

## Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung / Summary	
1	Einführung in die Themenstellung.....	1
1.1	Begründung für eine thermolytische Behandlung Von Abfällen.....	3
1.2	Kommunaler Klärschlamm.....	7
1.3	Lackiertes Holz.....	10
1.4	Linoleum.....	12
1.5	Thermolytischer Prozeß.....	14
1.6	FCC-Katalysator.....	22
1.7	Wirbelschichttechnik.....	25
1.8	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse.....	28
2	Pyrolyseversuche – Einführung.....	32
2.1	Pyrolyse – Klärschlamm	
2.1.1	Aufbereitung – Kenndaten.....	35
2.1.2	Bilanzierung.....	37
2.1.3	Fraktionierung der Öle aus der Klärschlammpyrolyse.....	42
2.1.4	Elementaranalytische Untersuchung der Öle und Ergebnisse der RFA.....	44
2.1.5	Gaschromatographische Untersuchung der Öle.....	45
2.1.6	Untersuchungen zur Anreicherung und Flüchtigkeit der Elemente.....	47
2.2	Pyrolyse – Lackiertes Holz.....	52
2.2.1	Aufbereitung – Kenndaten.....	52
2.2.2	Bilanzierung.....	55
2.2.3	Fraktionierung der Öle.....	57
2.2.4	Elementaranalytische Untersuchung der Öle und Ergebnisse der RFA.....	58
2.2.5	Gaschromatographische Untersuchung der Öle.....	60
2.2.6	Untersuchung zur Anreicherung und Flüchtigkeit der Elemente.....	61
2.3	Pyrolyse – Linoleum.....	62
2.3.1	Aufbereitung – Kenndaten.....	62
2.3.2	Bilanzierung.....	64
2.3.3	Fraktionierung der Öle – Elementaranalytische Untersuchung.....	66
2.3.4	Gaschromatographische Untersuchungen.....	67

	2.3.5 Untersuchungen zur Anreicherung und Flüchtigkeit der Elemente.....	68
3	Auswirkung der Pyrolysegase auf den Katalysator.....	70
	3.1 Klärschlammpyrolyse.....	74
	3.2 Lackiertes Holz.....	75
	3.3 Linoleum.....	76
	3.4 Vergleich der gebrauchten Katalysatoren mit Hilfe der RFA.....	77
4	Vergasung der Pyrolysekoks mit Wasserdampf.....	81
	4.1 Klärschlamm.....	82
	4.1.1 Bestimmung der flüchtigen Anteile des Klärschlammkokes – Vergasungskinetik.....	82
	4.1.2 Vergasung von Klärschlammkoks mit der Laborapparatur...84	
	4.1.3 Anreicherung bzw. Flüchtigkeit der Elemente bei der Vergasung von Klärschlammkoks mit Wasserdampf.....	87
	4.1.4 Elutionsverhalten der Vergasungsaschen aus Klärschlammkoks.....	93
	4.2 Linoleum.....	96
	4.2.1 Bestimmung der flüchtigen Anteile des Linoleumkokes – Vergasungskinetik.....	96
	4.2.2 Anreicherung bzw. Flüchtigkeit der Elemente bei der Vergasung von Linoleumkoks mit Wasserdampf.....	97
	4.2.3 Linoleum – Überlegungen zum Elutionsverhalten.....	98
	4.3 Lackiertes Holz.....	99
	4.3.1 Bestimmung der flüchtigen Anteile des Kokes Von lackiertem Holz.....	99
	4.3.2 Anreicherung bzw. Flüchtigkeit der Elemente bei der Vergasung von Linoleumkoks mit Wasserdampf.....	100
	4.3.3 Lackiertes Holz – Überlegungen zum Elutionsverhalten....	101
5	Gesamtdiskussion.....	103
6	Ausblick.....	110

	Literaturverzeichnis.....	111
--	---------------------------	-----

Verzeichnis der Tabellen im Text

Verzeichnis der Abbildungen im Text

Verzeichnis der Anhänge

Anhänge 1 - 21

## 0 Zusammenfassung

An der Universität Oldenburg ist in etlichen Arbeiten im Labormaßstab an der Entwicklung eines Verfahrens zur Verwertung kommunaler Klärschlämme gearbeitet worden. Die angewandte thermische Behandlung umfaßte einen Pyrolyseschritt bei 600°C mit dem Ziel der Gewinnung von Ölen, die eine Basis für die Gewinnung von Chemierohstoffen bieten. Die nicht verwertbaren festen Rückstände wurden einer anschließenden Wasserdampfvergasung bei 900°C unterzogen.

Um die Übertragbarkeit auf andere Stoffe zu testen, wurden neben Klärschlamm auch ein Abfallholz sowie ein Linoleumabfall dieser Behandlung unterzogen, jeweils bei einer Pyrolysetemperatur von 500°C.

Zur Stabilisierung der zuvor genannten Öle wurde ein Katalysator eingesetzt, der zum katalytischen Cracken von Erdölfractionen genutzt wird. Dazu wurden die Pyrolysegase im heißen Zustand im Anschluß an den Pyrolysereaktor separat in einem eigenen Reaktor bei 450°C gecrackt. Die resultierenden gecrackten Pyrolysegase wurden gestuft kondensiert. Die Kondensate bzw. auch Adsorbate wurden gaschromatographisch/massenspektrometrisch untersucht. Die für den Katalysator typische Bildung von Aromaten konnte an den untersuchten Fractionen nachgewiesen werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen ist die Gewinnung von Aromaten möglich.

Die Öle wurden ferner elementaranalytisch untersucht. Ausgehend von der organischen Trockensubstanz der Edukte konnte eine deutliche Reduktion des Sauerstoffgehalts hin zu den Ölen beobachtet werden.

Die gestufte thermische Behandlung über Pyrolyse und Vergasung wurde analytisch mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse begleitet. Die Röntgenfluoreszenzanalyse bietet über die klassische Elementaranalyse hinaus die Möglichkeit, eine Vielzahl von Elementen parallel zu identifizieren und gleichzeitig zu quantifizieren. Dazu wurden Edukte und Zwischenprodukte auf der einen, aber auf der anderen Seite auch die zu verwertenden Produkte untersucht. Für den Ausgangsstoff Klärschlamm sind dies sowohl die gewonnenen Öle als auch die resultierenden Vergasungsaschen.

Die für die Wirbelschichttechnik - auch noch unter Bedingungen der Abreaktion von Partikeln - spezifische Bildung von feinpartikulärem Material in der pyrolytischen Stufe wie auch in der Vergasungsstufe ist ein Nachteil dieser Technik. Um diesem

verfahrenstechnischen Mangel zu begegnen, wurde mit Hilfe einer Heißgasfiltration, insbesondere der Pyrolysegase, die Verunreinigung des Katalysators durch Partikel weitgehend verhindert. Belegt wird dies durch die weitgehende Zurückhaltung vieler Elemente in den festen Rückständen.

Auch die Vergasungsgase wurden dieser Filtration unterzogen, mit der Option, dieses partikuläre Material der Gaswäsche zur Aufreinigung der Gase zu entziehen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die Verwertungsmöglichkeit für Abfälle, insbesondere für kommunale Klärschlämme. Die Verwertung reduziert sich dabei nicht auf die Gewinnung thermischer Energie (wie in einfachen Verbrennungsprozessen), sondern erstreckt sich auch auf die Gewinnung von Ölen, die die Basis für Chemierohstoffe liefern, hier insbesondere eine Aromatenfraktion. Es bleiben aber auch Rückstände, die verfahrensintern beseitigt werden können und müssen.

Insgesamt werden bei hinreichender Kenntnis der Edukte bzw. der eingesetzten Abfälle und der gestuften Behandlung über Pyrolyse und Vergasung mit integrierter katalytischer Aufarbeitung der Pyrolysegase Möglichkeiten einer weitgehend umweltneutralen Verarbeitung geboten.

## 0 Summary

At the Carl-von-Ossietsky University of Oldenburg a thermal process has been developed to reuse communal sewage sludges. The thermal process applied consists of a pyrolytic step working at temperatures of 600°C which yields oils. These oils may be used as chemical feedstock. Solid residues are gasified in a steam gasification working at temperatures around 900°C.

In order to find out if this process can be applied to other waste material, different material was tested. Waste wood and used linoleum have been treated in the same way but at a pyrolyzing temperature of 500°C.

In order to stabilize the resulting oils from pyrolysis a catalyst has been used to crack the hot pyrolysis vapours at temperatures of 450°C. The hot vapours pass the catalyst right after the pyrolysis. The catalyst is normally used for the fluid catalytic cracking of crude oil fractions. The resulting vapours are condensed in several steps and the resulting oils and a fraction collected on activated carbon were analyzed by gaschromatography/massspectrometry. The abundance of aromatic compounds is typical for the applied catalyst. They may be recovered from these fractions.

The oils were analyzed by elemental analysis. A reduction of oxygen content could be observed from feed to the resulting oils based on organic dry matter.

The feed and resulting solid products were investigated with energy dispersive X-ray fluorescence. Besides classical elemental analysis this technique provides a lot of information about many elements. Many elements can be qualified and quantified simultaneously with one specimen.

Along with ashes from gasification a main oil fraction from the pyrolysis of sewage sludge and waste wood was analyzed too.

Fluidized bed technology was applied for the pyrolysis and the gasification. Thermal conductivity and reactivity are obvious advantages. The formation of fine particles turned out to be a typical disadvantage of this technology. Attrition and reaction during pyrolysis and gasification cause these fine particles. In order to tackle this problem the hot vapours from pyrolysis and gasification were filtered by a sintered metal disc. This disc was at the same time the bottom of the fluidized bed of the catalyst. It prevents the catalyst from being contaminated by larger amounts of fine particles.

The gasification gases were filtered in the same way thus preventing the gases from being contaminated by fine particles, too.

The efficiency of the hot gas filtration could be verified by the fact that many elements were quantitatively held back in solid residues.

The results of this work show the possibility for reusing wastes especially sewage sludge. The reuse is not limited to thermal energy (like in combustion or incineration) but opens possibilities for getting oils. These oils in turn give the opportunity to recover aromatic compounds. Nevertheless one gets wastes which have to be treated separately within the process.

After all, examination of the feed, applying pyrolysis, gasification and catalytic upgrading render possibilities for treating wastes in a way which is neutral to the environment.

## 1. Einführung in die Themenstellung

„Zweck des Gesetzes ist die Förderung der Kreislaufwirtschaft zur Schonung der natürlichen Ressourcen und die Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen.“ [1]

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen verfolgen zwei Ziele. Einerseits sollen die behandelten Abfälle umweltverträglich beseitigt werden, andererseits soll versucht werden, bei diesem Prozeß die Basis für ein verwertbares Produkt zu schaffen, das einmal dazu beitragen könnte, die natürlichen Ressourcen zu schonen. Der Begriff Beseitigung ist hier übernommen worden, obwohl er unter dem naturwissenschaftlichen Grundsatz des Massenerhalts problematisch ist.

Die Forderung nach der Förderung der Kreislaufwirtschaft ruft auf zu differenzierender Betrachtung. Im einfachsten und wünschenswertesten Fall sind Abfälle so harmlos, daß sie natürlichen Kreisläufen ohne Einschränkungen wieder zugeführt werden können, d.h. einer Verwertung. Im zweitbesten Falle sind die Abfälle für natürliche Kreisläufe ihrer Belastungen wegen tabu, dann kommt das Einbringen in kontrollierte technische Kreisläufe bzw. Abläufe in Frage, d.h. sie werden im schlechteren Fall einem Beseitigungsverfahren zugeführt, die Deponie ist jedoch häufiges Endstadium dieses Ablaufs.

Oft wird diese Unterscheidung in der Praxis gar nicht gemacht, und so gelangen Abfälle, die dem eben skizzierten zweitbesten Weg vorbehalten bleiben müßten, unkontrolliert in den natürlichen Kreislauf. Auf diesem Wege gelangen nur allzu häufig auch persistente Schadstoffe (insbesondere Schwermetalle) in den natürlichen Kreislauf. Die bundesrepublikanische Gesetzgebung ist noch nicht so ausgereift, daß sie der eingangs zitierten Forderung in den meisten Fällen genügen würde. Dies wiederum ist Folge der zwischen verschiedenen Interessengruppen sehr kontrovers geführten Diskussion um problematische Stoffe.

Im Umgang mit Abfällen sollte im Hinblick auf den einleitenden Gesetzestext eine Modifizierung erfolgen, wobei perspektivisch drei Ziele zu verfolgen wären:

Die ersten beiden ergeben sich aus den beiden oben beschriebenen grundsätzlich verschiedenen Wegen der Verwertung bzw. Beseitigung. Die saubere Trennung zwischen solchen Abfällen, die guten Gewissens in natürliche Kreisläufe zurückgeführt werden können und solchen, die unbedingt in kontrollierte technische

Kreisläufe bzw. Abläufe eingebracht werden müssen. Das dritte ist die Verfeinerung dieser technischen Abläufe mit einer immer weitergehenden Reduktion der Endstation Deponie.

Da man davon ausgehen darf, daß die Bemühungen um diese Reduktion der Endstation Deponie in Zukunft auch neue Verwertungswege erschließen werden, die heute noch gar nicht bekannt sind, drängt sich folgender Gedanke auf: Es werden heute Abfälle deponiert, die zukünftig Rohmaterial für heute noch nicht bekannte Verwertungswege sein könnten. Je sauberer getrennt und je ordentlicher diese Abfälle deponiert werden, desto leichter wären zukünftige Rückgriffe auf solche Ressourcendepots. Überspitzt gesagt: wenn natürliche Ressourcen eines Tages extrem knapp und damit extrem teuer werden, könnten Abfalldepots der Vergangenheit einmal ökonomisch interessante künstliche Ressourcendepots der Zukunft sein.

Die Hauptbestandteile der in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind weit überwiegend biogener Natur. Hohe organische Anteile sind Grundvoraussetzung für thermische Prozesse, in denen entweder die unmittelbare Energiegewinnung (Verbrennung) oder aber die Gewinnung von Gasen und Ölen (Pyrolyse, Vergasung) im Vordergrund steht. Außerdem ist ein entsprechend hoher Trockensubstanzanteil eine grundlegende Voraussetzung. Schadstoffe können bei den untersuchten Materialien sowohl in den organischen als auch in den anorganischen Anteilen enthalten sein. Die vorliegende Untersuchung konzentriert sich auf die Schwermetallgehalte, aber auch auf weitere Elemente, die mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz qualifizierbar und quantifizierbar sind.

Schwermetalle reichern sich überwiegend in den anorganischen Rückständen thermischer Prozesse an (z.B.: Verbrennung, Vergasung), wobei aus Spurenbestandteilen (<0,01%) Nebenbestandteile (0,01-1%) oder durchaus sogar Hauptbestandteile (1-100%) werden können (Definition der Massenprozentanteile nach [2]). Einige Schwermetalle gehen auf Grund ihrer Flüchtigkeit aber in gasförmige, flüssige oder feste Prozeßprodukte über.

Bei der Verbrennung von Abfällen tritt jedoch häufig der Aspekt der Energiegewinnung eher in den Hintergrund. In erster Linie geht es um die Inertisierung des Materials: Zerstörung organischer Schadstoffe, Keimabtötung und die Resistenz gegen Auslaugung von Schwermetallen, so gut sie eben möglich ist.

Bei den vorliegenden Untersuchungen steht die Zielvorstellung der Verwertung von Abfallstoffen zur Schonung natürlicher Ressourcen im Vordergrund:

Läßt sich aus kommunalem Klärschlamm, lackiertem Abfallholz und auch Linoleumabfall durch ein kombiniertes Verfahren aus Pyrolyse und Vergasung verwertbares Öl und verwertbares Gas gewinnen? Berechtigen die Ergebnisse der Versuche dazu, den Verwertungsgedanken bei der Behandlung der Abfälle in den Vordergrund zu stellen unter weitgehender Reduktion schädlicher Substanzgruppen? Sind die Behandlungsschritte im Ganzen weitgehend umweltneutral durchführbar?

### **1.1 Begründung für eine thermolytische Behandlung von Abfällen**

An der Universität Oldenburg – Arbeitsgruppe Ökochemie und Umweltanalytik - wird seit 1978 an der Entwicklung eines thermischen Verfahrens zur Behandlung von Klärschlämmen gearbeitet. Eine Reihe von Arbeiten im Labormaßstab sind hierzu durchgeführt worden [3,4,5,6,7,8,9].

Auf die verarbeiteten kommunalen Klärschlämme bezogen, hat sich als Resultat aus den Arbeiten folgende Abfolge von Prozeßschritten für die Verarbeitung eines Klärschlammes herauskristallisiert:

- Trocknung und Granulierung des Ausgangsschlammes
- Pyrolyse des getrockneten Materials bei 550-600°C
- Einführung einer katalytischen Stufe für die Pyrolysegase bei 450°C
- Fraktionierte Kondensation und Ausschleusung von Wertstofffraktionen
- Wasserdampfvergasung fester und flüssiger Rückstände bei 900°C

Als Reaktortechnik hat sich die Wirbelschicht als vorteilhaft erwiesen. Dies beruht auf den spezifischen Vorteilen wie geringes Reaktorvolumen auf Grund hoher Stoff- und Wärmeübergänge bei großer spezifischer Oberfläche des Materials. Nachteile sind jedoch relativ hohe Feststoffbeladungen der Gasströme und ein Verweilzeitspektrum des geförderten Materials.

Trennt man die beiden Hauptschritte Pyrolyse und Vergasung, so ermöglicht man prinzipiell die Gewinnung von Ölen und man erhält einen kokshaltigen Rückstand. Mittlerweile hat sich diese Trennung der Prozeßschritte sogar großtechnisch für Hausmüll etabliert, allerdings mit der Einschränkung, daß beide Fraktionen verbrannt werden, wie dies beim Schwelbrennverfahren zur Behandlung von Hausmüll der Fall ist [10].

Das Noell-Konversionsverfahren zur Behandlung von Hausmüll oder auch Restmüll macht ebenfalls diese Trennung, aber mit der Option, den kokshaltigen Rückstand einer Vergasungsreaktion zuzuführen. Die entstehenden Pyrolysegase werden verbrannt [11].

Für den Sektor hochwertigerer Abfälle gibt es speziell adaptierte Prozesse wie die Hydrierung von Kunststoffen [12]. Auf dem Sektor des rohstofflichen Kunststoffrecyclings werden neben der Hydrierung mittlerweile auch katalytische Aufarbeitungen von Pyrolysegasen erprobt, indem der zu verwertende Kunststoff parallel mit dem Katalysator im gemeinsamen Wirbelbett umgesetzt wird [13].

Rosemann setzte im kleinen Labormaßstab eine katalytische Nachbehandlung für die entstehenden Pyrolysegase aus Klärschlamm ein [7]. Meyer erprobte diese Lösung mit einem in der Dimension vergrößerten Festbett auf der Basis von Pellets [9]. Als Anströmboden für den verwendeten Katalysereaktor benutzte Meyer eine Sintermetallplatte zur gleichmäßigen Verteilung des Gasstroms.

Zur besseren Übersicht ist der pyrolytische Prozeß bzw. der Vergasungsprozeß als Flußschema abgebildet. Die resultierenden Produkte sind kursiv geschrieben.

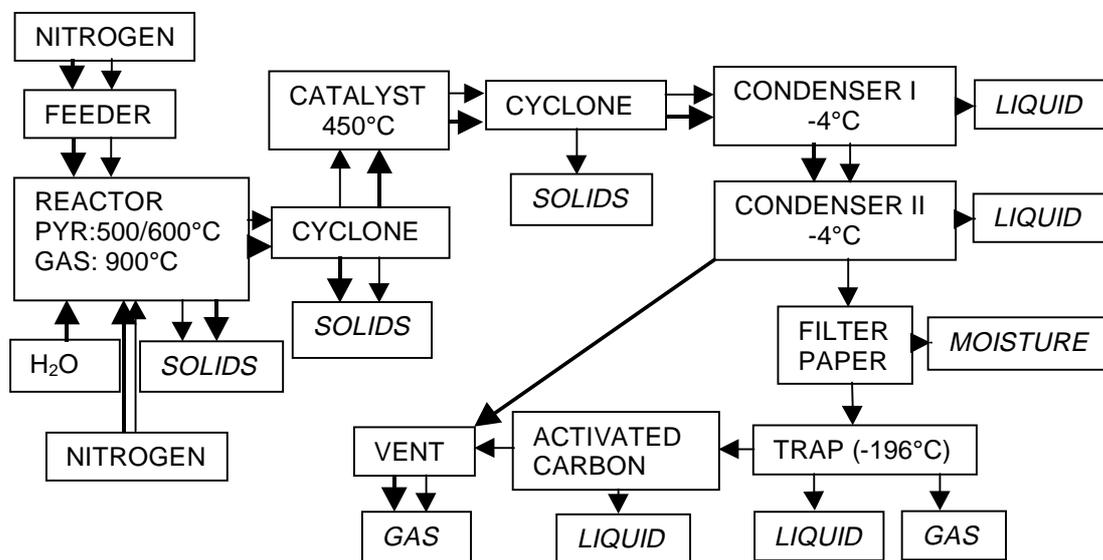


Abbildung 1 Flußschema des Pyrolyseprozesses (→) bzw. der Wasserdampfvergasung (→)

Nach dem Reaktor wird sowohl das entstehende Pyrolysegas als auch das während der Vergasung anfallende Vergasungsgas zykloniert. Anschließend muß der Gasstrom eine Sintermetallplatte passieren, die während der Pyrolyse den Gasstrom filtert und auch als Anströmboden für die Katalysatorwirbelschicht dient.

Im Fall der Vergasung bleibt der Katalysereaktor leer und dient nur zur Durchleitung der entstehenden Gase.

Das eingesetzte Sintermetall kann neben der Funktion als Anströmboden aber auch die Funktion erfüllen, partikuläres Material im Pyrolysegas weitgehend zurückzuhalten. Das Korngrößenspektrum des in dieser Arbeit verwendeten Katalysators zur Aufarbeitung der Pyrolysegase paßt in den verfahrenstechnischen Ablauf der Pyrolyse hinein. Somit resultieren folgende Variationen und Verbesserungen des Gesamtverfahrens:

- Über den Einbau eines angepaßten Sintermetallfilters läßt sich gleichzeitig das Pyrolysegas reinigen und ein Anströmboden für eine stationäre Wirbelschicht des Katalysators realisieren.
- Wenn die direkte katalytische Aufarbeitung des Pyrolysegases mit Hilfe einer stationären Wirbelschicht erfolgt, ist der Übergang in ein kontinuierliches Verfahren problemlos (unmittelbare Regeneration des Katalysators).
- Statt eines kleinporigen Zeolithen wie HZSM-5 wurde ein größerporiger Y-Zeolith für die katalytische Aufarbeitung der Pyrolysegase verwendet.
- Eine fraktionierte Kondensation bzw. Adsorption (Kondensatoren, Kühlfalle, Aktivkohle) erlaubt von analytischer Seite eine bessere Zuordnung von Ölen und damit ggf. auch technisch die Option auf ein optimiertes Gewinnungsverfahren.

Trotz der zuvor genannten Neuerungen und Verbesserungen ist aber erst über die längere Betriebsdauer einer solchen Kombination, sei es auch nur im Labormaßstab, die Anwendbarkeit gegeben.

In Kombination mit den weiteren analytischen Verfahren kann man mit einer solchen Laborapparatur nicht nur das Verfahren sondern ebenfalls die Übertragbarkeit auf weitere Stoffe für dieses Verarbeitungsregime überprüfen und spezifische Ergebnisse von Stoffen oder Mischungen und die Verfahrenstechnik aufeinander abstimmen. In der thermischen Behandlung von Abfällen setzen sich immer mehr eduktseitige Trennprozesse durch, aber auch gezielte thermische bzw. sogar thermochemische Behandlungen.

Grundsätzlich werden Pyrolyseprozesse auf Grund von zwei wesentlichen Parametern unterschieden nämlich dem Temperaturbereich und der Aufheizzeit. Folgende Temperaturniveaus werden schematisch unterschieden:

- Niedertemperaturpyrolyse: unterhalb 350°C
- Mitteltemperaturpyrolyse: zwischen 350°C und 850°C
- Hochtemperaturpyrolyse: oberhalb 850°C

Unter den Bedingungen der „fast pyrolysis“ bzw. „flash pyrolysis“ betragen die Aufheizzeiten auf die jeweilige Temperatur Sekunden, bzw. Bruchteile von Sekunden. Derart schnelle Aufheizzeiten lassen sich aus den o.g. Gründen nur in Wirbelschichtreaktoren verwirklichen.

Im mittleren Temperaturbereich von 350°C bis 850°C hat sich der Bereich um die 550°C bis 600°C als der für Klärschlämme optimale erwiesen [5]. Für lackierte Holzrückstände und Linoleum wurden 500°C gewählt in Anlehnung an Pyrolyseprozesse wie sie für Biomasse üblich sind [14].

Als Vergasungsbedingung wurde die allotherme Wasserdampfvergasung als günstigste Verfahrensvariante gefunden [6]. Einfache kinetische Versuche wurden für den verarbeiteten Klärschlamm bei 900°C und nahezu reiner Wasserdampfatmosphäre durchgeführt. Diese dienen zur Festlegung der nötigen Parameter für die Vergasung mit der Laborapparatur. Temperaturen von über 900°C sind aus kinetischen Überlegungen nicht nötig. Es muß auch die Sinterung der Asche im Wirbelbett des Reaktors vermieden werden, um die Funktionsfähigkeit der Vergasung im Reaktor nicht zu gefährden.

Brat hat eine Pyrolyse ohne Aufarbeitung der entstandenen Gase durchgeführt [8]. Die katalytische Aufarbeitung der in der Pyrolysestufe entstandenen Gase wurde von Meyer [9] mit Hilfe eines Festbettes aus Katalysatorpellets durchgeführt. In der vorliegenden Untersuchung wurde ein regenerierter FCC-Katalysator zur Aufarbeitung der entstandenen Pyrolysegase eingesetzt. In Fortführung der Arbeiten von Thies [6] und Brat [8] sollte der Verbleib von Schwermetallen und weiteren Elementen, die mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) detektierbar und quantifizierbar sind, untersucht werden. Die Untersuchung des Verbleibs von Schwermetallen, die bisher nur bei Klärschlamm durchgeführt worden war, wurde in der vorliegenden Arbeit auf lackiertes Abfallholz und Linoleumabfall ausgedehnt. Die RFA wurde sowohl auf alle drei festen Einsatzmaterialien als auch auf die entstehenden Kokse, Vergasungsrückstände und - speziell beim Klärschlamm - auf Rückstände aus der Gasreinigung der Pyrolysegase und der Vergasungsgase (Zyklonmaterial, Feinkoks und Feinaschen als Resultat der Feinreinigung mit Hilfe der Sintermetallplatte) angewendet.

Die Analyse der aus der Pyrolyse von Klärschlamm und lackiertem Holz bzw. Linoleum anfallenden Öle erfolgte elementaranalytisch und wurde für die beiden

erstgenannten Öltypen auch mit der RFA vorgenommen. Die verschiedenen Ölfractionen wurden auch mit Hilfe der Gaschromatographie/Massenspektrometrie untersucht.

Außerdem wurde der regenerierte Katalysator und jeweils der gebrauchte Katalysator aus den Pyrolyseversuchen von Klärschlamm, lackiertem Holz und Linoleum untersucht.

Mit den eingangs genannten verfahrenstechnischen Randbedingungen und den ausführlichen analytischen Untersuchungen lassen sich die möglichen Verfahrensvarianten und Bedingungen besser festlegen, da sie durch viele stoffliche Aspekte ergänzt werden. Mit solchen Daten werden z.B. auch Voraussetzungen für fundierte Ökobilanzen gelegt.

## **1.2 Kommunaler Klärschlamm**

Klärschlämme sind Nebenprodukte aus Reinigungsprozessen in Abwasserbehandlungsanlagen (kurz: Kläranlagen) der Kommunen oder der Industrie. Abwasserbehandlungsanlagen werden betrieben, weil das Umweltmedium Wasser, also Vorfluter, Bäche, Flüsse und Grundwasser, nur sehr begrenzt mit Schmutzfrachten belastet werden kann.

In Kläranlagen wird das anfallende Abwasser einer mechanischen, biologischen und chemischen Behandlung unterzogen. Die mechanische Behandlung (1.Stufe) entscheidet über den Anteil an schweren Mineralien, weil Sedimentationsprozesse in unterschiedlich konstruierten und dimensionierten Sandfängen und Absetzbecken ablaufen.

Die biologische Behandlung (2.Stufe) umfaßt aerobe und anaerobe mikrobiologische Abbauprozesse. Teilweise wird in Kläranlagen nur aerob behandelt oder aber eine Kombination aus aerober und anaerober Behandlung gefahren. Im Regierungsbezirk Weser-Ems des Bundeslandes Niedersachsen werden 25 von 41 Kläranlagen ab Ausbaustufen von 30000 Einwohnerwerten mit einer kombinierten aeroben/anaeroben Behandlung betrieben (Stand 1993). Diese Angaben wurden auf Basis der Veröffentlichung der Abwassertechnischen Vereinigung [15] zusammengestellt.

In den letzten Jahren ist die Fällung von Phosphorverbindungen (3. Stufe – Senkung eines wesentlichen Nährstoffparameters) hinzugetreten, die in Zukunft die Klärschlammengen auch noch steigen lassen wird.

Chemische Behandlungen umfassen neben der Fällung über organische Polymere die seit langem betriebene Fällung mittels Eisen-(II)-Sulfat oder anorganischen Aluminiumsalzen.

In der Bundesrepublik Deutschland werden die anfallenden Klärschlämngen und deren Verwertungs-/Beseitigungswege statistisch erfaßt. Die aus kommunalen Kläranlagen heraus anfallenden Mengen bewegen sich im Rahmen von rund drei Millionen Tonnen Trockensubstanz (TS). Darin enthalten sind die Flockungsmittel und die Kalkmengen, die zudosiert werden, um eine Hygienisierung des kommunalen Klärschlammes zu erreichen und Trockensubstanzgehalte (TS-Gehalt) auf vorgeschriebene Werte einzustellen (z.B. für die Deponie von 35% TS). Im Jahr 1991 fielen 2,956 Millionen Tonnen TS kommunalen Klärschlammes an [16]. Für das Jahr 2005 werden von Kaiser Gesamtmengen von 3,1 Millionen Tonnen Klärschlamm-trockensubstanz prognostiziert [17]. Statistisch erfaßte Klärschlämngen aus industriellen Kläranlagen beliefen sich für das Jahr 1991 auf 1,707 Millionen Tonnen TS [18].

In der kommunalen Abwasserreinigung werden ca. folgende Mengen an Behandlungsprodukten pro Jahr eingesetzt:

Tabelle 1: Jährliche Chemikalienmengen zur Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen in Tonnen

- Anorganische Produkte	
Metallsalze zur Phosphatelimination	495 000
Metallsalze zur Schlammbehandlung	66 000
Kalkprodukte in der Abwasserreinigung	125 000
Kalkprodukte zur Schlammbehandlung	90 000
- Organische Produkte	
Zur Fällung und Flockung	500
Schlammeindickung	1 300
Schlamm entwässerung	12 000

Die zuvor genannten Zahlen sind nach einer Veröffentlichung des Umweltbundesamtes zusammengestellt [19]. Da man davon ausgehen darf, daß diese anorganischen Chemikalien weit überwiegend mit dem Klärschlamm entsorgt werden müssen, ist der Schluß zulässig, daß allein mit 776 000 Tonnen anorganischer Chemikalien der anfallende Klärschlamm zu rund 25% aus diesen Substanzgruppen besteht.

Bei einem bundesweiten Waschmittelverbrauch von 650 000 Tonnen im Jahr [20], folgt allein daraus, daß die in den Waschmitteln enthaltenen Zeolithe, einen weiteren relevanten Anteil am Gesamtaufkommen vom Klärschlamm haben.

Für die Entsorgung (Verwertung/Beseitigung) der im Jahr 1991 in der Bundesrepublik angefallenen Klärschlämme gibt die ATV folgende prozentuale Anteile an [21]:

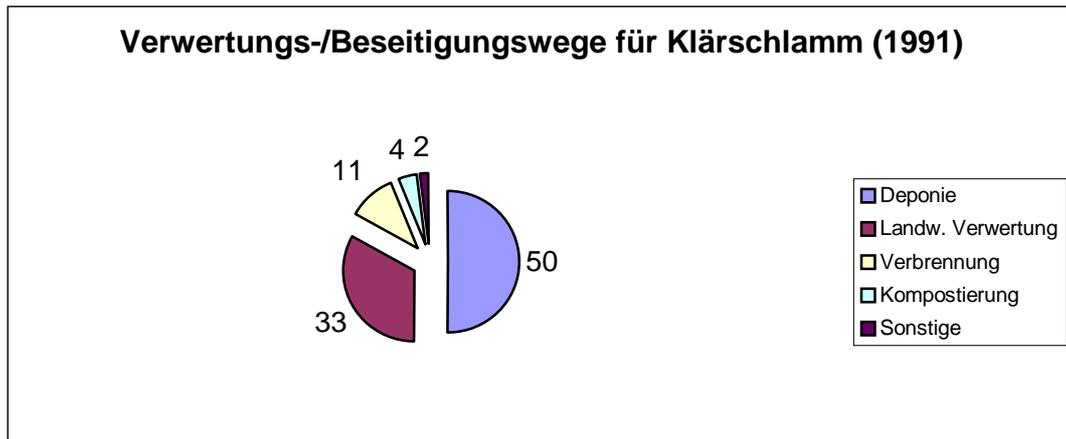


Abbildung 2 Verwertungs-/Beseitigungswege für komm. Klärschlamm (1991)

Schon in der Vergangenheit waren Klärschlämme wegen ihrer Schwermetallanreicherung ein ökologisches Problem [22]. Dies fand seinen Niederschlag in der gesetzlichen Regelung zur landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Die Klärschlammverordnung von 1986 bzw. die novellierte Verordnung von 1992 legen Maximalwerte für die Aufbringung von Klärschlamm selbst und damit von Schadstofffrachten fest. Einer Regelung unterworfen sind die Metalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Xenobiotika wie polychlorierte Dibenzodioxine, polychlorierte Dibenzofurane und polychlorierte Biphenyle sind reglementiert. Über den Summenparameter AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogenide) werden auch die nicht zuvor genannten chlororganischen Verbindungen erfaßt, wenn sie in der Summe gewisse Konzentrationen überschreiten [23]. Auf Grund der Nährstoffgehalte (im wesentlichen: Stickstoff, Phosphor, Kalium) sind ferner die Regelungen der Düngeverordnung zu beachten [24].

Bis heute sind und bleiben Klärschlämme problematisch und werden im Hinblick auf eine landwirtschaftliche Verwertung kontrovers diskutiert. Insbesondere gerät innerhalb der landwirtschaftlichen Verwertung die Naßschlammaufbringung kommunaler Klärschlämme in die Kritik, da sporenbildende humanpathogene Keime eine Gefahr für den Grundwasserschutz darstellen können [25]. Der Einfluß von

Schwermetallen auf den Boden bzw. der Übergang von Schwermetallen in Pflanzen ist nach wie vor Gegenstand von wissenschaftlichen Untersuchungen [26]. Über die in der Klärschlammverordnung genannten Stoffgruppen hinaus wird versucht, relevante Stoffgruppen zu identifizieren, die als Kontaminanten von Klärschlämmen in Frage kommen. In einer Publikation des Umweltbundesamtes sind relevante Vorkommen von Xenobiotika in Klärschlämmen aufgelistet. Dies sind Stoffe, die auch nach Ablauf typischer Verweilzeiten von Abwasser, bzw. dem darin enthaltenen Klärschlamm in der Kläranlage, immer noch in den Klärschlämmen zu finden sind (Tabelle 2) [27]. In diesem Kontext soll darauf hingewiesen werden, daß die Verklappung von Klärschlamm im Meer, wenn auch in einer irgendwie stabilisierten Form, durchaus Praxis gewesen ist [84] Für den Großraum London mußte erst mit Ablauf des Jahres 1998 die Verklappung auf See eingestellt werden [90].

Tabelle 2: Relevante organische Schadstoffe in kommunalen Klärschlämmen

- Phtalsäureester: DEHP, DINP, DIDP	- t-Butylphenole - Einwertige Phenole
- Zinnorganika: TBT, DBT	- Phosphorester - Kohlenwasserstoffe
- Tenside: Lineare Alkylsulphonate	- Naphtalin - PAK
- p-Chlor-m-kresol	- Chlorphenolderivate
- Bromierte Aromaten	- PCP

### 1.3 Lackiertes Holz

Da Klärschlamm zwar explizit nicht direkt in die Nahrungskette eingebracht werden darf (keine Grünlanddüngung) und auch keine Ausbringung in Wäldern erfolgt, er aber durch die Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen doch eine indirekte Einflußnahme auf die Nahrungskette nehmen kann, hat es bezüglich des Klärschlammes schon früh Regelungen seitens des Gesetzgebers gegeben. Für Holzabfälle jedoch gibt es keine eigene Gesetzgebung.

Holz bzw. Abfallholz wird in der Regel in privater und gewerblicher Nutzung zu energetischen Zwecken verwertet. Das Bundesimmissionsschutzgesetz und die ausführenden Verordnungen unterscheiden zwischen naturbelassenem einerseits und gestrichenem, lackiertem oder beschichtetem Holz andererseits. Naturbelassenes Holz darf im privaten Bereich zur energetischen Nutzung eingesetzt werden. Lackiertes und gestrichenes Holz darf, soweit keine

Holzschutzmittel und halogenorganische Verbindungen enthaltenden Beschichtungen verwendet wurden, in holz-ver-und-bearbeitenden Betrieben zur energetischen Nutzung eingesetzt werden [28]. Eine Differenzierung von Altholz nach holzschutzmittelhaltigen und einfach gestrichenen oder lackierten Hölzern ist per se problematisch.

Nach altem Abfallgesetz, §2Abs.2, mußten Holzabfälle mit schädlichen Verunreinigungen der Sonderabfallentsorgung zugeführt werden [29]. Im Jahre 1990 wurden bundesweit auf Grund dieser Gesetzeslage 119 403 Tonnen Holzsonderabfall der Sonderabfallbehandlung zugeführt (Untergruppennummer 172) [30]. Innerhalb dieser Kategorie fielen im Jahre 1993 im Regierungsbezirk Weser-Ems 63 Tonnen an (ebenfalls Untergruppennummer 172) [31].

In der Technischen Anleitung Abfall, Anhang C, wird keine Zuordnung auf Grund von spezifizierten Schadstoffgehalten gemacht, sondern nur sehr pauschal von schädlichen Verunreinigungen gesprochen, die vorwiegend organischer, bzw. anorganischer Natur sind. Die Entsorgung soll primär über die Sonderabfalldeponie, bzw. über die Sonderabfallverbrennung laufen. Die Entsorgung über die Hausmülldeponie, bzw. Hausmüllverbrennung sind jedoch ebenfalls möglich [32].

Sofern keine Holzschutzmittel organischer oder anorganischer Natur vor dem Anstrich aufgebracht worden sind, machen Farb- oder Lackanstriche Altholz aus Möbeln oder Türen/Rahmen nicht zum Sonderabfall. Pigmente in den aufgetragenen Farben oder Lacken enthalten jedoch auch Schwermetalle. Die DIN 55 943 definiert die Begriffe, die in der Farbmitteltechnik Anwendung finden [33]. Dort werden auch die gebräuchlichen Farbpigmente und ihre Hauptbestandteile genannt. Die oxidischen Verbindungen des Aluminiums, Siliciums, Calciums, Strontiums, Kaliums, des Titans und des Eisens und auch carbonatische Verbindungen dieser Elemente sind unter Gebrauchs- und Entsorgungsgesichtspunkten unproblematisch. Die sulfidischen, sulfatischen und oxidischen Verbindungen des Zinks, Bleis, Cadmiums, Bariums und Chroms können unter Entsorgungsgesichtspunkten problematisch sein. Mit Zink und Chrom ergeben sich Überschneidungen zu typischen Holzschutzmitteln. Die DIN 55 944 [34] nennt ausführlich die in der Beschichtungstechnik gebräuchlichen Farbmittel, darunter befinden sich einige weitere anorganische Pigmente, die über die zuvor genannten Elemente hinaus Nickel, Molybdän, Kupfer und Cobalt enthalten. In dieser Normenschrift werden weitere organische Pigmente und Farbstoffe genannt, die in der vorliegenden Arbeit nicht Thema sind, da sie in den Beschichtungen des verarbeiteten Altholzes nicht vorkommen.

Um eine Orientierung für das Gesamtaufkommen anorganischer Pigmente zu geben, seien die Produktionsdaten für die Bundesrepublik Deutschland für 1993 aufgeführt [35]. Aus diesen Daten lassen sich keine Rückschlüsse über die Verwendungsbereiche ziehen, da keine Zahlen darüber existieren, wieviel und welche Pigmente im Holzbereich bzw. in Holzlacken Verwendung finden.

Tabelle 3: Bundesweit produzierte Mengen anorganischer Pigmente in t (1993)

Zinkoxid (bleihaltig)	49 225
Titanoxide (Basis:TiO <sub>2</sub> )	300 074
Chromate des Pb, Sr, Ba, Zn	9 770
Chromatpigmente (verschnitten)	225
Mennige (Basis PbO)	25 682
Sonstige anorg. Pigmente und Zubereitungen	442 564

Gallenkemper hat im Auftrag des Landesumweltamtes des Landes Nord-Rhein-Westfalen umfangreiche Untersuchungen zur Klassifizierung von Gebrauchtholz und daraus resultierenden Schadstoffströmen für ausgewählte Abfallarten durchgeführt [36]. Die Konsequenz aus den Untersuchungen ist, daß die energetische Verwertung gesichert nur in Feuerungsanlagen nach der 4.BImSchV in Verbindung mit der 17.BImSchV erfolgen kann. Nur Sonderabfallverbrennungsanlagen und Hausmüllverbrennungsanlagen können auf Grund intensiver Abgasreinigungsanlagen diesen Anforderungen genügen. Innerhalb der Verbrennungsprozesse in den zuvor genannten Anlagen müssen große Rauchgasvolumina behandelt werden. Dem Verwertungsgedanken wird insoweit Rechnung getragen, als der energetische Inhalt des Holzes Prozeßdampf und damit auch Strom liefern kann.

Da in den verwendeten Lacken schwermetallhaltige Pigmente gebräuchlich sind, sollte in der vorliegenden Arbeit herausgefunden werden, inwieweit eine umweltverträgliche Verarbeitung über Pyrolyse, bzw. Vergasung möglich ist. Außerdem war es Ziel herauszufinden, in welchem Maße sich aus den Farbpigmenten stammende Schwermetalle in den festen Reaktionsprodukten anreichern. Zusätzlich sollten Menge und Qualität des aus der pyrolytischen Stufe gewonnenen Öls ermittelt werden.

#### **1.4 Linoleum**

Linoleum wird seit ca. 150 Jahren als Fußbodengrundmaterial hergestellt und in Kombination mit textilen Geweben als Fußboden verwendet. Die qualitative

Zusammensetzung von Linoleum umfaßt Leinöl und Naturharze als bindende Komponenten für Holz- und Korkmehl. Steinmehle und Pigmente sind weitere Bestandteile. Die industrielle Fertigung erfolgte zuerst in England, mit Beginn der 80'er Jahre des letzten Jahrhunderts wurde Linoleum auch im Deutschen Reich produziert. Auf der Basis des Leinölverbrauchs für die Linoleumproduktion läßt sich für das Jahr 1960 eine weltweite Herstellung von mehreren hunderttausend Tonnen errechnen. Für das Jahr 1995 ergibt sich auf gleicher Berechnungsbasis eine Menge von weltweit ca. 130 000t [37]. Auf Grund des relativ großen Verbrauchs im Privatbereich in der Vergangenheit und auf Grund des neuerdings wieder zunehmenden Verbrauchs im Objektbereich (öffentliche Gebäude wie z.B.: Krankenhäuser, Turnhallen, Verwaltungsgebäude) ist Linoleum eine potentiell interessante Abfallsorte. Gallenkemper führt Linoleum eigens auf in einer Zusammenstellung abtrennbarer Bestandteile von Gebrauchtholz [38], auf Grund des Juträgers sollte es auch in Zukunft problemlos von anderen Untergründen im Objektbereich rückgewinnbar sein.

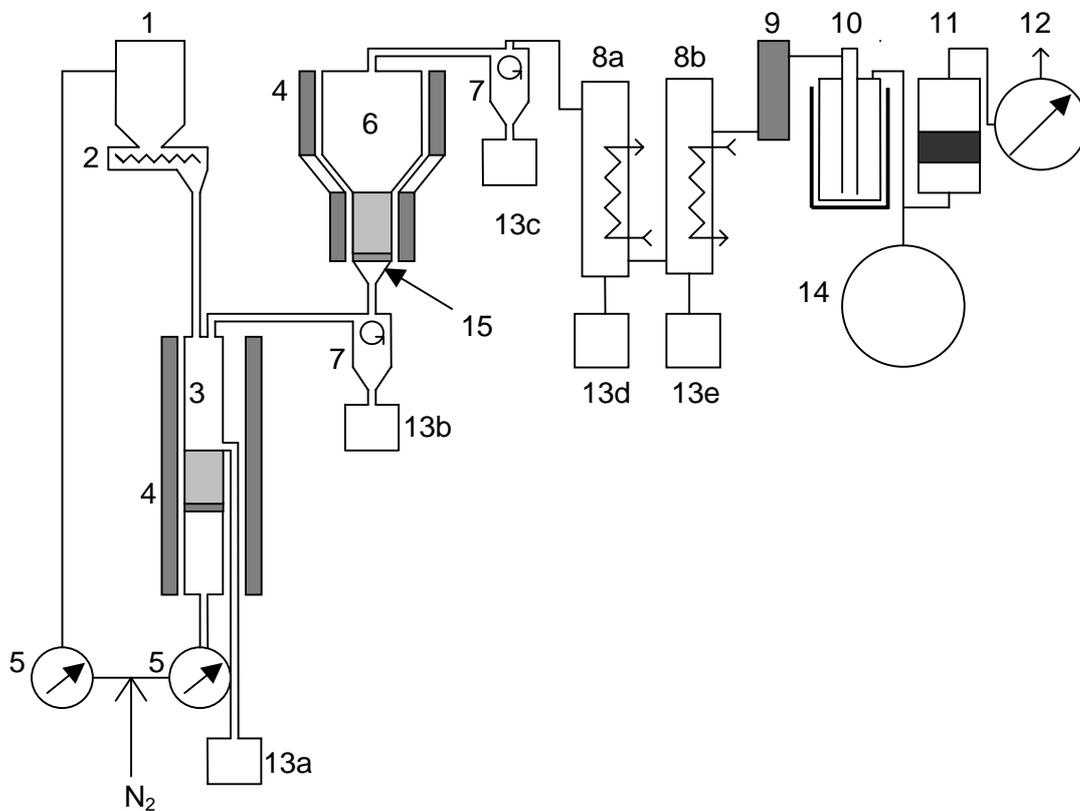
Potentiell unbelastetes Holz aus Deckenbalken und Holzfußböden wird im Verbund mit Linoleum zum Problemabfall, da Linoleum wegen seines Gehaltes an Farbpigmenten schwermetallhaltig und wegen seines Anteils an Trockenstoffen mit Blei belastet ist, aber auch hohe Bariumanteile enthalten kann. Die Höhe dieser Belastungen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit dargelegt.

Die für die Linoleumproduktion verwendeten Rohstoffe wie Leinöl, Holzmehl oder Kork machen dieses Material interessant für eine pyrolytische Verarbeitungsstufe. Auf Grund des relativ hohen Leinölgehaltes von ca. 30% könnte man unter Quantitätsgesichtspunkten einen größeren Anteil an Pyrolyseöl erwarten. Im Sinne nachhaltiger Entwicklung wäre ein auf diesen speziellen Abfallstoff ausgerichtetes thermolytisches Verwertungsverfahren eine sinnvolle Option.

Da Linoleum weit überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen besteht, sollte es gegenüber Fußbodenbelägen, die auf petrochemischer Basis beruhen und gegebenenfalls auch noch Chlor enthalten (Emissionsproblematik) als Baustoff einen sehr viel höheren Stellenwert haben. Aus den eben genannten Gründen ist Linoleum ein gutes Beispiel dafür, daß es trotz noch nicht vorhandener gesetzlicher Regelungen sinnvoll ist, sich über die Zusammensetzung von Abfallchargen Gewißheit zu verschaffen und in ihnen verborgene Probleme und mögliche Lösungswege anzudenken.

## 1.5 Thermolytischer Prozeß

Bei einer thermolytischen Verarbeitung stellt in dieser Arbeit die pyrolytische Behandlung bei Temperaturen von 600°C bzw. 500°C den ersten Teilschritt dar. Aufheizzeiten von Sekunden bzw. Bruchteilen von Sekunden sind charakteristisch für die Bedingungen der Flashpyrolyse. Unter diesen Bedingungen destillieren, bzw. reagieren alle flüchtigen Anteile ab. Der im folgenden beschriebene Prozeßablauf gilt für alle drei Materialien, die in der pyrolytischen Stufe verarbeitet werden. Für eine allothermische pyrolytische Verarbeitung ist Sauerstoffausschluß obligatorisch. Die Laborapparatur wurde mit technischem Stickstoff gespült. Zur Fluidisierung des in den Reaktor geförderten Materials und auch zur pneumatischen Förderung des Materials aus dem Feststoffdosierer heraus wurde Stickstoff verwendet.



- |  |  |
|--|--|
| 1 – Dosierbehälter                         | 10 – Kühlfalle   |
| 2 – Förderschnecke                         | 11 – Aktivkohlefilter                                      |
| 3 – Reaktor mit Wirbelschicht/Anströmboden | 12 – Gasuhr  |
| 4 – Heizung                                | 13a – Reaktorüberlauf                                      |
| 5 – Stickstoffdosierung                    | 13b – Zyklonkoks   |
| 6 – Katalysereaktor                        | 13c/d/e – Auffangbehälter                                  |
| 7 – Zyklone                                | 14 – Gasometer   |
| 8a/b – Kondensatoren                       | 15 – Sintermetallplatte mit konischer Vorkammer / Feinkoks |
| 9 – Filterelement                          |  |

Abbildung 3 Apparativer Aufbau der Laborpyrolyse

Zurück bleibt ein kohlenstoffhaltiges Material, welches im zweiten Schritt einer Wasserdampfvergasung zugeführt wird, die bei einer Temperatur von 900°C und einem Wasserdampfpartialdruck von annähernd 1 bar durchgeführt wird. Bei diesen Bedingungen reagiert der Kohlenstoff aus dem Rückstand der Pyrolyse vollständig ab. Zurück bleibt eine Vergasungsasche, die einer Verwertung oder auch der Deponie zugeführt werden kann. Nachfolgende Abbildung gibt den Aufbau der Laborapparatur zur Vergasung wieder. Einige Teile der Apparatur werden aus dem Aufbau, wie er für die Pyrolyse benutzt wird herausgenommen. Der Katalysereaktor dient nur der Weiterleitung. Der Reaktor wird so hoch beheizt, daß es während der Vergasung nicht zur Auskondensation von Überschußwasser kommt.

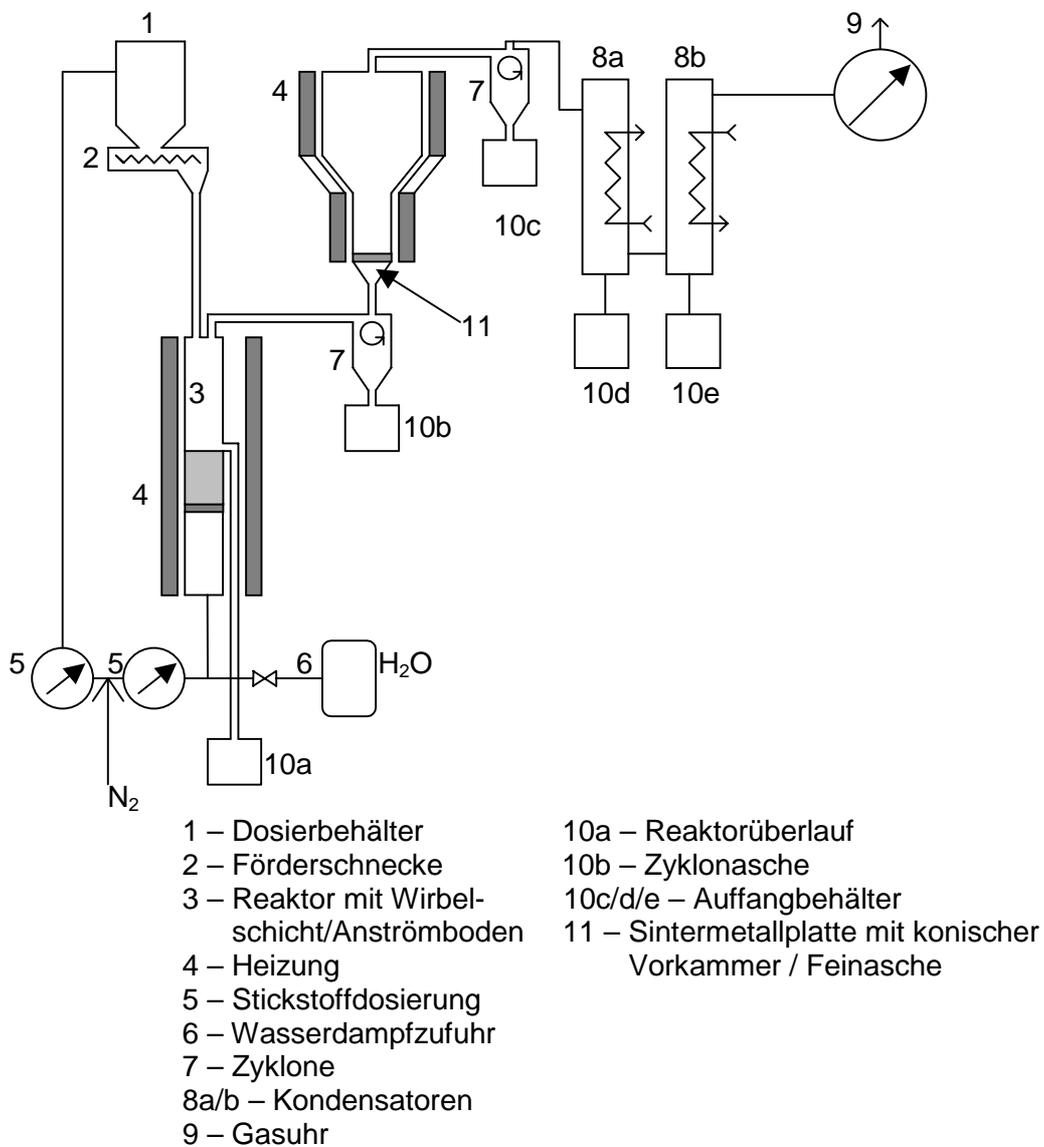


Abbildung 4 Apparativer Aufbau der Laborvergasung

## **Stickstoffversorgung**

Aus laborüblicher Druckgasflasche mit Druckminderer wurde der Stickstoff über Feinregulierventile der Firma Air Liquide ( BS 300/1, bzw. HBS 300/1) auf einen konstanten Vordruck von 0,5 bar eingestellt. Dem der Wirbelschicht vorgeschalteten Feinregulierventil folgte ein Flowmeter, diese Kombination ermöglichte die exakte Regulierung des zur Fluidisierung benötigten Stickstoffstromes. Für das Flowmeter R-2-15-B der Firma Brooks Instruments wurde eine Eichgerade mit Hilfe einer Gasuhr erstellt (Anhang 1). Die Regulierung des zur pneumatischen Förderung benötigten Stickstoffstromes erfolgte durch eine Kombination des gleichen Feinregulierventils mit dem Flowmeter R-2-15-A (Anhang 1).

## **Feststoffdosierung**

Für die Dosierung der Materialien wurde eine Glasapparatur der Firma Normag in modifizierter Form eingesetzt. Für die Stickstoffzufuhr wurde eine Olive mit Schottverschraubung seitlich angebracht. Für die Dosierung voluminöser Materialien (z.B. Holzspäne, Linoleumgranulat) wurde das Volumen der Glasapparatur von ca. 250ml auf ca. 1000ml erweitert. Aus den spezifischen Daten der Förderschnecke wie Außendurchmesser (20mm), Ganghöhe (8mm), Gangform (halbrund mit 3,5 mm Radius) und der jeweiligen Umdrehungsfrequenz (z.B. 24 U/min) lassen sich mit Hilfe des Füllgrades die Volumenströme errechnen. Voraussetzung ist allerdings, daß Gangform und Korngröße der eingesetzten Materialien in einem sinnvollen Verhältnis zueinander stehen. Das Schneckenmaterial ist PTFE (Teflon) und hat selbstschmierende Eigenschaften. Die Dichtigkeit der Apparatur wird erreicht, indem zwischen Kunststoffverschraubungen an den Enden der Schnecke als Übergang zum Glas und der Schnecke selbst Graphit eingebracht wird. Die Transparenz der Apparatur ermöglicht frühzeitiges Erkennen von Problemen, die bei der Dosierung womöglich auftreten.

## **Reaktor**

Feststoffdosierer und Reaktor sind über ein Kupplungsstück verbunden, in dem der Normschliff der Glasapparatur in einen Metallkonus mündet. Dieser Metallkonus ist über das Förderrohr mit dem Deckel des Reaktors fest verschweißt. Der Übergang von Glas auf Metall wird durch eine Teflontülle dicht gehalten. Der Deckel des Reaktors ist über einen Flansch mit dem Reaktorrohr verbunden. Das Förderrohr geht durch den Deckel durch und ragt in die Wirbelschicht hinein. In dem Deckel ist auch ein nach unten zur Wirbelschicht hin verkaptetes Rohr eingeschweißt zur

Aufnahme eines Thermoelementes. Des weiteren ist im Deckel ein Rohr eingeschweißt, welches den Übergang zu einem nachgeschalteten Zyklon bildet. Über den an definierter Stelle eingeschweißten Anströmboden (Lochplatte) und ein seitlich ableitendes Rohr, welches den Überlauf der Wirbelschicht aufnimmt, wird die Höhe der Wirbelschicht bestimmt. Nach unten wird das Reaktorrohr durch einen bündig abschließenden Boden begrenzt. In den Boden zentriert eingeschweißt ist das Zuführungsrohr für den Stickstoff, der die Wirbelschicht aufbaut. In der durch den Anströmboden und den Boden des Reaktors begrenzten Vorheizzone befinden sich Kieselsteine, die die effektive Fläche zur Aufheizung des einströmenden Stickstoffs hinreichend groß machen. Da das Material eine hohe thermische Belastung erfährt (insbesondere bei der Vergasung) ist für alle Teile ein hochwertiger Chrom/Nickelstahl verwendet worden (Werkstoffnr.: 1.4571). Die Reaktordimensionen in Millimetern sind:

Gesamtlänge	450
Höhe der Vorheizzone	148
Höhe der Reaktionszone	298
Höhe der Wirbelschicht	100
Reaktorinnendurchmesser	42.

Der Reaktor befindet sich über die gesamte Länge in einem Röhrenofen, der über einen steuerbaren Transformator mit Strom versorgt wird. Der Röhrenofen der Firma Heraeus ist aufklappbar, so daß der Ein- und Ausbaus von Teilen der Laborapparatur möglich ist. Die Beheizung des Ofens mit Hilfe des Transformators erfolgt primärseitig mit Wechselstrom von 230 Volt.

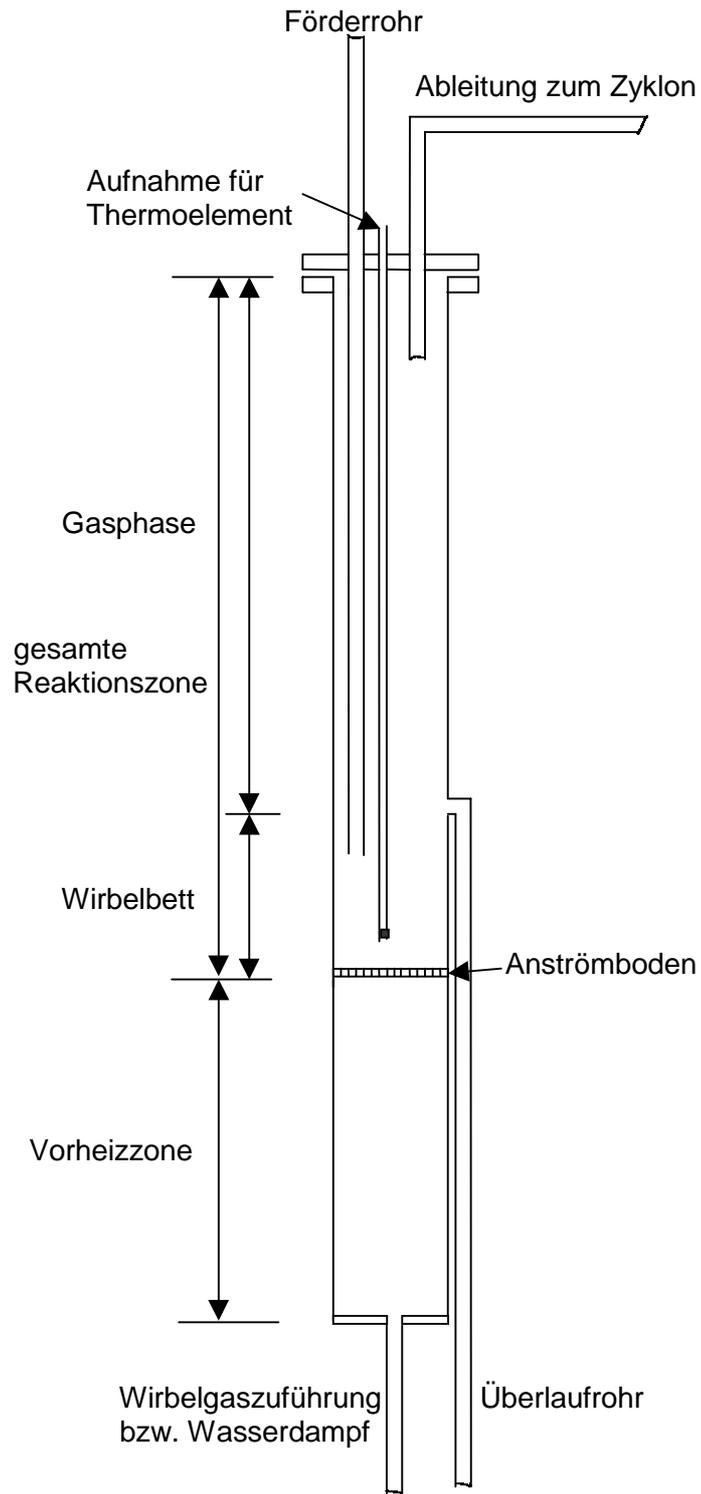


Abbildung 5 Zeichnerische Darstellung des Rohrreaktors für die Pyrolyse bzw. Vergasung

### Zyklon

Die Übergangsleitungen zum Zyklon werden beheizt (Heizschnüre bzw. Heizbänder angepaßter Heizleistung der Firma Horst), um die Kondensation hochsiedender

Verbindungen zu verhindern. Die durch den isolierten Heizleiter erzielte Temperatur liegt bei 300°C – 350°C. Auf Grund der eingespeisten Stickstoffmengen, der entstehenden Pyrolysegasmengen und der herrschenden Temperaturen erfolgt eine effektive Abscheidung partikulären Materials. Die Abscheidung von Partikeln größer 10µm ist damit sichergestellt, da das im Zyklon herrschende Zentrifugalfeld ausreicht. Partikel kleineren Durchmessers verlassen den Zyklon durch das Tauchrohr. Die groben Partikel werden in einem Gefäß unterhalb des Zyklons aufgefangen.

### **Katalysereaktor – Filtereinheit**

Die kombinierte Einheit aus Filter und mit FCC-Katalysator gefülltem Reaktor wird ebenfalls beheizt. Der Heizleiter wurde unter elektrischer Isolierung durch ein Keramikfaserpapier auf die Metallwand des Gefäßes aufgewickelt. Bei dem Heizleitermaterial handelt es sich um Aluchrom 0 mit einem spezifischen elektrischen Widerstand des Drahtes von 1,76 Ω/m bei einem Durchmesser von einem Millimeter. Dieses Material ist bis rund 1550°C aufheizbar, ohne daß es schmilzt. Die Wicklung ist so dimensioniert, daß im Reaktor die Wirbelschicht mit dem Katalysator ohne Probleme bei einer Temperatur von 450°C gehalten werden kann. Diese im Vergleich zur Zuführungsleitung höhere Temperatur ist ausreichend, um die Filtereinheit ebenfalls auf ausreichend hohem Temperaturniveau zu halten.

Das den Zyklon verlassende feinpartikuläre Material steigt vom Tauchrohr über die Zuführungsleitung in die Filtereinheit auf. Die Wirbelschicht mit dem FCC-Katalysator hat einen Anströmboden, der aus einer Sintermetallplatte besteht. Diese Sintermetallplatte dient gleichzeitig zur Abscheidung des feinpartikulären Materials. Dieses sammelt sich unterhalb der Sintermetallplatte in einer konischen Kammer. Dort kommt es zur Verlangsamung und Beruhigung des Gasstroms, ohne daß das Material während des Versuchs oder bei Versuchsende in das Zuführungsrohr zurückfällt. Das Volumen der konischen Kammer ist ausreichend, um einige Gramm des Materials aufzunehmen. Die Dimensionen des Katalysereaktors in Millimetern sind:

Gesamthöhe	362
Wirbelschichthöhe	145
Wirbelschichtdurchmesser	60
Konische Zone (Höhe)	50
Konische Zone (Durchmesser)	60 - 130
Beruhigungszone (Höhe)	114
Beruhigungszone (Durchmesser)	130.

Die Kenngrößen der Sintermetallplatte sind [39]:

Durchmesser [mm]	56
Dicke [mm]	5
Porosität [%]	46
Effektiver Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]	32
Werkstoffnummer	1.4404.

### Zyklon

Dem Katalysereaktor ist ein Zyklon nachgeschaltet, der aus dem Katalysereaktor austretendes partikuläres Material abscheiden soll. Er gleicht in der Dimensionierung dem Zyklon, der zwischen Reaktor und Filtereinheit eingebaut ist.

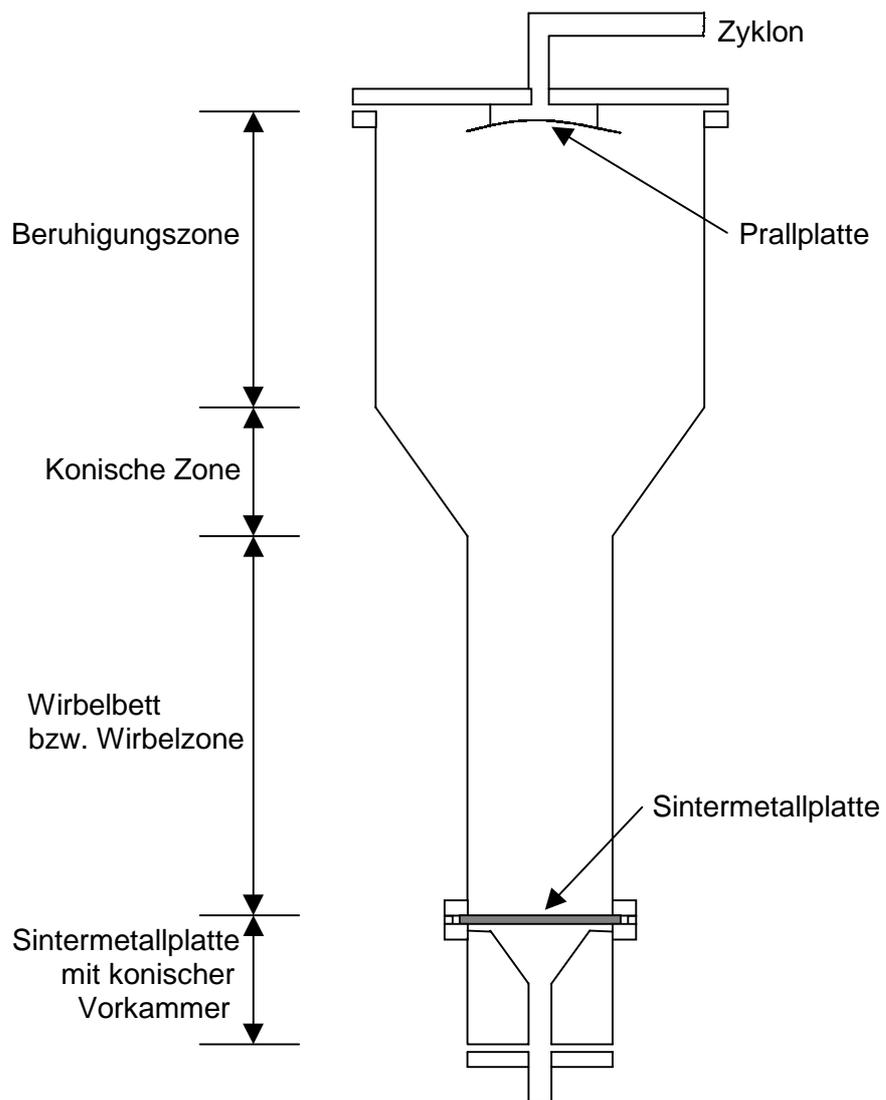


Abbildung 6 Zeichnerische Darstellung des Katalysereaktors

## **Kondensatoren**

Die den Zyklon verlassende Mischung aus Stickstoff und Pyrolysegas wird in zwei hintereinandergeschalteten Rohrbündelkondensatoren schockartig abgekühlt. In den Kondensatoren zirkuliert ein Kühlmittel mit einer Temperatur von  $-4^{\circ}\text{C}$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$ . Die Temperierung des Kühlmittels wird über zwei Tauchkühler der Firma Haake (EK 12) und durch kleinere Eintauchkühler des Typs D3 der Firma Haake erreicht. In den Kondensatoren eingebaut ist jeweils ein Rohrbündel mit einer inneren Tauscherfläche (Rohrrinnenfläche – Medium) von  $1230\text{cm}^2$ . Die unter diesen Umständen (Tauscherfläche, Temperatur des Kühlmediums, Volumenströme) nicht kondensierenden organischen Verbindungen verlassen die Kondensatoren durch ein geflanshtes Rohrstück. In diesem Flansch ist ein Papierfilter eingelegt, das organische Komponenten, in jedem Fall aber durchgehende Feuchtigkeit aufnimmt und somit eine Kontrolle ermöglicht. Die verbleibende Mischung aus Stickstoff, Permanentgasen und organischen Verbindungen wird über eine Schlauchverbindung in eine Kühlfalle geleitet. Diese wird mit flüssigem Stickstoff temperiert.

## **Kühlfalle**

Die Kühlfalle hat ein Volumen von ca. 1l bei einem Durchmesser von ca. 80mm. Das über einen Schliff eingesetzte Tauchrohr (16mm Innendurchmesser) mußte gekürzt werden, da Erfahrungen aus Versuchen gezeigt hatten, daß Verstopfungen durch ausgefrorenes Kohlendioxid an der Stelle geringsten Abstandes zwischen Tauchrohr und Mantelrohr auftraten.

## **Aktivkohlefilter**

Wie die Erfahrung gezeigt hat, ist mit weitgehender Auskondensation der nach den Kondensatoren verbliebenen Pyrolysegasen in der Kühlfalle zu rechnen. Die bei der Pyrolyse von Klärschlamm in den Versuchen auftretenden Gasvolumenströme waren wesentlich kleiner als die Volumenströme, die in der Pyrolyse von lackiertem Holz und Linoleum nötig waren. Dies lag an der erhöhten Zufuhr von Stickstoff sowohl über die pneumatische Förderung als auch über die Wirbelschicht. Die Aktivkohle hat in allen Versuchen die durchbrechenden höheren organischen Verbindungen adsorbiert. Nur Methan und im Verhältnis dazu geringe Mengen Ethan wurden nicht an der Aktivkohle adsorbiert. Bei der eingesetzten Aktivkohle D 43/4 handelt es sich um zylindrische Formlinge mit einem Korndurchmesser von ca. 4mm der CarboTech Aktivkohlen GmbH. Typische Anwendungsgebiete für die Aktivkohle sind die Lösemittelrückgewinnung und die Abluftreinigung.

Typische Eigenschaften der Aktivkohle sind [40]:

- BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] >1100
- Porenvolumen [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] 0,9.

### **Gasuhr**

Die die Anlage verlassenden Gasvolumenströme wurden mit einer Gasuhr gemessen. Die Gasuhr und die zuvor genannten Apparate (Aktivkohlefilter, Kühlfalle) waren in einem Laborabzug untergebracht. Die abgehenden Gase wurden direkt in den Abzugschacht geleitet. Hersteller der Gasuhr ist Elster Handel GmbH. Ursprünglich war das Gerät für die Messung von Erdgas im Haushaltsverbrauch verwendet worden, jedoch mit einer Gasuhr der Firma J.F.Lange, Gelsenkirchen, geeicht.

### **Apparatives**

Alle Schlauchverbindungen selbst und alle Übergänge von Schlauchmaterial auf Glas, bzw. Metall, wurden mit Schlauchschellen gesichert. Alle Rohrverbindungen aus Metall wurden mit Schneidringverschraubungen ausgeführt. Alle geflanschten Metallverbindungen wurden mit Graphitdichtungen der Firma SGL Carbon, Meitingen, abgedichtet. Bei diesem Dichtungsmaterial – die entsprechenden Dichtungen wurden ausgestanzt – handelt es sich um eine beidseitig mit Graphit beschichtete Metallfolie. Alle kalten Flanschstellen und auch alle heißen Flansche unter Pyrolysebedingungen konnten damit ausreichend gedichtet werden. Nur unter Vergasungsbedingungen ( $900^\circ\text{C}$ ) brannte die Graphitdichtung von außen am oberen Ende des Wirbelschichtreaktors schon deutlich sichtbar ab. Von innen waren aber keine Auflösungserscheinungen erkennbar.

Bei der Wasserdampfvergasung entstehen im wesentlichen gasförmige und feste Produkte. In den Kondensatoren wurde auch das Überschusswasser auskondensiert.

## **1.6 FCC-Katalysator**

Der Einsatz von Katalysatoren zum katalytischen Cracken ist in der Raffinerietechnik zur Aufarbeitung von Erdölen schon lange gebräuchlich. Im Englischen steht FCC für Fluid-Catalytic-Cracking. Sie wurden und werden dazu eingesetzt, die Ausbeute an Benzin und Mitteldestillaten aus dem Rohstoff Erdöl zu verbessern. Der Houdry Katalysator wurde schon Mitte der 30´er Jahre eingesetzt.

Eine rasante Fortentwicklung der Katalysatoren erfolgte in den Zwangssituationen des Zweiten Weltkrieges [41]. In den Vereinigten Staaten schlossen sich große Mineralölkonzerne zu Forschungsverbunden zusammen. Die in großer Zahl zur Verfügung stehenden Erdölquellen ermöglichten unter Anwendung neuer katalytischer Techniken die Produktion großer Mengen von Treibstoffen für militärische Zwecke. In Deutschland dagegen wurden zu der Zeit Verfahren weiterentwickelt und betrieben, die lediglich die Produktion von Kraftstoffen auf Basis des Bergius-Pier bzw. Fischer-Tropsch Verfahrens ermöglichten [91]. In der Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg wurden die katalytischen Crackprozesse zu kontinuierlichen Verfahren weiterentwickelt, die auch heute noch gebräuchlich sind. Die Tendenz geht dahin, die eingesetzten Katalysatoren und das Einsatzmaterial aufeinander abzustimmen, da die verschiedenen Provenienzen des Erdöls dieses nötig machen.

Das katalytische Cracken ist das zweitwichtigste, in deutschen Raffinerien angewandte Verfahren neben dem thermischen Cracken. An dritter Stelle steht das Cracken unter Wasserstoffzufuhr (Hydrocracking). Zum Einsatz kommen Bestandteile aus dem Rückstand der atmosphärischen Destillation, dies sind dann die Vakuumdestillate [42]. Über die Einsatzdauer des Katalysators im katalytischen Cracken entscheiden bestimmte Schwermetallanteile und der Abrieb vom Katalysator. Bei den Verfahren des kontinuierlichen Crackens (FCC-Verfahren) wird der Abrieb vom Katalysator im Regenerationsprozeß kontinuierlich abgeführt.

Wenn der Katalysator als Ganzes spezifische Nickelgehalte überschreitet, erfolgt ein Totalaustausch. Nickel ist neben Vanadium und Eisen ein Schwermetall, das sich in den Rückständen der atmosphärischen Destillation anreichert. Der Abrieb wird deponiert oder in Zementwerken als Rohstoff eingesetzt. Dies gilt auch für ausgetauschte Katalysatoren, deren Aktivität noch ausreicht, aber schon deutliche Produktverschiebungen innerhalb des Produktspektrums verursacht [43].

Der in dieser Arbeit eingesetzte regenerierte FCC-Katalysator war in einer katalytischen Crack-Anlage der deutschen Shell in Hamburg im Einsatz. Der Katalysator hat eine Y-Zeolithstruktur.

Zeolithe bilden definierte Hohlraumstrukturen, die man auch in vielen anderen Bereichen anwenden kann. Zu diesem Typ gehört auch der Zeolith A, der vorwiegend in Waschmitteln zur Absorption von härtebildenden Erdalkalimetallen eingesetzt wird. Entscheidend für die spezifischen Reaktionen eines Zeoliths sind die Porenöffnungen, die beim Zeolith A bei 4,1 Angström liegen. Im Gegensatz dazu hat der Y-Zeolith Porenöffnungen von 7,4 Angström. Der HZSM 5, der bei den Arbeiten von Meyer [9] eingesetzt wurde, hat nur Porenöffnungen im Bereich von

5,5 Angström. Der in den Versuchen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Katalysator ist jedoch von größerer Effizienz als der von Meyer nur pelletiert im Festbett eingesetzte ZSM-5, da allein schon die verfahrenstechnischen Parameter des Wirbelbettes hierfür sorgen.

Nach Angaben des Betriebsleiters der Crackanlage [43] handelt es sich bei dem FCC-Katalysator um einen Katalysator der Firma Grace Chemicals mit der Bezeichnung RESOC-G. Der Katalysator wird durch die seltenen Erdmetalle Cer, Praseodym und Neodym stabilisiert, so daß er in thermischen Regenerationsprozessen (Abbrennen von Verkokungen) die nötige Stabilität besitzt. Errechnet man aus dem Verhältnis von Silicium zu Aluminium das entsprechende Mol-Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so resultiert ein Wert von 1,85. Damit liegt dieses Molverhältnis unter dem typischen Molverhältnis ( $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) von 3 bis 6 für Zeolith Y. Bei Zeolith X liegt dieses bei 2 bis 3 [44]. Offenbar ist die verwendete Zeolithstruktur leicht an Silicium abgereichert im Vergleich zu Zeolith X. Daraus darf jedoch nicht gefolgert werden, daß es sich eher um Zeolith X als um Zeolith Y handelt. Über die in der Tabelle genannten Elemente hinaus wurden die Korngröße und auch die BET-Oberfläche bestimmt, die für den verwendeten FCC-Katalysator bei  $146 \pm 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt. Abbildung 7 gibt die Korngrößenverteilung in Massenprozenten wieder.

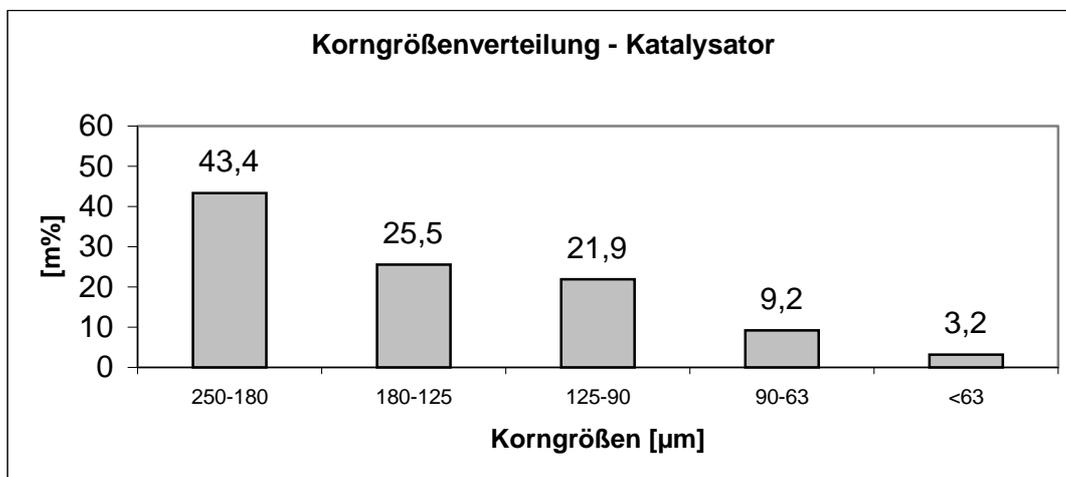


Abbildung 7 Korngrößenverteilung des FCC-Katalysators

Die BET-Oberfläche kann auf Blockierung der Poren hindeuten. Blockierte Poren reduzieren die Aktivität des Katalysators. In der Erdölindustrie werden gezielt Aktivitätstests durchgeführt, die als spezifische Kenngröße eines FCC-Katalysators dienen.

Die Pyrolyse der Einsatzmaterialien erfolgte kontinuierlich. Die entstehenden Gase, bzw. Öle, die über den Katalysator geleitet wurden, würden im industriellen Prozeß beständig mit regeneriertem Katalysator in Kontakt gebracht. Im Rahmen der

vorliegenden Versuche war jedoch nur ein Batchprozeß möglich. Bei kontinuierlichem Prozeß ist es sinnvoll, die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Standzeit zu überprüfen, was im vorliegenden Fall nicht möglich war. Von größerem Interesse ist zunächst die Frage, ob der Katalysator über die Filterung des heißen Gasstroms aus der Pyrolyse gar nicht oder kaum mit Schwermetallen oder gegebenenfalls mit Poren blockierenden Verbindungen belastet wird. Eine Belastung des Katalysators mit flüchtigen Schwermetallen würde im Regenerationsprozeß des Katalysators den Rauchgasstrom kontaminieren.

## **1.7 Wirbelschichttechnik**

Neben den eingangs erwähnten prinzipiellen Vorteilen der Wirbelschichttechnik sollen im folgenden noch einige wichtige theoretische Grundlagen und Kenngrößen beschrieben werden.

Die Wirbelschichttechnik reiht sich heute ein in die Reihe Festbett – Wirbelbett – und Flugstrom. Ausgegangen sind die Entwicklungen zum Einsatz innovativer Techniken zur Energieerzeugung oder Vergasung vom Bereich der Brennstofftechnik. Festbetten werden vielfach noch in der Vergasungstechnologie von Biomasse eingesetzt. Wirbelbett- und Flugstromverfahren werden neben dem Einsatz in der Brennstofftechnologie auch eingesetzt in der Abfallbehandlung.

Auch die katalytische Aufarbeitung von Erdölfraktionen führte über den Weg von Festbetten (Houdry-Katalysator) über konventionelle Wirbelbetten (katalytische Cracken) hin zu den Kombinationen aus Wirbelbetten und Flugstromverfahren (FCC-Verfahren).

Die Wirbelschichttechnologie hat auch breiten Einsatz in Granulierungsprozessen gefunden (z.B. Düngergranulate, Lebensmittelgranulate) oder dient schlicht zur Trocknung geeigneter Güter.

Wirbelschichtverbrennungsverfahren für Kohle sind auch auf die Verbrennung von Klärschlämmen übertragen worden. Üblicherweise wird mit runden Querschnitten und entsprechend konstruierten Böden bzw. Düsenböden gearbeitet.

All diesen Prozessen ist gemeinsam, daß ein zunächst als Haufwerk vorliegendes Material von einem Gasstrom durchströmt wird. Das Haufwerk sollte nach Möglichkeit ein relativ einheitliches Kornspektrum besitzen. Bei sich stetig vergrößerndem Gasstrom und auch im Verhältnis hierzu hinreichend kleinen Korngrößen tritt ab einem bestimmten Punkt eine Lockerung ein. Wird der Gasstrom

dann noch weiter verstärkt, nimmt die Zahl der Kontaktflächen der Körner untereinander ab. Das anfangs vorhandene Porenvolumen im Haufwerk nimmt bei gleichzeitiger Zunahme des Gesamtvolumens zu und schließlich wird ein Zustand erreicht, indem sich die ursprünglichen Körner in dem sie durchströmenden Fluid in der Schwebe befinden. Dabei handelt es sich nicht um einen einfachen statischen Schwebezustand, sondern es treten intensive Bewegungen der Körner bzw. Partikel auf, die sich in der Folge zu intensiven Konvektionen der Partikel entwickeln. Dieser Schwebezustand ist möglich, weil die Viskosität des Gases (Fluids) hierfür sorgt. Da im Schwerfeld der Erde gearbeitet wird, erhält man eine weitere wichtige Größe. Das Schwerfeld wiederum übt auf Körner unterschiedlicher Dichte verschieden starke Anziehungskräfte aus. Die zuvor genannte Korngröße stellt dann den letzten wichtigen Parameter dar, der in quantifizierenden Überlegungen Berücksichtigung findet.

Nach E. Graf [62] gibt die nachfolgende Formel (laminare Strömung vorausgesetzt) einen Zusammenhang der Geschwindigkeit des Fluids im leeren Rohr und den o.g. Parametern wieder.

$$v_w = k \frac{(d_m)^2 (\rho_T - \rho_D) g}{\eta}$$

$v_w$ : minimale Wirbelpunktgeschwindigkeit [m/s]

$d_m$ : Partikeldurchmesser [m]

$\rho_T$ : Partikeldichte [ $\text{kg/m}^3$ ]

$\rho_D$ : Fluiddichte [ $\text{kg/m}^3$ ]

$\eta$ : Dynamische Viskosität [Pa s]

$k$ : Faktor ( $5,6 \cdot 10^{-4}$ , dimensionslos)

Die weitere wichtige kennzeichnende Größe ist die Geschwindigkeit des Gasstroms, ab der Austragsprozesse stattfinden. Diese wird als  $v_{\max}$  bezeichnet und hat folgende Formulierung:

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{4 d_m \rho_T g}{3 \rho_D}}$$

In dieser Formel können die o.g. Größen Verwendung finden. Bei differenzierteren Formulierungen findet die Form von Partikeln durch einen Formfaktor noch Berücksichtigung, der in dieser Form ungefähr gleich 1 ist.

In den durchgeführten Versuchen müssen die beiden Reaktoren miteinander gekoppelt werden. Die Gasströme der Pyrolyse müssen auf die verfahrenstechnisch sinnvollen Gasmengen für den Katalysereaktor eingestellt werden. In weiteren Schritten (das würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen) müsste neben der reinen verfahrenstechnischen Anpassung auch die Pyrolysegasmenge auf die Crackleistung des Katalysators abgestimmt werden.

Für die Edukte der Pyrolyse sind Korngrößenverteilungen erstellt worden. Diese könnten zusammen mit den o.g. Größen exakte Daten im Sinne obiger Formeln liefern. Sie können Hinweise darüber liefern, ab welcher Korngröße Austräge erfolgen, bzw. welche Fraktionen in den Zyklonen zu finden sind bzw. sich auch als Feinanteile im weiteren Gasstrom befinden. Der unter den Kenndaten des jeweiligen Edukts genannte mittlere Korndurchmesser ( $\overline{d_m}$ ) wurde folgendermaßen ermittelt: Aus dem über die Siebgröße vorgegebenen Korngrößenintervall wurde das arithmetische Mittel ausgerechnet. Für jede Korngrößenfraktion wurde ein aus dem prozentualen Massenanteil ermittelter Gewichtungsfaktor (F) jeweils mit dem arithmetischen Mittel oberer und unterer Korngröße ( $d_{mo}$ ,  $d_{mu}$ ) multipliziert und über alle Fraktionen (i) aufsummiert. Die kleinste Korngrößenfraktion wurde der Einfachheit wegen mit dem Wert für  $63\mu\text{m}$  aufaddiert.

$$\sum_i \frac{F * (d_{mo} + d_{mu})_i}{2} + F * d_{m < 63\mu\text{m}} = \overline{d_m}$$

Exakte Voraussagen sind hierzu jedoch nicht möglich:

- Die spezifischen Dichten sind nicht exakt zu bestimmen, vielmehr können nur ungefähre Werte angesetzt werden.
- Die spezifische Dichte für jede einzelne Partikel ändert sich während der Reaktion (Abgabe der flüchtigen Anteile).
- Während der Reaktion kommt es zu Partikelbruch und Abrieb.
- Ferner liegen keine idealrunden Kornformen vor.

Insofern können obige Formeln nur einen groben Rahmen für die Abschätzung liefern.

Die Reaktionen (Pyrolysen) wurden so geführt, daß die Fluidisierung während der Pyrolyse gut über den Wirbelpunkten liegt und dennoch damit die Fluidisierung aller Katalysatorpartikel gewährleistet ist. In den Wirbelbetten kann es auch zu

Klassierungen kommen, so daß in den unteren Teilen ein Haufwerk vorliegt und damit das effektive Wirbelbettvolumen reduziert wird.

Insbesondere die Formel für  $v_{\max}$  gibt den Bereich für den Übergang vom Feststoffaustrag hin zum pneumatischen Transport an. Auch bei den Partikelströmen hinter dem Zyklon handelt es sich um feststoffbeladene Gasströme, also um einen pneumatischen Transport. Dies ist auch für die Verhältnisse unterhalb der Sintermetallplatte des Katalysereaktors eine wichtige Größe. Auch könnte sie für den Transport von Partikeln durch die Kanäle der Sinterplatte eine grobe Abschätzung liefern. Innerhalb der Platte spielen jedoch häufige Umlenkprozesse ebenfalls eine bedeutende Rolle.

## **1.8 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

Alle in dieser Arbeit eingesetzten Materialien enthalten bedeutende Ascheanteile, in denen neben ökologisch unproblematischen Elementen wie Aluminium, Silicium, Calcium oder Kalium auch Schwermetalle gebunden sind. Die herkömmliche elementaranalytische Bestimmung von Elementen gibt nur Aufschluß über Elemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff oder Schwefel. Sauerstoff kann nicht direkt gemessen werden, sondern nur über Differenzbildung ermittelt werden (unter Abzug des Ascheanteils auf die TS bezogen).

Bei der RFA werden mit Hilfe von Röntgenstrahlung die inneren Elektronen eines Atoms angeregt und das Atom ionisiert. Wenn die Elektronen die K-, L- oder M-Schale das Atom verlassen und eine Vakanz hinterlassen, fallen Elektronen aus höheren Schalen in die zuvor entstandene Vakanz zurück. Bei diesem Prozeß wird eine Fluoreszenzstrahlung emittiert, die für das jeweilige Element charakteristisch ist. Je Element gibt es verschiedene Möglichkeiten der Fluoreszenzstrahlung. Jeweils in Abhängigkeit davon, ob Elektronen in die L-, M- oder K-Schale zurückfallen. Innerhalb der Absorptionsprozesse, die das jeweilige Element erfährt, gibt es neben der Fluoreszenzstrahlung noch das Auftreten von Auger-Elektronen, bzw. Coster-Kronig-Elektronen. Der Anteil der Fluoreszenz innerhalb dieser genannten Absorptionsprozesse steigt mit zunehmender Ordnungszahl. Neben diesen Absorptionsprozessen gibt es Streuprozesse, die die Effektivität der eingestrahlten Röntgenenergie reduzieren. Die emittierte Fluoreszenzenergie wird über einen Detektor aufgenommen, die Signale werden ausgewertet und man erhält in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Metalls bzw. Elements in der

Probe eine Energiesumme für die jeweilige charakteristische Fluoreszenzstrahlung. Die so aus einer Probe erhaltenen Daten werden mit den bekannten Informationen aus Standards verglichen. Auf diese Weise können die Anteile des jeweiligen Metalls in der Probe auf Massenanteile zurückgerechnet werden.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird eine weitere große Zahl von Elementen der ‚elementaranalytischen‘ Bestimmung zugänglich gemacht. In einem Arbeitsgang ist die Analyse von rund 90 Elementen qualitativ und quantitativ parallel möglich. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Ergebnisse der Bestimmungen der Elementzusammensetzungen umfassen rund 50 Elemente. Die Bestimmung aller weiteren meßbaren Elemente ist möglich, jedoch werden diese nicht aufgeführt, da sie in aller Regel unterhalb der Nachweisgrenze der RFA liegen, und somit auch unter stofflichen Gesichtspunkten nicht relevant sind.

Eine Vielzahl der analysierten Elemente ist auf anderen Wegen zwar analysierbar, jedoch unter größerem analytischem Aufwand (naßchemischer Aufschluß; ggf. mehrere Eichgeraden, da mehrere Größenordnungen der Konzentration überbrückt werden müssen; verschiedene Analysensysteme).

Ein Beispiel dafür, daß aufwendige naßchemische Aufschlußverfahren entfallen können, ist die Glasindustrie, in der mit Hilfe der RFA Prozeßkontrolle betrieben werden kann [45]. Die chemische Analyse der Rohstoffseite, aber auch die Konstanz der verarbeiteten Mischungen kann überprüft werden.

Innerhalb des Recyclings von Kunststoffen zur thermischen Verwertung in der Stahlindustrie können im Hinblick auf Emissionen von Schwefel und Chlor rohstoffseitig die Gehalte der zuvor genannten Elemente sicherer bestimmt werden [46]. Insbesondere der Aufschluß von Kunststoffen stellt naßchemisch ein Problem dar. Verbrennungsmethoden mit anschließender argentometrischer Bestimmung des Chlors z.B. führen zu deutlichen Minderbefunden. An dieser Stelle sei angemerkt, daß die RFA nicht zwischen den Bindungsformen (organisch-anorganisch) differenzieren kann, wobei Verbrennungen (Chlorbestimmung nach Wickbold) diesbezüglich genauere Angaben zuläßt (in diesem Fall Müllproben) und dann eine Verhältnisbildung zwischen organisch-, anorganisch-gebundenem Schwefel erlauben [87].

Auch für die Analyse von Schmierölen ist die RFA eine wertvolle Methode, da die geringe Flüchtigkeit der Öle die meßtechnische Erfordernis eines Vakuums nicht behindert [47].

Schwächen hat die RFA bei relativ kleinen bis sehr niedrigen Konzentrationsbereichen von Elementen und dies insbesondere bei Elementen mit kleiner Ordnungszahl (z.B.: Na, Mg), da die Fluoreszenzausbeute mit fallender Ordnungszahl stark abnimmt. Einen festen Platz hat sich die RFA in vielen Routinebereichen erobert, wie z.B. der Metallanalytik und Düngemittelanalytik. Die Firma Quantech, Bremen, hat sich auf die Analyse von Böden, Sedimenten, mineralischen Baustoffen, Klärschlämmen und Komposten spezialisiert. Für die rasche und präzise Beurteilung der untersuchten Prozeßströme, die unbekannte Konzentrationsbereiche einschließen, bietet sich die RFA an.

Die RFA ist ein rein physikalisches Verfahren. Mit diesem Verfahren ist man nicht abhängig von vollständigen chemischen Umsetzungen. Die unvollständige chemische Umsetzung kann bei naßchemischen Aufschlüssen zum Problem werden, dasselbe gilt für Begleitstoffe, die in photometrischen Verfahren Störungen verursachen. Innerhalb der klassischen Bestimmungsmethoden für Schwermetalle wie der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder der Atomemissionsspektroskopie (AES) können sogenannte Matrixeffekte die Bestimmung des jeweiligen Metalls stark stören. Die ICP-MS ist ein weiteres Verfahren für die schnelle und viele Elemente umfassende Analytik. Sie eignet sich besonders für wäßrige Proben, bzw. nach entsprechendem Aufschluß für sehr niedrige Konzentration in festen oder pastösen oder nicht wäßrig flüssigen Proben.

Für die Analyse eines Materials mit Hilfe der RFA ist die Probenvorbereitung von entscheidender Bedeutung. Für diese Analysetechnik reichen auch so geringe Materialmengen aus, wie sie für die Bestimmung mit anderen Methoden nicht genügen würden. Mit Hilfe der RFA ist es also möglich, auch bei geringer Materialmenge eine viel größere Anzahl an Elementen zu bestimmen als mit anderen Methoden.

Die exakte Probenvorbereitung der Stoffe, die mit Hilfe der RFA analysiert werden, ist im Handbuch für Qualitätssicherung der Quantech GmbH festgehalten. Die Trockensubstanz ist in der Regel die Basis, auf die die Analysenergebnisse bezogen werden. Auch ist die Korngröße von großer Bedeutung. Körnige oder

pulverförmige Stoffe werden in der Regel auf eine Korngröße  $<60\mu\text{m}$  gemahlen. Drei Gramm Probensubstanz werden mit 0,7g Spezialwachs (Hoechst-Wachs C) bis zur Homogenität gemischt. Aus diesem Material wird mittels einer Hydraulikpresse bis hin zu einem stabilen Anpreßdruck von bis zu 15t in einem Preßgesenk ein Pellet gepreßt. Die später zu analysierende Oberfläche wird gegebenenfalls durch mechanische Bearbeitung geglättet. Das untergemischte Wachs fließt zusammen mit dem Probenmaterial unter Druck zu einem homogenen Preßling zusammen.

Die aus den Versuchen erhaltenen Probenmaterialien wurden direkt als Originalsubstanz verarbeitet. Hierfür waren zwei Gründe ausschlaggebend. Zum einen bewegten sich die Korngrößen in Bereichen, die schon eine Analyse zuließen, zum anderen sollten die verkokten Materialien, der FCC-Katalysator und z.B. auch die Vergasungsaschen, unmittelbar weiter verarbeitet werden, um Feuchtigkeitsaufnahme während der Probenvorbereitung weitgehend zu verhindern.

## 2 Pyrolyseversuche – Einführung

Im Katalysereaktor wurden je Versuch 200g Katalysator vorgelegt. Im Aktivkohlefilter am Ausgang der Apparatur im Laborabzug wurde eine Menge von 100g Aktivkohle in einem entsprechend zu öffnendem Glasgefäß vorgelegt. Der Querschnitt des Glasgefäßes (Durchmesser 80mm) und die eindosierte Menge wurden angelehnt an die im Firmen-Prospekt der Carbo-Tech vorgegebenen Verhältnisse zur Lösemitteladsorption. Das zu dosierende Material wurde im Glasdosierer vorgelegt. Während des Prozesses war somit kein Öffnen der Apparatur nötig.

Nach Öffnen einer Verschraubung wurde die Dosiereinheit zu Beginn der Aufheizzeit mit Stickstoff gespült. Die Gesamtapparatur wurde ebenfalls während des Aufheizvorgangs des Reaktors und des Katalysereaktors auf Betriebstemperaturen mit einem leichten Stickstoffstrom gespült (ca. 1 Liter je Minute). Dieser Gasstrom reichte aus, um den Katalysator soweit zu fluidisieren, daß ein Wärmestau an der Reaktorwandung und somit eine Überhitzung vermieden wurde und ein gleichmäßiges Aufheizen des Katalysators erfolgte.

Der Stickstoffstrom wurde darüberhinaus zur Überprüfung der Dichtigkeit der Laborapparatur herangezogen. Wiederfindungen der zu erwartenden Gasmenge (Istwert zu Sollwert mal 100) am Ausgang der Apparatur in den Abzug hinein bewegten sich im Bereich von rund 95% und mehr.

Die Beheizung des Reaktor erfolgte über einen per Hand gesteuerten Transformator. Die Regelung des Katalysereaktors erfolgte über einen Zweipunktregler der Firma Heraeus-Wittmann. Die Reaktorinnentemperatur, die Temperatur des Röhrenofens und die Temperatur des Wirbelbetts im Katalysereaktor wurden über NiCr/Ni-Thermoelemente erfaßt und per Hand aufgezeichnet. Temperaturschwankungen des Pyrolysereaktors bewegten sich in der Bandbreite von  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ , die des Katalysereaktors auf die jeweilige Mitteltemperatur bezogen von  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Der Stand der Gasuhr und die jeweilige Uhrzeit wurden ebenfalls erfaßt. Aus dem Temperaturverlauf der Teilapparate und der zusätzlich über den Pyrolyseprozeß entstehenden und gemessenen Gasmengen am Ausgang der Apparatur konnte die Gleichmäßigkeit der Förderung überprüft werden. Über die relativ großvolumigen Kondensatoren I/II ist ein Puffervolumen eingebaut, welches Schwankungen innerhalb der Gaszusammensetzung ausgleicht. Alle Materialien wurden nach den Erfordernissen des Prozesses aufbereitet. Es wurden wichtige Kenngrößen bestimmt, allgemeine Informationen zu den

Materialien ermittelt und die Elementarzusammensetzung (C,H,N,S) mit Hilfe des Elementaranalysators EA 1108 von Carlo Erba/Fisons Instruments ermittelt.

Alle wägbaren Teile der Laborapparatur wurden zur Ermittlung der Massen der Edukte, sowie der Produkte vor- und zurückgewogen oder aber die Produkte wurden zur gravimetrischen Bestimmung quantitativ in Wägebehältnisse überführt. Es wurde mit mindestens 0,1 Gramm Genauigkeit ausgewogen.

Als feste Reaktionsprodukte wurden folgende Fraktionen zusammengefaßt:

- Koksrückstand aus dem Reaktor, sowie dem Überlauf
- Koks im nachgeschalteten Zyklon, Reinigungsprodukte aus Übergangsstücken
- Unterhalb der Sinterplatte anfallendes feinputikuläres Material (Feinkoks).

Es hatte sich als sinnvoll erwiesen, dies o.g. feinputikuläre Material als eigenständige Fraktion zu behandeln. Bei diesem Material handelt es sich um Korngrößen, die weit unterhalb 63µm liegen (kleinste zur Verfügung stehende Siebgröße) und aus Erfahrungen heraus eher unter 10µm liegen. Das Material fällt an dieser Stelle an, da in dem Konus unterhalb der Sinterplatte eine Beruhigung des Gasstroms erfolgt und eine Sedimentation zur Anreicherung an dieser Stelle führt. Dieses dort anfallende feinkörnige Material hat keine Fließigenschaften, wie sie von Schüttgütern wie Handelsdünger oder Getreide bekannt sind, was die quantitative Gewinnung erschwert.

In den dem Katalysereaktor nachgeschalteten Übergängen und dem Zyklon kam es zur Auskondensation hochsiedender Verbindungen (keine Beheizung). Weitere Kondensation erfolgte in den Kondensatoren I und II. Das darin anfallende Öl wurde über mehrere Waschgänge mit Aceton (differenziert nach Kondensator I und II, Kondensator I: 4 Waschgänge, Kondensator II: 3 Waschgänge) ausgewaschen. Die Gesamtmenge an acetonischer Waschlösung lag zum Schluß bei rund 700ml Lösung. Als Öl bzw. Öl enthaltende Fraktionen fielen demnach an:

- Spüllösung des Übergangs: Zyklon/Katalysereaktor - Kondensatoren
- Waschlösung aus den Kondensatoren
- In der Kühlfalle auskondensiertes Öl
- Material auf der Aktivkohle.

Das Material auf der Aktivkohle, die der Kühlfalle nachgeschaltet war, hatte sich dort als Gewichtszunahme bemerkbar gemacht.

Das im Zyklon und im Übergang anfallende Material wurde vom Lösemittel befreit und gewichtsmäßig erfaßt jedoch nicht weiter untersucht. Die in den Kondensatoren

anfallende Lösung, das Öl aus der Kühlfalle nach Verdünnung und die mit CS<sub>2</sub> eluierten organischen Komponenten von der Aktivkohle wurden unmittelbar gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht.

Das Permanentgas hinter der Aktivkohle wurde mit Hilfe der Gasuhr volumenmäßig erfaßt. Aus diesem Strom wurden nach einer gewissen Anlaufzeit Proben mit Gasmäusen zur Gasanalyse gezogen. Hierbei handelt es sich um die erste Gruppe von Gasen.

Die zweite Gruppe der Permanentgase wurde erfaßt, indem das aus der Kühlfalle heraus auftauende Gas mit Hilfe eines Gasometers aus Glas und angesäuertem Wasser als Sperrflüssigkeit aufgefangen wurde. Das Gas wurde zwecks Durchmischung einige Male zwischen Kühlfalle und Gasometer hin- und hergependelt. Auch von dieser Mischung wurden mit Hilfe von Gasmäusen Proben gezogen, die gaschromatographisch untersucht wurden. Da für die Gasanalytik keine eigenen Kapazitäten zur Verfügung standen, wurde auf Bitte hin diese im Gaslabor der Raffinerie Wilhelmshaven untersucht. Nach Versuchsende wurden die Gasmäuse unmittelbar dorthin verbracht und analysiert. Insbesondere der Verlust des sehr leicht flüchtigen Wasserstoffs kann zu Fehlern in der Analyse führen.

Die Bestimmung von Wasser erfolgte über direkte Wägung, dort wo unmittelbar rein wässriges Kondensat anfiel und mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration (siehe Anhang 21), wo es im Gemisch mit Waschlösungen oder Ölen anfiel.

Das Wasser, das über die Edukte mit eingebracht wurde und als Reaktionsprodukt aus den Pyrolysen heraus entstand, fand sich als direktes Kondensat nur in den Versuchen wieder, in denen Klärschlamm pyrolysiert wurde. In diesen Versuchen wurden die Übergänge und der Zyklon zwischen Katalysereaktor und Kondensatoren nicht beheizt. Es fand sich als Wasser innerhalb eines angeflanschten Rohrstückes unterhalb des Zyklons wieder. Darüber hinaus kondensierte das Wasser mit den Produkten. Drei Fraktionen sind somit zu unterscheiden:

- Kondensat unmittelbar hinter dem Katalysereaktor (unterhalb Zyklon)
- Auskondensiertes und ausgespültes Wasser in den Waschlösungen
- Gewichtszunahme eines Papierfilters hinter den Kondensatoren

Nach Abtrennung des Acetons aus der Waschlösung wurde der Wasseranteil im Aceton bestimmt und separat davon der Wasseranteil des zurückgebliebenen Öls. Die Gewichtszunahme des o.g. Papierfilters wurde dem Wasseranteil zugeschlagen. Der Wasseranteil im Kondensat der Kühlfalle bewegte sich im Rahmen der Nachweisgrenze.

## 2.1 Pyrolyse – Klärschlamm

### 2.1.1 Aufbereitung – Kenndaten

Ausgangsmaterial für die durchgeführten Pyrolyseversuche war Oldenburger Klärschlamm. Bei diesem Material handelt es sich um einen anaerob stabilisierten Schlamm, der sich aus Rohschlamm und Überschussschlamm aus der Belebungsstufe der Anlage zusammensetzt. Dieser wird ca. 25 Tage ausgefault. Beim in der Kläranlage der Stadt Oldenburg üblichen weiteren Verfahren wird dieser ausgefaulte Schlamm durch eine Siebbandpresse von TS-Gehalten um 3% auf TS-Gehalte von ca. 20-22% gebracht. Diese TS-Gehalte reichen für die vom Klärwerk der Stadt Oldenburg praktizierte landwirtschaftliche Verwertung unter technischen und hygienischen Gesichtspunkten nicht aus. Durch Zugabe von Branntkalk mit Hilfe eines Schneckenmischers wird der TS-Gehalt auf ca. 30% gebracht. Teilweise werden diese Werte jedoch nicht erreicht, weil die Entwässerbarkeit des Schlammes nicht immer gleich gut ist. Mit der Branntkalkzugabe wird die Hygienisierung des Schlammes durch pH-Werterhöhung auf Werte über 12 erreicht. Der Kalkzusatz stellt prinzipiell für die landwirtschaftlich genutzten Böden eine wertvolle Kalkquelle dar [48,49].

Aus den Arbeiten von Rosemann ist bekannt, daß nicht mit Kalk konditionierter und pyrolysiertes Klärschlamm bei einer Restfeuchte von 10% Gewichtsanteile von 8-13% für saure organische Komponenten liefert und dies bei Temperaturen von 300°C respektive 600°C [7]. Ziel in der vorliegenden Arbeit war es, die Kalkzugabe soweit zu reduzieren, daß über den Kalk die Neutralisation der organischen Säuren und damit die Decarboxylierung weitgehend möglich ist, jedoch unnötige mineralische Anteile (Kalk) nicht durch den Prozeß geschleust werden müssen. Kohlendioxid wird leicht aus neutralisierten sauren funktionellen Gruppen organischer Komponenten abgespalten, da es im chemischen Sinn eine leichte Abgangsgruppe darstellt (Decarboxylierung). Durch die Reduktion der sauren Anteile in einem Pyrolyseöl werden auch stark reaktive Komponenten reduziert.

Bei der gezielten Kalkung des Klärschlammes des Klärwerks Oldenburg werden rund 9kg Branntkalk auf 30kg Klärschlamm-trockensubstanz zudosiert. Für den in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Klärschlamm wurde die Kalkung reduziert, d.h. 1kg Kalk wurde auf 6,7kg TS zudosiert. Für den aktiven CaO-Gehalt des Kalkes war ein Prozentsatz von 90 anzusetzen.

Ungekalkter Klärschlamm (vom Mai 1993) wurde auf einen Restwassergehalt von ca. 25% luftgetrocknet. Das anfallende Material war dann nach Kalkung im zuvor

genannten Verhältnis, in seiner vorliegenden Struktur noch nicht für die Laborversuche verwendbar.

In einer ersten Stufe wurden mit einer Schneidmühle (Retsch, Typ SM1) mit Hilfe feiner werdender Rasterungen der Trennsiebe kleinere Korngrößen hergestellt. Nicht zermahlbare Faserrückstände und Kunststoffpartikel wurden verworfen und stellten einen vernachlässigbaren (<1Promille) Anteil im Vergleich zur Gesamtmasse dar. In einem Trockenschrank wurde die Klärschlammmasse auf einen Restfeuchtegehalt von 8,5% gebracht.

In einer zweiten Stufe wurden mit Hilfe einer Ultrazentrifugalmühle (Retsch, Typ ZM1) zur Verarbeitung in der Laborapparatur geeignete Korngrößen erzeugt. Eine Siebanalyse des erhaltenen Materials führte zur nachfolgend dargestellten Gewichtsverteilung der Korngrößenfraktionen.

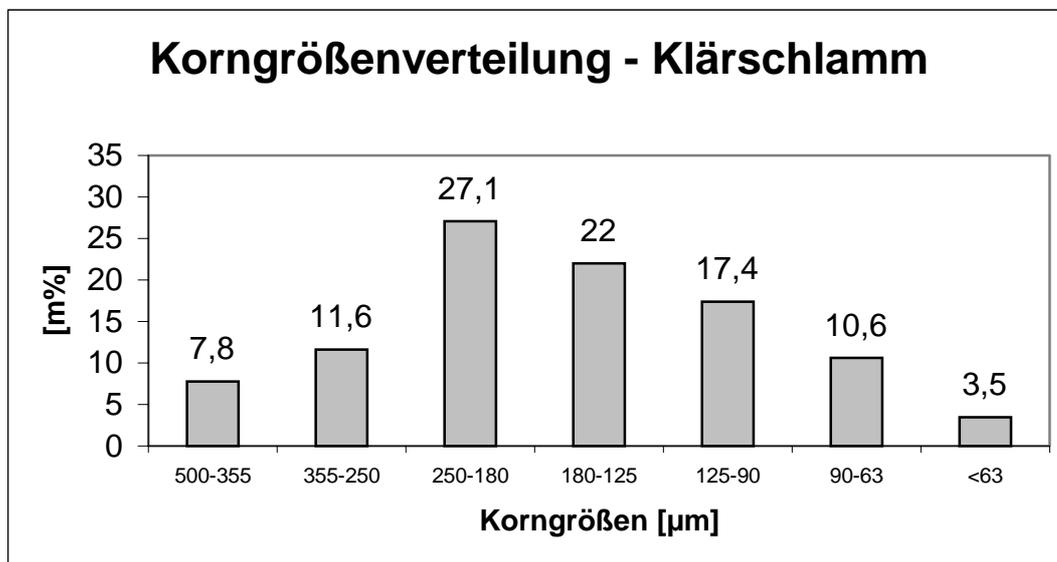


Abbildung 8 Korngrößenverteilung des eingesetzten Oldenburger Klärschlammes

Für die Beurteilung des Verhaltens in der pyrolytischen Verarbeitung sind zur groben Orientierung analytische Summenparameter interessant. Ein relativ hoher Ascheanteil von getrocknetem kommunalem Klärschlamm wirkt sich mindernd auf potentielle Ausbeuten aus.

Für Klärschlamm sind die schon bestimmten Parameter der Weender Futtermittelanalyse von Interesse. Nach Weghaus [50] sind für kommunale Klärschlämme folgende Hauptbestandteile (in Massen%) anzusetzen.

Tabelle 4 Chemische Rohzusammensetzung von kommunalem Klärschlamm

Rohprotein	25
Rohfett	20
Kohlenhydrate	15
Asche	40

Der für den verarbeiteten Oldenburger Klärschlamm erhaltene Stickstoffwert läßt auf einen Rohproteinanteil von 18% schließen (bei höherem Ascheanteil). Dieser ist in erster Linie auf die im Klärprozeß des Abwassers entstehende Biomasse zurückzuführen. Zur Ermittlung des Rohproteins wird die Stickstoffkonzentration aus der Kjeldahlmessung mit einem heuristisch ermitteltem Faktor von 6,25 multipliziert [51].

Unter den Rohfettanteil fallen auch die in der Tabelle 2 im Einführungskapitel für Klärschlamm genannten fettlöslichen Substanzen. Der Rohfettanteil des zuvor genannten Klärschlammes deckt sich mit Extraktmengen, die schon von Rosemann ermittelt worden waren und im Bereich von 15% lagen (ungekalkter Klärschlamm). Es lassen sich nur sehr grobe Korrelationen zwischen solchen Summenparametern und dem Anfall von Pyrolyseölen ableiten.

Die wichtigen Kenndaten des eingesetzten kommunalen Klärschlammes sind in nachfolgender Tabelle zusammengetragen. Der organische Schwefelanteil war niedriger als die Nachweisgrenze bei der Elementaranalyse.

Tabelle 5: Kenndaten des Oldenburger Klärschlammes

Restfeuchte - 105°C [m%]	8,5
TS [m%]	91,5
-----	
Org. TS - Glühverlust 550°C [m%]	51,5
Anorg. TS [m%]	48,5
C-Gehalt TS [m%]	23,3
H-Gehalt TS [m%]	3,8
N-Gehalt TS [m%]	2,9
O-Gehalt TS aus Differenz [m%]	21,5
Schüttdichte [g/l]	500
Mittlere Korngröße [µm]	190

### 2.1.2 Bilanzierung

Der durch die Anlage geleitete Stickstoff und der effektiv dosierte Klärschlamm wurden für drei Versuche bilanziert. Für einen Versuch wurde die gaschromatographische Auswertung der Permanentgase ebenfalls durchgeführt.

Folgende Besonderheiten der Klärschlampyrolyse sollen Erwähnung finden:

In einem unterhalb des Zyklons angeflanschten Behälter, der dem Katalysereaktor nachgeschaltet war, sammelte sich Wasser in erheblichen Mengen. Dies war auf die Nichtbeheizung des Übergangsstücks zurückzuführen. Das Wasser ist zum einen

mit in den Prozeß eingebrachte Feuchte und zum anderen Reaktionswasser. Hochsiedende Komponenten kondensierten ebenfalls im Zyklon aus.

In der Kühlfalle verblieb nach Abzug der Flüssigkeit ein salzartiger fester Rückstand. Ein Papierfilter hinter dem 2. Kondensator hatte bei allen Versuchen eine Gewichtszunahme, die dem Reaktionswasser zugeschlagen wurde.

Innerhalb der Bilanzierung war darauf zu achten, daß auf dem Katalysator abgeschiedener Koks mitberücksichtigt wurde. Die sorgfältige Überführung des Katalysators aus dem Reaktor nach Versuchsende war für die quantitative Bestimmung von großer Bedeutung. Hieraus lassen sich Katalysatorverluste über den Abrieb festhalten. Auch wurden nach dem Filtrieren der acetonischen Waschlösung aus den Kondensatoren geringe Staubanteile ermittelt. Augenscheinlich erinnerten diese an Katalysatorabrieb, wie er als Vergleichsmasse aus der Raffinerie vorlag.

Nachfolgende Tabelle gibt die Betriebsparameter und die Produktverteilungen der Versuche wieder.

Tabelle 6: Betriebsparameter und Produktspektrum der Klärschlamm- und Pyrolysen

Versuchsdatum (1997)	4. März	11. März	23. April
Temperatur [°C]	600	600	600
Klärschlamm [g]	139,4	218,2	193,9
Trockensubstanz [g]	127,6	199,7	177,5
Restfeuchte [g]	11,8	18,5	16,4
Versuchsdauer [min]	40	123	80
Stickstoffstrom [l/h]	90	90	90
Förderrate [g/h]	209,1	106,4	145,4
Produkte			
Koks [g]	73,0	114,5	101,5
Koks auf Katalysator [g]	1,2	1,4	3,1
Reaktionswasser [g]	16,4	18,5	20,2
Öl [g]	16,1	17,6	24,1
Gas [g]	15,8*	36,1*	21,9
Salz in der Kühlfalle [g]	0,7	1,5	0,6
Verlust [g]	---	---	6,1

- Die mit einem Stern: \* gekennzeichneten Mengen an Gasausbeute sind hochgerechnet mit Hilfe des Verlustes aus dem Versuch vom 23. April.

Die in der Tabelle aufgeführten Produktausbeuten beziehen sich auf die geförderte Trockensubstanz. Die Gase tragen erwartungsgemäß auf Grund von Leckagen am ehesten zum Verlust bei. Damit ist ein Trend erkennbar, inwieweit die je Zeiteinheit geförderte Klärschlammmenge Einfluß auf die Produktzusammensetzung nimmt.

Das aus dem Katalysator freigesetzte Wasser wurde von der Gesamtwassermenge abgezogen. Die aus der Elementaranalyse ermittelten organischen Spuren waren vernachlässigbar, da sie sich im Rahmen der Meßgenauigkeit der Gewichtsangaben bewegten.

Alle festen Fraktionen wurden mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht und deren Gehalt an C,H und N als organischer Anteil definiert. Wie auch in den anderen Klärschlammpyrolysen verbleibt nach Abzug des Öls ein fester kristalliner Rückstand in der Kühlfalle übrig, der gesondert mit in die Bilanz aufgenommen wurde. Für den Versuch vom 23. April wurde eine vollständige Gasanalyse durchgeführt, so daß für diesen Versuch eine Gesamtbilanz vorliegt und auf die organische Trockensubstanz bezogen, nachfolgende Ergebnisse liefert.

Die Angaben in runden Klammern geben die Vergleichswerte der Pyrolyse bei 615°C an, die Brat ebenfalls mit einem wesentlich stärker gekalkten Oldenburger Klärschlamm in gleicher Apparatur durchgeführt hat, bei einer Förderrate von 138 g/h [8]. Der mittlere Teilchendurchmesser lag im Bereich von 250-350µm.

Die Werte in geschweiften Klammern sind Resultate einer Pyrolyse bei 620°C eines ebenfalls biologisch stabilisierten Klärschlammes (anaerob behandelt), der jedoch ungekalkt und thermisch auf Restfeuchten von 6-8% getrocknet wurde. Kaminsky hat diesen Klärschlamm in seiner Hamburger Pyrolyseanlage mit Korngrößen von 0,5 bis 1,5 mm Durchmesser eingesetzt [52].

Tabelle 7: Bilanz der Klärschlammpyrolyse vom 23. April in % der org. TS

Koks	26,6	(29,8)	{21,6}
Koks/Katalysator	3,2	---	---
Wasser	21,4	(12,5)	{13,1}
Öl	25,6	(42,1)	{41,7}
Gas	23,2	(15,6)	{23,6}
Salz/Kühlfalle	0,6	---	---

Stammbach hat biologisch abgebauten getrockneten ungekalkten Klärschlamm pyrolysiert und die entstandenen Pyrolysegase an einem Zeolithkatalysator umgesetzt, der als Crack-Katalysator Verwendung findet. Bei den eingesetzten

Mengen an Katalysator fielen aber nur rund 6,2% der organischen Trockensubstanz als Öl an, wobei ‚oil‘ und ‚tar‘ hier zusammengezogen worden sind [53].

Für die weitere Aufgliederung der Bilanz nach einzelnen Ergebnissen sei im folgenden die Analyse der Gase gegeben. Die Tabelle 8 gibt die kumulierte Zusammensetzung der gesamten Gase in Massenprozent an (Anteil aus dem Strom, der über die Gasuhr gegangen ist; sowie der Anteil, der im Gasometer gesammelt wurde).

Tabelle 8: Zusammensetzung der Pyrolysegase vom 23. April (m%)

CO <sub>2</sub>	48,1	(53,5)	{31,5}
CO	26,1	(26,4)	{33,0}
H <sub>2</sub>	5,4	(2,6)	{2,4}
CH <sub>4</sub>	6,3	(6,1)	{15,3}
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,6	(1,1)	{4,9}
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,3	(4,2)	{2,9}
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,8	(0,2)	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4,0	(2,8)	{3,8}
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,0		
ΣButene	5,6		
höhere KW	0,7	---	Σandere Gase {6,2}

Die Werte in den runden Klammern geben die Ergebnisse von Brat [8] wieder und in den geschweiften Klammern die von Kaminsky [52]. Im Detail sei hier angemerkt, daß der Kohlendioxidgehalt ungekalkten Schlammes deutlich reduziert ist, im Vergleich zu den gekalkten Klärschlämmen. Auffällig ist der deutlich höhere Methangehalt des von Kaminsky verarbeiteten Schlammes.

Typisch für pyrolytische Prozesse ist der höhere Anteil innerhalb der jeweiligen Gasgruppe der ungesättigten Verbindungen (z.B. das Verhältnis von Propen zu Propan von 5 zu 1 bei den eigenen Ergebnissen). Die Ergebnisse von Kaminsky scheinen dem zu widersprechen, jedoch wird in gleicher Arbeit ebenfalls von deutlich überwiegender Ethen/Ethanverhältnissen bei höheren Pyrolysetemperaturen berichtet.

Da die anfallenden Gase ein relativ sauberer und leicht zu handhabender Energieträger sind, ist die Berechnung des Heizwertes von Interesse. Da die Nutzung auch der Kondensationswärme Stand der Technik ist (Brennwertkessel), sei hier sowohl der Heizwert als auch der Brennwert angegeben. Unter Zugrundelegung der relativen Masseanteile an der Gaszusammensetzung

resultieren für den Normkubikmeter Pyrolysegas im trockenen Zustand Energiewerte von:

- Brennwert 21540 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Heizwert 20180 kJ/Nm<sup>3</sup>

Ein vergleichbarer Wert von Brat für die Pyrolyse ohne katalytische Nachbehandlung der Pyrolysegase und bei gleicher Förderrate von Klärschlamm ergab einen Heizwert von 14500kJ/Nm<sup>3</sup>. Ein höherer Kalkanteil der Edukte hat jedoch wahrscheinlich über die vermehrte Bildung von CO<sub>2</sub>, jedoch bei diesen Versuchen den Heizwert deutlich reduziert.

Die Spurenanteile ebenfalls typischer Pyrolysegase, wie Schwefelwasserstoff oder Ammoniak konnten qualitativ mit Hilfe von Prüfröhrchen der Firma Dräger nachgewiesen werden. Sie konnten meßtechnisch jedoch nicht komplett erfaßt werden, so daß sie nicht in die Bilanzierung mit einbezogen werden konnten. Als organischer Bestandteil der Edukte finden sich Schwefel und Stickstoff in der Regel in der Gasphase wieder, weil sie während des Prozesses in flüchtige Verbindungen konvertiert werden [79, 80]. Im technischen Maßstab sind sie jedoch nicht vernachlässigbar und sind im Hinblick auf potentielle Nutzungen zu berücksichtigen (z.B. Verbrennung zur Energiegewinnung).

Prinzipiell störend bleibt der relativ hohe Anteil an Kohlendioxid im Pyrolysegas, der nur über technisch/chemische Verfahren reduzierbar ist. Da die Kalkung des Klärschlammes Teil des Gasamtverfahrens ist, bleibt er ohnehin bestehen. Abhilfe schafft hier eine alkalische Wäsche, die neben der Reduktion des Kohlendioxids auch den Schwefel- und Chlorgehalt reduzieren würde. Eine solche Vorbehandlung erleichtert die Nutzung des Gases als Energieträger.

Im folgenden wird die Zusammensetzung der Produktfraktionen, auf die eingesetzte Trockensubstanz bezogen, in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Wesentliches Ergebnis des nachfolgenden Diagramms ist, daß der Koksanteil unabhängig von der Förderrate ist. Wie schon Brat festgestellt hat, ist die Pyrolyse nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Erst bei wesentlich langsameren Aufheizzeiten würde der Koksanteil (inclusive Asche) sich ändern und wahrscheinlich erhöhen.

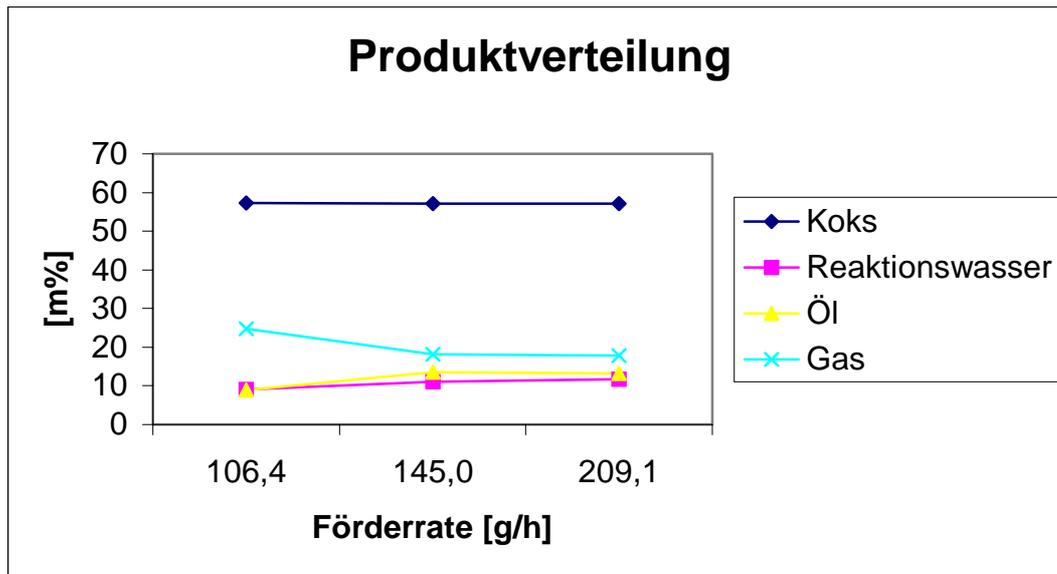


Abbildung 9 Produktverteilung der Pyrolyse von Oldenburger Klärschlamm

Der jeweilige relative Anteil an Gas, Öl und Wasser wird wesentlich durch das Katalysatorbett mitbestimmt. Wird weniger Pyrolysegas über den Katalysator geführt, wird das Pyrolysegas/Katalysatorverhältnis geringer und damit steigt die zur Verfügung stehende Reaktionszeit bzw. die angebotene Fläche vom Katalysatormaterial an. Bei geringerer Förderrate sinkt die mit dem Katalysator kontaktierende Menge an Pyrolysegas. Dies äußert sich in einem erhöhten Gasanteil und einem erniedrigten Ölanteil. Der relative Anteil an Reaktionswasser ist ebenfalls erniedrigt.

Der Versuch mit der geringsten Förderrate war gleichzeitig der Versuch mit der größten Menge geförderten Materials. Die Tatsache, daß für diesen Versuch immer noch eine deutliche Verschiebung innerhalb der relativen Anteile von Öl und Wasser hin zum Gas zu identifizieren ist, zeigt die noch vorhandene Reaktionsfähigkeit des Katalysators.

### 2.1.3 Fraktionierung der Öle aus der Klärschlammpyrolyse

Die aus der Klärschlammpyrolyse gewonnenen vier Fraktionen teilen sich auf in die im Kapitel 2: Pyrolyseversuche – Einführung, Seite 33, beschriebenen Fraktionen.

Die Gewichtszunahme Zyklon/Übergang zu den Kondensatoren wurde gravimetrisch erfaßt. Die Öle aus dem Zyklon/Übergang wurden mit Aceton ausgewaschen und das Aceton mit Hilfe des Rotationsverdampfers abgezogen, wobei der Kolben vor- und zurückgewogen wurde. Beide Gewichte stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Das Öl in der Kühlfalle hatte Wasseranteile im Rahmen der Meßgenauigkeit der Bestimmungsmethode nach Karl-Fischer, war also praktisch wasserfrei (<0,1%).

Den größten quantitativen Anteil lieferten die Kondensatoren. Die Waschlösung von rund 700ml wurde über ein Papierfilter der Firma Schleicher und Schüll von groben partikulären Verunreinigungen befreit (Faltenfilter des Typs 1574). Die acetonische Waschlösung wurde ebenfalls im Rotationsverdampfer vom Aceton befreit bis hin zu einem Endpunkt von 380mbar Druck im Rotationsverdampfer und einer Badtemperatur von 50-55°C, so daß kein Lösemittel mehr sichtbar kondensierte. Unter diesen Bedingungen besteht aber auch die Gefahr, daß Produkt abgezogen wird. Der größte Teil des enthaltenen Wassers wurde mit dem verdampften Aceton abgezogen. Der Wasseranteil im abgezogenen Aceton wurde ebenfalls meßtechnisch erfaßt. Trotzdem verblieben Reste an Wasser im zurückgebliebenen Öl. Die Wasseranteile darin bewegten sich im Rahmen von 8-15 Massenprozent. Tabelle 9 führt neben den prozentualen Anteilen auch die Förderrate an Klärschlamm für den jeweiligen Versuch auf (bei gleichen Stickstoffmengen).

Tabelle 9: Prozentualer Anteil der jeweiligen Ölfraktion am Gesamtaufkommen

Versuchsdatum	11. März	23. April	4. März
Förderrate (g/h)	106	145	209
Zyklon/Übergang	11,9	8,3	6,2
Kondensatoren	56,3	69,3	62,7
Kühlfalle	15,9	14,5	17,4
Aktivkohle	15,9	7,9	13,7

Einige Tendenzen sollen kurz erläutert werden. Der Anteil hochsiedender Komponenten (Zyklon/Übergang) ist direkt umgekehrt proportional mit der Förderrate korreliert. Das Auskondensieren hochsiedender Komponenten kann erschwert sein, weil ein höherer Produktgasstrom während des Versuchs hierfür in der Apparatur mit verantwortlich ist. Der Anteil hochsiedender Verbindungen liegt innerhalb der Ölfraktion bei rund 10% und niedriger, bei einer Gesamtausbeute an Ölen im Bereich von rund 25% auf die organische TS des Einsatzmaterials bezogen, so daß abgeschätzt ein Anteil von rund 2,5% hochsiedender Verbindungen auf die organische TS bezogen anfällt. In diesem Zusammenhang berichtet Kaminsky von 75% Teeren und Rückständen nach destillativer Entfernung der destillierbaren Bestandteile bei einem Gesamtanteil von 40% Ölen auf die org. Trockensubstanz bezogen [52]. Hieraus ist abzuleiten, daß effektiv Crackprozesse stattgefunden haben.

Der Anteil der Auskondensation in den Kondensatoren übersteigt deutlich 50% bis über zwei Drittel des Gesamtaufkommens. Weitere Tendenzen lassen sich aber zusammen mit der Förderrate aus den Ergebnissen nicht ableiten.

#### 2.1.4 Elementaranalytische Untersuchung der Öle und Ergebnisse der RFA

Die Öle aus der Kühlfalle und den Kondensatoren wurden elementaranalytisch untersucht. Dazu wurden geringe Mengen Trockenmittel (Natriumsulfat) in die Öle aus der Kühlfalle eingebracht und entsprechende Mengen in die Öle aus den Kondensatoren (entsprechend dem bekannten Wassergehalt). Sauerstoff wurde aus der Differenz bestimmt. Tabelle 10 listet die Ergebnisse der Untersuchungen für die Kondensatoren auf.

Tabelle 10: Massenanteil der Elemente C,H,N,O an den Ölen der Kondensatoren

Versuchsdatum	11. März	23. April	4. März
Dichte [g/ml]*	0,93	0,89	0,91
Kohlenstoff	57,3	65,7	55,5
Wasserstoff	10,0	10,0	8,8
Stickstoff	5,5	3,4	5,1
Sauerstoff	27,2	20,9	30,6

\* Die Dichte wurde inclusive Wasseranteil bestimmt, der sich im Rahmen von 8-15% bewegt

Für die Öle aus der Kühlfalle sieht die prozentuale Verteilung anders aus und ist im Detail in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet. Für eine sinnvolle Dichteermittlung reichten die zur Verfügung stehenden Mengen nicht aus.

Tabelle 11: Massenanteil der Elemente C,H,N,O an den Ölen der Kühlfalle

Versuchsdatum	11. März	23. April	4. März
Kohlenstoff	74,2	73,2	72,1
Wasserstoff	5,3	10,1	8,9
Stickstoff	5,9	11,6	10,0
Sauerstoff	14,6	5,1	9,0

Die Öle aus den Kondensatoren enthalten je nach Versuch 20-30% Sauerstoff, wobei der Versuch vom 23. April den niedrigsten Anteil hat. Alle Öle enthalten einen deutlichen Stickstoffanteil. Für die Öle aus der Kühlfalle geht der Kohlenstoffanteil an 75% heran, wobei der Sauerstoffanteil deutlich abnimmt, der Stickstoffanteil ebenfalls deutlich zunimmt.

Der Sauerstoffanteil der Öle für die Pyrolyse vom 23. April (Kondensatoren, Kühlfalle) fällt jeweils am geringsten aus, wobei dies mit der geringeren Dichte für die Öle aus den Kondensatoren korreliert. Unter dem Gesichtspunkt eines als erstrebenswert anzusehenden niedrigen Anteils an Heteroatomen, könnte unter diesen Reaktionsbedingungen ein Optimum vorliegen.

Für die weitere Verwendung eines Öls sind auch Spurenkonzentrationen anderer Elemente von Bedeutung. Insbesondere ist das Fehlen eines Halogenanteils eine wichtige Voraussetzung für die weitere Verarbeitung. Für die Untersuchung des Hauptanteils aus den Kondensatoren wurde die RFA als Analysemethode nochmals herangezogen. Das Öl der Kühlfalle ist zu flüchtig, um mit dieser Methode untersucht werden zu können. Das Originaluntersuchungsprotokoll befindet sich in Anhang 10 mit der Bezeichnung KS-KS-23. In nachfolgender Tabelle ist die komplette gemessene elementare Zusammensetzung aufgeführt, unter Einschluß der Ergebnisse der Elementaranalyse und der RFA und auch nicht nachgewiesener Elemente, deren Relevanz für den Prozeß aber gegeben ist.

Tabelle 12: Zusammensetzung des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm vom 23. April

C	65,7%	Zn	22,9mg/kg	K	<100mg/kg
H	9,8%	Cu	20,0mg/kg	Ca	<50mg/kg
N	3,4%	Ni	1,4mg/kg	As	<1,2mg/kg
S	0,1%	Br	0,8mg/kg	Cd	<0,3mg/kg
O	21,1%	Cl	<10mg/kg	Sb	<0,8mg/kg
				Hg	<1,0mg/kg

Wichtige Schlußfolgerungen aus diesen Daten sind unter den nachfolgenden Spiegelstrichen aufgeführt.

- Der Schwefelanteil von 0,1% aus der RFA konnte über die Elementaranalyse nicht verifiziert werden, da dieser offenbar unterhalb der Nachweisgrenze lag.
- Zink, Kupfer und Nickel sind meßbare Anteile im Öl, aber auf niedrigem Konzentrationsniveau.
- Die Halogenierung durch Brom ist ebenfalls sehr niedrig, bei prinzipiell ebenfalls niedriger Halogenierung durch Chlor, wobei die Nachweisgrenze der RFA bei 10ppm liegt.
- Die Elemente Kalium und Calcium sind ebenfalls nicht nachweisbar, sind aber prinzipiell von großem Interesse für potentielle Nutzungen, müssen jedoch mit einer anderen Analysemethode ggf. verifiziert und quantifiziert werden.
- Die grundsätzlich in thermischen Prozessen flüchtigsten metallischen Elemente Quecksilber, Antimon und Cadmium bzw. auch Arsen sind ebenfalls mit Hilfe der RFA nicht verifizierbar.

### **2.1.5 Gaschromatographische Untersuchung der Öle der Pyrolyse**

In diesem Teilkapitel wird der Anfallort der Öle, die Analyse und die Zusammensetzung aus den einzelnen Versuchen zusammengestellt. Es wurden

nicht alle erhaltenen Ölfractionen vereinigt und dann analysiert, sondern je nach Anfallort (z.B. Kondensatoren, Kühlfalle und Aktivkohle) untersucht. Dies geschah mit der Absicht, die Optionen einer gestuften Kondensation flüssiger Produkte als Ausgangsvoraussetzung zu definieren für eine differenzierte Gewinnung von Fraktionen. Dies führte insofern zum Erfolg, da allein über makroskopische Eigenschaften (Viskosität) Unterschiede zu identifizieren waren. Die Elementaranalyse lieferte Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung. Diese Unterschiede konnten auch über die gaschromatographische Trennung und massenspektrometrische Identifizierung bestätigt werden. Die zur Absorption der durch die Kühlfalle durchbrechenden organischen Komponenten eingesetzte Aktivkohle wurde mit CS<sub>2</sub> eluiert. Durch die Kühlfalle durchbrechende organische Komponenten sollten damit differenziert und identifiziert werden. In den Anhängen 2 bis 7 sind die erhaltenen Chromatogramme für alle untersuchten Pyrolyseöle zu finden.

Tabelle 13: Ziffernmäßige Zuordnung gaschromatographisch/massenspektrometrisch identifizierter organischer Komponenten

1	Benzol	6	3-fach methyliertes Benzol
2	Toluol	7	Naphtalin
3	Ethylbenzol	8	Phenanthren
4	p,m-Xylol	9	Pyren
5	o-Xylol		

Die mit den Zahlen indizierten Peaks in den Chromatogrammen sind definitiv (1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9) bzw. sehr wahrscheinlich (6) die jeweiligen Komponenten. Bisweilen ist die Auflösung der Peaks jedoch nicht so optimal, daß im analytisch einwandfreien Sinn die Zuordnung erfolgen kann.

Im Anhang 8 sind eingehend die analytischen Parameter der Untersuchung mit Hilfe der GC/MS aufgeführt. Sowohl ein BTEX-Standard als auch ein PAK-Standard waren über die verwendete gaschromatographische Säule aufgetrennt und über Massenspektrometrie identifiziert worden. Die oben aufgeführten Verbindungen sind beispielhaft herausgegriffen worden, weil diese auch typische Reaktionsprodukte der katalytischen Behandlung mit dem verwendeten Katalysator darstellen, mit Ausnahme von Phenanthren und Pyren [58].

Nach über eineinhalb Jahren sind alle gewonnenen Fraktionen bei Raumtemperatur und Lichteinfluß noch flüssig. Pyrolyseöle aus Holzbiomasse zum Beispiel werfen ohne weitere Behandlung Stabilitätsprobleme auf. Diese können sich in Ablagerungen, Viskositätssteigerung bzw. Phasentrennung äußern [88].

Eine weitergehende stoffliche Nutzung eines solchen Öl als Chemierohstoff hat sich dann an nutzbaren Inhaltsstoffen zu orientieren. Diese Untersuchung wurde ansatzweise durchgeführt, indem neben dem Öl aus den Kondensatoren auch die Öle aus der Kühlfalle und von der Aktivkohle gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht wurden. Diese erfolgte jedoch nur qualitativ, quantifizierende Aussagen können nur auf Grund relativer Intensitäten erfolgen.

In den Anhängen 3, 4 und 5 sind die Chromatogramme der Pyrolysen von Klärschlamm angehängt und dann jeweils aufgeschlüsselt nach Anfallort: Kondensatoren, Kühlfalle und für den Versuch vom 23. April auch für die Aktivkohle. Die Chromatogramme untereinander sind von den Intensitäten her nicht vergleichbar. Zur besseren Übersicht werden nicht die Retentionszeiten zum Vergleich herangezogen, sondern die SCAN-Nummern.

Die substituierten Benzole sind in den Ölen aus den Kondensatoren in relativ geringen Anteilen enthalten, mit Ausnahme wahrscheinlich von o-Xylol. Einige sehr prominente Verbindungen, die im Öl der Kondensatoren vertreten sind, verschwinden total oder weitgehend im Öl der Kühlfalle (siehe SCAN-Nummern: 235, 355, 515 – eine Zuordnung auf Grund der Spektrenbibliothek ist allenfalls vage möglich). Die substituierten Benzole sind stark in den Ölen der Kühlfalle vertreten und extrem im Eluat der Aktivkohle.

Phenanthren als dreikerniger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff ist nur in Spuren in den Kondensatoren vertreten. Pyren als vierkernige Komponente ist allenfalls sehr vage in den Ölen der Kondensatoren zu identifizieren.

### **2.1.6 Untersuchungen zur Anreicherung und Flüchtigkeit der Elemente**

#### **Einführung**

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz wurden die Edukte der Pyrolysen von Linoleum, lackiertem Holz und Klärschlamm (23. April) untersucht. Eine wichtige Voraussetzung für diese Analysemethode ist die Homogenität der Proben, d.h. die Gleichverteilung der Elemente innerhalb des Materials und damit des Probenkörpers, der untersucht wird. Darüber hinaus ist die Korngröße ein weiterer wichtiger Parameter. Der mittlere Korndurchmesser nimmt von Linoleum über das lackierte Holz bis hin zum Klärschlamm von 300µm über 255µm auf 190µm ab. Eingesetzt wurde die getrocknete Originalsubstanz (bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz).

Die Koksfraktionen und die bei der Klärschlammpyrolyse untersuchten Fraktionen aus der Gasreinigung, d.h. aus dem dem Reaktor nachgeschalteten Zyklon und dem Material unterhalb der Sinterplatte des Katalysereaktors wurden ebenfalls als Originalsubstanz untersucht.

Die Zunahme der Konzentration eines einzelnen Elementes im Vergleich vom Edukt zum entstehenden Koks aus der pyrolytischen Stufe wird als Anreicherung gesehen und interpretiert. Für diese Anreicherung wird der nachfolgende Faktor definiert:

$$C_{\text{Koks}} / C_{\text{Edukt}} = F_{\text{Anreicherung}}$$

Dieser dimensionslose Faktor wird für alle meßbaren Elemente über deren Konzentration bestimmt. Die Anreicherungsfaktoren erlauben einen Überblick darüber, inwieweit Elemente flüchtig sind oder aber im Rückstand, d.h. dem Koks verbleiben. Ein Faktor nahe null bedeutet deshalb totale Flüchtigkeit bzw. das Verlassen des Elements aus dem Rückstand in die Gasphase oder in das abgehende Material. Es handelt sich dabei um die komplette Abreicherung.

Deutlich höhere oder niedrige Faktoren können mit spezifischen Eigenschaften der Elemente oder ggf. Bindungsformen der Elemente erklärt werden.

Aber auch spezifische Eigenschaften der Analysetechnik können das Ergebnis beeinflussen, da insbesondere die Probenvorbereitung (Mahlen – Korngrößen, Pressen – Volumenrelation) zu anderen Ergebnissen führen kann.

## **Ergebnisse**

Für die ausführliche Untersuchung des Verbleibs der mit der RFA meßbaren Elemente im Klärschlamm, dem Koks und den festen Rückständen aus der Gasreinigung, wurde der Versuch vom 23. April herangezogen. Im Anhang 14-1 und 14-2 sind unter folgenden Kürzeln die jeweiligen Originalmeßprotokolle zu finden und damit die jeweiligen Konzentrationen in den Fraktionen:

- KS-GK - gekalkter Klärschlamm als Edukt, 14-1
- KS-K – Klärschlammkoks, 14-1
- KS-ZK-23 – Zyklonrückstand/Reinigungsprodukte aus den Übergängen, 14-2
- KS-FK-23 - Feinanteile unterhalb der Sinterplatte des Katalysereaktors, 14-2.

Mengenmäßig verhalten sich die Fraktionen so, daß sich von 101,5g Koks 77% im Reaktor bzw. dem Überlauf des Reaktors befinden, 19% wurden im nachfolgenden Zyklon bzw. den Übergangsleitungen gefunden und 4% unter der Sinterplatte des Katalysereaktors. In der Tabelle 14 sind alle gemessenen Elemente aufgeführt, für die eine Anreicherung hin zum Koks berechnet wurde.

Tabelle 14: Anreicherungsfaktoren der Elemente für Klärschlamm im Reaktorkoks vom 23. April

Cd	0,83	Rb	1,73
I	1,30	Pb	1,73
S	1,31	Ti	1,75
Sb	1,31	Zn	1,77
Mn	1,44	Zr	1,78
P	1,58	Cu	1,80
Al	1,59	Si	1,81
Br	1,60	Cr	1,89
Ca	1,61	Ni	1,92
Cl	1,63	Ag	2,07
Y	1,63	Sn	2,07
Sr	1,66	Se	2,29
K	1,67	Ba	2,34
Fe	1,68	Mg	3,07

Die Tatsache, daß so viele Elemente in einem Material nachweisbar sind, hängt zum einen von der Analysetechnik ab. Viele weitere Elemente wären auch bei geringerer Nachweisgrenze mit anderen Verfahren oder durch weitere analytische Verfahren noch zu qualifizieren bzw. zu quantifizieren. Zum anderen ist Klärschlamm als Produkt der Abwasserreinigung jedoch gezielt der Stoffstrom, der alle Schadstoffe aufnehmen soll, damit das Hauptprodukt, nämlich der gereinigte Abwasserstrom, aus der Kläranlage geringer oder geringst belastet ist.

Insofern ist der Klärschlamm, da der Zulauf der Kläranlage aus vielen diffusen Quellen gespeist wird, eine Senke für Metalle. Auf Grund diffuser Quellen sind so viele Elemente parallel nachweisbar.

Bei den Verarbeitungstemperaturen von 600°C des getrockneten und gekalkten Klärschlammes ist die Flüchtigkeit bestimmter Elemente zu erwarten. Innerhalb der gesamten Zahlenreihe steigt der Anreicherungsfaktors deutlich zwischen Mangan und Phosphor und zwischen Silizium und Chrom. Legt man die Faktoren zwischen Phosphor und Silizium für die Berechnung eines mittleren Faktors für die Anreicherung zugrunde, resultiert ein Wert von  $1,69 \pm 0,08$ , was einer Streuung von 4,7% des Faktors nach oben und unten entspräche, aus der man keine Anreicherung oder Abreicherung für die jeweiligen Elemente folgern könnte.

Die Elemente Cadmium, Iod, Schwefel, Antimon und Mangan sind flüchtige Bestandteile des Edukts. Chrom, Nickel, Silber, Zinn, Selen, Barium und Magnesium sind demnach angereichert.

Um die Wirksamkeit der mechanischen Gasreinigung der Pyrolysegase zu beurteilen und damit einhergehend die Rückhaltung bzw. Flüchtigkeit von Elementen zu beurteilen, sind für die festen Rückstände aus der Gasreinigung ebenfalls die RFA-Analysen durchgeführt worden. Die Absolutmenge des jeweiligen Elements aus den Koksen ist in Relation zum Edukt, d.h. der Absolutmenge aus dem eingesetzten Klärschlamm, gesetzt worden.

$$[m_{i(\text{Klärschlammkoks})} + m_{i(\text{Zyklonrückstand})} + m_{i(\text{Feinanteile})}] / m_{i(\text{Klärschlamm})} * 100 = \text{Wiederfindung}$$

Tabelle 15 enthält für diese Operation alle resultierenden Werte aller gemessenen Elemente, die in allen Fraktionen nachweisbar sind.

Tabelle 15: Wiederfindung der Elemente über alle Koksfraktionen

<u>in Relation zum gekalkten Klärschlamm als Edukt</u>					
Cd	71,13	Zr	95,91	Sr	100,18
Sb	71,46	Fe	96,19	Y	101,86
S	83,19	Pb	97,13	Cr	105,58
P	84,60	Rb	97,66	Si	109,04
I	89,22	Al	98,11	Ni	111,59
Mn	92,31	Ti	99,18	Ag	112,20
Cl	93,12	Zn	99,72*	Sn	121,30
Br	93,35	Cu	99,74*	Ba	127,60
K	95,11			Se	131,43
Ca	95,60			Mg	156,05

\* Addiert man die Absolutmengen von Kupfer und Zink aus dem Öl der Kondensatoren zu den Zahlen auf, resultieren: 100,0% bzw. 100,5%.

Die wichtigsten Folgerungen aus beiden Tabellen sind unter den folgenden Spiegelstrichen für die Elemente aufgeführt, die unterhalb des mittleren Faktors liegen:

- Auf Grund des Anreicherungs-faktors Klärschlamm/Koks und der Aufsummation sind Cadmium und Antimon eindeutig flüchtige Elemente schon unter Verarbeitungstemperaturen von 600°C und reduzierenden Bedingungen.

- Schwefel gehört ebenfalls zu den flüchtigen Elementen. Die Flüchtigkeit kann aber nicht allein dem organischen Schwefelanteil zugeschrieben werden, da über die Sulfate aus den Fällungsmitteln der weit überwiegende Anteil anorganisch gebunden ist.
- Die Halogene Chlor, Brom und Iod gehören zu den flüchtigen Komponenten, wobei Chlor und Brom bei den Anreicherungs-faktoren Klärschlamm/Koks innerhalb der Streuung des Faktors liegen.
- Mangan und Phosphor wären demnach ebenso flüchtige Komponenten in der Gesamtbetrachtung.

Für die Elemente, die nach den Faktoren und den Summen angereichert werden, sind folgende Aussagen ableitbar:

- Chrom und Nickel sind voraussichtlich angereichert, da offenbar wieder Verzunderungsprodukte des Reaktormaterials die Bilanz beeinflussen.
- Silber, Zinn und Barium sind hinsichtlich ihrer Anreicherung nicht erklärbar (Anreicherung und Aufsummation), nur insofern, da die Anreicherung Klärschlamm/Koks schon sehr erhöht war.
- Für Selen gilt das zuvor gesagte und hinzu kommt die sehr niedrige Konzentration in Edukten und den Produkten (Meßungenauigkeit).
- Silizium erfüllt ebenfalls nicht die Erwartung und es gehört zu den relativ leichten Elementen.
- Für Magnesium gilt, daß es ein sehr leichtes Element ist, aber in relativ hoher Konzentration vorliegt (unterer Prozentbereich). Nach den bisherigen experimentellen Erfahrungen dieser Arbeit ist Magnesium ein Element, für das offenbar über die RFA im Hinblick auf Abreicherung oder Anreicherung nur Tendenzen gelten können.

An dieser Stelle sei angemerkt, daß Rachwalsky [64] die Verflüchtigung von Schwermetallen aus einem kommunalen Klärschlamm unter Verbrennungsbedingungen in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen von 1250°C in einer Laborapparatur untersucht hat. Ziel war, die Verteilung in den Anlagenteilen (incl. Waschflüssigkeiten) zu identifizieren und die Wiederfindung über die gesamte Laborapparatur zu ermitteln. Die Konzentration der untersuchten Schwermetalle lag in gleicher Größenordnung wie die Schwermetalle in der vorliegenden Arbeit.

Die zu untersuchenden Medien wurden mittels eines Druckaufschlusses mit Flußsäure und Salpetersäure aufgeschlossen und mit Hilfe der ICP-AES

vermessen. Ein Filterstaub (ebenfalls Untersuchungsgegenstand) aus der Abfallverbrennung ließ sich nicht mit Hilfe dieses Druckaufschlusses aufschließen.

Entscheidend sind jedoch die Wiederfindungen der Metalle über die gesamte (!) Apparatur inclusive der Adsorptionsflüssigkeiten, d.h. inclusive der flüchtigen Anteile. Für die folgenden Schwermetalle lagen nach o.g. Aufschluß und Vermessung die Wiederfindungen (%) aus drei Versuchen - aus jeweils vier Fraktionen - bei nachfolgend genannten Prozentzahlen:

Tabelle 16: Wiederfindung von Metallen in %

Metall	Wiederfindungen je Versuch		
Kupfer	98,8	94,0	92
Blei	86,2	71	68
Zink	90.0	36	40

Der Vergleich dieser Daten mit denen der Tabelle 15 zeigt, daß die Untersuchung mit Hilfe der RFA so zuverlässig ist, daß aus Tabelle 15 die Flüchtigkeit von Cadmium unter den Verarbeitungsbedingungen ersichtlich ist. Darüber hinaus kann gefolgert werden, daß die Form der Heißgasfiltration über die Sintermetallplatte effektiv ist, da für viele Elemente innerhalb der Pyrolysestufe eine Rückhaltung von nahezu 100% möglich ist.

## **2.2 Pyrolyse – Lackiertes Holz**

### **2.2.1 Aufbereitung/Kennndaten**

Um die Verarbeitbarkeit und die pyrolytische Behandlung von behandeltem Holz in der Laborapparatur zu testen, wurde ein lackiertes Hartholz verarbeitet. Dazu wurde dies einer Aufbereitung unterzogen. Die Korngröße aber auch die Kornstruktur, sind von elementarer Bedeutung. Die makroskopischen Eigenschaften von Holz werden durch die Fasern wesentlich bestimmt. Die Rieselfähigkeit des zu fördernden Materials, aber auch das Wirbelverhalten bei der Fluidisierung müssen gewährleistet sein.

Wird das Ausgangsmaterial zu stark einer reißenden Aufbereitung unterzogen, führt die Faserstruktur des Holzes zu stark voluminösem Material, welches sehr ineinander verwirrt ist. Dieses Phänomen tritt dann auf, wenn die Korngröße im Bereich der Faserlänge liegt. Weichholz und Hartholz zeigen diesbezüglich schon deutlich unterschiedliche Eigenschaften.

Aus zuvor genannten Gründen wurde das Hartholz quer zur Faserrichtung mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Hobels bei einer Schnitttiefe von ca. 0,5 Millimetern schichtweise abgetragen. Zunächst wurde das Material in einer Schneidmühle des Typs SM1 der Firma Retsch mit entsprechend feinem Sieb vorzerkleinert und anschließend mit einer Ultrazentrifugalmühle (ZM1 der Firma Retsch) auf adäquate Korngrößen gebracht. Aus Fluidisierungsversuchen im kalten Zustand war bekannt, daß hierzu mindestens Korngrößen kleiner 355µm notwendig sind. Material hinreichender Korngröße wurde abgetrennt. Für den Einsatz in der Laborapparatur wurde ein Material mit folgender Korngrößenverteilung hergestellt.

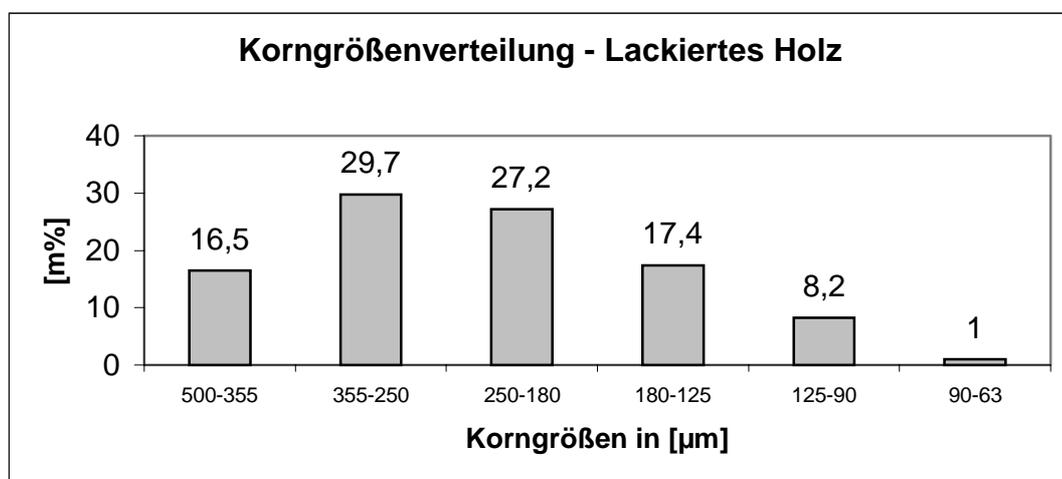


Abbildung 10 Korngrößenverteilung des lackierten Holzes

Als Verarbeitungstemperatur wurde 500°C gewählt. Diese Temperatur stellt in der Regel ein Optimum für die Flüssigkeitsausbeute einer Holzbiomasse dar. Zudem ist zu berücksichtigen, daß über die katalytische Konversion der Gasanteil insgesamt zunimmt.

Aus analytischen Gründen wurde ohne Sandwirbelbett gearbeitet, um Verdünnungsfaktoren und Einflüsse im Hinblick auf die Untersuchungen mit Hilfe der RFA auszuschließen.

Es zeigte sich, daß eine Förderung direkt in den Reaktor zu Verklebungen auf dem Anströmboden führt. Aus diesem Grunde wurde ein Teil des Materials bei Verarbeitungstemperatur vorverkokt. Die Förderung des Materials unmittelbar in die Wirbelschicht führte zum Erfolg. Aber auch hierbei war die Dosierung sehr genau vorzunehmen, da die Grundreaktivität des Holzes in den Übergangsbereichen in den heißen Reaktor hinein zur Blockierung des doch relativ engen Querschnitts führte.

Holz als nachwachsender Rohstoff ist seit langem Forschungsobjekt, dessen chemische Hauptbestandteile nach Blazej [54] folgende prozentualen Masseanteile haben.

Tabelle 17: Chemische Rohzusammensetzung von Holz in Massenprozent

Cellulose	40
Hemicellulosen	30
Lignin	25
Extrakte	2
Asche	1

Die Kenntnis der Hauptbestandteile ist für differenzierte pyrolytische Prozesse wichtig, da sich aus ihnen Reaktionsprodukte ableiten lassen. Die Zusammensetzung verschiebt sich aber allein schon dadurch stark, ob ein Hartholz oder Weichholz vorliegt.

Die Wertigkeit eines Ausgangsproduktes für die Pyrolyse wird schon durch den Aschegehalt und den Sauerstoffanteil der organischen Trockensubstanz bestimmt. Der Sauerstoffanteil ist bei Hölzern in der Regel relativ hoch. Die Elementaranalyse (C,H,N,S) gibt weitere Auskunft. Die wesentlichen Kenndaten des Holzes sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 18: Kenndaten des lackierten Holzes

Restfeuchte - 105°C [m%]	6,5
TS [m%]	93,5
-----	
Org. TS - Glühverlust 550°C [m%]	92,7
Anorg. TS [m%]	7,3
C-Gehalt TS [m%]	47,8
H-Gehalt TS [m%]	5,9
N-Gehalt TS [m%]	0,3
O-Gehalt TS aus Differenz [m%]	38,7
Schüttdichte [g/l]	180
Mittlere Korngröße [µm]	255

Wesentlicher Anteil der anorganischen Trockensubstanz sind Zink (1,09%) und als Spur auch Blei in einer Konzentration von 156mg/kg im Edukt. Mit dem Wert für Blei wird die Maximalkonzentration zur stofflichen und energetischen Verwertung der Gütegemeinschaft Recyclingprodukte aus Gebrauchtholz deutlich überschritten (30mg/kg). Für Zink existiert in diesem Kontext kein Grenzwert. Diese sind für die typischen Holzschutzmittel festgelegt worden (Cr, Cu, As, Hg, Cl, F, Pb, PCP und Benzo-(a)-pyren als typischem Bestandteil von Teerölen) [66].

### 2.2.2 Bilanzierung

In der nachfolgenden Tabelle sind die Betriebsparameter und Ergebnisse der Bilanzierung aufgeführt. Für das lackierte Holz war nur ein Versuchsdurchgang inklusive der Analyse der Permanentgase möglich.

Im Unterschied zur Klärschlamm- und Holzpyrolyse wurden die Übergänge und der Zyklon zwischen Katalyse und Kondensation beheizt. Ebenso mußte ein wesentlich höherer Stickstoffstrom zur Fluidisierung und zur reibungsfreien Förderung des Materials eingestellt werden. Das hatte zur Folge, daß innerhalb der Kühlfalle erhebliche Wasseranteile gefunden wurden.

Das Papierfilter hinter dem 2. Kondensator hatte bei diesem Versuch eine wesentliche Gewichtszunahme, die dem Reaktionswasser zugeschlagen wurde.

Nachfolgende Tabelle gibt die Betriebsparameter und die Produktverteilungen des Pyrolyseversuchs des lackierten Holzes vom 6/7. Mai 1997 wieder.

Tabelle 19: Betriebsparameter/Produktspektrum der Pyrolyse von lackiertem Holz

Temperatur [°C]	500
Lackiertes Holz [g]	99,9
Trockensubstanz [g]	93,4
Restfeuchte [g]	6,5
Versuchsdauer [min]	120
Stickstoffstrom [l/h]	186
Förderstrom [g/h]	50,0
Produkte	
Koks [g]	17,8
Koks auf Katalysator [g]	6,9
Reaktionswasser [g]	15,4
Öl [g]	24,8
Gas [g]	38,4
Verlust [g]	-3,4

Die in der Tabelle aufgeführten Produktausbeuten beziehen sich auf die geförderte Holzmenge. Für diesen Versuch vom 6/7. Mai wurde eine vollständige Gasanalyse durchgeführt, so daß für diesen Versuch, auf die organische Trockensubstanz bezogen, folgende Ergebnisse resultieren.

Werte in Klammern geben die in situ Umsetzung (in-bed) eines Pyrolyseöls (bio-oil) mit einem Katalysator auf Basis eines Y-Zeolithen wieder. Salter [55] hat dazu Kiefernholz als Granulat mit einer Körnung von 75-212µm in den Reaktor gefördert. Bei einer weiteren Variante von Salter wird über die Koförderung das

Katalysatormaterial und die in situ entstehenden Pyrolyseöle direkt umgesetzt. Beide Varianten ergeben keine großen Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung, werden aber beide so gefahren, daß Holzmasse und Katalysatormasse im Verhältnis 5 zu 1 stehen bei Verarbeitungstemperaturen von 502°C.

Tabelle 20: Bilanz der Pyrolyse von lackiertem Holz (6/7. Mai) in % der org. TS

Koks	17,2	(11,2)
Koks/Katalysator	6,7	----
Wasser	14,9	(18,9)
Öl	23,7	(62,6)
Gas	37,2	(7,3)

Bei den eigenen Versuchen wurde ein Hartholz eingesetzt und somit liegen systematische Unterschiede vor. Eine Wirksamkeit des Katalysators in den zitierten Versuchen (Ergebnisse in Klammern) scheint dennoch nicht gegeben zu sein. Ferner wurden Verarbeitungstemperaturen von 450°C bei den eigenen Versuchen und 500°C in den zitierten Versuchen angewendet und es wurde auf Basis eines Y-Zeolithen gearbeitet. Man sollte eigentlich eine Umkehr des Öl/Gas-Verhältnisses bei einer katalytischen Aufarbeitung erwarten, da die Pyrolysegase gecrackt werden.

Andere Autoren, die Pyrolyseöle zur katalytischen Aufarbeitung mit Y-Zeolithen eingesetzt haben, berichten von mangelnder Wirksamkeit des Katalysators. Dies ist der Fall obgleich gezielt Crack-Katalysatoren eingesetzt wurden. Bei diesen Versuchen wurden jedoch Temperaturen von 370°C gefahren [56]. Ferner wurde bei dieser Temperatur eine hohe Verkokungsneigung festgestellt.

Für die eigenen Versuche darf eine katalytische Aktivität angenommen werden, da schon eine deutliche Verschiebung hin zu gasförmigen Anteilen stattgefunden hat. Wie in den Vergleichszahlen in Klammern oben dokumentiert ist, fallen die Ölanteile unter den Bedingungen der Flashpyrolyse sonst deutlich höher aus.

Für die weitere Aufgliederung der Bilanz nach einzelnen Ergebnissen sei im folgenden die Analyse der Gase gegeben. Die Tabelle gibt die kumulierte Zusammensetzung der gesamten Gase an (Anteil aus dem Abgasstrom, der über die Gasuhr gegangen ist; sowie der Anteil, der im Gasometer gesammelt wurde).

Tabelle 21: Prozentuale Zusammensetzung der Pyrolysegas von lackiertem Holz vom 6/7. Mai in Massenprozenten

CO <sub>2</sub>	76,8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,5
CO	4,8	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,5
H <sub>2</sub>	0,1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	4,7
CH <sub>4</sub>	2,7	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<0,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,7	ΣButene	2,0

Auffällig bei der Pyrolyse des Holzes ist der insgesamt hohe Kohlendioxidanteil, der sogar höher als bei der Klärschlammpyrolyse ausfällt. Bei der Berechnung der energetischen Wertigkeit der Pyrolysegas wirkt er sich schmälernd aus. Für diese Gaszusammensetzung wurden folgende Werte errechnet, wobei die Bezugsgöße wieder der Normkubikmeter im trockenen Zustand ist.

- Brennwert: 14500 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Heizwert: 13500 kJ/Nm<sup>3</sup>

Prinzipiell störend ist der relativ hohe Anteil an Kohlendioxid im Pyrolysegas, der nur über technisch/chemische Verfahren reduzierbar ist. Abhilfe schafft hier ebenfalls eine alkalische Wäsche, die den Kohlendioxidanteil reduzieren würde. Eine solche Vorbehandlung würde somit die Nutzung des Gases als Energieträger erleichtern. Erwähnt werden sollte noch, daß der Wasserstoffanteil im Vergleich zum Pyrolysegas des Klärschlammes deutlich reduziert ist.

### 2.2.3 Fraktionierung der Öle

Ein wesentlicher verfahrenstechnischer Unterschied zu den zuvor ausgeführten Pyrolysen von Klärschlamm war, daß ein wesentlich höherer Stickstoffstrom zur Fluidisierung des Edukts, d.h. des geförderten Holzgranulats erforderlich war. Dieser erhöhte Stickstoffstrom verändert das Kondensationsverhalten der aus der Gasphase in die flüssige Phase übergehenden Öle.

Die zur Kondensation eingesetzten Kondensatoren konnten das Wasser im Pyrolysegas nicht ausreichend abscheiden. In der Folge bestand der überwiegende Anteil des in der Kühlfalle abgeschieden Öls aus Wasser. Die Beladung der Aktivkohle war ebenfalls erhöht. Ein Durchbruch war jedoch nicht zu registrieren, da im durchgehenden Gas nur wieder Methan und geringe Spuren Ethan festgestellt werden konnten. In der nachfolgenden Tabelle ist die prozentuale Verteilung der jeweiligen Anteile auskondensierten Öls am Gesamtaufkommen dargestellt.

Tabelle 22: Prozentualer Anteil der jeweiligen Ölfraction am Gesamtaufkommen

Zyklon/Übergang	20,9
Kondensatoren	48,4
Kühlfalle	9,8
Aktivkohle	20,9

Auffällig ist, daß trotz wesentlich höherer Volumenströme (dreifacher Volumenstrom an Stickstoff im Vergleich zur Pyrolyse von Klärschlamm) der Anteil hochsiedender Verbindungen am Gesamtaufkommen des Öls drastisch erhöht ist (Zyklon/Übergang). Der Anteil der Auskondensation in den Kondensatoren beträgt gerade knapp die Hälfte. Der Anteil des Öls das auf der Aktivkohle abgeschieden ist, ist deutlich erhöht.

#### 2.2.4 Elementaranalytische Untersuchung der Öle und Ergebnisse der RFA

Elementaranalytisch wurde nur das Öl aus den Kondensatoren untersucht, da dieses die Hauptfraktion darstellt und ebenso die geeignetste Fraktion zur weiteren Behandlung oder Nutzung.

Das Öl der Kühlfalle wurde nicht zur elementaranalytischen Untersuchung herangezogen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Elementaranalyse und der ebenfalls durchgeführten Untersuchung mit Hilfe der RFA aufgeführt. Sauerstoff wurde aus der Differenz der Anteile aus der Elementaranalyse und unter Berücksichtigung des Schwefel- und Chloranteils aus der RFA heraus bestimmt. Die Dichte (inclusive Wasseranteil) von 0,95g/ml des untersuchten Öls liegt offenbar über der der Öle aus der Klärschlampyrolyse. Im Meßprotokoll KH-KS-Öl sind die Ergebnisse der RFA (Anhang 11) aufgelistet.

Tabelle 23: Zusammensetzung des Öls aus den Kondensatoren vom 6/7. Mai  
der Pyrolyse des lackierten Holzes

C	65,3%	Cl	9800mg/kg	Ni	1,2mg/kg
H	8,7%	Fe	27,5mg/kg	K	<100mg/kg
N	0,7%	Zn	20,4mg/kg	Ca	<50mg/kg
S	0,06%	Cu	11,5mg/kg	Ba	<2,0mg/kg
O	24,2%	Br	3,6mg/kg	Cd	<0,3mg/kg

Wichtige Schlußfolgerungen aus diesen Daten sind unter den nachfolgenden Spiegelstrichen aufgeführt.

- Die Relation von Kohlenstoff zu Wasserstoff unterscheidet sich nicht gravierend vom Öl aus der Klärschlammpyrolyse. Der Stickstoffanteil ist allerdings deutlich reduziert, bei ebenfalls sehr niedrigem Stickstoffgehalt des Inputs (0,3%).
- Der Schwefelanteil von 0,06% konnte über die Elementaranalyse nicht verifiziert werden, da dieser offenbar wieder unterhalb der Nachweisgrenze lag. Schwefel ist jedoch Bestandteil des lackierten Holzes (0,12%) und auch der regenerierte Katalysator enthält Schwefelanteile.
- Chlor liegt bei dieser Analyse im Bereich der Nebenbestandteile. Das Ausgangsmaterial lackiertes Holz liegt nach der RFA bei unter 10ppm. Hier ist eindeutig eine Kontamination zu identifizieren, die ggf. über das Lösungsmittel Aceton eingeschleppt wurde (Chargenwechsel!).
- Die Halogenierung durch Brom ist sehr niedrig, aber bei relativ hohen Gehalten an Chlor.
- Eisen, Kupfer und Nickel sind meßbare Anteile im Öl, aber auf niedrigem Konzentrationsniveau.
- Zink ist im Öl nicht erhöht, obwohl auf Grund deutlicher Flüchtigkeit aus dem Input heraus eine Kontaminierung denkbar wäre. Ggf. erfolgt eine deutliche Abscheidung im Zyklon und dem Übergang.
- Auch Cadmium liegt unterhalb der Nachweisgrenze, obwohl es im Input mit 6ppm deutlich vertreten ist und aus dem Holzkoks ausgetrieben wurde.
- Barium ist ebenfalls nicht verifizierbar, kommt aber im Ausgangsmaterial im Prozentbereich vor und ist flüchtig bzw. wird ausgetragen.
- Die Elemente Kalium und Calcium sind nicht nachweisbar, sind aber prinzipiell von großem Interesse für potentielle Nutzungen, müßten jedoch mit einer anderen Analysemethode verifiziert und quantifiziert werden.

Vergleicht man das erhaltene Öl mit Bioölen auf Basis von Ahorn und Eiche auf wasserfreier Basis, so ist der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Öls deutlich niedriger als bei diesen Bioölen (C:58,5, H:6,0, O:35,4) [63-S.7]. Auch liegt die Dichte noch deutlich unter eins im Vergleich zu 1,2[g/ml] [63-S.7, 88, 89].

Obwohl Zink in hoher Konzentration im lackierten Holz enthalten war, findet sich keine erhöhte Konzentration in der Ölfraction (Kondensatoren). In gleicher Quelle werden ebenfalls Gehalte für Kupfer, Nickel und Zink für ein Pyrolyseöl auf Hartholzbasis genannt, wobei sich die Konzentrationen etwas niedriger aber in gleicher Größenordnung bewegen [63–Anh. 5/1].

### **2.2.5 Gaschromatographische Untersuchungen der Öle**

Eine weitergehende stoffliche Nutzung eines solchen Öls als Chemierohstoff hat sich dann an nutzbaren Inhaltsstoffen zu orientieren. Diese Untersuchung wurde ansatzweise durchgeführt, indem neben dem Öl aus den Kondensatoren auch die Öle aus der Kühlfalle und von der Aktivkohle gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht wurden. Diese erfolgte jedoch nur qualitativ, quantifizierende Tendenzaussagen können für die Öle aus lackiertem Holz, wie für die Pyrolyseöle aus Klärschlamm nur auf Grund relativer Intensitäten erfolgen.

Zur genauen Indizierung der untersuchten Komponenten sei auf das Kapitel 2.1.5 – Gaschromatographische Untersuchung der Öle der Pyrolyse für den Klärschlamm hingewiesen. Die Chromatogramme finden sich in Anhang 6.

#### **Öl aus den Kondensatoren**

Alle einkernigen Aromaten sind identifizierbar, mit Einschränkung für Benzol, das über diese Säule offenbar nicht sauber aufgetrennt werden kann. Naphtalin macht offenbar in dieser Fraktion einen höheren relativen Anteil aus. Auch sind die Polyzyklen Phenanthren und Pyren deutlich zu identifizieren. Diese sind kein eduktseitiger Bestandteil, sondern werden definitiv über den Pyrolyseprozeß gebildet. Es treten deutliche Peaks in Erscheinung, die in der Klärschlammprolyse nicht zu sehen sind (SCAN-Nummern: 375, 475). Das Produktspektrum ist eindeutig diversifizierter.

#### **Öl aus der Kühlfalle**

Die einkernigen untersuchten Aromaten nehmen deutlich an Intensität zu, wobei auch andere Verbindungen (Peaks) deutlich in Erscheinung treten. Geringe Spuren an Naphtalin sind ebenso noch vertreten, sowie Phenanthren und Pyren.

#### **CS<sub>2</sub>-Eluat der Aktivkohle**

Die Xylole nehmen deutlich an Intensität zu, wobei viele weitere höher siedende Verbindungen noch deutliche Intensität haben. Sogar Naphtalin ist noch zu identifizieren.

Die Vorschläge der Spektrenbibliothek weisen deutlich Phenol und phenolische Komponenten in den verschiedenen Ölfractionen aus. Diese sind mit einem P in den Chromatogrammen bezeichnet.

### 2.2.6 Untersuchungen zur Anreicherung und Flüchtigkeit der Elemente

Der überwiegende Ascheanteil des lackierten Holzes sind die Pigmente des Anstrichs, die zusammen mit dem Trägermaterial Holz pyrolytisch bei Temperaturen von 500°C verarbeitet wurden. Der Anstrich war mehrschichtig und umfaßte unterschiedliche Farbtöne. Als typische Pigmente in Anstrichstoffen enthalten sind offenbar Calcium, Titan, Eisen, Barium und ggf. Blei. Auffällig ist in diesem Beispiel der große Zinkanteil von über 1% im Ausgangsmaterial. Tabelle 24 listet die Anreicherungsfaktoren der Elemente vom Ausgangsmaterial hin zum Koks auf.

Tabelle 24: Anreicherungsfaktoren der Elemente für lackiertes Holz

Cd	(0,18)	Ti	3,20
Zr	1,98	K	3,38
Cu	2,03	Fe	3,45
Ag	2,07	Ca	3,47
Ba	2,15	Cr	3,51
Zn	2,28	Pb	3,57
Sn	2,70	Sr	3,58
S	2,92	Ni	6,57

Im Anhang 13 sind unter den Kürzeln KH-A (Edukt: Lackiertes Holz) und KH-K (Pyrolysekoks) in der Rubrik Probenname in den Originalmeßprotokollen der RFA für die gemessenen Elemente die Konzentrationsbereiche für das jeweilige Element gegeben.

Ein deutlicher Sprung in den Faktoren erfolgt vom Element Zinn zum Titan. Vom Titan hin zum Strontium erfolgt ein stetiger Anstieg. Für diesen Bereich läßt sich ein mittlerer Faktor festlegen, der folgende Streuung hat:  $3,31 \pm 0,31$ . Somit resultiert eine Bandbreite des Faktors von 9% nach oben und unten, die durch die anderen Elemente deutlich überschritten wird. Abgeschlossen wird die Reihe nach oben vom Element Nickel, welches wieder weit über die anderen Elemente hinaus im Koks angereichert ist und aus der Korrosion stammt.

- In der Reihe vom Cadmium bis zum Zink, wahrscheinlich auch Zinn, darf man auf Grund der Faktoren eine Flüchtigkeit bzw. einen Austrag über feine Partikel oder Aerosole vermuten. Auch handelt es sich bei den vorkommenden Elementen um Pigmentstoffe (Cd, Cu, Ba und Zn)
- Zirkonium, Kupfer, Silber und Zinn liegen im unteren Spurenbereich und sind wahrscheinlich Begleitelemente der Pigmente.

- Schwefel nimmt keine eindeutige Position ein, auch kann über die RFA nicht zwischen organisch und anorganisch gebundenem Schwefel eindeutig differenziert werden, ferner können auch keine Aussagen über die Oxidationsstufe gemacht werden.
- Nickel liegt wieder weit über dem mittleren festgelegten Wert. Auch bei der Pyrolyse von lackiertem Holz ist von einer Kontamination durch Verzunderung des Reaktors auszugehen.
- Hervorzuheben ist Cadmium, welches bei einer Temperatur von 500°C im Rückstand nicht mehr über der Nachweisgrenze liegt. Die Nachweisgrenze von 1,1ppm wurde zur Berechnung des Faktors herangezogen.

An dieser Stelle ist anzumerken, daß Cadmium offenbar durchaus schon bei 500°C flüchtig ist. Die eigenen Versuche zur Klärschlammpyrolyse belegen ebenfalls diesen Zusammenhang (s.o.). Versuche anderer Autoren zur Klärschlammpyrolyse berichten von einer deutlichen Flüchtigkeit erst ab rund 600°C [60].

## **2.3 Pyrolyse – Linoleum**

### **2.3.1 Aufbereitung/Kenndaten**

Linoleum wurde mechanisch ebenso aufbereitet wie die zuvor genannten Materialien. Die Aufbereitung erfolgte jedoch ohne das Trägergewebe aus Jute. Die Trennung vom Trägergewebe wurde vorgenommen, da sie mechanisch leicht zu bewerkstelligen ist. Fehlchargen in der Linoleumproduktion werden auch so getrennt, um das regenerierte Linoleumgrundmaterial ggf. wieder im Produktionsprozeß einsetzen zu können. Die Aufbereitung des Linoleums wurde ebenfalls mit der Schneidmühle und der Ultrazentrifugalmühle von Retsch vorgenommen. Die Zerkleinerung auf für den Pyrolyseprozeß notwendige adäquate Korngrößen ist unproblematisch, die Fluidisierung des Materials in kaltem Zustand ebenso. Dies ist erklärbar, da für die Produktion bereits Holz- und Korkmehl verwendet wird. Auch ist der anorganische Anteil mit rund 20% relativ hoch.

Die Aufbereitung des Linoleums erfolgte bis auf Korngrößen von unter 250µm. Bei ersten Pyrolyseversuchen stellte sich heraus, daß die Reaktivität des Materials trotz eines Mindestalters von über 50 Jahren so hoch war, daß Verklebungen im

Förderrohr des Reaktors in der heißen Übergangszone auftraten. Als Pyrolysetemperatur wurde 500°C gewählt.

Beim Linoleum mußte eine weitere Modifizierung der Förderung erfolgen. Ein Teil des Linoleums wurde bei Reaktionstemperatur in einem separaten Festbett vorverkocht und diente zum einen als Wirbelschichtvorlage im Reaktor und zum anderen als Verdünnungsmaterial für das zu fördernde unreaktierte Linoleum. Erst bei hinreichender Verdünnung konnte eine problemlose Förderung erzielt werden. Hier ist anzumerken, daß die Laborapparatur ursprünglich für die Pyrolyse von Klärschlamm konzipiert wurde. Der relativ geringe Querschnitt des Förderrohrs ist ursächlich mit diesen Problemen verknüpft.

Da Linoleum das Produkt eines alten industriellen Herstellungsprozesses ist, ist die übliche Zusammensetzung bekannt. Für die Hauptbestandteile darf eine Standardmischung angenommen werden. Modifizierungen gibt es im Bereich der Pigmentierung (Farbgebung) und ggf. beim Härtegrad, der wahrscheinlich durch den Anteil an Kalksteinmehl und Trockenstoffen beeinflusst wird. Nachfolgende Tabelle gibt die Formulierung von fertigem Linoleumfußboden wieder [57].

Tabelle 25: Formulierungsbestandteile von Linoleumfußboden in m%, gerundet

Leinöl	30
Naturharz	7
Holz/Korkmehl	36
Kalksteinmehl/Pigmente	19
Träger (i.d.R. Jute)	8

Leinöl und Naturharz (Balsamharz - gewonnen als Baumsäfte bilden im kalten Zustand harte Massen) werden zur Weiterverarbeitung in der Produktion zusammen aufgeschmolzen und sind die Bindemittelkomponenten, Holz- und Korkmehl sorgen für federnde Eigenschaften. Die Bindemittelkomponenten behalten, wie die beobachteten Verklebungen gezeigt haben, auch nach langen Jahren noch eine gewisse Reaktivität. Über mehrwöchiger Lagerung in luftabgeschlossenen Behältnissen traten auch bei Raumtemperatur Verbackungen über die Kontaktflächen der Körner auf. In Spuren sind Trockenstoffe auf Schwermetallbasis Bestandteile von Linoleum. Als Trocknung wird die Abreaktion des Linoleums verstanden, die die Vernetzung der Bindemittelkomponenten zum Ziel hat.

Das im Versuch eingesetzte Linoleummateriale hatte das im nachfolgenden Diagramm dargestellte Korngrößenspektrum.

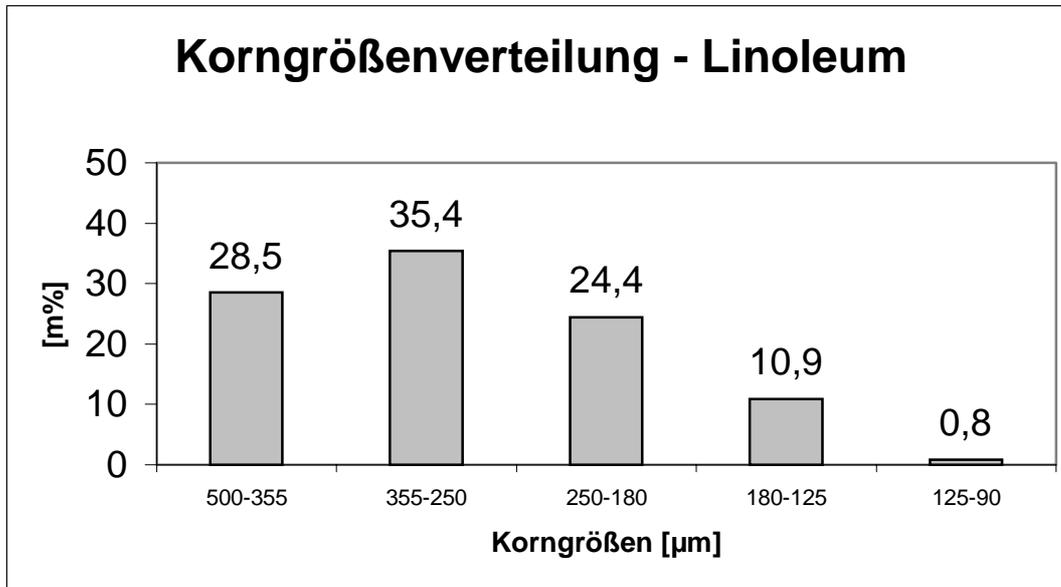


Abbildung 11 Korngrößenverteilung - Linoleum

In Tabelle 26 sind die Kenndaten des Linoleums aufgeführt.

Tabelle 26: Kenndaten des eingesetzten Linoleummaterials

Restfeuchte -105°C [m%]	3,5
TS [m%]	96,5
-----	
Org. TS - Glühverlust 550°C [m%]	79,6
Anorg. TS [m%]	20,4
C-Gehalt TS [m%]	46,8
H-Gehalt TS [m%]	6,4
N-Gehalt TS [m%]	0,3
O-Gehalt TS – Differenz [m%]	26,1
Schüttdichte [g/l]	380
Mittlere Korngröße [µm]	300

### 2.3.2 Bilanzierung

Bei der Pyrolyse des Linoleums konnten nur relativ geringe Mengen des Edukts umgesetzt werden. Auch für diesen Versuch wurde eine Analytik der Permanentgase vorgenommen. Nachfolgende Tabelle gibt die Betriebsparameter und die Produktverteilungen des Pyrolyseversuchs des Linoleums vom 9. Juni wieder.

Tabelle 27: Betriebsparameter/Produktspektrum der Pyrolyse von Linoleum

Temperatur [°C]	500
Linoleum [g]	13,9
Trockensubstanz [g]	13,4
Restfeuchte [g]	0,5
Versuchsdauer [min]	10
Stickstoffstrom [l/h]	186
Produkte	
Koks [g]	3,4
Koks auf Katalysator [g]	1,8
Reaktionswasser [g]	2,2
Öl [g]	3,0
Gas [g]	3,7

Die in der Tabelle aufgeführten Produktausbeuten beziehen sich auf die geförderte Linoleummenge. Für den Versuch vom 9. Juni wurde eine vollständige Gasanalyse durchgeführt und auf die organische Trockensubstanz bezogen, das folgende Ergebnis lieferte.

Tabelle 28: Bilanz der Pyrolyse von Linoleum vom 9. Juni in % der org. TS

Koks	12,2
Koks/Katalysator	14,7
Wasser	18,0
Öl	24,6
Gas	30,5

Für die weitere Aufgliederung der Bilanz nach einzelnen Ergebnissen sei im folgenden die Analyse der Gase gegeben. Die Tabelle gibt die kumulierte Zusammensetzung der gesamten Gase an (Anteil aus dem Abgasstrom, der über die Gasuhr gegangen sind; sowie der Anteile, der im Gasometer gesammelt wurde).

Tabelle 29: Zusammensetzung der Pyrolysegase von Linoleum vom 9. Juni

CO <sub>2</sub>	44,6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,7
CO	3,6	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,3
H <sub>2</sub>	0,3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1,2
CH <sub>4</sub>	40,6	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5	ΣButene	0,1

Auch beim Pyrolysegas aus dem Linoleummaterial ist der Kohlendioxidanteil so hoch, daß er die energetische Wertigkeit schmälert. Folgende Werte ergeben sich aus den Berechnungen für den Brennwert und den Heizwert:

- Brennwert: 25000 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Heizwert: 22800 kJ/Nm<sup>3</sup>

Prinzipiell störend ist wiederum der relativ hohe Anteil an Kohlendioxid im Pyrolysegas, der nur über technisch/chemische Verfahren reduzierbar ist. Abhilfe schafft hier ebenfalls eine alkalische Wäsche, die neben der Reduktion des Kohlendioxids auch den Schwefel- und Chlorgehalt reduzieren würde. Eine solche Vorbehandlung erleichterte somit die Nutzung des Gases als Energieträger.

Auffällig in der gesamten Zusammensetzung ist der hohe Methananteil. Da die Umsetzung der Pyrolysegase am Katalysator unmittelbar erfolgte, ist nicht zu differenzieren, ob die Pyrolyse selbst oder aber der Katalysator den relativ hohen Methananteil verursachen. Wäre der Methananteil das Ergebnis der Pyrolyse, so könnte man einen stark dominierenden Wirkmechanismus im Zerfall des Edukts prognostizieren.

Der Wasserstoffanteil ist im Vergleich zur Pyrolyse von Klärschlamm ebenfalls niedrig (vgl. lackiertes Holz).

Das sonst typische Überwiegen der ungesättigten Verbindungen, wie bei den Pyrolysegasen der Klärschlamm- und der Holzpyrolyse beobachtbar, ist bei der Linoleumpyrolyse nicht festzustellen.

### **2.3.3 Fraktionierung der Öle – Elementaranalytische Untersuchung**

Eine Auskondensation von Ölen erfolgte wie zuvor in den genannten Anlagenteilen. Die Gewichtszunahme des Zyklons/Übergangs war relativ gering. Aus den relativ großen Mengen Linoelum-Vorlagekoks und Linoleum-Koks zur Verdünnung werden trotz Vorverkokung unter Stickstoff noch hochsiedende Komponenten ausgetrieben worden sein.

In der Kühlfalle fanden sich nur Spuren auskondensierten Öls. Der weit überwiegende Anteil an Kondensat wurde aus den Kondensatoren gewonnen. Auf Grund der Gewichtszunahme der Aktivkohle, resultiert ein Prozentanteil von 70% für das Öl aus den Kondensatoren und 30% für das Öl von der Aktivkohle.

Die Dichte des Öls aus den Kondensatoren betrug inklusive Wasseranteil 0,82g/ml. Das Öl aus den Kondensatoren wurde elementaranalytisch untersucht. Folgende Massenanteile für die aufgeführten Elemente wurden gefunden. Sauerstoff wurde

wieder als Differenz ermittelt. Die Elementaranalyse des Öls aus den Kondensatoren liefert für Linoleum folgende Werte:

Kohlenstoff	60,2
Wasserstoff	8,2
Stickstoff	1,1
Sauerstoff	30,5

Der im Ausgangsmaterial vorhandene Schwefelanteil von über 1% macht sich nicht im Öl bemerkbar. Der Schwefelgehalt liegt unter der Nachweisgrenze. Der im Input vorhandene Stickstoffanteil findet sich erhöht im Öl wieder, wobei eine Erhöhung von 0,3% auf 1,1% stattfindet. Diese Situation ist vergleichbar mit Holz und Klärschlamm. Organisch gebundener Stickstoff reichert sich offenbar in der Ölphase an. Das in der Linoleumproduktion eingesetzte Balsamharz - ein Baumsaft – enthält wahrscheinlich die Stickstoffkomponenten.

#### **2.3.4 Gaschromatographische Untersuchungen**

Die Chromatogramme für die jeweiligen Fraktionen finden sich in Anhang 7.

##### **Kondensatoren**

Es sind deutliche Anteile an einkernigen Aromaten (1-6) zu identifizieren. In Relation zu den Aromaten taucht Naphtalin (7) in größeren Anteilen auf. Hier zeigt sich, daß offenbar das vorverkokte Linoleum zum Bestand an Naphtalin beigetragen hat. Auch ist der relative Anteil an Phenanthren (8) und Pyren (9) im Vergleich zu den zuvor diskutierten Pyrolysen von Klärschlamm und lackiertem Holz deutlich erhöht. Dies wäre wiederum ein Indiz auf den Einfluß des vorverkokten Linoleums. Diese Aussage kann sogar insofern verstärkt werden, da insbesondere langsame Verkokungen bzw. das langsame Aufheizen des Holz und Kork enthaltenden Materials zur Bildung von polyzyklischen Aromaten besonders beiträgt.

Die mit P indizierten Peaks repräsentieren Phenol (SCAN-Nummer: 372) bzw. ein methyliertes Phenol.

##### **Kühlfalle**

In der Kühlfalle sind die einkernigen Aromaten deutlich in der Intensität erhöht, allerdings bei nicht gut aufgelösten Peaks. Auch sind noch geringe Spuren an Naphtalin, Phenanthren und Pyren zu identifizieren.

## CS<sub>2</sub>-Eluat Aktivkohle

Das Eluat der Aktivkohle läßt die einkernigen Aromaten als deutlich in einzelne Peaks aufgelöste Komponenten erscheinen (3,4,5,6).

Die verarbeitete Linoleummenge, insbesondere in Kombination mit dem im Festbett vorverkokten Material, läßt für diese Pyrolyse für die GC/MS nur Tendenzaussagen zu. Die Aromaten sind deutlich getrennt und stellen damit einen bedeutenden Anteil des von der Aktivkohle zu gewinnenden Materials.

### 2.3.5 Untersuchungen zur Anreicherung und Flüchtigkeit der Elemente

Die Pyrolyse des Linoleums liefert genug Koks für die Analyse mit Hilfe der RFA. Aus der erhaltenen Koksmenge im Vergleich zur Ausgangsmasse könnte auf eine Aufkonzentrierung der nicht flüchtigen Elemente um den Faktor 3,5 geschlossen werden. Diese liegt jedoch in der Tat über 5. Die Tabelle 30 gibt die Anreicherungsfaktoren für die gemessenen Elemente wieder.

Tabelle 30: Anreicherungsfaktoren der Elemente für Linoleum

Cl	1,0	Cu	5,06
S	3,8	Pb	5,13
K	3,95	Sr	5,36
As	4,14	Ca	5,38
Ti	4,58	Ba	5,69
Fe	4,90	Ni	9,11

Im Anhang 12 sind unter den Kürzeln LG-A (Edukt: Linoleum) und LG-K (Linolumkoks) in der Rubrik Probenahme in den Originalmeßprotokollen für die gemessenen Elemente die Konzentrationsbereiche für das jeweilige Element gegeben.

Die im Kapitel 2.3: Pyrolyse – Linoleum - aufgeführten Formulierungsbestandteile werden hier durch die Bestimmung der Elemente ergänzt. Die Elemente können dann mit den Formulierungsbestandteilen in Verbindung gebracht werden. Auffällig im Ausgangsmaterial sind der Chlor-, Barium- und Bleigehalt des Materials. Barium, Kalium, Calcium und Titan sind die Elemente, die auf die Füller ('Kalk') und Weißpigmente zurückzuführen sind. Chlor und daneben auch Kupfer sind Bestandteile von Buntpigmenten. Blei und Eisen gehören zu den Trockenstoffen [59], wobei auch Calcium in bestimmten Verbindungen diese Funktion übernehmen kann.

Über den Pyrolyseprozeß treten dann die o.g. Anreicherungsfaktoren auf. Vom Element Titan bis hin zum Barium streuen die Faktoren von  $5,16 \pm 0,36$ . Das bedeutet eine Schwankungsbreite von 7%. Ein Signifikanzargument für die darüberliegenden und darunterliegenden Elemente kann hier nur qualitativ abgeleitet werden.

- Für das organisch gebundene Chlor bzw. den Schwefel ist die erhöhte Flüchtigkeit auf Grund der Pyrolysebedingungen plausibel (Abspaltung von HCl bzw. Bildung organischer Schwefelkomponenten).
- Arsen und Kalium sind auf Grund der Chemie bzw. Bindungsformen (Kalium könnte als Bestandteil der organischen Harze mit eingebracht worden sein und sehr fein verteilt vorliegen) wahrscheinlich flüchtig.
- Für den stark erhöhten Nickelwert (Anreicherung: 9,11, Spurenkonzentration: 2,7ppm im Ausgangsmaterial) ist die Korrosion des Reaktors aus Chrom/Nickelstahl verantwortlich.
- Für die Schwermetalle Kupfer und Blei kann man aus den Daten keine Flüchtigkeit prognostizieren.
- Barium reichert sich offenbar stärker an.

Die Bewertung dieses Versuchs soll nur insoweit erfolgen, als die erzielten Ergebnisse als Tendenzen verstanden werden können. Die geförderten Mengen an Linoleum sind wahrscheinlich nicht ausreichend, um quasistationäre Verhältnisse zu simulieren.

### **3      Auswirkungen der Pyrolysegase auf den Katalysator**

In der Raffinerietechnik wird der Katalysator u.a. zum Cracken von schweren Gasölen verwendet. Das Edukt ist relativ gut charakterisierbar und Standardprodukte liefern präzise Verhältnisse von Produkten. Ein Pyrolyseöl, z.B. aus der Pyrolyse von Klärschlamm, ist schwer zu charakterisieren, insofern ist eine Korrelation über die Funktionsweise eines Katalysators vom Edukt ausgehend hin zum Produkt nicht leistbar.

Zunächst ist der alleinige Zweck des Katalysators darin zu sehen, das Produkt zu vereinheitlichen und zu stabilisieren. Ferner kann in Ansätzen identifiziert werden, inwieweit bestimmte oder typische Komponenten im Produkt aus der Kombination aus Pyrolyse und katalytischer Aufarbeitung vorhanden sind.

Ein unmittelbares Mischen von Katalysator und Einsatzmaterial, d.h. ein Vermischen von Klärschlamm und Katalysator ist nicht sinnvoll, da von Anfang an die Möglichkeit zur Aufarbeitung des Katalysators verhindert wird (die thermische Regeneration des Katalysators macht das katalytische Cracken erst wirtschaftlich).

Aus diesem Grunde ist die Trennung von Edukten der Pyrolyse und dem Katalysator sinnvoll. Da aber mit der Wirbelschichttechnik gearbeitet wird, fallen grundsätzlich partikuläre Feinanteile im Pyrolysegas an, unabhängig davon, ob über eine optimierte Form der Eduktvorbehandlung von vornherein Feinanteile vermieden werden oder nicht. Als weitere Beschränkung kommt hinzu, daß bei Temperaturen von 500 bzw. 600°C etliche Elemente bzw. ihre Verbindungen flüchtig sind. Diesem Umstand muß dann Rechnung getragen werden. Die mit dem Pyrolysegas transportierten Elemente können den Katalysator vergiften oder blockieren, wenn sie mit dem Katalysator in Kontakt kommen.

Ein potentieller Anwendungsfall für eine katalytische Aufarbeitung von Pyrolyseölen bzw. Pyrolysegas könnte am ehesten in Betracht kommen, wenn komplette Wechsel des Katalysatormaterials aus dem Cracker heraus vorgenommen werden, weil es nicht mehr in der Lage ist, die spezifischen Vorgaben für das Produkt in der Produktion der Raffinerie zu erfüllen. An diesem Punkt ausgediente Katalysatoren sind in der Vergangenheit und gehen auch heute noch zur Entsorgung in die Zementindustrie [43].

Die RFA ist für die elementaranalytische Analyse von Katalysatoren sinnvoll einsetzbar, um den Fluß von relevanten Elementen, wie in diesen Pyrolyseexperimenten, zu verfolgen. Konkret bedeutet dies, daß die Effektivität der

als Filter für die Pyrolysegase eingesetzten Sintermetallplatte zur Abscheidung von partikulärem Material untersucht werden kann.

Bei dem eingesetzten Katalysator handelt es sich um einen Y-Zeolithen, der mit seltenen Erden stabilisiert ist und den Namen RESOC-G trägt. Dieser wird von der Firma Grace in Worms hergestellt. In der Literatur verfügbare Daten [58] für diesen Katalysator sind folgende allgemeine Angaben in nachfolgender Tabelle.

Tabelle 31: Kenndaten des FCC-Katalysators

Chemische Zusammensetzung in [%]

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
Na <sub>2</sub> O	0,3
Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	300
Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	0,35

Zum Vergleich wurde die BET-Oberfläche des regenerierten Katalysators ermittelt. Diese beträgt 146m<sup>2</sup>/g. Da sich in der Literatur kein Hinweis darauf befindet, ob die Oberfläche auch nach der BET-Methode durchgeführt wurde, ist somit keine unmittelbare Vergleichbarkeit gegeben. Der Wert wurde jedoch vom Verwender für diesen gebrauchten Katalysator bestätigt [43].

Das Porenvolumen ist hier aufgeführt, um im Hinblick auf die RFA auf Konsequenzen hinzuweisen, die für die Analysetechnik daraus entstehen können. Zum einen sind die Elemente Silizium und Aluminium in tetraedrischer Koordination durch Sauerstoff in den Zeolithen enthalten. Zum anderen sind Zeolithe als Hohlraumstrukturen Gebilde mit relativ großer innerer Oberfläche. Durch Mahlung wird die Hohlraumstruktur zerstört (siehe Größe der Körner in der Siebanalyse) und damit wird die innere Oberfläche stark reduziert. Von der Mahlung hängt dann offenbar ab, wieviele Elemente innerhalb eines Volumenelements im Probekörper „gesehen“ werden.

Die durch Siebanalyse ermittelte, mittlere, nach Massenprozenten gewichtete Korngröße des Katalysators, beträgt 165µm. Diese wird beim Mahlprozeß im Regelfall auf 60µm und kleiner gebracht. Eine nochmalige Analyse der Korngröße hätte mit speziellen Verfahren erfolgen müssen, die nicht zur Verfügung standen.

Für die Untersuchung mittels der RFA wurde eine genügende Menge an gebrauchtem und regeneriertem Katalysator bei 600°C im Muffelofen über Nacht geglüht, um auch noch vorhandene Spuren an organischen Bestandteilen auszutreiben. Dies so konditionierte Material wurde einerseits als Originalsubstanz

und andererseits in gemahlenem Zustand vermessen. Drei signifikante Tendenzen waren im Vergleich der Konzentrationswerte abzuleiten.

- Eine Gruppe von Elementen bleibt in der Konzentration gleich.
- Eine weitere Gruppe von Elementen erhöht sich in der Konzentration.
- Eine dritte Gruppe von Elementen wird erniedrigt.

Die nachfolgende Tabelle nimmt die hervorzuhebenden Elemente auf, um spezifische Folgerungen zu ziehen. Die Werte sind den Meßprotokollen entnommen, die im Anhang 15 unter dem Probenamen Cat-Reg. und Cat-Regt. Aufgeführt sind. Cat-Regt. bezeichnet den gemahlene Katalysator.

Aluminium und Silizium sind neben Sauerstoff die wesentlichen strukturbildenden Elemente der Zeolithe. Die seltenen Erden Cer, Praseodym und Neodym sind für die Strukturstabilität von großer Bedeutung (Stabilisierung der Hohlraumstruktur). Das Lanthan ist ebenfalls ein bedeutender Nebenbestandteil, wird aber nicht separat aufgeführt. In der Tabelle ist der Übersichtlichkeit wegen auch die relative Änderung in % aufgelistet.

Tabelle 32: Vergleich der Elementzusammensetzung

Katalysator	regeneriert	regeneriert&gemahlen	$\Delta$
Anteile: %			
Al	17,6	19,7	+11,9
Si	17,0	22,3	+31,1
Anteil: ppm			
Ce	1620	2650	+63,6
Pr	1280	2220	+73,4
Nd	1380	2430	+76,1
S	216	276	+21,7
V	1150	1300	+13,0
Ba	50,9	73,8	+45,0
Co	92,9	141	+34,1
Fe	7000	4720	-32,6
Ni	652	567	-13,0
Zn	70,6	57,1	-19,1
Cu	25,9	21,2	-18,1
Pb	45,2	36,9	-18,4

Unter den Spiegelstrichen sind die relevanten Aussagen zum Vergleich der Materialien aufgeführt.

- Legt man die jeweiligen Aluminiumgehalte zugrunde, folgt für den jeweiligen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt ein Wert von 33,2 bzw. 37,2%. Damit erhält man jedoch nicht den o.a. Wert von 42%. Der korrespondierende  $\text{SiO}_2$ -Anteil wird in der zitierten Literatur nicht angegeben, fällt aber bei dem gemahlene Katalysator deutlich höher aus.
- Addiert man die entsprechenden Konzentrationswerte für die seltenen Erden (Cer, Praseodym, Neodym) in Form der entsprechenden Oxide auf ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ), so resultiert ein Wert von 1,0% für den regenerierten und 1,7% für den regenerierten und gemahlene Katalysator. Ein Anteil von 1% würde dem o.a. Wert aus der Literatur entsprechen.
- Ein Reihe von Elementen erfährt eine deutliche Konzentrationsänderung nach unten beim aufgemahlene d.h. dem gebrochene Material, wie z.B. Eisen, Nickel, Zink, Kupfer und Blei. Unter der Annahme, daß die RFA bei diesen Katalysatoren relativ stärker die an der Oberfläche konzentrierte Elemente erfaßt, wäre dies ein Hinweis darauf, daß diese sich tatsächlich vermehrt an der Oberfläche der Katalysatorkörner befinden. Eisen und Nickel gehören zu erdölstämmigen Kontaminationen eines Katalysators, wie auch Vanadium [61]. Reaktoren und Rohrleitungen können auch zur Kontamination durch Eisen, Chrom und Nickel beitragen.
- Im Gegensatz zum vorher gesagte würden Elemente wie Schwefel, Vanadium und Barium im Innern des Katalysators höher konzentriert sein, weil ihre Konzentration zunimmt.
- Ein große Anzahl von Elementen zeigt keine deutliche Tendenz im Hinblick auf eine Konzentrationsänderung (z.B.: Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb).
- Der in den Meßprotokollen zu findende Chlorgehalt von ca. 250ppm ist auf eine Kontamination zurückzuführen. Alle anderen untersuchte Katalysatoren, auch die aus den Versuchen, haben alle Chlorgehalte unter der Nachweisgrenze der RFA von <10ppm.

Grundsätzlich neigen alle Katalysatoren, die beim katalytischen Cracken Verwendung finden, zum verkoken. Organische Komponenten blockieren damit die Poren des Katalysators und beeinträchtigen die Aktivität des Katalysators. Die Aktivität wird auch schon teilweise durch die Einflüsse der zuvor genannten anorganischen Komponenten beeinflusst.

Die Verkokungen werden durch eine Oxidation mit Hilfe von Luftsauerstoff beseitigt (abgebrannt). Anorganische Komponenten können im wesentlichen auf diese Weise

jedoch nicht entfernt werden, so daß insbesondere Nickel soweit aufkonzentriert wird, daß eine weitere Verwendung ausgeschlossen ist.

Die Verkokung selbst kann über die BET-Oberfläche des gebrauchten Katalysators abgeschätzt werden. Die Abscheidung organischer Komponenten ist auch mit Hilfe von Elementaranalysen möglich. Die spezifische Belastung des Katalysators aus den Versuchen mit bestimmten Elementen ist mit Hilfe der RFA qualifizierbar und quantifizierbar.

Der aus den Versuchen stammende gebrauchte Katalysator erfährt unter den Gebrauchsbedingungen der Pyrolyseversuche vergleichbare Bedingungen. Dies sind im wesentlichen die Temperatur von rund 450°C und eine reduzierende Atmosphäre. Damit ist für die gebrauchten Katalysatoren aus den eigenen Pyrolyseversuchen die Vergleichbarkeit voll gegeben. Die Ergebnisse der oxidierenden Konditionierung des Katalysators im Muffelofen (Cat-Reg. bzw. Cat-Regt.) für die o.g. Untersuchungen sind jedoch nicht voll vergleichbar.

Die Verkokung des regenerierten Katalysators macht sich als Verdünnungseffekt für die Konzentration der Elemente bemerkbar. Zur Errechnung der Konzentration wurde diese Verdünnung herausgerechnet. In Zusammenhang mit den bekannten materialspezifischen und verfahrenstechnischen Parametern lassen sich dann Rückschlüsse auf die Einflüsse auf das gebrauchte Katalysatormaterial ziehen.

### 3.1 Klärschlammpyrolyse

Für die drei Pyrolysen wurden alle Katalysatoren elementaranalytisch untersucht. Die BET-Oberfläche des jeweiligen Materials wurde bestimmt. Für den Klärschlamm sind im folgenden separat die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 33: Verfahrenskenndaten und untersuchte Parameter des Katalysators

<u>Datum</u>	<u>4. März</u>	<u>23. April</u>	<u>11. März</u>
durchgesetzte			
Klärschlammmenge [g]	139,4	193,9	218,2
Förderrate [g/h]	209,1	145,0	106,4
C-Gehalt [%]	0,52	1,32	0,62
H-Gehalt [%]	0,08	0,11	0,06
N-Gehalt [%]	0	0,1	0
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	127±2	126,5±1,5	127±1
Glühverlust [%]	---	1,25	---

Die Vergleichsdaten der Elementaranalyse für den aus der Raffinerie erhaltenen regenerierten Katalysator sind ein C-Gehalt von 0,10%, ein H-Gehalt von 0,08% und ein N-Gehalt von 0,01%. Aus diesen Angaben läßt sich folgern, daß die Verkokungen wesentlich aus Kohlenstoff bestehen mit wahrscheinlich sehr geringen Wasserstoffanteilen. Auf Grund des Stickstoffgehalts des Klärschlammes findet sich auch Stickstoff auf dem Katalysator wieder. Der Koksgehalt als Ergebnis von Standardaktivitätsversuchen erreicht für den RESOC-G einen Wert von 2% als Koks (kein Hinweis auf näheres Verfahren zur Bestimmung) [58].

Die BET-Oberfläche des regenerierten Katalysators liegt im Vergleich zu der der gebrauchten Materialien bei  $146 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Damit liegt die Abnahme zum ursprünglichen Wert bei 13%. Die BET-Oberflächen sind für alle gebrauchten Katalysatoren im Rahmen der Fehlergenauigkeit gleich. Offenbar bedeutet das, daß unabhängig von absoluter Masse und Förderrate die Verkokung einen Grenzwert erreicht hat, der nicht überschritten wird. Inwieweit dies für die Aktivität ebenfalls gilt, kann an dieser Stelle aus diesen Daten nicht beantwortet werden.

Wenn die Aktivität des Katalysatormaterials deutlich abnehmen würde, müßte auch der relative Anteil gecrackter leichtflüchtiger Produkte abnehmen. Der relative Anteil von Ölen aus der Kühlfalle gibt keinen Hinweis darauf, daß die Aktivität deutlich gesunken wäre.

Der Anteil hochsiedender Verbindungen sollte zunehmen, so daß in dem nachgeschalteten Zyklon des Katalysereaktors und den Übergangsleitungen vermehrt hochsiedende Komponenten zu finden sein müßten. Der auf das Edukt bezogene relative Anteil dieser gravimetrisch bestimmten hochsiedenden Komponenten ändert sich nicht wesentlich. Er liegt im Bereich von rund einem Prozent der eingesetzten Trockensubstanz in allen drei Versuchen.

### **3.2 Lackiertes Holz**

Für die Beurteilung des Katalysators aus der Pyrolyse von lackiertem Holz kann nur auf einen Versuch zurückgegriffen werden. In der Tabelle sind alle relevanten Daten aufgeführt.

Tabelle 34: Kenndaten der Pyrolyse von lackiertem Holz - Katalysatordaten

Menge [g]	99,9
Förderrate [g/h]	50
Elementaranalyse - Katalysator	
C-Gehalt [%]	3,3
H-Gehalt [%]	0,2
N-Gehalt [%]	0,03
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	106,4±3,0

Im Vergleich zu den Klärschlamm-pyrolysen sinkt die BET-Oberfläche drastisch ab. Trotz vergleichbarer Substanzmengen liegt die Reduktion der Oberfläche im Vergleich zum regenerierten Katalysator bei über 27% der ursprünglichen Oberfläche. Der C-Gehalt liegt ebenfalls deutlich über dem Koksgehalt wie er aus dem o.g. Standardversuch her bekannt ist (2%). Visuell war dieser Effekt ebenfalls deutlich wahrnehmbar, da das gebrauchte Material grau-schwarz war im Gegensatz zum relativ hellen Grau des Katalysators aus den Klärschlamm-pyrolysen.

Unter diesen Umständen muß damit gerechnet werden, daß die Aktivität schon deutlich gemindert ist. Der Ölanteil bewegt sich aber noch im gleichen Rahmen wie bei den Klärschlamm-pyrolysen von rund einem Viertel auf die organische Trockensubstanz bezogen. Der Anteil hochsiedender Verbindungen ist im Vergleich dazu (Öl im Zyklon/Übergang) jedoch deutlich erhöht und bewegte sich bei 21% verglichen mit den Klärschlamm-pyrolysen, bei denen sich die Relation hochsiedender Verbindungen zur gesamten Ölausbeute bei 10% und weniger bewegt. Dies kann als Hinweis auf geringere Aktivität interpretiert werden.

### 3.3 Linoleum

Da die Linoleum-pyrolyse mit sehr geringen Mengen Ausgangsmaterial durchgeführt wurde, können auch in diesem Kapitel nur Tendenzen festgehalten werden. Nachfolgende Tabelle führt alle relevanten Daten auf.

Tabelle 35: Kenndaten der Pyrolyse von Linoleum - Katalysatordaten

Menge [g]	13,9
Förderrate [g/h]	70
Elementaranalyse - Katalysator	
C-Gehalt [%]	0,8
H-Gehalt [%]	0,1
N-Gehalt [%]	0,01
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	139,7±0,4

Die BET-Oberfläche als Maß für die Verkokung nimmt auch bei den geringen geförderten Mengen signifikant ab. Dies ist weiter im C-Gehalt ablesbar. Der Gesamtölgehalt bewegt sich ebenfalls im Rahmen von 25% aber auch bei deutlicherer Verkokungstendenz, da der Koks auf dem Katalysator einen deutlich höheren Anteil an den Produkten ausmacht.

### 3.4 Vergleich der gebrauchten Katalysatoren mit Hilfe der RFA

Da der Katalysator in den drei Pyrolyseversuchen annähernd den gleichen Bedingungen ausgesetzt war (Temperatur: 450°C, reduzierende Atmosphäre), soll im folgenden der spezifische Einfluß der Edukte untersucht werden.

Eine Reihe von Elementen, die spezifisch für den Katalysator sind, nicht jedoch in den Edukten enthalten sind, geben darüber Auskunft, inwieweit eine Vergleichbarkeit der Katalysatoren aus den Pyrolyseversuchen und des Katalysators aus der oxidierenden Konditionierung gegeben ist. Die Aufnahme von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch den Katalysator wird als Verdünnung der im Material enthaltenen Elemente interpretiert. Berücksichtigt man diesen Verdünnungsfaktor und vergleicht die Ergebnisse für diese Elemente untereinander, so resultieren für die gebrauchten Katalysatoren Werte innerhalb der gegebenen Standardabweichung. Die zugrundegelegten Faktoren für die verschiedenen Materialien sind:

Linoleum	0,99543
Klärschlamm	0,98459
lackiertes Holz	0,96519

Dividiert man mit diesen Faktoren die in den Meßprotokollen zu findenden Konzentrationen der Elemente, so resultieren die in der nachfolgende Tabelle aufgelisteten Konzentrationswerte für das jeweilige Element. In der Tabelle sind die Probenamen des jeweiligen Materials vorangestellt.

Tabelle 36: Elemente als spezifische Bestandteile des Katalysators [mg/kg]

Element	V	Zr	Ce	Pr	Nd
LG-CAT	1005	123	1447	1145	1226
KS-CAT	1050	131	1422	1127	1188
KH-CAT	1030	126	1399	1129	1202
Cat.-Reg.	1150	141	1620	1280	1380

Für alle Katalysatoren aus den reduzierenden Versuchsbedingungen liegen die Konzentrationen der in relativ großer Konzentration vorliegenden seltenen Erden (Ce, Pr, Nd) innerhalb der Fehlergrenze des analytischen Verfahrens. Für Vanadium als erdölstämmige Kontamination ist dies erfüllt und auch für Zirkonium ist diese Bedingung fast erfüllt. Für alle anderen Elemente gelten Sondereinflüsse, die im Anschluß diskutiert werden.

Bei verschiedenen Vorbehandlungen die gleiche Konzentration von Elementen messen zu wollen, scheint nicht möglich zu sein. Für die oben genannten, nicht in den Edukten vorkommenden Elemente findet sich in dem oxidierend konditionierten Material eine um rund 10% bis 15% höhere Konzentration der jeweiligen Elemente. Für die geeignete Konditionierung des Katalysators müßte ggf. auf die Konditionierung mit Wasserdampf zurückgegriffen werden, wie sie auch als Konditionierung eines FCC-Katalysators für den Micro-Activity-Test (MAT) praktiziert wird [67].

An Hand der nachfolgenden Tabelle werden die spezifischen Einflüsse der Edukte und auch der Reaktionsbedingungen diskutiert. Einige nur im unteren Spurenbereich vorkommende Elemente sind nicht aufgeführt. Die zugehörigen Meßprotokolle der RFA sind in den Anhängen 16-1 und 16-2 zu finden.

Tabelle 37: Untersuchte Elemente im gebrauchten und regenerierten Katalysator

Katalysator	LG-CAT	KS-CAT	KH-CAT	Cat-Reg.
Aluminium [%]	17,5	18,5	18,1	17,6
Silizium [%]	17,4	18,4	18,0	17,0
Phosphor [mg/kg]	425	459	420	1150
Schwefel [mg/kg]	342	294	261	216
Kalium [mg/kg]	570	599	581	598
Calcium [mg/kg]	391	457	408	406
Titan [mg/kg]	5977	6399	6351	6490
Eisen [mg/kg]	5435	5129	5398	7000
Nickel [mg/kg]	604	593	594	652
Kupfer [mg/kg]	18,6	15,7	19,1	25,9
Zink [mg/kg]	51,4	47,7	50,0	70,6
Strontium [mg/kg]	60,0	56,1	56,6	65,6
Zinn [mg/kg]	11,3	8,8	9,4	11,9
Antimon [mg/kg]	10,8	8,4	8,9	12,8
Barium [mg/kg]	60,0	51,7	51,1	50,9
Blei [mg/kg]	35,1	33,1	35,2	45,2

Unter den nachfolgenden Spiegelstrichen sind die abzuleitenden Aussagen aufgeführt.

- Aluminium und Silizium sind mit Sauerstoff die Hauptstrukturelemente und sind im KS-CAT in höchster Konzentration anzutreffen. Ein Teil der höheren Konzentration könnte mit dem Durchtritt von Partikeln entsprechender Zusammensetzung aus dem Klärschlammmaterial zusammenhängen.
- Phosphor als Hauptkomponente im Klärschlamm tritt offenbar auch durch die Sinterplatte hindurch, wobei die Werte innerhalb der Standardabweichung liegen.
- Schwefel als reagierendes Element ist in höherer Konzentration auf LG-CAT anzutreffen, da das Linoleum im Vergleich zu den anderen Materialien offenbar den höchsten organischen Schwefelgehalt hat. Beim Klärschlamm liegt Schwefel als Sulfat aus dem Fällungsmittel vor.
- Kalium liegt relativ in KS-CAT in höchster Konzentration vor, was ebenfalls den Durchtritt von Kalium nahelegt.
- Calcium liegt relativ und signifikant zu den anderen gebrauchten Katalysatoren und zum regenerierten Katalysator in höchster Konzentration im KS-CAT vor. Feinste Kalkpartikel durchdringen offenbar die Sinterplatte.
- Obwohl Eisen im Klärschlamm im Prozentbereich vertreten ist, sorgt es nicht für eine Anreicherung auf dem Katalysator.
- Nickel, Kupfer, Zinn, Antimon und Blei sind im KH-CAT und KS-CAT jeweils in geringster Konzentration vertreten, was durch die Länge der Versuche erklärbar ist und beim Pyrolysegas des Klärschlammes ggf. auch durch einen höheren Wasserstoffanteil.
- Titan ist auf LG-CAT nicht erhöht, sondern sogar deutlich erniedrigt, obwohl Titan zu den Hauptbestandteilen des Linoleums gehört.
- Strontium auf LG-CAT hingegen ist relativ zu den anderen Katalysatoren leicht erhöht, weil es wahrscheinlich einen relativ bedeutenden Spurenanteil ausmacht.
- Barium hat auf LG-CAT die höchste Konzentration, da offenbar Barium wieder die Sinterplatte durchtritt und sich auf dem Katalysator ablagert.
- Zink, obwohl es im lackierten Holz im Prozentbereich vertreten ist und flüchtig ist, lagert sich nicht auf dem Katalysator ab.

Nachfolgende Abbildung zeigt den Ausschnitt aus dem Katalysereaktor, der die Anordnung aus konischer Kammer, Sintermetallplatte und darüberliegender Katalysatorschicht verdeutlicht.

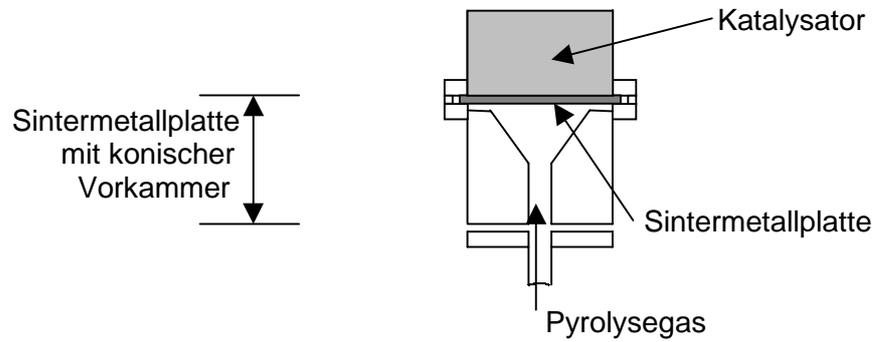


Abbildung 12 Ausschnitt des Katalysereaktors mit eingebauter Sintermetallplatte

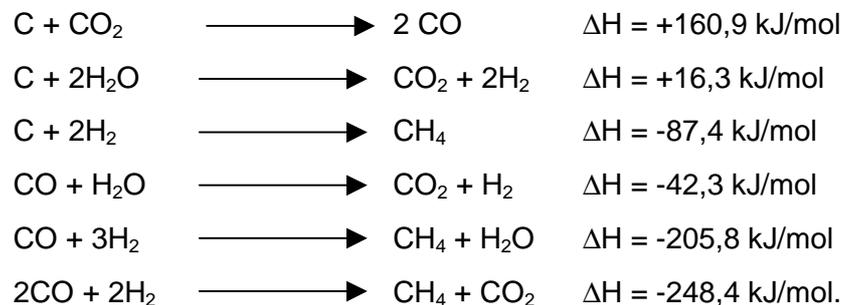
## 4 Vergasung der Pyrolysekokse mit Wasserdampf

### Einführung

Die Vergasung der resultierenden Fraktionen aus der Pyrolyse ist Teil des Gesamtkonzepts. Dazu wird Wasserdampf als Vergasungsmedium eingesetzt. Die Grundgleichung (Wassergasreaktion) hierzu lautet:



Aus dieser Gleichung lassen sich nicht der Kohlendioxidanteil und auch nicht der Methananteil erklären (Methan wäre auch als unreaktiertes Pyrolyseprodukt denkbar). Folgende weitere Reaktionen sind daneben von Bedeutung, wobei die Daten aus [65] entnommen wurden:



Für die Vergasung wurden die festen Fraktionen des Reaktorkokes/Überlauf untersucht. Für das lackierte Holz bzw. Linoleum war das der Reaktorkoks, der den weit überwiegenden Teil des zu vergasenden Materials ausmachte. Beim Klärschlamm erfolgte auf Grund der Korngrößenverteilung eine Aufsplitterung der Produktfraktionen.

Für den Vergasungsprozeß ist es von Bedeutung, wieviel Material in der festen Phase bzw. in der Gasphase abreagiert. Dazu wird üblicherweise der Anteil an flüchtigen Anteile bestimmt.

Für die verfahrenstechnische Auslegung eines Prozesses ist der Reaktionsfortschritt von großer Bedeutung. Für die stark aschehaltigen Edukte konnte dieser Fortschritt über eine einfache Kinetik definiert und bestimmt werden. Für das lackierte Holz erwies sich dieser Ansatz als nicht tauglich. Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde der Reaktionsfortschritt festgehalten. Kleine Materialmengen wurden der Wirbelschicht entnommen, die elementaranalytisch untersucht wurden (Verfahren: siehe Anhang bzw. Abbildung 15).

Klärschlamm wurde mit Hilfe der Laborapparatur in größerer Menge mit Wasserdampf vergast. Für diesen Versuch wurde die Gaszusammensetzung bestimmt.

Verbleibendes Material aus den kinetischen Versuchen wurde ebenfalls mit Hilfe der RFA untersucht. Darüberhinaus wurde die Vergasung des Klärschlammkokes in

der Laborapparatur hinsichtlich der Schwermetallverteilung untersucht. Diese Untersuchung ist wieder von Interesse, da sich die Verteilung von Elementen auf Grund der Temperatur (900°C) noch einmal deutlich von der Pyrolyse unterscheidet.

## 4.1 Klärschlamm

### 4.1.1 Bestimmung der flüchtigen Anteile des Klärschlammkokes – Vergasungskinetik

Für die Bestimmung der flüchtigen Anteile wurde der Pyrolysekoks unter Stickstoff bei 900°C fünf Minuten in dieser Umgebung gehalten. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines 2-Punktreglers bei  $900\pm 2^\circ\text{C}$  gehalten. Ein ausreichender Stickstoffstrom sorgte für die nötige Abfuhr der flüchtigen Anteile. Der Koks hatte folgende Ausgangseigenschaften.

- BET-Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] 23,5 $\pm$ 1,5
- Glühverlust bei 550°C [m%] 15,3

Über die Elementaranalyse wurden die C,H,N-Gehalte des Kokes vor der Reaktion und nach Bestimmung der flüchtigen Anteile gemessen. Der Glühverlust als summarische Größe ist weniger aussagekräftig. Über die C,H,N-Gehalte sind die reaktiven Anteile am besten ermittelbar. Die Elementaranalyse unterscheidet jedoch auch nicht zwischen Kohlenstoff in reinen organischen Komponenten und anorganischem Kohlenstoff (z.B.  $\text{CO}_2$  aus Carbonat). Die nachfolgende Tabelle listet die entsprechenden Gehalte auf.

Tabelle 38: C,H,N-Gehalte der Kokes vor und nach Bestimmung der Flüchtigen

Element	C	H	N
Ausgangskoks [%]	17,1	0,8	1,4
Abreagierter Koks [%]	15,2	0,3	0,3

Die relative Abnahme der organischen Komponenten erstreckt sich am stärksten auf Wasserstoff und Stickstoff. Der über vier Versuche gemittelte Verlust an flüchtigen Komponenten beträgt ca.  $14,42\pm 0,82\%$  bei einer Haltezeit von 5 Minuten bei 900°C. Legt man die Ergebnisse für den C,H,N-Gehalt zugrunde im Vergleich von Edukt und abreagiertem Koks, so können offenbar 50% und mehr der flüchtigen Bestandteile nur Sauerstoff sein. Bei der Vergasung würden zunächst die Flüchtigen entweichen und dann die Reaktion des verbleibenden Kohlenstoffs einsetzen. Die Vergasungstechnik muß diesem Umstand Rechnung tragen. Für die Frage, wie schnell bzw. in welcher Zeiteinheit der verbleibende Koks abreagiert, wurde eine Kinetik erstellt.

In einer Quarzglasapparatur wurde eine Mischung von Klärschlammkoks aus den schon beschriebenen Pyrolyseversuchen vorgelegt. Diese wurde auf die Reaktionstemperatur von 900°C gebracht, so daß die flüchtigen Anteile ausgetrieben wurden. Anschließend wurde Wasserdampf zudosiert, der mit dem Kohlenstoff des Kokes abreagierte. Die Vergasungskohle hatte folgende Ausgangsgehalte (Mischung aus den Klärschlammpyrolysen):

- C-Gehalt [%]            18,98
- H-Gehalt [%]            0,76
- N-Gehalt [%]            1,21

Tabellarisch sind die jeweiligen Gehalte an Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Zeit in Massenprozent aufgeführt.

Tabelle 39: C-Gehalt des Reaktormaterials mit dem Reaktionsfortschritt in [min]

Zeit [min]	0	5	11	15	20	25	30	45
Kohlenstoff [%]	14,04	7,63	3,33	1,45	0,77	0,36	0,30	0,27

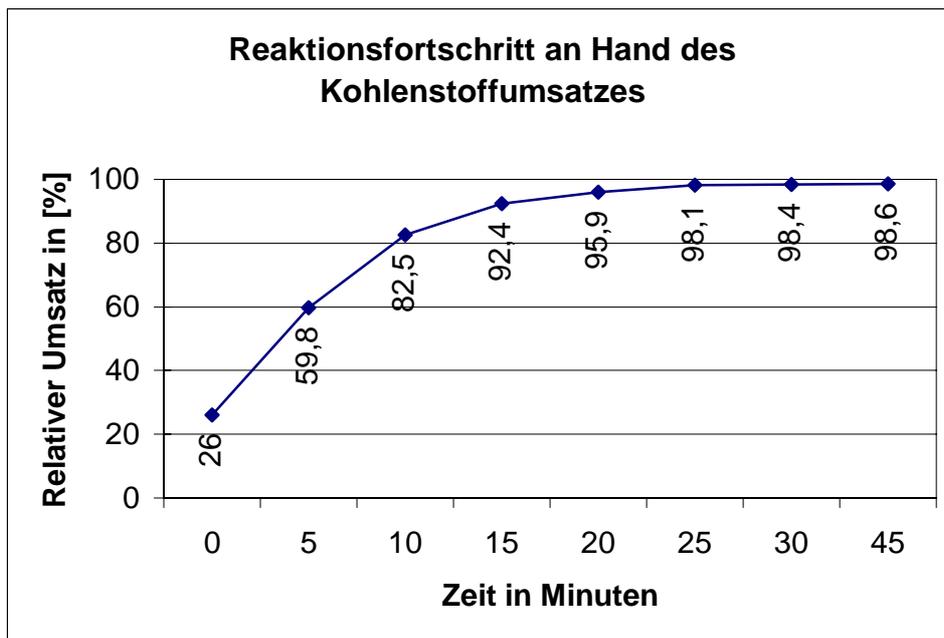


Abbildung 13 Relativer Kohlenstoffumsatz der Vergasung von Klärschlammkoks

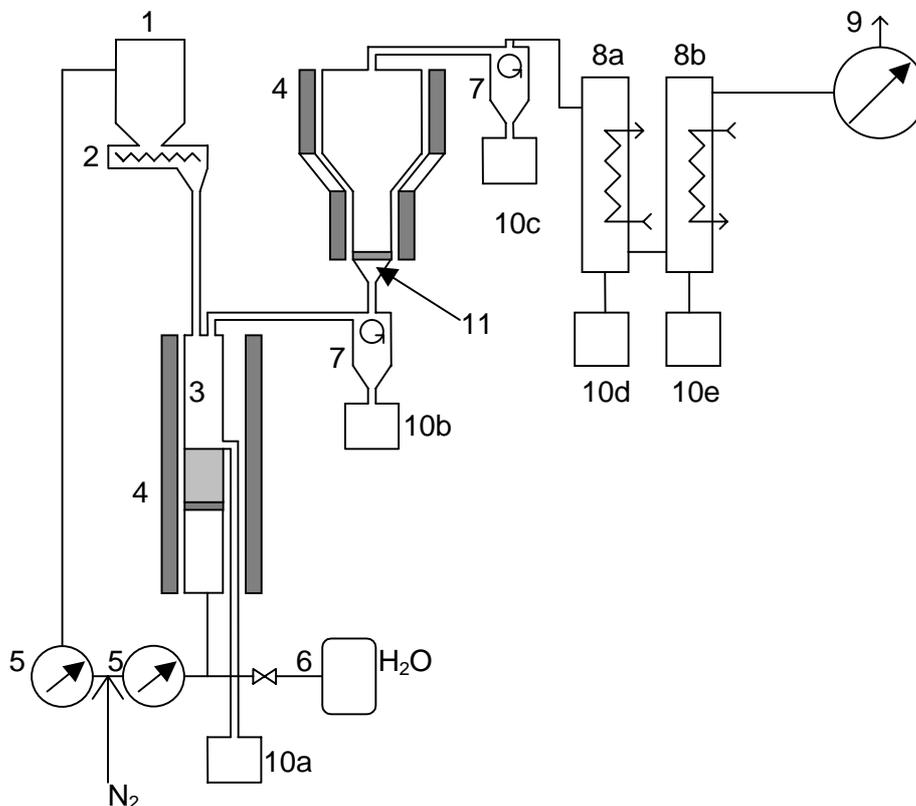
Als relativer Umsatz wird hier das Verhältnis aus gegebenem C-Gehalt zum Anfangsgehalt an Kohlenstoff (vor dem Austreiben der Flüchtigen unter Stickstoff) aufgefaßt.

Die gemessenen Restgehalte an Kohlenstoff können auch unter den im Elementaranalysengerät herrschenden Bedingungen (1200°C) freigesetzte CO<sub>2</sub>-Gehalte (der CO<sub>2</sub>-Anteil ist die Meßgröße) aus der Karbonatisierung des gekalkten Klärschlammes sein.

Auffällig ist dennoch die gute Abreaktion des Pyrolysekokes aus Klärschlamm in relativ kurzer Zeit. Dies hängt ggf. mit dem im Koks stark vorhandenen Calcium zusammen. In der Literatur wird speziell über die positiven Effekte auf die Vergasung von organischem Material in Gegenwart von Calcium berichtet [71, 72, 73].

#### 4.1.2 Vergasung von Klärschlammkoks mit der Laborapparatur

Der Vergasungsversuch für den Klärschlammkoks aus den Pyrolyseversuchen wurde mit den Rückständen aus dem Reaktor und den Überläufen durchgeführt. Die Laborapparatur wurde soweit modifiziert, daß über einen Dampfkessel Wasserdampf in ausreichender Menge dosiert werden konnte. Die nachfolgende Darstellung gibt den Aufbau der Apparatur wieder.



- |  |   |
|--|---|
| 1 – Dosierbehälter                         | 10a – Reaktorüberlauf                                       |
| 2 – Förderschnecke                         | 10b – Zyklonasche   |
| 3 – Reaktor mit Wirbelschicht/Anströmboden | 10c/d/e – Auffangbehälter                                   |
| 4 – Heizung                                | 11 – Sintermetallplatte mit konischer Vorkammer / Feinasche |
| 5 – Stickstoffdosierung                    |   |
| 6 – Wasserdampfszufuhr                     |   |
| 7 – Zyklone                                |   |
| 8a/b – Kondensatoren                       |   |
| 9 – Gasuhr                                 |   |

Abbildung 14: Apparativer Aufbau der Laborvergasung

Der Wasserdampf wurde während des Versuchs zur alleinigen Fluidisierung des Kokes bzw. der Vergasungasche eingesetzt. Der Dosierer für den Koks wurde vor Beginn der Vergasung mit Stickstoff gespült und während der Vergasung wurde ein ständiger Stickstoffstrom über die Dosierung mit in den Reaktor eingebracht. Im Reaktor wurde eine gewisse Menge Koks vorgelegt unter Stickstoffzufuhr wurde auf 905°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der Stickstoffstrom über den Anströmboden abgeschaltet und der Wasserdampf aus dem Kessel zudosiert. Über den Überdruck und den Öffnungsgrad eines Regulierventils wurde der Dampf dosiert.

Die verfahrenstechnischen Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 40: Verfahrensparameter der Wasserdampfvergasung

Parameter	
Reaktionstemperatur [°C]	905
Stickstoffstrom [l/h]	33
Wasserdampf [g/h]	195
Klärschlammkoks [g/h]	93
Edukte	
Klärschlammkoks [g]	142,6
Wasser [g]	260
Produkte	
Vergasungasche im Reaktor/Überlauf [g]	56,7
Vergasungasche als Zyklonasche [g]	54,9
Rückstand unterhalb der Sinterplatte [g]	1,1
Vergasungsgase [g]	48,8

Aus dem Verhältnis von Wasserdampf und Stickstoff läßt sich für den Reaktor ein Wasserdampfpartialdruck von über 90% ableiten. Da der Wasserdampf den Reaktorinhalt fluidisiert, hat man im unteren Teil des Reaktors eine nahezu vollständige Wasserdampfatmosphäre, die im mittleren und oberen Teil zur Hauptsache aus Wasserdampf, aber aus Stickstoff aus der Förderung und den entstehenden Reaktionsgasen besteht. Aus diesen Verhältnissen ergeben sich Gaszusammensetzungen, die in der Apparatur nicht ermittelt werden konnten.

Aus dem laufenden erkalteten Gasstrom wurden Proben genommen und diese nach Versuchsende unverzüglich analysiert. Dies war nötig, um ggf. Leckageverluste von Wasserstoff zu vermeiden.

Wie sich im nachhinein herausgestellt hat, ist der Versuch mit einem sehr hohen Wasserdampfüberschuß gelaufen, der weit über die stöchiometrisch notwendige

Menge hinausging. Dies hat auch dazu geführt, daß eine ungünstige Verteilung der festen Produkte erfolgte, da die Austragsgeschwindigkeit erreicht wurde. Dies äußerte sich darin, daß fast 50% des Edukts sich als Asche im Zyklon wiederfand. Diese Fraktion hatte einen dementsprechend hohen Kohlenstoffgehalt. Erstaunlicherweise fanden sich aber nur knapp ein Prozent der festen Produkte als Feinstaub unter der Sinterplatte wieder.

Für die Reaktionsführung im technischen Prozeß ist die Verteilung der jeweiligen Fraktionen von großer Bedeutung. Zur Orientierung sind die CHN-Analysen der Edukte und Produkte im folgenden in Massenprozent aufgeführt.

Tabelle 41: CHN-Analysen der Edukte und Produkte der Wasserdampfvergasung

Element	C	H	N
Klärschlammkoks	18,98	0,76	1,21
Vergasungsasche (Reaktor)	0,31	0,03	-
Zyklonasche	6,11	0,31	0,05
Feinstaub / Sintermetallplatte	47,06	1,18	-

Aus diesen Daten ergeben sich insofern Konsequenzen, als die ungünstige Verteilung der Hauptfraktionen zugunsten der Vergasungsasche verschoben werden sollte und prinzipiell mit einem Feinstaubanteil zu rechnen ist, der einen hohen Kohlenstoffgehalt hat. Die Abreaktion bei dieser Temperatur und diesem Wasserdampfpartialdruck ist gut.

Für die Gaszusammensetzung ergibt sich mit Hilfe der Gasanalytik ohne Stickstoffanteile folgende prozentuale Zusammensetzung in Massenprozent.

Tabelle 42: Zusammensetzung der Produktgase aus der Wasserdampfvergasung

	Massenprozent	Volumenprozent
Kohlendioxid	74,5	26,5
Kohlenmonoxid	17,0	9,5
Wasserstoff	8,1	63,5
Kohlenwasserstoffe	0,4	0,4

Insbesondere die relativ niedrigen Anteile an Kohlenwasserstoff, die weit überwiegend aus Methan bestehen, bestätigen bisherige Ergebnisse aus Vergasungen. Dies ist auch ein Hinweis darauf, daß die Vergasung relativ vollständig abläuft. Unerwünscht ist jedoch der hohe Kohlendioxidgehalt, dem in der Aufbereitung eines solchen Gases Rechnung getragen werden muß, z.B. durch die schon erwähnte alkalische Wäsche. Ferner können die Kohlendioxidgehalte das Ergebnis der CO<sub>2</sub>-Abgabe aus den Carbonaten sein.

Zum Brennwert bzw. Heizwert trägt der Kohlendioxidanteil nicht bei. Legt man die Hauptkomponenten zugrunde, resultieren wieder folgende Ergebnisse für den Normkubikmeter im trockenen Zustand:

- Brennwert 9450 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Heizwert 8190 kJ/Nm<sup>3</sup>

Spurengasbestandteile konnten qualitativ ermittelt werden. Aus den Stickstoffanteilen resultierte Ammoniak, Schwefelanteile begünstigten die Schwefelwasserstoffproduktion. Auch aus den anorganischen Schwefelkomponenten, die ursprünglich sulfatisch aus den Fällungsmitteln des Klärschlammes vorlagen, werden offenbar reduzierte Schwefelverbindungen. Ein Indiz hierfür sind ebenfalls die meßbaren und steigenden Schwefelanteile der in den Koksen gemessenen Schwefelgehalte.

#### **4.1.3 Anreicherung bzw. Flüchtigkeit der Elemente bei der Vergasung von Klärschlammkoks mit Wasserdampf**

##### **Einführung**

Die Vergasung der Edukte, d.h. der verschiedenen Koke erfolgte in reiner Wasserdampfatosphäre. Der Wasserdampf fluidisierte eine kleine Wirbelschicht im Quarzglasreaktor. Eine Beruhigungszone sorgte für den Verbleib von partikulärem Material im Reaktor. Dennoch war die Apparatur so aufgebaut, daß Aerosole und ggf. molekular flüchtige Elemente durchaus mit dem Gasstrom in den Laborabzug ausgetragen werden konnten.

Verfahrenstechnisch war hierbei aber nicht eine so scharfe Trennung von Fraktionen möglich, wie dies mit Hilfe der Laborapparatur möglich ist. Trotzdem sagen die erhaltenen Ergebnisse etwas über das Verhalten bestimmter Elemente unter heißen reduzierenden Bedingungen aus. Die Flüchtigkeit und das Reaktionsverhalten sind eindeutig identifizierbar. Die Reaktionszeiten bewegten sich bei allen drei Materialien im Bereich von 45 bis 50 Minuten.

Auf die Errechnung von Anreicherungsfaktoren für alle Elemente wird in diesem Abschnitt verzichtet. Nur auf die für die Ausgangsstoffe typischen Verbindungen und reaktiven Verbindungen wird eingegangen. Der Anreicherungsfaktor ist wieder so definiert:

$$C_{\text{Vergasungsgasche}}/C_{\text{Vergasungskoks}} = F_{\text{Anreicherung}}$$

Hier zeigte sich auch die Grenze der Röntgenfluoreszenz zur Analyse der Elemente. Insbesondere die Vergasungsgasche aus dem Koks des lackierten Holzes führte zu

einer relativ starken Streuung der Anreicherungsfaktoren. Die Streuung der Faktoren für die anderen Vergasungsaschen aus dem Linoleum und dem Klärschlammkoks bewegten sich innerhalb engerer Grenzen. Offenbar sorgt eine sehr gute homogene Verteilung aller Elemente im Material für dieses Ergebnis. Für Teilbehandlungen muß ggf. eine definierte Mahlung von Edukten und Produkten für die nötige Homogenisierung sorgen.

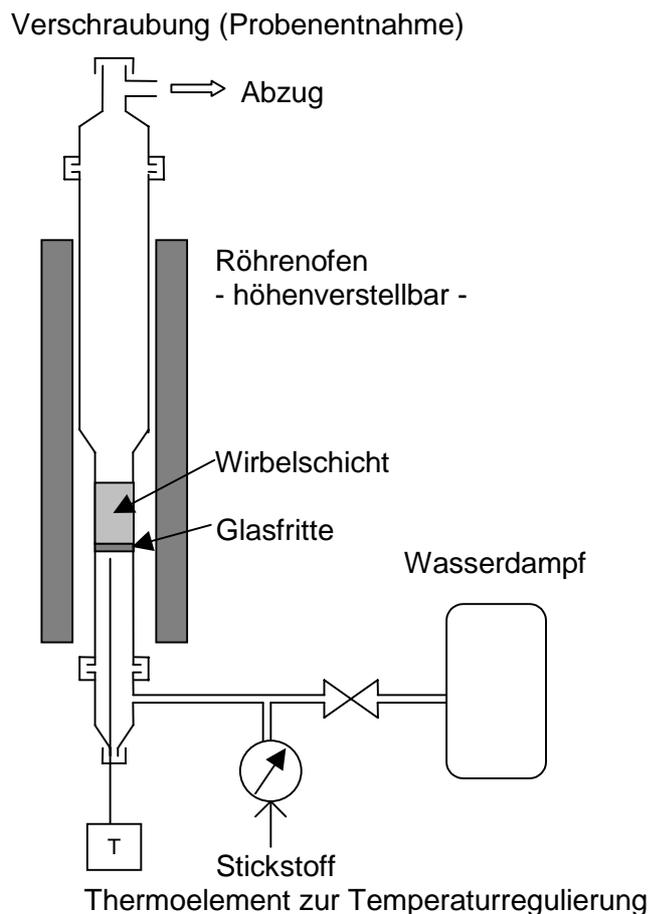


Abbildung 15 Quarzglasreaktor zur Vergasung der Pyrolysekokse

### Koks aus den kinetischen Versuchen

Die in dem kinetischen Vergasungsversuch gewonnene Asche wurde mit der RFA untersucht. Die Streuung der errechneten Anreicherungsfaktoren wird enger und die Schärfe, mit der ein Element als flüchtig qualifiziert werden darf, wird größer. Die Konzentrationen der Elemente in der Vergasungsasche und der vergasten Kohle sind im Anhang 19 unter KS-VK bzw. VKS aufgeführt. Dieses Material zeigt über die Elementaranalyse nur noch einen Kohlenstoffgehalt von 0,27%. Die Anreicherungen in der Vergasungsasche des Klärschlammkokes werden nachfolgend aufgeführt.

Tabelle 43: Anreicherungsfaktoren für die Elemente bei der Wasserdampfvergasung von Klärschlammkoks in der Asche

Elemente mit Prozentanteil größer 0,3%		Prozentanteil von 0,05 bis 0,3%	
Eisen	1,30	Schwefel	0,12
Kalium	1,39	Chlor	0,94
Calcium	1,42	Zink	0,96
Titan	1,48	Mangan	1,18
Silizium	1,59	Kupfer	1,26
Aluminium	1,81	Strontium	1,29
Phosphor	1,95	Barium	1,38
Magnesium	2,57		
Weitere Elemente im Spurenbereich			
Silber	1,33		
Niob	1,34		
Lanthan	1,35		
Zirkonium	1,35		
Rubidium	1,40		
Weitere flüchtige Spurenelemente			
Blei	0,48		
Chrom	0,68		
Brom	0,84		
Zinn	0,92		
Antimon	1,03		
Molybdän	1,18		

Zu den indifferenten Elementen gehören sicherlich Yttrium, Gallium, Nickel und Cer wegen des Konzentrationsbereichs, in denen sie in der Asche vorhanden sind.

Bezüglich nachfolgender Elemente können folgende Aussagen gemacht werden.

- Schwefel gehört unter Vergasungsbedingungen der Wasserdampfvergasung zu den flüchtigsten Elementen (wahrscheinlich Bildung von Schwefelwasserstoff).
- Die Halogene Chlor und Brom reichern sich ebenfalls ab und verlassen damit den festen Rückstand (wahrscheinlich Chlorwasserstoff, ggf. auch als salzartiges Aerosol)
- Zink, Mangan, Blei, Chrom, Zinn, Antimon und Molybdän sind in mehr oder weniger geringerem Umfang flüchtige Komponenten.
- Silizium, Aluminium und Phosphor reichern sich überproportional an, wobei aber nach bisheriger Erkenntnis Matrixeffekte die Qualifizierung und Quantifizierung durchaus behindern könnten.

- Für Magnesium gilt das zuvor gesagte in viel stärkerem Maß als für die Elemente Silizium, Aluminium und Phosphor.

Die Asche aus der Vergasung des Klärschlammkokes ist hinsichtlich der enthaltenen problematischen Schwermetalle, insbesondere Cadmium, Zink und Blei angereichert. Auffällig sind der erhöhte Kupfergehalt und Silbergehalt. Diese Schwermetalle überschreiten hinsichtlich der Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft keine Grenzwerte. Silber ist nach der Klärschlammverordnung nicht reglementiert. Mit Mangan, Nickel, Kupfer und Zink sind auch essentielle Spurenelemente in der Asche enthalten. Phosphor, Kalium, Calcium und Magnesium sind wichtige Nährstoffelemente.

### **Vergasung des Kokes in der Laborapparatur**

Bei der Vergasung des Pyrolysekokes aus Klärschlamm erfolgt eine weitere Abreaktion der organischen Anteile. Diese Abreaktion führt zu einer wahrscheinlich noch offeneren Struktur des Koksgranulats bis hin zum Zerfall von Material in feine Partikel. Für den Vergasungsprozeß wurden Koke aus den verschiedenen Pyrolysen zusammengestellt. Diese waren die Koke aus dem Reaktorbettmaterial und den Überläufen der Versuche.

Der Bau des Reaktors ohne eine Beruhigungszone führt unter den verfahrenstechnischen Bedingungen der Wirbelschicht zum Austrag des feinpartikulären Materials.

Für die Untersuchungen wurden die drei Fraktionen:

- Bettmaterial/Überlauf
- Zyklonmaterial
- Feinanteile unterhalb der Sinterplatte

herangezogen. Die Massenanteile der drei festen Fraktionen stehen in einem Verhältnis von rund 1:1:0,02. Auf die Gesamtmasse fester Rückstände fällt rund ein Prozent als Feinanteil unterhalb der Sinterplatte an. Die Sintermetallplatte zeigte nach Öffnung des leeren Katalysereaktors keine sichtbare Staubbelastung von der abgewandten Seite der Beaufschlagung. Der Katalysereaktor verblieb aus praktischen Gründen in der Laborapparatur und führte unter Beheizung die entstehenden Gase weiter. Die Beheizung verhinderte die Auskondensation von Wasser.

Die Flüchtigkeit der jeweiligen Elemente ist wesentlich in Abhängigkeit von folgenden Parametern zu sehen:

- Edukt
- Temperatur
- Verweilzeit

Die Eigenschaften des Edukts werden durch die Entstehungsgeschichte des Klärschlammes und die der Pyrolyse bestimmt. Die chemischen Reaktionsbedingungen sind eindeutig dadurch formulierbar, daß die Vergasung drucklos betrieben wird und die Vergasungsatmosphäre weit überwiegend aus Wasserdampf besteht.

Die Verweilzeit fester Partikel, auf die sich die Untersuchung bezieht, ergibt ein Verweilzeitspektrum, da nicht alle Partikel die gleiche Verweilzeit haben können. Rechnerisch liegt diese im Bereich von rund 15-20 Minuten, wenn man eine Reaktorfüllung von 20-25g und eine Förderrate von 90-100 Gramm Koks ansetzt. Diese Verweilzeit liegt damit deutlich unter der Verweilzeit des gesamten Materials aus dem kinetischen Versuch.

Zu erkennen sind die daraus entstehenden Effekte, wenn Konzentrationen bestimmter Elemente miteinander verglichen werden.

Die im Anhang 20-1 (KS-VK, KS-VA) und 20-2 (KS-VZA KS-VFA) enthaltenen Meßprotokolle bezeichnen die verschiedenen Fraktionen.

Im folgenden sind die Fraktionen und deren Bezeichnungen zur Verdeutlichung gegenübergestellt.

- |                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| • Vergasungskoks (Edukt)              | KS-VK  |
| • Vergasungasche (Reaktor/Überlauf)   | KS-VA  |
| • Vergasungasche (Zyklon)             | KS-VZA |
| • Vergasungasche (Sintermetallplatte) | KS-VFA |

Zur Bilanzierung wurden über die Konzentrationsangaben der RFA und die absolute Masse der jeweiligen Fraktion die Ausgangsmasse – absolut – je Element bestimmt und die resultierende absolute Masse aus den resultierenden Fraktionen. Die Relation von beiden Werten ergibt die wiedergefundene Menge in Prozent.

$$m(\text{KS-VA})+m(\text{KS-VZA})+m(\text{KS-VFA}) / m(\text{KS-VK}) * 100 = \text{Wiederfindung}$$

Für die resultierenden Werte sind die Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle in aufsteigender Reihenfolge geordnet. Es wurden alle Elemente herangezogen, die in allen Fraktionen über der Nachweisgrenze lagen.

Tabelle 44: Wiederfindung (%) der Elemente nach Wasserdampfvergasung des Klärschlammkokes in der Laborapparatur

Schwefel	56,51	Silber	95,33
Blei	58,77	Kupfer	95,77
Chlor	68,69	Yttrium	96,26
Brom	71,35	Eisen	97,86
Selen	74,00	Cer	98,36
Mangan	79,24	Rubidium	100,17
Antimon	79,70	Silizium	100,22
Kalium	87,62	Lanthan	101,67
Aluminium	88,88	Strontium	102,03
Titan	89,17	Zirkonium	102,82
Phosphor	89,23	Niob	107,01
Calcium	89,30	Barium	117,18
Magnesium	91,15	Nickel	125,02
Zink	91,63	Chrom	126,63
Zinn	91,69	Molybdän	166,17

Unter Zugrundelegung obiger Werte und bekannter Randbedingungen lassen sich wieder folgende Aussagen treffen.

- Schwefel ist unter den gegebenen Vergasungsbedingungen das flüchtigste Element. Auch Selen scheint relativ flüchtig zu sein (gleiche Gruppe) bei relativ niedriger Konzentration.
- Die Halogene Chlor und Brom sind ebenfalls flüchtig, wobei aber keine Differenzierung möglich ist, ob die Flüchtigkeit eine Frage der Abreaktion oder des Austrags auf Grund von Partikelgröße ist.
- Die Schwermetalle Blei, Mangan und Antimon verlassen ebenfalls den festen Rückstand in erheblichem Maß.
- Die dann folgenden Elemente von Kalium bis Zirkonium lassen keine definitiven Schlüsse zu. Der Sprung von Antimon zum Kalium ist in jedem Fall signifikant.
- Niob und Barium erfahren eine Anreicherung über alle drei Fraktionen, die aus stofflichen Argumenten heraus nicht begründbar ist.
- Nickel, Chrom und Molybdän sind als Bestandteile des austenitischen Chrom/Nickel-Stahls wahrscheinliche Kontaminanten für die Reaktionsprodukte. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sind Verzunderungsprodukte des Stahls die Ursache für die Kontamination.

#### 4.1.4 Elutionsverhalten der Vergasungsaschen aus Klärschlammkoks

##### Einleitung

Wesentlich für die Beurteilung eines Gesamtverfahrens der Abfallbehandlung bzw. Verwertung ist das Verwertungspotential, welches nach Abschluß des Verfahrens und damit des Rückstands verbleibt.

Die Massen der Vergasungsaschen aus lackiertem Holz bzw. dem Linoleum boten nicht mehr den Spielraum für einen Elutionsversuch. Nur die Vergasungsasche aus dem Klärschlammkoks soll ausführlich behandelt werden.

Die Vergasungsasche aus dem Klärschlamm wurde, da ausreichende Mengen zur Verfügung standen, einem solchen Elutionstest unterzogen. Zum Vergleich zu den vorherigen Aschen seien aber auch hier die Anteile im Prozentbereich aufgeführt:

- Calcium 16,7%
- Eisen 7,47%
- Silizium 5,65%
- Phosphor 3,86%
- Aluminium 2,61%
- Schwefel 0,75%
- Kalium 0,45%

Unter den Elementen im Prozentbereich bzw. knapp darunter befinden sich wichtige Nährstoffe wie Phosphor, Schwefel und Kalium.

Tabelle 45: Schwermetalle im Bereich von Nebenbestandteilen/Spuren in der Klärschlammmasche - Vergleich Grenzwerte Klärschlammverordnung

Zink	2040ppm	(2000/2500)
Barium	1620ppm	
Kupfer	654ppm	(800)
Silber	264ppm	
Chrom	185ppm	(900)
Nickel	139ppm	(200)
Zinn	101ppm	
Blei	21,6ppm	(900)
Quecksilber	<2,0ppm	(8)
Arsen	<1,2ppm	
Cadmium	<0,3ppm	(10)

Die Werte in Klammern hinter den Konzentrationsangaben sind die Grenzwerte der Klärschlammverordnung. Keines der enthaltenen Schwermetalle in der

Vergasungsasche übersteigt die Grenzwerte. Nur der in Abhängigkeit vom Bodentyp erniedrigte Grenzwert von 2000mg/kg Zink wird mit 2040 für Zink in der Vergasungsasche überschritten.

Auch das Element Silber ist erhöht im Vergleich zum allgemeinen Vorkommen in der Erdkruste, dessen Gehalt bei 0,08ppm liegt [74]. Dies hängt ggf. mit Oldenburger Industrieansiedlungen zusammen (Filmentwicklung). Umfangreiche Untersuchungen kommunaler Klärschlämme aus den 70'er Jahren berichten noch von Mittelwerten für die Konzentration von 280ppm bzw. Schwankungen von 70-435ppm [76]. Anfang der 80'er Jahre hatte sich die Situation bereits entspannt. In der Literatur wird aus dieser Zeit von Mittelwerten von 7,7ppm berichtet bei Schwankungen von 2,5-68 ppm [77],

Der Kupfergehalt dürfte im wesentlichen auf die vermehrte umweltoffene Verwendung von Kupferleitungen in der Hausinstallationstechnik bzw. Der Verwendung von Kupferdachrinnen zurückzuführen sein. Dem Vorkommen von Kupfer in der Erdkruste von 78ppm [74] steht die Konzentration in der Vergasungsasche von 654ppm gegenüber.

Der Elutionsversuch wurde in Anlehnung an die DIN 38414 Teil 4 durchgeführt. Im aliquoten Verhältnis wurden statt 100 Gramm Trockensubstanz 20 Gramm eingesetzt. Das Eluat wurde filtriert und die in der wässrigen Lösung enthaltenen Schwermetalle mit Hilfe der AAS ermittelt und die weiteren Parameter ermittelt. Das Elutionsverhalten soll anzeigen, inwieweit ein zu deponierender Stoff als weitgehend inertes Material zur Deponierung geeignet ist. Diese Methode wird somit zur Beurteilung des Verhaltens in der Deponie herangezogen. Zum Vergleich werden die ermittelten Werte und die Grenzwerte der aktuellen Gesetzgebung zum Deponieverhalten verglichen [1-S.814]. Mechanische Parameter bleiben außer acht, da bei dem vorliegenden Material davon ausgegangen werden kann, daß diese erfüllt werden.

Die Eluatkriterien gelten auch als erfüllt, falls die Werte unmittelbar eingehalten werden bzw. je Parameter werden bestimmte Prozentwerte oberhalb des Kontrollwertes als erlaubt angesehen.

Eine Reihe von Werten wurde nicht gemessen, da das Probenvolumen nicht ausreichte bzw. die Ermittlung gerätetechnisch nicht möglich war.

Im wesentlichen werden die Parameter eingehalten, mit Ausnahme des Quecksilbers. Dies ist um so erstaunlicher, da die Vergasungsreaktion das höchste Temperaturniveau darstellt, bei dem in aller Regel Quecksilber quantitativ ausgetrieben worden sein sollte.

Tabelle 46: Zuordnungskriterien für Deponien der Klasse I und Ergebnisse

2 Organischer Anteil des Trockenrückstandes der Originalsubstanz		Deponieklasse I	Vergasungsasche
2.01	bestimmt als Glühverlust	3 Masse%	-
2.02	bestimmt als TOC	1 Masse%	0,31
4 Eluatkriterien			
4.01	pH-Wert	5,5-13	11,2
4.02	Leitfähigkeit	<10000 µS/cm	1812
4.03	TOC	<20 mg/l	-
4.04	Phenole	<0,2 mg/l	-
4.05	Arsen	<0,2 mg/l	0,005
4.06	Blei	<0,2 mg/l	<0,002
4.07	Cadmium	<0,05 mg/l	0,0005
4.08	Chrom-VI	<0,05 mg/l	0,0054
4.09	Kupfer	<1 mg/l	0,069
4.10	Nickel	<0,2 mg/l	0,0077
4.11	Quecksilber	<0,005 mg/l	0,009
4.12	Zink	<2 mg/l	0,082
4.13	Fluorid	<5 mg/l	-
4.14	Ammonium-N	<4 mg/l	-
4.15	Cyanide, leicht freisetzbar	<0,1 mg/l	-
4.16	AOX	<0,3 mg/l	-
4.17	Wasserlöslicher Anteil	<3 Masse%	1,74

Als unmittelbare Reaktion auf die reduzierte Kalkung des Edukts im Vergleich zu früheren Pyrolysen (vgl. Brat [8]) von Klärschlammmaterialien (höherer Kalkgehalt) erfolgte eine deutliche Reduktion des pH-Wertes (von 12,8 auf 11,2) und der Leitfähigkeit (von 4800 µS/cm auf 1800 µS/cm).

Insgesamt sorgt der relativ hohe pH-Wert für eine geringe Elution von Schwermetallen. Dies deckt sich mit Daten, die in der Literatur berichtet werden, wo bei Wässern die Laugung von den Metallen Cd, Zn und Blei unter 1% bzw. unter ein Promille liegt [78]. Unterstützt wird die geringe Laugung der untersuchten Vergasungsasche wahrscheinlich auch durch das Vorhandensein reduzierter Schwefelverbindungen wie Sulfid.

## 4.2 Linoleum

### 4.2.1 Bestimmung der flüchtigen Anteile des Linoleumkokes – Vergasungskinetik

Für den Koks des Linoleums wurde ebenfalls die Oberfläche bestimmt sowie der Glühverlust.

- BET-Oberfläche [m<sup>2</sup>/g] 12,3±0,6
- Glühverlust bei 550°C [m%] 43,7

Die flüchtigen Anteile bei 900°C und einer Haltezeit von 5 Minuten ergeben aus drei Versuchen einen Mittelwert von 10,31±0,40%. Aus den Resultaten der Elementaranalyse läßt sich wieder abschätzen, in welchem Verhältnis C, H und N als Bestandteil der Flüchtigen zum Sauerstoff stehen. Die entsprechenden Gehalte sind nachfolgend aufgeführt.

Tabelle 47: C,H,N,S-Gehalte der Kokse vor und nach Bestimmung der Flüchtigen

	C	H	N	S
Ausgangskoks [%]	43,67	0,75	0,50	2,37
Abreagierter Koks [%]	43,60	0,22	0,30	3,79

Unter Einbeziehung des Schwefels würde Sauerstoff zu über 60% zum Massenverlust durch flüchtige Anteile beitragen. Die elementaranalytische Untersuchung hinsichtlich Schwefel ist jedoch nicht sensibel genug, da eine „Vermehrung“ des Schwefel stattfindet. Läßt man Schwefel bei der Berechnung außer Acht, resultiert ein Sauerstoffanteil von knapp 50% der flüchtigen Anteile. Im Vergleich fällt der Glühverlust geringer aus als die Bestimmung der elementaranalytisch quantifizierten Elemente im Edukt. Dies ist eine Tendenz, die auch beim Klärschlammkoks beobachtet werden konnte.

Die Kinetik des Linoleumkokes barg eine Überraschung. Der Klärschlammkoks reagierte weitestgehend ab und hatte gegen Ende der Reaktion einen Kohlenstoffgehalt von rund 0,2%.

Für den abreagierten Linoleumkoks sind die Kohlenstoffgehalte wieder in Abhängigkeit von der Zeit aufgeführt.

Tabelle 48: Kohlenstoffgehalt des Reaktorkokes mit dem Reaktionsfortschritt

Zeit [min]	0	5	9	13	20	30	40	50
Kohlenstoff [%]	47,89	47,19	44,78	42,52	37,78	32,88	26,59	20,00

Auffällig ist der hohe Kohlenstoffanteil noch nach einer Reaktionszeit von 50 Minuten bei 900°C in reiner Wasserdampfatmosfera. Diesem Problem müßte man bei einer verfahrenstechnischen Umsetzung gerecht werden.

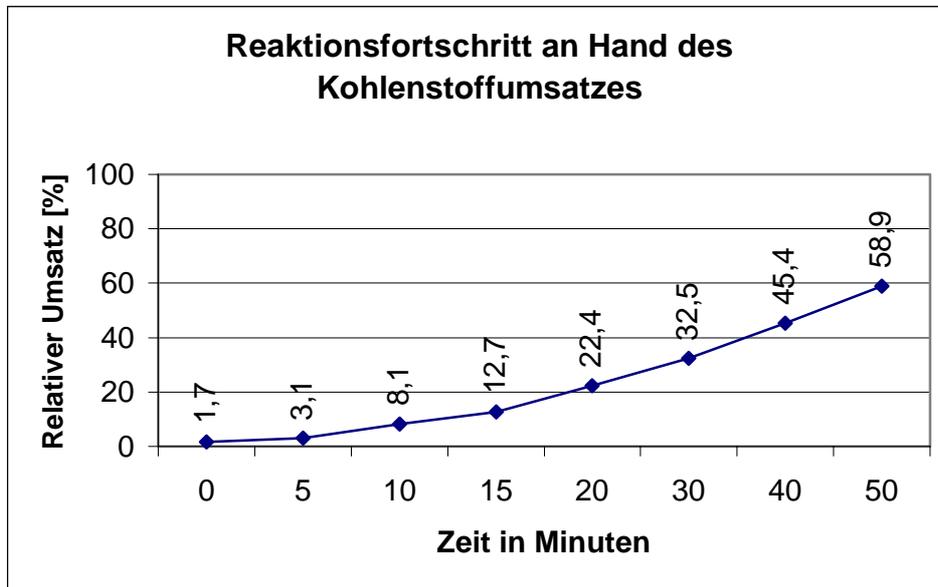


Abbildung 16 Relativer Kohlenstoffumsatz der Vergasung von Linoleumkoks

#### 4.2.2 Anreicherung bzw. Flüchtigkeit der Elemente bei der Vergasung von Linoleumkoks mit Wasserdampf

Linoleum mit seinem größeren Ascheanteil erleichtert die Quantifizierung der Elemente. Trotzdem ist bei den Anreicherungs-faktoren eine gewisse Streuung festzustellen. Auffällig bei der Asche aus der Vergasung des Koks ist die schon sehr helle Farbe, bei immer noch sehr hohem Kohlenstoffanteil, der unter den Vergasungsbedingungen nicht freigesetzt werden kann, wohl aber unter den oxidierenden Bedingungen und den hohen Temperaturen der Elementaranalyse (1200°C).

Aufgeführt werden alle Elemente, die eine Konzentration in der Vergasungsasche von 0,25% übersteigen, spezifisch für das Material sind oder auf Grund von Flüchtigkeit bekannt sind. Die den Faktoren zugrunde liegenden Konzentrationen finden sich in den Meßprotokollen im Anhang 18 unter den Probenahmen LG-K (Koks) und VLG (Vergasungsasche).

Nachfolgende Tabelle führt die Faktoren auf und im Anschluß findet sich unter den Spiegelstrichen die Diskussion.

Tabelle 49: Anreicherungsfaktoren für die Elemente bei der Wasserdampfvergasung von Linoleumkoks in der Asche

Titan	1,20
Barium	1,20
Calcium	1,60
Strontium	1,32
Silizium	2,67
Schwefel	0,26
Kupfer	1,13
Blei	0,11
Arsen	0,35
Zink	0,62
Kalium	0,69

- Calcium, Titan und Barium streuen in einem Bereich von 1,20 bis 1,60 bei Masseanteilen von 15, 30 bzw. knapp 19%. Auch Strontium als gut zu messende Komponente liegt im Bereich von 1,32
- Silizium wird offenbar wieder durch Korrosionsprodukte des Glasreaktors angereichert.
- Schwefel reichert sich stark ab, ist jedoch in der Asche über die Elementaranalyse nicht identifizierbar.
- Kupfer als spezifisches Spurenelement im Linoleum reichert sich fast so stark an wie die Hauptbestandteile. Eine geringe Flüchtigkeit unter Vergasungsbedingungen wäre aus diesem Wert schon ableitbar.
- Die Elemente Zink, Arsen und Blei im Spurenbereich (<1000ppm) sind alle flüchtige Komponenten und erfüllen damit bekanntes Verhalten. Speziell Blei ist stärker flüchtig als Arsen.
- Kalium sollte insofern Erwähnung finden, als es (obwohl nicht flüchtig) auf Grund feiner Verteilung wahrscheinlich als Aerosol austritt.

#### **4.2.3 Linoleum – Überlegungen zum Elutionsverhalten**

Auch die Vergasungsasche aus dem Linoleumkoks enthält hohe Anteile an Barium. Alle im Prozentbereich enthaltenen Materialien sind nachfolgend aufgeführt.

• Titan	30,6%
• Barium	18,7%
• Calcium	15,0%
• Schwefel	1,13%

Nachfolgende Schwermetalle: Kupfer, Zink und Blei sind im Spurenbereich mit 1130ppm, 415ppm respektive 274ppm vertreten.

Der Hauptanteil Titan mit 30% würde im Vergleich zu den Rohstoffen wie Ilmenit einen vergleichbaren Anteil an Titan aufweisen, ungünstiger wäre der Vergleich mit dem Mineral Rutil, welches einen Anteil von rund 60% Titan hat. Die Darstellung aus dem Vergasungsrückstand würde jedoch auf die rohstofflichen Aufbereitungsverfahren treffen, die auf die natürlichen Minerale abgestellt sind. All dies wären dann Gründe, diesen festen Rückstand der Deponie zuzuführen.

Grundsätzlich gilt, daß die Rückstände, die im Vergasungsrückstand enthalten sind, auch in entsprechenden Verbrennungsaschen vermischt mit anderen Aschen vorliegen würden. Schlacken aus Verbrennungsprozessen (wie auch die untersuchten Vergasungsrückstände) müssen jedoch in Zukunft Elutionstests unterworfen werden, die eine Einteilung in eine Deponieklasse zur Folge haben. Innerhalb solcher Elutionen sind dann auch die Spurenkonzentrationen von Schwermetallen relevant.

Die Vergasungasche aus Linoleum enthält Schwermetalle, die ggf. zu Grenzwertüberschreitungen führen könnten (Kupfer, Zink, Blei) aber auch der Glühverlust des untersuchten Materials würde noch nicht ausreichen im Hinblick auf einzuhaltende Deponiekriterien (siehe Klärschlamm).

### **4.3. Lackiertes Holz**

#### **4.3.1 Bestimmung der flüchtigen Anteile des Koks aus lackiertem Holz**

Die Vergasungskinetik war für dieses Material in der angewandten Form nicht durchführbar, da der Aschegehalt zu gering war. Es gelang nicht, eine homogene Probe aus dem Reaktor zu entnehmen. Auf Grund von Dichteänderungen findet eine Klassierung des Materials innerhalb der Wirbelschicht statt d.h., daß sich schwere Pigmentpartikel am Boden der Wirbelschicht anreichern.

Der aus der Pyrolyse erhaltene Koks wurde wieder mit Hilfe der BET-Methode untersucht. Der Glühverlust wurde ebenfalls bestimmt. Nachfolgend sind die beiden Werte aufgeführt.

- BET-Oberfläche [m<sup>2</sup>/g] 41,9±5,5
- Glühverlust [%] 77,3

Als Reaktionsbedingungen wurde wieder 900°C bei einer Haltezeit von fünf Minuten festgelegt. Der Anteil der flüchtigen Bestandteile errechnet sich aus drei Versuchen heraus zu 23,26±0,11%. Damit hat der Holzkoks den weitaus höchsten Anteil an

flüchtigen Bestandteilen. Um den Anteil an Sauerstoff an den Flüchtigen abzuschätzen, wurden das Edukt und das Produkt wiederum elementaranalytisch untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 50: C,H,N,S-Gehalte der Kokse vor und nach Bestimmung der Flüchtigen

	C	H	N	S
Ausgangskoks [%]	70,40	2,15	0,47	-
Abreagierter Koks [%]	81,74	0,52	-	1,22

Der Stickstoffgehalt ist unter die Nachweisgrenze abgesackt und der Schwefelgehalt über die Nachweisgrenze gestiegen. Bezieht man neben Kohlenstoff und Wasserstoff den Stickstoff mit in die Bilanz ein, so folgt wieder, daß der größte Anteil der Flüchtigen aus Sauerstoff besteht und mindestens 50% ausmacht.

Die flüchtigen Anteile in einem Edukt für die Vergasung werden in vielen Prozessen als störend angesehen. Die Bildung möglichst reiner Vergasungsgase ist die Zielsetzung in technischen Prozessen. Nieder- oder höhermolekulare organische Komponenten werden dann über katalytische Prozesse abgebaut. Kalkstein oder auf Aluminaten fixierter Nickel werden zum Abbau solcher Komponenten eingesetzt [68, 69, 70]. Bei den eingesetzten Klärschlammkoksen liegt ein relativ hoher Anteil an ursprünglich gebranntem Kalk vor. Somit sollte auch der Einfluß dieser Komponente auf die Vergasung und entstehende organische Komponenten grundsätzlich in Betracht gezogen werden. Aus den Versuchsergebnissen heraus kann hierfür aber noch kein unmittelbarer Zusammenhang abgeleitet werden.

#### **4.3.2 Anreicherung bzw. Flüchtigkeit der Elemente bei der Vergasung von Linoleumkoksen mit Wasserdampf**

Die Anreicherungsfaktoren für die Elemente in der Asche im Prozentbereich sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt. Die entsprechenden Konzentrationen der Elemente sind in den Meßprotokollen im Anhang 17 zu finden. Der Koks aus dem lackierten Holz trägt die Bezeichnung KH-K und die daraus resultierende Vergasungsasche die Bezeichnung VKH.

Tabelle 51: Anreicherungsfaktoren für die Elemente im Prozentbereich bei der Wasserdampfvergasung des Pyrolysekokes aus lackiertem Holz

Silizium	19,91	Eisen	3,13
Schwefel	7	Zink	2,46
Calcium	4,00	Barium	5,13
Titan	8,38		

- Silizium mit einem Faktor von 19,91 reichert sich offenbar überproportional an, da Korrosionsprodukte der Quarzglaswandungen die Asche kontaminieren.
- Beim Schwefel kann nicht differenziert werden, ob eine Kontamination oder ein meßtechnisches Problem auf Grund von Inhomogenität die Anreicherung verursacht. Eine mögliche Erklärung ist, daß reduzierte Schwefelanteile als Bestandteil der Asche eine bessere Identifizierung erlauben, da die tetraedrische Umgebung des Schwefels (Sulfat) teilweise aufgehoben ist.
- Unterstützt wird diese These dadurch, daß in dem stark an Kohlenstoff abgereicherten Material (aber immer noch 47% C-Anteil) elementaranalytisch ein Schwefelanteil (2,2%) meßbar wird, der mit dem Ergebnis der RFA (2,45%) korreliert.
- Alle anderen Elemente liegen innerhalb der gleichen Größenordnung, für Zink jedoch mit dem niedrigsten Wert von 2,46. Daraus und aus den bekannten Temperaturen von 900°C ist eine deutliche Flüchtigkeit anzunehmen. Bei einem Masseanteil von 6% wird dies relevant – gerade in emissionstechnischer Hinsicht.
- Das Schwermetall Barium erreicht sogar einen Anteil von über 9% Masseanteilen.
- Im Ausgangsmaterial noch quantifiziertes Cadmium liegt in der Asche trotz prinzipiell möglicher Anreicherung unter der Nachweisgrenze.

Aus den o.g. Masseanteilen für Zink und Barium folgt, daß eine spezielle Behandlung eines solchen Rückstandes erfolgen muß. Eine Gewinnung von Zink könnte auf den ersten Blick schon lohnend sein. Es gibt jedoch Zinkerze mit weit höherem Zinkanteil. Ferner sind die anfallenden Mengen von großer Bedeutung, wobei die Ergebnisse hier zufallsbehaftet sind und dies auch bei technischen, großen Chargen im Tonnenmaßstab so bleibt.

#### **4.3.3 Lackiertes Holz – Überlegungen zum Elutionsverhalten**

Im Prozentbereich bewegen sich folgende Elemente:

• Barium	9,18%
• Zink	6,10%
• Calcium	4,64%
• Titan	3,97%
• Schwefel	2,45%
• Silizium	2,13%
• Eisen	1,35%

Weitere Schwermetalle im Spurenbereich sind Kupfer mit 229ppm und Blei mit 508ppm.

Eine Verwertung dieser Vergasungsasche, im Hinblick auf eine Verwertung als Rohstoff für die Gewinnung von Zink oder Barium, kommt praktisch nicht in Frage.

Im Vergleich zur mittleren Konzentration von Zink in der Erdkruste von 76ppm [74] hin zum Gehalt in der Vergasungsasche ist ein gewaltiger Sprung. Ein Vergleich mit konventionellen Erzen, die Grundlage für die Produktion von Zink sind, fällt hingegen schon ernüchternd aus. Zinkblende enthält im theoretischen stöchiometrischen Verhältnis schon 66% Zink und hält im verarbeiteten Erz einer deutschen Zinkhütte noch über 56% [75]. Andere anorganische Bestandteile können unter Bearbeitungsbedingungen zum Problem führen. Unter diesen Umständen erscheint eine Gewinnung von Zink nicht gegeben.

Barium wird als Mineral Baryt gewonnen und wurde im Millionentonnenmaßstab produziert (1977 – 5,35 Mio. Tonnen) [74-S. 133]. Auch hieraus ergibt sich, daß eine Verwendung einer solchen Asche als Rohstofflieferant keine Bedeutung hätte.

Bei der gegebenen Konzentration an Zink in der Asche könnte es im Elutionstest zur Grenzwertüberschreitung kommen, neben dem ggf. nicht einhaltbaren Glühverlust im Hinblick auf einzuhaltende Deponiekriterien nach der TA Siedlungsabfall (siehe Klärschlamm).

## 5 Gesamtdiskussion

### Aufbereitung der Edukte

Voraussetzung für die Anwendung des thermolytischen Verfahrens mit den beiden Hauptschritten – Pyrolyse und Vergasung – mit Hilfe der Wirbelschichttechnik sind adäquate Korngrößen mit nur geringen Feinanteilen ( -> Materialaustrag). Im Sinne des Gesamtverfahrens ist die Aufbereitung der Edukte ein relevanter Schritt.

Klärschlamm läßt sich aus dem feuchten Zustand heraus relativ leicht granulieren und in relativ definierte Granulatfraktionen steuern unter gleichzeitiger weitgehender Reduktion von Feinanteilen. Dies ist über die Wirbelschichttechnik als Trocknungsschritt möglich.

Lackiertes Holz als Strukturmaterial benötigt einen energieintensiven mechanischen Aufschluß (Shredder), der jedoch geringer ausfällt, je größer die Korn- bzw. Stückgrößen sein dürfen. Bei einem solchen Aufbereitungsprozeß für lackiertes Holz wäre darauf zu achten, daß der Lack bei der mechanischen Aufbereitung nicht zu Feinanteilen abgearbeitet wird.

Linoleum wird über Mahltechniken aufbereitet. Es könnte jedoch, wie die eigenen Erfahrungen zeigen, insofern Probleme bereiten, da es zu Verbackungen in heißen Übergangszonen kommt, die insbesondere bei der Fördertechnik in die Reaktoren hinein eine Rolle spielen.

Die aus allen drei Materialien anfallenden Kokse sind als Granulat leicht mechanisch zu fördern und zu dosieren.

### Ölgewinnung

Die über den thermischen Weg der Pyrolyse gewonnenen Öle sind nicht polymerisiert (Kondensatoren, Kühlfalle). Sie haben eine Viskosität, die sie handhabbar macht. Die Kalkung des Klärschlammes hat offenbar zu einer Verbesserung der Ölqualität beigetragen und über die Decarboxylierung (CO<sub>2</sub>) organische Säuren reduziert.

Der eingesetzte FCC-Katalysator trägt offenbar zu einer Entfunktionalisierung der Öle bei. Dies führt zumindest beim Klärschlamm zu einem erhöhten Anfall an Produktwasser, sowie zu einem erhöhten Gasanteil der katalytisch aufgearbeiteten Klärschlämme bzw. der daraus entstehenden Pyrolysegase.

Wie aus den Versuchen zu ersehen ist, gelingt es, den spezifischen Sauerstoffgehalt der Edukte zu reduzieren. In nachfolgender Tabelle sind die Sauerstoffgehalte zusammengetragen, wobei die Ergebnisse der Pyrolyse für Klärschlamm vom 23. April genannt sind.

Tabelle 52: Sauerstoffgehalte der Edukte\* sowie der erhaltenen Öle\*\* in %

	Klärschlamm	Lack. Holz	Linoleum
Edukt	41,7	41,7	32,8
Öl (Kondensatoren)	20,9	25,3	30,5
Öl (Kühlfalle)	5,1	---	---

\* Wasser und aschefreie Basis

\*\* Wasserfreie Basis

Die Dichte der Öle aus den Kondensatoren (Klärschlamm, Holz) liegt deutlich unter 1 Gramm je Kubikzentimeter (0,9-0,95 [g/cm<sup>3</sup>]).

Eine gestufte Kondensation bzw. die Gewinnung entsprechender Fraktionen über geeignete Absorptionsverfahren erlaubt die Gewinnung entsprechend niedrigviskoser Fraktionen (Kondensatoren – Kühlfalle).

Die nicht zu flüchtigen Öle aus den Kondensatoren (Klärschlamm, lackiertes Holz) haben Spurenbestandteile, die sowohl aus den Edukten herrühren können, aber auch aus dem eingesetzten gebrauchten regenerierten Katalysator. Zu nennen sind hier insbesondere Kupfer und Zink.

Das Öl aus den Kondensatoren der Klärschlamm- und Holzpyrolyse weist eine niedrige Halogenierung (<10ppm) auf.

Die Öle aus den Kondensatoren enthalten geringe oder geringste Spuren an drei- und mehrkernigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Phenanthren, Pyren). Eingeschränkt gilt dies nur für das Öl der Linoleumpyrolyse; offenbar hat hier die Menge des in einem Festbett (langsame Aufheizung) vorverkokten Linoleums schon einen deutlichen Einfluß auf die Ölqualität.

Die leichterflüchtigen Ölanteile (Kühlfalle, Aktivkohle) der verschiedenen Ölsorten aus den drei Einsatzmaterialien – Klärschlamm, Holz, Linoleum - enthalten relevante Mengen an einkernigen Aromaten.

### **Katalysator**

Vergleicht man die Absolutmenge geförderten organischen Materials der Pyrolysen von Klärschlamm (23. April) und lackiertem Holz, so liegt die Verkokung des Katalysators aus der Holzpyrolyse am höchsten (>3%). Die Verkokung des

Katalysators der Klärschlammpyrolysen bewegt sich im Rahmen von ca. 1% und weniger.

Es sind ferner deutliche spezifische Einflüsse der Edukte auf den Katalysator zu identifizieren.

Der gebrauchte Katalysator aus der Klärschlammpyrolyse (23. April) hat signifikant erhöhte Anteile an Calcium. Relativ erhöht im Vergleich zu den anderen Katalysatoren sind Phosphor und Kalium. Alle drei Elemente sind Haupt- bzw. Nebenbestandteile des gekalkten Klärschlammes. Aus solchen Zusammenhängen lassen sich Aussagen zur Gasreinigung über die Sintermetallplatte machen. Die Pyrolysegase des Klärschlammes haben den höchsten Wasserstoffgehalt, der mit den niedrigsten Konzentrationen bestimmter Schwermetalle auf dem Katalysator korreliert (Kupfer, Zinn, Zink und Antimon).

Der Katalysator aus der Pyrolyse von Linoleum hat eine signifikante Erhöhung der Bariumkonzentration erfahren, obwohl nur geringe Eduktmengen umgesetzt wurden.

Der Katalysator aus der Holzpyrolyse zeigt keine signifikanten Erscheinungen in der Elementzusammensetzung. Beim Zink, welches mit hoher Konzentration (1%) im Edukt vorliegt und eine deutliche Flüchtigkeit hat, könnte man eine Anreicherung auf der Katalysatoroberfläche erwarten, die jedoch nicht eintritt.

Um die Einflüsse von Kontaminanten auf das Katalysatormaterial noch weitgehender zu untersuchen, müssten die gebrauchten Katalysatoren aus Versuchen mit verschiedenen Edukten gemahlen und dann vermessen werden, um ggf. auch die Diffusion von Metallen in die Hohlraumstruktur des Katalysators zu verifizieren.

### **Vergasungsaschen**

Die Vergasungsaschen von lackiertem Holz und Linoleum (bei immer noch unvollständiger Abreaktion) sind reich an typischen Schwermetallen. Diese Metallgehalte machen die Verwertung eines solchen Materials problematisch bzw. unmöglich.

Die Vergasungsasche aus lackiertem Holz enthält 6% Zink und 9% Barium.

Die Vergasungsasche aus Linoleum enthält 18,7% Barium und 1100mg/kg Kupfer.

Die Vergasungsasche des Klärschlammkokes erfüllt bis auf Quecksilber die Elutionskriterien für Deponien der Klasse I, in jedem Fall aber die der Klasse II. Auch würden für die beiden Fraktionen Reaktor/Überlauf-Asche und der Asche aus dem Zyklon die Grenzwerte der Klärschlammverordnung eingehalten (mit einer Teilausnahme von Zink, 2040 zu 2000 bzw. 2500mg/kg). Unter Nutzung der Vergasungsasche als Düngerrohstoff (Ca, P, K, S und essentielle Spurenelemente) hätte man mit diesen Vergasungsaschen keine oder unbedeutende Belastungen im Hinblick auf folgende Problemkreise:

- Hygiene (keine unmittelbaren Hygieneprobleme – Naßschlammaufbringung: keine potentielle Verlagerung von humanpathogenen Keimen ins Grundwasser)
- Wahrscheinliche Zerstörung vieler ungewollter Xenobiotika (siehe Tabelle 2)
- Toxische Schwermetalle (Cadmium, Quecksilber, ...) werden weitgehend ausgetrieben

Und folgenden eindeutigen Vorteil:

- Lagerfähiger transportabler Dünger (P-, K-, Ca-, S-Gehalt, Spurenelemente)

## **Gase**

Die anfallenden Gase können als Brennstoff Verwendung finden, wobei teilweise hohe Kohlendioxidanteile störend sind. Im Sinne einer Brennstoffoptimierung können solche Gase zur Entfernung von Kohlendioxid alkalisch gewaschen werden. Eine alkalische Wäsche würde ebenfalls zur Abreinigung von störenden Komponenten, wie Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff und auch Cyanwasserstoff führen.

Die Pyrolysegase sind im allgemeinen hochkaloriger als das Wassergas der Klärschlammkoksvergasung. Folgende Brennwerte (grobe Größenordnung) für die Pyrolysegase bzw. für das Wassergas sind unter gegebenen Bedingungen in dieser Arbeit erreicht worden:

- Klärschlamm                   ~20000 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Lackiertes Holz               ~15000 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Linoleum                       ~25000 kJ/Nm<sup>3</sup>
- Wassergas                      <10000 kJ/Nm<sup>3</sup>

Über die Elementbestimmungen kann in Zusammenhang mit der Flüchtigkeit von Elementen die potentielle Kontamination der Pyrolysegase gesteuert werden. Ein sauberer Brennstoff erlaubt saubere Verbrennungen und ggf. höherwertige Anwendungen der Gase, z.B. für den Wasserstoff.

## Gasreinigung

Die Gasreinigung im heißen Zustand mit Hilfe der Sintermetallplatte hat sich insofern als erfolgreich erwiesen, da auf das Edukt (Klärschlammpyrolyse vom 23. April) bezogen, 2,3% der geförderten Trockensubstanz in dem konischen Teil unterhalb der Sinterplatte gefunden wurden. Ohne eine solche Technik hätten entsprechende Massen den Katalysator verunreinigt. Mit Hilfe dieser Technik erhält man ebenfalls einen gut definierten Trennschnitt. In Kombination mit der angewandten Analytik lassen sich gut definierte Aussagen über die Flüchtigkeit von Elementen fassen.

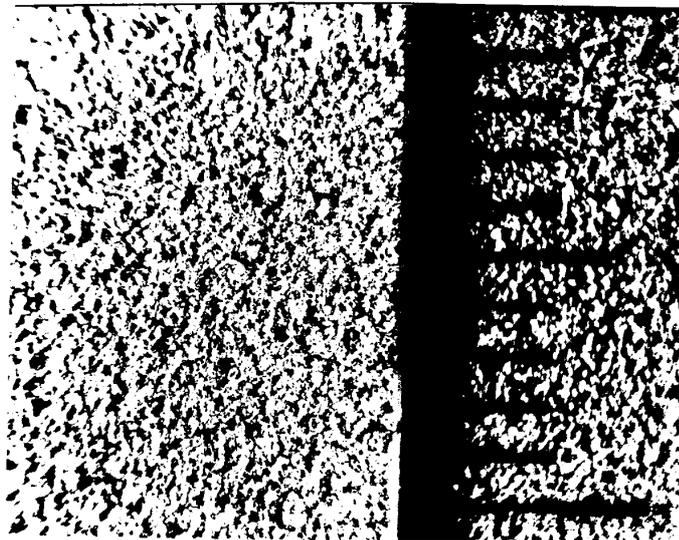
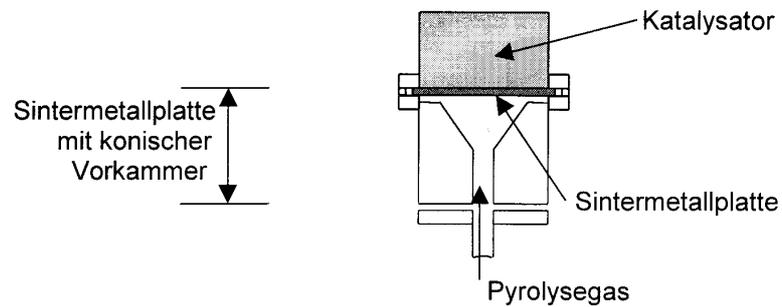


Abbildung 17 Ausschnitt Katalysereaktor – photographische Darstellung der Sintermetallplatte mit Millimeterteilung der Skala

## **Energiedispersive Röntgenfluoreszenz**

Das eingesetzte Klärschlammmaterial ist offenbar auf Grund der Genese ein sehr homogener Stoff. Diese Homogenität fehlt bei den anderen Edukten. Trotzdem sind eindeutige Tendenzen im Hinblick auf die Flüchtigkeit von Elementen ableitbar. Dies gilt für das lackierte Holz und ebenso für Linoleum.

Für Klärschlamm lassen sich aus der Gesamtsicht von Pyrolyse und Vergasung eindeutige Tendenzen ableiten im Hinblick auf die Flüchtigkeit von Elementen. Bis zu einem gewissen Grad ist die Quantifizierbarkeit der Flüchtigkeit möglich (z.B. Cd, Sb). Die Flüchtigkeit ist jedoch auch jeweils in Kombination mit den vorhandenen Konzentrationen der Elemente (%-Anteile, Gehalte im ppm-Bereich) zu sehen und den Verarbeitungsbedingungen (Korngrößen, Temperaturen, Chemismus und Bindungsverhältnisse).

Weitere Untersuchungen mit Hilfe der RFA müssen das Mahlen als Probenvorbereitungsschritt mit einbeziehen (Korngrößen  $<60\mu\text{m}$ ).

## **Produktfraktionierung**

Für Klärschlamm soll an Hand der nachfolgenden Abbildung die Kombination aus Pyrolyse und Vergasung im Hinblick auf die quantitative Verteilung der Produkte erläutert werden.

Auf die organische TS bezogen, erhält man bei gegebenen Bedingungen ca. 25% Öl.

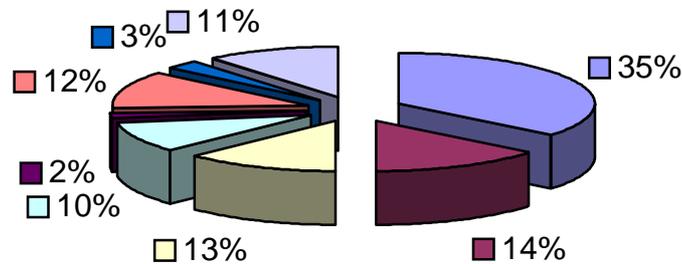
Ein wesentlicher Produktanteil von 35% wird aus dem eingesetzten Klärschlammrockensubstanz durch die Vergasungsasche gebildet.

Rund ein weiteres Viertel erhält man als Gas (aus Pyrolyse und Vergasung), welches eine speicherbare und transportable Energieform darstellt, wenn nicht sogar höherwertige Nutzungsformen praktiziert werden können.

Der Kohlenstoffanteil auf dem Katalysator (2%) ist für die thermische Regeneration nutzbar.

Mit Reaktionswasser aus der Pyrolyse, Zyklonkoks aus der Pyrolyse und Feinanteilen unterhalb der Sinterplatte aus Pyrolyse und Vergasung erhält man Abfallfrachten von 26% aus dem Prozeß (ohne das Überschußwasser aus der Vergasung), die intern verarbeitet werden müssen und können. Insbesondere die Feinanteile aus der Heißgasfiltration sind hoch mit relativ flüchtigen Schwermetallen belastet und haben nach wie vor einen hohen Kohlenstoffanteil (17% C-Anteil der Feinanteile aus der Klärschlammpyrolyse und 47% für die Feinanteile aus der Klärschlammvergasung).

### Prozentuales Ergebnis für die Produkte über die Prozeßschritte - Pyrolyse und Vergasung - Klärschlamm



Vergasungsasche 35%	Öl 14%
Gas-Pyrolyse 13%	Gas-Vergasung 10%
Koks-Katalysator 2%	Reaktionswasser 12%
Fines-Sinterplatte 3%	Zyklonkoks 11%

Abbildung 18 Quantitative Verteilung der Produkte aus Klärschlamm nach Pyrolyse und Vergasung

Solche angesammelten hochkontaminierten Fraktionen machen ein gesondertes Handling erforderlich. In der Kohleverbrennung mit Schmelzkammerfeuerungen ist es üblich, mit flüchtigen Metallen kontaminierte Elektrofilterstäube in die Brennkammer zurückzuführen [81]. Die zur Adsorption von Quecksilber oder PCDD, PCDF eingesetzte aktivierte Kohle (Herdofenkoks) wird innerhalb von Abfallverbrennungsanlagen wieder in den Brennraum zurückgeführt [82].

In der Logik des angestrebten thermolytischen Verfahrens, hin zur weitgehenden umweltneutralen Mineralisierung der Edukte, wäre eine gesonderte Aufarbeitung angesammelter kontaminierter Fraktionen aus der Gasreinigung sinnvoll. Aber auch weitere spezifisch hochkontaminierte Edukte wären natürlich einer solchen Verfahrensweise offen.

Für solche Abläufe müßten Batchverfahren getestet werden, die eine umweltoffene Handhabung weitgehend vermeiden und bei denen Pyrolyse und Vergasung im gleichen Reaktor hintereinander geschaltet sind bei getrennten Wegen für die jeweiligen Gasströme aus Pyrolyse und Vergasung.

Optionen wären dann zum Beispiel ein unkontaminiertes Öl (weil die Flüchtigkeit eines Elements noch nicht gegeben ist) und ein kontaminierter Gasreinigungsrückstand, ähnlich solchen Materialien wie sie unterhalb der Sintermetallplatte bei den durchgeführten Experimenten angefallen sind.

## 6 Ausblick

Wie aus den in dieser Arbeit eingesetzten Edukten ersichtlich ist, ist eine Vermischung von Abfällen unter ökologischen Gesichtspunkten, vor allem im Hinblick auf mögliche Verwertungen hin, wenig sinnvoll. Trotzdem ist die Mitverbrennung von kommunalem Klärschlamm im Schwel-Brenn-Verfahren früh propagiert [83] worden und wird praktiziert.

Aber gerade in der Mitverbrennung von Klärschlamm in Müll liegt durchaus ein Problem, da über das im Müll enthaltene Chlor (Kunststoffe aus PVC) die Flüchtigkeit von Metallen gesteigert wird. Versuche mit Modellsubstanzen belegen diesen Zusammenhang [64 S. 73/74, 85, 86].

Gekalkter kommunaler Klärschlamm bietet sich für die thermolytische Verarbeitung an. Mit Hilfe der katalytischen Aufarbeitung der entstehenden Pyrolysegase erhält man stabile Kondensate. Es ist aber darauf zu achten, daß die Mengen an Pyrolysegas und Katalysator in einem sinnvollen Verhältnis zueinander stehen.

Die katalytische Aufarbeitung ist dann sinnvoll, wenn es gelingt, Feinstaub und mittransportierte Elemente – insbesondere Schwermetalle - vom Katalysator fernzuhalten. Die Standzeiten des Filterelements, sowie die chemische Beständigkeit, die für austenitische Stähle unter den angewandten Reaktionsbedingungen gegeben ist, sind von großer Bedeutung. Ferner sollten perspektivisch die Filtercharakteristika variiert werden.

Die Attraktivität eines solchen Verfahrens steigt dann an, wenn es gelingt, wie in vielen Konzepten zur Klärschlammkonvertierung in der Vergangenheit beabsichtigt, Chemierohstoffe aus den entstehenden Ölen oder Ölfractionen zu gewinnen.

## Literaturverzeichnis

- [1] Queitsch, P., Kreislaufwirtschafts- und Abfallrecht, Bundesanzeiger Verlags-Ges. mbH., Köln, 1995, S. 25
- [2] Falbe, J., M. Regnitz, Römpf – Chemielexikon, Bd. 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1990, S. 2333-2334
- [3] Förtsch, A., Elementaranalyse von Klärschlämmen und Rückständen aus verschiedenen Verarbeitungsverfahren, Diplomarbeit Universität Oldenburg, 1980
- [4] Hüwe, F., B. Oebels, Pyrolyseversuche an Klärschlamm – Verfahren und analytische Untersuchung der Produkte, Examensarbeit Universität Oldenburg, 1980
- [5] Mieglitz, J., Reaktionskinetische Studien zur Pyrolyse von biogenen Schlämmen, Dissertation Universität Oldenburg, 1986
- [6] Thies, C., Verbleib der Schwermetalle bei der Klärschlammpyrolyse und verschiedenen thermischen Verfahren zur Verwertung von Klärschlammpyrolysekoks, Dissertation Universität Oldenburg, 1986
- [7] Rosemann, V., Gewinnung von Chemierohstoffen durch Pyrolyse von Klärschlamm – Optimierung der Reaktionsbedingungen und Analytik der Produkte durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie, Dissertation Universität Oldenburg, 1984
- [8] Brat, B., Umweltverträgliche Verwertung von Klärschlamm durch Pyrolyse und Vergasung des Pyrolysekokes in der Wirbelschicht, Dissertation Universität Oldenburg, 1992
- [9] Meyer, G., Entstehung und Verbleib umweltrelevanter organischer Schadstoffe bei der thermischen Behandlung von Klärschlamm nach dem Oldenburger Verfahren, Dissertation Universität Oldenburg, 1994
- [10] N.N., Zweckverband Abfallentsorgung Rangau, Schwel-Brenn-Anlage Fürth, Allgemeinverständliche Zusammenfassung der Antragsunterlagen zum Antrag auf Planfeststellung, Juli 1992, S. 23
- [11] Leipnitz, Y., The NOELL CONVERSION PROCESS for the environmentally friendly treatment of residual waste, Seminarvortrag: European Workshop on Recycling Technologies, Treatment of Waste and Contaminated Sites, Hannover, 20-24 May 1996
- [12] Gasbruch, persönliche Mitteilung, Firmenprospekt der Kohleöl-Anlage Bottrop GmbH, 15. 12. 1993

- [13] Mertinkat, J., Pers. Mitteilung: Pyrolysis'98 – 14<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, May 18-20, 1998
- [14] Diebold, J.P., A.V. Bridgwater, Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock (Eds.), Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie Academic & Professional, Chapman and Hall, 1997, S. 5-23
- [15] N.N., Kläranlagen-Nachbarschaften, Bd.10, ATV-Landesgruppe Nord, Hirthammer Verlag, 1993/94
- [16] Statistisches Bundesamt, Umwelt - Fachserie 19 Reihe 2.1, Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung, Metzler Poeschel, Stuttgart, 1995, S. 39
- [17] Kaiser, H., Neue Techniken sind gefragt, Chemische Industrie, Heft 11, 1996, S. 42-43
- [18] Statistisches Bundesamt, Umweltschutz – Fachserie 19 Reihe 2.1, - Wasser- versorgung und Abwasserbeseitigung im Bergbau und verarbeitenden Gewerbe und bei Wärmekraftwerken für die öffentliche Versorgung, Metzler Poeschel, Stuttgart, 1995, S. 67
- [19] Schumann, H. et al., Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung, Umweltbundesamt (Hrsg.), Forschungsbericht 102 06 518, Texte 39/97, Berlin, 1997, S. 6
- [20] Neitzel, H. U. Landmann, M. Pohl, Das Umweltverhalten der Verbraucher – Daten und Tendenzen, Umweltbundesamt, Texte 75/94, Berlin, 1994, S. 34
- [21] N.N., Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, ATV, Hennef, 1996, S. 7
- [22] Foertsch, A., B. Schroeter, F. Hüwe, B. Oebels, H. Riemann, D. Schuller, Klärschlämme – ökologisches Problem oder Rohstoffquelle?, Environmental Technology Letters, Vol.2, 1981, pp.179-186
- [23] N.N., Klärschlammverordnung, BGBl Teil I, 15. April 1992, S.912-934
- [24] N.N., Verordnung über die Grundsätze der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung), BGBl. Teil I, 26. Januar 1996, S. 118-121
- [25] Sachverständigenrat für Umweltfragen, Sondergutachten zum flächendeckend wirksamen Grundwasserschutz, BT Drucksache 13/10196, 1998
- [26] Hayes, M.H.B., Wilson, W.S., Humic Substances, Peats and Sludges, The Royal Society of Chemistry, 1997

- [27] Kollotzek, D., et al., Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen, Umweltbundesamt (Hrsg.), Forschungsbericht 103 50 123, Texte 35/98 – Bd.2, Berlin, 1998, Teil 6 – 6.2-6.3
- [28] 1. BimSchV, Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen, BGBl Teil I, Juli 1988, S.1059
- [29] N.N., Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen, BGBl Teil I, 27. August 1986, S.1410
- [30] Statistisches Bundesamt, Umweltschutz - Fachserie 19 Reihe 1.1, Öffentliche Abfallbeseitigung, 1990, S. 80
- [31] Beckers,W., Schuller,D., Ziehm,J.O., Ökotechnische Verbundsysteme als zukunftsweisende Industriestrukturen, ARSU GmbH, Oldenburg, 1995
- [32] Zweite allgemeine Vorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), GMBL, 12. März 1991, S.139
- [33] DIN 55 943, Ausgabe November 1993, Beuth-Verlag, Düsseldorf
- [34] DIN 55 944, Ausgabe April 1990, Beuth-Verlag, Düsseldorf
- [35] Statistisches Bundesamt, Produzierendes Gewerbe - Fachserie 4 Reihe 3.1, Produktion im produzierenden Gewerbe 1993, Metzler-Poeschel, Stuttgart, 1994, S. 131
- [36] Landesumweltamt NRW, Schadstoffströme bei der Gebrauchtholzverwertung für ausgewählte Abfallarten, Materialien Nr.37, Essen 1997
- [37] Schulte, B., B. Schneider, Linoleum, in: Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie, Hrsg.: H. Eierdanz, Verlag Chemie, Weinheim 1996, S.338-344
- [38] Flamme,S, G. Walter, B. Gallenkemper, Schadstoffströme bei der Gebraucht- und Restholzverwertung für ausgewählte Abfallarten, Müll und Abfall, 12 (1997), S. 736 - 744
- [39] N.N., Firmenprospekt: Pressmetall Krebsöge GmbH, Radevormwald
- [40] N.N., Technisches Merkblatt: Aktivkohle D43/4, Carbo-Tech Aktivkohlen GmbH, Essen
- [41] N.N., Ullmann, Oil, Oil Refining, Vol. A 18, pp. 61-64
- [42] N.N., Mineralöl und Raffinerien, Informationsbroschüre des Mineralölwirtschaftsverbands e.V., Hamburg, 1993
- [43] Heyne, Pers. Mitteilung: Deutsche Shell, Hamburg, 12. Juni 1998

- [44] Puppe, L., Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen, Chemie in unserer Zeit, 20(1986)117-127
- [45] Buchmayer, J., RF(A)-analytische Prozeßkontrolle in der Hohlglasindustrie, LaborPraxis, Oktober 1998, S. 48-49
- [46] Janßen, A., S. Hanning, K. Schulte, Chlor- und Schwefelbestimmung in Reststoffen, LaborPraxis, Dezember 1998, S. 48-53
- [47] Price, B.J., X-ray fluorescence method for lube oil analysis, Erdöl und Kohle – Erdgas- Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, Bd. 45, Heft 6, Juni 1992, P. 239-240
- [48] Oltmanns, Betriebsleiter der Kläranlage Oldenburg, pers. Mitteilung vom Mai 1993
- [49] N.N., Klärschlamm für die Landwirtschaft, Prospekt der Stadt Oldenburg
- [50] Weghaus, M., Schlußbericht: Klärschlamm- pyrolyse/-konvertierung, Klärschlamm- entsorgung mit Gewinnung von Ölen, NOELL GmbH, Würzburg, 1992, S.10
- [51] Menke, K.-H., W. Huss, Tierernährung und Futtermittelkunde, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1987, S. 76
- [52] Kaminsky, W., A.B. Kummer, Fluidized Bed Pyrolysis of Digested Sewage Sludge, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 16 (1989) 27-35
- [53] Stammach, M. R., B. Kraaz, R. Hagenbucher, W. Richarz, Pyrolysis of Sewage Sludge in a Fluidized Bed, Energy and Fuels, 1989, 3, 255-259
- [54] Blazej, A., Chemie des Holzes, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1979, S. 45
- [55] Salter, E.H., A.V. Bridgwater, Catalytic Pyrolysis for Bio-Oil Quality Improvement, in: H. Kopetz, T. Weber, W. Palz, P. Chartier, G.L. Ferrero, Biomass for Energy and Industry, Proceedings of the international conference in Würzburg, Germany, 8.-11. June 1998, Commission of the European Community/C.A.R.M.E.N., 1998, p. 1773-1776
- [56] Samolada, M.C., I.A. Vasalos, Catalytic Cracking of Biomass Flash Pyrolysis Liquids, in: A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Volume 1, Blackie Academic and Professional - Chapman and Hall, London, 1997, p. 657-671
- [57] Schulte, B., B. Schneider, Traditionelle und moderne Problemlösung für den Fußboden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, in: H. Eierdanz, Perspektiven nachwachsender Rohstoffe, VCH, Weinheim, 1996, S. 338-344
- [58] Cartlidge, S., A. Haas, The „G“ Modification, Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 44(1991)63-66

- [59] N.N., Trockenstoffe, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, München, 3. Auflage, 1966, S. 691-694
- [60] Kistler, R.C., F. Widmer, P.H. Brunner, Behavior of Chromium, Nickel, Copper, Zinc, Cadmium, Mercury and Lead during the Pyrolysis of Sewage Sludge, Environmental Science and Technology, 21(1987)704-708
- [61] Gryglewicz, S, M. Rutkowski, Residue from Vacuum Distillation, Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 47(1994)334-336
- [62] Vauck, W.R.A., H.A. Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, Verlag Chemie, 6. Auflage, 1982, S. 200/202
- [63] Oasmaa, A., E. Leppämäki, P. Koponen, J. Levander, E. Tpolä, Physical Characterisation of Biomass Pyrolysis Liquids, VTT Publication 306, Espoo 1997, p. 7; app. 5/1
- [64] Rachwalsky, U., Untersuchungen zur Verflüchtigung von Schwermetallen bei der Abfallverbrennung mit Sauerstoff, Dissertation Jül-2309, Kernforschungsanlage Jülich GmbH – ICT, 1989
- [65] Franck, H.-G., A. Knop, Kohleveredlung, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [66] N.N., Recyclingprodukte aus Gebrauchtholz – Gütesicherung RAL-GZ 428, Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Sankt Augustin, 1997
- [67] Koch, H. K. Roos, M. Stöcker, W. Reschetilowski, Spalten von Vakuumgasöl an mikro- und mesoporösen Katalysatorsystemen, Chemie Ingenieur Technik, 70(1998)742-745
- [68] Simell, P. A., J.B.son Bredenberg, Catalytic Purification of Tarry Fuel Gas, Fuel, 69(1990)1219-1225
- [69] Arauzo, J., D. Radlein, J. Piskorz, D.S. Scott, Catalytic Pyrogasification of Biomass. Evaluation of Modified Nickel Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., 36(1997)67-75
- [70] Simell, P. A., N.A.K. Hakala, H.E. Haario, A. O. I. Krause, Catalytic Decomposition of Gasification Gas Tar with Benzene as Model Compound, Ind. Eng. Chem. Res., 36(1997)42-51
- [71] Linares-Solano, A., C. Salinas-Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, J. P. Joly, H. Charcosset, Nature and Structure of Calcium dispersed on Carbon, Energy and Fuels, 1990, 4, 467-474
- [72] Salinas-Martinez de Lecea, C., M. Almela-Alarcon, A. Linares-Solano, Calcium-Catalysed Carbon Gasification in CO<sub>2</sub> and Steam, Fuel, 69(1990)21-27

- [73] Meijer, R., B. van der Linden, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, The Interaction of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO with the Alkali-Carbonate/Carbon System: A Thermogravimetric Study, *Fuel*, 70(1991)205-214
- [74] Greenwood, N.N., A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1990, Anhang 4
- [75] Kommission der Niedersächsischen Landesregierung zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung von Sonderabfällen, Abschlußbericht, des Arbeitskreises 7 – Jarosit, Hannover, 1989
- [76] Preuss, E., H. Kollmann, Metallgehalte in Klärschlämmen, *Naturwissenschaften* 61(1974)270-271
- [77] Heinrichs, H., Metalle in kommunalen Klärschlämmen, *Naturwissenschaften*, 69(1982)88-89
- [78] Jakob, G.; T. Brassler, Schwermetallbindungsformen in ausgewählten Abfallarten, *Müll und Abfall*, Heft 1, 1992, 17-22
- [79] Rösch, C., D. Wintzer, Monitoring „Nachwachsende Rostoffe“, Arbeitsbericht Nr. 49, Büro für Technikfolgenabschätzung beim dt. Bundestag, 1997, S.35-36
- [80] Leppälahti, J., Formation of NH<sub>3</sub> and HCN in Slow-Heating-Rate Inert Pyrolysis of Peat, Coal, and Bark, *Fuel*, 74(1996)1363-1368
- [81] van Heek, K.-H., *Umweltschutzverfahren in der Energietechnik*, Vorlesung an der Uni Münster, WS 1985/1986
- [82] Esser-Schmittmann, W., U. Lenz, M. Erken, Lignite Coke Adsorption as a Means of Waste Incineration Stack Gas Cleaning, A Contribution to Workshop: Advanced and Clean Gasification and Incineration of Solid Wastes, Barcelona, 24<sup>th</sup> October 1996
- [83] Vollhardt, F., B. Lezenik, Schwelbrennverfahren zur thermischen Entsorgung von Müll und Klärschlamm, *Chemie Ingenieur Technik*, 61(1989)530-535
- [84] Shieh, Chih-Shin, F. J. Roethel, Physical and Chemical Behavior of Stabilized Sewage Sludge Blocks in Seawater, *Environmental Science and Technology*, 23(1989)121-125
- [85] Shimada, T., K. Takaharu, K. Tumagai, S. Takeda, J. Hayashi, T. Chiba, Characteristics of Vaporization of Coal Ash Minerals Chlorinated by Gaseous Hydrogen Chloride, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(1998)894-900
- [86] Carroll, G.J., Pilot-Scale Research on the Fate of Trace Metals in Incineration, in: R. E. Hester, R. M. Harrison (Eds.), *Waste Incineration and the Environment*, The Royal Society of Chemistry, 1994, p. 108

- [87] Ebert, J., W. Lorenz, M. Bahadir, Untersuchungen zur Bestimmung organisch gebundenen Schwefels in Abfallproben, Müll und Abfall, Heft 5, 1997, 297-301
- [88] N.N.; PyNe Newsletter, Bio-Energy Research Group, Aston University, Issue 7, March 1999
- [89] Meier, D., O. Faix, Heizöl und Chemie-Rohstoffe aus Holz, In: Forschungsreport, Hrsg.: Senat der Bundesforschungseinrichtungen, Heft 1 1999, S. 38-41
- [90] Schittenhelm, A., Die Klärschlamm Entsorgung der Stadt London, Entsorgungspraxis, Heft 1-2, 1999, S. 24-26
- [91] Schmidt, K.-H., I. Romey, F. Mensch, Kohle – Erdöl – Erdgas, Vogel Verlag, Würzburg, 1981, S. 128-129

## Verzeichnis der Tabellen im Text

	Seite
1	Jährliche Chemikalienmengen zur Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen in Tonnen.....8
2	Relevante organische Schadstoffe in kommunalen Klärschlämmen .....10
3	Bundesweit produzierte Mengen anorganischer Pigmente in t (1993).....12
4	Chemische Rohzusammensetzung von kommunalen Klärschlämmen.....36
5	Kenndaten des Oldenburger Klärschlamm.....37
6	Betriebsdaten und Produktspektrum der Klärschlamm­pyrolysen.....38
7	Bilanz der Klärschlamm­pyrolyse vom 23. April in % der org. TS.....39
8	Zusammensetzung der Pyrolysegase vom 23. April (m%).....40
9	Prozentualer Anteil der jeweiligen Ölfraction vom Gesamtaufkommen..... 43
10	Massenanteil der Elemente C,H,N,O an den Ölen der Kondensatoren.....44
11	Massenanteil der Elemente C,H,N,O an den Ölen der Kühlfalle.....44
12	Zusammensetzung des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm vom 23. April.....45
13	Ziffernmäßige Zuordnung gaschromatographisch/massenspektrometrisch identifizierter organischer Komponenten.....46
14	Anreicherungs­faktoren der Elemente für Klärschlamm im Reaktorkoks vom 23. April.....49
15	Wiederfindung der Elemente über alle Koks­fraktionen in Relation zum gekalkten Klärschlamm als Edukt.....50
16	Wiederfindung von Metallen in %.....52
17	Chemische Rohzusammensetzung von Holz in Massen­prozent.....54
18	Kenndaten des lackierten Holzes.....54
19	Betriebsdaten/Produktspektrum der Pyrolyse von lackiertem Holz.....55
20	Bilanz der Pyrolyse von lackiertem Holz vom 6/7. Mai in % der org. TS.....56
21	Prozentuale Zusammensetzung der Pyrolysegase von lackiertem Holz vom 6/7. Mai.....57
22	Prozentualer Anteil der jeweiligen Ölfraction vom Gesamtaufkommen.....58
23	Zusammensetzung des Öls aus den Kondensatoren vom 6./7. Mai der Pyrolyse des lackierten Holzes.....58
24	Anreicherungs­faktoren der Elemente für lackiertes Holz.....61
25	Formulierungsbestandteile von Linoleumfußboden in %, gerundet.....63
26	Kenndaten des eingesetzten Linoleummaterials.....64

27	Betriebsdaten/Produktspektrum der Pyrolyse von Linoleum.....	65
28	Bilanz der Pyrolyse von Linoleum vom 9. Juni in % der org. TS.....	65
29	Zusammensetzung der Pyrolysegase von Linoleum vom 9. Juni.....	65
30	Anreicherungs-faktoren der Elemente für Linoleum.....	68
31	Kenndaten des FCC-Katalysators.....	71
32	Vergleich der Elementzusammensetzung des Katalysators regeneriert – regeneriert & gemahlen.....	72
33	Verfahrenskenn-daten und untersuchte Parameter des Katalysators.....	74
34	Kenndaten der Pyrolyse von lackiertem Holz – Katalysatordaten.....	76
35	Kenndaten der Pyrolyse von Linoleum – Katalysatordaten.....	76
36	Elemente als spezifische Bestandteile des Katalysators [mg/kg].....	77
37	Untersuchte Elemente im gebrauchten und regenerierten Katalysator.....	78
38	C,H,N-Gehalte der Kokse vor und nach Bestimmung der Flüchtig- en.....	82
39	C-Gehalt des Reaktormaterials mit dem Reaktionsfortschritt in [min].....	83
40	Verfahrensparameter der Wasserdampfvergasung.....	85
41	C,H,N-Analysen der Edukte und Produkte der Wasserdampfvergasung....	86
42	Zusammensetzung der Produktgase aus der Wasserdampfvergasung.....	86
43	Anreicherungs-faktoren für die Elemente bei der Wasserdampfvergasung von Klärschlammkoks in der Asche.....	89
44	Wiederfindung (%) der Elemente nach Vergasung des Klärschlamm kokes in der Laborapparatur.....	92
45	Schwermetalle im Bereich von Nebenbestandteilen/Spuren in der Klär- schlamm-asche – Vergleich Grenzwerte Klärschlammverordnung.....	93
46	Zuordnungskriterien für Deponien der Klasse I und Ergebnisse.....	95
47	C,H,N,S-Gehalte der Kokse vor und nach Bestimmung der Flüchtig- en.....	96
48	Kohlenstoffgehalt des Reaktorkokes mit dem Reaktionsfortschritt.....	96
49	Anreicherungs-faktoren für die Elemente bei der Wasserdampf- vergasung von Linoleumkoks in der Asche.....	98
50	C,H,N-Gehalte der Kokse vor und nach Bestimmung der Flüchtig- en.....	
51	Anreicherungs-faktoren für die Elemente im Prozentbereich bei der Wasserdampfvergasung des Pyrolysekokes aus lackiertem Holz.....	100
52	Sauerstoffgehalte der Edukte sowie der erhaltenen Öle in %.....	104

## Verzeichnis der Abbildungen im Text

	. Seite
1	Flußschema des Pyrolyseprozesses.....4
2	Verwertungs-/Beseitigungswege für kommunalen Klärschlamm (1991).....9
3	Apparativer Aufbau der Laborpyrolyse.....14
4	Apparativer Aufbau der Laborvergasung.....15
5	Zeichnerische Darstellung des Rohrreaktors für die Pyrolyse bzw. Vergasung.....18
6	Zeichnerische Darstellung des Katalysereaktors.....20
7	Korngrößenverteilung des FCC-Katalysators.....24
8	Korngrößenverteilung des eingesetzten Oldenburger Klärschlammes.....36
9	Produktverteilung der Pyrolyse von Oldenburger Klärschlamm.....42
10	Korngrößenverteilung des lackierten Holzes.....53
11	Korngrößenverteilung – Linoleum.....64
12	Ausschnitt des Katalysereaktors mit eingebauter Sintermetallplatte.....80
13	Relativer Kohlenstoffumsatz der Vergasung von Klärschlammkoks.....83
14	Apparativer Aufbau der Laborvergasung.....84
15	Quarzglasreaktor zur Vergasung der Pyrolysekokse.....88
16	Relativer Kohlenstoffumsatz der Vergasung von Linoleumkoks.....97
17	Ausschnitt Katalysereaktor – photographische Darstellung der Sintermetallplatte.....107
18	Quantitative Verteilung der Produkte aus Klärschlamm nach Pyrolyse und Vergasung.....109

## Verzeichnis der Anhänge

- Anhang 1 Eichgraden der benutzten Flowmeter (R2-15-B, R2-15-A)
- Anhang 2 Leerchromatogramm der verwendeten Aktivkohle zur Adsorption der durch die Kühlfalle durchbrechenden organischen Komponenten
- Anhang 3-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 4. März
- Anhang 3-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Klärschlamm – 4. März
- Anhang 4-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 11. März
- Anhang 4-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Klärschlamm – 11. März
- Anhang 5-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April
- Anhang 5-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April
- Anhang 5-3 Chromatogramm des Eluats der Aktivkohle der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April
- Anhang 6-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai
- Anhang 6-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai
- Anhang 6-3 Chromatogramm des Eluats der Aktivkohle der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai
- Anhang 7-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni
- Anhang 7-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni
- Anhang 7-3 Chromatogramm des Eluats der Aktivkohle der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni
- Anhang 8 Geräte und Verfahrensparameter der gaschromatographisch/massenspektrometrischen Untersuchungen
- Anhang 9 Geräte und Verfahrensparameter der gaschromatographischen Gasanalysen
- Anhang 10 Meßprotokoll der RFA des Öl aus den Kondensatoren der Klärschlammpyrolyse vom 23. April: KS-KS-23

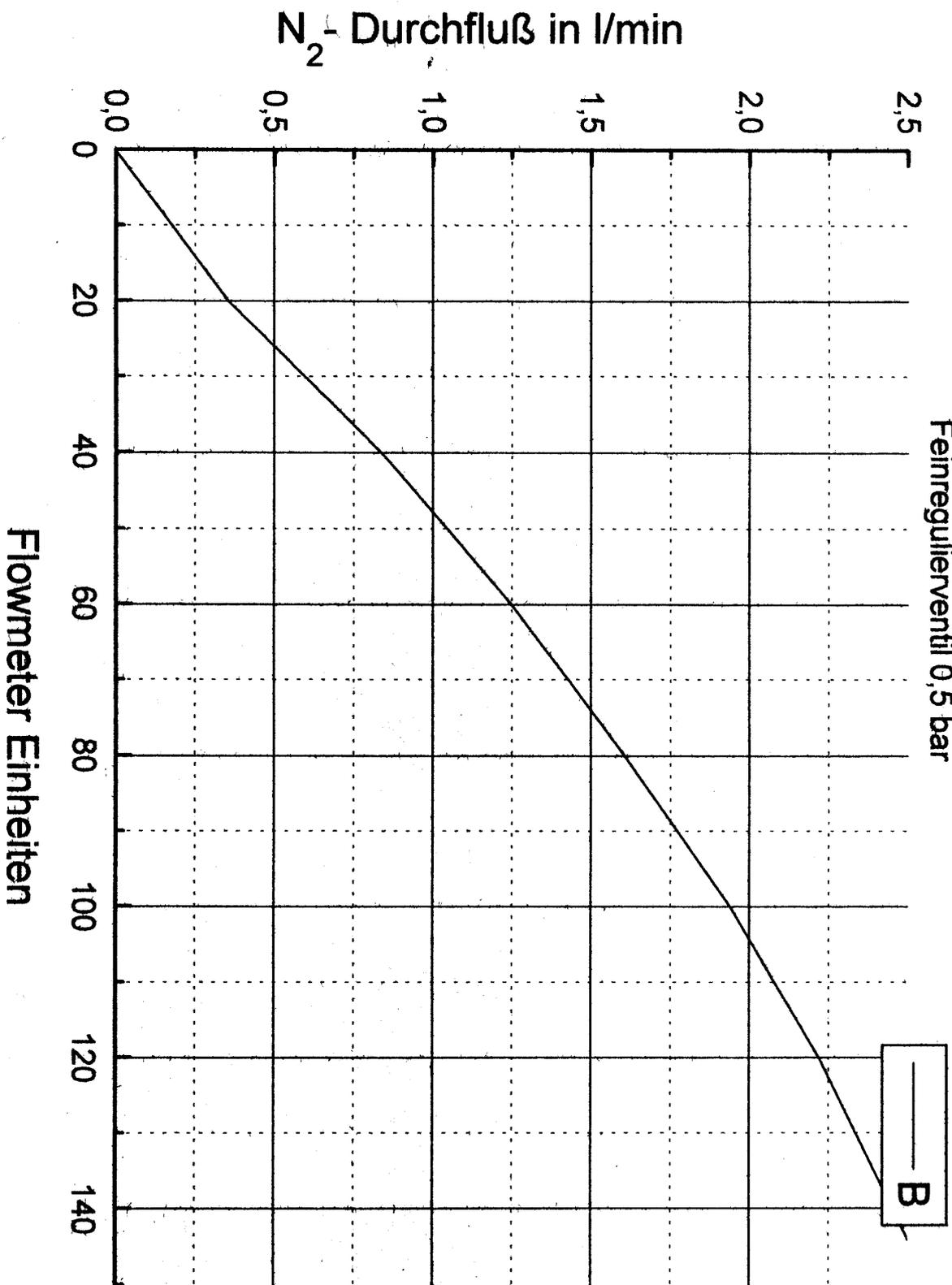
- Anhang 11 Meßprotokoll der RFA des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von lackiertem Holz: KH-KS-Öl
- Anhang 12 Meßprotokoll der RFA des Edukts Linoleum: LG-A und umseitig des Pyrolysekokes: LG-K
- Anhang 13 Meßprotokoll der RFA des Edukts lackiertes Holz: KH-A und umseitig des Pyrolysekokes: KH-K
- Anhang 14-1 Meßprotokoll der RFA des gekalkten Klärschlamm: KS-GK und umseitig des Pyrolysekokes: KS-K, der Pyrolyse vom 23. April
- Anhang 14-2 Meßprotokoll der RFA des Zyklonrückstandes: KS-ZK-23 und umseitig der Feinstanteile unterhalb der Sintermetallplatte: KS-FK-23
- Anhang 15 Meßprotokoll der RFA des FCC-Katalysators - regeneriert: Cat-Reg. und umseitig der Katalysator regeneriert und gemahlen: Cat.-Regt.
- Anhang 16-1 Meßprotokoll der RFA des gebrauchten Katalysators aus der Pyrolyse von Linoleum: LG-CAT und lackiertem Holz: KH-CAT
- Anhang 16-2 Meßprotokoll der RFA des gebrauchten Katalysators aus der Pyrolyse von Klärschlamm: KS-CAT und reg. Katalysator: Cat-Reg.
- Anhang 17 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus lackiertem Holz: KH-K und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: VKH
- Anhang 18 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus Linoleum: LG-K und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: VLG
- Anhang 19 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus Klärschlamm: KS-VK und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: VKS
- Anhang 20-1 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus Klärschlamm: KS-VK und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: KS-VA
- Anhang 20-2 Meßprotokoll der RFA der Vergasungsasche im Zyklon: KS-VZA und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche unterhalb der Metallsinterplatte: KS-VFA
- Anhang 21 Analytische Bestimmungen und Erläuterungen im Hinblick auf apparative Details

Flowmeter R2-15-B (unten)

12.02.97

Voreinstellungen : Flaschendruck 3 bar, Regulierventil : 2 bar

Feinregulierventil 0,5 bar

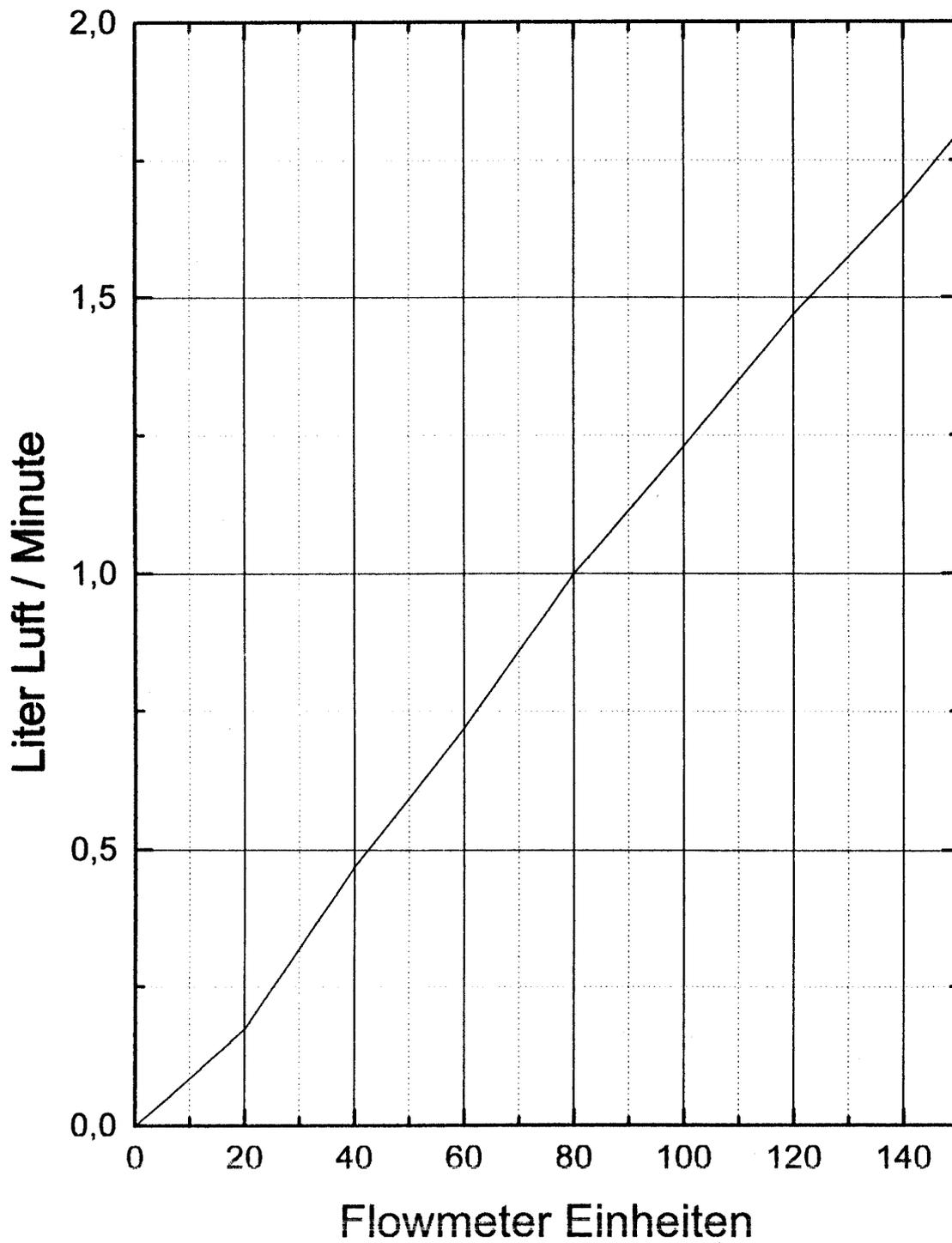


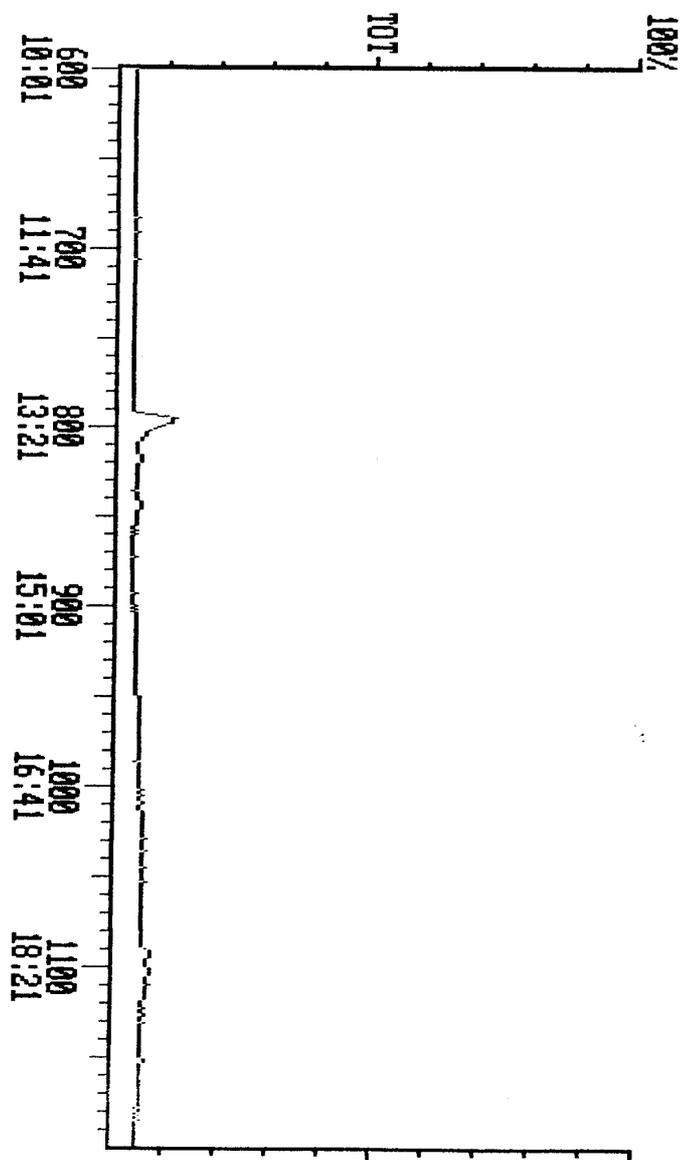
Anhang 1 Eichgraden der benutzten Flowmeter (R2-15-B, R2-15-A)

Flowmeter 2 (oben)

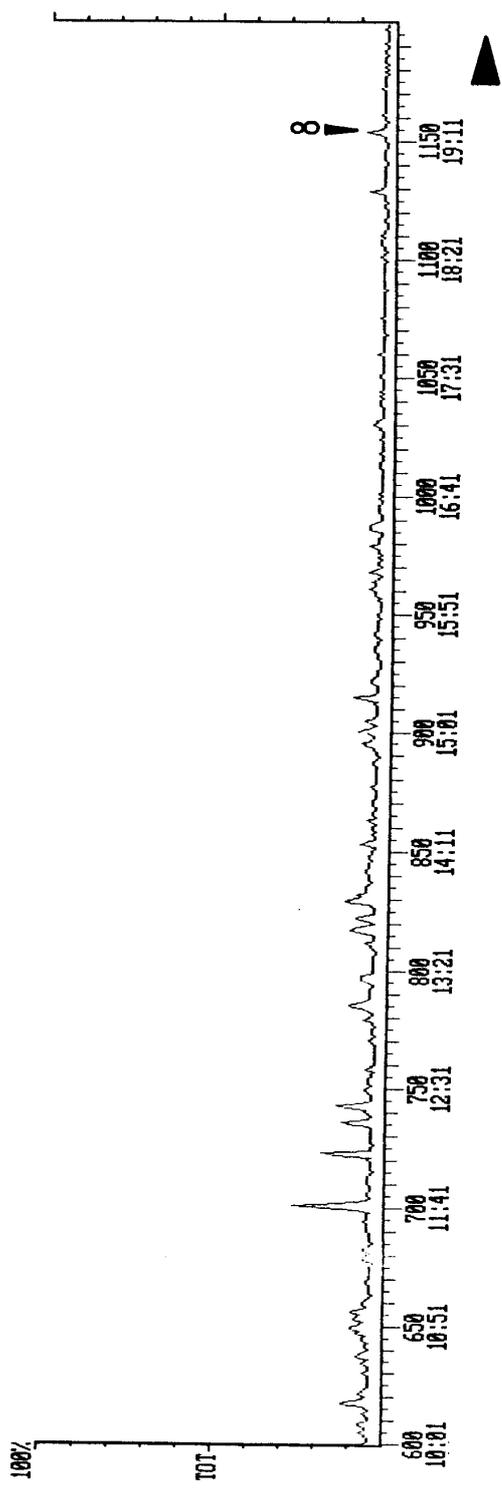
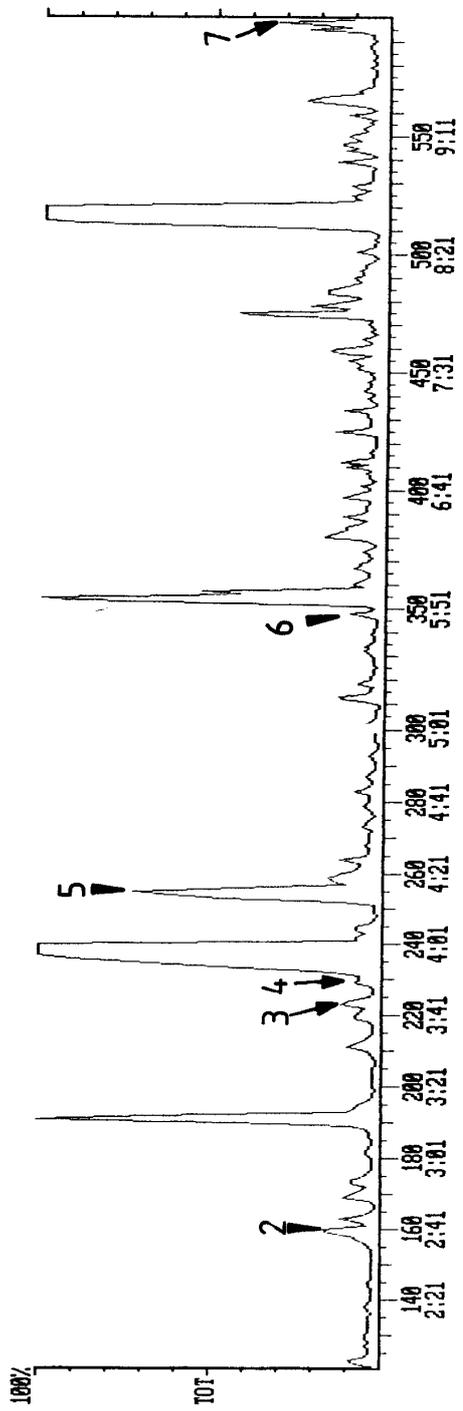
R - 2 - 15 - A (Stahl)

— B

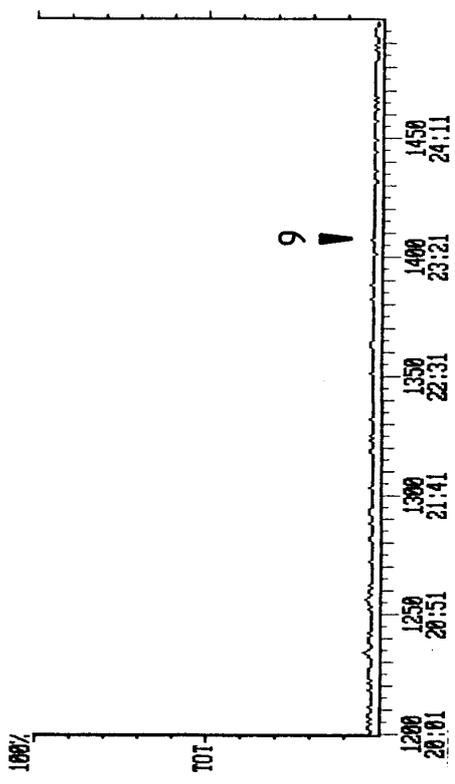




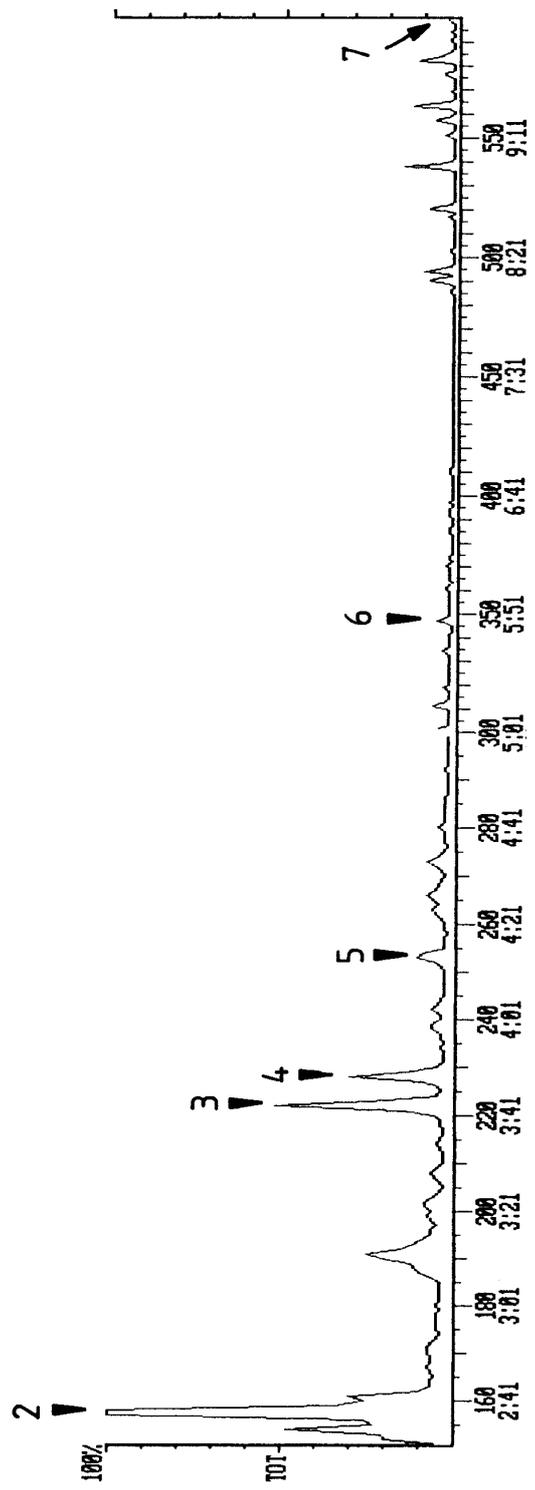
Anhang 2 Leerchromatogramm der verwendeten Aktivkohle zur Adsorption der durch die Kühlfalle durchbrechenden organischen Komponenten



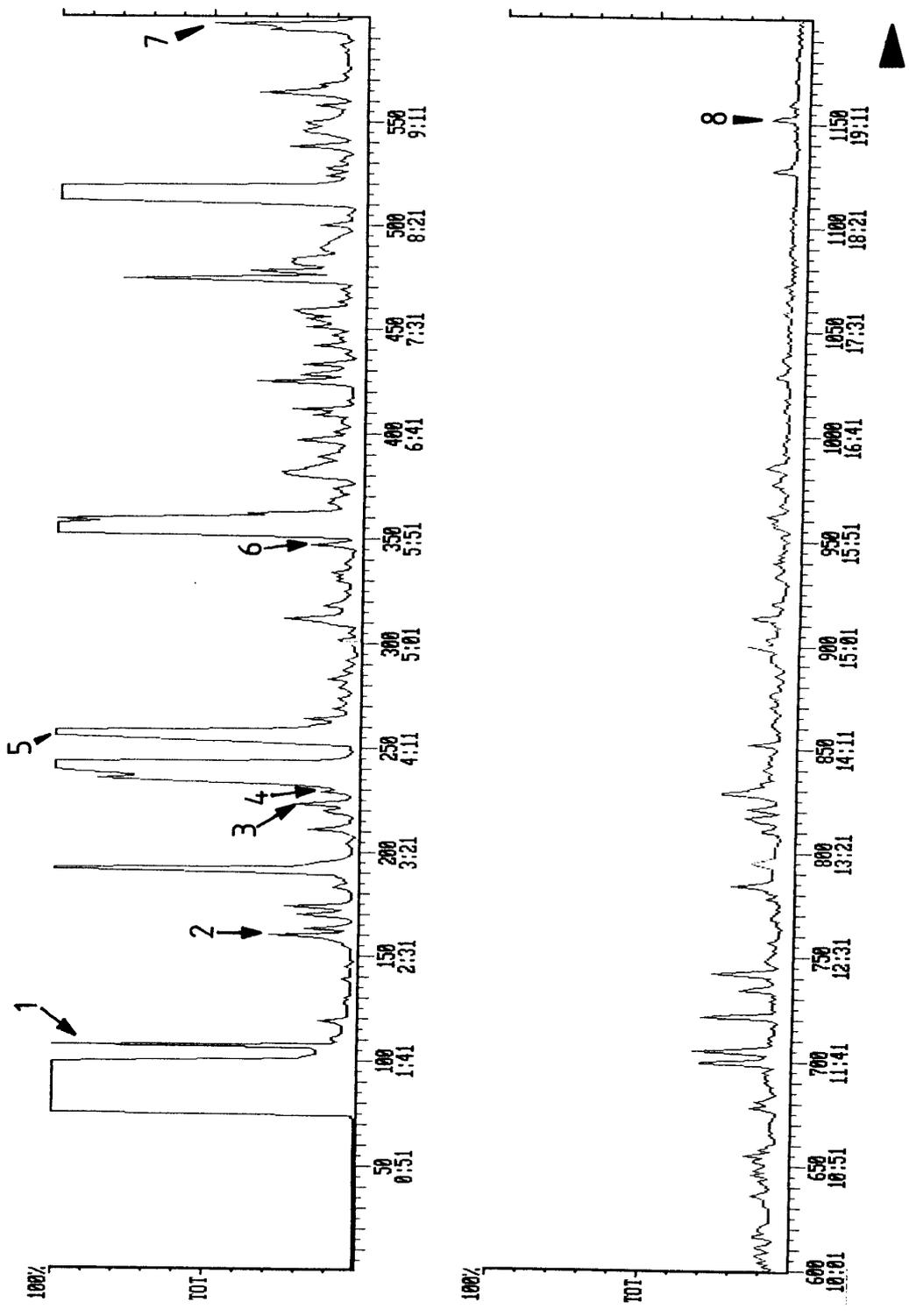
Anhang 3-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 4. März



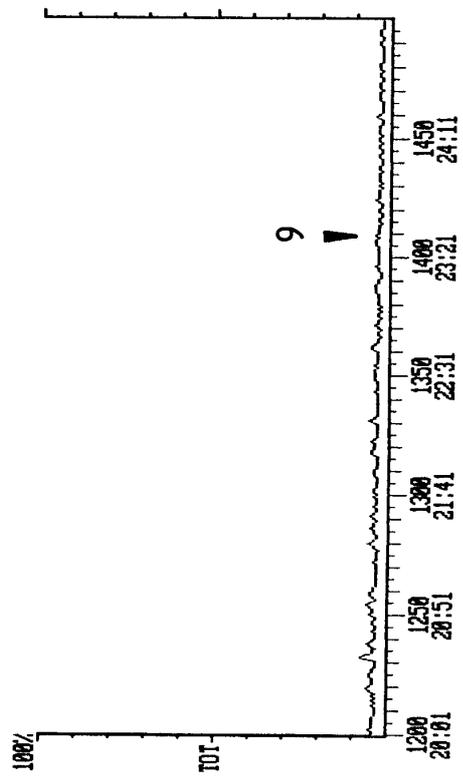
Anhang 3-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 4. März - Fortsetzung



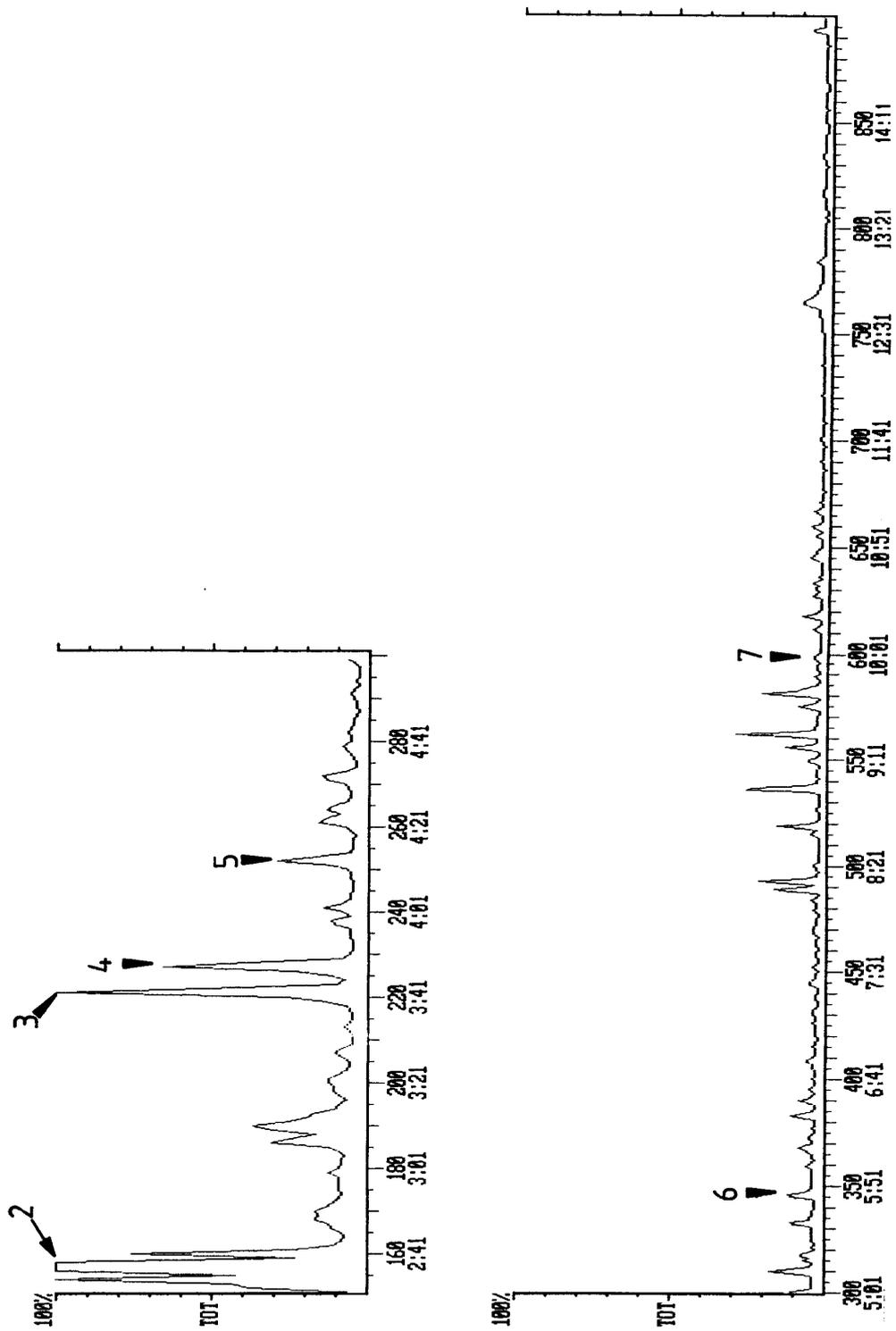
Anhang 3-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Klärschlamm – 4. März



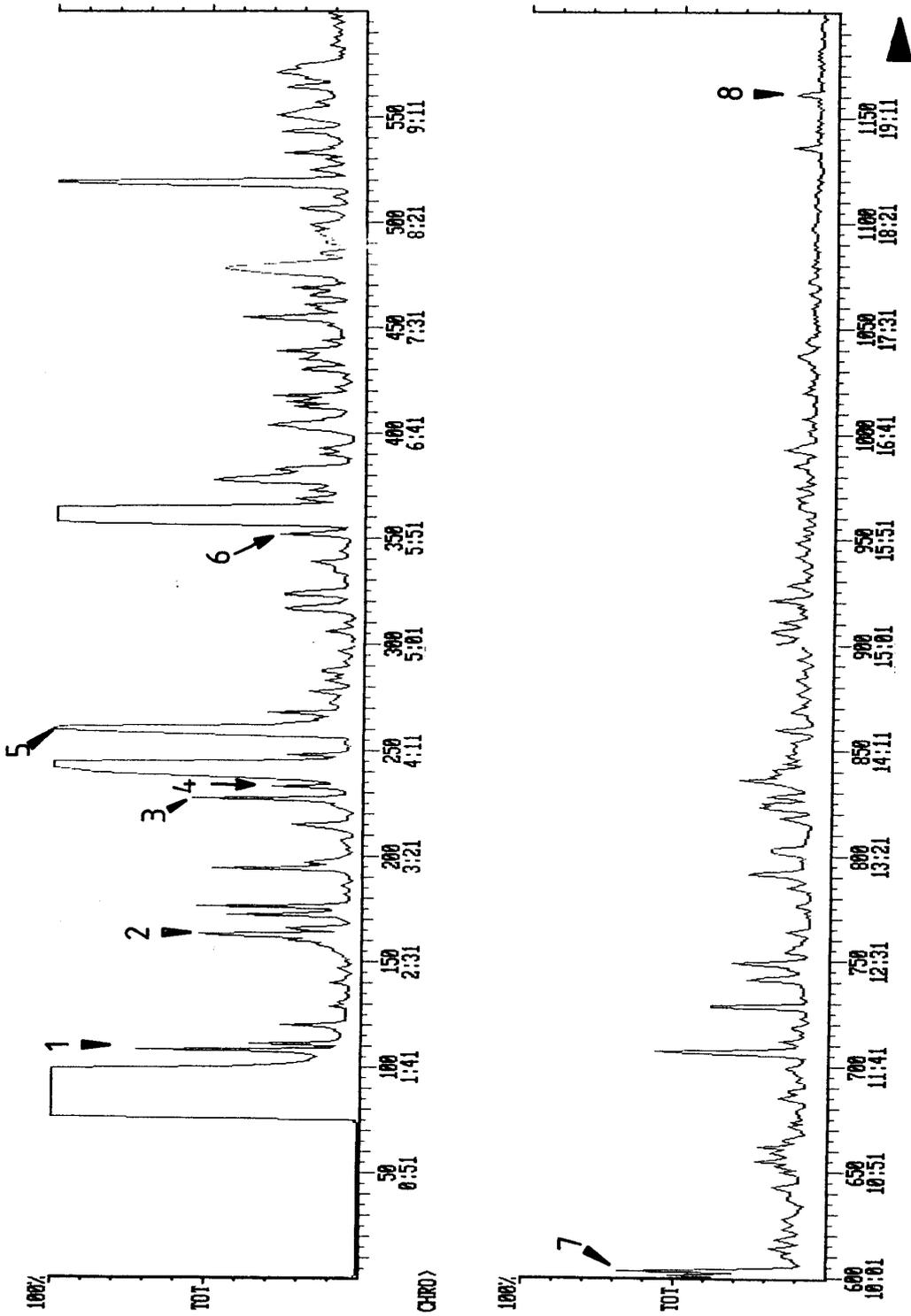
Anhang 4-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 11. März



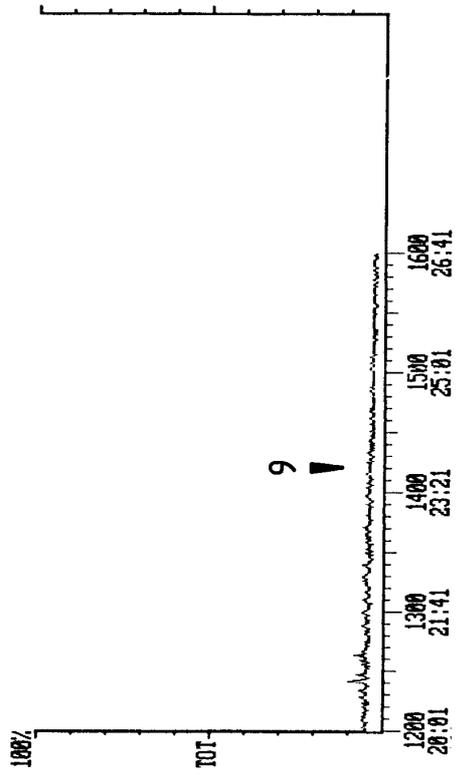
Anhang 4-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 11. März - Fortsetzung



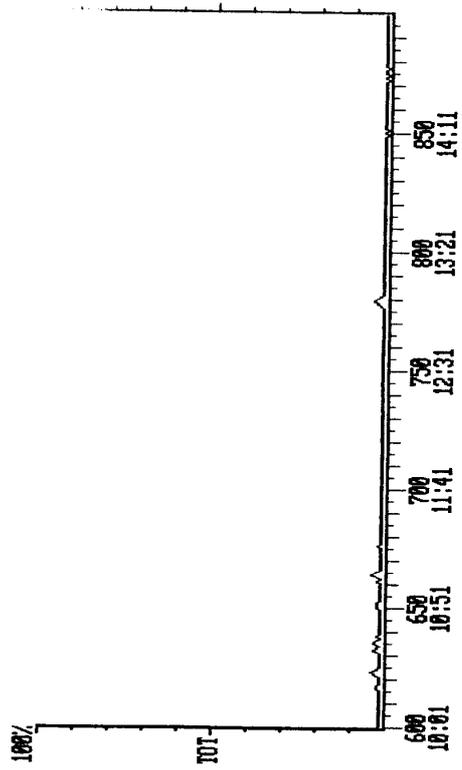
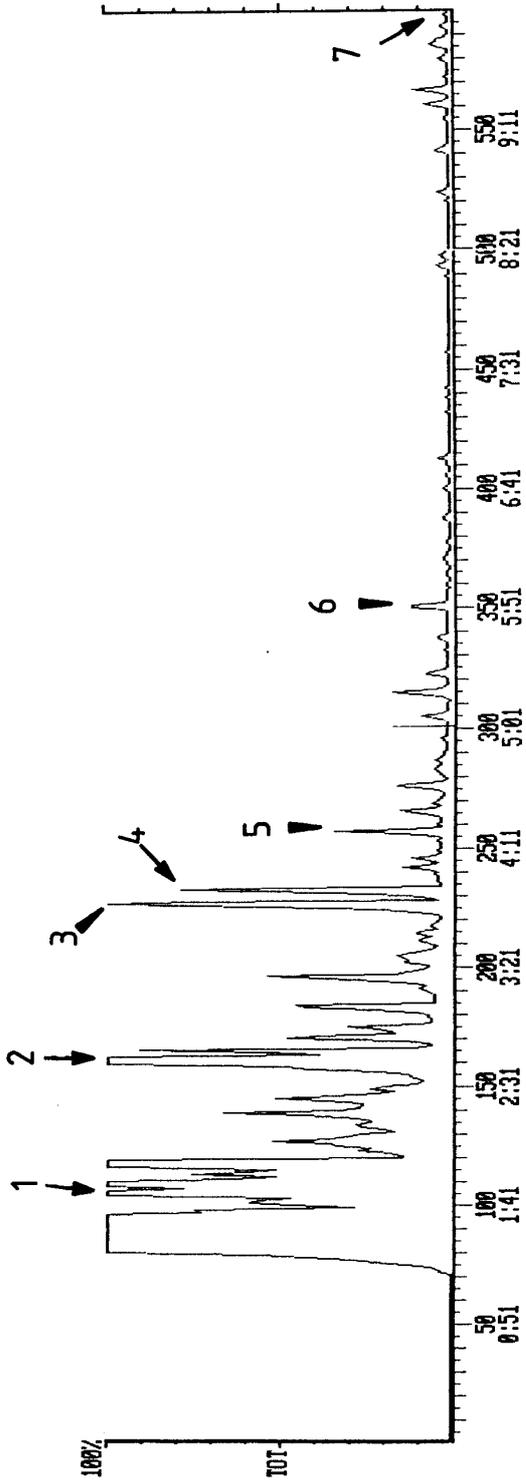
Anhang 4-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Klärschlamm – 11. März



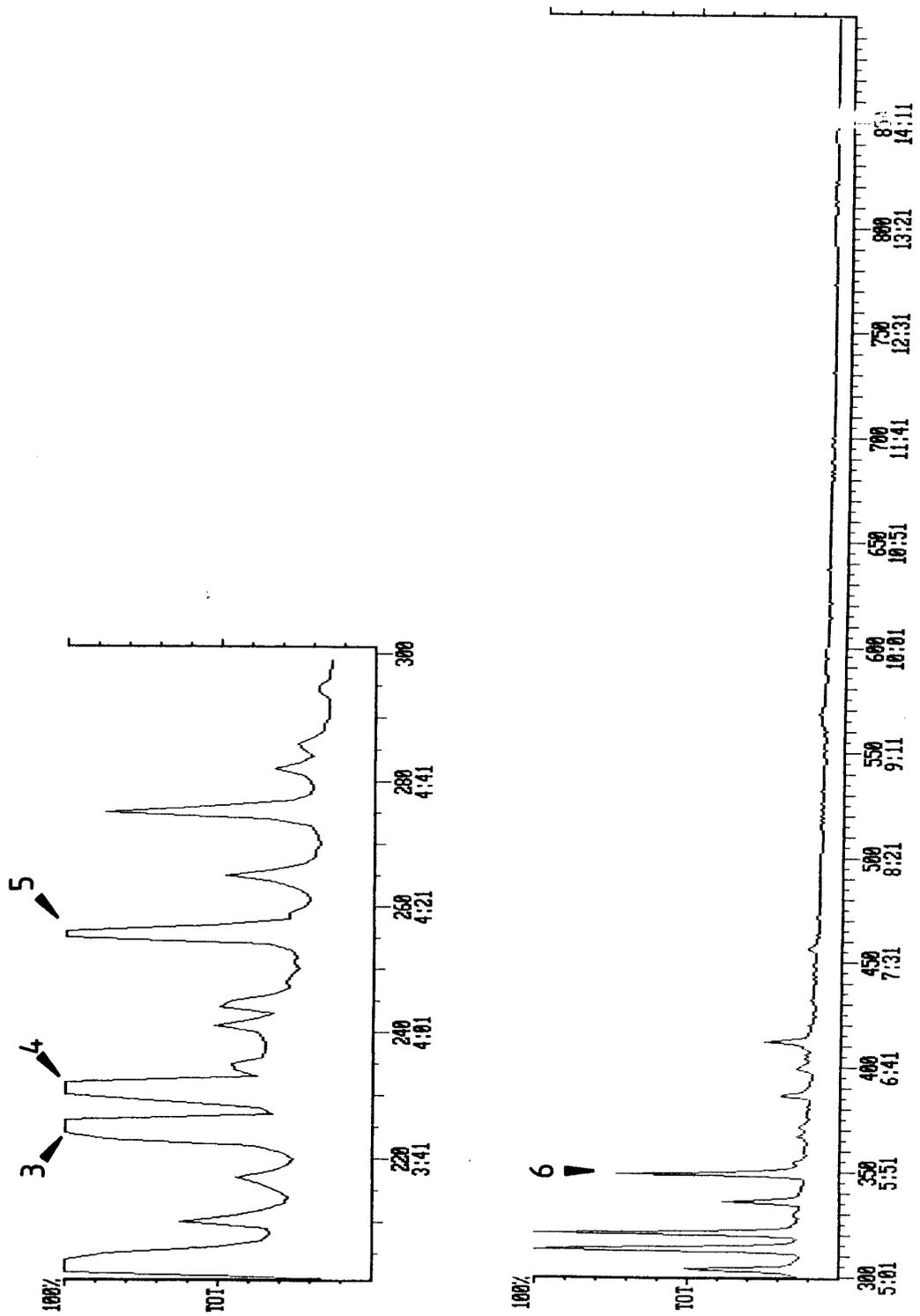
Anhang 5-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April



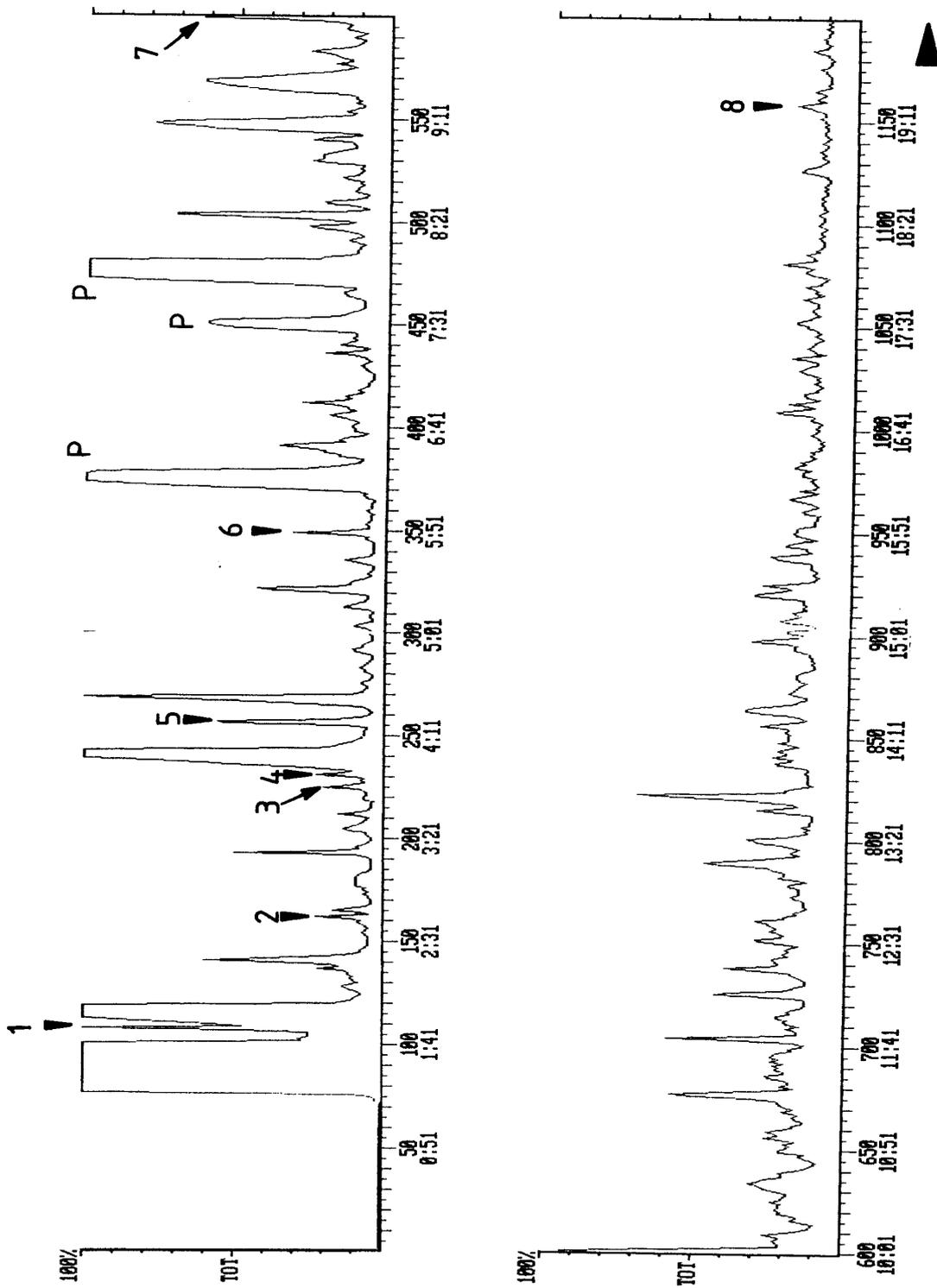
Anhang 5-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April - Fortsetzung



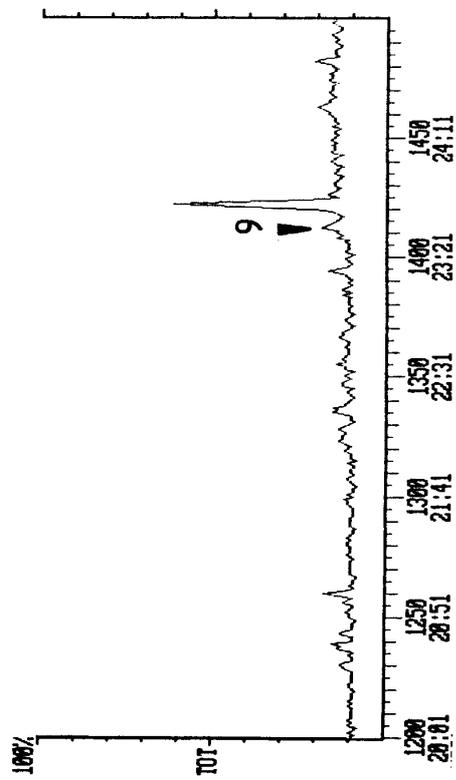
Anhang 5-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April



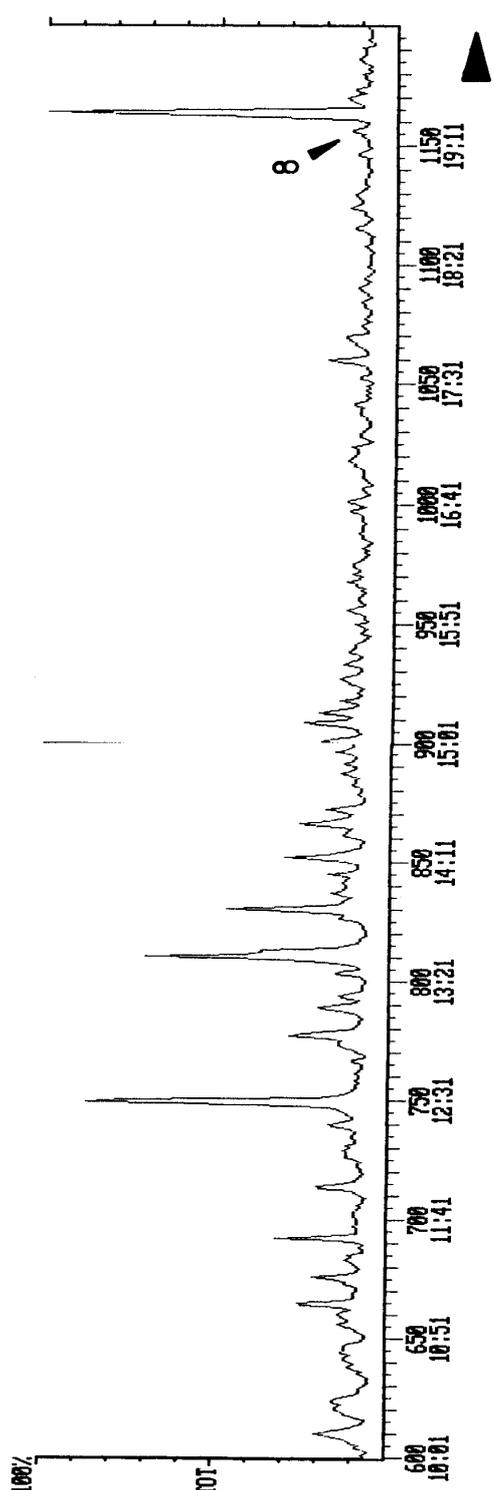
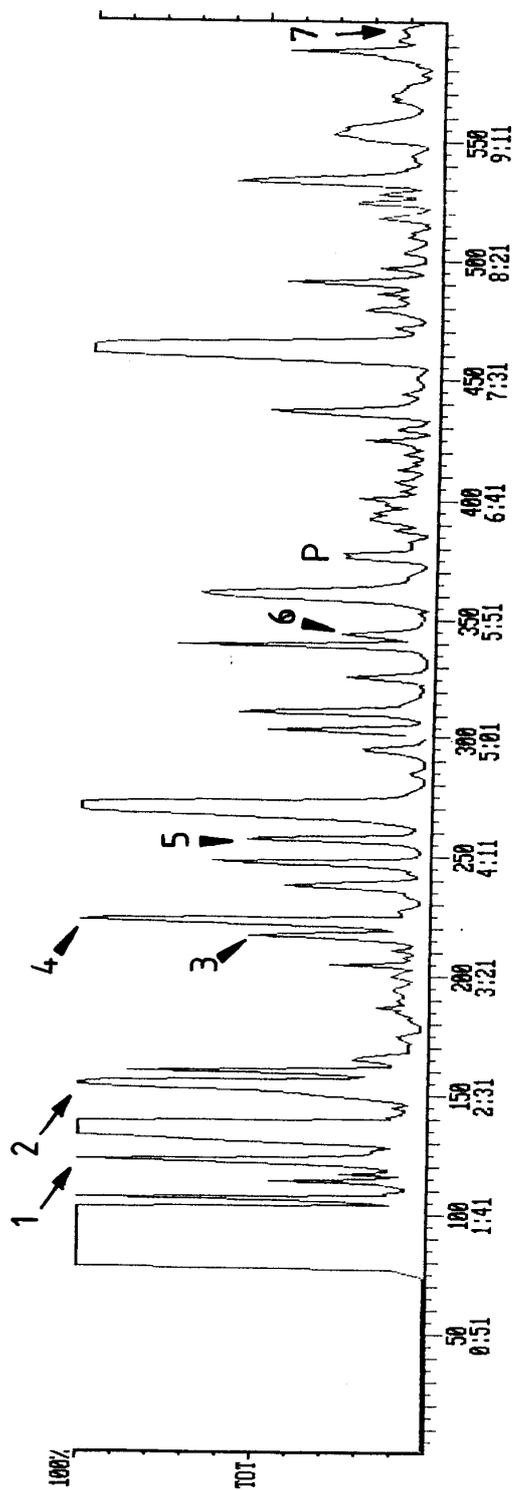
Anhang 5-3 Chromatogramm des Eluats der Aktivkohle der Pyrolyse von Klärschlamm – 23. April



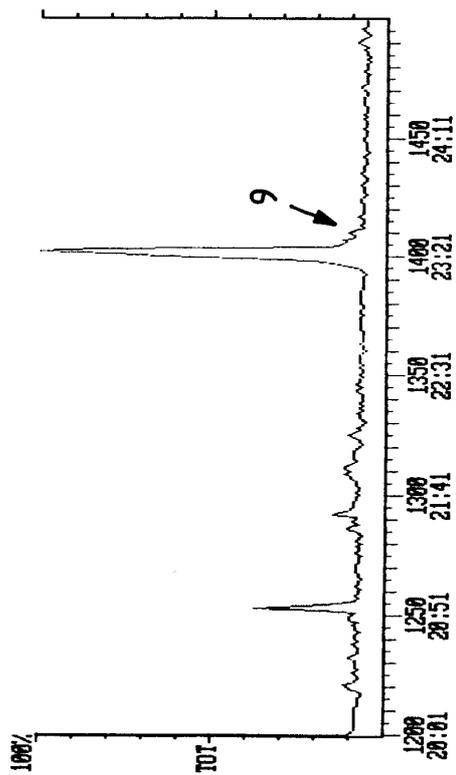
Anhang 6-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai



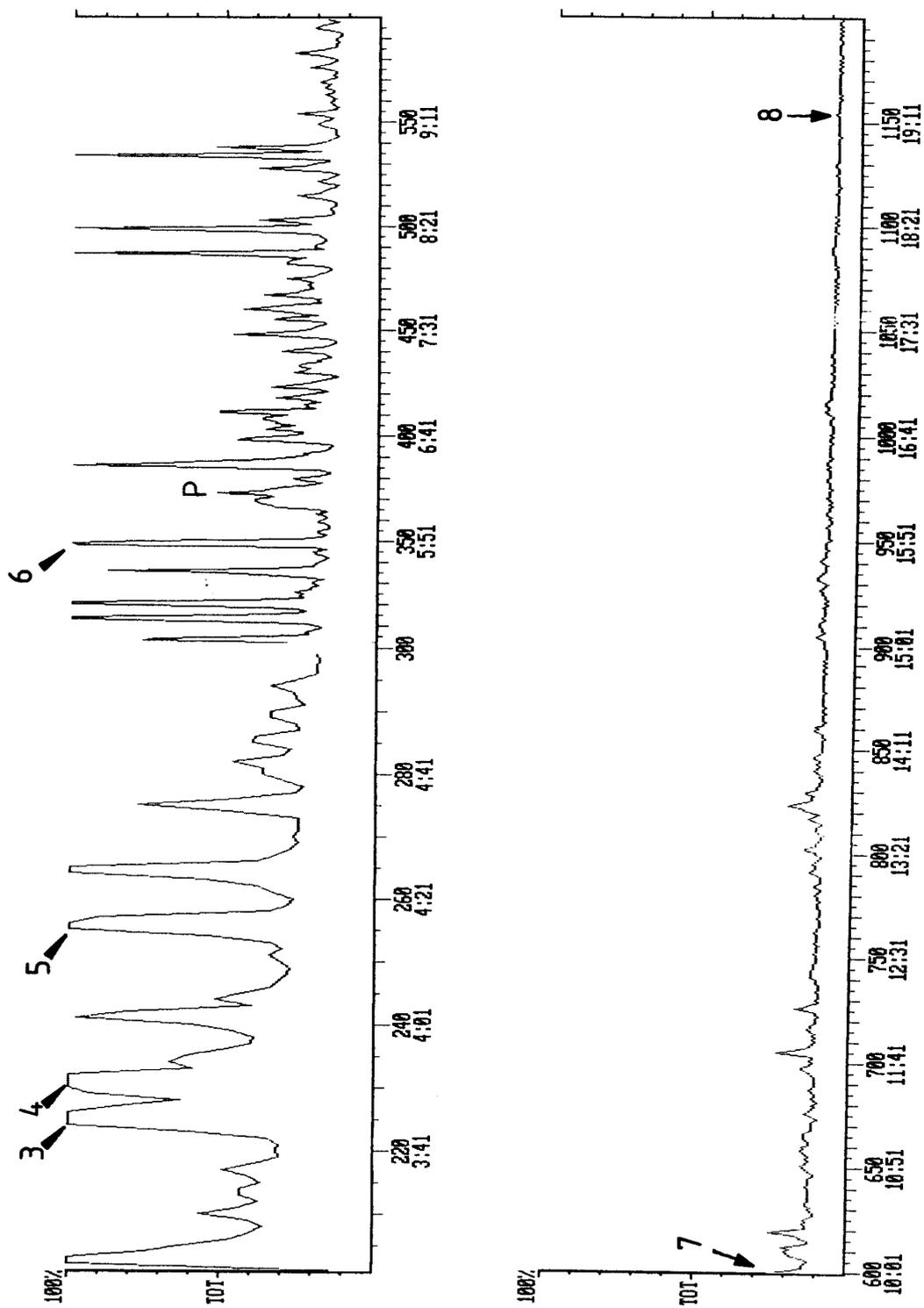
Anhang 6-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai - Fortsetzung



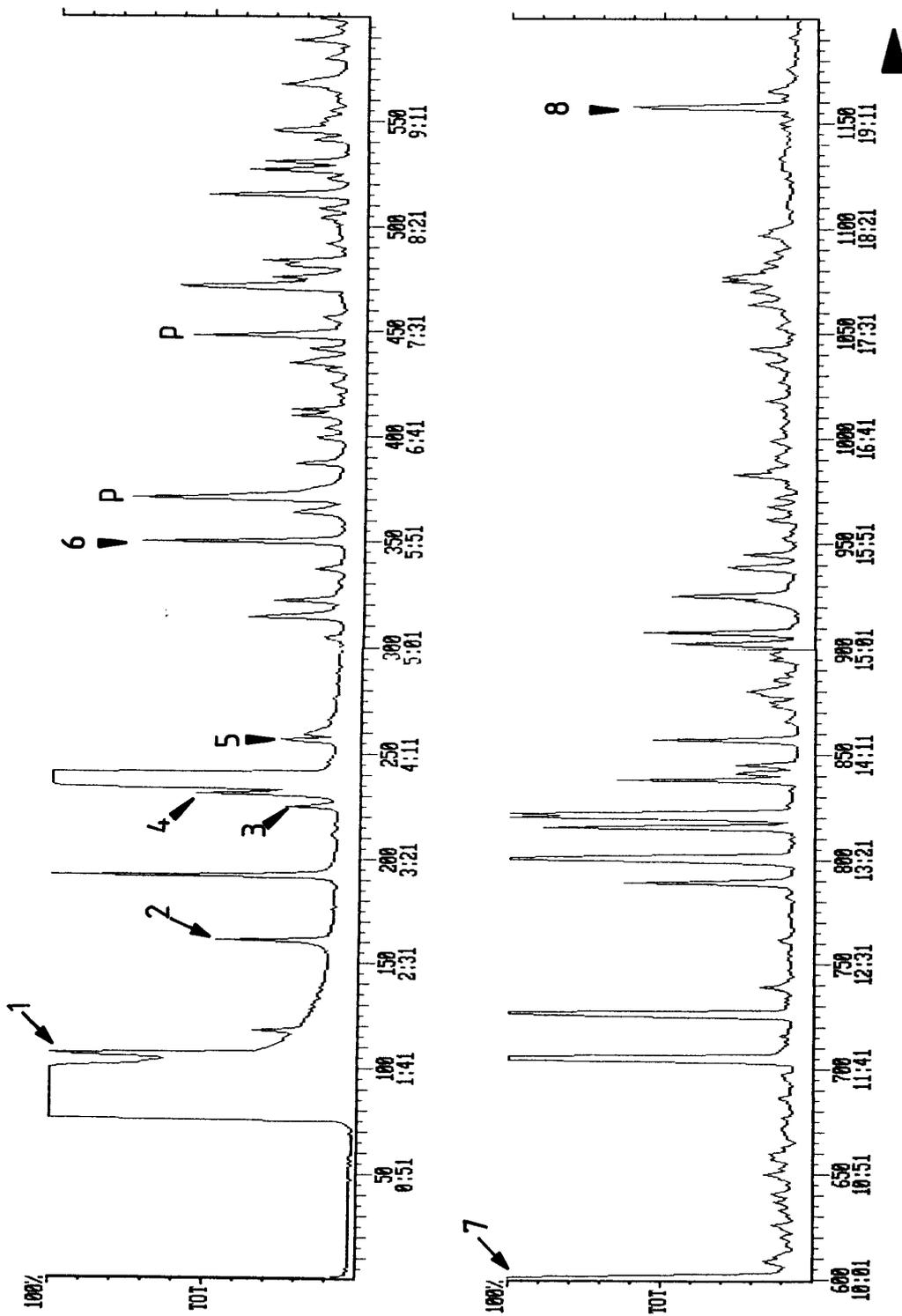
Anhang 6-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai



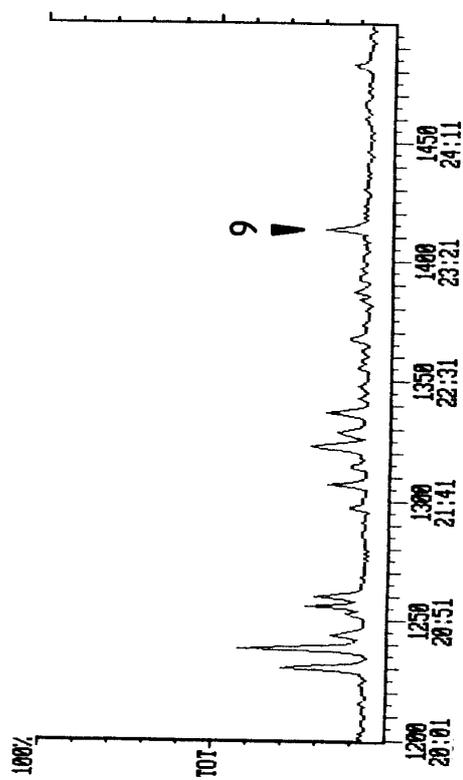
Anhang 6-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai - Fortsetzung



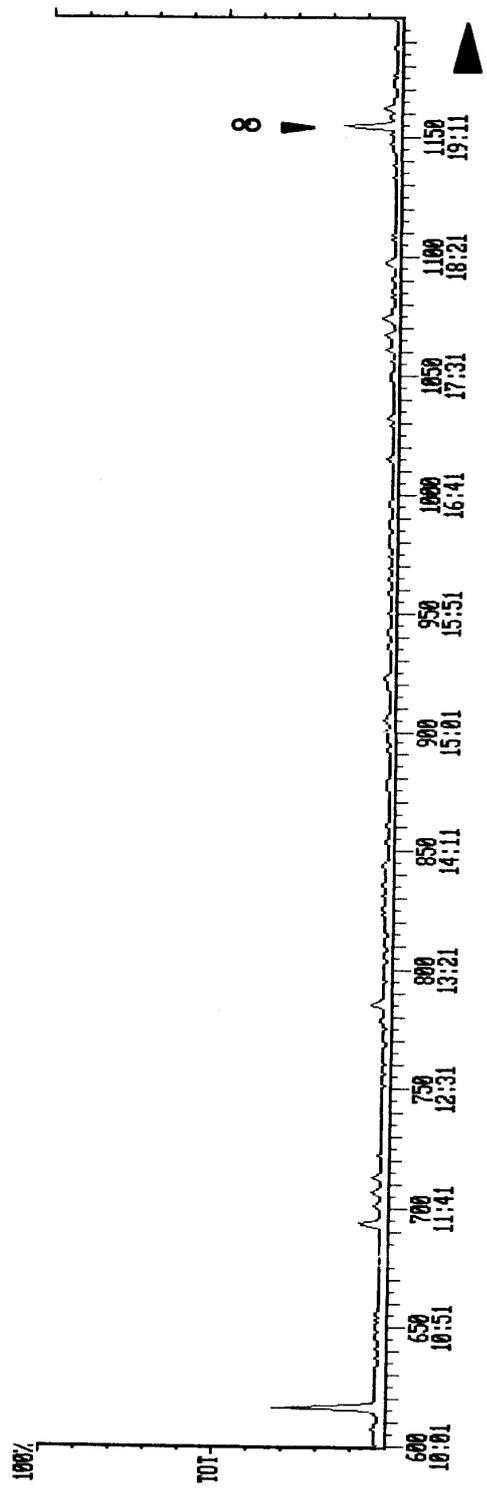
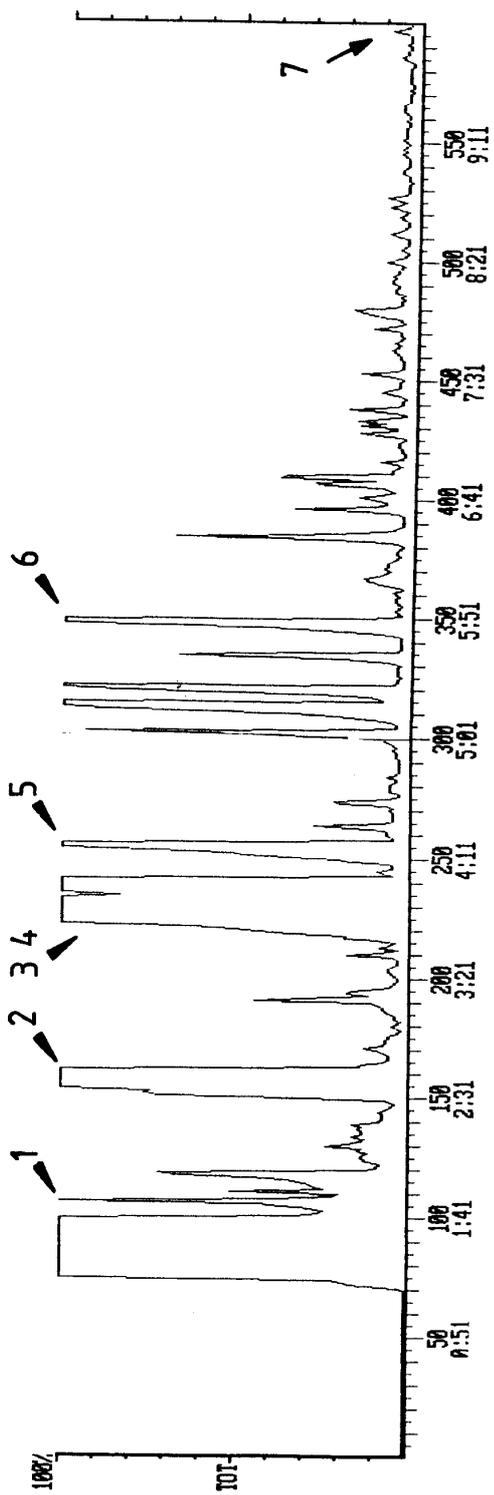
Anhang 6-3 Chromatogramm des Elats der Aktivkohle der Pyrolyse von lackiertem Holz – 6/7. Mai



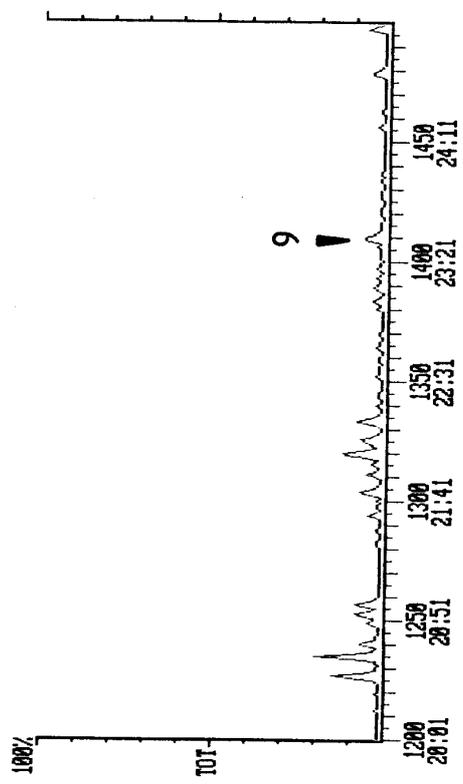
Anhang 7-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni



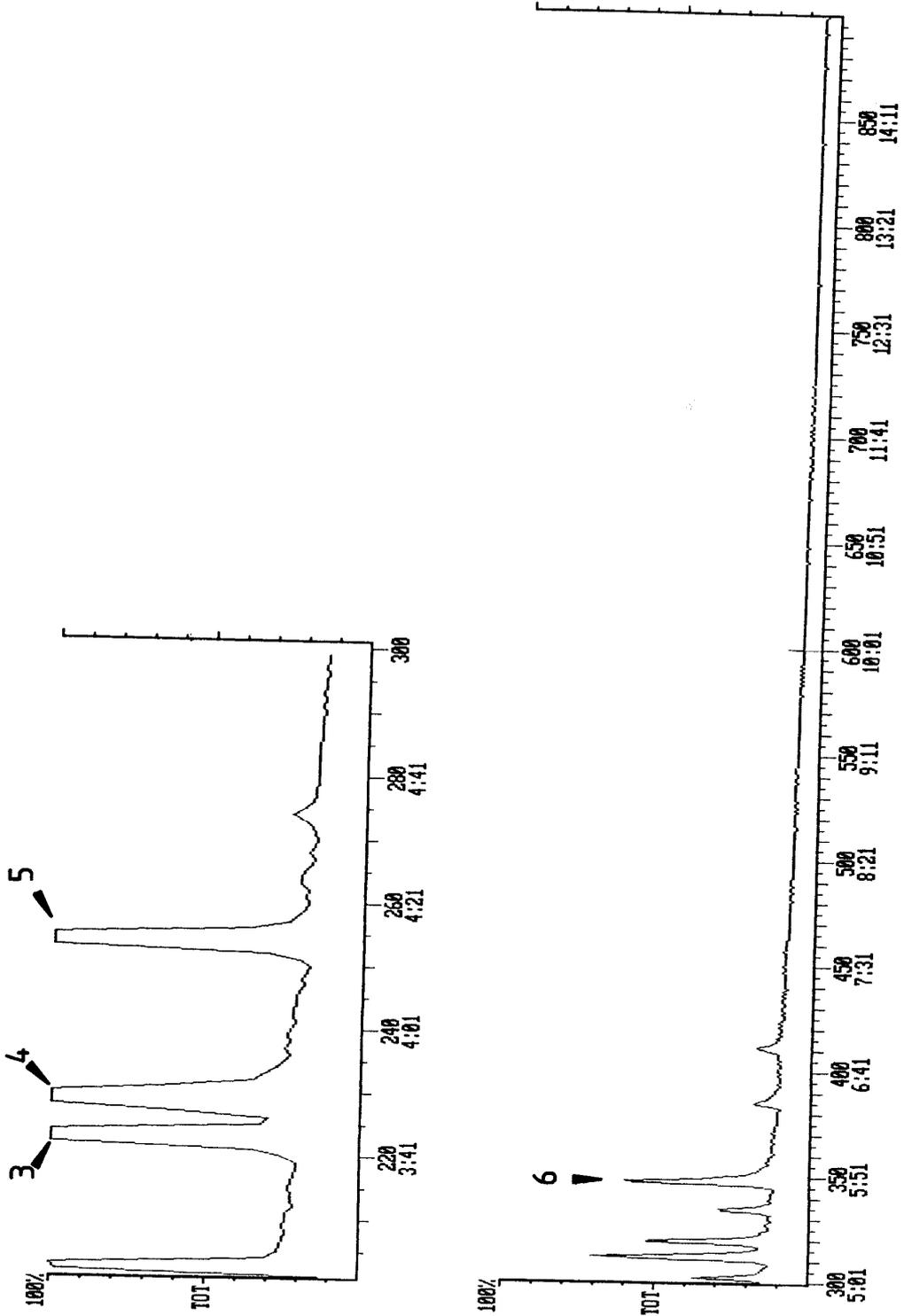
Anhang 7-1 Chromatogramm des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni - Fortsetzung



Anhang 7-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni



Anhang 7-2 Chromatogramm des Öls aus der Kühlfalle der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni - Fortsetzung



Anhang 7-3 Chromatogramm des Eluats der Aktivkohle der Pyrolyse von Linoleum – 9. Juni

## **Gaschromatographische/Massenspektrometrische Bestimmung der Öle**

### **Gaschromatograph:**

Carlo Erba HRGC 5160 Mega + MFA 515  
Trägergas: Helium 5.0, vorgereinigt  
Säulenvordruck: 145 kPa  
Trennsäule: DB 35 ms (Jannings and Walter)  
Länge: 30 m  
ID: 0,25 mm  
Filmdicke: 0,25µm  
Injektor: Cold-On-Column

### **Temperaturprogramm:**

50°C für eine Minute  
Heizrate: 10°/min.  
Bis 320°C (340°C), 30 min Nachlauf

### **Detektor:**

MS-Detektor  
ITDS Finnegan MAT 800  
Massenbereich: 50-620 AMU  
Elektronenstoßionisation: 70eV

# H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

## Prüfmitteldaten:

Hersteller : Shimadzu  
Typenbezeichnung: GC-14A

## Verfahrensdaten:

**Säulen:** PLOT, Fused Silica  
Molsieve 5A (Firma Chrompack)  
Länge 25 m  
Innendurchmesser 0,53 mm  
Filmdicke 50 µm

**Detektor:** Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)  
t = 200°C; Current 40

**Injektor:** Splitless  
t = 150°C

**Ofentemperatur:** 30°C isotherm

**Zeitprogramm:** nach 3 min. Rückspülung der KW's

**Gasdrücke:** Trägergas Argon  
Trennsäule = 2,0 kg/cm<sup>2</sup>  
Referenzsäule = 1,2 kg/cm<sup>2</sup>  
Rückspülung = 1,2 kg/cm<sup>2</sup>

**Injektion:** 50 µL Probenaufgabeventil

# Kohlenwasserstoffe

## Prüfmitteldaten:

Hersteller : Shimadzu  
Typenbezeichnung: GC-14A

## Verfahrensdaten:

**Säule:** PLOT, Fused Silica  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (Firma Chrompack)  
Länge 50 m  
Innendurchmesser 0,32 mm  
Filmdicke 5 µm

**Detektor:** Flammenionisationsdetektor (FID)  
t = 300°C; Range 10<sup>2</sup>

**Injektor:** Split/Splitless  
t = 250°C

<b>Temperatur- programm:</b>	<u>Schritt</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Temp. (°C)		90	150	190
Zeit (min)		9	2	20
Heizrate (°C/min)		40	40	-

**Gasdrücke:** Brenngas Luft = 0,50 kg/cm<sup>2</sup>  
Brenngas Wasserstoff = 0,60 kg/cm<sup>2</sup>  
Trärgas Stickstoff = 1,05 kg/cm<sup>2</sup>

**Split:** 70 mL/min

**Septumpurge:** 2,5 mL/min

**Injektion:** 50 µL manuell (Hamilton # 1805, gasdicht)

---

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

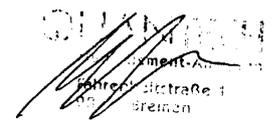
<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	9.12.97	Flüssigkeit	KS-KS-23	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Al	<	800 mg/kg
Si	<	200 mg/kg
P	<	90 mg/kg
S	1090 ±	40 mg/kg
Cl	<	10 mg/kg
K	<	100 mg/kg
Ca	<	50 mg/kg
Ti	<	20 mg/kg
V	<	10 mg/kg
Cr	<	2.0 mg/kg
Mn	<	2.0 mg/kg
Fe	<	100 mg/kg
Co	<	10 mg/kg
Ni	1.4 ±	0.3 mg/kg
Cu	20.0 ±	0.8 mg/kg
Zn	22.9 ±	0.8 mg/kg
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	0.8 ±	0.2 mg/kg
Rb	<	0.7 mg/kg
Sr	<	0.7 mg/kg
Y	<	0.8 mg/kg
Zr	<	0.8 mg/kg
Nb	<	0.9 mg/kg
Mo	0.8 ±	0.2 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	<	0.7 mg/kg
Sb	<	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	1.4 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	<	2.0 mg/kg
La	<	2.5 mg/kg
Ce	<	3.0 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Tl	<	1.0 mg/kg
Pb	<	1.3 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Wichtige Schwermetalle		
Cr	<	2.0 mg/kg
Ni	1.4 ±	0.3 mg/kg
Cu	20.0 ±	0.8 mg/kg
Zn	22.9 ±	0.8 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Pb	<	1.3 mg/kg

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffelmann</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Hilferich-Str. 1 42699 Soltau Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 16.12.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Anhang 10 Meßprotokoll der RFA des Öls aus den Kondensatoren der Klärschlamm-  
pyrolyse vom 23. April: KS-KS-23**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	3.7.98	Öl	KH-KS-Öl	BE-1150-98

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Al	<	800 mg/kg
Si	<	200 mg/kg
P	<	90 mg/kg
S	630 ±	23 mg/kg
Cl	9800 ±	240 mg/kg
K	<	100 mg/kg
Ca	<	50 mg/kg
Ti	<	20 mg/kg
V	<	10 mg/kg
Cr	<	2.0 mg/kg
Mn	<	2.0 mg/kg
Fe	27.5 ±	7.0 mg/kg
Co	<	10 mg/kg
Ni	1.2 ±	0.3 mg/kg
Cu	11.5 ±	0.6 mg/kg
Zn	20.4 ±	0.7 mg/kg
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	3.6 ±	0.3 mg/kg
Rb	<	0.7 mg/kg
Sr	<	0.7 mg/kg
Y	<	0.8 mg/kg
Zr	<	0.8 mg/kg
Nb	<	0.9 mg/kg
Mo	<	2.0 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	<	0.7 mg/kg
Sb	<	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	<	2.0 mg/kg
La	<	2.5 mg/kg
Ce	<	3.0 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Tl	<	1.0 mg/kg
Pb	<	1.3 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %
--

Wichtige Schwermetalle		
Cr	<	2.0 mg/kg
Ni	1.2 ±	0.3 mg/kg
Cu	11.5 ±	0.6 mg/kg
Zn	20.4 ±	0.7 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Pb	<	1.3 mg/kg

Summe
1.67 ± 0.09 %

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

Unterzeichner: Dr. Uffelmann
 <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Friedrichstraße 1 28359 Bremen</p>
<b>Bremen, den 06.07.98</b>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Anhang 11 Meßprotokoll des Öls aus den Kondensatoren der Pyrolyse von lackiertem Holz: KH-KS-Öl**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	LG-A	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	2100 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	<	300 mg/kg
Si	<	200 mg/kg
P	<	120 mg/kg
S	1.14 ±	0.02 %
Cl	967 ±	18 mg/kg
K	929 ±	66 mg/kg
Ca	1.74 ±	0.04 %
Ti	5.55 ±	0.10 %
V	<	10 mg/kg
Cr	28.9 ±	9.5 mg/kg
Mn	<	2.0 mg/kg
Fe	265 ±	8 mg/kg
Co	<	10 mg/kg
Ni	2.7 ±	0.4 mg/kg
Cu	197 ±	6 mg/kg
Zn	67.2 ±	2.6 mg/kg
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	<	1.0 mg/kg
As	18.1 ±	3.8 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	<	1.1 mg/kg
Sr	957 ±	18 mg/kg
Y	<	0.8 mg/kg
Zr	23.6 ±	3.4 mg/kg
Nb	7.0 ±	0.9 mg/kg
Mo	<	2.0 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	<	2.5 mg/kg
Sb	<	2.7 mg/kg
Te	<	3.9 mg/kg
I	<	4.5 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	2.74 ±	0.05 %
La	<	2.5 mg/kg
Ce	<	3.0 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.3 mg/kg
Tl	<	1.5 mg/kg
Pb	501 ±	11 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
SO <sub>3</sub>	2.86 ±	0.06 %
CaO	2.44 ±	0.05 %
TiO <sub>2</sub>	9.25 ±	0.18 %
BaO	3.06 ±	0.06 %

Wichtige Schwermetalle		
Cr	28.9 ±	9.5 mg/kg
Ni	2.7 ±	0.4 mg/kg
Cu	197 ±	6 mg/kg
Zn	67.2 ±	2.6 mg/kg
As	18.1 ±	3.8 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	1.3 mg/kg
Pb	501 ±	11 mg/kg

Summe		
18.02 ±	0.40	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenheitstraße 1 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	LG-K	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

<b>Gesamtanalyse</b>	
Na	< 1000 mg/kg
Mg	< 600 mg/kg
Al	< 300 mg/kg
Si	2810 ± 160 mg/kg
P	1790 ± 210 mg/kg
S	4.37 ± 0.09 ‰
Cl	980 ± 18 mg/kg
K	3670 ± 220 mg/kg
Ca	9.36 ± 0.19 ‰
Ti	25.4 ± 0.5 ‰
V	< 10 mg/kg
Cr	< 10 mg/kg
Mn	< 2.0 mg/kg
Fe	1310 ± 40 mg/kg
Co	< 10 mg/kg
Ni	24.6 ± 3.4 mg/kg
Cu	997 ± 28 mg/kg
Zn	672 ± 18 mg/kg
Ga	< 1.5 mg/kg
Ge	5.0 ± 1.5 mg/kg
As	75 ± 14 mg/kg
Se	< 2.6 mg/kg
Br	< 2.6 mg/kg
Rb	14.5 ± 2.7 mg/kg
Sr	5130 ± 100 mg/kg
Y	< 0.8 mg/kg
Zr	101 ± 10 mg/kg
Nb	40.9 ± 2.8 mg/kg
Mo	14.0 ± 5.4 mg/kg
Ag	< 5.9 mg/kg
Cd	< 6.3 mg/kg
In	< 6.8 mg/kg
Sn	< 8.3 mg/kg
Sb	< 8.5 mg/kg
Te	< 12 mg/kg
I	< 40 mg/kg
Cs	< 55 mg/kg
Ba	15.6 ± 0.3 ‰
La	< 65 mg/kg
Ce	< 70 mg/kg
Pr	< 80 mg/kg
Nd	< 90 mg/kg
Ta	< 50 mg/kg
W	< 5.0 mg/kg
Hg	< 4.6 mg/kg
Tl	< 5.6 mg/kg
Pb	2570 ± 50 mg/kg
Bi	< 3.9 mg/kg
Th	< 4.7 mg/kg
U	< 6.0 mg/kg

<b>Hauptbestandteile &gt; 1 %</b>			
SO <sub>3</sub>	10.9 ± 0.2 ‰		
CaO	13.1 ± 0.3 ‰		
TiO <sub>2</sub>	42.4 ± 0.8 ‰		
BaO	17.4 ± 0.3 ‰		

<b>Wichtige Schwermetalle</b>		
Cr	< 10 mg/kg	
Ni	24.6 ± 3.4 mg/kg	
Cu	997 ± 28 mg/kg	
Zn	672 ± 18 mg/kg	
As	75 ± 14 mg/kg	
Cd	< 6.3 mg/kg	
Hg	< 4.6 mg/kg	
Pb	2570 ± 50 mg/kg	

<b>Summe</b>		
86.44 ± 0.93 ‰		

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p> <div style="text-align: center;">   <b>QUANTECH</b>          Multi-Element-Analysen          Fahrenstraße 1          28359 Bremen       </div> <p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>
--

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KH-A	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse	
Na	< 1000 mg/kg
Mg	< 600 mg/kg
Al	< 300 mg/kg
Si	< 200 mg/kg
P	< 90 mg/kg
S	1200 ± 40 mg/kg
Cl	< 10 mg/kg
K	491 ± 22 mg/kg
Ca	3340 ± 70 mg/kg
Ti	1480 ± 40 mg/kg
V	< 5.0 mg/kg
Cr	10.2 ± 1.9 mg/kg
Mn	< 2.0 mg/kg
Fe	1250 ± 60 mg/kg
Co	13.7 ± 3.1 mg/kg
Ni	5.4 ± 2.1 mg/kg
Cu	6.7 ± 1.6 mg/kg
Zn	1.09 ± 0.02 ‰
Ga	< 1.5 mg/kg
Ge	< 0.9 mg/kg
As	< 1.2 mg/kg
Se	< 0.9 mg/kg
Br	< 0.9 mg/kg
Rb	< 0.9 mg/kg
Sr	168 ± 4 mg/kg
Y	< 0.8 mg/kg
Zr	11.0 ± 1.0 mg/kg
Nb	< 1.5 mg/kg
Mo	< 2.0 mg/kg
Ag	2.7 ± 0.5 mg/kg
Cd	6.0 ± 0.6 mg/kg
In	< 0.5 mg/kg
Sn	2.5 ± 0.4 mg/kg
Sb	< 0.8 mg/kg
Te	< 1.9 mg/kg
I	< 2.0 mg/kg
Cs	< 2.0 mg/kg
Ba	8310 ± 150 mg/kg
La	< 2.5 mg/kg
Ce	< 3.0 mg/kg
Pr	< 3.5 mg/kg
Nd	< 4.0 mg/kg
Ta	< 8.0 mg/kg
W	< 5.0 mg/kg
Hg	< 2.0 mg/kg
Tl	< 2.0 mg/kg
Pb	156 ± 5 mg/kg
Bi	< 1.7 mg/kg
Th	< 1.5 mg/kg
U	< 2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %	
ZnO	1.36 ± 0.03 ‰

Wichtige Schwermetalle	
Cr	10.2 ± 1.9 mg/kg
Ni	5.4 ± 2.1 mg/kg
Cu	6.7 ± 1.6 mg/kg
Zn	1.09 ± 0.02 ‰
As	< 1.2 mg/kg
Cd	6.0 ± 0.6 mg/kg
Hg	< 2.0 mg/kg
Pb	156 ± 5 mg/kg

Summe	
	3.58 ± 0.03 ‰

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p><b>QUANTECH</b> Multi-Element-Analysen Fahrenhofsstraße 1 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

Anhang 13 Meßprotokoll der RFA des Edukts lackiertes Holz: KH-A und umseitig des Pyrolysekokes: KH-K

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KH-K	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse	
Na	< 1000 mg/kg
Mg	< 600 mg/kg
Al	600 ± 11 mg/kg
Si	1070 ± 60 mg/kg
P	301 ± 49 mg/kg
S	3500 ± 90 mg/kg
Cl	237 ± 4 mg/kg
K	1660 ± 50 mg/kg
Ca	1.16 ± 0.02 %
Ti	4740 ± 100 mg/kg
V	< 10 mg/kg
Cr	35.8 ± 4.2 mg/kg
Mn	4.8 ± 1.6 mg/kg
Fe	4310 ± 170 mg/kg
Co	< 10 mg/kg
Ni	35.5 ± 7.5 mg/kg
Cu	13.6 ± 2.6 mg/kg
Zn	2.48 ± 0.05 %
Ga	< 1.5 mg/kg
Ge	2.1 ± 0.2 mg/kg
As	< 1.2 mg/kg
Se	< 0.9 mg/kg
Br	< 0.9 mg/kg
Rb	7.8 ± 1.3 mg/kg
Sr	602 ± 12 mg/kg
Y	< 0.8 mg/kg
Zr	21.8 ± 6.0 mg/kg
Nb	< 1.6 mg/kg
Mo	< 2.0 mg/kg
Ag	5.6 ± 1.0 mg/kg
Cd	< 1.1 mg/kg
In	< 1.1 mg/kg
Sn	6.8 ± 0.9 mg/kg
Sb	< 0.8 mg/kg
Te	< 2.5 mg/kg
I	< 2.0 mg/kg
Cs	< 2.0 mg/kg
Ba	1.79 ± 0.03 %
La	< 2.5 mg/kg
Ce	< 3.0 mg/kg
Pr	< 3.5 mg/kg
Nd	< 4.0 mg/kg
Ta	< 8.0 mg/kg
W	< 5.0 mg/kg
Hg	< 2.0 mg/kg
Tl	< 1.7 mg/kg
Pb	557 ± 14 mg/kg
Bi	< 1.7 mg/kg
Th	< 1.9 mg/kg
U	< 2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %	
CaO	1.63 ± 0.03 %
ZnO	3.09 ± 0.06 %
BaO	2.00 ± 0.04 %

Wichtige Schwermetalle	
Cr	35.8 ± 4.2 mg/kg
Ni	35.5 ± 7.5 mg/kg
Cu	13.6 ± 2.6 mg/kg
Zn	2.48 ± 0.05 %
As	< 1.2 mg/kg
Cd	< 1.1 mg/kg
Hg	< 2.0 mg/kg
Pb	557 ± 14 mg/kg

Summe	
9.78 ± 0.09 %	

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenheitstraße 1 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP-Deutsche Akkreditierungsagentur Prof. Dr. G. H. L. akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KS-GK	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1500 mg/kg
Mg	7820 ±	960 mg/kg
Al	1.77 ±	0.03 %
Si	2.69 ±	0.07 %
P	2.76 ±	0.06 %
S	1.09 ±	0.02 %
Cl	775 ±	14 mg/kg
K	2830 ±	100 mg/kg
Ca	10.5 ±	0.2 %
Ti	1300 ±	40 mg/kg
V	<	9.0 mg/kg
Cr	56.2 ±	3.7 mg/kg
Mn	373 ±	10 mg/kg
Fe	2.96 ±	0.06 %
Co	<	10 mg/kg
Ni	42.1 ±	2.4 mg/kg
Cu	267 ±	7 mg/kg
Zn	751 ±	16 mg/kg
Ga	<	1.4 mg/kg
Ge	<	1.0 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	1.4 ±	0.3 mg/kg
Br	14.0 ±	0.7 mg/kg
Rb	11.2 ±	0.8 mg/kg
Sr	345 ±	7 mg/kg
Y	5.4 ±	0.7 mg/kg
Zr	39.5 ±	1.8 mg/kg
Nb	<	1.5 mg/kg
Mo	<	2.5 mg/kg
Ag	95.7 ±	2.3 mg/kg
Cd	2.4 ±	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	30.8 ±	1.0 mg/kg
Sb	4.8 ±	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	7.1 ±	1.2 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	335 ±	7 mg/kg
La	<	4.5 mg/kg
Ce	<	3.0 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.4 mg/kg
Tl	<	1.7 mg/kg
Pb	64.5 ±	2.6 mg/kg
Bi	<	2.5 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	1.30 ±	0.16 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.35 ±	0.06 %
SiO <sub>2</sub>	5.77 ±	0.14 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.32 ±	0.14 %
SO <sub>3</sub>	2.72 ±	0.06 %
CaO	14.7 ±	0.3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.23 ±	0.08 %

Wichtige Schwermetalle		
Cr	56.2 ±	3.7 mg/kg
Ni	42.1 ±	2.4 mg/kg
Cu	267 ±	7 mg/kg
Zn	751 ±	16 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	2.4 ±	0.3 mg/kg
Hg	<	1.4 mg/kg
Pb	64.5 ±	2.6 mg/kg

Summe		
39.30 ±	0.45	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenheltstraße 1 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Anhang 14-1 Meßprotokoll der RFA des gekalkten Klärschlammes: KS-GK und umseitig des Pyrolysekokes: KS-K, der Pyrolyse vom 23. April**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KS-K	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

<b>Gesamtanalyse</b>		
Na	<	1500 mg/kg
Mg	2.40 ± 0.26	‰
Al	2.81 ± 0.05	‰
Si	4.86 ± 0.11	‰
P	4.36 ± 0.09	‰
S	1.43 ± 0.03	‰
Cl	1260 ± 20	mg/kg
K	4730 ± 150	mg/kg
Ca	16.9 ± 0.3	‰
Ti	2270 ± 70	mg/kg
V	19.2 ± 0.8	mg/kg
Cr	106 ± 7	mg/kg
Mn	536 ± 16	mg/kg
Fe	4.97 ± 0.10	‰
Co	<	10 mg/kg
Ni	80.7 ± 4.3	mg/kg
Cu	480 ± 12	mg/kg
Zn	1330 ± 30	mg/kg
Ga	<	2.0 mg/kg
Ge	<	1.5 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	3.2 ± 0.5	mg/kg
Br	22.4 ± 1.0	mg/kg
Rb	19.4 ± 1.1	mg/kg
Sr	573 ± 11	mg/kg
Y	8.8 ± 1.0	mg/kg
Zr	70.2 ± 2.5	mg/kg
Nb	6.1 ± 1.2	mg/kg
Mo	10.1 ± 1.7	mg/kg
Ag	198 ± 5	mg/kg
Cd	2.0 ± 0.4	mg/kg
In	<	0.7 mg/kg
Sn	63.9 ± 1.8	mg/kg
Sb	6.3 ± 0.8	mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	9.2 ± 1.7	mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	784 ± 15	mg/kg
La	<	4.5 mg/kg
Ce	24.6 ± 4.3	mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.8 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	112 ± 4	mg/kg
Bi	<	2.5 mg/kg
Th	<	2.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

<b>Hauptbestandteile &gt; 1 %</b>		
MgO	3.99 ± 0.44	‰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.31 ± 0.10	‰
SiO <sub>2</sub>	10.4 ± 0.2	‰
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.99 ± 0.21	‰
SO <sub>3</sub>	3.56 ± 0.07	‰
CaO	23.6 ± 0.4	‰
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.10 ± 0.14	‰

<b>Wichtige Schwermetalle</b>		
Cr	106 ± 7	mg/kg
Ni	80.7 ± 4.3	mg/kg
Cu	480 ± 12	mg/kg
Zn	1330 ± 30	mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	2.0 ± 0.4	mg/kg
Hg	<	1.8 mg/kg
Pb	112 ± 4	mg/kg

<b>Summe</b>		
65.57 ± 0.72	‰	

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p><b>QUANTECH</b> Multi-Element-Analysen Fahrtstr. 10 29359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Becker	9.12.97	Feststoff	KS-ZK-23	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	1.23 ±	0.09 %
Al	3.68 ±	0.07 %
Si	5.89 ±	0.13 %
P	3.25 ±	0.07 %
S	1.98 ±	0.04 %
Cl	1250 ±	40 mg/kg
K	4630 ±	150 mg/kg
Ca	20.3 ±	0.4 %
Ti	2230 ±	70 mg/kg
V	13.8 ±	8.5 mg/kg
Cr	95.4 ±	7.2 mg/kg
Mn	774 ±	22 mg/kg
Fe	5.10 ±	0.10 %
Co	<	10 mg/kg
Ni	84.5 ±	4.7 mg/kg
Cu	425 ±	11 mg/kg
Zn	1230 ±	30 mg/kg
Ga	4.0 ±	0.9 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	3.2 ±	0.7 mg/kg
Br	23.6 ±	1.1 mg/kg
Rb	18.5 ±	1.1 mg/kg
Sr	694 ±	13 mg/kg
Y	11.5 ±	1.1 mg/kg
Zr	54.4 ±	2.7 mg/kg
Nb	6.4 ±	1.3 mg/kg
Mo	9.5 ±	1.9 mg/kg
Ag	157 ±	4 mg/kg
Cd	6.9 ±	0.6 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	69.9 ±	2.0 mg/kg
Sb	4.9 ±	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	16.3 ±	1.7 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	639 ±	12 mg/kg
La	<	2.5 mg/kg
Ce	24.3 ±	6.5 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	103 ±	4 mg/kg
Bi	7.7 ±	1.6 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	2.03 ±	0.14 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.95 ±	0.13 %
SiO <sub>2</sub>	12.6 ±	0.3 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.44 ±	0.15 %
SO <sub>3</sub>	4.94 ±	0.10 %
CaO	28.4 ±	0.5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.29 ±	0.14 %

Wichtige Schwermetalle		
Cr	95.4 ±	7.2 mg/kg
Ni	84.5 ±	4.7 mg/kg
Cu	425 ±	11 mg/kg
Zn	1230 ±	30 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	6.9 ±	0.6 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	103 ±	4 mg/kg

Summe		
71.23 ±	0.67	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffelmann</b></p>  <p><b>QUANTECH</b> Multi-Element-Analysen Löhnerstraße 6 48371 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 16.12.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfbereiche: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

Anhang 14-2 Meßprotokoll der RFA des Zyklonrückstandes: KS-ZK-23 und umseitig der Feinstanteile unterhalb der Sintermetallplatte: KS-FK-23

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Becker	9.12.97	Feststoff	KS-FK-23	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

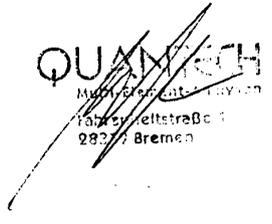
<b>Gesamtanalyse</b>		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	1.31 ±	0.08 %
Al	4.31 ±	0.08 %
Si	6.66 ±	0.14 %
P	2.71 ±	0.06 %
S	2.69 ±	0.05 %
Cl	1350 ±	40 mg/kg
K	4610 ±	160 mg/kg
Ca	22.9 ±	0.4 %
Ti	2070 ±	70 mg/kg
V	33 ±	14 mg/kg
Cr	100 ±	8 mg/kg
Mn	1050 ±	30 mg/kg
Fe	4.63 ±	0.09 %
Co	<	10 mg/kg
Ni	98.3 ±	5.0 mg/kg
Cu	383 ±	11 mg/kg
Zn	1290 ±	30 mg/kg
Ga	2.1 ±	0.7 mg/kg
Ge	1.4 ±	0.8 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	3.6 ±	0.7 mg/kg
Br	27.9 ±	1.1 mg/kg
Rb	16.8 ±	1.1 mg/kg
Sr	778 ±	15 mg/kg
Y	16.3 ±	1.1 mg/kg
Zr	46.4 ±	2.8 mg/kg
Nb	6.7 ±	1.3 mg/kg
Mo	11.4 ±	1.9 mg/kg
Ag	137 ±	3 mg/kg
Cd	3.3 ±	0.4 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	70.7 ±	2.0 mg/kg
Sb	5.4 ±	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	22.0 ±	1.7 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	560 ±	11 mg/kg
La	80.4 ±	4.2 mg/kg
Ce	51.6 ±	5.4 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	93.3 ±	3.7 mg/kg
Bi	6.6 ±	1.5 mg/kg
Th	<	2.0 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

<b>Hauptbestandteile &gt; 1 %</b>		
MgO	2.18 ±	0.13 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.15 ±	0.15 %
SiO <sub>2</sub>	14.2 ±	0.3 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.21 ±	0.13 %
SO <sub>3</sub>	6.73 ±	0.13 %
CaO	32.0 ±	0.6 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.62 ±	0.13 %

<b>Wichtige Schwermetalle</b>		
Cr	100 ±	8 mg/kg
Ni	98.3 ±	5.0 mg/kg
Cu	383 ±	11 mg/kg
Zn	1290 ±	30 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	3.3 ±	0.4 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	93.3 ±	3.7 mg/kg

<b>Summe</b>	
77.79 ±	0.74 %

± - Standardabweichung; < - Nachweisgrenze

<b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b>
 <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenseltstraße 1 2823 Bremen</p>
<b>Bremen, den 16.12.97</b>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	3.7.98	Katalysator	Cat-Reg.	BE-1150-98

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Trockensubstanz**

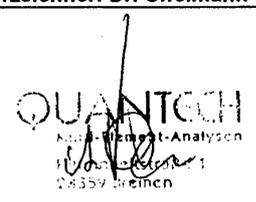
Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	17.6 ±	0.3 %
Si	17.0 ±	0.3 %
P	1150 ±	50 mg/kg
S	216 ±	10 mg/kg
Cl	215 ±	4 mg/kg
K	598 ±	28 mg/kg
Ca	406 ±	23 mg/kg
Ti	6490 ±	130 mg/kg
V	1150 ±	40 mg/kg
Cr	<	12 mg/kg
Mn	<	8.1 mg/kg
Fe	7000 ±	170 mg/kg
Co	92.9 ±	5.1 mg/kg
Ni	652 ±	15 mg/kg
Cu	25.9 ±	1.8 mg/kg
Zn	70.6 ±	2.5 mg/kg
Ga	64.1 ±	2.1 mg/kg
Ge	2.4 ±	0.4 mg/kg
As	1.8 ±	0.8 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	6.1 ±	0.7 mg/kg
Sr	65.6 ±	1.5 mg/kg
Y	19.0 ±	0.8 mg/kg
Zr	141 ±	3 mg/kg
Nb	26.1 ±	1.0 mg/kg
Mo	13.7 ±	1.5 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	11.9 ±	0.9 mg/kg
Sb	12.8 ±	1.4 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	50.9 ±	5.1 mg/kg
La	8320 ±	150 mg/kg
Ce	1620 ±	30 mg/kg
Pr	1280 ±	30 mg/kg
Nd	1380 ±	30 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	45.2 ±	2.2 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	10.9 ±	1.4 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %			
Al2O3	33.2 ±	0.6 %	
SiO2	36.5 ±	0.7 %	
TiO2	1.08 ±	0.02 %	
Fe2O3	1.00 ±	0.02 %	

Wichtige Schwermetalle			
Cr	<	12 mg/kg	
Ni	652 ±	15 mg/kg	
Cu	25.9 ±	1.8 mg/kg	
Zn	70.6 ±	2.5 mg/kg	
As	1.8 ±	0.8 mg/kg	
Cd	<	0.3 mg/kg	
Hg	<	2.0 mg/kg	
Pb	45.2 ±	2.2 mg/kg	

Summe		
73.83 ±	0.93 %	

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen 11000 Bremen, Tel. 0421 24359 24359 Bremen</p>
<b>Bremen, den 06.07.98</b>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Anhang 15 Meßprotokoll der RFA des FCC-Katalysators - regeneriert: Cat-Reg.  
und umseitig der Katalysator regeneriert und gemahlen: Cat.-Regt.**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	3.7.98	Katalysator gemahlen	Cat-Regt	BE-1150-98

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Trockensubstanz**

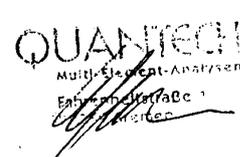
Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	2390 ±	370 mg/kg
Al	19.7 ±	0.4 %
Si	22.3 ±	0.4 %
P	1250 ±	50 mg/kg
S	275 ±	13 mg/kg
Cl	248 ±	5 mg/kg
K	754 ±	34 mg/kg
Ca	550 ±	28 mg/kg
Ti	7400 ±	150 mg/kg
V	1300 ±	40 mg/kg
Cr	<	13 mg/kg
Mn	<	9.3 mg/kg
Fe	4720 ±	110 mg/kg
Co	141 ±	8 mg/kg
Ni	567 ±	13 mg/kg
Cu	21.2 ±	1.6 mg/kg
Zn	57.1 ±	2.1 mg/kg
Ga	61.0 ±	2.1 mg/kg
Ge	1.4 ±	0.4 mg/kg
As	<	0.9 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	6.6 ±	0.8 mg/kg
Sr	67.7 ±	1.6 mg/kg
Y	19.4 ±	0.8 mg/kg
Zr	145 ±	3 mg/kg
Nb	25.8 ±	1.0 mg/kg
Mo	8.0 ±	1.6 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	15.9 ±	1.2 mg/kg
Sb	11.7 ±	1.3 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	73.8 ±	8.2 mg/kg
La	9970 ±	180 mg/kg
Ce	2650 ±	50 mg/kg
Pr	2220 ±	40 mg/kg
Nd	2430 ±	60 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	36.9 ±	1.9 mg/kg
Bi	<	1.9 mg/kg
Th	10.6 ±	1.4 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %			
Al2O3	37.2 ±	0.7	%
SiO2	47.7 ±	0.9	%
TiO2	1.23 ±	0.02	%

Wichtige Schwermetalle			
Cr	<	13	mg/kg
Ni	567 ±	13	mg/kg
Cu	21.2 ±	1.6	mg/kg
Zn	57.1 ±	2.1	mg/kg
As	<	0.9	mg/kg
Cd	<	0.3	mg/kg
Hg	<	2.0	mg/kg
Pb	36.9 ±	1.9	mg/kg

Summe	
89.94 ±	1.14 %

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Einkaufsstr. 1 20099 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 20.07.98</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



DAP-02.191-00-92-01

Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	LG-CAT	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

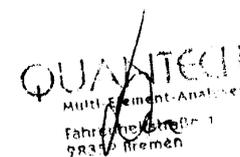
Gesamtanalyse		
Na	<	1500 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	17.4 ±	0.3 %
Si	17.3 ±	0.3 %
P	423 ±	25 mg/kg
S	340 ±	15 mg/kg
Cl	<	20 mg/kg
K	567 ±	28 mg/kg
Ca	389 ±	24 mg/kg
Ti	5950 ±	120 mg/kg
V	1000 ±	30 mg/kg
Cr	<	13 mg/kg
Mn	<	7.2 mg/kg
Fe	5410 ±	130 mg/kg
Co	<	12 mg/kg
Ni	601 ±	14 mg/kg
Cu	18.5 ±	1.6 mg/kg
Zn	51.2 ±	1.9 mg/kg
Ga	54.1 ±	1.8 mg/kg
Ge	2.0 ±	0.3 mg/kg
As	1.3 ±	0.7 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	5.3 ±	0.7 mg/kg
Sr	56.7 ±	1.3 mg/kg
Y	15.9 ±	0.7 mg/kg
Zr	123 ±	3 mg/kg
Nb	22.0 ±	0.8 mg/kg
Mo	<	2.5 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	11.2 ±	0.8 mg/kg
Sb	10.8 ±	1.0 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.4 mg/kg
Cs	<	5.1 mg/kg
Ba	59.7 ±	5.0 mg/kg
La	5620 ±	100 mg/kg
Ce	1440 ±	30 mg/kg
Pr	1140 ±	20 mg/kg
Nd	1220 ±	30 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Tl	<	1.1 mg/kg
Pb	34.9 ±	1.8 mg/kg
Bi	<	2.0 mg/kg
Th	8.7 ±	1.3 mg/kg
U	<	2.5 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.9 ±	0.6	%
SiO <sub>2</sub>	36.9 ±	0.7	%

Wichtige Schwermetalle		
Cr	<	13 mg/kg
Ni	601 ±	14 mg/kg
Cu	18.5 ±	1.6 mg/kg
Zn	51.2 ±	1.9 mg/kg
As	1.3 ±	0.7 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Pb	34.9 ±	1.8 mg/kg

Summe	
73.18 ±	0.93 %

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenstr. 1 98316 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfvesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

Anhang 16-1 Meßprotokoll der RFA des gebrauchten Katalysators aus der Pyrolyse von Linoleum: LG-CAT und lackiertem Holz: KH-CAT

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KH-CAT	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

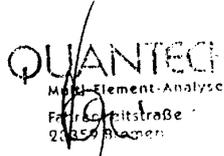
Gesamtanalyse		
Na	<	1400 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	17.5 ±	0.3 %
Si	17.4 ±	0.3 %
P	405 ±	23 mg/kg
S	252 ±	12 mg/kg
Cl	<	20 mg/kg
K	561 ±	28 mg/kg
Ca	394 ±	24 mg/kg
Ti	6130 ±	120 mg/kg
V	1030 ±	30 mg/kg
Cr	<	13 mg/kg
Mn	<	7.1 mg/kg
Fe	5210 ±	130 mg/kg
Co	18.4 ±	1.0 mg/kg
Ni	573 ±	13 mg/kg
Cu	18.4 ±	1.5 mg/kg
Zn	48.3 ±	1.8 mg/kg
Ga	53.8 ±	1.8 mg/kg
Ge	1.9 ±	0.3 mg/kg
As	<	1.0 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	5.1 ±	0.7 mg/kg
Sr	54.6 ±	1.3 mg/kg
Y	14.9 ±	0.7 mg/kg
Zr	121 ±	3 mg/kg
Nb	22.2 ±	0.8 mg/kg
Mo	5.8 ±	1.3 mg/kg
Ag	<	0.4 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	9.1 ±	0.7 mg/kg
Sb	8.6 ±	1.0 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.4 mg/kg
Cs	<	4.9 mg/kg
Ba	49.3 ±	4.8 mg/kg
La	5270 ±	100 mg/kg
Ce	1350 ±	30 mg/kg
Pr	1090 ±	20 mg/kg
Nd	1160 ±	30 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Tl	<	1.1 mg/kg
Pb	34.0 ±	1.8 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	8.8 ±	1.2 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.0 ±	0.6	%
SiO <sub>2</sub>	37.3 ±	0.7	%
TiO <sub>2</sub>	1.02 ±	0.02	%

Wichtige Schwermetalle		
Cr	<	13 mg/kg
Ni	573 ±	13 mg/kg
Cu	18.4 ±	1.5 mg/kg
Zn	48.3 ±	1.8 mg/kg
As	<	1.0 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Pb	34.0 ±	1.8 mg/kg

Summe	
73.55 ±	0.93 %

± - Standardabweichung; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p><b>QUANTECH</b> Multi-Element-Analysen Friedrich-Schiller-Str. 10 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KS-CAT	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1500 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	18.2 ±	0.3 %
Si	18.1 ±	0.3 %
P	452 ±	25 mg/kg
S	289 ±	14 mg/kg
Cl	<	20 mg/kg
K	590 ±	29 mg/kg
Ca	450 ±	25 mg/kg
Ti	6300 ±	130 mg/kg
V	1050 ±	30 mg/kg
Cr	<	14 mg/kg
Mn	<	7.3 mg/kg
Fe	5050 ±	120 mg/kg
Co	16.0 ±	0.9 mg/kg
Ni	584 ±	13 mg/kg
Cu	15.5 ±	1.5 mg/kg
Zn	47.0 ±	1.8 mg/kg
Ga	53.0 ±	1.8 mg/kg
Ge	1.7 ±	0.3 mg/kg
As	1.9 ±	0.7 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	5.1 ±	0.7 mg/kg
Sr	55.2 ±	1.3 mg/kg
Y	14.8 ±	0.7 mg/kg
Zr	129 ±	3 mg/kg
Nb	21.8 ±	0.8 mg/kg
Mo	6.9 ±	1.3 mg/kg
Ag	0.5 ±	0.3 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	8.7 ±	0.7 mg/kg
Sb	8.3 ±	1.0 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.4 mg/kg
Cs	<	4.9 mg/kg
Ba	50.9 ±	4.9 mg/kg
La	5450 ±	100 mg/kg
Ce	1400 ±	30 mg/kg
Pr	1110 ±	20 mg/kg
Nd	1170 ±	30 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Tl	<	1.1 mg/kg
Pb	32.6 ±	1.8 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	9.2 ±	1.2 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %			
Al2O3	34.3 ±	0.6 %	%
SiO2	38.8 ±	0.7 %	%
TiO2	1.05 ±	0.02 %	%

Wichtige Schwermetalle		
Cr	<	14 mg/kg
Ni	584 ±	13 mg/kg
Cu	15.5 ±	1.5 mg/kg
Zn	47.0 ±	1.8 mg/kg
As	1.9 ±	0.7 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	1.0 mg/kg
Pb	32.6 ±	1.8 mg/kg

Summe		
76.42 ±	0.97 %	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenstr. 1 28355 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

Anhang 16-2 Meßprotokoll der RFA des gebrauchten Katalysators aus der Pyrolyse von Klärschlamm: KS-CAT und umseitig des oxidativ regenerierten Katalysator: Cat-Reg.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	3.7.98	Katalysator	Cat-Reg.	BE-1150-98

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Trockensubstanz**

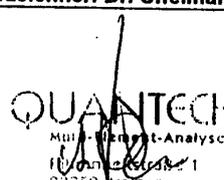
Gesamtanalyse	
Na	< 1000 mg/kg
Mg	< 600 mg/kg
Al	17.6 ± 0.3 %
Si	17.0 ± 0.3 %
P	1150 ± 50 mg/kg
S	216 ± 10 mg/kg
Cl	215 ± 4 mg/kg
K	598 ± 28 mg/kg
Ca	406 ± 23 mg/kg
Ti	6490 ± 130 mg/kg
V	1150 ± 40 mg/kg
Cr	< 12 mg/kg
Mn	< 8.1 mg/kg
Fe	7000 ± 170 mg/kg
Co	92.9 ± 5.1 mg/kg
Ni	652 ± 15 mg/kg
Cu	25.9 ± 1.8 mg/kg
Zn	70.6 ± 2.5 mg/kg
Ga	64.1 ± 2.1 mg/kg
Ge	2.4 ± 0.4 mg/kg
As	1.8 ± 0.8 mg/kg
Se	< 0.9 mg/kg
Br	< 0.9 mg/kg
Rb	6.1 ± 0.7 mg/kg
Sr	65.6 ± 1.5 mg/kg
Y	19.0 ± 0.8 mg/kg
Zr	141 ± 3 mg/kg
Nb	26.1 ± 1.0 mg/kg
Mo	13.7 ± 1.5 mg/kg
Ag	< 0.4 mg/kg
Cd	< 0.3 mg/kg
In	< 0.5 mg/kg
Sn	11.9 ± 0.9 mg/kg
Sb	12.8 ± 1.4 mg/kg
Te	< 1.1 mg/kg
I	< 2.0 mg/kg
Cs	< 2.0 mg/kg
Ba	50.9 ± 5.1 mg/kg
La	8320 ± 150 mg/kg
Ce	1620 ± 30 mg/kg
Pr	1280 ± 30 mg/kg
Nd	1380 ± 30 mg/kg
Ta	< 8.0 mg/kg
W	< 5.0 mg/kg
Hg	< 2.0 mg/kg
Tl	< 2.0 mg/kg
Pb	45.2 ± 2.2 mg/kg
Bi	< 1.7 mg/kg
Th	10.9 ± 1.4 mg/kg
U	< 2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.2 ± 0.6	%
SiO <sub>2</sub>	36.5 ± 0.7	%
TiO <sub>2</sub>	1.08 ± 0.02	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00 ± 0.02	%

Wichtige Schwermetalle		
Cr	<	12 mg/kg
Ni	652 ±	15 mg/kg
Cu	25.9 ±	1.8 mg/kg
Zn	70.6 ±	2.5 mg/kg
As	1.8 ±	0.8 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	45.2 ±	2.2 mg/kg

Summe	
73.83 ± 0.93	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffelmann</b></p>  <p><b>QUANTECH</b> Multi-Element-Analysen Hermannstraße 1 28359 Bremen</p>
<b>Bremen, den 06.07.98</b>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	KH-K	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	600 ±	11 mg/kg
Si	1070 ±	60 mg/kg
P	301 ±	49 mg/kg
S	3500 ±	90 mg/kg
Cl	237 ±	4 mg/kg
K	1660 ±	50 mg/kg
Ca	1.16 ±	0.02 %
Ti	4740 ±	100 mg/kg
V	<	10 mg/kg
Cr	35.8 ±	4.2 mg/kg
Mn	4.8 ±	1.6 mg/kg
Fe	4310 ±	170 mg/kg
Co	<	10 mg/kg
Ni	35.5 ±	7.5 mg/kg
Cu	13.6 ±	2.6 mg/kg
Zn	2.48 ±	0.05 %
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	2.1 ±	0.2 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	7.8 ±	1.3 mg/kg
Sr	602 ±	12 mg/kg
Y	<	0.8 mg/kg
Zr	21.8 ±	6.0 mg/kg
Nb	<	1.6 mg/kg
Mo	<	2.0 mg/kg
Ag	5.6 ±	1.0 mg/kg
Cd	<	1.1 mg/kg
In	<	1.1 mg/kg
Sn	6.8 ±	0.9 mg/kg
Sb	<	0.8 mg/kg
Te	<	2.5 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	1.79 ±	0.03 %
La	<	2.5 mg/kg
Ce	<	3.0 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	1.7 mg/kg
Pb	557 ±	14 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	<	1.9 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
CaO	1.63 ± 0.03	%
ZnO	3.09 ± 0.06	%
BaO	2.00 ± 0.04	%

Wichtige Schwermetalle		
Cr	35.8 ± 4.2	mg/kg
Ni	35.5 ± 7.5	mg/kg
Cu	13.6 ± 2.6	mg/kg
Zn	2.48 ± 0.05	%
As	< 1.2	mg/kg
Cd	< 1.1	mg/kg
Hg	< 2.0	mg/kg
Pb	557 ± 14	mg/kg

Summe		
9.78 ± 0.09		%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenheitstraße 1 28359 Bremen</p> <p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>
---

Nach DIN EN 45001 durch die DAP-Deutsche Akkreditationsgesellschaft mbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

Anhang 17 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus lackiertem Holz: KH-K und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: VKH

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	13.10.97	Feststoff	VKH	BS-983-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

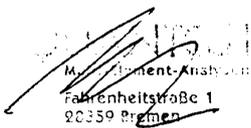
<b>Gesamtanalyse</b>		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	2820 ±	50 mg/kg
Si	2.13 ±	0.07 %
P	710 ±	150 mg/kg
S	2.45 ±	0.05 %
Cl	901 ±	41 mg/kg
K	1700 ±	110 mg/kg
Ca	4.64 ±	0.09 %
Ti	3.97 ±	0.08 %
V	120 ±	110 mg/kg
Cr	<	2.0 mg/kg
Mn	<	2.0 mg/kg
Fe	1.35 ±	0.04 %
Co	76 ±	12 mg/kg
Ni	8000 ±	530 mg/kg
Cu	229 ±	18 mg/kg
Zn	6.10 ±	0.11 %
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	2.9 ±	1.6 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	3.5 ±	2.6 mg/kg
Rb	13.9 ±	3.6 mg/kg
Sr	3530 ±	70 mg/kg
Y	5.2 ±	3.8 mg/kg
Zr	64 ±	14 mg/kg
Nb	17.7 ±	3.7 mg/kg
Mo	65.5 ±	7.2 mg/kg
Ag	77 ±	12 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	21.1 ±	3.8 mg/kg
Sb	<	0.8 mg/kg
Te	79.5 ±	8.4 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	9.18 ±	0.17 %
La	<	2.5 mg/kg
Ce	268 ±	67 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.5 mg/kg
Pb	508 ±	19 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	11.9 ±	8.7 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

<b>Hauptbestandteile &gt; 1 %</b>		
SiO <sub>2</sub>	4.57 ±	0.15 %
SO <sub>3</sub>	6.13 ±	0.13 %
CaO	6.50 ±	0.13 %
TiO <sub>2</sub>	6.63 ±	0.13 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.93 ±	0.06 %
ZnO	7.59 ±	0.14 %
BaO	10.3 ±	0.2 %

<b>Wichtige Schwermetalle</b>		
Cr	<	2.0 mg/kg
Ni	8000 ±	530 mg/kg
Cu	229 ±	18 mg/kg
Zn	6.10 ±	0.11 %
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	508 ±	19 mg/kg

<b>Summe</b>		
45.98 ±	0.37 %	

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b>	
 Multi-Element-Analyse Fahrenheitstraße 1 28359 Bremen	
<b>Bremen, den 27.10.97</b>	

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Boden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	18.7.97	Feststoff	LG-K	BS-939-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	<	300 mg/kg
Si	2810 ±	160 mg/kg
P	1790 ±	210 mg/kg
S	4.37 ±	0.09 %
Cl	980 ±	18 mg/kg
K	3670 ±	220 mg/kg
Ca	9.36 ±	0.19 %
Ti	25.4 ±	0.5 %
V	<	10 mg/kg
Cr	<	10 mg/kg
Mn	<	2.0 mg/kg
Fe	1310 ±	40 mg/kg
Co	<	10 mg/kg
Ni	24.6 ±	3.4 mg/kg
Cu	997 ±	28 mg/kg
Zn	672 ±	18 mg/kg
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	5.0 ±	1.5 mg/kg
As	75 ±	14 mg/kg
Se	<	2.6 mg/kg
Br	<	2.6 mg/kg
Rb	14.5 ±	2.7 mg/kg
Sr	5130 ±	100 mg/kg
Y	<	0.8 mg/kg
Zr	101 ±	10 mg/kg
Nb	40.9 ±	2.8 mg/kg
Mo	14.0 ±	5.4 mg/kg
Ag	<	5.9 mg/kg
Cd	<	6.3 mg/kg
In	<	6.8 mg/kg
Sn	<	8.3 mg/kg
Sb	<	8.5 mg/kg
Te	<	12 mg/kg
I	<	40 mg/kg
Cs	<	55 mg/kg
Ba	15.6 ±	0.3 %
La	<	65 mg/kg
Ce	<	70 mg/kg
Pr	<	80 mg/kg
Nd	<	90 mg/kg
Ta	<	50 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	4.6 mg/kg
Tl	<	5.6 mg/kg
Pb	2570 ±	50 mg/kg
Bi	<	3.9 mg/kg
Th	<	4.7 mg/kg
U	<	6.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %			
SO <sub>3</sub>	10.9 ±	0.2	%
CaO	13.1 ±	0.3	%
TiO <sub>2</sub>	42.4 ±	0.8	%
BaO	17.4 ±	0.3	%

Wichtige Schwermetalle			
Cr	<	10	mg/kg
Ni	24.6 ±	3.4	mg/kg
Cu	997 ±	28	mg/kg
Zn	672 ±	18	mg/kg
As	75 ±	14	mg/kg
Cd	<	6.3	mg/kg
Hg	<	4.6	mg/kg
Pb	2570 ±	50	mg/kg

Summe			
86.44 ±	0.93	%	

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Valtink</b></p> <div style="text-align: center;">  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenzeckstraße 1 28359 Bremen</p> </div> <p><b>Bremen, den 07.08.97</b></p>
--

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Anhang 18 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus Linoleum: LG-K und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: VLG**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	13.10.97	Feststoff	VLG	BS-983-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

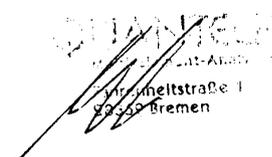
<b>Gesamtanalyse</b>		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	<	600 mg/kg
Al	411 ±	8 mg/kg
Si	7490 ±	340 mg/kg
P	2100 ±	160 mg/kg
S	1.13 ±	0.03 %
Cl	317 ±	23 mg/kg
K	2540 ±	220 mg/kg
Ca	15.0 ±	0.3 %
Ti	30.6 ±	0.6 %
V	<	10 mg/kg
Cr	29.3 ±	1.7 mg/kg
Mn	<	2.0 mg/kg
Fe	<	100 mg/kg
Co	14.3 ±	1.3 mg/kg
Ni	43.3 ±	5.8 mg/kg
Cu	1130 ±	30 mg/kg
Zn	415 ±	16 mg/kg
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	26.1 ±	5.8 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	<	0.9 mg/kg
Rb	13.5 ±	5.0 mg/kg
Sr	6770 ±	130 mg/kg
Y	<	0.9 mg/kg
Zr	120 ±	13 mg/kg
Nb	51.6 ±	3.1 mg/kg
Mo	19.9 ±	0.4 mg/kg
Ag	19 ±	12 mg/kg
Cd	11.8 ±	1.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	<	0.7 mg/kg
Sb	<	2.8 mg/kg
Te	<	5.0 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	18.7 ±	0.4 %
La	<	18 mg/kg
Ce	<	12 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	112 ±	51 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.5 mg/kg
Pb	274 ±	13 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	11.4 ±	4.8 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

<b>Hauptbestandteile &gt; 1 %</b>		
SiO2	1.60 ±	0.07 %
SO3	2.82 ±	0.06 %
CaO	21.0 ±	0.4 %
TiO2	51.1 ±	1.0 %
BaO	20.9 ±	0.4 %

<b>Wichtige Schwermetalle</b>		
Cr	29.3 ±	1.7 mg/kg
Ni	43.3 ±	5.8 mg/kg
Cu	1130 ±	30 mg/kg
Zn	415 ±	16 mg/kg
As	26.1 ±	5.8 mg/kg
Cd	11.8 ±	1.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	274 ±	13 mg/kg

<b>Summe</b>		
99.60 ±	1.15	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<b>Unterzeichner: Dr. Uffelmann</b>	
 QUANTECH Multi-Element-Analysen Wirmelstraße 1 27550 Bremen	
<b>Bremen, den 27.10.97</b>	

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.

  
DAP-02 121-00-92-01

Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	9.12.97	Feststoff	KS-VK	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	9190 ±	790 mg/kg
Al	2.75 ± 0.05	%
Si	5.10 ± 0.11	%
P	3.56 ± 0.07	%
S	1.60 ± 0.03	%
Cl	1270 ±	40 mg/kg
K	4390 ±	140 mg/kg
Ca	16.5 ±	0.3 %
Ti	2500 ±	70 mg/kg
V	<	5.0 mg/kg
Cr	128 ±	7 mg/kg
Mn	555 ±	16 mg/kg
Fe	5.74 ±	0.11 %
Co	<	10 mg/kg
Ni	94.5 ±	5.0 mg/kg
Cu	512 ±	13 mg/kg
Zn	1410 ±	30 mg/kg
Ga	2.3 ±	0.7 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	4.4 ±	0.7 mg/kg
Br	23.6 ±	1.1 mg/kg
Rb	21.0 ±	1.2 mg/kg
Sr	645 ±	13 mg/kg
Y	10.7 ±	1.1 mg/kg
Zr	76.5 ±	2.7 mg/kg
Nb	6.8 ±	1.3 mg/kg
Mo	11.9 ±	2.0 mg/kg
Ag	206 ±	5 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	1.5 ±	0.4 mg/kg
Sn	83.3 ±	2.3 mg/kg
Sb	7.6 ±	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	10.8 ±	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	987 ±	18 mg/kg
La	16 ±	11 mg/kg
Ce	25.2 ±	6.6 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	129 ±	5 mg/kg
Bi	9.3 ±	1.8 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	1.52 ± 0.13	%
Al2O3	5.20 ± 0.09	%
SiO2	10.9 ± 0.2	%
P2O5	8.15 ± 0.16	%
SO3	4.00 ± 0.08	%
CaO	23.1 ± 0.4	%
Fe2O3	8.20 ± 0.16	%

Wichtige Schwermetalle		
Cr	128 ±	7 mg/kg
Ni	94.5 ±	5.0 mg/kg
Cu	512 ±	13 mg/kg
Zn	1410 ±	30 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	129 ±	5 mg/kg

Summe		
62.77 ±	0.58	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffelmann</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenstr. 7 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 16.12.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech

Anhang 19 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus Klärschlamm: KS-VK und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: VKS

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**TECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	13.10.97	Feststoff	VKS	BS-983-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	2.36 ± 0.19	‰
Al	4.98 ± 0.09	‰
Si	8.12 ± 0.18	‰
P	6.94 ± 0.14	‰
S	1900 ±	70 mg/kg
Cl	1190 ±	40 mg/kg
K	6100 ±	200 mg/kg
Ca	23.4 ± 0.4	‰
Ti	3700 ±	110 mg/kg
V	<	10 mg/kg
Cr	87 ±	11 mg/kg
Mn	653 ±	24 mg/kg
Fe	7.44 ± 0.15	‰
Co	<	10 mg/kg
Ni	152 ±	8 mg/kg
Cu	645 ±	17 mg/kg
Zn	1350 ±	30 mg/kg
Ga	4.6 ±	1.4 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	<	0.9 mg/kg
Br	19.8 ±	1.2 mg/kg
Rb	29.3 ±	1.6 mg/kg
Sr	835 ±	16 mg/kg
Y	12.9 ±	1.4 mg/kg
Zr	103 ±	4 mg/kg
Nb	9.1 ±	1.5 mg/kg
Mo	14.1 ±	2.5 mg/kg
Ag	274 ±	6 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	76.8 ±	2.5 mg/kg
Sb	7.8 ±	0.9 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	1360 ±	30 mg/kg
La	21.6 ±	8.1 mg/kg
Ce	42.0 ±	7.6 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	62.1 ±	3.9 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	4.4 ±	2.8 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	3.91 ± 0.32	‰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.40 ± 0.17	‰
SiO <sub>2</sub>	17.4 ± 0.4	‰
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.9 ± 0.3	‰
CaO	32.8 ± 0.6	‰
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.6 ± 0.2	‰

Wichtige Schwermetalle		
Cr	87 ±	11 mg/kg
Ni	152 ±	8 mg/kg
Cu	645 ±	17 mg/kg
Zn	1350 ±	30 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	62.1 ±	3.9 mg/kg

Summe	
92.58 ± 0.90	‰

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffelmann</b></p> 
<p><b>Bremen, den 27.10.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	9.12.97	Feststoff	KS-VK	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	9190 ±	790 mg/kg
Al	2.75 ±	0.05 %
Si	5.10 ±	0.11 %
P	3.56 ±	0.07 %
S	1.60 ±	0.03 %
Cl	1270 ±	40 mg/kg
K	4390 ±	140 mg/kg
Ca	16.5 ±	0.3 %
Ti	2500 ±	70 mg/kg
V	<	5.0 mg/kg
Cr	128 ±	7 mg/kg
Mn	555 ±	16 mg/kg
Fe	5.74 ±	0.11 %
Co	<	10 mg/kg
Ni	94.5 ±	5.0 mg/kg
Cu	512 ±	13 mg/kg
Zn	1410 ±	30 mg/kg
Ga	2.3 ±	0.7 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	4.4 ±	0.7 mg/kg
Br	23.6 ±	1.1 mg/kg
Rb	21.0 ±	1.2 mg/kg
Sr	645 ±	13 mg/kg
Y	10.7 ±	1.1 mg/kg
Zr	76.5 ±	2.7 mg/kg
Nb	6.8 ±	1.3 mg/kg
Mo	11.9 ±	2.0 mg/kg
Ag	206 ±	5 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	1.5 ±	0.4 mg/kg
Sn	83.3 ±	2.3 mg/kg
Sb	7.6 ±	0.8 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	10.8 ±	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	987 ±	18 mg/kg
La	16 ±	11 mg/kg
Ce	25.2 ±	6.6 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	129 ±	5 mg/kg
Bi	9.3 ±	1.8 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	1.52 ±	0.13 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.20 ±	0.09 %
SiO <sub>2</sub>	10.9 ±	0.2 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.15 ±	0.16 %
SO <sub>3</sub>	4.00 ±	0.08 %
CaO	23.1 ±	0.4 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.20 ±	0.16 %

Wichtige Schwermetalle		
Cr	128 ±	7 mg/kg
Ni	94.5 ±	5.0 mg/kg
Cu	512 ±	13 mg/kg
Zn	1410 ±	30 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	129 ±	5 mg/kg

Summe		
62.77 ±	0.58 %	

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenstr. 11 20359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 16.12.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfvesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech

**Anhang 20-1 Meßprotokoll der RFA des Pyrolysekokes aus Klärschlamm: KS-VK  
und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche: KS-VA**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	9.12.97	Feststoff	KS-VA	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

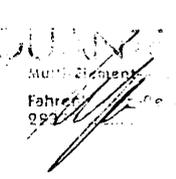
<b>Gesamtanalyse</b>		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	8250 ±	810 mg/kg
Al	2.61 ±	0.05 %
Si	5.65 ±	0.13 %
P	3.86 ±	0.08 %
S	7460 ±	170 mg/kg
Cl	705 ±	27 mg/kg
K	4520 ±	140 mg/kg
Ca	16.7 ±	0.3 %
Ti	2720 ±	70 mg/kg
V	7.0 ±	5.5 mg/kg
Cr	185 ±	10 mg/kg
Mn	505 ±	16 mg/kg
Fe	7.47 ±	0.15 %
Co	<	10 mg/kg
Ni	139 ±	7 mg/kg
Cu	654 ±	17 mg/kg
Zn	2040 ±	40 mg/kg
Ga	6.1 ±	1.2 mg/kg
Ge	1.9 ±	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	3.7 ±	0.8 mg/kg
Br	12.2 ±	0.9 mg/kg
Rb	26.9 ±	1.4 mg/kg
Sr	859 ±	17 mg/kg
Y	13.3 ±	1.3 mg/kg
Zr	99.1 ±	3.4 mg/kg
Nb	10.1 ±	1.3 mg/kg
Mo	25.4 ±	2.3 mg/kg
Ag	264 ±	6 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	2.2 ±	0.4 mg/kg
Sn	101 ±	3 mg/kg
Sb	8.1 ±	0.9 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	<	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	1620 ±	30 mg/kg
La	21.7 ±	7.2 mg/kg
Ce	37.9 ±	7.5 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	21.6 ±	2.8 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	3.2 ±	2.5 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

<b>Hauptbestandteile &gt; 1 %</b>		
MgO	1.37 ±	0.13 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.92 ±	0.09 %
SiO <sub>2</sub>	12.1 ±	0.3 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.84 ±	0.18 %
SO <sub>3</sub>	1.86 ±	0.04 %
CaO	23.4 ±	0.4 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7 ±	0.2 %

<b>Wichtige Schwermetalle</b>		
Cr	185 ±	10 mg/kg
Ni	139 ±	7 mg/kg
Cu	654 ±	17 mg/kg
Zn	2040 ±	40 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	21.6 ±	2.8 mg/kg

<b>Summe</b>		
64.99 ±	0.61	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b>
 QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrweg 1 99708 Weimarn
<b>Bremen, den 16.12.97</b>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.

  
DAP-02 191-00-99-01

Die Untersuchung umfaßt ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Becker	9.12.97	Feststoff	KS-VZA	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

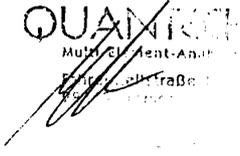
Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	1.31 ± 0.10	‰
Al	3.62 ± 0.07	‰
Si	7.38 ± 0.16	‰
P	4.23 ± 0.08	‰
S	1.54 ± 0.03	‰
Cl	1450 ±	40 mg/kg
K	5260 ±	160 mg/kg
Ca	20.8 ±	0.4 ‰
Ti	3030 ±	80 mg/kg
V	16 ±	10 mg/kg
Cr	226 ±	13 mg/kg
Mn	616 ±	20 mg/kg
Fe	6.79 ± 0.13	‰
Co	<	10 mg/kg
Ni	161 ±	7 mg/kg
Cu	589 ±	15 mg/kg
Zn	1170 ±	30 mg/kg
Ga	2.6 ±	0.9 mg/kg
Ge	<	0.9 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Se	4.4 ±	0.9 mg/kg
Br	28.5 ±	1.3 mg/kg
Rb	26.5 ±	1.4 mg/kg
Sr	810 ±	16 mg/kg
Y	13.0 ±	1.2 mg/kg
Zr	101 ±	3 mg/kg
Nb	8.3 ±	1.4 mg/kg
Mo	24.0 ±	2.3 mg/kg
Ag	236 ±	5 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	92.9 ±	2.6 mg/kg
Sb	7.3 ±	0.9 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	15.0 ±	2.0 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	1320 ±	20 mg/kg
La	19.8 ±	8.1 mg/kg
Ce	25.2 ±	7.9 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	107 ±	4 mg/kg
Bi	<	1.7 mg/kg
Th	<	2.0 mg/kg
U	<	2.0 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	2.17 ± 0.16	‰
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.84 ± 0.12	‰
SiO <sub>2</sub>	15.8 ± 0.3	‰
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9.69 ± 0.19	‰
SO <sub>3</sub>	3.85 ± 0.08	‰
CaO	29.2 ± 0.5	‰
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.71 ± 0.19	‰

Wichtige Schwermetalle		
Cr	226 ±	13 mg/kg
Ni	161 ±	7 mg/kg
Cu	589 ±	15 mg/kg
Zn	1170 ±	30 mg/kg
As	<	1.2 mg/kg
Cd	<	0.3 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	107 ±	4 mg/kg

Summe		
79.16 ± 0.73	‰	

± - Standardabweichung; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b></p>  <p><b>QUANTECH</b> Multi-Element-Analysen Friedrich-Straße 1 28195 Bremen</p>
<b>Bremen, den 16.12.97</b>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlämme, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

**Anhang 20-2 Meßprotokoll der RFA der Vergasungsasche im Zyklon: KS-VZA und umseitig das der Analyse der Vergasungsasche unterhalb der Metallsinterplatte: KS-VFA**

**Prüfung der Elementzusammensetzung  
Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse**

**QUANTECH**  
Multi-Element-Analysen

<b>Auftraggeber:</b>	<b>Auftrag vom:</b>	<b>Probenart:</b>	<b>Probenname</b>	<b>Registrier-Nr.:</b>
Beckers	9.12.97	Feststoff	KS-VFA	BS-1032-97

**Konzentrationsangaben (Massenanteile) bezogen auf Originalsubstanz**

Gesamtanalyse		
Na	<	1000 mg/kg
Mg	6150 ±	530 mg/kg
Al	1.43 ±	0.03 %
Si	2.64 ±	0.06 %
P	1.48 ±	0.03 %
S	1.83 ±	0.04 %
Cl	4380 ±	100 mg/kg
K	2830 ±	100 mg/kg
Ca	10.1 ±	0.2 %
Ti	4760 ±	110 mg/kg
V	<	10 mg/kg
Cr	182 ±	7 mg/kg
Mn	377 ±	11 mg/kg
Fe	3.84 ±	0.08 %
Co	32 ±	23 mg/kg
Ni	114 ±	5 mg/kg
Cu	426 ±	12 mg/kg
Zn	3880 ±	70 mg/kg
Ga	<	1.5 mg/kg
Ge	1.3 ±	0.4 mg/kg
As	62.1 ±	8.6 mg/kg
Se	10.9 ±	1.3 mg/kg
Br	131 ±	3 mg/kg
Rb	15.7 ±	1.2 mg/kg
Sr	555 ±	11 mg/kg
Y	<	0.8 mg/kg
Zr	41.5 ±	2.8 mg/kg
Nb	8.2 ±	1.3 mg/kg
Mo	14.6 ±	2.2 mg/kg
Ag	53.6 ±	1.5 mg/kg
Cd	6.2 ±	0.4 mg/kg
In	<	0.5 mg/kg
Sn	52.0 ±	1.4 mg/kg
Sb	3.2 ±	0.6 mg/kg
Te	<	1.1 mg/kg
I	37.4 ±	1.2 mg/kg
Cs	<	2.0 mg/kg
Ba	451 ±	8 mg/kg
La	<	2.5 mg/kg
Ce	<	3.0 mg/kg
Pr	<	3.5 mg/kg
Nd	<	4.0 mg/kg
Ta	<	8.0 mg/kg
W	<	5.0 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Tl	<	2.0 mg/kg
Pb	3400 ±	70 mg/kg
Bi	67.2 ±	4.7 mg/kg
Th	<	1.5 mg/kg
U	<	2.5 mg/kg

Hauptbestandteile > 1 %		
MgO	1.02 ±	0.09 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.70 ±	0.05 %
SiO <sub>2</sub>	5.64 ±	0.14 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.38 ±	0.08 %
SO <sub>3</sub>	4.57 ±	0.09 %
CaO	14.1 ±	0.3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.49 ±	0.11 %

Wichtige Schwermetalle		
Cr	182 ±	7 mg/kg
Ni	114 ±	5 mg/kg
Cu	426 ±	12 mg/kg
Zn	3880 ±	70 mg/kg
As	62.1 ±	8.6 mg/kg
Cd	6.2 ±	0.4 mg/kg
Hg	<	2.0 mg/kg
Pb	3400 ±	70 mg/kg

Summe		
39.63 ±	0.35	%

± - Standardabweichung ; < - Nachweisgrenze

<p><b>Unterzeichner: Dr. Uffemann</b></p>  <p>QUANTECH Multi-Element-Analysen Fahrenheitstraße 1 28359 Bremen</p>
<p><b>Bremen, den 16.12.97</b></p>

Nach DIN EN 45001 durch die DAP Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren. Prüfgebiete: Böden, Sedimente, mineralische Baustoffe, Klärschlamm, Komposte.



Die Untersuchung umfasst ausschließlich die hier aufgeführten Elemente. Veröffentlichungen von Analyseberichten, auch auszugsweise, bedürfen in jedem Einzelfall der schriftlichen Einwilligung der Firma Quantech.

## **Ergänzende Bemerkungen zu den analytischen Bestimmungen und apparativen Einzelheiten**

Schüttgewicht	Die Schüttgewichte der Edukte wurden ermittelt, indem mehrfach lockere Schüttungen von 100ml Volumen in graduierten Gefäßen (Meßkolben) gravimetrisch bestimmt wurden.
Trockensubstanz	Die Bestimmung der Trockensubstanz erfolgte analog der DIN 38414, Teil 2 bei 105°C (Stand November 1985), die gleichzeitig auch den Feuchtegehalt ergibt.
Glührückstand	Die Bestimmung des Glührückstandes erfolgte analog der DIN 38414, Teil 3 bei 550°C, wobei man gleichzeitig den Glühverlust bestimmt (organische Trockensubstanz), (Stand November 1985).
Öldichten	Fünf Milliliter der bei 20°C temperierten Öle wurden mehrfach gravimetrisch erfaßt und daraus die Dichte bestimmt.
Wasserbestimmung	Der Wasseranteil wurden mit der Karl-Fischer-Titrationsmethode bestimmt mit Hilfe von Titrationsautomaten der Firma Metrohm und Standardsubstanzen zur Titereinstellung (Hydranal: Solvent, Titrant 5 und Natriumtartrat-2-hydrat).
Gasanalysen	Die Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidanteile im Gas wurden mit Hilfe der ORSAT-Methode bestimmt und die Gaszusammensetzung hinter der Kühlfalle mit dieser Methode kontrolliert. Beide Gase werden über eine Differenzmessung des Volumens als Volumenprozent (RT) quantitativ ermittelt. Kohlendioxid wird dabei in einer konzentrierten Natronlauge absorbiert und Kohlenmonoxid über ein spezifisches Reagenz.
Eluatherstellung	Die Herstellung des Eluats erfolgte analog DIN 38414, Teil 4 ohne Zentrifugation und Filtration der überstehenden Lösung (Stand Oktober 1984)

Anhang 21 Analytische Bestimmungen und Erläuterungen im Hinblick auf apparative Details

pH-Wert	Der pH-Wert des Eluats der Vergasungsaschen aus Klärschlamm wurde analog DIN 38404, Teil 5 meßtechnisch erfaßt unter Zuhilfenahme von Pufferlösungen zum Eichen (Stand Januar 1984).
Leitfähigkeit	Die Leitfähigkeit des Eluats (siehe PH-Wert) wurde ebenfalls meßtechnisch erfaßt analog DIN 38404, Teil 8, unter gleichzeitiger Korrektur für die Temperatur (20°C).
Schwermetalle	Das Eluat der Vergasungsasche des Klärschlammkokes wurde auf die im Text erwähnten Schwermetalle mit Hilfe der AAS untersucht. Arsen und Quecksilber wurden mit der Kaltdampftechnik untersucht.
Abdampfrückstand	Der Abdampfrückstand des Eluats diente zur Ermittlung des wasserlöslichen Anteils der Vergasungsasche. Das Wasser wurde verdampft und der trockne Rückstand bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
Vergasungskinetiken	Apparativ wurden die Kinetiken in einer Quarzglasapparatur durchgeführt. In einem Quarzglasrohr mit einem Lumen von 20mm ist eine Glasfritte eingearbeitet. Nach oben hin schließt sich eine Erweiterungszone an mit 45mm Durchmesser. Eine Vorrichtung mit einem in der Höhe verstellbaren Röhrenofen dient der Beheizung der Apparatur. Das Quarzglasrohr wird nach oben und unten durch zwei Kugelschliffe und entsprechende Übergangsstücke abgeschlossen. Von unten wurde über einen Kessel Wasserdampf dosiert, der das Reaktormaterial zum Wirbeln brachte. Die Regelung erfolgte über einen Zweipunktregler der die Temperatur bei 900°C hielt. Entnahmen aus dem Reaktor erfolgten zu den jeweiligen Zeiten mit einem kleinen Probenkörbchen.

## **Danksagungen**

Über den eingangs genannten Personenkreis hinaus möchte ich folgenden Personen und Unternehmen speziell danken:

- Herrn Dr. Heyne von der deutschen Shell in Hamburg danke ich dafür, daß er den Katalysator zur Verfügung stellte sowie für die Beantwortung einiger Fragen.
- Herrn Bongartz von der CarboTech Aktivkohlen GmbH in Essen danke ich für die Überlassung der zur Adsorption verwandten Aktivkohle, sowie für die Bestimmung der BET-Oberflächen.
- Der Pressmetall Krebsöge GmbH, Radevormwald, danke ich für die Überlassung der Sintermetallfilter.
- Die Energieversorgung Weser-Ems stellte die zur Kontrolle der Gasströme verwendeten Gasuhren zur Verfügung.
- Frau Draga und Kolleginnen und Kollegen der Wilhelmshavener Raffineriegesellschaft danke ich für die Ausführung der Gasanalytik.
- Frau Ehmen von der Universität Oldenburg führte dankenswerterweise die Elementaranalysen aus.
- Norbert Werner führte die Analysen der erhaltenen Öle durch und war jederzeit für konstruktive Hinweise zu haben.
- Bettina Behrends und Henner Ehlers analysierten die Eluate auf Schwermetalle.
- Dr. Uffelmann und Dr. Valtink von der Quantech GmbH, Bremen, analysierten die von mir in Auftrag gegebenen Proben mit der nötigen Sorgfalt.
- Olga Vaizert, Novosibirsk, stand mir bei der Durchführung von Versuchen und weiteren Analysen zur Seite.
- Sigurd Sauer und Mitarbeiter standen bei einigen apparativen Änderungen zur Seite.
- Last but not least sei Ulf Ihben erwähnt, der sich stets hilfsbereit zeigte.

Ferner sei an dieser Stelle dem BMFT gedankt für die Unterstützung von Arbeiten auf dem Gebiet der Klärschlammkonvertierung, deren Ergebnisse auch zu dieser Arbeit wertvolle Erkenntnisse beigetragen haben. Unter den folgenden Förderkennzeichen sind diese Projekte geführt worden: 02-WS 278, 02-WS 278/5, 02-WS 8902.

Versicherung:

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

---

Wittmund, den 11. August 1999

## Lebenslauf

### I. Persönliches

Name: Werner Beckers  
Geboren: 1. Oktober 1961 in Ahaus/Westf.  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Familienstand: 14. September 1992 Heirat mit Nadja Heftrich  
(Zwei Söhne, geb. 1982 und 1986)

### II. Beruflicher Werdegang

Juni 1981 Abitur am Gymnasium Arnoldinum, Steinfurt  
Juli 1981 bis September 1982 Grundwehrdienst, Rheine/Westf.  
Wintersemester 82/83 Aufnahme des Studiums der Lebensmittel-  
chemie an der WWU Münster  
Wintersemester 83/84 Aufnahme des Studiums der Chemie an der  
WWU Münster  
Juli 1989 Abschluß des Studiums der Chemie mit dem  
Diplom, Thema der Diplomarbeit:  
„Computer-Simulation von Kristallstrukturen“  
Oktober 1989 bis Dezember 1991 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich  
Chemie der Universität Oldenburg im Projekt:  
„Untersuchung zur Ermittlung und Minimierung  
von Umweltbelastungen aus der thermischen –  
insbesondere pyrolytischen – Verarbeitung von  
Klärschlämmen“  
Seit Januar 1991 Freie Arbeiten auf der Basis von Werkverträgen  
in der Arbeitsgruppe Ökochemie und  
Umweltanalytik  
Seit Mai 1994 Übernahme von Auftragsarbeiten als  
freiberuflich Tätiger  
Sommer 1996 Aufnahme der Arbeiten für die vorliegende  
Dissertation  
August 1997 bis August 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich  
Chemie der Universität Oldenburg im Projekt:  
„Entwicklung von Verfahrenskombinationen für  
die Wasser- und Stoffkreislaufführung bei der  
Verarbeitung pflanzlicher Rohstoffe am Beispiel  
der Kartoffelstärkeproduktion“