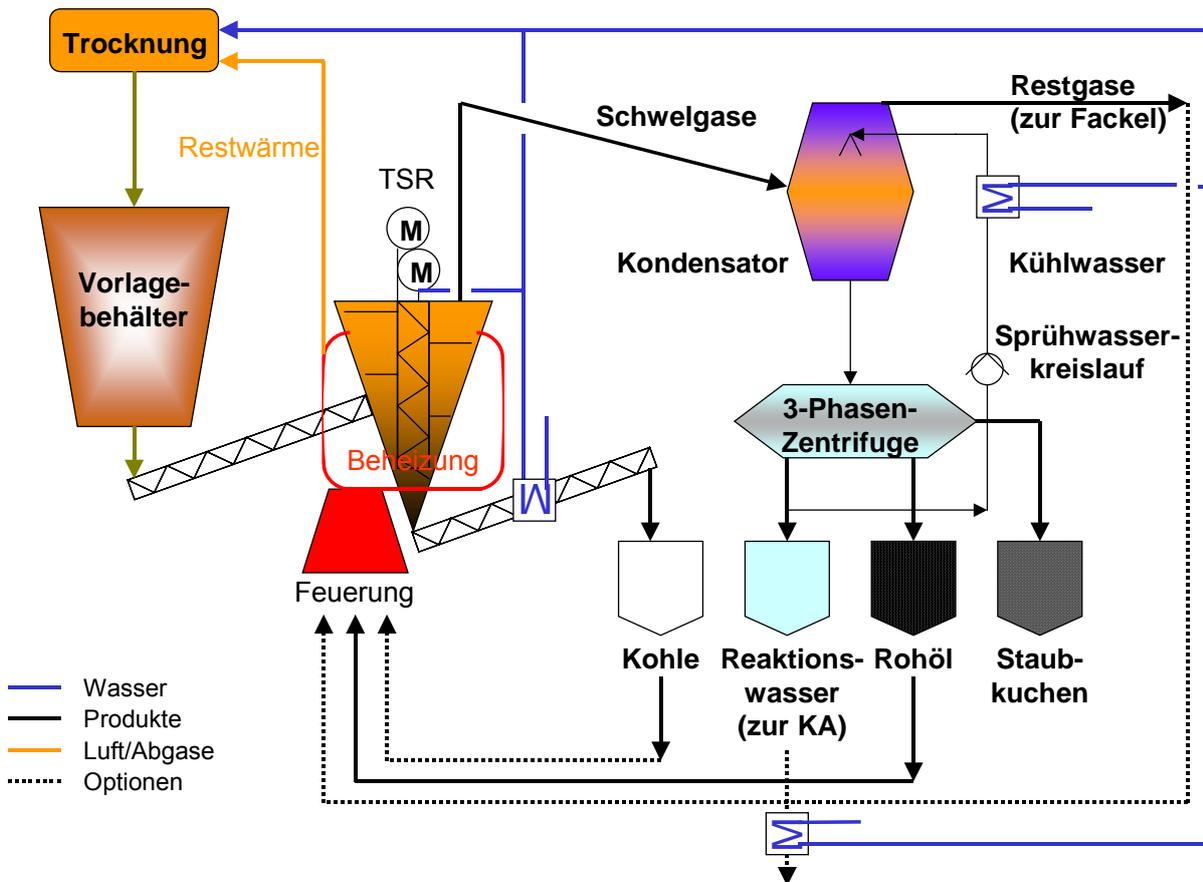


Abb. 76: Konzept mit Reaktorbeheizung und Restwärme für Trocknung

7.12 Schwermetallanalysen

Tab. 29: Rohdaten aus der Bestimmung von Schwermetallgehalten in aufgeschlossenen Proben von Klärschlamm und den Konvertierungsprodukten fester, kohlehaltiger Rückstand (Kohle), Öl, Reaktionswasser und nicht kondensierbare Gase (NKG); Umsetzung im Laborreaktor

Probe		Kom2an	Kohle	Öl	Reaktionswasser	NKG
Element	Isotop	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Cr	Cr 52	2252,5	2435,0	123,8	21,5	11,4
		2150,5	2464,8	151,4	21,6	16,9
Ni	Ni 60	1667,1	1991,9	1,7	1,7	1,75
		1582,5	2018,3	1,6	2,0	2,15
Cu	Cu 63, Cu 65	16002,4	19618,3	7,9	4,6	4,8
		15187,9	19601,7	3,6	4,6	4,1
Zn	Zn 66	50068,7	69574,5	277,0	145,3	201,0
		47999,1	70011,4	230,3	165,3	196,7
As	As 75	62,7	95,9	28,3	12,7	n.n.
		73,7	106,8	29,9	13,0	n.n.
Cd	Cd 111	49,4	77,0	n.n.	n.n.	n.n.
		47,7	81,6	n.n.	n.n.	n.n.
Hg	Hg 199, 200, 201, 202	38,9	12,3	12,2	0,7	4,6
		33,7	10,5	13,9	0,6	4,2
Pb	Pb 206, 207, 208	1538,2	2414,1	8,9	9,1	10,7
		1475,9	2418,3	7,1	8,8	11,3

n.n. = nicht nachweisbar

Die Bestimmung der spezifischen Metallgehalte [$m(\text{Me}) = \text{mg/kg}$] im Klärschlamm und in den Konvertierungsprodukten aus den Rohdaten [$c(\text{Me}) = \text{ppb}$] der Analysenproben mit jeweils 4g Probe/100ml ergibt sich über folgende Beziehung:

$$m(\text{Me}) = c(\text{Me})/1000/4*100$$

Tab. 30: Metallgehalte in Klärschlamm aus Füssen und entsprechender Konvertierungsprodukte aus der Umsetzung im Laborreaktor

Probe		Kom2an	Kohle	Öl	Reaktionswasser	NKG
Element	Isotop	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cr	Cr 52	55,04	61,25	3,44	0,54	0,35
Ni	Ni 60	40,62	50,13	0,04	0,05	0,05
Cu	Cu 63, Cu 65	389,88	490,25	0,14	0,11	0,11
Zn	Zn 66	1225,85	1744,82	6,34	3,88	15,38
As	As 75	1,70	2,53	0,73	0,32	n.n.
Cd	Cd 111	1,21	1,98	n.n.	n.n.	n.n.
Hg	Hg 199, 200, 201, 202	0,91	0,28	0,33	0,02	0,11
Pb	Pb 206, 207, 208	37,68	60,41	0,20	0,22	0,28

n.n. = nicht nachweisbar

Tab. 31: Rohdaten der Bestimmung von Schwermetallgehalten in aufgeschlossenen Proben von Klärschlamm und zugeordneten Konvertierungsprodukten fester, kohlehaltiger Rückstand (Kohle), Öl, Reaktionswasser (RW), Mischphase und Kühlfalle der Pilotanlage, basierend auf einem Durchsatz von 2 t Klärschlamm Kom2an.

Probe		Kom2an	Kohle	Öl	RW	Mischphase	Kühlfalle
Element	Isotop	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Cr	Cr 52	3282,00	4650,00	81,11	64,39	2264,00	187,80
Ni	Ni 60	5341,00	4095,00	777,00	40,23	1822,00	122,80
Cu	Cu 65	22300,00	24150,00	62,44	42,04	12510,00	27,23
Zn	Zn 66	70400,00	81200,00	1567,00	158,00	33320,00	448,90
As	As 75	598,20	608,25	525,80	598,60	604,60	637,00
Cd	Cd 111	85,61	95,85	n.n.	n.n.	52,79	n.n.
Hg	Hg 202	73,33	52,37	48,33	55,31	205,60	46,91
Pb	Pb 208	2558,00	2664,50	9,89	14,27	1213,00	25,32

Tab. 32: Metallgehalte in Klärschlamm aus Füßen sowie entsprechender Konvertierungsprodukte. Angaben in mg/kg.

Probe		Kom2an	Kohle	Öl	RW	Mischphase	Kühlfalle
Element	Isotop	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cr	Cr 52	41,03	58,13	1,01	0,80	56,60	2,35
Ni	Ni 60	66,76	51,19	9,71	0,50	45,55	1,54
Cu	Cu 65	278,75	301,88	0,78	0,53	312,75	0,34
Zn	Zn 66	880,00	1015,00	19,59	1,98	833,00	5,61
As	As 75	7,48	7,60	6,57	7,48	15,12	7,96
Cd	Cd 111	1,07	1,20	n.n.	n.n.	1,32	n.n.
Hg	Hg 202	0,92	0,65	0,60	0,69	5,14	0,59
Pb	Pb 208	31,98	33,31	0,12	0,18	30,33	0,32

Tab. 33: Rohdaten aus der Bestimmung von Schwermetallgehalten in aufgeschlossenen Proben von Klärschlamm und den Konvertierungsprodukten fester, kohlehaltiger Rückstand (Kohle), Öl, zentrifugierter Feststoff und zentrifugiertes Wasser, Umsetzung in der Pilotanlage Füßen mit Sprühkondensator und Zentrifugieren des Drei-Phasen-Gemisches

Probe		Kom2an	Kohle	Öl	Feststoff, zentrifugiert	Wasser, zentrifugiert
Element	Isotop	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Cr	Cr 52	2277,8	2191,2	73,2	1561,1	9,7
		2439,7	2217,2	86,6	1655,6	9,7
Ni	Ni 60	1611,4	1916,7	51,6	1859,8	2,0
		1762,3	1933,1	50,5	1856,9	2,0
Cu	Cu 63, Cu 65	15514,0	14008,2	22,0	7856,7	2,6
		16869,9	14498,2	21,5	8118,7	2,6
Zn	Zn 66	48568,4	52305,4	2948,5	28054,5	157,6
		53234,1	53469,2	2924,4	28346,8	176,3
As	As 75	65,3	82,0	n.n.	76,0	n.n.
		72,8	90,6	n.n.	87,7	n.n.
Cd	Cd 111	46,7	62,9	0,2	33,0	n.n.
		49,8	62,3	0,1	33,3	n.n.
Hg	199, 200, 201, 202	33,4	10,1	1,7	189,8	n.n.
		55,7	10,8	1,6	166,5	n.n.
Pb	Pb 206, 207, 208	1504,4	1919,1	15,6	1059,4	12,9
		1603,8	1971,5	10,4	1121,4	9,2

n. n. = nicht nachweisbar

Tab. 34: Metallgehalte in Klärschlamm aus Füssen und entsprechender Konvertierungsprodukte aus der Umsetzung in der Pilotanlage mit anschließender Sprühkondensation

Probe		Kom2an	Kohle	Öl	Feststoff, zentrifugiert	Wasser, zentrifugiert
Element	Isotop	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Cr	Cr 52	58,97	55,10	2,00	40,21	0,24
Ni	Ni 60	42,17	48,12	1,28	46,46	0,05
Cu	Cu 63, Cu 65	404,80	356,33	0,54	199,69	0,06
Zn	Zn 66	1272,53	1322,18	73,41	705,02	4,17
As	As 75	1,73	2,16	n.n.	2,05	n.n.
Cd	Cd 111	1,21	1,57	0,00	0,83	0,03
Hg	Hg 199, 200, 201, 202	1,11	0,26	0,04	4,45	n.n.
Pb	Pb 206, 207, 208	38,85	48,63	0,33	27,26	0,28

7.13 Analysen von PCDD/F und PAK einer FKM-Konvertierung im Labormaßstab

Ausgangssubstrat Fleischknochenmehl



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: Probe 1 Fleischknochenmehl (FKM)
 Labor-Nr.: 04-4621-01
 Probenart: Fleischknochenmehl

	Gehalt in ng/kg TS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg TS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 1,0	1	< 1,0
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 1,0	0,5	< 0,50
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzodioxin	8,1	0,001	0,0081
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,05	< 0,10
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,5	< 0,10
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzofuran	< 5,0	0,001	< 0,0050
PCDF/PCDD nach AbklärV*	8,1		< 1 (0,0081)

* gerundete Werte

Konvertierungsprodukt NTK-Kohle



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: Probe 2 NTK-Kohle aus FKM
 Labor-Nr.: 04-4621-02
 Probenart: Kohle

	Gehalt in ng/kg TS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg TS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 1,0	1	< 1,0
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 1,0	0,5	< 0,50
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzodioxin	< 5,0	0,001	< 0,0050
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,05	< 0,10
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,5	< 0,10
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzofuran	< 5,0	0,001	< 0,0050
PCDF/PCDD nach AbfKlärV*	< 5,0		< 1

* gerundete Werte

Konvertierungsprodukt NTK-Öl



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: Probe 3 NTK-Öl
 Labor-Nr.: 04-4621-03
 Probenart: Öl

	Gehalt in ng/kg OS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg OS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 1,0	1	< 1,0
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 1,0	0,5	< 0,50
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzodioxin	5,6	0,001	0,0056
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,05	< 0,10
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,5	< 0,10
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzofuran	< 5,0	0,001	< 0,0050
PCDF/PCDD nach AbfKlärV*	5,6		< 1 (0,0056)

* gerundete Werte

**Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in
Fleischknochenmehl und zugehöriger NTK-Kohle**

Probe	Probe 1 Fleischknochenmehl (FKM)	Probe 2 NTK-Kohle aus FKM
Labor- Nr.:	04-4621-01	04-4621-02
	Meßwert in mg/kg OS	Meßwert in mg/kg OS
Summe PAK (16 nach EPA)	< 0,1	< 0,1
Fluoranthen	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]fluoranthen	< 0,1	< 0,1
Benzo[k]fluoranthen	< 0,1	< 0,1
Benzo[a]pyren	< 0,1	< 0,1
Benzo[ghi]perylen	< 0,1	< 0,1
Indeno[1,2,3,-cd]-pyren	< 0,1	< 0,1
Naphthalin	< 0,1	< 0,1
Acenaphthylen	< 0,1	< 0,1
Acenaphthen	< 0,1	< 0,1
Fluoren	< 0,1	< 0,1
Phenanthren	< 0,1	< 0,1
Anthracen	< 0,1	< 0,1
Pyren	< 0,1	< 0,1
Benzo-[a]-anthracen	< 0,1	< 0,1
Chrysen	< 0,1	< 0,1
Dibenzo-[a,h]-anthracen	< 0,1	< 0,1

7.14 Analysen von PCDD/F, PAK und PCB einer KS-Konvertierung im Labormaßstab

Substrat: Klärschlamm Füssen (Kom2an)



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: Klärschlamm Füssen
 Labor-Nr.: 04-3992-01
 Probenart: Klärschlamm

	Gehalt in ng/kg TS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg TS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 1,0	1	< 1,0
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 1,0	0,5	< 0,50
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	1,9	0,1	0,19
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	5,2	0,1	0,52
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	2,8	0,1	0,28
1,2,3,4,6,7,8,-Heptachlordibenzodioxin	208	0,01	2,08
Octachlordibenzodioxin	1870	0,001	1,87
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	6,1	0,1	0,61
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	2,2	0,05	0,11
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	4,7	0,5	2,35
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	4,5	0,1	0,45
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	5,5	0,1	0,55
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	3,8	0,1	0,38
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	87	0,01	0,87
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	2,2	0,01	0,022
Octachlordibenzofuran	267	0,001	0,267
PCDF/PCDD nach AbfKlärV*	2.471		11

* gerundete Werte



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: **NTK-Kohle**
 Labor-Nr.: **04-3992-02**
 Probenart: **Kohle**

	Gehalt in ng/kg TS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg TS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 1,0	1	< 1,0
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 1,0	0,5	< 0,50
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzodioxin	12	0,001	0,012
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,05	< 0,10
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 1,0	0,5	< 0,10
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzofuran	5,7	0,001	0,0057
PCDF/PCDD nach AbfKlärV*	18		< 1 (0,018)

* gerundete Werte



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: NTK-Reaktionswasser
 Labor-Nr.: 04-3992-03
 Probenart: Reaktionswasser

	Gehalt in ng/l	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/l NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 0,010	1	< 0,010
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 0,010	0,5	< 0,005
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 0,010	0,1	< 0,001
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 0,010	0,1	< 0,001
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	< 0,010	0,1	< 0,001
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	< 0,015	0,01	< 0,00015
Octachlordibenzodioxin	< 0,030	0,001	< 0,00003
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	0,011	0,1	0,0011
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 0,010	0,05	< 0,0005
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 0,010	0,5	< 0,005
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 0,010	0,1	< 0,001
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 0,010	0,1	< 0,001
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 0,010	0,1	< 0,001
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 0,010	0,1	< 0,001
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 0,015	0,01	< 0,00015
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 0,015	0,01	< 0,00015
Octachlordibenzofuran	< 0,030	0,001	< 0,00003
PCDF/PCDD nach AbfKlärV*	< 0,030		< 0,010 (0,0011)

* gerundete Werte



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung: NTK-Öl
 Labor-Nr.: 04-3992-04
 Probenart: Öl

	Gehalt in ng/kg OS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg OS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	76	1	76
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	153	0,5	76,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	70	0,1	7,0
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	190	0,1	19,0
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	135	0,1	13,5
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	2010	0,01	20,1
Octachlordibenzodioxin	3840	0,001	3,84
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	109	0,1	10,9
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	10	0,05	0,5
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	25	0,5	12,5
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	22	0,1	2,2
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	24	0,1	2,4
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	5,0	0,1	0,50
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	17	0,1	1,7
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	81	0,01	0,81
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 4,0	0,01	< 0,040
Octachlordibenzofuran	282	0,001	0,282
PCDF/PCDD nach AbfKlärV*	7.050		248

* gerundete Werte

Tabelle Analysenergebnisse:

Probe:	Klärschlamm Füssen	NTK-Kohle	NTK-Öl	NTK-Reak- tionswasser
Labor-Nr.:	04-3992-01	04-3992-02	04-3992-04	04-3992-03
	Meßwert in mg/kg TS	Meßwert in mg/kg TS	Meßwert in mg/kg OS	Meßwert in µg/l
Summe PCB (Ballschmider Skala)	0,104	< 0,005	< 0,5	< 0,05
PCB 28	< 0,005	< 0,005	< 0,5	< 0,05
PCB 52	0,011	< 0,005	< 0,5	< 0,05
PCB 101	0,010	< 0,005	< 0,5	< 0,05
PCB 138	0,023	< 0,005	< 0,5	< 0,05
PCB 153	0,025	< 0,005	< 0,5	< 0,05
PCB 180	0,035	< 0,005	< 0,5	< 0,05
Summe PAK (16 nach EPA)	10	4,6	608	14,6
Fluoranthren	2,1	0,6	36	0,13
Benzo[b]fluoranthren	0,8	< 0,1	34	< 0,01
Benzo[k]fluoranthren	0,7	< 0,1	10	0,11
Benzo[a]pyren	0,5	< 0,1	22	< 0,01
Benzo[ghi]perylen	0,4	< 0,1	3,0	< 0,01
Indeno[1,2,3,-cd]-pyren	0,4	< 0,1	3,5	< 0,01
Naphthalin	< 0,1	2,7	160	12,7
Acenaphthylen	< 0,1	< 0,1	15	0,05
Acenaphthen	0,2	0,3	35	0,64
Fluoren	0,2	< 0,1	56	0,41
Phenanthren	1,0	0,5	87	0,34
Anthracen	0,2	0,1	38	0,14
Pyren	1,8	0,3	30	0,10
Benz-[a]-anthracen	0,6	0,1	24	< 0,01
Chrysen	1,0	< 0,1	50	< 0,01
Dibenz-[a,h]-anthracen	0,2	< 0,1	4,5	< 0,01

xxx - Bestimmung nicht gefordert

7.15 Analysen von PCDD/F, PAK und PCB einer KS-Konvertierung im Pilotmaßstab

Substrat: Klärschlamm Füssen

08/10/2004 09:24: 498131558034

MAYR UMWELTANALYTIK

S. 02

Füssen



Bestimmung der Polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Probenbezeichnung:
Labor-Nr.:
Probenart:

031014-15
03-3561-03
Klärschlamm

a

Probenzugang: *14.10.2003*

	Gehalt in ng/kg TS	Toxizitäts- faktor NATO/CCMS	Gehalt in ng/TE/kg TS NATO/CCMS
Dioxine			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	< 1,0	1	< 1,0
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	< 1,0	0,5	< 0,50
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	1,5	0,1	0,15
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	5,5	0,1	0,55
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	3,0	0,1	0,30
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	217	0,01	2,17
Octachlordibenzodioxin	2530	0,001	2,53
Furane			
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	6,7	0,1	0,67
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	2,0	0,05	0,10
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	4,4	0,5	2,2
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	7,2	0,1	0,72
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	6,0	0,1	0,60
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 1,0	0,1	< 0,10
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	4,8	0,1	0,48
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	108	0,01	1,08
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 2,0	0,01	< 0,020
Octachlordibenzofuran	338	0,001	0,338
PCDF/PCDD nach AbklärV*	3,230		1,2

* gerundete Werte



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-29-

6.2.1.1 Dioxine und Furane in der Abluft

Anlage	NTK	
Probennummer	1	
Uhrzeit	17:45 – 23:45	
Einheit	ng/m ³ *	
2,3,7,8 substituierte Kongenere		NWG
- 2,3,7,8-TetraCDD	n.n.	0,001
- 1,2,3,7,8 - PentaCDD	n.n.	0,001
- 1,2,3,4,7,8 - HexaCDD	n.n.	0,001
- 1,2,3,6,7,8 - HexaCDD	n.n.	0,001
- 1,2,3,7,8,9 - HexaCDD	n.n.	0,001
- 1,2,3,4,6,7,8 - HeptaCDD	n.n.	0,002
- OctaCDD	n.n.	0,003
- 2,3,7,8-TetraCDF	n.n.	0,001
- 1,2,3,7,8 (+1,2,3,4,8)- PentaCDF	n.n.	0,001
- 2,3,4,7,8-PentaCDF	n.n.	0,001
- 1,2,3,4,7,8- (+1,2,3,4,7,9)- HexaCDF	n.n.	0,001
- 1,2,3,6,7,8 - HexaCDF	n.n.	0,001
- 1,2,3,7,8,9 - HexaCDF	n.n.	0,001
- 2,3,4,6,7,8 - HexaCDF	n.n.	0,001
- 1,2,3,4,6,7,8 - HeptaCDF	n.n.	0,001
- 1,2,3,4,7,8,9 - HeptaCDF	n.n.	0,001
- OctaCDF	n.n.	0,002
I-TE (TE nach NATO)	< 0,004	0,004



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-41-

6.4 Analysen des Produktes Koks

6.4.1. Dioxine und Furane im Koks

Anlage	NTK
Probenbezeichnung	Koks
Einheit	ng/kg TS
2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin	8,3
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	18
1,2,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	11
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	11
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	13
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	88
Octachlordibenzodioxin	475
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	8,1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	8,9
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	9,1
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	11
1,2,3,6,7,8- Hexachlordibenzofuran	10
1,2,3,7,8,9- Hexachlordibenzofuran	6,8
2,3,4,6,7,8- Hexachlordibenzofuran	10
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	34
1,2,3,4,7,8,9- Heptachlordibenzofuran	4,3
Octachlordibenzofuran	154
I-TE (TE nach NATO)	32



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-38-

6.3 Analysen des Produktes Öl

6.3.1. Dioxine und Furane

Anlage	NTK
Probenbezeichnung	Öl
Einheit	ng/kg TS
2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin	17
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	30
1,2,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	21
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	38
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	56
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	583
Octachlordibenzodioxin	1000
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	15
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	14
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	17
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	14
1,2,3,6,7,8- Hexachlordibenzofuran	12
1,2,3,7,8,9- Hexachlordibenzofuran	4,5
2,3,4,6,7,8- Hexachlordibenzofuran	20
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	33
1,2,3,4,7,8,9- Heptachlordibenzofuran	< 4
Octachlordibenzofuran	60
I-TE (TE nach NATO)	66



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-44-

6.5 Analysen des Produktes Ölschlamm

6.5.1. Dioxine und Furane im Ölschlamm

Anlage	NTK
Probenbezeichnung	Ölschlamm
Einheit	ng/kg TS
2,3,7,8-Tetrachlorbenzodioxin	7,1
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	18
1,2,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	14
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	22
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	23
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	571
Octachlordibenzodioxin	1890
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	11
1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran	33
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	31
1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran	36
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	37
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	20
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	33
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	125
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	11
Octachlordibenzofuran	330
I-TE (TE nach NATO)	62



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-43-

6.4.3 PAK im Koks

Anlage	NTK
Probenbezeichnung	Koks
Einheit	mg/kg
Summe PAK nach EPA davon	2,45
Naphthalin	0,20
Acenaphthylen	< 1
Acenaphten	0,06
Fluoren	0,18
Phenanthren	0,24
Anthracen	0,31
Fluoranthen	0,72
Pyren	< 0,10
Benz(a-)anthracen	0,25
Chrysen	0,08
Benzo(b)fluoranthen	0,08
Benzo(k)fluoranthen	0,03
Benzo(a)pyren	0,05
Dibenz(ah)anthracen	0,16
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,05
Benzo(ghi)perylen	0,04



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-40-

6.3.3 PAK im Öl

Anlage	NTK
Probenbezeichnung	Öl
Einheit	mg/kg
Summe PAK nach EPA davon	1290
Naphtalin	355
Acenaphthylen	< 10,0
Acenaphthen	5,65
Fluoren	180
Phenanthren	252
Anthracen	147
Fluoranthen	25,0
Pyren	174
Benz(a-)anthracen	52,7
Chrysen	57,9
Benzo(b)fluoranthen	9,42
Benzo(k)fluoranthen	4,60
Benzo(a)pyren	8,54
Dibenz(ah)anthracen	9,07
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,72
Benzo(ghi)perylene	6,03



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

10.02.2005

-46-

6.5.3 PAK im Ölschlamm

Anlage	NTK
Probenbezeichnung	Ölschlamm
Einheit	mg/kg
Summe PAK nach EPA davon	313
Naphtalin	55,7
Acenaphthylen	< 10
Acenaphten	6,42
Fluoren	36,2
Phenanthren	71,7
Anthracen	50,2
Fluoranthren	19,3
Pyren	31,1
Benz(a-)anthracen	5,76
Chrysen	19,5
Benzo(b)fluoranthren	3,44
Benzo(k)fluoranthren	2,45
Benzo(a)pyren	3,33
Dibenz(ah)anthracen	3,45
Indeno(1,2,3-cd)pyren	2,32
Benzo(ghi)perylen	1,52



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

12.04.2005

-39-

6.3.2 PCB im Öl

Anlage	NTK	
Probenbezeichnung	Öl	
Einheit	µg/kg	
Summe PCB davon		< 100
PCB – 28		< 100
PCB – 52		< 100
PCB – 101		< 100
PCB – 138		< 100
PCB – 153		< 100
PCB – 180		< 100

6.4.2 PCB im Koks

Anlage	NTK	
Probenbezeichnung	Koks	
Einheit	µg/kg TS	
Summe PCB davon		10
PCB – 28		1
PCB – 52		2
PCB – 101		2
PCB – 138		2
PCB – 153		2
PCB – 180		1



ABC-Projekt-Nr.: 04/757

12.04.2005

-45-

6.5.2 PCB im Ölschlamm

Anlage	NTK	
Probenbezeichnung	Ölschlamm	
Einheit	µg/kg	
Summe PCB davon		135
PCB – 28	n.n.	19
PCB – 52	n.n.	22
PCB – 101	n.n.	27
PCB – 138	n.n.	16
PCB – 153	n.n.	42
PCB – 180	n.n.	9

8 Literatur

8.1 Öffentlichkeitsarbeit

Die Projektaktivitäten fanden großes Interesse bei den Medien und in der Öffentlichkeit. Ein Auszug wird im Folgenden gegeben.

8.1.1 Zeitungsbeiträge

- 13.10.2004 Füssener Blatt: „Reaktor verlässt den ‚Kindergarten‘“
- 13.10.2004 Allgäuer Zeitung: „Aus Klärschlamm Öl gewonnen“
- 01.09.2004 Wirtschaft Magazin der IHK Gießen-Friedberg: „Unternehmen: Neue Technologie weist in der Zukunft“
- 01.09.2004 Kommunalwirtschaft: „Thermokatalyse von Klärschlamm“
- 30.08.2004 Schwäbische Zeitung: „Auch aus Klärschlamm lässt sich Erdöl gewinnen“
- 16.07.2004 VDI Nachrichten: „Müll mit verborgenen Qualitäten“
- 23.06.2004 Butzbacher Zeitung: „Rohöl aus Klärschlamm“
- 16.06.2004 Allgäuer Zeitung: „Klärschlamm wird zu Öl“
- 16.06.2004 Allgäuer Zeitung- Lokalteil im Ostallgäu: „Für Klärschlamm und Kokosnüsse geeignet „
- 14.06.2004 Allgäuer Rundschau – Füssener Blatt: „Öl aus Kläranlage lockt Fachwelt an“
- 14.06.2004 Frankfurter Rundschau: „Schwarzes Gold aus dem Klärwerk“
- 02.06.2004 Allgäuer Rundschau – Füssener Blatt: „Beweis geglückt: Öl aus Klärschlamm“
- 10.10.2003 Allgäuer Zeitung: „In Füßen fließt jetzt das Rohöl“
- 09.08.2003 Gießener Anzeiger: „Wie aus Klärschlamm Rohöl wird“
- 23.07.2003 Allgäuer Zeitung, Füssener Blatt: „Südamerikaner bestaunen Klärwerk“
- 17.07.2003 Gießener Anzeiger: „Forscherteams der FH auf der ‚Achema‘“
- 16.06.2003 Der Spiegel: „Truthähne zu Erdöl“ Zitat Herr Stadlbauer S.167
- 17.05.2003 Gießener Anzeiger: „Forscherteams der FH auf der Achema“
- 05.05.2003 Gießener Allgemeine: „Mit FH-Hilfe auch in Gießen Öl aus Schlamm?“
- 25.03.2003 Süddeutsche Zeitung: „Energie stinkt nicht“
- 01.03.2003 Allgäu Rundschau (Nr.50): „Mit dem Öl können die Kosten sinken“

- 27.02.2003 Füssener Blatt (NR.48): „Wissenschaftler lobt Aufgeschlossenheit der Füssener Klärwerksbetreiber“
- 26.02.2003 Allgäu-Rundschau: „Mutter Natur in den Kochtopf schauen“
- 20.02.2003 Stern online: „Gold“ aus Abfall gewonnen“
- 19.02.2003 Füssener Blatt: „Einstieg ins Öl-Geschäft“
- 19.02.2003 Mittelbayerische Zeitung: „Einstieg ins Ölgeschäft“
- 18.02.2003 EUWID, Praxis, WA Nr.4: „Verfahren zur Umwandlung von Tiermehl und Klärschlamm zu Rohöl“
- 18.02.2003 Frankfurter Allgemeine: „Wie aus Schmutzabfällen kostbare Rohstoffe werden“ (Die Hochschulseite)
- 18.02.2003 Frankfurter Rundschau, S.21: „Aus Tiermehl wird schwarzes Gold“
- 18.02.2003 Hessische /Niedersächsische Allgemeine (HNA): „Aus Abfall wird schwarzes Gold“, dpa, von Julia Ranniko
- 07.02.2003 Allgäuer Zeitung: „Im Klärwerk in Füssen soll eine „Ölquelle“ sprudeln“
- 06.02.2003 Allgäuer Zeitung: „Ein Energie-Durchbruch in Füssen“.
- 06.02.2003 Gießener Anzeiger: „FH-Projekt: Neue Energie aus alten Knochen“
- 06.02.2003 Wetzlarer Zeitung: „Fördermittel: Neue Energie aus alten Knochen“
- 05.02.2003 idw (Informationsdienst Wissenschaft): „Neue Energie aus alten Knochen“
- 02/2003 Drucksache 42 FH Gießen-Friedberg: „Der Traum der Alchemisten“
- 19.10.2002 VDI nachrichten: „Tiermehl liefert Öl und Gas“
- 14.10.2002 Sonntag – Morgenmagazin: „FH-Projekt soll Tiermehl aus Nahrungskette fernhalten“
- 13.10.2002 Hinterländer Anzeiger: „Rohöl aus Tiermehl“
- 13.10.2002 Frankfurter Rundschau: „Rohöl und Kohle aus Tiermehl gewinnen“

8.1.2 Radiobeiträge

- 02/2003: Radio FFH
- 02/2003: SWR2
- 02/2003: Deutschlandradio

8.1.3 Fernsehbeiträge (siehe beiliegende CD)

- 16.06.2004 TV Allgäu, Nachrichten
- 15.06.2004 Bayerischer Rundfunk, Rundschau
- 15.06.2004 ZDF ‚heute‘- Sendung 14:00 Uhr und 19:00 Uhr (3Sat)
- 10/2003 Bayerischer Rundfunk, Schwaben Rundschau
- 04/2003 Deutsche Welle, Projekt Zukunft
- 02/2003 Allgäu TV, Kempten
- 01/2002 Hessischer Rundfunk, Hessenschau aktuell

8.1.4 Messen/Vorträge

- 22.06.2005 Klärschlamm 2005 Quo vadis?, Seminar Frankfurt am Main, Vortrag S. Bojanowski: „Klärschlammverwertung durch Niedertemperaturkonvertierung (NTK) zur betriebsinternen Energiespeicherung“
- 27.04.2005 IFAT 2005, München, Vortrag E. A. Stadlbauer: „Neue Lösung der Klärschlammverwertung: Die thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK)“
- 24.01.2005 Environmental Science and Technology, 1st International Conference, New Orleans, USA, Vortrag S. Bojanowski: „Catalytic Production of Liquid Fuels from Organic Residues of Rendering Plants“
- 01.12.2004 Deutsch-Brasilianisches Fachgespräch Biodiesel, Bauernverband, FAL Braunschweig
- 01.09.2004 Anaerobic Digestion, 10th World Congress, Montreal Kanada, Vortrag E.A. Stadlbauer: „Thermocatalytic reactor to convert organic residues from wastewater treatment and rendering plants to bio-fuels and chemicals“
- 21.05.2004 Seminarveranstaltung IT-Tijuana, Mexiko, Vortrag E. A. Stadlbauer: „Thermocatalytic reactor to convert organic residues from wastewater treatment and rendering plants to biofuels and chemicals“
- 07.03.2004 Infoveranstaltung des Bundesverbandes Bioenergie (BBE): „Bioenergie in Kommunen“, Hotel „Stadt Kiel“, Schönberg. Kurzvortrag S. Bojanowski: „Energetische Klärschlammnutzung in Füssen“
- 17.03.2004 Fachtagung „Wasser- und Abwassertechnologie – Neue Märkte erschließen“, Justus-Liebig-Universität Gießen, Vortrag S. Bojanowski/J. Rossmanith: „Nieder-

- temperaturkonvertierung von Klärschlamm zu Kohlenwasserstoffen (Treibstoff für Motoren)“
- 17.10.2003 Dortmund, VDI – Wissensforum „Klärschlamm, Tiermehl, Gülle, Biogene Abfälle“, Vortrag E.A. Stadlbauer: Niedertemperaturkonvertierung (NTK): Stand und Entwicklungspotential einer thermokatalytischen Verfahrens-technik.
- 10.10.2003 rena 2003, 10. Messe für Bauen und Sonnenenergie, Vortrag A. Frank: Umwandlung von Klärschlamm, Tiermehl und anderen Stoffen in Öl und Chemie-Rohstoffe, Sontheim-Dampfsäg
- 16.–19.07.03 Deutsch-Brasilianisches Symposium, Poster-Präsentation: „Low Temperature Conversion of Sewage Sludge and Animal Meal“,Tübingen
- 26.06.2003 Tekno Now Schulinformationstag in Rüsselsheim, Vortrag: „Stoffkreisläufe: Wie aus Bakterien und Rindern Diesel für unsere Autos wird“
- 19-24.05.2003 ACHEMA Frankfurt, Gemeinschaftsstand der Hessischen Hochschulen, Exponat des Laborreaktors zur Thermokatalyse, Vortrag E.A. Stadlbauer: „Stoffkreisläufe: Wie aus Klärschlamm Rohöl wird“.
- 05-07.05.2003 ATV - Würzburger Klärschlammstage, Projektdemonstration auf dem Stand der Fa. Grimmel

8.1.5 Internetpräsenz

<http://www.werkstoff-und-funktion.de> -> Download -> Thermokatalyse/NTK

<http://let.mni.fh-giessen.de>

<http://www.azv-fuessen.de/html/aktuelles.html>

http://www.ruenagel.com/Ueber_uns/Presse/forschung.html

8.2 Projektbezogene wissenschaftliche Publikationen

Fiedler, A., E. A. Stadlbauer, S. Bojanowski, A. Frank: Eco-Efficiency Analysis of Low Temperature Conversion of Sewage Sludge in Comparison to Co-Combustion in a Coal Power Station. 2. Poster Deutsch-Brasilianisches Symposium, Santa Maria, RS, Brasilien, 12. – 15. September 2005

Stadlbauer, E. A., F. Petz, S. Bojanowski, A. Fiedler, S. Hossain: Low Temperature Conversion of Biomass for Production of Energy and Chemicals. 2. Deutsch-Brasilianisches Symposium, Santa Maria, RS, Brasilien, 12. – 15. September 2005

Sütterlin, H., S. Bojanowski, E. A. Stadlbauer, K. Kümmerer: Fate of Selected Pharmaceuticals in the Low Temperature Conversion of Sewage Sludge. 2. Deutsch-Brasilianisches Symposium, Santa Maria, RS, Brasilien, 12. – 15. September 2005

Bojanowski, S., E. A. Stadlbauer, A. Fiedler, S. Hossain: Klärschlammverwertung durch Niedertemperaturkonvertierung (NTK) zur betriebsinternen Energiespeicherung. Seminarvortrag Klärschlamm 2005 Quo vadis?, Frankfurt am Main, 22. Juni 2005

Sütterlin, H., R. Trittlar, A. König, S. Bojanowski, E. A. Stadlbauer, K. Kümmerer (2005): Verbleib persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel in Klärschlamm bei der Niedertempera-

turkonvertierung. Poster Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2005, Schwäbisch Hall, 02. - 04.05.2005

Bojanowski S., A. Fiedler, A. Frank, J. Rossmannith, G. Schilling, E. A. Stadlbauer (2005): Catalytic Production of Liquid Fuels from Organic Residues of Rendering Plants. Tagungsbeitrag: Environmental Science and Technology, New Orleans, USA, 23. – 26. Januar 2005

Stadlbauer, E. A., F. Wechs, F. Petz, C. Stets, S. Bojanowski, A. Fiedler, J. Rossmannith, A. Frank, E. Rünagel (2004): „Trockene Destillation“ von Klärschlamm. Wasser, Luft und Boden 2004 (48) 9, 14-17

Stadlbauer E. A., S. Bojanowski, A. Fiedler, J. Hoogveldt, J. Rossmannith, G. Schilling, A. Frank, R. Lausmann (2004): Thermocatalytic reactor to convert organic residues from wastewater treatment and rendering plants to bio-fuels and chemicals. Tagungsband: Anaerobic Digestion 2004, Montreal, Kanada, 914-920

Stadlbauer, E. A., u.a.: Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab. Zwischenbericht DBU, Förderkennzeichen 18153, Gießen, November 2003

Stadlbauer, E. A., S. Bojanowski; A. Frank.; R. Lausmann; W. Grimmel (2003): Untersuchungen zur thermokatalytischen Umwandlung von Klärschlamm und Tiermehl. KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) 12, 1558 – 1562

Stadlbauer, E.A.; Niedertemperaturkonvertierung (NTK): Stand und Entwicklungspotential einer Thermokatalytische Verfahrenstechnik (2003): Info Mappe VDI Wissensforum, Dortmund, Seminar 433624

Rossmannith, J. (2003): Gewinnung von Chemierohstoffen durch die Thermokatalyse von Biomasse. Diplomarbeit Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen, November 2003

Gangl, Ch., E. A. Stadlbauer, F. Wechs,: Klärschlamm zu Rohöl – Pilotanlage im Klärwerk Füssen geht in Betrieb. Bayerischer Bürgermeister, Thema des Monats, August 2003, S. 276-279

Stadlbauer, E. A., S. Bojanowski, A. Frank, F. Herold: Low Temperature Conversion of Sewage Sludge and Animal Meal. Tagungsband Deutsch-Brasilianisches Symposium vom 16. – 19. Juli 2003, Tübingen, S. 123

Stadlbauer, E. A., S. Bojanowski, A. Dworschak, A. Frank, G. Brunner, I. Hofmann, J. Rossmannith (2003): Thermokatalyse von Klärschlamm, Achema 2003: Ausstellungsband Hessische Hochschulen – Partner im TTN-Hessen, F3-F4

Stadlbauer, Ernst A. ; S. Bojanowski, A. Frank; R. Lausmann; W. Grimmel, E. Rünagel, Ch. Gangl, F. Petz (2003): Ökoeffiziente Klärschlammentsorgung. Entsorgungsmangement 1 / 2003, 28- 31

Stadlbauer, Ernst A., S. Bojanowski, A. Frank, S. Skrypsky-Mäntele, C. Zettel (2002): Treatment of Bovine Carcasses from Veterinary Clinics in Times of BSE. 1st International Symposium on Residue Management in Universities, Santa Maria, Brasilien, 6. – 8. November 2002, 31-32

Bojanowski, S. (2002): Untersuchungen zur Niedertemperaturkonvertierung von Tiermehl. Diplomarbeit Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen, August 2002

8.3 Referenzen

-
- [1] Fehrenbach, H., Knappe, F.: Ökobilanzielle Betrachtung von Entsorgungsoptionen für Klärschlamm im Land Schleswig-Holstein. April 2002, www.umwelt.schleswig-holstein.de/servlet/is/23013/
 - [2] Stadlbauer, E. A. et al: Synopse der NTK; Zur Information der Behörden und Festlegung eines Rechtsrahmens für das Verfahren der NTK von Klärschlamm. Gießen, Juni 2005
 - [3] Wechs, F.: Protokolle zum 1. & 2. Scoping an der KA des AZV Füssen, Juni 2004 & Juni 2005
 - [4] Aus: DEV deutsche Einheitsverfahren, Band VII, DIN 38 414, S7, Januar 1983, ISBN 3-410-15864-2 (Beuth-Verlag)
 - [5] Sütterlin, H., R. Trittler, A. König, S. Bojanowski, E. A. Stadlbauer, K. Kümmerer (2005): Verbleib persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel in Klärschlamm bei der Niedertemperaturkonvertierung. Posterentwurf Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2005, Schwäbisch Hall, 02. - 04.05.2005
 - [6] Trittler, R., H. Sütterlin, A. König, K. Kümmerer: *Abbau persistenter Arznei- und Desinfektionsmittel mittels Niedertemperaturkonvertierung*. Endbericht IUK-Studie, Universitätsklinikum Freiburg, Freiburg, September 2004
 - [7] Baumbach, G.: Luftreinhaltung, 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1994
 - [8] Mätzing, H., W. Baumann u.a.: Gas-/Partikel-Wechselwirkung chlorierter Aromaten in der Müllverbrennung. Zwischenbericht Statusseminar BWPLUS, Karlsruhe, 2000, Förderkennzeichen: BWSO 99001
 - [9] DIN EN 1948 1-3: Emission aus stationären Quellen-Bestimmung der Massenkonzentrationen von PCDD/PCDF Teile 1 – 3, 05/97
 - [10] VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1: Messen von Partikeln; Staubmessung in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung, Übersicht 10/75, Beuth-Verlag GmbH, Berlin, Köln
 - [11] VDI-Richtlinie 2066 Blatt 2: Messen von Partikeln; Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung, Filterkopfgeräte (4 m³/h, 12 m³/h), 08/93, Beuth-Verlag GmbH, Berlin, Köln
 - [12] Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh (Hrsg.): Chemie und Biologie der Altlasten. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997
 - [13] Deutsche Shell AG, Hamburg (Hrsg.): Dieselkraftstoff-Lexikon
 - [14] IARC (International Agency for Research on Cancer), 1985: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 4: Bitumens, Coal Tar and Derived Products, Shale Oil and Soots. Vol. 35, Lyon
 - [15] Deutsch-Brasilianisches Fachgespräch Biodiesel, Bauernverband, FAL Braunschweig, 1. Dezember 2004

-
- [16] Stadlbauer, E.A.: Briefe aus Brasilien, GIT Laborfachzeitschrift 48 (2004) 272-275 (pers. Mitteilung Prof. Expedito Parente, tecbio. Fortaleza)
- [17] E. Bayer, M. Kutubuddin, Öl aus Müll und Schlamm, Bild der Wissenschaft, 9, 68-77, 1981
- [18] E. Bayer, Theorie und Praxis der Niedertemperaturkonvertierung zur Rezyklisierung von Abfällen, Vortrag N 413, 7-34, Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaft, Westdeutscher Verlag, 1995
- [19] E. Bayer, Deutsches Patentamt München
- [20] M. Kutubuddin, E. Bayer, Niedertemperaturkonvertierung von Lackabfällen und Kunststoffen zu Öl und deren Verwertungsmöglichkeit, in: Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e. V., Umweltschutz in der Lackiertechnik, Vortrag bei der Fachtagung am 27./28.11.1990 in Düsseldorf, S.264-274
- [21] Stadlbauer, E. A., u.a.: Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab. Zwischenbericht DBU, Förderkennzeichen 18153, Gießen, November 2003
- [22] Gangl, Ch., Stadlbauer, E.A., Wechs, F.: Klärschlamm zu Rohöl - Pilotanlage im Klärwerk Füssen geht in Betrieb, in: Der Bayrische Bürgermeister, 56 (2003), 276-279
- [23] Grimmel, W.: Deutsche Patentanmeldung Nr. 103 07 438.4, Deutsches Patentamt München, 2003
- [24] Stadlbauer, E.A: Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierischer und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab, Förderkennzeichen: 18153, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück, Oktober 2002
- [25] Organikum, VEB Berlin 1967, S. 384
- [26] J. Hagen: Technische Katalyse VCH Weinheim, 1996, ISBN 3-527-28723-X
- [27] Rossmannith, J. (2003): Gewinnung von Chemierohstoffen durch die Thermokatalyse von Biomasse. Diplomarbeit Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen, November 2003
- [28] Hossain, Sajjad (2005): Neuwertschöpfung durch Treibstoffproduktion aus tierischen Substraten unter Berücksichtigung arbeitshygienischer Aspekte. Diplomarbeit Fachhochschule Gießen-Friedberg, Gießen, Juli 2005
- [29] Knothe, G., J. V. Gerpen, J. Krahl: The Biodiesel Handbook, Champaign, Illinois 2005, ISBN 1-893997-79-0), <https://www.aocs.org/catalog/product.asp?ID=w203&dept=30>
- [30] Troge, A.: Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landwirtschaftlich genutzte Böden, in: Symposiumsband zum Kongress des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: "Klärschlamm Entsorgung in Europa", Berichte zur Umwelt, Bereich Abfall, Band 6, 29./30. August 2001, ISBN:3-9807642-4-9
- [31] Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, Tagungsband zum Symposium am 06. – 07. Februar 2003, Dohmann, M., (Hrsg.) Umweltbundesamt & Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 2003, ISBN: 3-932590-99-6

-
- [32] Kley, G., Köcher, P. Brenneis, R.: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphat-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, Symposium vom 06./07. Februar 2003, Berlin 7/1- 7/16
- [33] Cornel, P., N. Jardin und Ch. Schaum: Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. Wasser, Abwasser, Verlag GWF, 145 (2004) Nr. 9, 627-632
- [34] Kienle, Hartmut von und Erich Bäder (1980): Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung. Enke Verlag, Stuttgart
- [35] Stadlbauer, E. A. et al: Entwicklung, Betrieb und analytische Begleitung eines Prototyps zur katalytischen Gewinnung kohlenwasserstoffbasierter Biotreibstoffe aus Tierfett. AiF-Antrag, Gießen, 20.06.2005
- [36] Abwasserzweckverband Füssen (2001): Jahresbericht 2001, Kläranlage und Kanalanlagen
- [37] Kley, G., Köcher, P. Brenneis, R.: Möglichkeiten zur Gewinnung von Phosphat-Düngemitteln aus Klärschlamm-, Tiermehl- und ähnlichen Aschen durch thermochemische Behandlung. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, Symposium vom 06./07. Februar 2003, Berlin 7/1- 7/16
- [38] H. Hagenmaier, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 103 03 532, Dezember 1990
- [39] Brunner, H.: Untersuchungen zur Herkunft und Vorkommen polychlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt. Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1990, Tübingen
- [40] Wiesmüller, T.: Untersuchungen zur katalytischen Dechlorierung von Octachlordibenzo-p-dioxin und Octachlordibenzofuran und Anwendung der erhaltenen Gemische in toxikologischen Studien. Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 1990, Tübingen
- [41] Steger, M: Untersuchungen zum Abbau halogenorganischer Verbindungen bei der Niedertemperatur-Konvertierung von Klärschlamm, Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München 1994
- [42] Altölverordnung vom 27. Oktober 1987, BGBl I 1987, 2335
- [43] Fiedler, A.; Kicherer, A.; Ökoeffizienzanalyse: Niedertemperaturkonvertierung von Klärschlamm im Vergleich mit der Klärschlamm-Mitverbrennung in einem Steinkohleheizkraftwerk, Bericht des Labors für Entsorgungstechnik der FH Gießen-Friedberg, Gießen, März 2005