

Forschungsprogramm
Biomasse



Vergasung von belasteten Brennstoffen zu Synthesegas

Schlussbericht im Sektor Technik Projekt BIOMETH

ausgearbeitet durch

Philipp Hasler, Ingenieurbüro Verenum
Thomas Nussbaumer, Ingenieurbüro Verenum
Ruedi Bühler, Ingenieurbüro Energie + Umwelt

im Auftrag von

Paul Scherrer Institut, Villigen
Bundesamt für Energiewirtschaft, Bern

Juni 1995

Paul Scherrer Institut
Bundesamt für Energiewirtschaft

Vergasung von belasteten Brennstoffen zu Synthesegas

Philipp Hasler
Thomas Nussbaumer
Ruedi Bühler

Anschrift der Verfasser:

Dr. Philipp Hasler
Dr. Thomas Nussbaumer
Verenum
Langmauerstrasse 109
8006 Zürich

Ruedi Bühler
Energie + Umwelt
Dörfli 5
8933 Maschwanden

Bezugsquelle:

ENET
Postfach 142
3000 Bern 6
Telefon 031 / 352 19 00
Fax 031 / 352 77 56

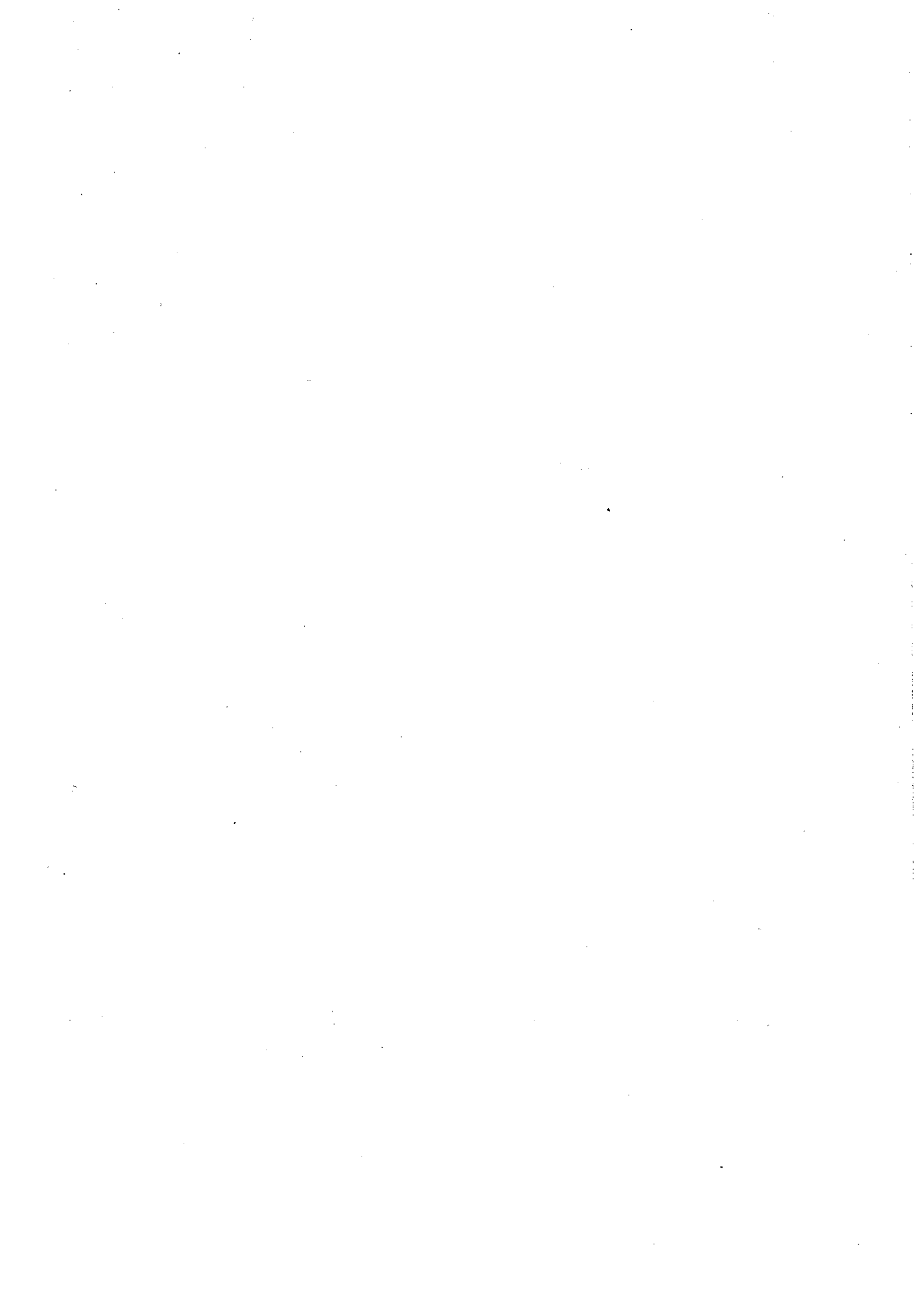
Inhaltsverzeichnis

	Summary	7
1	Zusammenfassung.....	11
2	Einleitung	15
3	Brennstoff	17
3.1	Auswahl der Brennstoffsportimente.....	17
3.2	Zusammensetzung von Brennstoffen.....	20
3.2.1	Unbelastetes Holz und Restholz	20
3.2.2	Altholz	22
3.2.3	Kunststoffabfälle.....	24
3.2.4	Klärschlamm	27
3.2.5	Altpapier	29
3.2.6	Industriebrennstoff INBRE®.....	30
3.2.7	Vergleich der verschiedenen Brennstoffe	32
4	Vergasungsverfahren.....	35
4.1	Auswahl der Verfahren.....	35
4.2	ZWS von Lurgi	37
4.3	ZWS von TPS.....	39
4.4	Wirbelschicht von BCL.....	41
4.5	Anforderungen an den Brennstoff.....	44
4.5.1	Feuchtegehalt	44
4.5.2	Stückigkeit.....	44
4.5.3	Fremdanteil.....	46
4.6	Vergaserbetrieb	47
4.6.1	Beschickung	47
4.6.2	Entaschung.....	48

5	Eigenschaften von Produktgasen.....	49
5.1	Hauptkomponenten.....	49
5.2	Teergehalte.....	52
5.3	Gasförmige Nebenprodukte im Rohgas.....	55
5.4	Verhalten der Schwermetalle.....	57
5.5	Gehalte von Nebenprodukten und Schwermetallen im Rohgas bei verschiedenen Brennstoffen.....	60
6	Reformierung von Teer und Methan.....	62
6.1	Gründe für eine Gasreformierung.....	62
6.2	Thermisches Cracken.....	63
6.3	Katalytische Reformierung.....	67
7	Gasreinigungstechnologie.....	70
7.1	Anforderungen an das Synthesegas.....	70
7.2	Verfahren zur Gasreinigung.....	71
7.2.1	Allgemeine Bemerkungen.....	71
7.2.2	Trockenentstaubung.....	72
7.2.3	Nasse Gasreinigung.....	74
7.2.4	Restentschwefelung.....	75
7.2.5	Adsorption und Absorption von Teer.....	75
7.3	Gasreinigung bei der Abfallvergasung.....	76
8	Abwasser.....	81
8.1	Abwassermengen.....	81
8.2	Abwasserfrachten bei Produktgasen mit hohen Teergehalten.....	83
8.3	Abwasserfrachten bei Produktgasen mit geringen Teergehalten.....	87
8.4	Vergleich der Abwasserfrachten bei der Altholzvergasung.....	91
9	Kostenschätzungen.....	93
9.1	Investitionskosten für Vergaser und Gasreinigung.....	93
9.2	Betriebskosten durch Rückstandsentsorgung.....	98
10	Schlussfolgerungen.....	101
11	Literaturverzeichnis.....	107

Anhang

A1	Zusammensetzung von Brennstoffen.....	115
A1.1	Unbelastetes Holz.....	115
A1.2	Altholz.....	116
A1.3	Kunststoffabfälle.....	118
A1.3.1	Gemische von PVC-freien Kunststoffabfällen.....	118
A1.3.2	Vergleich mit Kunststoffabfall aus dem Müll.....	128
A1.3.4	Kunststoffe aus Computerschrott.....	129
A1.4	Klärschlamm.....	130
A1.5	Altpapier aus Haushaltsammlungen.....	132
A2	Thermische Reformierung (Modellierung).....	133
A2.1	Lösungsansatz.....	133
A2.2	Datenbasis.....	138
A2.3	Ergebnisse der Modellrechnungen.....	139
A3	Katalytisches Cracken mit Dolomit (Versuche).....	146
A4	Versuchsergebnisse Lurgi-ZWS-Vergaser.....	150
A4.1	Beschreibung der Pilotanlage.....	150
A4.2	Beurteilung der Teergehalte.....	151
A4.3	Abscheideleistung eines Zyklons mit Verdampfungskühler.....	154
A4.4	Abscheideleistung eines Radialstromwäschers.....	155
A4.5	Bemerkungen zu den Abscheideleistungen.....	156
A5	Versuchsergebnisse BCL Vergaser.....	157
A5.1	Einfluss der Brennstoffeuchte auf die Gasmenge.....	157
A5.2	Gasausbeute bei variabler Gasgeschwindigkeit.....	160
A5.3	Verhalten im Teillastbetrieb.....	162
A5.4	Katalytische Reformierung.....	163
A6	Schwermetallfällung aus Abwässern.....	164
A7	Berechnungsformeln.....	165
A8	Tabellenverzeichnis.....	167
A9	Abbildungsverzeichnis.....	171



Summary

This report gives an overview of the gasification technologies for contaminated fuel from mainly biogenic origin in the atmospheric fluidized bed gasifiers from Lurgi, Termiska Processer AB Studsvik (TPS) and Battelle Columbus Laboratories (BCL). The gasifier should yield a producer gas suitable for the methanol synthesis. For this, the Lurgi and TPS circulating fluidized bed (CFB) gasifiers require oxygen and steam as a gasification agent whereas the BCL gasifier can yield a producer gas free of inerts with air.

The assessment of the gasification systems will be primarily done for Altholz (=urban waste wood; demolition wood) but also for fuel such as

- uncontaminated, native wood and residual wood
- waste containing PVC-free plastics (packing and production waste)
- sewage sludge
- waste paper
- industrial fuel INBRE®

With the exception of sewage sludge, the investigated fuels contain much less mercury than municipal solid waste. The lower heating values of the fuels as well as the carbon and hydrogen content vary in a broad range.

Uncontaminated, native wood such as bark or residual wood from the wood processing industry (joiner's and carpenter's workshops) contains much less contaminants and foreign materials (nails, stones) than Altholz. The fuel feeding and ash discharging are therefore less problematic and the requirements are less stringent. The main disadvantage are the high fuel cost of approximately 100 SFr. per dry ton of wood. Residual wood from the construction industry is less contaminated than Altholz but can contain similar amounts of foreign materials. Residual wood from the construction industry has no obvious advantage over Altholz.

Packing waste containing plastics from the trade business and production waste from the plastic processing industry contain lower amounts of heavy metals than Altholz. The packing waste are a mixture of wood pallets, cardboard boxes and different types of plastics. The amount of plastics is low and typically reaches 10 wt.-%. Roughly 60 wt.-% amount to paper and cardboards, whereas the rest originates from woody nature. The production waste consists of printed, laminated or plastic coated wrappings. The investigated plastic waste does not contain PVC. However, the use of chlorine based printing ink results in higher chlorine contents in the production waste than in Altholz. The lower heating value of the production waste is much higher than of Altholz.

Sewage sludge is an unsuitable fuel for the gasification since the contamination (e.g. mercury, cadmium and nitrogen) is much higher than in Altholz and the ash content is exceeding 50 wt%, leading to a very poor heating value. Furthermore, only dried sewage sludge could be used as a fuel since the moisture content is very high (>90 wt%).

INBRE[®] contains more nitrogen, sulfur and fluorine than the woody or plastic fuel. During the gasification of INBRE[®] more undesired gaseous compounds are formed increasing the requirements for the gas cleaning system. The amounts of heavy metals in INBRE[®] are comparable to Altholz.

For the gasification of uncontaminated wood, the Lurgi, TPS and BCL gasifiers are equally suitable. For the gasification of waste materials, the Lurgi CFB gasifier exhibits significant advantages provided that the gasifier produces a tar free producer gas which enables a dust separation in a fabric filter.

Compared to the Lurgi gasifier, the CFB gasifier from TPS shows some disadvantages and has more uncertainties. The tar rich gas from a TPS gasifier requires a thermal or catalytic gas reforming. The thermal reforming yields to an additional oxygen consumption of at least 0.3 kg O₂/kg waf fuel (waf = water and ash free) and reduces the synthesis gas yield. For the gasification of waste with catalytic reforming, catalyst deactivation and contamination with heavy metals and salts has to be considered. Catalytic reforming can possibly be done with dolomite. The cost of a TPS gasifier with an additional dolomite cracker will at least be equal to the cost of a Lurgi CFB gasifier.

The synthesis gas yield from a BCL gasifier is significantly lower than from a Lurgi or TPS gasifier. Furthermore the producer gas is tar rich. Hence, a gas reforming is required. Thermal reforming is more preferable than catalytic reforming. Thermal reforming consumes roughly the same amount of oxygen (0.35 kg O₂/kg waf fuel) than the entire gasification in a Lurgi CFB. The gas quality and the synthesis gas yield after thermal reforming of a BCL producer gas will be comparable with a Lurgi producer gas. This however is possible only if the fuel is dry (moisture content < 10 wt.-%) and if minimal amounts of steam are used for the fluidization and pure oxygen is used for the thermal reforming. The thermal reforming has not been investigated for the BCL producer gas so far.

The twin bed, indirectly heated BCL gasifier is less suitable for the gasification of plastics since plastics will mainly decompose to low molecular weight hydrocarbons. Without reforming, the producer gas will contain only minor quantities of hydrogen and carbon monoxide. The gasification of wood and plastics mixtures has not been investigated for the BCL gasifier so far.

The total investment cost for a BCL gasifier are comparable to the cost for a Lurgi CFB gasifier.

There is very limited gasification experience with the investigated waste in the gasifiers from Lurgi, TPS or BCL. For the gasification of waste some design modifications (feeding system, ash discharging, gasification agent inlet system, gas residence time) are necessary. These modifications will increase the investment costs by approximately 3% providing the feeding system for mixed fuel does not cause additional costs. The total investment costs for a 21 MW CFB gasifier (thermal power based on fuel input of 100 dry tons of wood per day) amount to 25 million SFr.. The investment costs for the fuel preparation and the waste water treatment are not included. The raw methanol production is roughly 25 tons per day. By the use of a shift reactor, a total methanol production of 40 tons per day can be expected.

A gas cleaning system which contains a fabric filter, a multi stage washer, a wet electrostatic precipitator and a residual sulfur absorbing tower enables high separation rates for particulates, heavy metals, gases and possibly of tar components. These reduction rates are possible only for producer gases having low tar contents thus ensuring a smooth operation of the fabric filter. The requirements for the tolerable amounts of residual components in the synthesis gas can be met most probably provided the methanol synthesis catalyst is tolerant to unsaturated hydrocarbons such as ethine and ethene. The tolerable amount of tar in the synthesis gas is not known. The most important uncertainty in the gas cleaning system are the achievable reduction rates for HCN, NH₃, COS and tars.

A further assessment of the gasification systems suitable for the synthesis gas production from waste can be done only through experimentation. Based on the statements made in this report, the Lurgi CFB gasifier is the first choice candidate for such test runs.

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung zeigt die Technologien zur Vergasung von vorwiegend biogenen Abfällen in den atmosphärischen Wirbelschichtvergäsern von Lurgi, Termiska Processer AB Studsvik (TPS) und Battelle Columbus Laboratories (BCL) auf. Der Vergaser soll dabei ein Produktgas liefern, welches als Synthesegas zur Methanolherstellung nutzbar ist. Die zirkulierenden Wirbelschichtvergaser von Lurgi und TPS erfordern für die Synthesegasherstellung Sauerstoff und Dampf als Vergasungsmittel. Der BCL-Vergaser kann auch mit Luft ein inertgasarmes Produktgas erzeugen.

Die Beurteilung der möglichen Vergasungssysteme erfolgt vor allem für Altholz, aber auch für Brennstoffe wie

- Unbelastetes Holz und Restholz
- PVC-freie Kunststoffabfälle (Verpackungsabfall, Produktionsabfall)
- Klärschlamm
- Altpapier
- Industriebrennstoff INBRE®

Mit Ausnahme von Klärschlamm weisen die untersuchten Abfallbrennstoffe z.B. deutlich geringere Quecksilbergehalte auf als Siedlungsabfall. Die Heizwerte sowie die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte in den Brennstoffen variieren jedoch in einem grossen Bereich.

Im Vergleich zu Altholz enthält unbelastetes Holz wie Rinde oder Restholz aus dem Holzverarbeitenden Gewerbe (Schreinereien, Zimmereien) weniger Schadstoffe und geringere Anteile von Fremdstoffen wie Steinen und Nägeln. Die Anforderungen an den Vergaser sind geringer als bei Altholz, da die Beschickung und die Entaschung des Vergasers keine Schwierigkeiten verursacht. Ein Nachteil sind die hohen Brennstoffkosten von z.B. 100 SFr./t atro Brennstoff. Restholz von Baustellen weist einen geringeren Schadstoffgehalt auf als Altholz, der Anteil von Fremdstoffen kann jedoch vergleichbar sein. Restholz von Baustellen weist keine erheblichen Vorteile gegenüber Altholz auf.

Kunststoffhaltige Verpackungsabfälle aus Gewerbe-, Industrie- und Handelsunternehmen sowie Produktionsabfälle aus der Kunststoffverarbeitenden Industrie weisen eine geringere Schwermetallbelastung auf als Altholz. Die Verpackungsabfälle fallen z.B. als gemischtes Abfallsortiment an, welches Holzpaletten, Kartonschachteln sowie verschiedene Verpackungsfolien enthält. Der Kunststoffanteil ist relativ gering und beträgt typischerweise 10 Gew.-%. Etwa 60% entfallen auf Papier und Karton, der Rest besteht aus Holz. Die Produktionsabfälle bestehen z.B. aus bedruckten, laminierten oder beschichteten Folienabschnitten. Die untersuchten Kunststoffabfälle enthalten kein PVC. Die Verwendung von chlorhaltigen Druck-

farben führt bei den Produktionsabfällen zu höheren Chlorgehalten als z.B. bei Altholz. Der Heizwert der Produktionsabfälle ist deutlich höher als derjenige von Altholz.

Klärschlamm ist für die Vergasung ein ungeeigneter Brennstoff, da die Schadstoffbelastung (insbesondere mit Quecksilber, Cadmium und Stickstoff) deutlich höher ist als z.B. bei Altholz und der hohe Aschegehalt von über 50 Gew.-% zu einem sehr tiefen Heizwert führt. Wegen des hohen Wassergehaltes von über 90 Gew.-% kann zudem nur getrockneter Klärschlamm energetisch genutzt werden.

Der INBRE[®] weist höhere Gehalte von Stickstoff, Schwefel und Fluor auf als die untersuchten holz- und kunststoffhaltigen Brennstoffe. Bei der Vergasung entstehen dabei grössere Mengen von unerwünschten gasförmigen Verbindungen, so dass die Anforderungen an die Gasreinigung zunehmen. Die Schwermetallbelastung von INBRE[®] ist mit derjenigen von Altholz vergleichbar.

Für die Vergasung von unbelastetem Holz kommen die Verfahren von Lurgi, TPS oder BCL in Frage. Bei der Abfallvergasung ergeben sich für den ZWS-Vergaser von Lurgi deutliche Vorteile, sofern der Lurgi-Vergaser ein teearmes Produktgas erzeugt und eine Entstaubung in einem Gewebefilter ermöglicht.

Das TPS-Verfahren weist gegenüber dem Lurgi-Verfahren Nachteile und grössere Unsicherheiten auf. Das teerreiche Produktgas aus dem TPS-Vergaser erfordert entweder eine thermische oder katalytische Reformierung. Die thermische Produktgasreformierung führt zu einem zusätzlichen Sauerstoffverbrauch von mindestens 0.3 kg O₂/kg atro Brennstoff und zu einer Verminderung der Synthesegasausbeute. Bei der Abfallvergasung mit katalytischer Reformierung sind erhöhte Aktivitätsverluste und Kontaminationen des Katalysators mit Schwermetallen oder Salzen zu erwarten. Eine katalytische Reformierung kommt allenfalls mit Dolomit in Frage, welches zugleich ein Absorbens für Chlorwasserstoff ist. Ein TPS-Vergaser mit anschliessendem Dolomitcracker wird mindestens gleich hohe Investitionskosten aufweisen wie der Lurgi-ZWS-Vergaser.

Die Synthesegasausbeute ist beim BCL-Vergaser deutlich geringer als z.B. bei den ZWS-Vergasern von Lurgi oder TPS. Das Produktgas weist zudem einen hohen Teergehalt auf. Zur Steigerung der Synthesegasausbeute sowie zur Umsetzung von Teer- und Kohlenwasserstoffverbindungen muss demnach in einem nachgeschalteten Reaktor eine Reformierung erfolgen. Die thermische Reformierung ist der katalytischen vorzuziehen. Die thermische Reformierung erfordert etwa gleich viel Sauerstoff wie die Vergasung in der Lurgi-ZWS, nämlich ca. 0.35 kg O₂/kg atro Brennstoff. Die Gasqualität und die Synthesegasausbeute ist voraussichtlich mit derjenigen aus dem Lurgi-Vergaser vergleichbar, sofern der Brennstoff trocken ist (u < 10%), möglichst wenig oder kein Dampf zur Fluidisierung verwendet und zur thermischen

Teer- und Kohlenwasserstoffreformierung reiner Sauerstoff eingesetzt wird. Das thermische Reformieren des Produktgases aus dem BCL-Vergaser wurde bisher nicht untersucht.

Das BCL-Verfahren ist für die Synthesegasherstellung aus Kunststoffen weniger geeignet, da im Gaserzeuger vor allem die thermische Zersetzung der Kunststoffmoleküle in niedrigmolekulare Kohlenwasserstoffe stattfindet und das Produktgas daher ohne Sekundärreformierung wenig Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthalten wird. Die Vergasung von Gemischen aus Holz und Kunststoffen wurde bisher nicht untersucht.

Die Investitionskosten für den BCL-Vergaser liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen für einen Lurgi-ZWS-Vergaser.

Von den Vergasungssystemen von Lurgi, TPS und BCL liegen nur wenige Erfahrungen mit den untersuchten Abfallbrennstoffen vor. Für die Abfallvergasung sind einige konstruktive Änderungen beim Vergaser (Beschickung, Entaschung, Vergasungsmittelzufuhr, Verweilzeit) und bei der Gasreinigung erforderlich. Die Änderungen erhöhen die Investitionskosten um rund 3%, sofern die Beschickung von Gemischbrennstoffen zu keinen Zusatzkosten führt. Die gesamten Investitionskosten für einen Vergaser mit einer Brennstoffleistung von rund 21 MW (entsprechend 100 Tagedonnen atro Holz) sowie für die anschliessende Gasreinigung und Kompression des gereinigten Synthesegases betragen rund 25 Mio SFr.. Die Investitionskosten für die Brennstoffaufbereitung und die Abwasserreinigung sind in der Kostenrechnung nicht berücksichtigt. Die Rohmethanolproduktion beträgt rund 25 Tagedonnen. Bei der Verwendung eines Shiftreaktors ist eine maximale Methanolproduktion von rund 40 Tagedonnen zu erwarten.

Ein Gasreinigungssystem bestehend aus Gewebefilter, Wäscher, Nasselektrofilter und Schwefelabsorber erlaubt hohe Abscheidegrade für Partikel, Schwermetalle, Gase und möglicherweise auch von Teerverbindungen. Voraussetzung für die hohen Abscheidegrade ist ein teearmes Produktgas bzw. ein einwandfreier Betrieb des Gewebefilters. Die Anforderungen an das Synthesegas können voraussichtlich erfüllt werden, sofern der Methanolkatalysator keinen Einschränkungen bezüglich leichtflüchtigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Ethin (=Acetylen) und Ethen (=Ethylen) unterliegt. Der zulässige Teergehalt im Produktgas ist nicht bekannt. Die bedeutendsten Unsicherheiten bei der Gasreinigung sind die erreichbaren Gesamtabseidegrade von HCN, NH₃, COS und Teerverbindungen.

Eine weitergehende Beurteilung der zur Synthesegaserzeugung aus Abfällen geeigneten Vergasungsverfahren und Gasreinigungseinheiten ist nur anhand von Versuchen möglich. In erster Priorität sind Versuche in einer Lurgi-ZWS anzustreben.

2 Einleitung

Die vorliegende Untersuchung erfolgt im Rahmen des vom Paul Scherrer Institutes (PSI) initiierten Projektes 'Biometh'. Ziel dieses Projektes ist die Realisierung einer Demonstrationsanlage zur Herstellung von Methanol durch Vergasung von vorwiegend biogenen Brennstoffen. Die angestrebte Vergaserleistung beträgt ca. 21 MW_{th}, entsprechend 100 Tagedonnen absolut trockenem (atro) Holz. Aufgrund der Anlagengrösse und der geforderten Gasqualität ist die Vergasung in der Wirbelschicht das aussichtsreichste Verfahren.

Eine frühere Biometh-Studie zeigte, dass die Vergasung von Biomassen bei Atmosphärendruck und Anlagegrössen von ca. 21 MW vorteilhafter ist als die Vergasung unter Druck [Hasler et al. 1994a]. Die Druckvergasungsverfahren erfordern höhere Investitionskosten und weisen geringe Betriebserfahrungen mit einigen Systemkomponenten (Beschickung; Hochtemperatur-Keramkfilter; Katalysatoren) auf.

Die atmosphärischen Wirbelschichtvergaser von Lurgi, Termiska Processer AB Studsvik (TPS) und Battelle Columbus Laboratories (BCL) können mit unbelasteten Biomassen ein gleichwertiges Produktgas erzeugen. Die ZWS-Vergaser von Lurgi und TPS (ZWS = Zirkulierende Wirbelschicht) erfordern für die Synthesegasherstellung Sauerstoff und Dampf als Vergasungsmittel, da das Produktgas möglichst frei von Inertgasen sein muss und die Energie zur Vergasung durch Teilverbrennung des Brennstoffs im Vergasungsreaktor erzeugt wird. Beim BCL-Vergaser erfolgt die zur Vergasung erforderliche Energieerzeugung in einem separaten Wirbelschichtreaktor, wobei die heisse Bettasche als Wärmeträgermedium zwischen dem Verbrennungsreaktor und dem Vergaser dient. Dadurch ist es auch bei Verwendung von Luft möglich, ein inertgasarmes Produktgas zu erzeugen. Die drei Verfahren sind grundsätzlich auch zur Vergasung von z.B. Altholz oder Altpapier geeignet.

Die Wirtschaftlichkeitsrechnung zeigte, dass eine Biometh-Anlage mit unbelastetem Holz als Brennstoff nicht wirtschaftlich ist [Stucki 1994], da bereits die Brennstoffkosten den Erlös aus dem Methanolverkauf übersteigen. Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit sind u.a. die Brennstoffkosten deutlich zu reduzieren. Dies erfordert die Verwendung von Abfallstoffen, welche z.B. aus dem Gewerbe oder aus Produktionsbetrieben als Entsorgungsgüter anfallen. Die Abfallbrennstoffe bzw. das Brennstoffgemisch soll vorwiegend biogener Herkunft sein und eine deutlich geringere Schadstoffbelastung als Siedlungsabfall aufweisen.

Als Grundvariante für die Wirtschaftlichkeitsrechnung wurde ein Brennstoffgemisch aus Altholz, Verpackungsmaterialien und Kunststoffen ausgewählt. Der Altholzanteil beträgt mehr als 70 Gew.-%. Die Beurteilung der möglichen Vergasungssysteme erfolgt daher vor allem für Altholz, aber auch für Brennstoffe, welche in der Grundvariante nicht enthalten sind. Die Zusam-

mensetzung und Eigenschaften sowie deren Eignung für die Vergasung werden für folgende Brennstoffe diskutiert:

- Unbelastetes Holz und Restholz
- Altholz
- Kunststoffabfälle (Verpackungsabfall, Produktionsabfall)
- Klärschlamm
- Altpapier
- Industriebrennstoff INBRE®

Das Ziel des vorliegenden Berichtes ist eine Zusammenstellung und Wertung der Vergasungsverfahren von Lurgi, TPS und BCL bei der Verwendung von belasteten Brennstoffen. Die Studie stützt sich auf Versuchsberichte, Literaturdaten und Kontakte zu Anbietern von Vergasern ab. Die hohen Anforderungen an das Synthesegas für die anschließende Methanolsynthese erfordern eine effiziente Reinigung des Produktgases. Der Bericht enthält eine Zusammenstellung und Beurteilung von Einzelkomponenten und Gesamtsystemen zur Reinigung von schadstoffhaltigen Produktgasen.

3 Brennstoff

3.1 Auswahl der Brennstoffsortimente

Die Wahl des Brennstoffsortimentes bzw. die Brennstoffkosten haben einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Biometh-Anlage. Die Abklärungen zur Verfahrenstechnik der Methanolerzeugung aus Holz und zur Rohstoffsituation in der Schweiz zeigten, dass eine Biometh-Anlage (ca. 21 MW) mit unbelastetem Holz als Brennstoff selbst dann nicht wirtschaftlich ist, wenn kein Kapital verzinst und amortisiert werden muss [Stucki 1994]. Die Brennstoffkosten franko Anlage z.B. für unbelastetes Sägereirestholz (Sortiment bestehend aus Schwarten und Spreisseln) betragen in der Schweiz ca. 25 SFr./m³ bzw. 100 SFr./t atro Holz (Situation 1993). Bei einer Methanolausbeute in der Biometh-Anlage von 250 bis 320 kg Methanol pro Tonne atro Holz [Covelli 1995] führen alleine die Brennstoffkosten zu Betriebskosten von rund 300 SFr./t Methanol. Der Grosshandelspreis von Methanol betrug während einigen Jahren zwischen 300 SFr./t [Mills et al. 1993] und 400 SFr./t Methanol [Bridgwater et al. 1991]. Zur Zeit beträgt der Weltmarktpreis allerdings 600 SFr./t. Ein Methanolpreis von 600 SFr./t entspricht einem energieäquivalenten Benzinpreis von 1.05 SFr pro Liter, sofern keine Steuern und Treibstoffzölle auf dem Methanol erhoben werden.

Eine Realisierungschance für die Biometh-Demonstrationsanlage besteht dann, wenn die Brennstoffkosten deutlich vermindert werden können. Als Orientierungswert dient ein Preis von 20 SFr. pro Tonne vorzerkleinertem Brennstoff franko Anlage. Brennstoffkosten in dieser Grösse sind nur mit Abfällen bzw. Gemischen mit Abfällen möglich. Der Brennstoff muss vorwiegend biogener Herkunft und in ausreichender Menge (ca. 30'000 Jahrestonnen trockener Brennstoff) verfügbar sein. Die Gasreinigung muss hohe Abscheidegrade gewährleisten, da der Methanolkatalysator hohe Anforderungen an die Reinheit des Synthesegases stellt (Kapitel 7.1). Zudem sollen die Anlagekosten möglichst niedrig sein. In der Biometh-Anlage können deshalb nur ausgewählte Abfallsortimente zur Verwertung gelangen. Insbesondere sind die Gehalte an Halogenen (Chlor, Brom, Fluor) und der leichtflüchtigen Schwermetalle Quecksilber und Cadmium in den Abfallsortimenten möglichst tief zu halten. Andererseits sollen der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt möglichst hoch sein, damit eine hohe Synthesegasausbeute erzielt wird. Der Brennstoff soll geringe Qualitätsschwankungen aufweisen. Als Grundvariante wurde ein Gemisch mit folgenden Brennstoffsorimenten ausgewählt:

- >70% Altholz
- <20% Verpackungsmaterial (Gemisch aus Papier/Karton, Holz und Kunststoff)
- <10% Kunststoffgemisch
- < 5% unbelastetes Holz und Restholz

Der Hauptbrennstoff ist Altholz mit einem Anteil von mindestens 70%. Das Altholz stammt vorwiegend aus dem Umbau, Abbruch oder Renovation von Gebäuden oder aus Möbeln.

Die Brennstoffmischung kann bis zu 20% gewerbliches Verpackungsmaterial enthalten. Die Verpackungsabfälle fallen z.B. bei Gewerbe-, Industrie- und Handelsunternehmen als gemischtes Abfallsortiment an, welches aus Holzpaletten, Kartonschachteln sowie verschiedenen Verpackungsfolien besteht.

Die Grundvariante des Brennstoffgemisches sieht einen Kunststoffanteil von max. 10% vor. Die Kunststoffabfälle bestehen zur Hauptsache aus Polyethen (=Polyethen) und Polypropen (=Polypropylen). Es handelt sich hierbei vorwiegend um Produktionsabfälle (z.B. bedruckte, laminierte oder beschichtete Folienabschnitte) aus der kunststoffverarbeitenden Industrie. PVC-haltige Kunststoffabfälle können z.B. durch eine entsprechende Branchenauswahl weitgehend vermieden werden.

Für die Abfallsortimente aus Verpackungsmaterial und Kunststoffen wurde eine Marktanalyse für die Schweiz erstellt [Vock 1995]. Die Entsorgung dieser Abfälle erfolgt heute in Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA). Die Entsorgungsgebühren schwanken regional zwischen 100 Fr/t und 370 Fr/t.

Das Brennstoffgemisch kann einen geringen Anteil von unbelastetem Holz wie z.B. Rinde oder Restholz aus holzverarbeitenden Betrieben oder aus Baustellen enthalten.

Neben den Brennstoffsportimenten gemäss der Grundvariante werden einige weitere Abfälle untersucht. Hierzu gehören:

- Kunststoffe aus dem Computerschrott
- Altpapier
- Klärschlamm
- Industriebrennstoff INBRE®

Die Kunststofffraktion aus dem Computerschrott wird als Sondermüll eingestuft und muss entsprechend entsorgt werden.

Altpapier z.B. aus Haushalten wird heute vorwiegend stofflich verwertet. Bei Altpapierüberschüssen kann eine energetische Verwertung sinnvoll sein.

In der Schweiz fallen jährlich rund 4 Mio. Tonnen Klärschlamm (Frischschlamm) zur Entsorgung an [Stammach 1987], [Candinas et al. 1991]. Der Gehalt an Trockensubstanz beträgt ca. 5 Gew.-%. Klärschlamm kann z.B. als landwirtschaftlicher Abfalldünger oder als Brenn- und

Rohstoff in Zementwerken verwendet oder unter Volumenverminderung in Verbrennungsanlagen entsorgt werden.

In der Region Zentralschweiz wird die Aufarbeitung von Siedlungs- und Industrieabfällen in einer Reststoffverwertungsanlage (RVA) zu einem Industriebrennstoff (INBRE®) diskutiert. Es wird mit einer Menge von 30'000 Jahrestonnen gerechnet.

3.2 Zusammensetzung von Brennstoffen

3.2.1 Unbelastetes Holz und Restholz

Als Zusatzbrennstoff kommen unbelastete Holzsortimente wie Sägespäne oder Rinde und Restholz mit einem mengenmässigen Anteil von voraussichtlich maximal 5 Gew.-% in Frage. Als Restholz gemäss Luftreinhalte-Verordnung (LRV, Anhang 5, Ziffer 3) gelten die Holzfraktionen aus dem holzverarbeitenden Gewerbe (Schreinereien, Zimmereien) sowie Restholz von Baustellen. Das Holz darf jedoch nicht druckimprägniert sein und keine Beschichtungen aus halogenorganischen Verbindungen enthalten. Von schweizerischen Restholzsortimenten aus der holzverarbeitenden Industrie liegen keine Brennstoffanalysen vor. Sofern keine Spanplatten oder holzschutzmittelbehandelten Hölzer verarbeitet werden, dürften die Schadstoffgehalte mit denjenigen von unbelastetem Holz vergleichbar sein. In der Tabelle 1 sind einige Eigenschaften und Elementgehalte von Sägespänen, Rinde und Restholz von Baustellen (abgekürzt RHBau) aufgeführt. Eine detaillierte Zusammenstellung der unbelasteten Holzsortimente Sägespäne und Rinde ist im Anhang A1.1 zu finden.

Brennstoff		Sägespäne	Rinde	RHBau
Aschegehalt	Gew.-%	0.35 .. 0.45	3.2 .. 7.0	2 .. 3
Schüttgewicht	kg/m ³	124	162	170
Feuchtegehalt u	Gew.-%	44	50	43
C	Gew.-%	49.9	50.9	n.b.
H	Gew.-%	6.1	6.2	n.b.
O	Gew.-%	43.5	39.4	n.b.
N	mg/kg	1500	2900	11 .. 16000
S	mg/kg	60	400	100 - 200
Cl	mg/kg	50	200	< 100
F	mg/kg	n.b.	n.b.	n.b.
Hg	mg/kg	0.01	0.04	n.b.
Cd	mg/kg	0.1	0.6	n.b.
Cr	mg/kg	2.4	4.8	7
Pb	mg/kg	0.4	4.4	4 .. 20
Cu	mg/kg	1.2	4.4	3
Zn	mg/kg	11.1	89.7	20

Tabelle 1: Eigenschaften und Zusammensetzung von Sägespänen, Rinde und Restholz von Baustellen (RHBau)

Bemerkungen: n.b. = nicht bestimmt; Sämtliche Angaben (inkl. Schüttgewicht) beziehen sich auf atro Brennstoff; O-Gehalt als Rest zu 100%; Quellen: Sägespäne, Rinde [Ruckenbauer et al. 1993], RHBau [Hasler et al. 1994c]

Die Sägespäne sind geringer mit Schadstoffen, insbesondere mit Schwermetallen, belastet als die Rinde. Auffallend sind die relativ hohen Schwefel- und Chlorgehalte von Rinde. Die Schwermetallgehalte betragen mit Ausnahme von Zink weniger als 10 mg/kg (Anhang A1.1), die Gehalte der leicht flüchtigen Elemente Quecksilber und Cadmium sind kleiner als 1 mg/kg.

Die Zusammensetzung der untersuchten Restholzsortimente von Baustellen weist vergleichbare Schwermetallgehalte auf wie unbelastetes Holz. Die Stickstoffgehalte sind jedoch um annähernd eine Grössenordnung höher. Bei der Vergasung entsteht aus dem Brennstoffstickstoff vor allen Ammoniak, welcher in der Gasreinigung entfernt werden muss. In Restholz von Baustellen wurden Gehalte an Nägeln von 0.4 Gew.-% bis 0.8 Gew.-% beobachtet [Hasler et al. 1994c], was bei der Entaschung im Vergaser zu Problemen führen kann.

3.2.2 Altholz

Das mengenmässig bedeutendste Brennstoffsortiment ist Altholz. Der Mindestanteil beträgt 70%. In der Tabelle 2 sind einige Eigenschaften und Elementgehalte von Altholz aufgeführt. Eine detaillierte Zusammenstellung ist im Anhang A1.2 zu finden.

		Mittelwert	Median	Minimum	Maximum
Aschegehalt	Gew.-%	5.3	6.1	1.6	11.1
Schüttgewicht *	kg/m ³	161	158	129	191
Feuchtegehalt u	Gew.-%	22	18	10	44
C *	Gew.-%	44.3	44.9	41.4	45.9
H *	Gew.-%	5.7	5.7	5.3	6.1
O	Gew.-%	43.8	42.5		
N	mg/kg	7900	7300	5600	12000
S	mg/kg	1385	450	20	5800
Cl	mg/kg	849	495	20	4400
F	mg/kg	42	10	0.01	140
Hg	mg/kg	0.3	0.3	0.005	0.7
Cd	mg/kg	3.4	1.0	0.4	24.0
Cr	mg/kg	32	20	14	93
Pb	mg/kg	314	320	43	690
Cu	mg/kg	27	17	11	85
Zn	mg/kg	535	530	170	960

Tabelle 2: Eigenschaften und Zusammensetzung von Altholz

Bemerkungen: Sämtliche Angaben (inkl. Schüttgewicht) beziehen sich auf atro Brennstoff; O-Gehalt als Rest zu 100%; Mittelwerte aus 14 Brennstoffproben zwischen 1990 bis 1993 gemäss [Nussbaumer et al. 1994] und [Hasler et al. 1994b]; Mit * markierte Werte wurden 6fach bestimmt nach Abzug von groben Fremdstoffen wie Glas, Steinen, Nägel und Beschlägen (Quelle: Hasler et al. 1994b).

Die untersuchten Altholzsortimente entsprechen den Anforderungen gemäss Luftreinhalteverordnung (LRV, Anhang 5, Ziffer 3, Stand 1. April 1992), d.h. die Sortimente enthalten

- kein druckimprägniertes Holz
- keine halogenorganischen Beschichtungen
- kein Holz, welches intensiv mit Holzschutzmitteln wie Pentachlorphenol (PCP) behandelt wurde.

Aufgrund der Herkunft variieren die Schadstoffgehalte im Altholz in einem breiten Bereich. Die mittleren Gehalte sind deutlich höher als z.B. bei Rinde. Die mengenmässig bedeutendsten

Schadstoffe im Altholz sind Stickstoff, Chlor, Blei und Zink. Altholz weist jedoch geringe Quecksilbergehalte auf.

Der Fremdstoffanteil im Altholz kann hoch sein (Anhang A1.2), so dass ein einwandfreier Vergaserbetrieb nicht möglich ist (Kapitel 4.6.2). Bei der Vergasung sind die Elemente Stickstoff, Schwefel, Chlor, Quecksilber, Cadmium, Blei und Zink von besonderer Bedeutung, da sie praktisch vollständig in das Gas gelangen und damit hohe Anforderungen an die Gasreinigung stellen.

3.2.3 Kunststoffabfälle

Im Biometh-Teilprojekt "Marktanalysen für Industrieabfälle" [Vock 1995] wurden die Potentiale von kunststoffhaltigen Verpackungs- und Produktionsabfällen untersucht. Zudem wurden die Potentiale von Kunststoffen aus dem Computerschrott erhoben.

Kunststoffhaltige Verpackungsabfälle fallen z.B. bei Gewerbe-, Industrie- und Handelsunternehmen als gemischtes Abfallsortiment an. Der Abfall besteht aus Holzpaletten, Kartonschachteln sowie verschiedenen Kunststoff-Verpackungsfolien. Der Kunststoffanteil ist relativ gering und beträgt typischerweise 10 Gew.-%. Etwa 60% entfallen auf Papier und Karton, der Rest besteht aus Holz.

Produktionsabfälle aus der kunststoffverarbeitenden Industrie bestehen zur Hauptsache aus Polyethen und Polypropen. Typische Fraktionen sind Gemische von bedruckten, laminierten und beschichteten Folienabschnitten. Derartige Verbundmaterialien können in der Regel nicht recycelt werden. Für die Synthesegaserzeugung sind vor allem die chlorfreien bzw. chlorarmen Fraktionen interessant. PVC-haltige Kunststoffabfälle können z.B. durch eine entsprechende Branchen-oder Betriebsauswahl weitgehend vermieden werden.

Im Rahmen des Biometh-Projektes erfolgte eine Probenahme bei potentiellen Brennstofflieferanten aus dem Verpackungssektor und der kunststoffverarbeitenden Industrie [Vock 1995]. Aus den Einzelproben wurden je eine Mischprobe Verpackungsabfall (Bezeichnung KuVerp) und eine Mischprobe Produktionsabfall (KuProd) hergestellt und im Labor auf deren Inhaltsstoffe untersucht. Die mengenmässige Gewichtung der Einzelproben erfolgte aufgrund der jährlichen Abfallmengen in den betreffenden Betrieben. Die Einzelproben sind aufgrund der Lieferantenangaben frei von chlorhaltigen Kunststoffen wie PVC. Die Mischprobe Verpackungsabfall besteht aus 8 einzelnen Abfallproben, die Mischprobe Produktionsabfall aus 9 Einzelproben [Vock 1995].

In der Tabelle 3 sind die Inhaltsstoffe der beiden analysierten Mischproben aufgeführt. Eine detaillierte Zusammenstellung und Diskussion ist im Anhang A1.3 zu finden.

Parameter		KuVerp	KuProd
Aschegehalt (als Glührückstand)	Gew.-%	7.6	10.9
Feuchtegehalt u	Gew.-%	n.b.	n.b.
C	Gew.-%	66.7 .. 69.1 *	78.5 .. 80.9 *
H	Gew.-%	10.8 .. 11.0 *	12.9 .. 13.4 *
O	Gew.-%	14.6 .. 16.7 *	4.2 .. 6.3 *
N	mg/kg	6000	2300
S	mg/kg	230	230
Cl	mg/kg	13	4300
F	mg/kg	33	36
Hg	mg/kg	0.01	0.03
Cd	mg/kg	0.51	0.08
Cr	mg/kg	21	5.6
Pb	mg/kg	4.4	5.3
Cu	mg/kg	19	190
Zn	mg/kg	290	320

Tabelle 3: Zusammensetzung von Kunststoffabfällen aus dem Verpackungssektor und der kunststoffverarbeitenden Industrie
 Bemerkungen: Sämtliche Angaben beziehen sich auf atro Brennstoff * berechnete Werte gemäss Anhang A1.3, Tabelle A5; O-Gehalte als Rest zu 100%.
 KuVerp = Kunststoffhaltiges Verpackungsmaterial aus Gewerbebetrieben etc.
 KuProd = Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie

Der Aschegehalt der beiden Mischproben ist deutlich höher als im reinen Kunststoff und beträgt rund 8 Gew.-% bzw. 11 Gew.-%, da die untersuchten Kunststofffraktionen einen hohen Kartonanteil (Verpackungskarton in Mischprobe KuVerp) bzw. einen hohen Aluminiumanteil aufweisen (Aluminium-Verbundmaterial in Mischprobe KuProd).

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte im Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie (KuProd) und im Verpackungsabfall (KuVerp) sind deutlich höher als z.B. in Holz, jedoch geringer als in reinen Kunststoffen. Der Kohlenstoffgehalt in der Probe KuProd ist rund 10 Gew.-% höher als in der Probe KuVerp, da der Kunststoffanteil höher ist.

Der Stickstoffgehalt in der Abfallprobe KuVerp ist rund 3mal höher als in der Probe KuProd. Möglicherweise weist Karton einen relativ hohen Stickstoffgehalt (z.B. von Leim) auf oder das Sortiment KuVerp enthält neben den Kunststoffen PE und/oder PP auch N-haltige Kunststoffe wie Polyamide (z.B. Nylon aus Verpackungsschnüren).

Der Chlorgehalt in der Kunststoffabfallprobe (KuProd) ist deutlich höher als in der Verpackungsmaterialprobe (KuVerp). Ursache hierfür ist die Verwendung von chlorhaltigen Druckfarben.

Die beiden untersuchten Sortimente weisen sehr geringe Quecksilber-, Cadmium- und Blei-gehalte auf. Die mengenmässig bedeutendsten Schwermetalle sind Kupfer und Zink.

Die Kunststoffabfallfraktion aus dem Computerschrott (s. Anhang A1.3.4) unterscheidet sich deutlich z.B. vom Kunststoffgemisch aus der kunststoffverarbeitenden Industrie (KuProd), da die Schadstoffbelastung höher ist, insbesondere an Brom, Blei, Zinn, Zink und gelegentlich auch an Cadmium. Die Schwermetalle stammen z.B. aus Farbstoffen und Stabilisatoren in den Kunststoffen, Brom aus Flammschutzmitteln. Nicht untersucht wurden die Chlor- und Fluor-gehalte. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Kunststoffe aus dem Computerschrott zumindest sehr hohe PVC- und damit hohe Chloranteile aufweisen. Bei der Vergasung gelangen z.B. die Elemente Blei, Zink, Cadmium, Brom, Chlor und Fluor ausschliesslich als gasförmige Verbindungen in das Rohgas. Dies führt zu Korrosionsproblemen, zu erhöhten Anforderungen an die Gasreinigung und zu höheren Rückstandsmengen. Die Kunststofffraktionen aus dem Computerschrott werden als Brennstoff für die Vergasung im Biometh-Projekt nicht weiter verfolgt.

3.2.4 Klärschlamm

In der Schweiz fallen jährlich rund 200'000 Tonnen Klärschlamm (Trockensubstanz) aus zu- meist kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (ARA's) an [Stammbach 1987], [Candinas et al. 1991]. Der Wassergehalt des Klärschlammes aus der ARA beträgt typischerweise mehr als 90 Gew.-%, die jährliche Gesamtmenge 3.5 bis 4 Mio. Tonnen. Wegen der hohen Wasser- gehalte und der Schadstoffbelastung ist die Klärschlammverwertung ökonomisch und ökolo- gisch problematisch. Die Klärschlammverwertung ist z.B. als Abfalldünger in der Landwirt- schaft oder als Rohstoff- und Brennstoffsubstitut in der Zementherstellung möglich. Die zusätzliche energetische Verwertung ist auch als Brennstoff in einem Biometh-Vergaser denkbar. In der Tabelle 4 sind einige Eigenschaften und Elementgehalte von Klärschlamm auf- geführt. Eine detaillierte Zusammenstellung ist im Anhang A1.4 zu finden.

Probebezeichnung		KS1	KS2	KS-EM
Aschegehalt (als GR)	Gew.-%	56.5	54.0	45.8
Feuchtegehalt u	Gew.-%	1660	1520	
Wassergehalt w	Gew.-%	94.4	94.0	
C	Gew.-%	21.9 *	22.1 *	23 .. 27
H	Gew.-%	3.1 *	3.3 *	3.8
O	Gew.-%	15.1 *	16.0 *	18.8
N	mg/kg	40000	45000	25000 .. 33000
S	mg/kg			6500 .. 10300
Cl	mg/kg			390 .. 1510
F	mg/kg			2 .. 4
Hg	mg/kg	3.6	2.6	2.3 .. 5.4
Cd	mg/kg	5.7	4.0	1.7 .. 6.9
Cr	mg/kg	207	129	80 .. 370
Pb	mg/kg	409	232	130 .. 390
Cu	mg/kg	447	388	320 .. 610
Zn	mg/kg	1859	1378	1070 .. 1640

Tabelle 4:

Zusammensetzungen von Klärschlämmen aus Abwasserreinigungsanlagen

Bemerkungen: Mit Ausnahme des Wassergehaltes beziehen sich sämtliche Anga- ben auf atro Brennstoff; Leere Felder = keine Bestimmung; KS = Klärschlamm; GR = Glührückstand; * Berechnete Werte aus organischer Trockensubstanz und Elemen- tarzusammensetzung von KS (s. Bemerkung in Anhang A1.4); KS1 und KS2: Medianwerte (>100 Einzelwerte) in nicht entwässertem Klärschlamm der Schweiz 1984 bzw. 1989; KS-EM: Einzelmesswerte von getrocknetem oder entwässertem Klärschlamm aus dem Kanton Zürich (Mischung aus Einzelmesswerten, siehe Anhang A1.4).

Quellen: KS1 und KS2 [Candinas et al. 1991], KS-EM aus KS3 bis KS5 gemäss Anhang A1.4.

Der mineralische Anteil im Klärschlamm beträgt rund 50 Gew.-%. Die Gehalte an Kohlen- und Wasserstoff bzw. der Heizwert von Klärschlamm sind daher gering.

Klärschlamm enthält mindestens 2.5 Gew.-% Stickstoff und rund 1 Gew.-% Schwefel. Die Chlorgehalte betragen einige 100 ppm. Bei der Vergasung gelangen Stickstoff, Schwefel und Chlor hauptsächlich als gasförmige Verbindungen in das Produktgas.

Klärschlamm enthält zwischen 2 und 5 ppm Quecksilber und zwischen 2 und 7 ppm Cadmium. Das mengenmässig bedeutendste Schwermetall ist Zink.

3.2.5 Altpapier

Altpapier z.B. aus Haushaltsammlungen kann für Biometh ein potentieller Zusatzbrennstoff sein. Zum heutigen Zeitpunkt wird Altpapier jedoch zu einem Grossteil zur Erzeugung von Recyclingpapier verwertet. Eine energetische Nutzung von recycelbarem Papier ist deshalb nicht erwünscht. In der Tabelle 5 sind einige Eigenschaften und Elementgehalte von Altpapier aus Haushaltsammlungen aufgeführt. Eine detaillierte Zusammenstellung ist im Anhang A1.5 zu finden.

Sammelprobe-Nr.		1	2	3
Anteil Zeitungen	Gew.-%	62	90	89
Aschegehalt (als GR bei 850°C)	Gew.-%	14	6.5	6.1
Feuchtegehalt u	Gew.-%	5.2	6.7	6.4
C	Gew.-%	38	43	42
H	Gew.-%	5.0	5.5	5.4
O	Gew.-%	42.8	44.8	46.3
N	mg/kg	1000	1000	900
S	mg/kg	600	800	800
Cl	mg/kg	200	200	200
Hg	mg/kg	<0.03	<0.03	<0.03
Cd	mg/kg	2	<0.4	<0.4
Cr	mg/kg	90	50	70
Pb	mg/kg	100	30	20
Cu	mg/kg	30	30	20
Zn	mg/kg	200	30	40

Tabelle 5: Mittlere Zusammensetzung von 3 Altpapierproben aus Haushaltsammlungen (Region Dübendorf) gemäss [EMPA 1989]

Bemerkungen: Sämtliche Angaben beziehen sich auf trockenen Brennstoff; O-Gehalt als Rest zu 100%; GR = Glührückstand; Das Altpapier fiel gebündelt an.

Die Altpapierprobe mit einem erhöhten Zeitschriftenanteil unterscheidet sich von den beiden anderen Proben, insbesondere ist der Aschegehalt und der Gehalt an den Schwermetallen Cadmium und Zink höher.

3.2.6 Industriebrennstoff INBRE®

In der Schweiz gibt es Bestrebungen, verschiedene Abfallsortimente in einer Reststoffverwertungsanlage (RVA®) aufzuarbeiten. Das RVA®-Konzept sieht vor, aus brennbaren Siedlungs-, Verpackungs- und Recyclingabfällen, Bauabfällen und getrocknetem Klärschlamm einen homogenen Brennstoff herzustellen, der z.B. als Ersatz für fossile Brennstoffe eingesetzt werden kann. Verschiedene mechanische und physikalische Trennoperationen befreien die zerkleinerten Abfälle von metallischen und mineralischen Bestandteilen. Die brennbaren Fraktionen werden ggf. mit anderen Brennstoffen (z.B. Altholz) vermischt und zu einem homogenen Industriebrennstoff (abgekürzt INBRE®) verfestigt. Der aufbereitete Brennstoff wird auf einen Restwassergehalt von rund 8% getrocknet.

In der Tabelle 6 ist die Zusammensetzung von zwei INBRE®-Chargen aufgeführt.

Parameter		Charge A	Charge B
Aschegehalt	Gew.-%	10 (+/- 5)	10.8
Feuchtegehalt u	Gew.-%	10 (+/- 4)	7.0 (+/- 1)
C	Gew.-%	46 (+/- 5)	44.7 (+/-3)
H	Gew.-%	7.5 (+/- 1)	6.3 (+/- 0.3)
O	Gew.-%	35.5	36.4
N	mg/kg	10000 (+/- 2000)	14000 (+/- 5000)
S	mg/kg	< 1000	1100 (+/- 200)
Cl	mg/kg	15000 (+/- 5000)	4300 (+/- 1200)
F	mg/kg		160 (+/- 60)
Hg	mg/kg	< 1	0.1
Cd	mg/kg	< 10	2.1
Cr	mg/kg	< 200	21
Pb	mg/kg	< 400	310
Cu	mg/kg	< 200	80
Zn	mg/kg	< 400	470

Tabelle 6: Zusammensetzung von INBRE® gemäss [Jakober 1993/5]

Bemerkungen: Sämtliche Angaben beziehen sich auf atro Brennstoff; Der untere Heizwert H_U wurde experimentell ermittelt.

Die Charge A entspricht typischen Gehalten aus früheren Versuchsphasen, als sämtlicher Kunststoffabfall aus dem Siedlungsabfall zu Brennstoff aufbereitet wurde. Die Aufbereitungstechnik im RVA®-Konzept erlaubt jedoch eine weitgehende Separierung der Abfallstoffe. Die

INBRE®-Charge B stammt aus einer späteren Phase, als insbesondere die PVC-haltigen Kunststofffraktionen nicht mehr zu INBRE® aufbereitet wurden. Die Aufbereitung zu einem Brennstoff mit vermindertem Chlorgehalt ist mit geringem Mehraufwand verbunden [Jakober 1993/5].

Die beiden Brennstoffproben unterscheiden sich hauptsächlich im Chlorgehalt. Die PVC-haltige Charge weist einen Chlorgehalt von rund 1.5 Gew.-% auf, während die chlorärmere Probe rund 0.4 Gew.-% Chlor enthält. Die Stickstoffgehalte betragen rund 1 Gew.-% und sind z.B. mit denjenigen von Spanplatten vergleichbar. Obwohl der Brennstoff auch Siedlungsabfall und Klärschlamm enthält, sind die Gehalte an Quecksilber und Cadmium gering. Die mengenmäßig bedeutendsten Schwermetalle sind Blei und Zink.

3.2.7 Vergleich der verschiedenen Brennstoffe

In der Tabelle 7 sind die mittleren Zusammensetzung von verschiedenen Brennstoffen, wie sie für das Projekt "Biometh" in Frage kommen, zusammengestellt. Zum Vergleich ist in der letzten Kolonne der Zusammensetzungsbereich von Kehricht (synonyme Begriffe: Siedlungsabfall, Müll) aufgeführt. Die Zusammensetzung einzelner Brennstoffproben innerhalb derselben Klasse können vom Mittel- bzw. Medianwert deutlich abweichen. In der Tabelle nicht enthalten sind Gehaltsangaben von Kunststoffabfällen aus dem Computerschrott oder aus dem Kehricht sowie von Altpapier, welches aus anderen Quellen als den Haushalten stammt.

Die geringsten Schadstoffgehalte weist erwartungsgemäss das unbelastete Holzsortiment Rinde auf. Der Feuchtegehalt ist im Vergleich zu den anderen Brennstoffsportimenten höher. Die Trocknung erfordert dadurch einen höheren Energieaufwand. Ein mit Rinde vergleichbarer Brennstoff ist Restholz aus Holzverarbeitenden Betrieben wie Schreinereien und Zimmereien. Diese Betriebe verarbeiten i.d.R. jedoch luftgetrockenes Holz, so dass der Feuchtegehalt des Restholzes rund 15 bis 20 Gew.-% betragen wird.

Altholz enthält im Vergleich zu Rinde vor allem mehr Blei, Zink, Stickstoff und Chlor. Die mengenmässig bedeutendsten Schwermetalle sind Blei und Zink. Die Schadstoffbelastung von Altholz ist deutlich geringer als diejenige von Kehricht.

Die im Rahmen des Biometh-Projektes untersuchten kunststoffhaltigen Abfallsortimente KuVerp und KuProd sind etwas stärker belastet als Rinde, jedoch geringer als Altholz. Die Sortimente können im Vergleich zu Altholz höhere Stickstoff- (KuVerp) und Chlorgehalte (KuProd) aufweisen. Wegen der hohen Heizwerte der Brennstoffe KuVerp und KuProd ist die heizwertbezogene Schadstoffbelastung sogar mit derjenigen von Rinde vergleichbar. Die kunststoffhaltigen Abfallsortimente weisen ein hohes H/C-Verhältnis auf, was bei der Vergasung ein wasserstoffreicheres Gas erwarten lässt als bei der Vergasung von Holzbrennstoffen. Dies ist insbesondere für die anschliessende Methanolsynthese von Bedeutung, da sämtliche Erzeugergase aus Vergasungsprozessen für Feststoffe ein Wasserstoffdefizit aufweisen und zur Maximierung der Methanolausbeute zumindest ein Shiftreaktor erforderlich ist.

		Rinde	A	KuVerp	KuProd	Klärschlamm	Altpapier	INBRE	Kehricht
Aschegehalt	Gew.-%	3.2	hhdz	7.6	10.9	45.8	8.9	10.8	25
Schüttgewicht	kg/m ³	162	158	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	90 .. 120
Feuchtgehalt u	Gew.-%	50	18	n.b.	n.b.	1520	6.1	7.0	30
Unterer Heizwert H _u bei u=0%	MJ/kg	19.3	16.4	32.2	39.5	9.4	14.4	17.6	9 .. 14
Unterer Heizwert H _u bei u=10%	MJ/kg	17.3	14.7	29.0	35.7	8.3	12.9	15.8	8 .. 12
C	Gew.-%	50.9	44.9	67.9*	79.7*	22.1*	41	44.7	10 .. 50
H	Gew.-%	6.2	5.7	10.9*	13.2*	3.3*	5.3	6.3	4 .. 5
O	Gew.-%	39.4	42.5	15.7*	5.3*	16.0*	44.6	36.4	
N	mg/kg	2900	7300	6000	2300	45000	970	14000	10000 .. 20000
S	mg/kg	400	450	230	230	6500*	730	1100	300 .. 5000
Cl	mg/kg	200	495	13	4300	390*	200	4300	1000 .. 10000
F	mg/kg		10	33	36	2*		160	100 .. 200*
Hg	mg/kg	0.04	0.3	0.01	0.03	2.6	<0.03	0.1	1 .. 50
Cd	mg/kg	0.6	1.0	0.51	0.08	4.0	<0.9	2.1	10 .. 50
Cr	mg/kg	4.8	20	21	5.6	129	70	21	250*
Pb	mg/kg	4.4	320	4.4	5.3	232	50	310	700 .. 2000
Cu	mg/kg	4.4	17	19	190	388	27	80	200 .. 600*
Zn	mg/kg	89.7	530	290	320	1378	90	470	1000 .. 2000*
Verhältnis H/C	kg H/kg C	0.12	0.13	0.16	0.17	0.14	0.13	0.14	
Verhältnis Schadgase/Heizwert 1	mg/MJ	180	500	200	170	5510	130	1100	800 .. 2000
Verhältnis flüchtige Metalle/Heizwert 2	mg/MJ	5	54	9	8	203	10	46	130 .. 1100
Brennstoffkosten franko Biometh-Anlage	SFr/t atro	+100	-30	-150	-150	-100	+50	-50	-150

Tabelle Z:

Zusammensetzung, Eigenschaften und Kosten von verschiedenen Brennstoffen

Bemerkungen: Mit Ausnahme des Heizwertes H_u bei u=10% beziehen sich sämtliche Angaben (inkl. Schüttgewicht) auf atro Brennstoff (inkl. Asche); Heizwert H_u berechnet gem. Formel in Anhang A7; O-Gehalt als Rest zu 100%; * Berechnete, mittlere Werte (s.a. Anhang A1.3.1); + Berechnet aus Aschegehalt und Zusammensetzung der organischen Trockensubstanz (s.a. Angabe im Anhang A1.4); Altholz aus Abbruch und Umbau; KuVerp. = kunststoffhaltiges Verpackungsmaterial; KuProd. = Kunststoffabfall aus Produktionsbetrieben; KS2 = nicht entwässertes Klärschlamm (* Einzelmesswerte; übrige Werte: Median aus >100 Einzelproben, Jahr 1989); Altpapier aus Haushaltsammunitionen; INBRE® = Industriebrennstoff (chlorarme Charge B); Quellen und Diskussion siehe Kapitel 3.1 bis 3.6; Kehricht gemäss [Lemann 1992] und [Reimann 1989] (Daten gemäss Reimann mit * markiert); Brennstoffkosten franko Biometh-Anlage als Schätzwerte (Stand 1995), bei Brennstoffkosten < 0 SFr/t erhält der Anlagebetreiber eine Entsorgungsgebühr.

- 1 Gasförmige Nebenprodukte wie NH₃, H₂S oder HCl stellen erhöhte Anforderungen an die Materialwahl (Korrosion) und an die Gasreinigung. Hohe Brennstoffgehalte sind daher unerwünscht. Folgende Elemente werden zur Verhältnissbildung berücksichtigt: N, S, Cl, F. Bezugsgrösse: Unterer Heizwert H_u bei u=0%.
- 2 Bei der Vergasung in einer ZWS emittieren folgende Schwermetalle praktisch vollständig in das Rohgas: Hg, Cd, Pb, Zn. Hohe Brennstoffgehalte erfordern daher eine effektivere Gasreinigung und/oder führen zu stärker schwermetallbelasteten Abwässern. Bei der Verhältnissbildung wird Hg 100fach und Cd 10fach stärker gewichtet als die anderen Schwermetalle. Bezugsgrösse ist der untere Heizwert H_u bei u=0%.

Von den für Biometh in Betracht gezogenen Brennstoffe weist Klärschlamm mit Abstand die höchste Schadstoffbelastung auf. Klärschlamm enthält deutlich mehr Schwermetalle wie Quecksilber, Chrom, Kupfer und Zink und deutlich mehr Stickstoff und Schwefel als Altholz. Der hohe Aschegehalt und der damit verbundene geringe Heizwert von Klärschlamm führt daher zu den höchsten heizwertspezifischen Schadstofffrachten. Als potentieller Brennstoff für Biometh käme sowieso nur getrockneter Klärschlamm in Frage, was mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist. Getrockneter Klärschlamm kommt für Biometh allenfalls als Bettasche liefernder Hilfsstoff in Frage.

Die untersuchten Altpapiersortimente weisen höhere Schwermetallgehalte auf als z.B. Rinde, jedoch geringere als Altholz. Der Feuchtegehalt und der Heizwert ist geringer als bei Holzbrennstoffen, der Aschegehalt höher. Die auf den unteren Heizwert bezogene Schadstoffbelastung ist mit derjenigen der kunststoffhaltigen Sortimente KuVerp und KuProd sowie mit derjenigen von Rinde vergleichbar.

Der Industriebrennstoff INBRE® enthält insbesondere einen höheren Stickstoff-, Chlor- und Fluoranteil als z.B. Altholz. Die erhöhte Stickstoffbelastung rührt möglicherweise vom Klärschlamm oder von Fäkalienrückständen (z.B. Windeln) her, die Chlorbelastung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf verbleibende PVC-Reste zurückzuführen. Die Fluorbelastung stammt z.B. aus Teflon oder FCKW-haltigen Schaumstoffen im Siedlungsabfall. Die Schwermetallbelastung des INBRE® ist mit derjenigen von Altholz vergleichbar.

4 Vergasungsverfahren

4.1 Auswahl der Verfahren

Die verschiedenen Technologien zur Vergasung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen zur Synthesegaserzeugung wurden in einer ersten Phase des Biometh-Projektes aufgezeigt [Hasler et al. 1994a]. Für die Vergasung von Biomassen und ähnlichen Brennstoffen kommen bei Anlagen im Bereich von rund 20 MW thermischer Leistung vor allem Wirbelschichtverfahren bei Atmosphärendruck in Frage. Die übrigen Vergasungsverfahren wurden aus folgenden Gründen nicht weiter verfolgt:

- Die Hochtemperaturvergasungsverfahren mit Temperaturen $>1400^{\circ}\text{C}$, wie sie z.B. für Kohle entwickelt wurden, kommen für Biomassen nicht in Frage, da der Heizwert des Brennstoffs zu gering ist, keine Erfahrungen mit Biomasse vorliegen und sie zudem im Bereich ab 100 MW in Frage kommen.
- Festbettvergaser nach dem Gegenstromprinzip erzeugen sehr hohe Teergehalte um 100 g/Nm^3 Gas. Ausreichende Vergasungswirkungsgrade und ein vertretbarer Aufwand bei der Gasreinigung sind nur nach einer katalytischen Reformierung der Teerverbindungen möglich. Die katalytische Teerreformierung ist zumindest bei der Vergasung von belasteten Brennstoffen nicht erprobt.
- Festbettvergaser nach dem Gleichstromprinzip können geringe Teergehalte erzeugen, erfordern jedoch einen uniformen Brennstoff. Das Scaling up ist beschränkt auf Anlagengrößen von max. ca. 1 MW.
- Die Wirbelschichtvergasung unter erhöhtem Druck ist im Anlagenbereich von 20 MW kostenintensiver als die atmosphärische Variante. Zudem liegen weniger Betriebserfahrungen bei der Brennstoffbeschickung und der Gasreinigung vor.

Bei den Wirbelschichtverfahren ist zwischen dem Prinzip der stationären und demjenigen der zirkulierenden Wirbelschicht zu unterscheiden (Abbildung 1). Der Wirbelschichtreaktor besteht im wesentlichen aus einem ausgemauerten Stahlzylinder, welcher im unteren Teil eine Entschungsvorrichtung und einen Anströmboden für das Fluidisierungs- bzw. Vergasungsmittel aufweist. Im Reaktor befindet sich ein inertes Bettmaterial wie z.B. Sand und Brennstoff. Bei der stationären Wirbelschicht bildet sich nach Überschreiten der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit ein Wirbelbett mit definierter Oberfläche aus, welches an eine brodelnd aufkochende Flüssigkeit erinnert (stationäre Wirbelschicht; Abbildung 1). Mit zunehmender Gasgeschwindigkeit expandiert die Wirbelschicht, bis der Feststoff nahezu gleichmässig über die Reaktorhöhe verteilt ist. Die hohe, vom Gas mitgerissene Feststoffmenge wird in einem Rückführzyklon abgeschieden und in den Reaktor zurückgeführt, wodurch sich der Zustand der zirkulierenden Wirbelschicht (ZWS) einstellt. Eine weitere Steigerung der Gasgeschwindigkeit führt zum pneumatischen Transport.

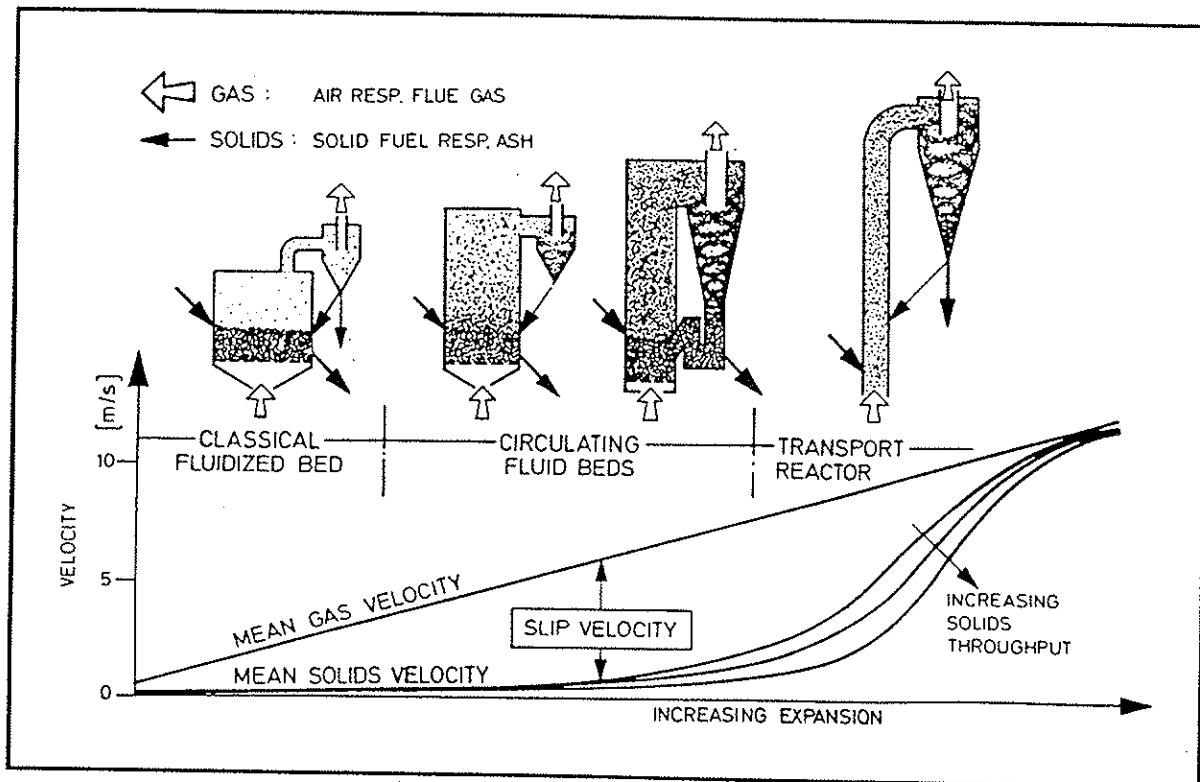


Abbildung 1: Grundsysteme für Gas/Feststoff-Wirbelbettreaktoren gemäss [Mehrling et al. 1986]

Die beiden Wirbelschichtverfahren unterscheiden sich grundsätzlich voneinander. Während eine stationäre Wirbelschicht ein markantes Temperaturprofil entlang der Reaktorlänge aufweist, arbeitet eine ZWS annähernd isotherm. Der Brennstoffanteil beträgt bei der ZWS wenige Prozente der gesamten Feststoffmenge, welche sich im Kreislauf befindet. Das inerte Bettmaterial wirkt als Wärmeträgermedium, so dass eine nahezu isotherme Reaktionsführung möglich ist (max. Temperaturdifferenz von z.B. +/-20°C). Dies hat zur Folge, dass eine ZWS bei einer optimalen Temperatur betrieben werden kann, die Gefahr der Ascheverschlackung geringer, der Kohlenstoffumsatz höher und die Teergehalte geringer sind als in einer stationären Wirbelschicht. In der ZWS verhält sich der Feststoff nahezu wie in einem idealen Rührkessel, während für das Gas Reaktionsbedingungen wie in einem Pfropfenströmungsreaktor herrschen.

Die Verweilzeiten des Feststoffes in der zirkulierenden Wirbelschicht betragen wenige Sekunden (Abbildung 1). Die Verweilzeit des Gases ist wesentlich kürzer als diejenige des Feststoffes. Die Staubgehalte im Rohgas (nach der Zyklonabscheidung) betragen typischerweise rund 50 g/Nm³. Bei der Vergasung besteht die Flugasche zu rund 80 Gew.-% aus Kohlen-

stoff. Bei der Biomassevergasung mit Sauerstoff/Dampf sind ca. 12% der eingesetzten Energie in der kohlenstoffreichen Flugasche enthalten³.

Beispiele von Vergasungsverfahren für Biomassen wie naturbelassenes Holz und belastetes Altholz sind die zirkulierenden Wirbelschichtvergaser von Lurgi und TPS sowie der Wirbelschichtvergaser von BCL. Die Verfahren werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Die Beurteilung der Vergasungssysteme in bezug auf die Eignung für belastete Brennstoffe erfolgt in Kapitel 4.5 und 4.6. Die Gaszusammensetzung und die Teergehalte sind in Kapitel 5 zusammengestellt.

4.2 ZWS von Lurgi

Das ZWS-Vergasungsverfahren von Lurgi ist in der Abbildung 2 schematisch dargestellt.

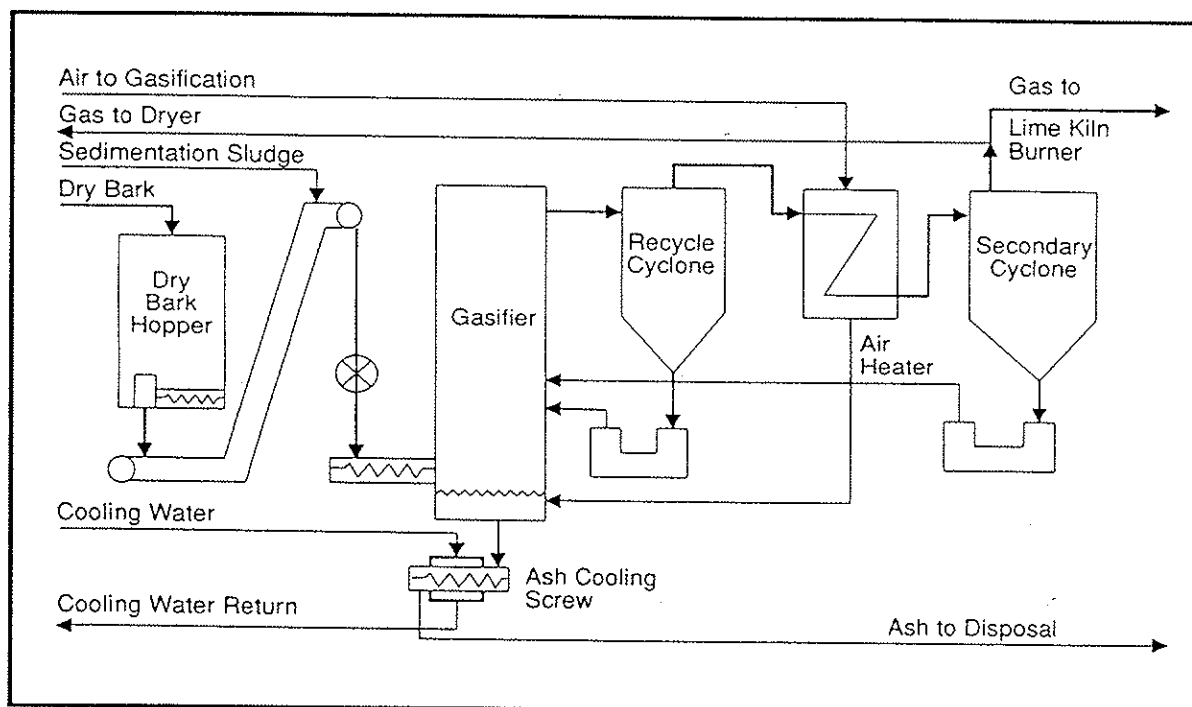


Abbildung 2: ZWS-Vergasungsverfahren von Lurgi gemäss [Löffler 1991]

Bei der Vergasung von biogenen Brennstoffen erfolgt die Fluidisierungsmittelzufuhr nur durch den unteren Anströmboden. Der Zustand der zirkulierenden Wirbelschicht wird daher über die gesamte Reaktorlänge aufrechterhalten. Die Vergasungstemperaturen betragen bei Biomassen 750°C bis 850°C. Der Austrag von Bettasche erfolgt über einen Rost im unteren Reaktor-

³ Der Energieinhalt des Produktgases (Vergasung von Holz mit Sauerstoff/Dampf) beträgt rund 11.6 MJ/Nm³, derjenige der Flugasche beträgt ca. 1.4 MJ/Nm³ Gas (Heizwert von Kohlenstoff: 34.8 MJ/kg).

teil. Der aus der ZWS ausgetragene Feststoff wird in zwei nachgeschalteten Zyklonen abgetrennt und in die ZWS zurückgeführt.

Bei der Vergasung in der Lurgi-ZWS entsteht ein teearmes Gas (Kapitel 5.2), so dass die Staubabscheidung in einem Gewebefilter erfolgen kann (Kapitel 7.2.2).

Die Rohgasstaubgehalte nach dem zweiten Zyklon betragen typischerweise 50 g/Nm^3 . Die energiereiche, kohlenstoffhaltige Flugasche fällt bei der Gasreinigung z.B. in einem Gewebefilter an. In einer neuen Verfahrensvariante erfolgt bei Lurgi eine Nachvergasung der kohlenstoffhaltigen Flugasche in einer separaten Reaktionskammer unter Zufuhr von Vergasungsmittel. Das hierbei erzeugte Gas und die Asche werden in den Unterteil des ZWS-Reaktors zurückgeführt.

Vom Lurgi-ZWS-Vergaser liegen Versuchsergebnisse aus der Vergasung von unbelasteten und belasteten Biomasse vor ([Mehrling et al. 1989], [Sturm 1991], [Löffler 1991], s.a. [Hasler et al. 1994a]). Die Ergebnisse stammen aus Versuchen in der 2.5 MW Pilotanlage oder in einer 27 MW-Vergasungsanlage mit Luft als Vergasungsmittel. Bei der Vergasung mit Sauerstoff/Dampf ist eine etwas andere Gaszusammensetzung zu erwarten als bei der Vergasung mit Luft. Als Basis für die Produktgaszusammensetzung werden daher die Werte der Lurgi-Offertstudie verwendet. Die Gaszusammensetzung ist im Kapitel 5.1 aufgeführt.

Vergasungsversuche mit BRAM-Pellets (BRAM = Brennstoff aus Müll; Anteil Papier:Kunststoff = 50:50) in der Lurgi Pilot-ZWS zeigten, dass die Vergasung von Kunststoffen in der Lurgi ZWS zu deutlich höheren Teergehalten führen als bei Holz. Die Teergehalte lassen sich mit Sekundärmaßnahmen (Stufung des Vergasungsmittel) annähernd auf die Werte von Holz reduzieren. Die Hauptprobleme bei der Vergasung von belasteten Brennstoffen sind die erhöhten Teergehalte durch Kunststoffe sowie die Gefahr von Verunreinigungen im Gas.

4.3 ZWS von TPS

Das ZWS-Vergasungsverfahren von Termiska Processor AB Studsvik (TPS) ist in der Abbildung 3 dargestellt. Der Vergaser besteht aus einem ausgemauerten Stahlzylinder von 10 bis 20 m Höhe. Der Vergaserdurchmesser ist durch die Leistung bestimmt. Im untersten Teil erfolgt der Bettascheaustrag und die Zufuhr der primären Vergasungsmittelmenge (Luft oder O₂/Dampf). Im Gegensatz zum Lurgi-Verfahren wird der untere Teil des Vergasers als stationäre Wirbelschicht ausgebildet. Die grösseren Brennstoffstücke schwimmen dabei in einem dichten Wirbelbett aus heissem Sand. Der Zustand der zirkulierenden Wirbelschicht wird nach Zufuhr von sekundärem Vergasungsmittel (Luft oder O₂/Dampf) erreicht. Die Zufuhr von Brennstoff und Bettmaterial erfolgt im unteren Bereich der zirkulierenden Wirbelschicht. Nach dem Reaktor scheidet ein Zyklon einen Teil des Feststoffes ab und führt diesen in den Vergaser zurück.

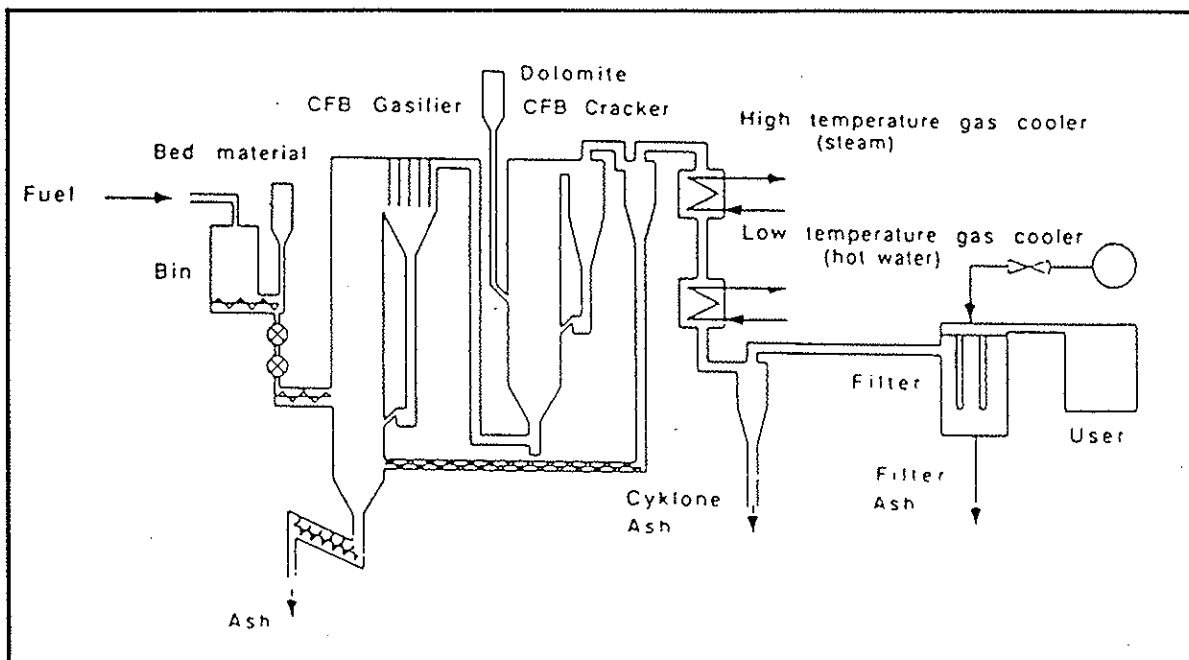


Abbildung 3: ZWS-Vergasungsverfahren von TPS mit nachgeschaltetem Dolomitcracker bei Atmosphärendruck gemäss [Blackadder et al. 1992]

Das teerreiche Gas gelangt in eine zweite ZWS, in welchem Dolomit als Bettmaterial zirkuliert. Der Dolomit wirkt als Katalysator für die Reduktion von Teerverbindungen (Kapitel 6.3 und Anhang A3). Bei chlorarmen Brennstoffen betragen die Teergehalte im reformierten Gas noch wenige 100 mg/Nm³ [Blackadder et al. 1992]. Die Vergasung erfolgt bei Temperaturen zwischen 750°C und 900°C, die Teerreformierung bei 900°C. Zur Staubabscheidung kann ein Gewebefilter eingesetzt werden. Bei stark chlorhaltigen Brennstoffen wie z.B. RDF (= refuse derived fuel) ist mit einem Dolomitcracker keine ausreichende Teerminderung mehr möglich (Kapitel 6.3). Bei chlorhaltigen Brennstoffen bzw. Produktgasen mit HCl-Gehalten um 1000

ppm soll der Dolomitcracker jedoch eine genügende Aktivität aufweisen, um die Staubabscheidung in einem Gewebefilter zu ermöglichen. Bei 1000 ppm HCl im Rohgas werden rund 98% des Chlors vom Dolomit absorbiert. Der Dolomit-Verbrauch ist vom Chlorgehalt im Brennstoff abhängig und beträgt zwischen 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% in bezug auf Brennstoffinput.

Vom TPS-Vergaser liegen keine Versuchsergebnisse aus der Biomassevergasung vor. Die Gehalte der Hauptkomponenten im Erzeugergas sind voraussichtlich mit denjenigen aus einer Lurgi-ZWS vergleichbar. Die Teergehalte im Gas sind beim TPS-Vergaser jedoch höher als beim Lurgi-Vergaser (Kapitel 5.2). Die Vergasung von RDF-Pellets (Stückigkeit vor Beschickung: L = 100 mm, D = 16 mm) in einem kommerziellen 17 MW ZWS-Vergaser ergibt eine deutlich schlechtere Gasqualität als die Holzvergasung in vergleichbaren Anlagen (s.a. Hasler et al. 1994a)]. Die Teergehalte sind zudem etwa doppelt so hoch wie bei der Vergasung von Holz.

4.4 Wirbelschicht von BCL

Das Vergasungsverfahren von Battelle Columbus Laboratories (BCL) ist in der Abbildung 4 dargestellt.

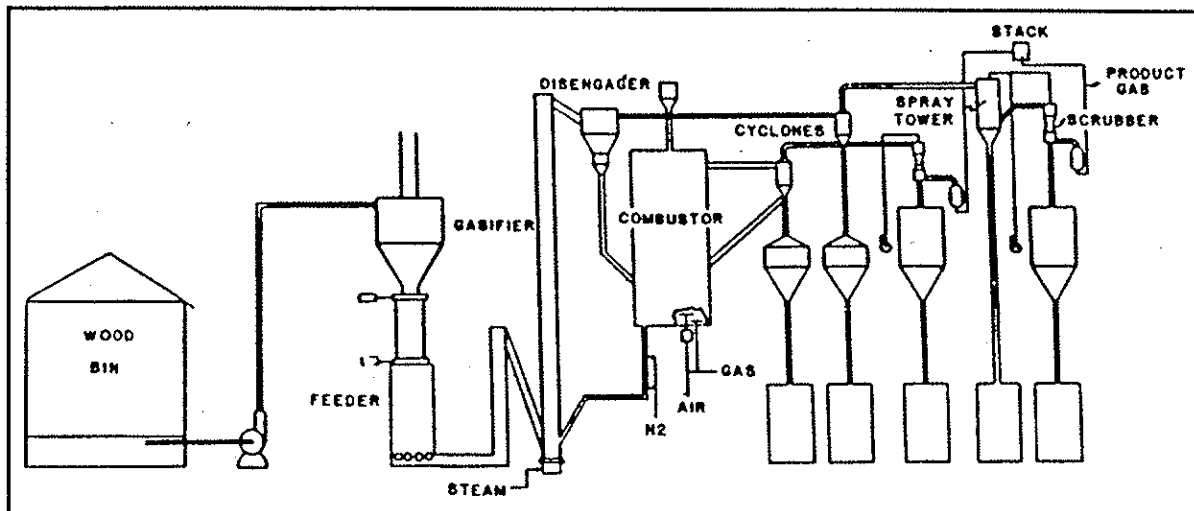


Abbildung 4: Vergasungsverfahren von BCL gemäss [Feldmann et al. 1988]

Die Vergasungsanlage besteht aus zwei Wirbelschichtreaktoren. In einem schmalen, hohen Reaktor wird der Brennstoff pyrolysiert. Die aus dem Zyklon ausgetragene, kohlenstoffreiche Asche wird in einer zweiten Wirbelschicht verbrannt. Die aus dem Zyklon der Verbrennungswirbelschicht anfallende, heisse Asche wird in den Pyrolysereaktor zurückgeführt. Der Wärmeinput in den Pyrolysereaktor erfolgt durch diese Rückführung heisser Asche aus der Verbrennungswirbelschicht. Die Temperatur im Pyrolysereaktor ist in einem energetischen Gleichgewichtszustand, welcher von der rückgeführten Aschemenge und -temperatur sowie von den Brennstoffeigenschaften (Feuchtegehalt, Reaktivität) abhängig. In der bisherigen Konstruktion erfolgt der Ascheaustrag nur über die Gasströme (Zyklonabscheidung). Das Gas enthält zwischen 6 und 13 g Teer pro Nm^3 Gas (Kapitel 5.2).

Im Unterschied zu den Vergasungsverfahren von Lurgi oder TPS erfolgt die Freisetzung der zur Vergasung erforderlichen Wärmemenge nicht in situ, also im Vergasungsreaktor selbst, sondern in einer separaten Wirbelschichtfeuerung. Das BCL-Verfahren ist daher ein Vergasungsverfahren mit indirektem Wärmeübergang, welches gegenüber den Verfahren mit direktem Wärmeübergang folgende Vorteile aufweist:

- Die Zusammensetzung des trockenen Gases ist unabhängig von der Brennstofffeuchte
- Hohe Wärmeverluste beeinflussen die Gaszusammensetzung nicht
- Bei der Vergasung mit Luft findet keine Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff statt.

Mit zunehmender Brennstofffeuchte und Wärmeverlusten nimmt jedoch die Gasausbeute (Nm^3 Gas pro Masse Brennstoff) und demzufolge der Vergasungswirkungsgrad ab.

Der üblicherweise zur Brennstofffluidisierung eingesetzte Wasserdampf verändert die Gaszusammensetzung und Gasausbeute bei der Holzvergasung nur unwesentlich, so dass der Wassergasreaktion ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$) beim BCL-Vergaser eine geringe Bedeutung beigemessen wird [Feldmann et al. 1988]. Die Wassergasreaktion ist eine erwünschte Reaktion und erhöht die Synthesegasausbeute. In der Abbildung 5 ist die Sauerstoffmenge in den beiden Produktgasen CO und CO_2 in Abhängigkeit der Temperatur im Pyrolysereaktor dargestellt.

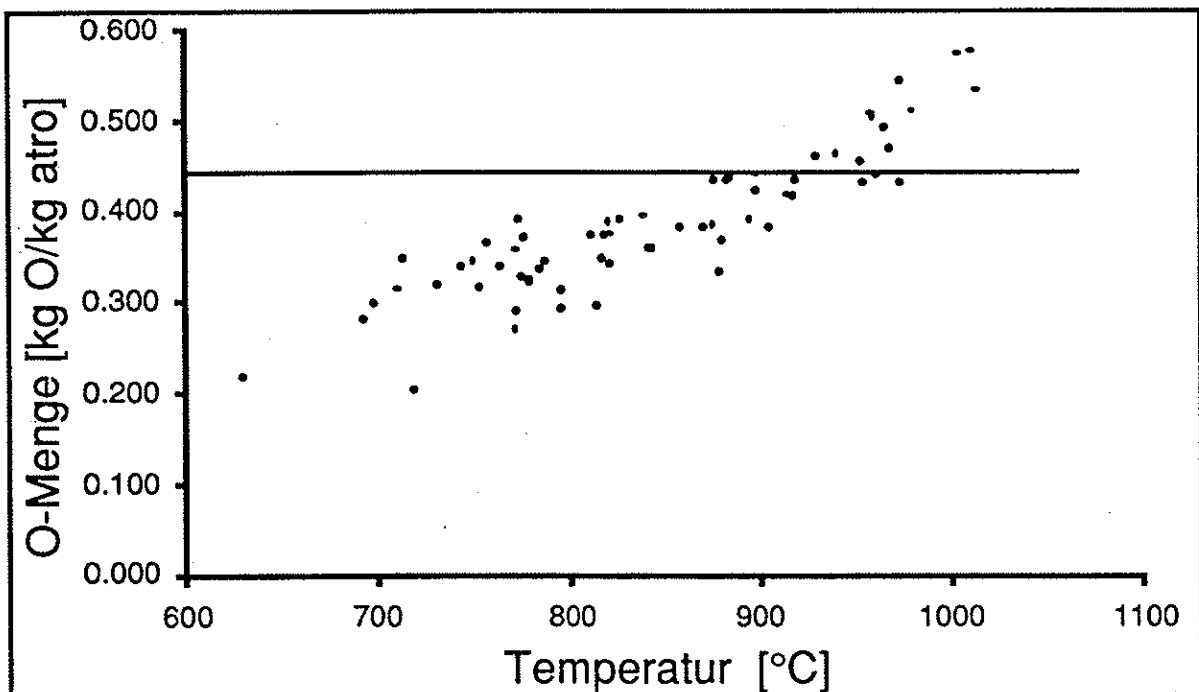


Abbildung 5: Sauerstoffmenge im trockenem Produktgas bei der Vergasung von Holz im BCL-Vergaser in Abhängigkeit der Vergasertemperatur

Bemerkungen: Sauerstoffmenge als Anteil des Elementes O in den Produktgasen CO und CO_2 mit Bezug auf den trockenen Brennstoff; Verweilzeit des Gases im Vergaser: 0.5 bis 1.4 s; die horizontale Linie entspricht dem Sauerstoffgehalt im Brennstoff.

Annahme: Der Sauerstoffgehalt des Holzes ist konstant und beträgt 44 Gew.-%.

Bei Vergasungstemperaturen von weniger als $\approx 900^\circ\text{C}$ enthält das trockene Produktgas weniger Sauerstoff als im Brennstoff vorhanden ist. Der restliche Sauerstoffanteil des Brennstoffs ist als Wasser und in Form von sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Phenolen) im Produktgas sowie in der kohlenstoffreichen Flugasche ⁴ enthalten.

⁴ Der feste Rückstand aus der Pyrolyse von Holz bei z.B. 800°C weist einen Sauerstoffgehalt von rund 10 Gew.-% auf [Rensfelt et al. 1978].

Bei Temperaturen über 900°C enthält das Gas mehr Sauerstoff als im Brennstoff vorhanden ist. Dieser zusätzliche Sauerstoff muss von Wasserdampf stammen, da in Abwesenheit von Luft oder Sauerstoff nur die Wassergasreaktion als Sauerstoffquelle in Frage kommt. Die Wassergasreaktion nimmt demnach bei der Vergasung im BCL-Vergaser teil und erhöht die Synthesegasausbeute, allerdings erst bei Temperaturen von mehr als 900°C. Wegen der einsetzenden Erweichung von Aschepartikel sind Vergasungstemperaturen von mehr 900°C kaum möglich.

Die Wassergasreaktion setzt bei Brennstoffen wie Holz oder Torf bei Temperaturen unter 800°C ein, die Umsätze sind jedoch gering [Rensfelt et al. 1978]. Hohe Kohlenstoffumsätze erfordern bei Temperaturen von z.B. 900°C Kontaktzeiten von > 1 Minute. Die Vergasung von Kohlenstoff mit Kohlendioxid (Boudouard-Reaktion; $C + CO_2 = 2 CO$) läuft langsamer ab als die Wassergasreaktion [de Groot et al. 1989]. Die Vergasung von festen Brennstoffen erfolgt beim BCL-Vergaser offenbar hauptsächlich durch thermische Zersetzung.

Vom BCL-Vergaser liegen umfangreiche Versuchsergebnisse aus der Biomassevergasung vor ([Feldmann et al. 1988], s.a. [Hasler et al. 1994a] sowie Anhang A5).

Die Vergasung von reinen Kunststoffen im BCL-Vergaser führt immer zu einem Sauerstoffdefizit, da kein Sauerstoff in den Vergasungsreaktor geführt wird. Dies hat zur Folge, dass keine sauerstoffhaltigen Produktgase wie CO oder CO₂ entstehen und das Produktgas hauptsächlich aus niedermolekularen Kohlenwasserstoffen bestehen wird. Eine Beurteilung der Synthesegasausbeute bei der Vergasung von Gemischen aus Kunststoff und Holz im BCL-Vergaser ohne Zufuhr von Sauerstoff ist nicht möglich.

4.5 Anforderungen an den Brennstoff

4.5.1 Feuchtegehalt

Die Vergaser mit *direktem Wärmeübergang* (Lurgi, TPS) stellen höhere Anforderungen an den Restfeuchtegehalt der Brennstoffsportimente als z.B. das BCL-Verfahren, da die zur Verdampfung des Wassers erforderliche Energie immer zu einer Verschlechterung der Gasqualität, d.h. geringerer H₂- und höherer CO₂-Gehalt, führt. Der Wassergehalt von Holz zur Vergasung in einer ZWS mit direktem Wärmeübergang muss im Bereich von 8 bis 10 Gew.-% liegen. Dies erfordert eine vorgängige Brennstofftrocknung.

Beim BCL-Verfahren mit *indirektem Wärmeübergang* ist die Zusammensetzung des Pyrolysegases weniger vom Feuchtegehalt im Brennstoff abhängig. Bei der Vergasung von Holz mit einer Feuchtigkeit von 40 Gew.-% kann die Synthesegasausbeute des Gases mit derjenigen von trockenem Holz vergleichbar sein (Anhang A5.1), sofern grosse Mengen von überhitztem Dampf zur (in situ) Brennstofftrocknung im Vergaser eingesetzt werden (Kapitel 8.1). Bei der Kondensation fallen entsprechend hohe Abwassermengen an. Zudem ist eine thermische Reformierung des Gases nicht möglich, da die hohen Wasserdampfgehalte im Gas zu einer drastischen Erniedrigung der Synthesegasausbeute führen. Im BCL-Gesamtkonzept ist eine Brennstofftrocknung mit der Abwärme aus den Verbrennungsabgasen vorgesehen [Feldmann et al. 1988].

4.5.2 Stückigkeit

Die Anforderungen an die Brennstoffstückigkeit sind hauptsächlich vom Vergasungssystem bestimmt. Festbettvergaser verlangen einen einheitlich stückigen Brennstoff. Bei den Wirbelschichtverfahren ist zwischen Verfahren mit direktem und indirektem Wärmeübergang zu unterscheiden.

Bei *Wirbelschichtverfahren mit direktem Wärmeübergang* besteht bei zu grossen Brennstoffstücken die Gefahr, dass diese nicht verwirbelt werden und auf dem Anströmboden liegen bleiben. Da der Sauerstoffeintrag durch den Anströmboden erfolgt, ist eine lokale Überhitzung durch übermässige Verbrennung möglich. Die Aschepartikel können erweichen und dabei den Vergaserbetrieb beeinträchtigen. Die übermässige Verbrennung führt zu einem Mehrverbrauch an Vergasungsmittel sowie zu einer Verschlechterung der Gasqualität (geringerer Heizwert, höhere Teergehalte). Die erhöhten Teergehalte können z.B. mittels zusätzliche Sauerstoffzugabe in den oberen Teil des Vergasers verringert werden.

Bei Vergasungsversuchen von Altholz in der Pilot-ZWS von Lurgi wurde Altholz mit der Bezeichnung 'Brennstoff fein' eingesetzt (Lieferant: Firma Jost, Weil a. Rhein). Die Brennstoffaufbereitung erfolgte zweistufig mit 2 schnelllaufenden Hackern. Eisenhaltige Teile wurden mit einem Überbandmagneten abgeschieden. Eine typische Verteilung von Brennstoffschnitzeln ist (L x D):

- 20 x 5 und 40 x 5 mm (> 50 Gew.-%)
- 40 x 10 mm, 70 x 5 mm, 70 x 10 mm (< 50 Gew.-%)

Der TPS-Vergaser in Greve (Italien) verwendet RDF-Pellets mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Länge von 100 mm. Die effektive Brennstoffstückigkeit im Vergaser ist jedoch geringer, da die Pellets eine geringe Festigkeit aufweisen und in den Förderschnecken zerkleinert werden. Die Pelletierung von Brennstoff wird im Biometh-Projekt aus Kostengründen nicht weiter verfolgt.

Nach Auskunft von ZWS-Anbietern arbeiten die Vergaser mit direktem Wärmeübergang bei mittleren Brennstoffstückigkeiten von 20 x 20 x 6 mm optimal. Ein Feinanteil im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% stört dabei nicht, ebenso sind vereinzelte grössere Stücke tolerierbar.

Aufgrund des bisherigen Kenntnisstandes stellt das *BCL-Verfahren mit indirektem Wärmeübergang* die geringsten Anforderungen an die Brennstoffstückigkeit. Das BCL-Verfahren ist ein indirektes Vergasungsverfahren mit zwei Wirbelschichtreaktoren. Das Gas wird in einem Pyrolysereaktor erzeugt, die Energie für die Pyrolyse in einem Verbrennungsreaktor [s.a. Hasler et al. 1994a]. Der Gasgenerator erfordert kein Oxidationsmittel wie Sauerstoff. Zur Fluidisierung des Brennstoffs dient z.B. Wasserdampf. Die Gefahr einer Totaloxidation des Brennstoffs im Bereich des Düsenbodens (Eintrag Fluidisierungsmittel) besteht daher nicht. Bei einer inhomogenen Verteilung der Brennstoffstücke ist ein einwandfreier Betrieb ohne Brückenbildung oder Verstopfung möglich. Einzelne Brennstoffstücke können dabei den Durchmesser des Gasgenerators überschreiten [Feldmann et al. 1988].

4.5.3 Fremdanteil

Als Fremdanteile sind die Bestandteile im Brennstoff zu verstehen, welche bei der Vergasung in erster Näherung keinerlei Reaktion eingehen und inert bleiben. Hierzu gehört die biogenen, mineralischen Bestandteile des Brennstoffes (=Holzasche) sowie Fremdstoffe wie Nägel, Steine, Füllstoffe etc. Der Fremdstoffanteil kann den Aschegehalt von naturbelassenem Holz um ein Mehrfaches übersteigen.

Ein hoher Ascheanteil hat a priori keinen negativen Einfluss auf das Betriebsverhalten eines Wirbelschichtvergasers. Ein bestimmter Anteil ist sogar erwünscht, da Sand und ähnliche Stoffe als Bettmaterial und Wärmeträgermedium dienen und im Kreislauf geführt werden. Bei der Vergasung in einer ZWS beträgt die kohlenstofffreie Aschemenge, welche mit dem Rohgas aus der Wirbelschicht ausgetragen wird, zwischen 2 und 3 Gew.-% bezogen auf den trockenen Brennstoff [Hasler et al. 1993]. Ein Vergasungsbetrieb ohne Zufuhr von inertem Bettmaterial ist deshalb erst ab einem Aschegehalt von mindestens 3 Gew.-% möglich. Bei aschearmen Brennstoffen muss Sand zur Fluidisierung zugegeben werden.

Stückige Fremdstoffe wie grössere Steine oder Nägel können den Vergaserbetrieb empfindlich stören, indem sie die Entaschung und Vergasungsmittelzufuhr behindern oder gar verunmöglichen (Kapitel 4.6). Nach Angabe von TPS gibt es keine Entaschungsprobleme, wenn Fremdteile wie Steine kleiner als 20 mm sind. Die grössten Schwierigkeiten verursachen Nägel. Sofern der mengenmässige Anteil von Nägeln nicht zu hoch ist, ist eine Entaschung möglich. Es liegen jedoch keine zuverlässigen Erfahrungswerte vor. Bei den Altholzvergasungsversuchen in der Lurgi Pilot-ZWS verstopfte der Entaschungsrost nach einem Tag Betrieb bei einem Gehalt von rund 0.3 Gew.-% Nägel im Brennstoff (Abschätzung aufgrund des Eisengehaltes der Bettasche). Altholz kann je nach Herkunft und/oder Aufbereitungstechnologie einen Nagelanteil von <0.02 Gew.-% bis 3.4 Gew.-% enthalten (Anhang A1.2). Bei Restholz von Baustellen wurden ohne Eisenabtrennung Nagelanteile zwischen 0.4 Gew.-% und 0.8 Gew.-% beobachtet [Hasler et al. 1994c]. Stückige Aluminiumteile können zu Verstopfungsproblemen bei der Entaschung oder bei der Vergasungsmittelzufuhr führen. Zudem besteht die Gefahr des Schmelzens. Praktische Erfahrungen mit stückigem Aluminium liegen keine vor.

4.6 Vergaserbetrieb

4.6.1 Beschickung

Bei den Versuchen in der Lurgi-Pilot-ZWS zeigte sich, dass Mischungen von Papier und Altholz bessere Fliesseigenschaften aufweisen als Altholz alleine. Das Brennstoffgemisch bestand aus Altholz (83 Gew.-%), Altpapier (8.5 Gew.-%) und geshredderten Altpneus (8.5 Gew.-%). Der maximal zulässige Anteil von Altpapier ist nicht bekannt und muss daher in Versuchen ermittelt werden. Die Beschickung von losem Kunststoff oder losen Gemischen von Kunststoff mit Holz und/oder Papier wurde bisher weder von Lurgi, TPS oder BCL untersucht. Die zulässigen Anteile von losem Material z.B. in Holz sowie die hierzu erforderlichen Beschickungsvorrichtungen müssen in Versuchen ermittelt werden.

TPS schlägt für die Beschickung zwei Varianten vor:

- Eine Beschickungseinheit mit einer Auslegung für 100% Altpapier. Dazu kann ein bestimmter Anteil Holz oder Altholz zugegeben werden. Der Holzanteil muss in Beschickungsversuchen ermittelt werden, da keine Erfahrungswerte vorliegen.
- Zwei Beschickungseinheiten: eine für 100% Altholz, eine für 100% Altpapier/Kunststoff. Beschickung von losem Papier und/oder Kunststoff ist nicht erprobt.

Sofern die Beschickung mit Papier oder kunststoffbeschichtetem Papier von Anbeginn mitberücksichtigt wird, gibt es keine Beschickungsprobleme. Hingegen ist bei losem Kunststoff der maximale Anteil durch die Beschickung limitiert (keine Erfahrungswerte) [Rensfelt 1994].

Mit dem BCL-Vergaser wurden nebst Holz auch mit RDF Vergasungsversuche durchgeführt [Paisley et al. 1991]. Die Beschickungseinrichtung (lock hoppers, Schneckenförderer) war mit derjenigen aus den Versuchen mit Holz identisch, ohne dass Beschickungsprobleme auftraten. Wegen der geringeren Schüttdichte war der maximale Brennstoffmassenstrom jedoch rund 2/3 geringer als derjenige bei den Versuchen mit Holz.

4.6.2 Entaschung

Die Entaschung von aschereichen Brennstoffen stellt grundsätzlich kein Problem dar. Der Vergaser von TPS in Greve (Italien) verwendet einen RDF-Brennstoff mit 9 bis 16 Gew.-% Aschengehalt, ohne dass die Entaschung Probleme verursachte. Im BCL-Vergaser wurden Brennstoffe mit Aschegehalten bis 17 Gew.-% vergast [Feldmann et al. 1988]. Der übliche Aschegehalt betrug rund 0.5 Gew.-%.

Probleme bei der Entaschung treten dann auf, wenn der Brennstoff grössere Fremtteile wie z.B. Steine oder grössere Mengen von Nägeln enthält. Nach Angabe von TPS gibt es keine Entaschungsprobleme, wenn die Steine <20 mm sind [Rensfelt 1994]. Die grösste Schwierigkeit bereitet die Entaschung von *Nägeln*. Es liegen jedoch keine Erfahrungswerte zu den zulässigen Anteilen von Nägeln vor. Bei den Altholz-Vergasungsversuchen in der Lurgi Pilot-ZWS (Durchmesser 0.7 m) war der Entaschungsrost nach einem Tag Betrieb mit Nägeln und Steinen verstopft (Brennstoff: 100% Altholz). Eine Abschätzung aufgrund des Eisengehaltes im Brennstoff ergibt einen Gehalt von rund 0.3 Gew.-% Nägel im Brennstoff. Die gesamte Menge Nägel im Entaschungsrost nach einem Versuchstag (Vergasung von 7 t Altholz) betrug demnach rund 21 kg. TPS und BCL haben bisher keine Erfahrung bei der Entaschung von Nägeln.

Bei der ZWS-Vergasung wurden bisher keine Probleme mit dem Schmelzen von *Aluminium* beobachtet, hingegen sind die Probleme bei der Verbrennung von Al-Teilen bekannt [Rensfelt 1994]. Wahrscheinlich liegen bei der Vergasung keine Erfahrungen mit stückigen Aluminiumteilen vor. Dünne Aluminiumfolien z.B. als Beschichtungen von Papier oder Kunststoff dürften jedoch keine Schwierigkeiten verursachen.

Die Entaschung im BCL-Vergasungssystem erfolgt in der bisherigen Ausführung nur in der Verbrennungswirbelschicht. Bei Brennstoffen, welche Steine oder grössere Fremtteile enthalten, lagern sich die schweren Bestandteile im Unterteil des Gasgenerators ab und verunmöglichen die Fluidisierung des Reaktorinhaltes. Ein Dauerbetrieb ist somit nicht möglich. Zur Zeit ist in den USA (Burlington, Vermont) ein BCL-Vergaser mit einer Kapazität von 200 Tagedestonnen in Planung. Diese Anlage wird im Pyrolysereaktor eine Entaschungsvorrichtung aufweisen, da teilweise auch Altholz (engl. Bezeichnung der Brennstoffe: pallets, construction and demolition wood) vergast wird [Overend 1994].

5 Eigenschaften von Produktgasen

5.1 Hauptkomponenten

Die Zusammensetzung des Produktgases ist vom Vergasungssystem, der Anlagengrösse, den Betriebsbedingungen sowie vom Brennstoff abhängig. Die Gaszusammensetzung ist insbesondere bei Vergasungssystemen mit direktem Wärmeübergang wie z.B. der ZWS von Lurgi oder TPS nebst der Vergasertemperatur von der Brennstofffeuchte, dem Vergasungsmittel und den Wärmeverlusten bestimmt. Ein allgemeiner Vergleich von Versuchsdaten aus Vergasern mit direktem Wärmeübergang ist daher schwierig. Beim BCL-Vergasungssystem mit indirektem Wärmeübergang ist die Gaszusammensetzung hingegen vor allem durch die Temperatur bestimmt [Feldmann et al. 1988], während die übrigen Prozessgrössen nicht die Zusammensetzung, sondern die erzeugte Gasmenge beeinflussen.

In der Tabelle 8 sind die Gaszusammensetzungen bei der Vergasung von Holz für den Lurgi-Vergaser und für zwei Varianten des BCL-Vergasers zusammengestellt. Die Angaben für den Lurgi-Vergaser stammen aus der Offertstudie. Vom TPS-Vergaser liegen keine Angaben zur Gaszusammensetzung vor. Für den BCL-Vergaser wurde ein besonders vorteilhafter Versuch bei hoher Vergasungstemperatur, hohem Kohlenstoffumsatz und sehr geringer Dampfmenge ausgewählt. Die Produktgaszusammensetzung beim BCL-Vergaser mit anschliessender thermischer Reformierung (BCL-R) wurde anhand einer Modellrechnung ermittelt (Anhang A2).

		Lurgi	BCL	BCL-R
Vergasungstemperatur	°C	850	870	870/1200
Vergasungs-/Fluidisierungsmittel		O ₂ /Dampf	Luft/N ₂	Luft/N ₂ /O ₂
Holzfeuchte	Gew.-% atro	8	6	6
H ₂	Vol.-%	32.5	18.2	37.7
CO	Vol.-%	40.1	49.1	38.9
CO ₂	Vol.-%	18.9	8.3	20.7
CH ₄	Vol.-%	8.5	17.0	2.8
Gasausbeute	Nm ³ /kg waf	1.35	0.82	1.24
Kondensat	kg/kg waf	0.166	0.058	0.060

Tabelle 8: Zusammensetzung des Gases und Gasausbeuten bei der Vergasung von Holzbrennstoffen für verschiedene Verfahrensvarianten

Bemerkungen: atro = absolut trocken; waf = wasser- und aschefrei; Gaszusammensetzung und Gasausbeute mit Bezug auf H₂O- und N₂-freies Gas;

Datenbasis: Lurgi Offertstudie; BCL, Versuch 115 [Feldmann et al. 1988]; BCL-R, Versuch 115 plus Modellierung thermische Reformierung (siehe Anhang A2).

Die Vergasung von Holz im BCL-System ohne Reformier führt zu einer Gaszusammensetzung, welche sich deutlich von derjenigen aus der Lurgi-ZWS bei vergleichbarer Temperatur unterscheidet. Für die nachfolgende Methanolsynthese von Bedeutung sind insbesondere die geringere Gasausbeute und der geringere Wasserstoffgehalt im Gas. Beim BCL-System ohne Reformier ist die Methanolausbeute daher deutlich geringer als bei der Lurgi-ZWS. Der vergleichsweise geringe CO₂-Gehalt von rund 8% erfordert wie beim Lurgi-Gas einen CO₂-verträglichen Methanolkatalysator.

Die thermische Reformierung des BCL-Gases führt zu einer für die Methanolsynthese günstigeren Gaszusammensetzung. Der CO₂-Gehalt nimmt von 8 Vol.-% auf rund 20 Vol.-% zu. Durch die Teilreformierung des Methans weist das BCL-Gas einen geringeren Methangehalt auf als das Lurgi-Gas ohne Reformierung. Der Heizwert des Purge-Gases aus dem Methanolreaktor ist daher geringer, so dass die Verstromung dieses Gases den Eigenstrombedarf der Gesamtanlage von insgesamt rund 2.8 MW_e (inkl. O₂-Erzeugung, H₂-PSA etc.) nicht mehr decken kann.

Nebst dem Vergasungssystem und den Betriebsbedingungen hat auch der Brennstoff einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Hauptkomponenten im Produktgas. Zur Beurteilung des Verhaltens von anderen Brennstoffen als Holz fehlen jedoch sowohl die Versuchsergebnisse als auch ein brauchbares Simulationsmodell für die Vergasung. Aufgrund der Brennstoffzusammensetzung sind trotzdem einige Hinweise möglich.

Papier und Karton sind aus Holz hergestellte Produkte. Die Gehalte an Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff sind daher mit denen von Holz vergleichbar (Kapitel 3.2.7). Die Vergasung wird daher ein Gas liefern, welches mit demjenigen aus der Holzvergasung vergleichbar ist.

Die gebräuchlichsten Kunststoffe Polyethen (PE) und Polypropen (PP) weisen einen Wasserstoffgehalt von rund 14 Gew.-% auf, der Rest besteht aus Kohlenstoff. Das Verhältnis von C:H beträgt bei PE und PP 6.0, bei Holz hingegen 7.9. Die Kunststoffe PE und PP enthalten keinen Sauerstoff, während Holz zu ca. 43 Gew.-% aus Sauerstoff besteht (Kapitel 3.2.7). Die Vergasung von PE oder PP in einem Vergasungssystem mit direktem Wärmeübergang (z.B. Lurgi, TPS) erfordert daher einen zusätzlichen Sauerstoffbedarf von etwa 0.38 kg O₂/kg Kunststoff⁵, der gesamte Sauerstoffbedarf dürfte somit rund 0.73 kg O₂/kg Kunststoff betragen. Da Kunststoffe einen höheren Wasserstoffgehalt aufweisen als Holz, wird die Wasserstoffausbeute höher sein als bei der Holzvergasung.

⁵ Eine mit Holz vergleichbare Zusammensetzung der Elemente C, H und O ist durch "Verdünnen" mit Sauerstoff zu erreichen. Die hierzu erforderliche Sauerstoffmenge beträgt 0.377 kg O₂/kg Kunststoff ($x_O/(1+x_O) = 0.43$; x_O = Gewichtsanteil des Elementes Sauerstoff mit Bezug auf die Zusammensetzung des Kunststoffes).

Bei der Vergasung von reinen Kunststoffen im BCL-Vergaser wird das Produktgas hauptsächlich aus niedermolekularen Kohlenwasserstoffen bestehen (Kapitel 4.4). Deren Umsetzung zu Synthesegas (H_2 und CO) muss daher in einem nachgeschalteten Reformier durch Zufuhr von Sauerstoff erfolgen. Eine Beurteilung der Synthesegasausbeute bei der Vergasung von Gemischen aus Kunststoff und Holz im BCL-Vergaser ohne Zufuhr von Sauerstoff ist nicht möglich.

5.2 Teergehalte

Hohe Teergehalte führen zu einer erhöhten Abwasserbelastung mit Kohlenwasserstoffen (z.B. Phenole und polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)), beeinträchtigen den Betrieb der Gasreinigung und schränken die Wahl der Gasreinigungssysteme ein. Eine besondere Stellung bei den Teerverbindungen nimmt Naphthalin ein. Bei der Druckvergasungsanlage in Oulu (Finnland; HTW-Vergaser; Torf als Brennstoff) traten Betriebsstörungen auf durch Ablagerungen und Verstopfungen im Wäscher (2-stufiger Kolonnenwäscher: unten mit Raschigringen, oben mit Sulzer-Packung; Ausgangstemperatur: 35°C), im Kompressor und in der nachgeschalteten Gasreinigung (Amisol-Wäsche: CO₂/H₂S-Entfernung) [Koljonen 1993]. Die mittleren Naphthalin-Gehalte im Produktgas betragen 500 mg/Nm³ bis 1000 mg/Nm³, maximal rund 2000 mg/Nm³ [Koljonen 1993]. Für einen wartungs- und störungsarmen Betrieb der nachfolgenden Gasreinigung wären jedoch 50 mg/Nm³ bis 100 mg/Nm³ erforderlich. Mit zunehmendem Feinanteil im Brennstoff stieg der Naphthalingehalt im Gas an. Eine zusätzliche Extraktionsstufe mit Benzol eliminierte die Betriebsstörungen (Eigenentwicklung; Zugabe von Benzol zwischen 1. und 2. Wäscherstufe bei 80°C).

Die Teergehalte im Gas sind vom Typ des Vergasungssystems, der Vergasungstemperatur, der Verweilzeit im Vergaser sowie vom Brennstoff abhängig. Die geringsten Teergehalte resultieren i.d.R. bei absteigenden Gleichstromvergasern, die höchsten in aufsteigenden Gegenstromvergasern. Die Teergehalte aus Wirbelschichtvergasern liegen dazwischen (Tabelle 9).

Vergasungssystem	Festbett		stat. WS	ZWS	
	Gegenstrom	Gleichstrom			
Teergehalte in g/Nm ³	10.100		16	2..10	
	30..150	0.05..0.5	9..14		
	10..100		23	7..10	
	42	0.5..5	2..10	1..30	
	10..100	0.1.1.1			
		0.5..1.2		6.18	
		0.04..0.2			
	32	0.1..1		5	
		0.6..6		1..10	
		0.01..0.24		10..18	
		20			
Mittelwerte	50 g/Nm ³	0.5 g/Nm ³	12 g/Nm ³	8 g/Nm ³	

Tabelle 9: Teergehalte im Primärgas aus verschiedenen Vergasungssystemen [Graham et al. 1993] (stat. WS: stationäre Wirbelschicht; ZWS: zirkulierende Wirbelschicht)

Die Vergasungstemperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Teergehalte [van den Aarsen 1985]. Die Teergehalte nehmen mit zunehmender Vergasungstemperatur ab.

Die Schadstoffbelastung des Brennstoffs spielt in bezug auf die Teergehalte eine untergeordnete Rolle. Hingegen werden bei der Vergasung von kunststoffhaltigen Brennstoffen erhöhte Teergehalte beobachtet. Das thermische Verhalten von Kunststoffen wie PP und PE unterscheidet sich von demjenigen von Holz, da die Pyrolyse von PE und PP nur flüchtige Kohlenwasserstoffe und keinen Koks erzeugt [Rensfelt et al. 1978], [von Scala 1995]. Bei gleicher Verweilzeit des Gases im Vergaser sind bei der Kunststoffvergasung daher höhere Kohlenwasserstoffgehalte und möglicherweise auch höhere Teergehalte zu erwarten. Bei der Lurgi ZWS soll durch Stufung der Vergasungsmittelzugabe auch bei kunststoffhaltigen Brennstoffen (BRAM) eine Verringerung der Teergehalte auf annähernd dieselben Werte wie von Holz möglich sein [Löffler 1994]. Die ZWS von TPS weist bereits eine Vergasungsmittelstufung auf [Blackadder et al. 1992], trotzdem werden deutlich höhere Teergehalte beobachtet.

In der Tabelle 10 sind Teergehalte aus Versuchen in den Vergasungssystemen von Lurgi, TPS und BCL zusammengestellt. Die Beurteilung der Messwerte geht davon aus, dass die verwendeten Methoden zur Teergehaltsbestimmung vergleichbare Ergebnisse liefern.

Die geringsten Teergehalte werden demnach in der Lurgi ZWS gebildet. Die Gehalte sind um mindestens einen Faktor 10 niedriger als die Messwerte aus den Wirbelschichtvergäsern ohne Sekundärmaßnahmen. Die Messwerte in der Lurgi-ZWS schwanken zwischen 160 mg/Nm³ und 1100 mg/Nm³. Die Vergasung von Altholz oder eines Altholzgemisches führt nicht zu höheren Teergehalten als die Vergasung von unbelastetem Holz. Die bei den Versuchen in der Lurgi-ZWS verwendete Teerbestimmungsmethode unterscheidet sich von derjenigen beispielsweise bei den Versuchen im TPS-Vergaser. Die Abschätzung der Teergehalte anhand der Abwasserzusammensetzung aus der Gasreinigung lässt darauf schliessen, dass die Messwerte aus der Lurgi-ZWS zumindest in der richtigen Grössenordnung liegen (Anhang A4.2).

In der ZWS von TPS vermag ein nachgeschalteter Dolomit-Reaktor (ZWS mit Dolomit als Bettmaterial) die Teerverbindungen, insbesondere Naphthalin, bei einer Temperatur von rund 900°C weitgehend zu cracken (Anhang A3). Dolomit katalysiert in geringerem Ausmass auch die Shift-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$), nicht jedoch die CH₄-Reformierung [Rensfelt 1994]. Dolomit ist jedoch auch ein gutes Adsorbens für Chlorwasserstoff. In Gegenwart von hohen Konzentrationen von Chlorwasserstoff verliert der Dolomitskatalysator deutlich an Aktivität in folge der Bildung von Kalziumchlorid (Kapitel 6.3 bzw. Anhang A3). Bei 1000 ppm HCl im Gas soll die Aktivität des Katalysators ausreichend sein [Waldheim 1995].

Verfahren	Leist.	Brennstoff	Verg.mittel	°C	Teergehalt mg/Nm ³	Q
Lurgi ZWS	1.3	Holz (u=17%)	O ₂ /Dampf	750	400 +	1
	1.5	Altholz (u=14%)	Luft	850	1100 +	2
	1.2	Altholz (u=12%)	Luft	850	290 +	2
	1.5	Altholz-Mix	Luft	850	160 +	2
	k.A.	BRAM	k.A.	k.A.	> 1000 *	3
TPS ZWS ohne Dolomit-Cracker	17	BRAM (u=3.4%)	Luft	≈850	32000 +	4
	2	Holz	Luft	≈850	5000 - 8000 +	5
TPS ZWS mit Dolomit-Cracker	2	Holz	Luft	890 [⊕]	≈ 900 *	5
	2	Holz	Luft	870 [⊕]	≈ 1800 *	5
BCL	k.A.	Holz (u=11%)	Dampf	870	6000 - 13000	6
	0.7-3.9	Holz (u = 4 - 8%)	Dampf	880	10000 - 12000 +	7
	k.A.	Pappel	k.A.	870	9000 - 18000 +	8, 9
	k.A.	Switch grass	k.A.	850	5000 - 9000 +	8, 9
BCL mit Teer- cracker	k.A.	Pappel	k.A.	≈730 [⊕]	590 +	8, 9
	k.A.	Switch grass	k.A.	≈730 [⊕]	1440 +	8, 9

Tabelle 10: Teergehalte bei der Vergasung von Biomassen und Abfällen in Wirbelschichtreaktoren

Bemerkungen: Leist. = Vergaserleistung bezüglich Brennstoffinput in MW_{th}; Q = Quelle; k.A. = keine Angabe; Altholz-Mix: 81.7 Gew.-% Altholz, 8.8 Gew.-% Altpapier und 9.5 Gew.-% Altpneus; Annahme: Die verschiedenen Methoden zur Teergehaltsbestimmung liefern vergleichbare Ergebnisse.

Zeichenerklärung: [⊕] Temperatur des Tar-Crackers; + Messwerte; * Schätzwert; * Messwerte aus Versuchen im Dauerbetrieb; Angabe gemäss Machbarkeitsstudie.

Quellen: 1 [Mehrling et al. 1986], 2 [Sturm 1991], 3 [Löffler 1994], 4 [SAFi 1993], 5 [Blackadder et al. 1992], 6 [Wan et al. 1990], 7 [Feldmann et al. 1988], 8 [Paisley et al. 1993a], 9 [Paisley et al. 1993b].

Das Produktgas nach einer Lurgi ZWS oder einer TPS ZWS mit Dolomit-Cracker kann mit einem Gewebefilter entstaubt werden (Kapitel 7.2.2). Bei Teergehalten über 1000 mg/Nm³ ist ein einwandfreier Gewebefilterbetrieb kaum mehr möglich.

Der BCL-Vergaser erzeugt vergleichbare Teergehalte wie der TPS Vergaser ohne Dolomit-Cracker, jedoch höhere als die Lurgi ZWS. Bei der Verwendung eines Teerreformierkatalysators sinken die Teergehalte auf rund 1000 mg/Nm³ (Anhang A5.4).

5.3 Gasförmige Nebenprodukte im Rohgas

Bei der Vergasung von belasteten biogenen Brennstoffen entstehen dieselben gasförmigen Nebenprodukte wie bei der Vergasung von unbelasteten Biomassen, die Gehalte im nicht gereinigten Produktgas können jedoch in Grössenordnungen höher sein. Eine Zusammenstellung von Gehalten im Gas bei verschiedenen Brennstoffen befindet sich im Kapitel 5.5. Die wichtigsten gasförmigen Nebenprodukte sind:

- Ammoniak (NH_3)
- Schwefelwasserstoff (H_2S)
- Kohlenoxisulfid (COS)
- Chlorwasserstoff (HCl)
- Fluorwasserstoff (HF)
- Cyanwasserstoff (HCN)
- Leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethen etc.
- Teer

Bei der Verwendung des Produktgases als Synthesegas müssen ausser den leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen sämtliche gasförmigen Nebenprodukte entfernt werden. Die hierzu erforderliche Gasreinigung wird in Kapitel 7.3 aufgezeigt.

Die chemische Form, in welcher Schadstoffe im Brennstoff vorliegen, hat in der Regel eine untergeordnete Bedeutung. Versuche in Wirbelschicht- und Gleichstromvergasern mit Altholz zeigten, dass praktisch sämtlicher Stickstoff, Schwefel und Chlor als gasförmige Verbindungen in das Gas gelangen [Hasler et al. 1993]. Bei der Vergasung von Altholz in der Pilot-ZWS von Lurgi zeigte sich, dass der Anteil von Cyanwasserstoff und Kohlenoxisulfid weniger als 2% der totalen gasförmigen Stickstoff- bzw. Schwefelemissionen beträgt [Sturm 1991].

Leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe und Teerverbindungen entstehen als Folge der unvollständigen Vergasung und sind vor allem von der Art und der Betriebsweise des Vergasungssystems abhängig. Messwerte von leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen bei der Vergasung in der Lurgi-ZWS und in der BCL-Wirbelschicht sind in der Tabelle 11 zusammengestellt. Messwerte von Teergehalten im Produktgas sind im Kapitel 5.2 aufgeführt.

Vergaser		Lurgi-ZWS		BCL		
Brennstoff		Altholz	Altholz-Mix	Holz	Holz	Holz
Versuch				#130	#115	#113
Temperatur	°C	850	855	773	871	931
Gasausbeute	Nm ³ /kg atro	3.04	3.25	0.663	0.812	0.998
Methan CH ₄	Vol.-%	3.24	3.63	15.82	17.04	15.89
Ethin C ₂ H ₂	vpm	110	130	3000	1600	2400
Ethen C ₂ H ₄	vpm	6700	8700	40800	55700	37100
Ethan C ₂ H ₆	vpm	240	340	16000	7500	2600
Propylen C ₃ H ₆	vpm	40	57	n.b.	n.b.	n.b.
i-Butan C ₄ H ₁₀	vpm	2	3	n.b.	n.b.	n.b.
i-Pentan C ₅ H ₁₂	vpm	3	4	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle 11: Leicht flüchtige Kohlenwasserstoffgehalte bei der Wirbelschichtvergasung von Biomassen und Abfällen
 Bemerkungen: Gasausbeute und Zusammensetzung mit Bezug auf trockenes Gas;
 Altholz-Mix = 83 Gew.-% Altholz, 8.5 Gew.-% Altpapier und 8.5 Gew.-% Altpneus.
 Quellen: Lurgi-ZWS [Sturm 1991]

5.4 Verhalten der Schwermetalle

Das Verhalten der Schwermetalle bei der Vergasung ist vom Vergasungssystem und den Betriebsbedingungen abhängig. Die Vergasung in der ZWS führt zu höheren Partikelgehalten im Gas und damit zu einem höheren Schwermetallaustrag als die Vergasung in der Wirbelschicht. Die Flüchtigkeit einiger Schwermetallverbindungen ist nebst der Vergasungstemperatur auch durch die reduzierenden Reaktionsbedingungen beeinflusst. Die chemische Form der Schwermetalle ist, abgesehen von den stückigen Metallteilen, von untergeordneter Bedeutung für deren Verhalten bei der Vergasung. Im Brennstoff vorhandene Schadstoffe wie z.B. Chloride können jedoch die Bildung von flüchtigen Metallverbindungen begünstigen und so zu einem erhöhten Schwermetallanteil im Gas führen.

Die Verteilung der Schwermetalle in die Bettasche und in das Rohgas ermöglicht einige Hinweise zur Problematik der Rückstände und der Gasreinigung. Bei hohen Schwermetallanteilen in der Bettasche kann z.B. eine Rückstandsbehandlung erforderlich werden, sofern die Schwermetall-Eluierbarkeit zu hoch ist. Bei hohen Schwermetallanteilen im Gas steigen die Anforderungen an die Gasreinigung, da einige Schwermetalle bei der anschliessenden Methanolsynthese als Katalysatorgift wirken und daher eine vollständige Schwermetallabscheidung notwendig ist. Bei einer ausschliesslich nassen Gasreinigung fallen die Schwermetalle im Waschwasser an. Die flüchtigen Schwermetalle sind in der Regel leicht wasserlöslich, so dass eine Abwasserbehandlung mit Schwermetallfällung und Schlammfiltration erforderlich wird.

Der Anteil der im Produktgas vorhandenen Schwermetalle hängt vom Vergaserbetrieb und den physikalisch/chemischen Eigenschaften der Metalle ab. Dabei ist vorausgesetzt, dass das Fluidisierungsmaterial (i.d.R. Sand) in erster Linie im Vergasungsreaktor zirkuliert und nur eine minimale Bettaschemenge abgezogen wird.

In der ZWS-Pilotanlage von Lurgi wurden mit Altholz (2 Versuche) und mit einer Mischung aus Altholz, Altpapier und Altpneus (1 Versuch) Vergasungsexperimente durchgeführt [Sturm 1991]. Die Versuchsanlage ist im Anhang A4.1 beschrieben. Das Verhalten der Schwermetalle wird nur für den Versuch mit dem Gemischbrennstoff (Versuchsdauer: 19 Stunden) aufgezeigt. Die Ergebnisse der Schwermetallbilanzierungen sind in der Tabelle 12 zusammengefasst. Die Schwermetallfrachten werden auf die Bettasche und das Rohgas nach dem zweiten Heissgaszyklon aufgeteilt (Abbildung A7, Anhang A4.1).

	Transferkoeffizienten †	
	Bettasche	Rohgas
Hg	< 0.10	> 0.90
Cd	< 0.24	> 0.76
Cr	0.18	0.82
Ni	0.26	0.74
Cu	0.12	0.88
Fe	0.43	0.57
Sn	0.24	0.76
Pb	0.01	0.99
Zn	0.67	0.33

Tabelle 12: Transferkoeffizienten von Schwermetallen bei der Vergasung einer Mischung von 81.7 Gew.-% Altholz, 8.8 Gew.-% Altpapier und 9.5 Gew.-% Altpneus in der 0.7-m Pilot-ZWS von Lurgi.

Bemerkungen: Datenbasis: [Sturm 1991]; Auswertung: [Hasler et al. 1993]; Mittl. Brennstoffaschegehalt: 2.4 Gew.-%; Rohgasstaubgehalt: 21.9 g/Nm³; Keine zusätzliche Zufuhr von Bettmaterial; Sämtliche Angaben in Masse-% mit Bezug auf atro Brennstoff; Definition der Transferkoeffizienten im Anhang A7.

Aufgrund der Gehalte im Altholz können für die Transferkoeffizienten von Quecksilber und Cadmium keine festen Zahlenwerte angegeben werden. Ein Vergleich mit anderen Vergasungs- und Verbrennungssystemen zeigt, dass die leicht flüchtigen Metalle wie Quecksilber und Cadmium praktisch vollständig in das Rohgas gelangen [Hasler et al. 1993].

Bei den Metallen mit einer mittleren Flüchtigkeit wie Blei und Zink ist eine abschliessende Aussage zum Transfer in das Rohgas nicht möglich, da zum Teil widersprüchliche Versuchsergebnisse vorliegen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei einem einwandfreien Vergaserbetrieb und bei nicht stückigen Metallteilen sowohl Blei als auch Zink nahezu vollständig in das Rohgas gelangen [Hasler et al. 1993]. Stückige Anteile wie z.B. Bleirohre oder Messingbeschläge werden mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Bettasche aus der Wirbelschicht ausgetragen und gelangen somit nicht in das Rohgas. Der hohe Transferkoeffizient für das Zink in die Bettasche ist vermutlich auf stückige Zinkteile zurückzuführen.

Der Anteil der schwerflüchtigen Metalle wie Chrom, Nickel und Kupfer im Gas ist hauptsächlich vom Feststoffgehalt im Rohgas abhängig. Beim Vergleich von Versuchen an verschiedenen Feuerungs- und Vergasungssystemen (Festbettvergaser, Rostfeuerung, Verbrennung und Vergasung in der ZWS) wird mit zunehmendem Staubgehalt ein höherer Transfer in das Rohgas beobachtet (Abbildung 6).

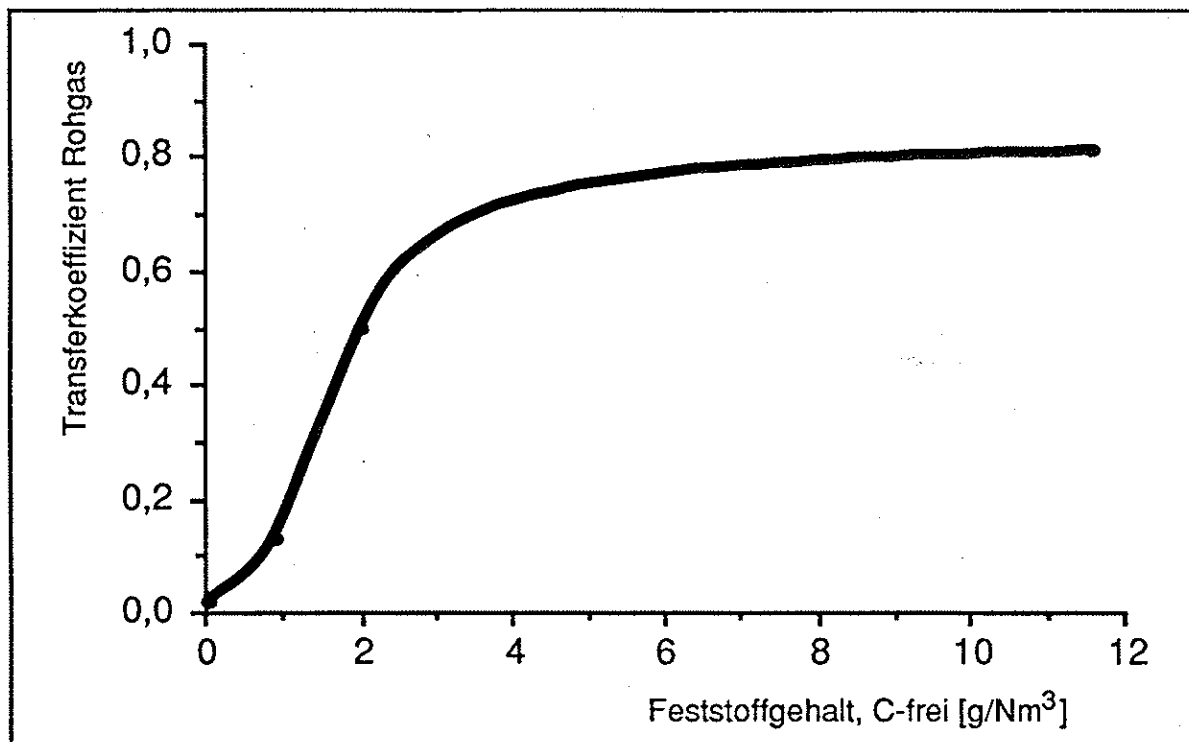


Abbildung 6: Mittlerer Transferkoeffizient für die schwerflüchtigen Elemente Chrom, Nickel und Kupfer in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes im Rohgas nach verschiedenen Verbrennungs- und Vergasungssystemen gemäss [Hasler et al. 1993]

Die Feststoffgehalte nach einer ZWS betragen zwischen 40 g/Nm^3 und 50 g/Nm^3 , wovon etwa 80 Gew.-% aus Kohlenstoff bestehen. Der anorganische Feststoffgehalt beträgt daher rund 10 g/Nm^3 . Gemäss Abbildung 6 liegen die schwerflüchtigen Metalle wie Chrom, Nickel oder Kupfer zu einem Anteil von etwa 80% im Rohgas vor.

Die erwartete Rohgaszusammensetzung bei der Vergasung in der ZWS ist für verschiedene Brennstoffe im folgenden Kapitel 5.5 zusammengestellt.

5.5 Gehalte von Nebenprodukten und Schwermetallen im Rohgas bei verschiedenen Brennstoffen

In der Tabelle 13 sind die erwarteten Gehalte von gasförmigen und partikelgebundenen Schadstoffen im Produktgas bei der Vergasung von verschiedenen Brennstoffen in der Wirbelschicht aufgezeigt. Für die Emissionen von Fluorwasserstoff fehlen die Gehaltsangaben in den Brennstoffen. Die Gehalte an Teer- und leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen sind in erster Linie vom Vergasungssystem abhängig (Kapitel 5.2 und 5.3). Die Partikelgehalte im Rohgas betragen nach einer ZWS rund 50 g/Nm³ Gas, wovon 80% aus Kohlenstoff besteht. Vom BCL-Vergaser liegen keine Messergebnisse von Partikelgehalten im Rohgas vor. Da der Transfer von Chrom, Nickel und Chrom vom Partikelgehalt abhängt, können die entsprechenden Schwermetallgehalte im Gas für den BCL-Vergaser von den Angaben in Tabelle 13 abweichen.

		Rinde	Altholz	INBRE®
Ammoniak (NH ₃)	mg/Nm ³	2900	7300	13800
Cyanwasserstoff (HCN)	mg/Nm ³	92	230	450
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	mg/Nm ³	340	390	950
Kohlenoxisulfid (COS)	mg/Nm ³	12	14	34
Chlorwasserstoff (HCl)	mg/Nm ³	170	410	3600
Quecksilber (Hg)	mg/Nm ³	0.03	0.25	0.08
Cadmium (Cd)	mg/Nm ³	0.50	2.8	1.7
Chrom (Cr)	mg/Nm ³	3.2	13	14
Blei (Pb)	mg/Nm ³	3.6	260	260
Kupfer (Cu)	mg/Nm ³	2.9	11	53
Zink (Zn)	mg/Nm ³	74	440	390

Tabelle 13:

Erwartete, mittlere Gehalte von gasförmigen und partikelgebundenen Nebenprodukten im Rohgas bei der Vergasung von Biomassen und Abfällen in der ZWS
Annahmen: Bei der Vergasung mit Sauerstoff entsteht aus 1 kg atro Brennstoff 1.21 Nm³ trockenes Gas [Hasler et al. 1994a]; Transferkoeffizienten für gasförmige Stoffe in das Rohgas $t_i = 1$; Jeweils 2% des Stickstoffs und Schwefels im Brennstoff emittieren als HCN bzw. COS; Transferkoeffizienten für partikelgebundene Stoffe in das Rohgas gemäss Kapitel 5.4.

Bemerkungen: Elementgehalte in den Brennstoffen gemäss Tabelle 7 (Kapitel 3.2.7); Schadgasgehalte im Gas mit Bezug auf trockenes, N₂-freies Gas.

Die Gehalte an gasförmigen Nebenprodukten und Schwermetallen im Produktgas sind bei Altholz erwartungsgemäss deutlich höher als bei den unbelasteten Brennstoffen wie Rinde. INBRE® weist vergleichbare Schwermetallgehalte im Rohgas auf wie Altholz. Hingegen sind die flüchtigen Nebenprodukte wie Ammoniak und insbesondere HCl in deutlich höherer Konzentration vorhanden. Die gegenüber unbelasteten Brennstoffen erhöhten Schadstoffgehalte führen bei der Gasreinigung und bei der Abwasseraufbereitung zu einem Mehraufwand. Durch den hohen Gehalt von sauren Gasen sind Massnahmen zur Verhinderung von Korrosion zu treffen. Für die nachfolgende Methanolsynthese müssen die Schadstoffe vollständig entfernt werden. Der Kupferkatalysator reagiert sehr empfindlich auf Schwefel- und Chlorverbindungen, welche zu einer irreversiblen Katalysatorvergiftung führen. Bei Ammoniak und den Schwermetallen Quecksilber, Cadmium und Blei sind vorzeitige Aktivitätsverluste durch Vergiftungserscheinungen ebenfalls nicht auszuschliessen.

6 Reformierung von Teer und Methan

6.1 Gründe für eine Gasreformierung

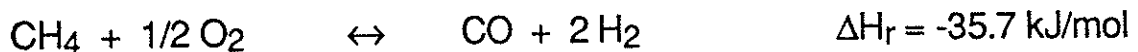
Die Reduktion von Teerverbindungen im Produktgas ist ein wichtiger Aspekt im Hinblick auf die Verwendung des Gases und die Gasreinigung. Bei der Verwendung des Gases als Synthesegas müssen sämtliche Teerverbindungen aus dem Gas eliminiert werden, um die Desaktivierung der Katalysatoren zu vermeiden. Geringe Teergehalte im Gas führen zu einer deutlich geringeren organischen Schadstoffbelastung des Abwassers (Kapitel 8.4) sowie zu einem einfacheren und zuverlässigeren Betrieb der Gasreinigung. Zudem können die Entsorgungskosten für die Rückstände bei einem teearmen Gas geringer sein (Kapitel 9.2). Sofern eine trockene Staubabscheidung in einem Gewebefilter erwünscht oder erforderlich ist, müssen zumindest die Teergehalte in den Rohgasen aus dem TPS- und BCL-Vergaser deutlich reduziert werden. Hohe Teergehalte im Gas führen zu Verklebungen auf der Filteroberfläche, so dass eine Abreinigung des Filterkuchens und damit ein Filterbetrieb nicht mehr möglich ist. Der ZWS-Vergaser von Lurgi erzeugt deutlich weniger Teerverbindungen als der BCL- oder TPS-Vergaser, so dass eine trockene Staubabscheidung auch ohne Teerreformierung möglich ist.

Nebst den Teerverbindungen ist auch die Reformierung von Methan zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff möglich, was insbesondere für die Methanolsynthese von Bedeutung ist. Die Produktgase weisen z.B. einen Methangehalt von rund 8 Vol.-% (Lurgi, TPS) bzw. rund 16 Vol.-% (BCL) auf. Der im Methan gebundene Wasserstoff steht für die Methanolsynthese nicht zur Verfügung, da sich Methan im Methanolkatalysator inert verhält. Eine Reformierung des Methans im Produktgas führt zu einer Erhöhung des H₂-Gehaltes im Synthesegas, wodurch die Methanolausbeute ansteigt.

Die Reduktion von Teerverbindungen und Methan ist durch thermisches Cracken mit Sauerstoff oder durch katalytische Reformierung mit Wasserdampf möglich [s.a. Katofsky 1993].

6.2 Thermisches Cracken

Die thermische Reformierung von Teerverbindungen und Methan erfolgt z.B. in einem separaten Rohrreaktor, welcher dem Vergaser nachgeschaltet ist. Das thermische Cracken von z.B. Methan zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff wird durch Teilverbrennung mit Sauerstoff bei Temperaturen deutlich über 1000°C erzielt. Bei der Spaltung läuft folgende Reaktion ab:



Versuche zum thermischen Cracken wurden in den ASCAB-Wirbelschichtvergäsern bei Atmosphärendruck [Chrysostome et al. 1986] und bei Drucken zwischen 3 und 10 bar durchgeführt [Lemasle 1990]. Die Temperatur nach dem Vergaser betrug jeweils zwischen 620°C und 750°C. Bei Reformertemperaturen von rund 1250°C resultieren Methangehalte von maximal 0.3 Vol.-% [Lemasle 1990], bei Temperaturen um 1150°C rund 4 Vol.-% [Chrysostome et al. 1986]. Beim kleineren atmosphärischen Wirbelschichtvergaser in Le Creusot (max. 400 kg Holz/h) resultierten bei möglichst vollständigem Methanumsatz ein gesamter Sauerstoffbedarf zwischen 0.52 und 0.57 kg O₂/kg atro Brennstoff (Tabelle 14), im Druckvergaser in Clamecy (max. 2500 kg/h) waren im Mittel 0.59 kg O₂/kg atro Brennstoff erforderlich.

In der Tabelle 14 sind einige Ergebnisse aus Versuchen in der atmosphärischen Version des ASCAB-Vergasers zusammengestellt. Zum Vergleich sind Ergebnisse aus der Lurgi ZWS und dem BCL-Vergaser ohne Sekundärreformierung aufgeführt.

Das thermische Reformieren führt zu einer Steigerung der Synthesegasausbeuten. Bei einer Temperatur von rund 1300°C werden die höchsten Ausbeuten beobachtet. Das Lurgi-Verfahren ohne Sekundärreformierung weist eine vergleichbare Zusammensetzung auf wie das reformierte Gas aus dem ASCAB-Vergaser, pro kg eingesetzten Sauerstoff werden jedoch höhere Synthesegasausbeuten erzielt. Das BCL-Verfahren, welches keinen Sauerstoff zur Vergasung erfordert, erzeugt die geringsten Gasausbeuten.

Das thermische Reformieren des Gases erfordert einen zusätzlichen Sauerstoffbedarf von mindestens 0.21 kg O₂/kg atro Holz (Tabelle 14, Differenz aus Ergebnissen ASCAB). Der Sauerstoffbedarf bei einer thermischen Reformierung nach dem BCL- oder Lurgi-Vergaser wird anhand einer Modellierung abgeschätzt (Anhang A2). Einige Ergebnisse aus den Modellrechnungen für eine Reformertemperatur von 1050°C bzw. 1200°C sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

		ASCAB	ASCAB	ASCAB	Lurgi	BCL
Brennstoffmassenstrom	kg Holz/h	88	88	350	3700	840
Brennstofffeuchte	kg H ₂ O/kg Holz	0.25	0.25	0.16	0.15	0.11
Vergasertemperatur	°C	700	700	740	800	870
Reformertemperatur	°C	1150	>1300	≈1300	-	-
O ₂ -Bedarf Vergaser	kg O ₂ /kg Holz	0.24	0.24	0.19	0.34	0
O ₂ -Bedarf Reformer	kg O ₂ /kg Holz	0.21	0.28	0.38	-	-
O ₂ -Bedarf total	kg O ₂ /kg Holz	0.45	0.52	0.57	0.34	0
Gasausbeute	Nm ³ /kg Holz	1.34	1.39	1.35	1.29	0.87
Gaszusammensetzung (N ₂ -, wasserfrei)						
H ₂	Vol.-%	32.9	31.5	32.4	32.5	21.2
CO	Vol.-%	31.4	34.0	43.0	40.1	45.4
CH ₄	Vol.-%	3.2	1.6	0.7	8.5	16.1
CO ₂	Vol.-%	32.1	31.5	23.9	18.9	11.5
SG-Ausbeute	Nm ³ SG/kg Holz	0.86	0.91	1.02	0.94	0.58
	Nm ³ SG/kg O ₂	1.91	1.75	1.79	2.76	-

Tabelle 14: Sauerstoffbedarf und Gaszusammensetzung bei der atmosphärischen Vergasung von Holz in einem Wirbelschichtreaktor mit Sekundärreformer und Vergleich mit Verfahren ohne Sekundärreformer

Bemerkungen: SG = Synthesegas (als Summe H₂ + CO); Die Angaben beziehen sich auf absolut trockenes Holz (at_{ro}, u = 0%); Die Vergasung erfolgt beim ASCAB-Vergaser und beim Lurgi-Vergaser mit O₂/Dampf (200°C); Das BCL-Verfahren ist ein Vergasungsverfahren mit indirektem Wärmeübergang ohne Sauerstoffbedarf [Feldmann et al. 1988].

Datenbasis: ASCAB [Chrysostome et al. 1986]; Lurgi (Offertstudie); BCL [Feldmann et al. 1988], s.a. [Hasler et al. 1994a].

Verfahren		BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchs-Nr.		#89	#100	#101	#115	
Dampfinput Vergaser	kg/kg waf	1.48	0.37	1.11	0.00	0.08
Vergasertemperatur	°C	744	777	884	871	850
Reformertemperatur	°C	1050	1050	1050	1050	1050
H ₂ /CO im Reformergas	-	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
SG-Ausbeute	Nm ³ /kg waf	0.08	0.55	0.46	0.87	0.86
Veränderung SG-Ausbeute	%	-80	+26	-21	+59	-12
O ₂ -Bedarf Reformier	kg/kg waf	0.60	0.34	0.57	0.28	0.36
Gesamter O ₂ -Bedarf	kg/kg waf	0.60	0.34	0.57	0.28	0.72
Reformertemperatur	°C	1200	1200	1200	1200	1200
H ₂ /CO im Reformergas	-	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
SG-Ausbeute	Nm ³ /kg waf	0.04	0.60	0.48	0.95	0.90
Veränderung SG-Ausbeute	%	-90	+37	-19	+73	-8
O ₂ -Bedarf Reformier	kg/kg waf	0.71	0.40	0.68	0.33	0.42
Gesamter O ₂ -Bedarf	kg/kg waf	0.71	0.40	0.68	0.33	0.78

Tabelle 15: Synthesegasausbeute und Sauerstoffbedarf bei der thermischen Reformierung von Produktgasen aus dem BCL- und dem Lurgi-Vergaser (Modellierung)
 Bemerkungen: waf = wasser-, aschefrei; SG = Synthesegas (als Summe H₂ + CO);
 5% Wärmeverluste im Reformier; Beim BCL-Vergaser wird zur Fluidisierung zusätzlich Stickstoff verwendet; Datenzusammenstellung und Annahmen im Anhang A2.

Die thermische Reformierung des BCL-Produktgases kann sowohl zu einer Steigerung als auch zu einer Verminderung der Synthesegasausbeute führen. Höhere Ausbeuten ergeben sich nur dann, wenn dem Vergaser zur Brennstofffluidisierung geringe Mengen oder kein Dampf zugesetzt werden. Zur Brennstofffluidisierung kann beim BCL-Vergaser anstelle des üblicherweise eingesetzten Stickstoffs Produktgas verwendet werden. Bei hohen Vergasungstemperaturen und ohne Dampfeinsatz ist eine Steigerung der Synthesegasausbeute um bis zu 73% möglich (Versuch #115). Der Sauerstoffbedarf und die Synthesegasausbeute sind in diesem Falle praktisch identisch mit den Werten für eine Lurgi-ZWS ohne Reformier. Bei gleicher Synthesegasausbeute erfordert das BCL-Verfahren demnach vergleichbare Sauerstoffmengen wie das Lurgi-Verfahren.

Bei hohen Dampfmenen im BCL-Vergaser ist die Verbrennung eines hohen Anteils von brennbaren Gaskomponenten erforderlich, um das stark wasserdampfhaltige Gas auf die gewünschte Reformertemperatur aufzuheizen. Die Synthesegasausbeute sinkt deutlich ab.

Die thermische Reformierung des Gases aus dem Lurgi- oder TPS-Vergaser führt immer zu einer Verminderung der Synthesegasausbeute und zu einem höheren Sauerstoffverbrauch

(Anhang A2.3). Die Lurgi-ZWS arbeitet beim optimalen Betriebspunkt. Da das Gas aus dem Lurgi-Vergaser bereits einen geringen Teergehalt aufweist (Kapitel 5.2), ist das thermische Reformieren bei der Lurgi-ZWS nicht sinnvoll.

Der energetische Gewinn beim Einsatz eines Sekundärreformers ist in der Tabelle 16 dargestellt unter der (vereinfachten) Annahme, dass aus 3 Molen Synthesegas 1 Mol Methanol entsteht ($2 \text{ H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$), was die vollständige Nutzung des Gases und den Einsatz eines Shiftreaktor ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) sowie vollständiger Wasserstoffseparierung voraussetzt. Die Angaben zum BCL-Vergaser mit Reformer (abgekürzt BCL-R) basieren auf den Modellierungsergebnissen.

		ASCAB			Lurgi	BCL-R
Reformertemperatur	°C	1150	>1300	≈1300	-	1200
SG-Ausbeute	Nm ³ SG/kg Holz	0.86	0.91	1.02	0.94	0.95
Methanolfpotential	g MeOH/kg Holz	410	434	486	448	453
<i>max. Energieertrag MeOH</i>	<i>MJ/kg Holz</i>	<i>8.75</i>	<i>9.27</i>	<i>10.38</i>	<i>9.56</i>	<i>9.67</i>
O ₂ -Bedarf total	kg O ₂ /kg Holz	0.45	0.52	0.57	0.34	0.33
<i>Energieaufwand O₂-Erz.</i>	<i>MJ/kg Holz</i>	<i>1.94</i>	<i>2.25</i>	<i>2.46</i>	<i>1.47</i>	<i>1.43</i>
Netto-Energieertrag MeOH	MJ/kg Holz	6.81	7.02	7.92	8.09	8.24

Tabelle 16: Energieaufwand und -ertrag bei der atmosphärischen Vergasung in einem Wirbelschichtreaktor mit Sekundärreformer, in einer ZWS ohne Sekundärreformer und im BCL-Verfahren mit Sekundärreformer

Bemerkungen: SG = Synthesegas (Summe H₂ + CO); Bezugsgrösse: 1 kg atro Holz (inkl. Asche); Aschegehalt bei BCL-Versuch #115: 0.4 Gew.-%; Annahmen für BCL-Reformer gemäss Anhang A2; Aus 1 Nm³ Synthesegas entstehen maximal 0.477 kg Methanol; Unterer Heizwert von Methanol H_U = 21.35 MJ/kg; Energieaufwand für O₂-Erzeugung: 0.4 kWh_{el}/kg O₂ [Larson et al. 1992], die Erzeugung von 1 kWh elektrischer Energie erfordert 3 kWh thermische Energie; Netto-Energiemehrertrag = Energieertrag MeOH - Energieaufwand O₂-Erzeugung; Vergaserdaten gemäss Tabelle 14 und 15.

Datenbasis: ASCAB (atmosphärisch) [Chrysostome et al. 1986], Lurgi gemäss Offertstudie; BCL-R gemäss Modellierung (s. Anhang A2).

Der Netto-Energieertrag berücksichtigt den Energieaufwand zur Sauerstoffherstellung. Das thermische Reformieren ergibt beim ASCAB-Verfahren einen geringeren Energieertrag als z.B. bei der Lurgi-ZWS, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die grossen thermischen Verluste der Versuchsanlage (Brennstoffmassenstrom (feucht): 110 kg/h) zurückzuführen ist. Sofern das reformierte Gas wie beim ASCAB-Vergaser gequenchet wird, ist zudem die energetische Nutzung der fühlbaren Wärme nicht möglich.

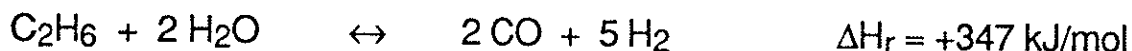
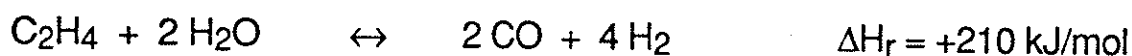
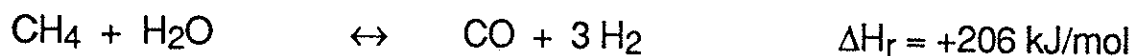
Eine thermische Reformierung des Gases aus dem BCL-Vergaser steigert den Methanolertrag gegenüber der Variante ohne Reformierung um rund 70%⁶ und ist vergleichbar mit der Variante Lurgi oder TPS. Der energetische Energiemehrertrag gegenüber dem Lurgi-Vergaser ist jedoch vernachlässigbar. Das reformierte BCL-Gas enthält jedoch deutlich weniger Methan als das nicht reformierte Gas z.B. bei einer Lurgi-ZWS.

Die thermische Reformierung des Gases aus dem Lurgi- oder TPS-Vergaser steigert den Sauerstoffbedarf auf ca. 0.72 kg O₂/kg Brennstoff, also rund doppelt soviel wie ohne Reformier und führt zu einer geringeren Synthesegasausbeute (Anhang A2.3).

6.3 Katalytische Reformierung

Die katalytische Reformierung kann entweder mit Wasserdampf oder mit Sauerstoff erfolgen. In den meisten Fällen gelangt die Wasserdampfreformierung zum Einsatz. Bei der katalytischen autothermen Reformierung erfolgt die Reformierung mit einem Gemisch aus Sauerstoff und Wasserdampf.

Bei der katalytischen Wasserdampfreformierung finden z.B. folgende, stark endotherme Reaktionen statt [Katofsky 1993]:



Bei der katalytischen (Wasserdampf-) Teereformierung von Produktgasen mit kalziniertem Dolomit (CaMgO₂) wurden bei Normaldruck und bei einer Temperatur von 900°C hohe Abbauraten beobachtet [Blackadder et al. 1992]. Die Reaktivität des Dolomits ist auch von dessen Herkunft abhängig. Beim Verfahren, wie es z.B. TPS einsetzt (Abbildung 3), befindet sich der Katalysator in einem separaten Wirbelschichtreaktor, welcher dem Vergaser nachgeschaltet ist. Bei der Vergasung von unbelastetem Holz betragen die Teergehalte nach dem Teercracking bei 900°C noch wenige 100 mg/Nm³ (Rohgasgehalt: 6 g/Nm³ bis 8 g/Nm³;

⁶ Die Synthesegasausbeute (als Summe von H₂+CO) ohne Reformierung beträgt beim BCL-Vergaser 0.55 Nm³/kg atro Holz (Versuch #115: Tabelle A10 im Anhang A2.2), entsprechend einem Methanolpotential von 260 g MeOH/kg atro Holz.

[Blackadder et al. 1992]). Die Staubabscheidung in einem Gewebefilter ist dann möglich (Anhang A3). Eine Reformierung von Methan oder die NH_3 -Reduktion findet beim Einsatz von Dolomit nicht statt. Dolomit weist jedoch eine Aktivität für die Shift-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$) auf. Bei hohen HCl-Gehalten im Gas wurde in einem Festbettreaktor (Laborversuche) eine Katalysatordeaktivierung infolge der Bildung von Calciumchlorid beobachtet (Anhang A3). Bei den Vergasungsversuchen von RDF im Festbettreaktor wurden im reformierten Gas Teergehalte zwischen 10 g/Nm^3 und 40 g/Nm^3 beobachtet (Anhang A3, Tabelle A17). Die HCl-Gehalte im Gas nach dem Dolomitreaktor variierten im Bereich von 500 g/Nm^3 bis 1500 g/Nm^3 . Im Wirbelschichtreaktor soll jedoch selbst bei 1000 ppm HCl im Gas eine Reformertemperatur von rund 900°C und eine ausreichende Teerminderung möglich sein [Rensfelt 1993, Waldheim 1995], so dass die Staubabscheidung in einem Gewebefilter erfolgen kann. Die Firma TPS würde dies garantieren, da z.B. Erfahrungswerte aus der Vergasung von chlorhaltigem Holz (1500 ppm Cl ; Eukalyptus aus Standorten nahe dem Meer) vorliegen.

Mit Dolomit als Katalysator kann auch das Gas aus der Pyrolyse von Stroh bei 900°C praktisch vollständig von Teerverbindungen befreit werden. Das reformierte Gas riecht stark nach Naphthalin [Henriksen et al. 1989]. Beim Teercracken nach einem Holzvergaser wurde jedoch eine hohe Naphthalinminderung beobachtet (s. Anhang A3, Abbildung A5).

Hohe Abbauraten für Teerverbindungen und Methan sind bei Atmosphärendruck auch mit kommerziellen Dampfreformierungskatalysatoren, wie sie für die Methanreformierung unter Druck eingesetzt werden, möglich [Aznar et al. 1992]. Die Untersuchungen erfolgen in einem dem BCL-Verfahren vergleichbaren Wirbelschichtvergaser mittels Dampf bei Temperaturen um 780°C statt [Herguido et al. 1989]. Die Teergehalte im Rohgas betragen rund 50 g/Nm^3 , der Methangehalt variiert zwischen 4 und 8 Vol.-%. Der jeweils untersuchte Katalysator befindet sich in einem Rohrreaktor im fluidisierten Zustand bei Temperaturen um 740°C . Vor der Reformierung erfolgt eine Gasreinigung bei 550°C mittels eines Hochtemperaturfilters. Die Nickel-Katalysatoren (R-67 und RKS-1 von Haldor Topsoe) vermögen mehr als 99.9% der Teerverbindungen und des Methans zu reformieren. Die Aktivität der beiden Katalysatoren ist jedoch u.a. wegen Verkokung der Oberfläche selbst bei unbelastetem Holz auf 5 bis 7 Stunden begrenzt, so dass eine praktische Anwendung mit diesen Katalysatoren und bei diesen Bedingungen nicht in Frage kommt. Bei einer Katalysatortemperatur von rund 890°C und mit einem anderen Nickel-Katalysator wurden hingegen nach 160 Stunden in einem Festbettreaktor keine Desaktivierungsphänomene beobachtet [Simell et al. 1993]. Das Erzeugergas stammte dabei aus einem Wirbelschichtvergaser, welcher bei Drücken zwischen 3 bar und 10 bar und Temperaturen zwischen 750°C und 1050°C betrieben wurde. Die Partikelabscheidung erfolgte in einem Hochtemperatur-Keramikfilter bei Temperaturen zwischen 400°C und 600°C . Die Temperatur des gereinigten Gases muss zur Teerreformierung um mindestens 300°C erhöht werden. Die Partikelabscheidung in einem Keramikfilter bei Temperaturen um

900°C ist heute nicht Stand der Technik und kommt bei einem atmosphärischen Vergasungssystem auch aus Kostengründen nicht in Frage (Kapitel 7.2.2).

Versuche zur Verminderung der Teer- und Methangehalte wurden auch mit dem Produktgas aus dem BCL-Vergaser durchgeführt [Paisley et al. 1993a] (Anhang A5.4). Die untersuchten Katalysatoren wurden hierzu in einem Wirbelschichtreaktor, welcher dem Vergaser nachgeschaltet ist, fluidisiert. Der kommerzielle Crackkatalysator (ICI-46-1) zeigt bei ausreichendem Wasserdampfgehalt und bei Temperaturen zwischen 850°C und 1000°C eine hohe Anfangsaktivität zur Teer- und Methanreduktion, jedoch nur eine geringe Aktivität für die Wassergasreaktion. Nach kurzer Zeit nimmt die Katalysatoraktivität deutlich ab, so dass eine Anwendung im Dauerbetrieb nicht in Frage kommt. Mit dem Katalysator DN-34 wurden keine Desaktivierungsphänomene beobachtet. Der Katalysator weist eine hohe Aktivität für die Teerreformierung und die Wassergasreaktion auf, hingegen ist nur eine geringe Methanreformierung möglich. In Gegenwart von Chlor ist die Teerreduktion geringer.

Die katalytische Reformierung von Erzeugergasen aus Biomassevergasern ist nicht Stand der Technik. Gesicherte Erkenntnisse zum Langzeitverhalten der Katalysatoren liegen zur Zeit selbst bei unbelasteten Brennstoffen und partikelfreien Gasen nicht vor. Bei der Vergasung von belasteten Brennstoffen gelangen in weit höherem Ausmass zusätzliche Stoffe in das Erzeugergas, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit die Lebensdauer und die Aktivität der Katalysatoren negativ beeinflussen. Beispiele von möglichen Katalysatorgiften sind: Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF), Schwefelwasserstoff (H₂S) sowie Schwermetalle wie Quecksilber, Cadmium, Zink und Blei.

7 Gasreinigungstechnologie

7.1 Anforderungen an das Synthesegas

In der Tabelle 17 sind die zulässigen Konzentrationen einiger Inhaltsstoffe im Synthesegas aufgeführt.

		Lurgi	ICI	Allgemein	
Kohlendioxid	Vol.-%	max. 12	k.E.		
Feststoffgehalt	mg/Nm ³			< 0.02	
Teergehalt	mg/Nm ³			< 0.1	
Σ 2-fach ungesätt. KW	mg/Nm ³			< 6	0.1 - 3
Ethin	mg/Nm ³	k.E. ⁷			
Ethen	mg/Nm ³	k.E. ⁷	< 20	< 4	
Ammoniak	mg/Nm ³				0.1 - 3
Cyanwasserstoff	mg/Nm ³				0.1 - 3
Chlor	mg/Nm ³	< 0.1	< 0.01	< 0.1	0.1 - 3
Schwefel	mg/Nm ³	< 1	< 0.1	< 0.1	0.1 - 3

Tabelle 17: Zulässige Gehalte an Spurengase im Methanolsynthesegas
 Bemerkungen: k.E. = keine Einschränkung; KW = Kohlenwasserstoffe; Angaben für Lurgi- und ICI-Katalysatoren gemäss Anbieterangaben; Allgemeine Angaben gemäss [Graham et al. 1993] (3. Spalte), [Supp 1990] (4. Spalte)

Die Methanolkatalysatoren tolerieren nur äusserst geringe Schadstoffgehalte im Synthesegas. Die grössten Unsicherheiten bestehen in den zulässigen Feststoff- und Teergehalten, da nur allgemeine Angaben vorliegen, welche möglicherweise auf experimentell nicht erhärteten Schätzwerten beruhen. Im Synthesegas enthaltene Partikel oder Teerverbindungen führen zu Verstopfungen in der Porenstruktur des Methanolkatalysators. Das Synthesegas darf ebenfalls keine gasförmigen Schwermetalle wie Quecksilber oder Cadmium enthalten, da diese die Katalysatoroberfläche vergiften.

Die Begrenzung der Ethengehalte für den ICI-Katalysator ist wahrscheinlich nicht auf die verminderte Katalysatoraktivität oder -standzeit zurückzuführen, sondern auf die unerwünsch-

⁷ Gemäss den Angaben von Lurgi unterliegt der angebotene Methanolkatalysator (Hersteller: Südchemie; Bezeichnung C79-05) keinen Einschränkungen bezüglich Ethin- und Ethengehalte. Ethin wird hydriert, Ethen setzt sich mit CO zu höheren Alkoholen um.

ten Nebenprodukte. Für die Verwendung von Methanol als Treibstoff in Verbrennungsmotoren haben diese Nebenprodukte voraussichtlich keine negativen Auswirkungen.

Die Gasreinigung des Vergasergases muss daher eine vollständige Abscheidung von Partikeln und Schwermetallen sowie von gasförmigen Komponenten wie Ammoniak, Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff gewährleisten.

7.2 Verfahren zur Gasreinigung

7.2.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Aufbereitung und Reinigung des Rohgases für die nachfolgende Methanolsynthese umfasst eine Reihe von verfahrenstechnischen Operationen. Hierzu gehören:

- Abkühlung des Gases
- Vorentstaubung (optional)
- Entstaubung
- Schadgasabsorption (HCl, NH₃, HCN, flüchtige Schwermetalle)
- Wasserdampfkondensation
- Teerkondensation
- Kompression
- Entschwefelung

Die erste Prozessoperation nach dem Vergaser ist die **Abkühlung** des ca. 850°C bis 900°C heißen Rohgases in einem Wärmetauscher mit Dampferzeugung. Bei geringen Teergehalten von wenigen 100 mg/Nm³ kann das Gas bis auf Temperaturen um 200°C abgekühlt werden [Löffler 1994], während bei Teergehalten von z.B. 15 g/Nm³ bei 300°C eine Kondensation von Teerverbindungen beobachtet wurde [Kurkela et al. 1991], so dass die Wärmetauscherrohre verstopfen können. Bei hohen Chlor- und/oder Schwefelwasserstoffgehalten im Gas findet im Wärmetauscher Hochtemperaturkorrosion statt, welche die maximale Dampftemperatur auf 400 bis 450°C begrenzt [Besenicar et al. 1991], [van Liere et al. 1992].

Bei der Abkühlung eines Vergasergases ist die untere Temperaturgrenze demnach durch den Teergehalt bestimmt, während die obere Grenze durch den HCl- und/oder H₂S-Gehalt im Gas bzw. im Brennstoff begrenzt ist

Bei der Herstellung von Methanol aus Kohle wird das Synthesegas aus dem Vergaser üblicherweise z.B. in einer **Rectisolwäsche**® von Verunreinigungen und von Kohlendioxid befreit. Ein Rectisolwäscher ist ein exzellenter Katalysatorschutz, da nebst Schwermetallen wie

Quecksilber, Cadmium oder Metallcarbonylen (Katalysatorgifte) auch Ethin, Ammoniak, Cyanwasserstoff und sämtliche Schwefelverbindungen praktisch vollständig eliminiert werden können [Supp 1990]. Als Lösungsmittel dient Methanol. Die Absorption erfolgt bei Temperaturen im Bereich von -75°C und bei erhöhtem Druck von z.B. 30 bis 40 bar. Durch teilweises Entspannen und Erwärmen des beladenen Methanols werden die Verunreinigungen und das Kohlendioxid desorbiert. Bei einer Absorptionstemperatur von -30°C kann die Absorption von Kohlendioxid deutlich reduziert werden (selektive Rectisolwäsche). Im Biometh-Projekt ist eine Rectisolwäsche[®] nicht vorgesehen, da die handelsüblichen Dimensionen deutlich grösser sind als dies für die Biometh-Anlage (100 Tagedonnen Holz bzw. $5400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Gas) erforderlich ist [Löffler 1994].

7.2.2 Trockenentstaubung

Eine **Vorentstaubung** in einem Zyklon kann vorteilhaft sein, um die Staubbelastung des nachgeschalteten Trockenfilters oder Wäschers zu verringern. Dem Zyklon kann gegebenenfalls ein Quench zur Gaskühlung und -konditionierung vorgeschaltet sein.

Die **Felmentstaubung** von Feststoffen aus dem Gas ist mit Trockenfiltern oder Wäschern möglich. Die trockene Entstaubung weist Vorteile auf, da eine heizwertreiche, trockene Flugasche anfällt (ca. 80 Gew.-% Kohlenstoff; $H_U \approx 28 \text{ MJ/kg}$) und der Energieaufwand in einem Elektro- oder Gewebefilter deutlich geringer ist als z.B. in einem Venturiwäscher [s.a. Nussbaumer et al. 1994]. Bei der Entstaubung mit einem Hochleistungswäscher fallen grosse Mengen Schlamm an, was insbesondere bei belasteten Brennstoffen zu einer hohen Schwermetallbelastung des Abwassers führt.

Eine trockene Staubabscheidung ist mit folgenden Filtern möglich:

- Keramikfilter
- Elektrofilter
- Gewebefilter

Keramikfilter kommen zur Trockenentstaubung nach atmosphärischen Vergasern nicht in Frage, da die Investitionskosten zu hoch sind ⁸. Der Einsatz von Keramikfiltern ist bei hohen Temperaturen ($>400^{\circ}\text{C}$) und bei Druckvergasern ($>10 \text{ bar}$) vorgesehen. Die Filtergrösse ist

⁸ Die Investitionskosten für ein Hochtemperaturkeramikfilter zur Entstaubung von Produktgasen aus einem Vergaser sind nicht bekannt. Die Investitionskosten für ein Keramikfilter zur Entstaubung von *Abgasen* ($T = 400^{\circ}\text{C}$) aus Feuerungsanlagen betragen für einen Volumenstrom von $6000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ rund 1 Mio SFr. [Nussbaumer et al. 1994].

durch den Volumenstrom (in Bm^3/h) bestimmt. Die spezifischen Installationskosten (in Fr./MW Vergaserleistung) nehmen daher mit zunehmendem Systemdruck ab. Der Druckabfall über einem Keramikfilter (neuester Technologiestand) liegt im Bereich von rund 50 mbar bis 100 mbar [von Wedel 1994, Fenske 1994]. Bei älteren Keramikfiltern wurden Druckabfälle zwischen 500 und 800 mbar beobachtet.

Für die trockene Entstaubung von Produktgas wurden bisher keine *Elektrofilter* bis zur kommerziellen Reife entwickelt. Da die Partikelabscheideleistung im Elektrofilter mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt in der Flugasche abnimmt [Giugon et al. 1989] und die Flugaschen aus der Vergasung von Biomassen rund 80 Gew.-% Kohlenstoff enthalten, ist eine effiziente Staubabscheidung mit einem hohen Aufwand verbunden. Die Kosten für ein Elektrofilter zur Entstaubung von Produktgas sind daher deutlich höher als für konventionelle Elektrofilter, wie sie bei der Abgasreinigung eingesetzt werden [Löffler 1994].

Bei teearmen Gasen kann zur Entstaubung ein *Gewebefilter* eingesetzt werden. Die Staubabscheidegrade in Gewebefiltern sind hoch, so dass Staubgehalte im Reingas von $< 1 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ möglich sind [Fritz et al. 1990]. Die Staubpartikel im Produktgas nach einer Lurgi-ZWS unterscheiden sich jedoch deutlich von denjenigen nach einer TPS-ZWS mit nachgeschaltetem Dolomit-Cracker. Das gecrackte Gas nach einem Dolomitreaktor enthält nur noch geringe Mengen von korrosiven Teerverbindungen oder Gasen, da korrosive Teerverbindungen wie z.B. Phenole u.ä. weitgehend eliminiert sind und Dolomit auch ein gutes Absorbens für Salzsäure (HCl) ist. In den nachfolgenden Anlageteilen wie z.B. in einem Gewebefilter sind daher bei einem reformierten Gas nach einem Dolomitreaktor geringe Korrosionserscheinungen zu erwarten.

Lurgi betreibt hinter einem ZWS-Vergaser, in welchem Hüttenstaubabfälle (Pb/Zn-haltige Abfälle) mit Kohle reduziert werden, ein Gewebefilter bei 230°C im Dauerbetrieb. Die Filterschläuche können nicht on-line abgereinigt werden. Bei der Rückspülung lösen sich die Stäube gut vom Filtermaterial ab, die Absetzgeschwindigkeit ist jedoch derart langsam, dass sich bei einer sofortigen Neubeaufschlagung der Filterschläuche wiederum die 'alten' Stäube niederschlagen. Die Schlauchabreinigung muss bei der Lurgi-Anlage *off-line* erfolgen z.B. mit alternierend betriebenen Gewebefilterkammern. Der zulässige Temperaturbereich im Gewebefilter beträgt 200°C bis 240°C . Die untere Temperaturgrenze wurde in Vorversuchen beim ZWS-Vergaser in Pöls ermittelt (Rinde als Brennstoff). Mit Hilfe eines beheizten Probenahmerohres wurde festgestellt, dass bei Temperaturen unter 200°C die Teerkondensation einsetzt. Bei Temperaturen über 240°C sind die verwendeten Filtermaterialien nicht mehr beständig.

Die Erfahrungen bei TPS ermöglichen den Einsatz eines Gewebefilters nur bei einem Vergaser mit anschließendem Dolomit-Cracker. Im Gegensatz zu Lurgi erfolgt die Abreinigung der Filterschläuche *on-line*, analog einem Gewebefilter nach Verbrennungsanlagen. Bei einem ein-

wöchigen Dauerversuch mit Holz als Brennstoff wurden keine Probleme beim Filterbetrieb beobachtet.

Wegen der hohen Teergehalte ist die Entstaubung des Gases aus dem BCL-Vergaser ohne Massnahmen zur Teerreduktion nicht möglich.

Trockenfilter ermöglichen ausschliesslich eine Partikelabscheidung. Gasförmige Verbindungen können teilweise abgeschieden werden, sofern eine Reaktion der gasförmigen Verbindung mit einem Feststoff möglich ist. Beispiele hierfür sind die Reaktion von HCl mit alkalischen Aschebestandteilen oder Sorbentien (z.B. Kalziumhydroxid) unter Bildung von anorganischen Salzen. Für die Verwendung des gereinigten Gases als Synthesegas muss das Gas nach einem Trockenfilter jedoch in jedem Falle noch zusätzlich mit Wäschern nachgereinigt werden, um Schadstoffe wie z.B. HCl, HF, H₂S, COS, HCN und NH₃ abzuscheiden.

7.2.3 Nasse Gasreinigung

Mit nassen Reinigungsstufen ist sowohl eine Partikelabscheidung als auch eine Abscheidung von gasförmigen Schadstoffen möglich [Fritz et al. 1990] [Tagali 1992]. Eine effiziente Staubabscheidung erfolgt z.B. in Venturi- oder Rotationswäschern bei hohen Gasgeschwindigkeiten, was mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist (s.a. [Nussbaumer et al. 1994]). Der Energieaufwand zur Abscheidung von kleinen Partikeln steigt überproportional stark an. Zudem weist zumindest bei der Holzverbrennung ein Grossteil der Staubpartikel einen Durchmesser von $< 0.5 \mu\text{m}$ auf [Nussbaumer 1989]. Bei der Vergasung eines Altholzgemisches in einer Pilot-ZWS wurde mit einem Radialstromwäscher bei einem Rohgasstaubgehalt von 4 g/Nm^3 ein Staubabscheidegrad von rund 99% erreicht (Anhang A4.4). Der Reingasstaubgehalt von rund 40 mg/Nm^3 liegt jedoch um mehr als zwei Grössenordnungen über den Anforderungen an das Synthesegas. Es ist daher fraglich, ob ein Venturi- oder ein Radialstromwäscher einen Staubabscheidegrad von $>99.99\%$ erreichen kann.

Mit einfachen Wäschern können hohe Abscheidegrade für Chlor- und Fluorwasserstoff, Ammoniak und flüchtige Schwermetalle wie Quecksilber oder Cadmium erzielt werden. Das Produktgas enthält sowohl saure wie alkalische Schadgase, so dass mit alkalischen und sauren Waschstufen höhere Abscheidegrade möglich sind als mit Wasser alleine. Das Gas enthält jedoch in hoher Konzentration 'saurer' Kohlendioxid. Eine alkalische Wäsche ist daher voraussichtlich nicht möglich, da z.B. in Natronlauge grosse Mengen von Kohlendioxid absorbiert würde, was unerwünscht ist und zu einem hohen Chemikalienverbrauch führt. Zur Absorption von sauren Schadgasen kann deshalb nur eine neutrale Wäscherstufe eingesetzt werden. Inwieweit in einem Wäscher mit Wasser als Lösungsmittel eine Reduktion von nur leicht

sauren Schadstoffen wie z.B. Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff möglich ist, kann zur Zeit nicht abschliessend beurteilt werden.

Nasselektrofilter ermöglichen eine Abscheidung von Aerosolen wie z.B. partikulärem Ammoniumchlorid und von Teerverbindungen. Für die Teerabscheidung ist ein hoher Staubgehalt zur Adsorption von Teerverbindungen erwünscht. Kenntnisse zum Abscheideverhalten von Aerosolen oder Teerverbindungen in einem Nasselektrofilter liegen nicht vor.

7.2.4 Restentschwefelung

Das komprimierte und getrocknete Synthesegas muss anschliessend in einer **Entschwefelungsstufe** nachgereinigt werden, da Schwefelwasserstoff ein starkes Katalysatorgift für den Methanolkatalysator ist. Die Restentschwefelung kann z.B. mit Zinkoxid (ZnO) als Absorbens in einem Schachtreaktor erfolgen. Das Abscheideverhalten von COS an ZnO ist nicht bekannt. Das Zinkoxid absorbiert wahrscheinlich zudem allfällige Restgehalte von Chlorwasserstoff. Eine Regenerierung des gebildeten Zinksulfides ist i.d.R. nicht wirtschaftlich. Ein Entschwefelungsgrad von >99.9% ist auch mit Aktivkohle im Druckwechselverfahren möglich [Supp 1990]. Die H₂S-Adsorption erfolgt z.B. bei Umgebungstemperatur und bei Drücken zwischen 25 bar und 70 bar, die Desorption bei Drücken < 2 bar. Das desorbierte Gasvolumen geht dabei für die Methanolsynthese verloren.

7.2.5 Adsorption und Absorption von Teer

Die Abscheidung von Teerverbindungen kann entweder mit Aktivkohle (trockene Verfahren) oder mit einem Lösungsmittel (Waschverfahren) erfolgen.

Aktivkohle besitzt wegen der grossen geometrischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/g ein hohes Adsorptionsvermögen für höhere Kohlenwasserstoffe. Schwefelwasserstoff wird voraussichtlich bei Umgebungsdruck auf Aktivkohle nur zu einem geringen Anteil adsorbiert. Leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe wie z.B. Ethen können an Aktivkohle bei Umgebungstemperatur ebenfalls nicht adsorbiert werden. Die beladene Aktivkohle kann nach dem Austreiben von unerwünschten Schadstoffen wie z.B. Quecksilber als Brennstoff in den Vergaser zurückgeführt werden. Die Aktivkohle kann sich in einem Schachtreaktor, einem Schüttschichtfilter oder in einem Gewebefilter befinden. Ob eine betriebssichere Teerabscheidung mit Aktivkohle allerdings möglich ist, bleibt offen.

Eine Teerabscheidung ist in Waschverfahren sowohl mit Wasser als auch unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels möglich. In einem Venturiwäscher können bei Verwendung von

Wasser, zumindest bei hohen Gasgeschwindigkeiten und bei Teergehalten von rund 5 g/Nm³, Teerabscheidegrade von bis zu 98% erreicht werden [Chowdhury et al. 1992]. Das Gas stammte dabei aus einem aufsteigenden Gegenstromvergaser mit Reishülsen als Brennstoff. Eine Teerabscheidung ist auch in Nasselektrofiltern möglich. Ein hoher Staubgehalt ist zur Adsorption von Teerverbindungen in einem Nasselektrofilter möglicherweise erwünscht. Kenntnisse zum Teerabscheideverhalten in einem Nasselektrofilter liegen jedoch nicht vor. Beim Einsatz von einfachen Kolonnenwäschern kann zur Teerabsorption parallel zum Waschwasser ein organisches Lösungsmittel zugegeben werden [Koljonen 1993]. Als Lösungsmittel kommen höhere Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol) mit einem möglichst hohen Siedepunkt und einem guten Lösungsvermögen in Frage. Das Verfahren hat sich insbesondere zur Absorption von Naphthalin bewährt. Das beladene Lösungsmittel kann z.B. als Brennstoff in einem Trockner eingesetzt werden.

Die Adsorption von Teerverbindungen vor der Gaskompression hat den Vorteil, dass im Kompressor keine Ablagerungen von Teerverbindungen wie z.B. Naphthalin möglich ist und daher eine hohe Betriebssicherheit gewährleistet ist. Bei Schraubenkompressoren mit Wassereinspritzung gibt es allerdings keine Verstopfungsprobleme mit Naphthalin [Löffler 1995a].

7.3 Gasreinigung bei der Abfallvergasung

Eine Beurteilung der einzusetzenden Gasreinigung ist äusserst schwierig, da kaum Erfahrungen mit einem vergleichbaren Brennstoff vorliegen.

In der Biometh-Offertstudie von Lurgi, welche auf unbelasteten Biomassen wie Holz oder Rinde basiert, wird zur Abkühlung, Gasreinigung und Verdichtung vor dem Methanolkatalysator folgende Gasreinigung vorgeschlagen:

- Abkühlung des Gases in einem Wärmetauscher auf eine Temperatur von rund 240°C (Dampferzeugung)
- Vorentstaubung des abgekühlten Gases in einem Zyklon
- Feinentstaubung in einem Gewebefilter bei Temperaturen zwischen 200°C und 240°C
- Mehrstufige Wäsche bestehend aus Strahlwäscher, Venturiwäscher und kurzer Wasserwaschkolonne (Wasserfluss im Gegenstrom zum Gas)
- Verdichtung des gereinigten Gases auf 25 bar in einem dreistufigen Schraubenverdichter mit Wassereinspritzung zur Zwischenkühlung
- Schlusskühlung auf 40°C mit Wasserdampfkondensation
- Entschwefelung in ZnO-Schachtreaktor

Das schematische Fließbild des ZWS-Vergasers und der nachfolgenden Gasreinigung ist in der Abbildung 7 dargestellt. Als Rückstände fallen Bettasche aus dem Vergaser sowie Schlamm und Kondensat aus dem Wäscher, dem Kompressor und dem Schlusskühler an. Der kohlenstoffhaltige Staub aus dem Zyklon und dem Gewebefilter werden einer Reaktionskammer zugeführt und mit O₂/Dampf nachvergast. Das dabei entstehende Gas und die Asche werden in den Unterteil des ZWS-Reaktors zurückgeführt.

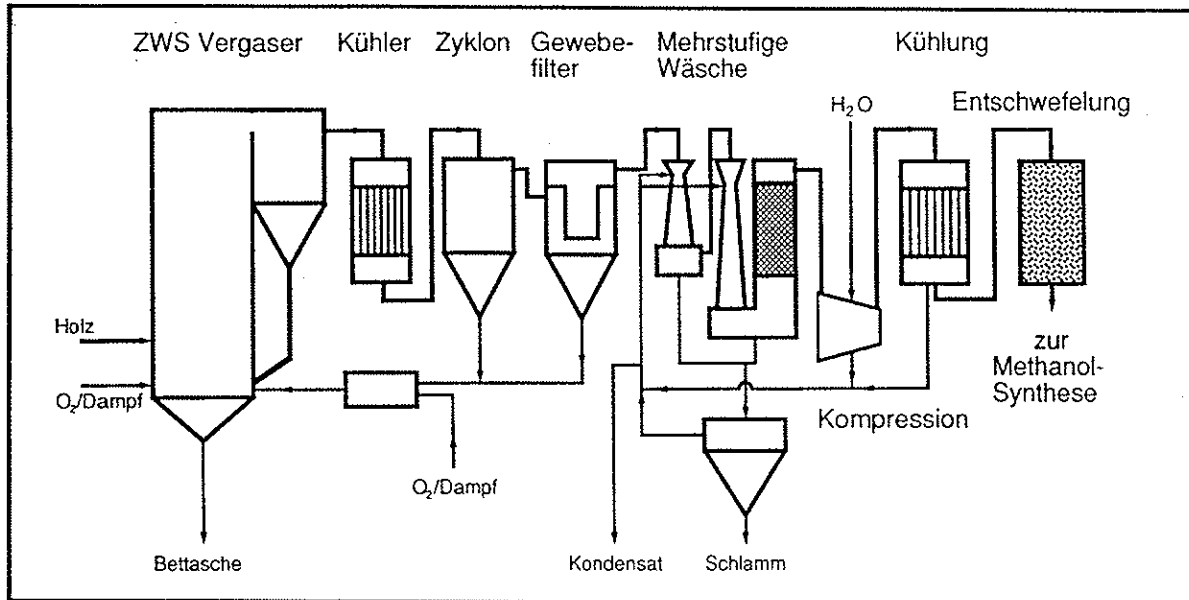


Abbildung 7: Vergasung von *unbelastetem Holz* in der ZWS und Gasreinigung gemäss Lurgi-Offertstudie "Biometh"
Bemerkungen: Die Schlamm- und Abwasserbehandlung ist nicht aufgeführt.

Bei belasteten Brennstoffen führt die Rückführung der gesamten Flugasche in den Vergaser zu einer Akkumulation von flüchtigen Schwermetallen wie Blei, Zink und Cadmium sowie von Salzen im Rohgas. Die Abscheideleistung für Schwermetalle im Gewebefilter wird dadurch absinken und zu einer erhöhten Abwasserbelastung in der nachfolgenden Wäsche führen. Die Akkumulation von Salzen im Vergaserkreislauf führt zu einer Erniedrigung des Ascheschmelzpunktes, was zu Sinterung von Kreislaufmaterial führen kann. Ein Dauerbetrieb bei gleichbleibender Temperatur ist dann nicht mehr möglich. Bei belasteten Brennstoffen kann deshalb nicht die gesamte Flugasche nachvergast werden. Die Nachvergastung der Zyklonflugasche sollte allerdings weiterhin möglich sein, da der Zyklon die leicht flüchtigen Schwermetalle und einen Teil der Salze nicht abzuscheiden vermag und daher eine Akkumulation im Vergaser nicht möglich ist (Anhang A4.3).

Anstatt einer separaten Nachvergastung der Flugasche kann eine thermische Reformierung des gesamten Produktgases vorgenommen werden. Nebst dem Kohlenstoff werden dabei auch Teerverbindungen und Methan umgesetzt. Die thermische Reformierung führt bei der Lurgi-ZWS zu einer geringeren Synthesegasausbeute, beim BCL-Vergaser ist sowohl eine deut-

liche Steigerung als auch eine deutliche Abnahme der Synthesegasausbeute möglich (Anhang A2.3). Das thermische Reformieren erfordert zusätzlichen Sauerstoff und führt zu höheren CO₂- und H₂O-Gehalten im Gas.

Zur Abscheidung der gasförmigen Nebenprodukte ist bei unbelasteten Brennstoffen nach dem Gewebefilter eine 2-stufige Wäsche mit Wasser als Waschflüssigkeit vorgesehen. Bei belasteten Brennstoffen sind Wäscher alleine möglicherweise nicht ausreichend. Mit einem Radialstromwäscher und Wasser als Waschflüssigkeit konnten bei der Vergasung von Altholz nur rund 90% der Halogenverbindungen (HCl, HF etc.) abgeschieden werden (Anhang A4.4). Das Gas enthielt einen Ammoniaküberschuss, welches eine höhere Abscheideleistung von sauren Schadgasen erwarten liess als Wasser. Eine mögliche Ursache für die unvollständige Abscheidung sind z.B. aerosole Anteile von Ammoniumchlorid, deren Abscheidung im Wäscher nicht gelingt. Für die Vergasung von Kunststoffen oder anderen Abfällen wird daher ein anderes System zur Gasreinigung vorgeschlagen [van den Aarsen et al. 1993] (Abbildung 8). Dieses unterscheidet sich deutlich von demjenigen gemäss der Lurgi-Offertstudie, welche von Holz als Brennstoff ausgeht.

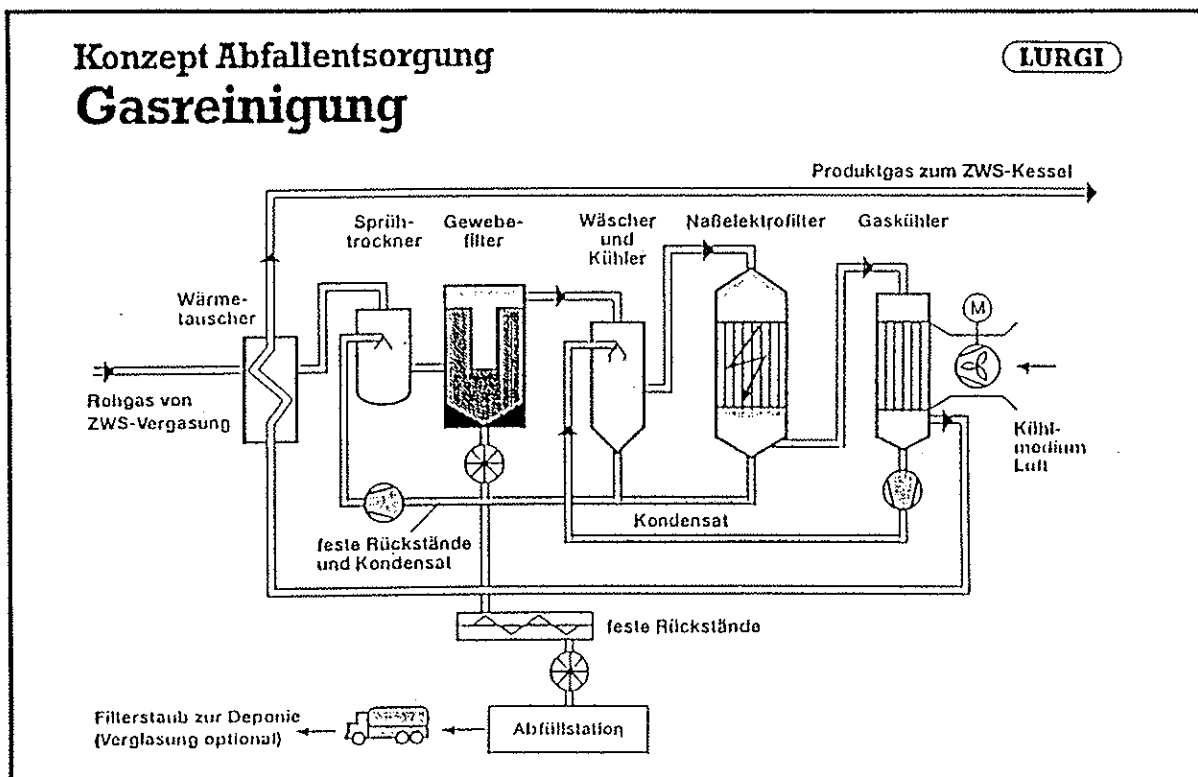


Abbildung 8: Gasreinigung nach ZWS-Vergaser mit Kunststoffabfällen als Brennstoff gemäss Vorschlag Lurgi [van den Aarsen et al. 1993]

Das zwischengekühlte Gas durchströmt einen Sprühtrockner, in welchem die salzhaltigen Kondensatlösungen aus den nachfolgenden Reinigungsstufen verdampfen. Nach der Entstaubung im Gewebefilter wird das Gas mit Wasser konditioniert und gelangt zur Abscheidung von Aerosolen und wasserlöslichen, gasförmigen Komponenten in ein Nasselektrofilter. Die Gasreinigung arbeitet abwasserfrei. Das gereinigte Gas ist jedoch nicht schadstofffrei, da nur in Ausnahmefällen ausgeglichene Mengen von alkalischen und sauren Gaskomponenten vorhanden sind und keine Additive zugegeben werden. Alkalische Schadstoffe wie z.B. Ammoniak liegen zumindest bei Altholz oder INBRE® im Überschuss vor (Kapitel 5.5). Das gereinigte Gas wird daher bei dieser Anordnung der Gasreinigungsstufen mindestens noch grössere Mengen Ammoniak enthalten.

Bei der Verwendung des Produktgases zur Methanolsynthese muss das Gas jedoch schadstofffrei sein. Für die ZWS-Vergasung von belasteten Brennstoffen ist in der Abbildung 9 ein mögliches System zur Produktgasreinigung aufgezeigt. Ein einwandfreier Betrieb der Gasreinigung ist allerdings nur für teearme Gase möglich, wie sie aus der Lurgi-ZWS oder aus der TPS-ZWS mit Dolomit-Cracker zu erwarten sind.

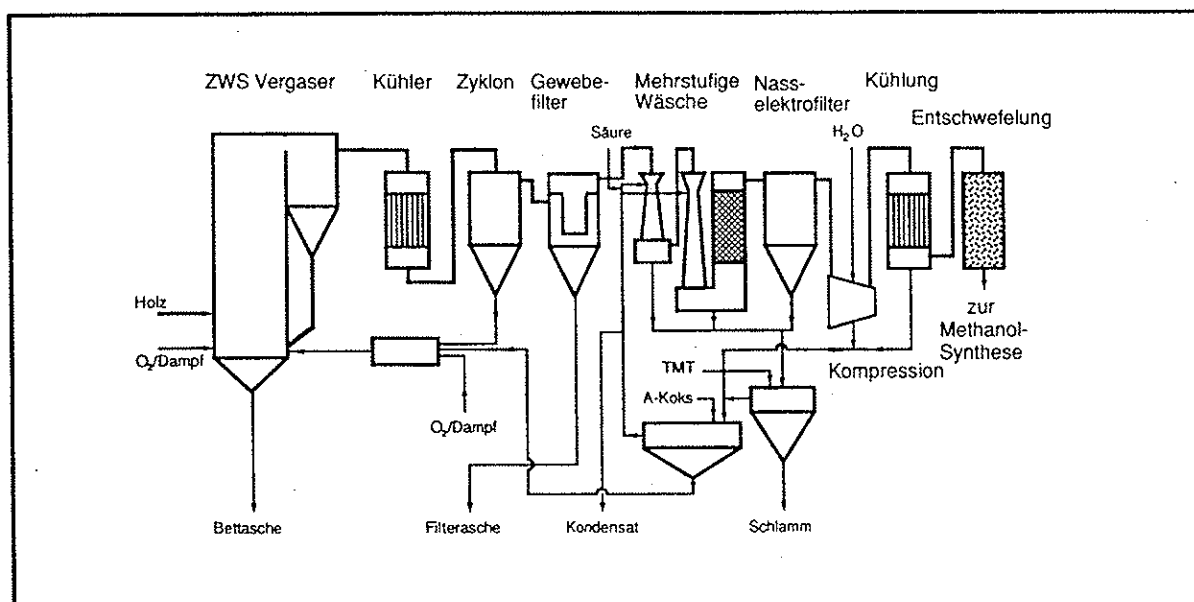


Abbildung 9: Vergasung von belasteten Brennstoffen in der ZWS und Vorschlag für Gasreinigung bei teearmen Produktgasen

Bemerkungen: Zur Adsorption von Teerverbindungen wird Aktivkohle (A-Koks) verwendet; Die Schlamm- und Kondensatbehandlung ist nicht aufgeführt.

Bei der Gasreinigung fällt eine trockene Gewebefilterasche, ein Kondensatschlamm und ein Kondensat an. Die Anzahl, Grösse und Anordnung der Absetzbecken sowie die Abwasserzusätze (Aktivkohle und/oder TMT-15) ist vom Vergaserbetrieb, der Effizienz der vorgeschalteten Entstaubung und den Brennstoffeigenschaften abhängig. Im Unterschied zur Gasreinigung gemäss Abbildung 8 wird ein Teil des salzhaltigen Kondensates aus den Wäschern aus

dem System ausgeschleust. Aufgrund der Verdünnung mit Kühlwasser aus der Kompressionsstufe ist die Salzkonzentration im Kreislaufwasser geringer als in der Gasreinigung gemäss Abbildung 8. Das Nasselektrofilter dient der Abscheidung von Aerosolen und Teerverbindungen. Nach der Kompression und der Schlusskühlung erfolgt die Restentschwefelung in einem Schachtreaktor mit Zinkoxid. Anschliessend gelangt das gereinigte Synthesegas in den Methanolreaktor.

8 Abwasser

8.1 Abwassermengen

Die Abwassermenge ist in hohem Masse von der Brennstoffeuchte, vom Vergaserbetrieb und der Kühlwassermenge aus der Gasreinigung abhängig.

Vergaser mit direktem Wärmeübergang (z.B. Lurgi, TPS) erfordern immer einen trockenen Brennstoff, während indirekte Verfahren (z.B. BCL) auch mit feuchten Brennstoffen ein Gas mit hohem Wärmeinhalt liefern können. In der Tabelle 18 sind die spezifischen Wassermengen im Produktgas aufgeführt, welche bei der Vergasung von Holz in der ZWS von Lurgi bzw. TPS und im BCL-Vergaser zu erwarten sind. Für die anschliessende Methanolsynthese muss das Produktgas vollständig getrocknet werden, so dass die Wassermengen im Produktgas den bei der Gasreinigung anfallenden Kondensatmengen entsprechen. Bei der Gasreinigung und Kompression fallen zusätzliche Abwassermengen an, da zur Kühlung des Produktgases Wasser verwendet wird ⁹.

Verfahren		Wasserinput		Wasseroutput	
		Brennstoffeuchte	Dampf	Produktgas	
Lurgi	kg H ₂ O/kg atro	0.080	0.080	0.198 +	1
BCL	kg H ₂ O/kg atro	0.113	0.290	0.403 *	2
	kg H ₂ O/kg atro	0.137	0.210	0.347 *	3
	kg H ₂ O/kg atro	0.339	0.920	1.259 *	3
	kg H ₂ O/kg atro	0.350	1.240	1.590 *	3
BCL (Variante 1)	kg H ₂ O/kg atro	0.180	0.253	0.433 #	4
BCL (Variante 2)	kg H ₂ O/kg atro	0.180	0.00	0.180 #	4

Tabelle 18: Spezifische Wassermengen im Brennstoff, im Dampf (Fluidisierungsmittel) und im Produktgas bei der Vergasung von Holz in der Lurgi ZWS und im BCL Vergaser
 Bemerkungen: + gemäss Offertstudie; * Experimentelle Basis, Wassermengen berechnet unter der Annahme, dass die Pyrolyse weder Wasser erzeugt noch verbraucht; # Berechnete Werte (mittlere Brennstoffeuchte von Altholz gem. Anhang A1.2; Variante 1: Dampf zur Fluidisierung (Volumenstrom äquivalent zu O₂/Dampfverbrauch bei Lurgi ZWS); Variante 2: Produktgas zur Fluidisierung).
 Quellen: 1 [Löffler 1993]; 2 [Wan et al. 1990]; 3 [Feldmann et al. 1988], s.a. Anhang A5; 4 [diese Studie].

⁹ Beispiel gemäss Lurgi-Offertstudie bei einer Holzfeuchte von $u = 8\%$, umgerechnet auf 100 Tagedonnen atro Holz: Insgesamt 88 tato Abwasser, davon 19.8 tato Kondensat.

Die Bestimmung der Kondensatmengen beim BCL-Vergaser geht davon aus, dass im Gaserzeuger kein Wasser verbraucht (d.h. keine Shiftreaktion und keine Dampfreformierung) und kein zusätzliches Wasser erzeugt wird (bei der Pyrolyse entsteht in erster Näherung kein Wasser). Das Ersetzen von Wasserdampf durch Stickstoff ändert die Gaszusammensetzung und die Gasausbeute nicht [Feldmann et al. 1988], so dass zumindest keine Wasser verbrauchende Reaktionen ablaufen. Für den Lurgi-Vergaser liegen die Mengenangaben gemäss der Offertstudie vor.

Die direkte Vergasung von getrocknetem Brennstoff mit Sauerstoff in der Lurgi ZWS führt zu rund 0.2 m^3 Kondensat pro Tonne trockenem Brennstoff. Bei höherem Feuchtegehalt des Brennstoffes steigt die Kondensatmenge (und der O_2 -Verbrauch) überproportional an, da die zur Trocknung erforderliche Wärmemenge durch Verbrennen von Brennstoff aufgebracht werden muss.

Die Versuche mit feuchten Brennstoffen im BCL-Vergaser erfolgten bei zunehmendem Feuchtegehalt des Brennstoffes mit einem deutlich höheren Dampfverbrauch. Der Dampf zur Fluidisierung ist dabei überhitzt [Feldmann et al. 1988]. Sofern die Überhitzung auf eine Temperatur von 400°C erfolgt (Angabe gemäss [Wan et al. 1990]), reicht der Energieinhalt des überhitzten Dampfes aus, den feuchten Brennstoff in situ auf deutlich weniger als 10% Restfeuchte zu trocknen, ohne dass eine Dampfkondensation stattfindet. Der Verzicht auf eine Brennstofftrocknung führt beim BCL-Verfahren in diesem Fall zu deutlich höheren Gas- und Kondensatmengen. Die höheren Gasmengen erfordern eine grösser dimensionierte Gasreinigung, was höhere Investitionskosten zur Folge hat. Bei der Kondensation des Wasserdampfes entstehen grosse Wärmemengen auf einem tiefen Temperaturniveau, so dass eine energetische Nutzung fraglich ist.

Beim BCL-Verfahren führt die Verwendung von Produktgas zur Fluidisierung bei nicht getrocknetem Altholz mittlerer Feuchte zu vergleichbaren Kondensatmengen wie die direkte Vergasung von getrocknetem Brennstoff in der Lurgi ZWS. Die maximal erreichbare Vergasungstemperatur wird bei feuchtem Brennstoff jedoch geringer sein als bei trockenem, da – zumindest in der Pilotanlage – die Wärmeübertragung zwischen dem Verbrennungs- und dem Pyrolysereaktor limitierend ist. Eine tiefere Vergasungstemperatur vermindert die Gas- und insbesondere die Wasserstoffausbeute, so dass bei einer allfälligen thermischen Reformierung zur Steigerung der Wasserstoffausbeute ein höherer Sauerstoffbedarf resultiert. Die Kondensatmengen werden bei feuchtem Brennstoff immer höher sein als bei trockenem Brennstoff.

Bei gleichen Anforderungen an die Gasqualität oder bei vergleichbarer Wasserstoffausbeute ist beim BCL-Verfahren auch bei trockenem Brennstoff mit vergleichbaren Kondensatmengen zu rechnen wie beim Lurgi Vergaser.

8.2 Abwasserfrachten bei Produktgasen mit hohen Teergehalten

Bei Vergasern mit hohen Teergehalten im Gas ist nur eine vorwiegend nasse Gasreinigung möglich. Die nicht reformierten Gase aus dem TPS- oder BCL-Vergaser weisen Teergehalte von mehreren g/Nm^3 auf, so dass eine trockene Partikelabscheidung z.B. in einem Gewebefilter nicht möglich ist. Zur Gasreinigung kommen nasse Verfahren wie z.B. eine Kombination von Rotationswäscher mit einem Nasselektrofilter in Frage. Zur Verminderung der Feststoffgehalte im Abwasser ist der Wäsche ein Zyklon zur Grobentstaubung vorgeschaltet.

Der Vergleich der Abwasserbelastung erfolgt anhand der Schadstofffrachten, da die spezifischen Abwassermengen von der Brennstoffeuchte, dem Vergasungssystem und vom Vergaserbetrieb abhängig sind (Kapitel 8.1). In der Tabelle 19 sind die Stoffströme bei der Vergasung von verschiedenen Brennstoffen zusammengestellt. Die Schadstofffrachten basieren auf einer Brennstoffmenge von 100 Tagedonnen trockenen Brennstoff. Kunststoffhaltige Brennstoffe, insbesondere die Produktionsabfälle (KuProd), weisen einen höheren Heizwert auf, so dass bei gleicher Vergaserleistung eine geringere Brennstoffmenge erforderlich ist bzw. eine geringere Abwasserfracht entsteht.

Die Bestimmung der Abwasserfrachten erfolgt unter folgenden Annahmen:

- Gasausbeuten bei der Vergasung von Holz (trocken): $0.87 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ atro (BCL) bzw. $1.29 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ atro Brennstoff (TPS). Bei der Kunststoffvergasung sind höhere Gasausbeuten zu erwarten (keine Angaben vorhanden).
- Vor der nassen Gasreinigung findet eine Vorentstaubung in einem Zyklon auf 4 g/Nm^3 trockenes Gas statt.
- Im Zyklon sind folgende Abscheidegrade möglich: 10% Chlor, 20% Fluor (Schätzwerte aus der Verbrennung von Altholz gemäss [Hasler et al. 1993]), 0% Hg, 24% Cd, 26% Cr, 27% Pb, 31% Cu, 18% Zn (Anhang A4.3 und A4.5). Im Zyklon findet keine Abscheidung von HCN, NH_3 , H_2S , COS und organischen Schadstoffen statt.
- Die nasse Gasreinigung vermag die gasförmigen Schadstoffe NH_3 , HCN, HCl und HF vollständig und H_2S sowie COS zu 80% abzuscheiden.
- Die Abwasserbelastung mit organischen Schadstoffen ist nicht vom Brennstoff abhängig.
- Phenolgehalt: a) Bei einem Druckvergaser ohne Teerreformierung weist das Kondensat einen rund 60mal höheren Phenolgehalt auf als bei einem Vergaser mit thermischer Reformierung bei 1100°C (gemäss Angaben [Fagernäs 1991]). Abschätzung Phenolgehalt bei teerarmem Gas gemäss Tabelle 12 in [Hasler et al. 1994a] (400 mg/l Phenol, $0.33 \text{ kg H}_2\text{O}/\text{kg}$ atro Holz) b) Die Phenolmenge sei der Teermenge proportional. Abschätzung Phenolgehalt bei teerarmem Gas gemäss Tabelle 12 in [Hasler et al. 1994a].

- CSB-/BSB-Gehalte: Beim BCL-Vergaser weist das Kondensat einen CSB-Gehalt zwischen 1500 und 5500 mg O₂/l auf [Feldmann et al. 1988]. Der BSB-Bedarf variiert zwischen 800 und 2000 mg O₂/l. Die minimale Vergasertemperatur beträgt 715°C, die mittlere Kondensatmenge rund 0.4 kg/kg atro Brennstoff, der pH-Wert des Kondensates 6.0.
- Teergehalt: Der abgeschätzte Gehalt beinhaltet nur die Teermengen (inklusive Phenole), nicht jedoch die C-haltige Flugaschefraktion. BCL-Vergaser: Der Teergehalt des Gases beträgt rund 10 g/Nm³ Gas (Kapitel 5.2). TPS-Vergaser ohne Dolomitcracker: Der Teergehalt des Gases beträgt rund 6 g/Nm³ Gas (Anhang A3, Abbildung A6).
- Fester Kohlenstoff: Der Kohlenstoffgehalt der Flugasche beträgt 80 Gew.-%.
- Das Verhältnis von HCN/NH₃ und COS/H₂S ist unabhängig vom Brennstoffgehalt und dem Vergasertyp.

Schadstoffe		Rinde	Altholz	KuProd	INBRE®
CSB	kg O ₂ /Tag	60 .. 220	60 .. 220	60 .. 220	60 .. 220
BSB ₅	kg O ₂ /Tag	30 .. 80	30 .. 80	30 .. 80	30 .. 80
Teer	kg/Tag	800 .. 900	800 .. 900	800 .. 900	800 .. 900
Phenole	kg/Tag	150 .. 540	150 .. 540	150 .. 540	150 .. 540
Fester Kohlenstoff	kg C/Tag	280 .. 410	280 .. 410	280 .. 410	280 .. 410
HCN	kg/Tag	11	28	9	54
NH ₃	kg/Tag	350	870	270	1670
H ₂ S	kg/Tag	34	38	19	92
COS	kg/Tag	1.2	1.4	0.7	3.3
HCl	kg/Tag	19	46	400	400
HF	kg/Tag	k.A.	0.8	3	13
Hg	g/Tag	4	30	3	10
Cd	g/Tag	46	76	6	160
Cr	g/Tag	280	1180	330	1240
Pb	g/Tag	320	23400	390	22600
Cu	g/Tag	240	940	10500	4400
Zn	g/Tag	7400	43500	26300	38500

Tabelle 19:

Schadstofffrachten in das Abwasser bei der Vergasung von 100 Tagedstonnen atro Abfallbrennstoff in einem Vergasungssystem, welches hohe Teergehalte erzeugt. Bemerkungen: KuProd = Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie; Die Heizwerte der Abfallbrennstoffe sind verschieden, so dass bei gleicher Anlageleistung andere Frachten resultieren; Transferkoeffizienten in das Rohgas gemäss Kapitel 5.4 (Rohgasstaubgehalt: 50 g/Nm³); Zumindest beim BCL-Verfahren ist ein Grossteil der Teerverbindungen wasserunlöslich; Brennstoffzusammensetzung und Quellen gemäss Kapitel 3.2.

Die abgeschätzte Phenolfracht ist im Vergleich zum chemischen oder biologischen Sauerstoffbedarf unerwartet hoch. Mögliche Gründe für den hohen Unterschied sind: a) Die Abschätzung für die Phenolfracht ist unzutreffend, b) Die Abschätzung für die CSB- und BSB-Frachten sind unzutreffend, c) sehr geringer löslicher Phenolanteil (z.B. nichtionische Form von Phenol wegen tiefem pH-Wert des Abwassers).

Das Abwasser enthält neben den Phenolverbindungen zwischen 800 und 900 kg organische Kohlenwasserstoffverbindungen. Typische Kohlenwasserstoffe im Teer von Biomassevergasern sind: Benzol, Toluol sowie polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wie Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren etc.. Ein Grossteil dieser Kohlenwasserstoffe ist in Wasser unlöslich und fällt voraussichtlich als ölige Flüssigkeit an. Das Teeröl kann als Brennstoff z.B. in den Vergaser zurückgeführt werden.

Die Stickstofffrachten sind bei der Vergasung von INBRE[®] am höchsten, da der Brennstoff u.a. aus Siedlungsabfall aufbereitet wird und daher Fäkalien- und Lebensmittelrückstände (Eiweiss) aufweisen kann. Bei einer Kondensatmenge von 0.198 kg/kg atro Brennstoff resultiert eine NH₃-Konzentrationen von rund 8 Gew.-%.

Die Chlorfrachten sind bei den kunststoffhaltigen Brennstoffen KuProd und INBRE[®] höher als bei Altholz, da die Abfälle entweder chlorhaltige Druckfarben (KuProd; Kapitel 3.2.3) oder PVC (INBRE[®]) enthalten. Der INBRE[®] enthält zudem einen höheren Fluoranteil (mögliche Quellen: Teflon, FCKW-haltige Schaumstoffe).

Die Schwermetallfrachten sind bei der Vergasung von Altholz und INBRE[®] höher als bei naturbelassener Rinde. Bei der Vergasung von Produktionsabfall (KuProd) sind die Frachten von Hg, Cd, Cr und Pb geringer oder vergleichbar mit denjenigen aus der Vergasung von Rinde. Ein Grossteil der Schwermetalle wird in löslicher Form vorliegen, da z.B. die Filteraschen aus der Altholzverbrennung ebenfalls hohe Schwermetalllöslichkeiten aufweisen [Hasler et al. 1994b]. Die Schwermetallgehalte im Abwasser liegen daher vermutlich selbst bei Rinde massiv über den zulässigen Grenzwerten gemäss der Verordnung über Abwassereinleitungen (Stand 8. Dez. 1985). In der Tabelle 20 sind hierzu einige Beispiele aufgeführt.

Schwermetall		Kondensat aus Rinden- vergasung	Anforderung zur Einleitung in öffentliche Kanalisation
Hg	g/m ³	0.2	< 0.01
Cd	g/m ³	2.3	< 0.1
Pb	g/m ³	16	< 0.5
Cu	g/m ³	12	< 1
Zn	g/m ³	370	< 2

Tabelle 20: Erwartete Kondensatzusammensetzung bei der Vergasung von Rinde und Vergleich mit den Einleitungsbedingungen in die öffentliche Kanalisation gemäss der Verordnung über Abwassereinleitungen (12. Dez. 1985)
Bemerkungen: Bei der Vergasung von Rinde fallen pro Tonne atro Brennstoff 0.2 m³ Kondensat an; Schadstofffrachten gemäss Tabelle 19.
Annahme: sämtliche Schwermetalle liegen in gelöster Form vor.

Bei der Gasreinigung findet z.B. eine rund 3fache Verdünnung des Kondensates statt (Kapitel 8.1), da zur Gaskühlung und -reinigung Wasser eingespritzt wird. Selbst durch diese prozessbedingte Verdünnung ist jedoch bei sämtlichen Brennstoffen eine Abwasserbehandlung erforderlich. Nebst den Schwermetallen müssen auch andere Schadstoffe wie Phenole, Schwefelwasserstoff und Cyanide entfernt werden. Die Schwermetallfällung ist z.B. mit dem Komplexbildner TMT 15 von Degussa möglich. In der Tabelle 21 sind die erwarteten Schlammengen für verschiedene Brennstoffe und einem teerreichen Produktgas zusammengestellt.

Schlammart		Rinde	Altholz	KuProd	INBRE®
fester Kohlenstoff	kg C/Tag	280 .. 410	280 .. 410	280 .. 410	280 .. 410
Schwermetalle	kg/Tag	23	152	108	147
Total	kg/Tag	300 .. 430	430 .. 560	390 .. 520	430 .. 560

Tabelle 21: Erwartete Schlammengen bei der Vergasung von 100 Tagestonnen atro Abfallbrennstoff in Vergasungssystemen, welches hohe Teergehalte erzeugen
Bemerkungen: KuProd = Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie; Bei der Vergasung fallen pro Tonne atro Brennstoff 0.2 m³ Abwasser an; Schadstofffrachten gemäss Tabelle 19; Die Teeröle und Phenole sind in der Zusammenstellung nicht enthalten; Die Stickstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen werden entweder oxidativ abgebaut oder verbleiben als Salze im Abwasser.
Annahme: sämtliche Schwermetalle liegen in gelöster Form vor; TMT 15-Verbrauchsmengen gemäss Anhang A6, Cr ist mit TMT 15 nicht fällbar.

Der Schlamm besteht zu 70% bis 90% aus kohlenstoffhaltiger Flugasche. Die Flugaschemenge ist durch das Vergasungsverfahren in der ZWS bedingt. Die schwermetallhaltige Schlammmenge ist bei der Vergasung von Rinde deutlich geringer als bei derjenigen von Abfallbrennstoffen.

8.3 Abwasserfrachten bei Produktgasen mit geringen Teergehalten

Eine Gasreinigung mit einer trockenen Entstaubung in einem Gewebefilter ist möglich, sofern das Gas geringe Teergehalte von wenigen 100 mg/Nm^3 enthält (Kapitel 7.2.2). Aufgrund der vorliegenden Kenntnisse ist davon auszugehen, dass bei der Vergasung in einer Lurgi ZWS auch ohne thermische Nachbehandlung des Gases eine Partikelabscheidung in einem Gewebefilter möglich ist. Das Gas aus dem TPS- oder BCL-Vergaser ist hingegen teerreich und muss thermisch reformiert werden, um eine Staubabscheidung in einem Gewebefilter zu ermöglichen. Eine katalytische Reformierung des Gases kommt bei der Vergasung von belasteten Brennstoffen weniger in Frage (Kapitel 6.3).

Der Vergleich der Abwasserbelastung erfolgt anhand der Schadstofffrachten, da die spezifischen Abwassermengen von der Brennstoffeuchte, dem Vergasungssystem und vom Vergaserbetrieb abhängig sind (Kapitel 8.1). In der Tabelle 22 sind die Stoffströme bei der Vergasung von verschiedenen Brennstoffen zusammengestellt. Die Schadstofffrachten basieren auf einer Brennstoffmenge von 100 Tagedonnen trockenen Brennstoff. Kunststoffhaltige Brennstoffe, insbesondere die Produktionsabfälle (KuProd), weisen einen höheren Heizwert auf, so dass bei gleicher Vergaserleistung eine geringere Brennstoffmenge erforderlich ist bzw. eine geringere Abwasserfracht entsteht.

Die Bestimmung der Abwasserfrachten erfolgt unter folgenden Annahmen:

- Transferkoeffizienten der Schwermetalle in das Rohgas gemäss Kapitel 5.4 (Rohgasstaubgehalt: 50 g/Nm^3).
Vor der Gasreinigung findet eine Vorentstaubung in einem Zyklon auf 4 g/Nm^3 trockenes Gas statt. Im Zyklon sind folgende Abscheidegrade möglich: 10% Chlor, 20% Fluor (Schätzwerte aus der Verbrennung von Altholz gemäss [Hasler et al. 1993]), 0% Hg, 24% Cd, 26% Cr, 27% Pb, 31% Cu, 18% Zn (Anhang A4.3 und A4.5).
- Im Zyklon und im Gewebefilter findet keine Abscheidung von HCN, NH_3 , H_2S , COS und organischen Schadstoffen statt.
- Die nasse Gasreinigung vermag die gasförmigen Schadstoffe NH_3 , HCN, HCl und HF vollständig und H_2S sowie COS zu 80% abzuscheiden.

- Der Partikelabscheidegrad im Gewebefilter beträgt 99,9%. Folgende Abscheidegrade sind möglich:
 - 99.9%: Chrom, Kupfer
 - 99%: Blei, Zink (Mittelwert von 4 Messwerten aus der Abscheidung in einem Keramikfilter bei 290°C bis 390°C. Verbrennung von Altholz; [Nussbaumer et al. 1993])
 - 90%: Cadmium (Mittelwert von 4 Messwerten aus der Abscheidung in einem Keramikfilter bei 290°C bis 390°C. Verbrennung von Altholz; [Nussbaumer et al. 1993])
 - 0%: Quecksilber
 - 61%: Chlor (Mittelwert von 4 Messwerten aus der Abscheidung in einem Keramikfilter bei 290°C bis 390°C. Verbrennung von Altholz; [Nussbaumer et al. 1993])
 - 80%: Fluor (Mittelwert von 4 Messwerten aus der Abscheidung in einem Keramikfilter bei 290°C bis 390°C. Verbrennung von Altholz; [Nussbaumer et al. 1993])
- Pro kg atro Brennstoff entstehen 1.29 Nm³ trockenes Gas.
- Der Kohlenstoffgehalt der Flugasche beträgt 80 Gew.-%.
- Der mittlere Teergehalt im Produktgas beträgt 500 mg/Nm³ trockenes Gas (Kapitel 5.2).
- Die Vergasungsvariante BCL-Vergaser mit thermischer Reformierung oder der TPS-Vergaser mit Dolomitreformierung führen zu einer gleichen organischen Schadstoffbelastung des Rohgases wie der Lurgi-Vergaser.
- Die thermische Reformierung des Rohgases nach einer Lurgi ZWS verändert die Schadstoffbelastung des Gases nicht.
- Die Abwasserfrachten für den CSB-, BSB₅-Bedarf sowie die TOC- und Phenolgehalte wurde aus Vergasungsversuchen mit Holz ermittelt (s. [Hasler et al. 1994a], Tabelle 12).
- Die Abwasserbelastung mit organischen Schadstoffen ist nicht vom Brennstoff abhängig.
- Das Verhältnis von HCN/NH₃ und COS/H₂S ist unabhängig vom Brennstoffgehalt und dem Vergasertyp.

Schadstoffe		Rinde	Altholz	KuProd	INBRE®
CSB	kg O ₂ /Tag	35	35	35	35
BSB ₅	kg O ₂ /Tag	10	10	10	10
TOC	kg C/Tag	12	12	12	12
Teer	kg/Tag	41	41	41	41
Phenole	kg/Tag	13	13	13	13
Fester Kohlenstoff	kg C/Tag	0.41	0.41	0.41	0.41
HCN	kg/Tag	11	28	9	54
NH ₃	kg/Tag	350	870	270	1670
H ₂ S	kg/Tag	34	38	19	92
COS	kg/Tag	1.2	1.4	0.7	3.3
HCl	kg/Tag	7	17	150	150
HF	kg/Tag	k.A.	0.2	0.8	2.6
Hg	g/Tag	4.0	30	3	10
Cd	g/Tag	4.6	7.4	0.6	16
Cr	g/Tag	0.3	1.2	0.3	1.2
Pb	g/Tag	3.2	230	3.9	230
Cu	g/Tag	0.2	0.9	10.1	4.4
Zn	g/Tag	74	440	270	390

Tabelle 22: Schadstofffrachten in das Abwasser bei der Vergasung von 100 Tagedstonnen atro Brennstoff in einem Vergasungssystem, welches geringe Teergehalte erzeugt.
 Bemerkungen: KuProd = Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie; Die Heizwerte der Abfallbrennstoffe sind verschieden, so dass bei einer gleicher Anlageleistung andere Frachten resultieren; Abschätzung für organische Schadstofffrachten gemäss Angaben in [Hasler et al. 1994a]; Brennstoffzusammensetzung und Quellen gemäss Kapitel 3.2.7.

Bei der Reinigung eines teearmen Gases ist das Abwasser nur geringfügig mit organischen Schadstoffen belastet. Die mengenmässig bedeutendste Fracht organischer Herkunft stammt vom Teer, welcher voraussichtlich als ölige Flüssigkeit vorliegen wird.

Die Schadstofffrachten bei der Vergasung von INBRE® unterscheiden sich wie bei der Reinigung eines teerreichen Gases von den anderen Brennstoffen, indem deutlich mehr Stickstoff- und im Abwasser anfallen als z.B. bei Altholz. Die Chlorfrachten sind bei der Vergasung von INBRE® und dem Produktionsabfall (KuProd) deutlich höher als bei derjenigen von Altholz.

Der Einsatz eines Gewebefilters führt zu geringen Schwermetallfrachten im Abwasser. Die Gehalte von Quecksilber, Cadmium und Zink liegen jedoch selbst bei Rinde über den Einleitungsbedingungen für Abwässer in die öffentliche Kanalisation (Kapitel 8.2), so dass eine Schwermetallfällung oder Adsorption unumgänglich ist. In der Tabelle 23 sind die erwarteten Schlammengen für verschiedene Brennstoffe und einem teearmen Produktgas nach der Schwermetallfällung mit TMT 15 zusammengestellt. Die Partikel werden vorgängig in einem Gewebefilter abgeschieden.

Schlammart		Rinde	Altholz	KuProd	INBRE®
fester Kohlenstoff	kg C/Tag	0.4	0.4	0.4	0.4
Schwermetalle	kg/Tag	0.2	1.4	0.8	1.4
Total	kg/Tag	1	2	1	2

Tabelle 23: Erwartete Schlammengen bei der Vergasung von 100 Tagedstonnen atro Brennstoff in Vergasungssystemen, welches geringe Teergehalte erzeugen
 Bemerkungen: KuProd = Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie; Bei der Vergasung fallen pro Tonne atro Brennstoff 0.2 m³ Abwasser an; Vor der Gaswäsche erfolgt eine Partikelabscheidung in einem Gewebefilter; Schadstofffrachten gemäss Tabelle 22; Die Teeröle und Phenole sind in der Zusammenstellung nicht enthalten; Die Stickstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen werden entweder oxidativ abgebaut oder verbleiben als Salze im Abwasser; Annahme: sämtliche Schwermetalle liegen in gelöster Form vor; TMT 15-Verbrauchsmengen gemäss Anhang A6.

Pro Tag fallen nur wenige Kilogramm Schlamm an, die Schlammengen sind nur geringfügig vom eingesetzten Brennstoff abhängig.

8.4 Vergleich der Abwasserfrachten bei der Altholzvergasung

Die Abwasserbelastung ist nebst den Schadstoffgehalten im Brennstoff durch das Vergasungssystem und den Vergaserbetrieb sowie durch die vorgeschaltete Partikelabscheidevorrichtung bestimmt. Bei einem Produktgas mit geringen Teergehalten ist eine praktisch vollständige Partikelabscheidung in einem Gewebefilter möglich, während bei Produktgasen mit hohen Teergehalten nur eine Vorentstaubung in einem Zyklon möglich ist. In den nachfolgenden nassen Gasreinigungsstufen fallen daher unterschiedliche Schadstoffmengen an. Produktgase mit geringen Teergehalten stammen z.B. aus dem Lurgi-ZWS-Vergaser. Hohe Teergehalte werden z.B. beim TPS- oder BCL-Vergaser ohne Teerreformierung beobachtet (Kapitel 5.2).

In der Tabelle 24 sind die Schadstofffrachten in das Abwasser bei Produktgasen mit hohen und geringen Teergehalten zusammengestellt. Als Brennstoff wird Altholz eingesetzt. Deutliche Unterschiede sind sowohl in der organischen (Teer, Phenole) als auch in den Schwermetallfrachten zu erkennen. Die Teer- und Phenolfrachten sind vom Vergasungssystem und dem Vergaserbetrieb abhängig, jedoch nicht von der eingesetzten Gasreinigung. Ein Grossteil der Kohlenwasserstoffverbindungen wird vermutlich als ölige Flüssigkeit vorliegen, so dass eine mechanische Abtrennung aus dem Abwasser möglich ist. Bei einem Vergasergas mit hohem Teergehalt entstehen deutlich mehr Schlämme als bei einem teearmen Gas. Die Partikelabscheidung in einem Gewebefilter führt zu einer deutlichen Reduktion der Schwermetallbelastung und zu geringeren Schlammengen als eine hauptsächlich nasse Partikelabscheidung. Bei einem Gas mit hohem Teergehalten fällt die C-haltige Flugasche gemeinsam mit den Schwermetallschlämmen an.

Schadstoffe		Produktgas mit hohem Teergehalt	Produktgas mit geringem Teergehalt
CSB	kg O ₂ /Tag	60 .. 220	35
BSB ₅	kg O ₂ /Tag	30 .. 80	10
TOC	kg C/Tag	-	12
Teer	kg/Tag	800 .. 900	41
Phenole	kg/Tag	150 .. 540	13
Fester Kohlenstoff	kg C/Tag	370	0.26
HCN	kg/Tag	28	28
NH ₃	kg/Tag	870	870
H ₂ S	kg/Tag	47	47
COS	kg/Tag	1.7	1.7
HCl	kg/Tag	46	17
HF	kg/Tag	0.8	0.2
Hg	g/Tag	30	30
Cd	g/Tag	76	7.4
Cr	g/Tag	1180	1.2
Pb	g/Tag	23400	230
Cu	g/Tag	940	0.9
Zn	g/Tag	43500	440
Schlamm aus Gaswäsche	kg/Tag	430 .. 560	2

Tabelle 24: Schadstofffrachten in das Abwasser bei der Vergasung von 100 Tagedonnen Alt-holz in Produktgasen mit hohem und geringem Teergehalt
 Bemerkungen: Annahmen und Bemerkungen siehe Kapitel 8.2 und 8.3; Schlamm = C-Anteil der Flugasche und Metallschlamm aus der Fällung mit TMT 15.

9 Kostenschätzungen

9.1 Investitionskosten für Vergaser und Gasreinigung

Präzise Kostenschätzungen für die Gasreinigung nach einem Vergaser sind nicht möglich, da keine verbindlichen Offerten mit Garantieverpflichtungen vorliegen. Als Basis dienen die Kostenangaben gemäss der Lurgi-Offertstudie, welche für unbelastete Brennstoffe wie Holz und Rinde ausgearbeitet wurde. In der Kostenschätzung der Lurgi-Offertstudie sind folgende Posten nicht enthalten:

- Fundamentarbeiten und Baustellenvorbereitung
- Prozessleitsystem
- Elektrosystem
- Montageüberwachung und Inbetriebnahme

In der Tabelle 25 sind Kostenschätzungen für verschiedene Varianten des Lurgi- und des BCL-Vergasers zusammengestellt. Die TPS-Variante ist darin nicht aufgeführt, da keine Kostenangaben verfügbar sind und ein katalytisches Teercracken mit Dolomit bei Altholz oder ähnlichen Abfällen weniger in Frage kommt. Die Kosten für einen TPS-Vergaser mit katalytischem Teercracker dürften jedoch höher liegen als diejenigen für einen Lurgi-ZWS-Vergaser. Bei der Kostengegenüberstellung sind die unterschiedlichen Synthesegas- bzw. theoretischen Methanolausbeuten zu berücksichtigen.

Für die Kostenschätzungen gemäss Tabelle 25 wurde folgende Datenbasis verwendet:

- Produktgasmenge/-zusammensetzung für BCL und BCL-R: Versuch #115 (Kapitel 5.1, Anhang A2).
- Produktgasmenge/-zusammensetzung und Kosten für Lurgi-ZWS: Offertstudie
- Sauerstoffverbrauchswerte (Kapitel 6.2):

Referenz (Lurgi-Offertstudie; unbelastetes Holz):	0.34 kg/kg atro
Lurgi ZWS ohne Reformier (Lurgi Var; Altholz, Abfälle):	0.34 kg/kg atro
BCL-Vergaser mit Reformier (BCL-R; Altholz, Abfälle):	0.33 kg/kg atro
- Spezifische Produktgasausbeuten (Anhang A2; Bezug auf feuchtes Gas inkl. Stickstoff bei 1 atm. und 0°C):

Referenz (Lurgi-Offertstudie; unbelastetes Holz):	1.562 Nm ³ /kg atro
Lurgi ZWS ohne Reformier (Lurgi Var; Altholz, Abfälle):	1.562 Nm ³ /kg atro
BCL-Vergaser ohne Reformier (BCL; Altholz, Abfälle):	0.948 Nm ³ /kg atro
BCL-Vergaser mit Reformier (BCL-R; Altholz, Abfälle):	1.380 Nm ³ /kg atro

- Spezifische Synthesegasausbeuten (Anhang A2):

Referenz (Lurgi-Offertstudie; unbelastetes Holz):	0.939 Nm ³ /kg atro
Lurgi ZWS ohne Reformier (Lurgi Var; Altholz, Abfälle):	0.939 Nm ³ /kg atro
BCL-Vergaser ohne Reformier (BCL; Altholz, Abfälle):	0.548 Nm ³ /kg atro
BCL-Vergaser mit Reformier (BCL-R; Altholz, Abfälle):	0.950 Nm ³ /kg atro
- 1 Nm³ Synthesegas kann maximal 0.477 kg MeOH erzeugen ($2 \text{ H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$).

Annahmen und Bemerkungen zu den Kostenschätzungen:

- In den Kostenangaben nicht enthalten sind: Aufbereitung, Trocknung, Lagerung des Brennstoffs, Methanolerzeugung und -reinigung, Stromerzeugung, Abwasserreinigung
- Die Beschickung von Gemischen aus Holz, Kunststoff und/oder Papier/Karton ist mit einer Beschickungseinheit und in jedem Mengenverhältnis möglich. Die Beschickungseinheit für Gemische erfordert vergleichbare Investitionskosten wie diejenige für Holz.
- Die Investitionskosten für die Entaschung von asche- und fremdstoffreichen Brennstoffen sind vergleichbar mit denjenigen von aschearmen Brennstoffen.
- Die Vergasung von kunststoffhaltigen Brennstoffen in der Lurgi-ZWS führt nicht zu höheren Investitionskosten, d.h. die Vergasungsmittelstufe und die höhere Reaktorhöhe (Steigerung der Verweilzeit des Gases) fallen kostenmässig nicht ins Gewicht.
- Die Teerabscheidung in den Wäschern, im Gewebe- und im Nasselektrofilter sowie im Kompressor ist ausreichend, so dass keine weiteren Massnahmen zur Reduktion von Teerverbindungen erforderlich sind.
- Lurgi-ZWS: Die Zusammensetzung der Hauptkomponenten im Produktgas und der Sauerstoffverbrauch ist bei Vergasung von Altholz gleich wie bei unbelastetem Holz.
- Vergaserkosten der Referenzanlage (Lurgi; Holz als Brennstoff) wird als Differenz von Gesamtkosten - Kosten der Einzelkomponenten (Abhitzekessel, Gewebefilter, Gaskühler, Wäscher) bestimmt.
- Die Vergasung von chlorhaltigen Abfällen stellt höhere Materialanforderungen insbesondere beim Abhitzekessel. Annahme: Die Kesselkosten sind gegenüber dem Referenzbrennstoff Holz um 50% erhöht.
- BCL-Vergaser: Kostenschätzung gemäss [Wan et al. 1990] nach Umrechnung von 200 auf 100 Tagestonnen (Umrechnungsfaktor: 1 US\$ = 1.40 SFr.). In den Kosten für den BCL-Vergaser sind die Kosten der Verbrennungswirbelschicht enthalten [Wan et al. 1990]. Die Entaschung von Fremdstoffen im Gaserzeuger führt zu Mehrinvestitionen von 0.3 Mio SFr. (Schätzung). Das System erfordert zwei Abhitzekessel (Gaserzeuger, Verbrennungswirbelschicht). Kosten gemäss [Wan et al. 1990].

- Das BCL-System erfordert mindestens 1 Gewebefilter für die Abgasreinigung aus der Verbrennungswirbelschicht. Der Abgasvolumenstrom betrage 12'000 Nm³/h ($\lambda = 1.4$; Schätzung gemäss Angaben [Katofsky 1993]). Kosten exkl. Montage/Inbetriebnahme gemäss [Nussbaumer et al. 1994], die Filterflächenbelastung beträgt 40 Bm³/h m². Beim BCL-System ohne Reformier ist ein Gewebefilter im Produktgasstrom wegen den hohen Teergehalten nicht einsetzbar.
- Die Reformierkosten betragen 50% der Vergaserkosten (Reformiertemperatur: 1200°C).
- Kosten Nasselektrofilter gemäss mündlicher Mitteilung von Eisenwerke Kaiserslauten (EWK), Preisbasis 1995
- Kosten der Entschwefelungsvorrichtung, Prozessleitsystem, Elektroarbeiten als Schätzwerte.
- Die Kostenberechnung von Einzelkomponenten erfolgt mit Bezug auf den Volumenstrom, welcher bei dem entsprechenden Vergasungssystem resultiert.
- Kosten für Montage/Inbetriebnahme: 15% von Zwischentotal
- Kostenformel für Up-/Downscaling von Einzelkomponenten:

$$\text{Kosten2} = \text{Kosten1} \times \left(\frac{\text{Leistung2}}{\text{Leistung1}} \right)^{0.7} \text{ [OPPA 1989]}$$
- Die maximale Methanolproduktionsrate entspricht einem theoretischen Wert, was den Einsatz eines Shiftreaktor ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) und einer vollständigen Wasserstoffausnutzung voraussetzt ¹⁰. Simulationsrechnungen zeigen, dass bei ZWS-Vergasung mit O₂/Dampf von 100 Tagedstonnen atro Holz ohne Shiftreaktor maximal rund 30 Tagedstonnen Methanol (Rohmethanol) produziert werden können [Covelli 1995]. Die Verwendung eines Shiftreaktors im Bypassstrom lässt eine Steigerung der Methanolproduktion auf maximal rund 40 Tagedstonnen erwarten.

¹⁰ Um die kosten- und energieintensive CO₂-Wäsche zu vermeiden und das H₂/CO-Verhältnis zu erhöhen, wird nur ein Teil des Synthesegasstroms in den MeOH-Reaktor geführt. Der Wasserstoff wird mittels PSA aus dem restlichen Synthesegas (=Bypassstrom) abgetrennt und gelangt mit dem Kreislaufgas in den Methanol-Synthesereaktor. Der Shiftreaktor konvertiert das Gas im Bypassstrom.

Komponente		Referenz	Lurgi Var	BCL	BCL-R
PSA O ₂ -Anlage	MFr.	2.6 *	2.6 *	-	2.6 *
Vergaser	MFr.	10.8 *	10.8 *	1.5	1.5
Reformer	MFr.	-	-	-	0.6
Abhitzeessel	MFr.	0.4 *	0.6	0.21	0.21
Zyklon/Gewebefilter	MFr.	0.6 *	0.6 *	0.52	0.52+0.6 *
Gaskühler/Wäscher	MFr.	0.9 *	0.9 *	0.65	0.85 +
Nasselektrofilter	MFr.	-	0.5	0.5	0.5
Kompression/Schlusskühlung	MFr.	2.7 *	2.7 *	1.9 +	2.5 +
Entschwefelung	MFr.	0.4	0.4	0.4	0.4
Zwischentotal	MFr.	18.4	19.1	5.3	10.3
Prozessleitsystem	MFr.	2.5	2.5	2.5	2.5
Elektroarbeiten	MFr.	0.2	0.2	0.2	0.2
Montage/Inbetriebnahme	MFr.	2.8	2.8	0.8	1.5
Endtotal	MFr.	23.9	24.6	9.2	14.5
Max. MeOH-Produktionsrate	t/Tag	44.8	44.8	26.1	45.3

Tabelle 25: Kostenschätzung für die Erzeugung und Reinigung von Synthesegas aus der Vergasung von 100 Tagedonnen atro Brennstoff sowie die maximal mögliche Methanolproduktionsrate

Bemerkungen: Kosten exkl. Abwasseraufbereitung/-reinigung; * Kostenangaben basierend auf Lurgi-Offertstudie und [Löffler 1995b]; + Berücksichtigung des Volumenstromes mit Hilfe einer Kostenformel für Up-/Downscaling.

Referenz = Lurgi-Offertstudie: ZWS-Vergaser mit Nachvergasung der Flugasche, ohne Reformer (unbelastetes Holz)

Lurgi Var = Lurgi Variante: ZWS-Vergaser mit Nachvergasung der Flugasche, ohne Reformer(Altholz; Abfälle)

BCL = BCL-Vergaser ohne Reformer (Altholz; Abfälle)

BCL-R = BCL-Vergaser mit Reformer (Altholz; Abfälle)

Die Vergasung von belasteten Abfällen in der Lurgi-ZWS und die Reinigung des Produktgases für Synthesegaszwecke führt zu Investitionskosten von rund 25 Mio SFr.. Im Vergleich zur Variante mit unbelastetem Brennstoff wie Holz sind die Mehrinvestitionen gering, sie betragen rund 0.7 Mio. SFr. bzw. knapp 3%. Die Mehrinvestitionen sind hauptsächlich durch die Verwendung eines Nasselektrofilters zur Abscheidung von Aerosolen, Teer und Salzen.

Die Investitionskosten für ein BCL-Vergasungssystem mit gleicher maximaler Methanolproduktionsrate fallen rund 10 Mio SFr. niedriger aus als für das Lurgi-System. Der Grund dafür sind die deutlich geringeren Vergaserkosten von rund 1.5 Mio. SFr. gegenüber 10.8 Mio. SFr.

9.2 Betriebskosten durch Rückstandsentsorgung

Bei der Vergasung und der Gasreinigung entstehen folgende Rückstände:

- Vergasungsrückstände (Bettasche, Zyklonasche, Filterasche)
- Abwasser und Schlämme
- Beladene Sorbentien (z.B. ZnO aus Entschwefelung, Aktivkohle aus Teeradsorption)

Die Rückstandsmengen sind vom Vergasungssystem, vom Vergaserbetrieb und von der Schadstoffbelastung der eingesetzten Brennstoffe abhängig. In der Tabelle 26 sind die Rückstandsmengen zusammengestellt, welche bei der Vergasung von 100 Tagedstonnen trockenem Altholz bei einem teearmen und -reichen Produktgas anfallen.

Schadstoffe		Produktgas mit hohem Teergehalt	Produktgas mit geringem Teergehalt
Bettasche	kg/Tag	4800 .. 5200	4800
Zyklonasche	kg/Tag	4000 .. 5900	5900
Gewebefilterasche	kg/Tag	0	520
Teer	kg/Tag	800 .. 900	41
Phenole	kg/Tag	150 .. 540	9
Abwasser	kg/Tag	88000	88000
Aktivkohle	kg/Tag	1200 .. 3200	70
Schlamm aus Gaswäsche	kg/Tag	430 .. 560	2

Tabelle 26: Rückstands- und Kondensatmengen bei der Vergasung von 100 Tagedstonnen atro Altholz in Vergasungssystemen, welche hohe oder geringe Teergehalte erzeugen
 Bemerkungen: Mengenangaben mit Bezug auf Trockensubstanz; Gewebefilterasche: = Flugasche + Chlorverbindungen + Metallverbindungen; Schlamm = C-Anteil der Flugasche + Metallschlamm aus der Fällung mit TMT 15).

Annahmen: Mittlerer Aschegehalt des Brennstoffes: 6.1 Gew.-%; Brennstofffeuchte $u = 8$ Gew.-%; Kein zusätzliches Bettmaterial zur Fluidisierung; Aus 1 kg atro Brennstoff entstehen 0.87 Nm^3 teerreiches bzw. 1.29 Nm^3 teearmes Gas sowie 0.198 kg Kondensat; Der Feststoffgehalt im Rohgas beträgt 50 g/Nm^3 (80% C), der Teergehalt 10 g/Nm^3 (teerreiches Gas) bzw. 0.5 g/Nm^3 (teearmes Gas); Im Zyklon erfolgt eine Reduktion des Feststoffgehaltes auf 4 g/Nm^3 Gas; 10 Gew.-% des Teers und 100% der Phenole sind wasserlöslich; Adsorptionskapazität der Aktivkohle für gelösten Teer und Phenole: tot. 20 Gew.-%..

Die Abwassermenge von rund 88 m^3 ist höher als die Kondensatmenge von rund 20 m^3 , da zur Gaskühlung vor den Wäschern und im Kompressor Wasser verwendet wird.

für den Lurgi-Vergaser. Ein Investitionskostenvergleich mit Wirbelschichtfeuerungen zeigt jedoch, dass die Vergaserkosten beim BCL-System zu tief angesetzt sind. Die Kosten für eine Wirbelschichtfeuerung von 10 MW Leistung bzw. rund 15'000 Nm³/h Abgas ¹¹ betragen gemäss einer aktuellen Untersuchung 19.3 Mio. SFr. [Nussbaumer et al. 1994]. In diesen Kosten ist ein Dampfkessel (200°C, 16 bar) sowie der Aufwand für die Montage- und Inbetriebnahme enthalten. Ein mit Sauerstoff/Dampf betriebener 20 MW-Vergaser erzeugt rund 5000 Nm³/h Gas. Sofern die Anlagekosten hauptsächlich durch den Volumenstrom bestimmt sind, ergeben sich für einen 20 MW-Vergaser Investitionskosten von rund 7.8 Mio. SFr. (exkl. Montage/Inbetriebnahme; Kostenberechnung gemäss Up-/Downscalingformel [OPPA 1989]). Das BCL-Vergasungssystem erfordert zusätzlich zur Gaserzeugerwirbelschicht eine Verbrennungswirbelschicht, so dass die effektiven Investitionskosten für die gesamte Vergasungseinheit mindestens gleich hoch sein werden wie für den Lurgi-Vergaser.

¹¹ Bei einer Holzfeuchte $u = 20\%$, einem Kesselwirkungsgrad von $\eta = 90\%$, einer Luftüberschusszahl von $\lambda = 1.3$ und einer Abgasfeuchte von 10% resultiert bei einer 10 MW Feuerung ein Abgasvolumenstrom von rund 15'000 Nm³/h (feuchtes Abgas).

Bei einem teerreichen Gas fallen zwischen 8.8 und 11.1 Tonnen trockene, feste Rückstände und rund 800 kg Teeröle an. Das Kondensat enthält zwischen 2.5 bis 6 Tonnen wässrige Schlämme und Aktivkohle (Annahme Feuchtegehalt: je $u = 50\%$). Die Bedingungen zur Einleitung des Abwassers in die öffentliche Kanalisation können voraussichtlich nach der Adsorption von gelösten Teerverbindungen und Phenolen an Aktivkohle erfüllt werden. Das Abwasser enthält im weiteren leicht lösliche Salze wie z.B. KCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sowie Verbindungen wie Cyanwasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, was eine weitere Abwasserconditionierung erforderlich macht. Bei dieser Abwasserconditionierung fallen voraussichtlich vernachlässigbare Mengen von festen Rückständen an. Eine Reduktion der Salzfracht ist nicht vorgesehen.

Bei einem teearmen Gas fallen täglich rund 11.2 Tonnen trockene, feste Rückstände und etwa 40 kg Teerverbindungen an. Das Kondensat ist praktisch frei von Feststoffen und Schlämmen. Die Adsorption von Phenolen und Teerverbindungen führt zu einem Aktivkohleschlammmenge von rund 150 kg pro Tag (Annahme Feuchtegehalt: $u = 50\%$). Das Abwasser enthält leicht lösliche Salze wie z.B. KCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sowie Verbindungen wie Cyanwasserstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, was wiederum eine weitere Abwasserconditionierung erforderlich macht.

Die Restentschwefelung des gereinigten Gases in einem ZnO-Absorber führt sowohl bei teerreichen und teearmen Produktgasen zu geringen Reststoffmengen. Die Eliminierung von z.B. 20% der gesamten Schwefelfracht erfordert bei Altholz rund 24 kg ZnO pro Tag und führt zu rund 28 kg ZnS.

Die festen Rückstände können entweder direkt in eine Reststoff- oder Reaktordeponie gemäss Technischer Verordnung über Abfälle TVA (Stand 1.1.1993) abgelagert oder müssen in einer Sondermülldeponie entsorgt werden. Anstatt der Sondermülldeponierung können die Rückstände auch aufgearbeitet und z.B. in einer Reaktordeponie abgelagert werden. In der Tabelle 27 sind die erwarteten Entsorgungskosten der festen Rückstände und des Abwassers aus der Vergasung von 100 Tagedonnen an Brennstoff zusammengestellt. Zur Berechnung der Entsorgungskosten werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Bettasche kann in einer Reaktordeponie entsorgt werden
- Die Zyklonasche (80 Gew.-% C) wird als Brennstoff in den Vergaser zurückgeführt, der anorganische Teil fällt mit der Bettasche an.
- Die Gewebefilteraschen, der Schlamm aus der Gaswäsche und das ZnS müssen in Sondermülldeponien entsorgt oder aufbereitet werden. Die Feuchte des Schlammes beträgt $u = 50\%$.
- Die beladene Aktivkohle ist schwermetallfrei und kann als Brennstoff in den Vergaser zurückgeführt werden. Es entstehen keine Entsorgungskosten.

Schadstoffe		Altholzvergasung mit hohen Teergehalten	Altholzvergasung mit geringen Teergehalten
Bettasche/Zyklonasche	SFr./Tag	1680 .. 1910	1800
Gewebefilterasche	SFr./Tag	0	780
Aktivkohle	SFr./Tag	0	0
Schlamm aus Gaswäsche	SFr./Tag	970 .. 1260	5
Abwasser	SFr./Tag	90	90
Total	SFr./Tag	2700 .. 3200	2700

Tabelle 27: Entsorgungskosten der Rückstände und des Abwassers aus der Vergasung von 100 Tagestonnen atro Altholz in Vergasungssystemen, welche hohe oder geringe Teergehalte erzeugen
 Bemerkungen: Mengen gemäss Tabelle 24; Entsorgungskosten in Reaktor- bzw. Reststoffdeponie: 300 SFr./t; Entsorgungskosten in Sondermülldeponie bzw. Aufbereitungskosten zur Entsorgung in Reaktordeponie: 1500 SFr./t; Entsorgungsgebühr für Abwasser: 1 SFr./m³.

Die Entsorgungskosten sind bei einem teerreichen Gas nur minim grösser als bei einem teearmen Gas, da die teerbeladene Aktivkohle als Brennstoff in den Vergaser zurückgeführt wird. Falls die prozessinterne Verwertung der Aktivkohle nicht möglich ist, verdoppeln sich die Entsorgungskosten bei teerreichen Produktgasen. Die jährlichen Kosten für die Rückstandsentsorgung belaufen sich auf rund 800'000 SFr..

10 Schlussfolgerungen

Unter den Annahmen, dass

- die Zwischenlagerung und Beschickung der Brennstoffe in den Vergaser ohne signifikanten Mehraufwand möglich ist
- die Vergasung ein teerfreies Produktgas liefert und
- die Entsorgungserlöse für den Brennstoff in etwa den Angaben gemäss Tabelle 7 (Kapitel 3.2.7) entsprechen,

nimmt die Qualität bzw. die Eignung der Brennstoffe zur Vergasung in einer Biometh-Anlage in folgender Reihenfolge ab:

KuProd > KuVerp > Altholz > Altpapier > Restholz > INBRE® > Klärschlamm

Der Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie (KuProd) weist die günstigsten Eigenschaften auf. Das Abfallsortiment weist einen hohen Heizwert, ein hohes H/C-Verhältnis und eine geringe Schwermetallbelastung auf und enthält keine Fremdstoffe wie Steine oder Nägel. Die Schadstoffbelastung und die Fremdstoffanteile von Verpackungsabfällen aus Gewerbe-, Industrie- und Handelsunternehmen (KuVerp), von Altpapier sowie von unbelastetem Holz und Restholz aus dem holzverarbeitenden Gewerbe sind geringer als diejenigen von Altholz. Die Verfügbarkeit von Altpapier, unbelastetem Holz und Restholz ist geringer als diejenige von Altholz. Zudem sind die Beschaffungskosten höher. Der INBRE® weist eine höhere Belastung an Stickstoff, Schwefel, Chlor und Fluor auf als Altholz, der Heizwert und die Schwermetallbelastung ist mit Altholz vergleichbar. Klärschlamm enthält hohe Schwermetall- und Aschegehalte und weist einen geringen Heizwert auf.

Beim Einsatz von Brennstoffgemischen wie z.B. von Holz mit Kunststoffen sind nur geringe Variationen in den Mengenverhältnissen zulässig, da die elementare Zusammensetzung (C, H und O) der beiden Brennstoffe verschieden sind. Der Sauerstoffbedarf und die Prozessführung (z.B. Stufung und Mengenverhältnis des Vergasungsmittel) sind in hohem Masse von der Zusammensetzung des Brennstoffgemisches abhängig. Die Vergasung von Kunststoffen führt zu einem höheren Sauerstoffverbrauch und zu einer höheren Synthesegasausbeute als die Vergasung von Holz. Ein Sauerstoffdefizit kann z.B. zu hohen Teergehalten im Produktgas führen und dadurch die nachfolgende Entstaubung im Gewebefilter verunmöglichen. Ein Sauerstoffüberangebot verringert die Synthesegasausbeute und kann zur Sinterung von Bettasche führen. Eine gleichbleibende Gasqualität und ein zuverlässiger Vergasungsbetrieb erfordert daher konstante Massenströme von Kohlen-, Wasser- und Sauerstoff. Die Gasqualität ist möglicherweise zusätzlich durch die variable Reaktivität der Brennstoffe beeinflusst. Allerdings ist selbst die Reaktivität von unbelastetem Holz variabel (s.a. [Hasler et al. 1994a], Abbildung 3).

Im Gegensatz zu Holz ergeben sich bei der Abfallvergasung für den ZWS-Vergaser von Lurgi deutliche Vorteile, sofern der Lurgi-Vergaser ein teearmes Produktgas erzeugt und eine Entstaubung in einem Gewebefilter möglich ist.

Das TPS-Verfahren weist gegenüber dem Lurgi-Verfahren Nachteile und grössere Unsicherheiten auf. Das teerreiche Produktgas aus dem TPS-Vergaser erfordert entweder eine thermische oder katalytische Reformierung. Die thermische Produktgasreformierung führt zu einem zusätzlichen Sauerstoffverbrauch von mindestens 0.3 kg O₂/kg atro Brennstoff und zu einer Verminderung der Synthesegasausbeute. Bei der Abfallvergasung mit katalytischer Reformierung sind erhöhte Aktivitätsverluste und Kontaminationen des Katalysators mit Schwermetallen oder Salzen zu erwarten. Eine katalytische Reformierung kommt allenfalls mit Dolomit in Frage, welches zugleich ein Adsorbens für Chlorwasserstoff ist. Gemäss den Angaben von TPS ist die Katalysatoraktivität im Dolomitcracker bei 1000 ppm HCl genügend hoch, um ein teearmes Gas zu erzielen. Aufgrund von Laborversuchen ist allerdings davon auszugehen, dass die Katalysatoraktivität bei HCl-Gehalten von einigen 100 ppm ungenügend ist. Möglicherweise muss dem Vergaser ein Adsorbens (z.B. Dolomit) zugegeben werden, welches einen Grossteil des HCl adsorbiert. Das beladene Adsorbens wird z.B. mit der Bettasche ausgetragen. Die Ergebnisse aus Vergasungsversuchen im TPS-Pilotvergaser mit Holz oder anderen Brennstoffen sind nicht zugänglich, so dass eine Beurteilung der Gaszusammensetzung und des Vergaserbetriebes nicht möglich ist. Der TPS-Vergaser mit anschliessendem Dolomitcracker wird mindestens gleich hohe Investitionskosten aufweisen wie die Lurgi-ZWS.

Die Synthesegasausbeute ist beim BCL-Vergaser deutlich geringer als z.B. bei den ZWS-Vergasern von Lurgi oder TPS. Das Produktgas weist zudem einen hohen Teergehalt auf, so dass eine Entstaubung in einem Gewebefilter nicht möglich und eine hohe Abwasserbelastung mit organischen Stoffen und Schwermetallen zu erwarten ist. Zur Steigerung der Synthesegasausbeute sowie zur Umsetzung von Teer- und Kohlenwasserstoffverbindungen muss demnach in einem nachgeschalteten Reaktor eine Reformierung erfolgen. Die thermische Reformierung ist der katalytischen vorzuziehen. Die thermische Reformierung erfordert etwa gleich viel Sauerstoff wie die Vergasung in der Lurgi-ZWS. Die Gasqualität und die Synthesegasausbeute ist voraussichtlich mit derjenigen aus dem Lurgi-Vergaser vergleichbar, sofern der Brennstoff trocken ist ($u < 10\%$), möglichst wenig oder kein Dampf zur Fluidisierung verwendet und zur thermischen Teer- und Kohlenwasserstoffreformierung Sauerstoff eingesetzt wird. Bei hohem Feuchtegehalt des Brennstoffes oder beim Einsatz von hohen Dampfmen gen zur Brennstofffluidisierung führt die thermische Reformierung jedoch zu einer drastischen Reduktion der Synthesegasausbeute. Das thermische Reformieren des Produktgases aus dem BCL-Vergaser wurde bisher nicht untersucht.

Das BCL-Verfahren ist für die Synthesegasherstellung aus Kunststoffen weniger geeignet, da im Gaserzeuger vor allem die thermische Zersetzung der Kunststoffmoleküle in niedermolekulare Kohlenwasserstoffe stattfindet und das Produktgas daher ohne Sekundärreformierung wenig Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthalten wird. Die Vergasung von Gemischen aus Holz und Kunststoffen wurde bisher nicht untersucht.

Aufgrund von Literaturangaben kommt der BCL-Vergaser deutlich günstiger zu stehen als der Lurgi-Vergaser gemäss Offertstudie. Ein Kostenvergleich mit Verbrennungsanlagen ähnlicher Bauart zeigt jedoch, dass die Investitionskosten für den BCL-Vergaser mindestens in der gleichen Grössenordnung liegen müssen wie diejenigen für einen Lurgi-ZWS-Vergaser.

Im Vergleich zur Holzvergasung ergeben sich bei der Abfallvergasung folgende konstruktive Änderungen beim Vergaser:

- Die Brennstoffzwischenlagerung und Beschickung muss den Brennstoffen angepasst sein. Die Flexibilität der Brennstoffwahl ist somit eingeschränkt.
- Für die Beschickung von Kunststoffen und/oder Papier ist möglicherweise ein anderes System zu wählen als bei Holz
- Die Entschungsvorrichtung muss die Ausschleusung von Fremdstoffen wie Steinen und Nägeln gewährleisten
- Das Mengenverhältnis von Sauerstoff zu Dampf muss variierbar sein, um Änderungen in der Brennstoffzusammensetzung auszugleichen
- Die gestufte Vergasungsmittelzufuhr muss möglich sein, um die Variation der Brennstoffzusammensetzung (C-, H-Gehalt) auszugleichen und um hohe Teergehalte bei der Kunststoffvergasung zu vermeiden
- Bei der Vergasung von kunststoffhaltigen Brennstoffen muss die Verweilzeit des Gases im Vergaser höher sein als bei der Vergasung von Holz, um eine möglichst vollständige Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Synthesegas zu ermöglichen
- Im Abhitzebereich muss ein korrosionsfester Werkstoff eingesetzt werden

Die konstruktiven Änderungen haben einen geringen Einfluss auf die Investitionskosten des Lurgi-Vergasers, sofern die Beschickung von Gemischbrennstoffen zu keinen Zusatzkosten führt. Die Vergasung von Altholz anstelle von Holz führt zu Mehrinvestitionen beim Vergaser von rund 3%. Die Investitionskosten für die Brennstoffaufbereitung und die Abwasserreinigung sind in der Kostenrechnung nicht berücksichtigt.

Aus der Vergasung von belasteten Brennstoffen liegen einige Erkenntnisse aus Versuchen in Pilotanlagen vor. TPS und BCL verfügen über etwas Erfahrungen bei der Vergasung von RDF-Pellets. Mit Altholz oder vergleichbaren Abfällen wurden bisher erst bei Lurgi Versuche durchgeführt. Die Beschickung des Vergasers mit Altholz und einem Gemisch mit 8 Gew.-%

Altpapier bereite keine Schwierigkeiten, hingegen gelang die Entaschung von Nägeln nicht. Ein Versuchsbetrieb während mehrerer Tage war trotzdem möglich. Die Beschickung von losem Papier und Kunststoff wurde bisher nicht untersucht. Die von Lurgi gemessenen Teergehalte sind deutlich geringer als diejenigen aus anderen Vergasern. Allerdings wurden verschiedene Probenahmeverfahren und Bestimmungsmethoden für die Teeranalyse verwendet.

Ein Gasreinigungssystem bestehend aus Gewebefilter, Wäscher, Nasselektrofilter und Schwefelabsorber erlaubt hohe Abscheidegrade für Partikel, Schwermetalle, Gase und möglicherweise auch von Teerverbindungen. Voraussetzung für die hohen Abscheidegrade ist ein teearmes Produktgas bzw. ein einwandfreier Betrieb des Gewebefilters. Die Anforderungen an das Synthesegas können voraussichtlich erfüllt werden, sofern der Methanolkatalysator keinen Einschränkungen bezüglich leichtflüchtigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Ethin und Ethen unterliegt. Die bedeutendsten Unsicherheiten bei der Gasreinigung sind der zulässige Teergehalt im Produktgas und die erreichbaren Gesamtabscheidegrade von HCN, NH₃, COS und Teerverbindungen. Experimentelle Erkenntnisse zum Abscheideverhalten von Produktgasen in Gewebefiltern oder Nasselektrofiltern liegen nicht vor.

Eine weitergehende Beurteilung der zur Synthesegaserzeugung aus Abfällen geeigneten Vergasungsverfahren und Gasreinigungseinheiten ist nur anhand von Versuchen möglich. In erster Priorität sind Versuche in einer Lurgi-ZWS anzustreben. Mögliche Brennstoffe bzw. Gemische für die Vergasung sind:

- Biometh-Grundvariante: 70 Gew.-% Altholz, 20 Gew.-% Verpackungsabfall (KuVerp), 10 Gew.-% Produktionsabfall (KuProd)
- 100 Gew.-% Produktionsabfall (KuProd)
- Gemisch aus Verpackungsabfall (KuVerp), Produktionsabfall (KuProd) und evtl. INBRE®

Die Versuche müssen die Klärung von folgenden offenen Fragen ermöglichen:

- In welcher Form müssen/können Kunststoff- und Papierabfälle vorliegen ?
- Welche Anteile von Kunststoff und/oder Papier sind in einer Beschickungseinheit für Holz möglich ?
- Ist die alleinige Beschickung von losen Kunststoff- und/oder Papierabfällen möglich ?
- Wie hoch sind die Teergehalte bei der Vergasung von verschiedenen Brennstoffen ?
- Welche Gaszusammensetzung ist möglich ?
- Wie ändern sich die Gaszusammensetzung und die Teergehalte bei kurzzeitigen Schwankungen in der Brennstoffzusammensetzung ?
- Welches Gasreinigungssystem kann die Anforderungen an das Synthesegas erfüllen ?

- Welche Abscheidegrade (Partikel, Schwermetalle, gasförmige Schadstoffe, Teer) sind in einem Gasreinigungssystem bestehend aus Gewebefilter, Wäscher und Nasselektrofilter möglich ?
- Zeigt der Methanolkatalysator bei der eingesetzten Gasreinigung einen Aktivitätsverlust?
- Ist die Entstaubung des Produktgases in einem Gewebefilter möglich ?
- Welche Abwasseraufbereitung ist erforderlich, um die Bedingungen zur Einleitung in die öffentliche Kanalisation zu erfüllen ?

11 Literaturverzeichnis

Alden, H.; Bjorkman, E.; Espenäs, B.G.; Waldheim, L. 1991: Gasification of Waste with Additional Hot Gas Cleaning. Energy from Biomass and Wastes XV, ed. D.L. Klass, IGT Chicago, 927-945, 1991

Aznar, P.; Delgado, J.; Corella, J.; Lahoz, J.; Aragues, J.L. 1992: Fuel and Useful Gas by Steam Gasification of Biomass in Fluidized Bed with Downstream Methan and Tar Steam Reforming, New Results. Biomass for Energy, Industry and Environment, Proceedings, ed. G. Grassi, Elsevier Appl. Sci., 707-713, 1992.

Besenicar, S.; Haanappel, N.W.J.; Haanappel, V.A.C.; Fransen, T.; Gellings, P.J. 1991: The High Temperature Corrosion Behaviour of Various Alloys and Coatings under Coal Gasification Conditions. in: Materials-at-High-Temperatures (United-Kingdom), Vol. 9 (4), 193-200, 1991

Blackadder, W.H.; Lundberg, H.; Rensfelt, E.; Waldheim, L. 1992: Heat and Power Production via Gasification in the Range 5-50 MW_e. Paper presented at the IEA Biomass Gasification Meeting in Magog, Quebec (Canada), 1992

Bridgwater, A.V.; Double, J.M. 1991: Production cost of liquid fuel from biomass, Fuel 1991, Vol. 70, 1209-1224

Candinas, T; Chassot, G.; Besson, J.-M.; Lischer, P. 1991: Nutz- und Schadstoffe im Klärschlamm, Schweiz. Landw. Fo. 30 (1/2), 1991, 45-59

Chowdhury, R.; Chakravarty, M.; Bhattacharay, P. 1992: Prediction of Venturi Scrubber Efficiency used in an Updraft Gasifier Cleaning Train. Internat. Journal of Energy Research 16, 731-741, 1992

Chrysostome, G., Lemasle, J.M. 1986: Fluidized Bed Oxygen Gasification of Wood, Energy from Biomass 8 (1986), 29-71

Covelli, B. 1995: Simulation Biometh, Bericht im Sektor Technik Projekt "Biometh". Paul Scherrer Institut (PSI), Villigen, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), Bern, April 1995

de Groot, W.F.; Richards, G.N. 1989: Relative Rates of Carbon Gasification in Oxygen, Steam and Carbon Dioxide, Carbon 27/2 (1989), 247-252

Degussa 1988: TMT 15 für die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern, Sonderdruck Galvanotechnik 79/2, 1988

Degussa 1989a: TMT 15 für die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern, Produktinformation Degussa, Hanau (Deutschland), Ausgabe Febr. 1989

Degussa 1989b: TMT 15 – Abtrennung von Schwermetallen Fällungsversuche mit Rauchgaswaschwasser einer MVA, Produktinformation Degussa, Hanau (Deutschland), August 1989

EMPA 1989: Untersuchungsbericht "Altpapier" EMPA Dübendorf, Bericht Nr. 117'131, Nov. 1989

EWI 1991: Stoffflussanalyse der beiden Klärschlammverbrennungsanlagen Wintherthur-Hard und Limmattal, EWI Ingenieure und Berater, Zürich, März 1991

Fenske, J.; Schulz, K. 1994: Hot Gas Filters for Biomass Gasification. Schumacher Umwelt- und Trenntechnik. Minutes prepared by Suresh P. Babu from paper presented at the International Energy Agency (IEA) Biomass Thermal Gasification Meeting, Copenhagen (Denmark), May 9-12, 1994

Feldmann, H.F.; Paisley, M.A.; Appelbaum, H.R.; Taylor, D.R. 1988: Conversion of Forest Residues to a Methane-Rich Gas in a High-Throughput Gasifier, Pacific Northwest Laboratory, Richland (USA), 1988

Fritz, W.; Kern, H. 1990: Reinigung von Abgasen. 2. Auflage, Vogel Verlag, Würzburg, 1990

Graham, R.G. 1991: Biomass Gasifiers – Strategies for Sampling and Analysis. Paper presented at the International Energy Agency (IEA) Biomass Gasification Working Group Meeting in Espoo, Finland, Sept. 17-20, 1991

Graham, R.G.; Bain, R. 1993: Biomass Gasification: Hot-Gas Clean-Up. Report submitted to the International Energy Agency (IEA) Biomass Gasification Working Group, Dec. 21, 1993

Giugon, P.; Large, J.F. 1989: Gas Purification – A Review of the Available Methods of Gas Cleaning. In: Pyrolysis and Gasification, ed. G.L. Ferrero et al., Elsevier Appl. Sci., London, 1989

Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th. 1993: Stofffluss bei der Verbrennung und Vergasung von Altholz. DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), EDMZ-Nr. 805.172 d, Nov. 1993

Hasler, Ph.; Nussbaumer, Th.; Bühler, R. 1994a: Vergasung von Biomasse für die Methanol-Synthese. Schlussbericht im Sektor Technik Projekt "Biometh". Forschungsprogramm Biomasse, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, April 1994

Hasler, Ph.; Kasser, U. 1994b: Rückstände aus der Altholzverbrennung - Charakterisierung und Entsorgungsmöglichkeiten, DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, EDMZ-Nr. 805. 175 d, Juni 1994

Hasler, Ph.; Vock, W.; Bühler, R. 1994c: Restholz von Baustellen, DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), 3003 Bern, EDMZ-Nr. 805. 181 d, August 1994

Herguido, J.; Rodriguez-Trujillo, J.L.; Corella, J. 1989: Gasification of Biomass with Tar Cracking Catalysts in a Circulating Multisolid Fluidized Bed Pilot Plant. Biomass from Energy and Industry, 5th EC Conf., Vol. 2 (1989), 2793-2797

Henriksen, U.; Kofoed, E.; Olsen, G.; Holst Pedersen, P. 1989: Pyrolysis and Gasification of Straw. Partial Report 1. Preliminary Experiments and Calculations. Techn. Univ. of Denmark, Lyndby, Lab. for Energiteknik, 1989

Jakober, U. 1993/5: persönliche Mitteilungen, Nov. 1993 und Jan. 1995

Kaufmann, H.-P.; Hasler, Ph. 1994: Determination of Tars, Condensates and Particulates from Biomass Gasifiers – Guideline for Sampling and Sample-preparation. Arbeitsvorschrift zur Beurteilung von Versuchen in einem absteigenden Gleichstromvergaser für Holz (s.a. [Mukunda et al. 1994]), ETH/Verenum, November 1994

Katofsky, R. E. 1993: The Production of Fluid Fuels from Biomass, Princeton University, center for energy and environmental studies, PU/CEES Report No. 279, June 1993

Koljonen, J. 1993: Mündliche Mitteilung (Koljonen: General Manager und Projektleiter HTW Torfvergasung bei Kemira Oy, Oulu Finnland), September 1993

Kurkela, E.; Stahlberg, P.; Laatikainen, J.; Nieminen, M. 1991: Removal of Particulates and Alkali Metaks from Pressurized Fluid-Bed Gasification of Peat and Biomass - Gas Cleanup for Gas Turbine Applications, Energy from Biomass and Wastes XIV (1991)

Lemasle, J.M.; Marcellin, M. 1990: Production de gaz de synthese par gazéification de bois en lit fluidisé sous pression, ASCAB Studie 1990

Larson, E.D.; Katofsky, R.E. 1992: Production of Hydrogen and Methanol from Biomass, Paper presented at Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Interlaken, Switzerland, May 11-15, 1992

Lemann, M. 1992: Skript zur Vorlesung "Abfalltechnik" an der ETH Zürich, Dezember 1992

Löffler, J.C. 1991: CFB-Gasification Pöls. Lime Kiln Operation, paper presented at the International Energy Agency (IEA) Biomass Gasification Working Group Meeting in Espoo, Finland, Sept. 17-20, 1991

Löffler, J. C. 1993: Biometh-Studie, Offertstudie Lurgi AG, Frankfurt, Dezember 1993

Löffler, J. C. 1994: mündliche Mitteilung, Oktober 1994.

Löffler, J. C. 1995a: mündliche Mitteilung, Januar 1995.

Löffler, J. C. 1995b: schriftliche Mitteilung, März 1995.

Marutzky, R. 1991: Erkenntnisse zur Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz und Spanplatten, Habilitationsschrift, Wilhelm-Klauditz-Institut WKI, Bericht Nr. 26, 1991

Mehrling, P.; Reimert, R. 1986: Synthetic Fuel from Wood via Gasification in the Circulating Fluid Bed, Energy from Biomass 8 (1986), 73-113

Mehrling, P.; Vierrath, H. 1989: Gasification of Lignite and Wood in the Lurgi Circulating Fluidized-Bed Gasifier. Electric Power Research Institute (EPRI; Project Manager: Epstein, M.), Portland, Final Report GS-6436, June 1989

Mills, G.; Overend, R.; Bain, R. 1993: Status and Future Opportunities for Conversion of Synthesis Gas to Liquid Energy Fuels: Final Report. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, May 1993

Mukunda, H. S.; Paul, P.J.; Dasappa, S.; Shrinivasa, U.; Sharan, H.; Bühler, R.; Kaufmann H. P.; Hasler, Ph.: 1994: Results of an Indo-Swiss Programme for Qualification and Testing of a 300 kW IISc-DASAG Gasifier, Energy for Sustainable Development 1/4, 46-49, November 1994

Nussbaumer, Th. 1989: Schadstoffbildung bei der Verbrennung von Holz. Forschungsbericht Nr. 6, Laboratorium für Energiesysteme, ETH Zürich, 1989

Nussbaumer, Th.; Bühler, R.; Jenni, A 1993: Abgasentstickung bei Holzfeuerungen durch selektive katalytische und selektive nicht-katalytische Reduktion SCR und SNCR. Schlussbericht Phase 2, Bundesamt für Energiewirtschaft, 3003 Bern, Februar 1993

Nussbaumer, Th.; Hasler, Ph.; Jenni, A; Erny, M.; Vock, W. 1994: Emissionsarme Altholznutzung in 1 – 10 MW Anlagen. DIANE 8 – Energie aus Altholz und Altpapier, Energie aus Altholz und Altpapier, Bundesamt für Energiewirtschaft (BEW), EDMZ-Nr. 805.180 d, August 1994

OPPA (Office of Policy, Planning and Analysis) 1989: Assessment of Costs and Benefits of Flexible and Alternative Fuel Use in the US Transportation Sector. Technical Report 3: Methanol Production and Transportation Costs. DOE/PE-0097P. Washington DC, November 1989

Overend, R.P. 1994: Schriftliche Mitteilung, November 1994

Paisley, M.A; Litt, R. D.; Creamer, K. S. 1991: Gasification of Refuse-Derived Fuel in a High Throughput Gasification System. Energy from Biomass and Wastes XIV (1991), 737-757

Paisley, M. A; Litt, R. D. 1993a: Hot-Gas Conditioning of Biomass Derived Synthesis Gas. First Biomass Conference of the Americas, Burlington VT, Aug. 30, 1993

Paisley, M. A; Litt, R. D. 1993b: Evaluation of Energy Plantation Crops in a High-Throughput Indirectly Heated Biomass Gasifier. First Biomass Conference of the Americas, Burlington VT, Aug. 30, 1993

Rensfelt, E.; Blomkvist, G.; Ekström, C.; Engström, S.; Espenäs, B.G.; Liinanki, L. 1978: Basic Gasification Studies for Development of Biomass Medium-BTU Gasification Processes, Energy from Biomass and Wastes III, ed. D.L. Klass, IGT Chicago, 465-494 (1978)

Rensfelt, E. 1993: Mündliche Mitteilung, Juni 1993

Rensfelt, E. 1994: Mündliche Mitteilung, Oktober 1994

Reimann, D.O. 1989: Reststoffe und Reststoffbehandlung aus Rauchgasreinigungsanlagen. VGB Kraftwerkstechnik 69/2, 212-220, 1989

Ruckenbauer, P; Obernberger, I.; Holzner, H. 1993: Erforschung der Verwendungsmöglichkeiten von Aschen aus Hackgut- und Rindenfeuerungen. Endbericht der Projektphase I (1992/93), Forschungsbericht StU 48 der Bund-Bundesländer Kooperation, Wien, 1993

SAFI (Servizi Ambientali Area Fiorentina Spa) 1993: Dati caratteristici dell'impianto di gassificazione di test, note informative, Firenze, Aprile 1993

Salami, B.; Seiz, S. 1992: Anorganische Zusammensetzung von Computer-Einzelteilen. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 3003 Bern, 1992

Simell, P.; Kurkela, E.; Stahlberg P. 1993: Formation and Catalytic Decomposition of Tars from Fluidized Bed Gasification, Advances in Thermochemical Biomass Conversion Vol. 1 (Int. Conf. Adv. in Thermochem. Biomass Conv., 11-15 May, Interlaken, Switzerland), ed. A.V. Bridgwater, Blackie Academic & Professional, London a.o., 1993, p. 265-279

Stahlberg, P.; Kurkela, E. 1990: Sampling and Analytical Methods for Product Gases from Solid Fuel Gasifiers, paper presented at the International Energy Agency (IEA) Biomass Gasification Working Group Meeting in Neuchâtel, Switzerland, Dec. 1990

Stammbach, M. 1987: Untersuchungen zur Pyrolyse von Klärschlamm in der Wirbelschicht, Dissertation ETH Zürich Nr. 8441, 1987

Stucki, S. 1994: Biometh – Beurteilung der Machbarkeit der Demonstrationsanlage, Stand Ende März 1994, Paul Scherrer Institut, Villigen, 1994

Stumpf, K. 1994: Kunststoffrecycling in der Schweiz: Eine naturwissenschaftliche, technologische und ökonomische Betrachtung, Dissertation Uni Zürich, 1994

Sturm, P. 1991: Vergasungsversuche mit Altholz und Altholzmischungen in der 0.7 m ZWS-Pilotanlage, interner Bericht Nr. 91/RC/035, Lurgi AG, Frankfurt, August 1991

Supp, E. 1990: How to Produce Methanol from Coal, Springer-Verlag, Berlin u.A 1990

Tagali, A. 1992: Reinigung von Abluft und Abgas mit Nassentstaubern. Chemie-Technik 21, Nr. 4, 119-124 (1992)

Tobler, H.P.; Noger, D. 1993: Brennstoff und Holzverbrennungsrückstände von Altholzfeuerungen, 1. Teilbericht, Projekt HARVE (Holzasche und Rückstände, deren Verwertung und Entsorgung), EMPA St. Gallen, Auftrag No. 22'032, November 1993

van den Aarsen, F.G. 1985: Fluidised Bed Wood Gasifier Performance and Modeling, Thesis TU Twente (NL) 1985

van den Aarsen, F.; Temmink, H. 1993: Studie Hoge Temperatuur Vergassing (HVT) van kunstofafval. TNO-rapport, Ref. Nr. 92-448, Februar 1993

van Liere, J.; Kip, J.B.M.; Bakker, W.T. 1992: Materials Performance at the SAR (Synthesegas Anlage Ruhr) Coal Gasification Plant. in: Proc. 9th Electric Power Research Institute (EPRI) Conference on Gasification Power Plants, 22.1-22.14, 1992.

Vock, W. 1995: Marktanalysen für Industrieabfälle, Projekt Biometh (Phase 1), Paul Scherrer Institut, Villigen, Februar 1995

von Wedel, G. 1994: Biomass Gasification/Gas Cleanup. LLB (Lurgi Lentjes Babcock Energietechnik GmbH) Hot Gas Filter Technology. Minutes prepared by Suresh P. Babu from paper presented at the International Energy Agency (IEA) Biomass Thermal Gasification Meeting, Copenhagen (Denmark), May 9-12, 1994

von Scala, C. 1995: mündliche Mitteilung, Juni 1995

Wan, E.I.; Fraser, M.D. 1990: Economic Assessment of Advanced Biomass Gasification Systems, Energy from Biomass 13 (1990), 791ff.

Williams, R. H.; Larson, E. D.; Katofsky, R. E.; Chen, J. 1994: Methanol and Hydrogen from Biomass for Transportation. Bioresources '94, Bangalore (India), Oct. 3-7, 1994

Anhang

A1 Zusammensetzung von Brennstoffen

A1.1 Unbelastetes Holz

Brennstoff		Sägespäne	Rinde
Aschegehalt	Gew.-%	0.35 - 0.45	3.2 (- 7.0)
Feuchtegehalt u_{meas}	Gew.-%	44	50
Schüttgewicht	kg/m ³	124	164
Unterer Heizwert H_U bei u_{meas}	MJ/kg	12.1	11.5
Unterer Heizwert H_U bei $u = 10\%$	MJ/kg	16.6	16.6
C	Gew.-%	49.9	50.9
H	Gew.-%	6.1	6.2
O	Gew.-%	43.5	39.4
N	mg/kg	1500	2900
S	mg/kg	60	400
Cl	mg/kg	50	200
Hg	mg/kg	0.01	0.04
As	mg/kg	0.1	0.4
Cd	mg/kg	0.1	0.6
Co	mg/kg	0.1	0.8
Cr	mg/kg	2.4	4.8
Pb	mg/kg	0.4	4.4
Cu	mg/kg	1.2	4.4
Ni	mg/kg	0.3	2.4
Zn	mg/kg	11.1	89.7
Ca	mg/kg	1210	10300
Al	mg/kg	64	470
Fe	mg/kg	50	500
K	mg/kg	380	1480
Mg	mg/kg	300	1230
Si	mg/kg	470	3270

Tabelle A1: Mittlere Zusammensetzung von Sägespänen und Rinde gemäss [Ruckenbauer et al. 1993]

Bemerkungen: Sämtliche Angaben (inkl. Schüttgewicht) beziehen sich auf atro Brennstoff; Sauerstoff als Restgehalt zu 100%; Holzart: Fichte (Steiermark, Österreich); Mittelwerte aus 6 Probenahmeperioden während der Heizperiode 1991/92 und 1992/93.

A1.2 Altholz

		Mittelwert	Median	Minimum	Maximum
Aschegehalt	Gew.-%	5.3	6.1	1.6	11.1
Schüttgewicht *	kg/m ³	161	158	129	191
Feuchtegehalt u_{meas}	Gew.-%	22	18	10	44
Unterer Heizwert H_U bei u_{meas}	MJ/kg	12.7	13.5		
Unterer Heizwert H_U bei $u=10\%$	MJ/kg	14.4	14.7		
C *	Gew.-%	44.3	44.9	41.4	45.9
H *	Gew.-%	5.7	5.7	5.3	6.1
O	Gew.-%	43.8	42.5		
N	mg/kg	7900	7300	5600	12000
S	mg/kg	1385	450	20	5800
P *	mg/kg	200	170	120	320
Cl	mg/kg	849	495	20	4400
F	mg/kg	42	10	0.01	140
Hg	mg/kg	0.3	0.3	0.005	0.7
As	mg/kg	4.1	1.5	0.7	22.0
Cd	mg/kg	3.4	1.0	0.4	24.0
Co	mg/kg	1	1	1	3
Cr	mg/kg	32	20	14	93
Pb	mg/kg	314	320	43	690
Cu	mg/kg	27	17	11	85
Ni	mg/kg	6	5	2	12
Sn	mg/kg	6	7	0.04	12
Zn	mg/kg	535	530	170	960
Ca *	mg/kg	15000	13000	9000	25000
Al *	mg/kg	840	700	390	1500
Fe *	mg/kg	2100	1250	1000	5200
K *	mg/kg	890	890	740	1300
Mg *	mg/kg	1060	860	540	1900
Si	mg/kg	750	520	270	1800

Tabelle A2:

Eigenschaften und Zusammensetzung von Altholz

Bemerkungen: Sämtliche Angaben (inkl. Schüttgewicht) beziehen sich auf atro Brennstoff; O-Gehalt aus Rest zu 100%; Unterer Heizwert H_U berechnet gem. Formel in Anhang A7; Mittelwerte aus 14 Brennstoffproben zwischen 1990 bis 1993 gemäss [Nussbaumer et al. 1994] und [Hasler et al. 1994b]; Mit * markierte Werte wurden 6fach bestimmt nach Abzug von groben Fremdstoffen wie Glas, Steinen, Nägel etc. (Quelle: Hasler et al. 1994b).

Fremdstoffanteile in Altholz

Eine Abschätzung des Gehaltes an Fremdstoffen in Altholz erfolgt aufgrund der Fremdstoffgehalte von Rostaschen und der spezifischen Rostaschengehalte.

Die Fremdstoffgehalte in den Rostaschen sind in der Tabelle A3 wieder gegeben, die berechneten Gehalte im Brennstoff in der Tabelle A4.

Probebezeichnung der Rostasche	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Magnetisierbare Anteile	<0.5	<0.5	<0.5	26	14	23
Eisen	<0.5	<0.5	<0.5	7	4	15
Glas	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.5
Aluminium	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.5
Kupfer, Messing	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

Tabelle A3: Geschätzte Massenanteile von Fremdstoffen in Rostaschen aus der Verbrennung von Altholz gemäss [Tobler et al. 1993]

Bemerkungen: Massenanteile in Gew.-%, mit Bezug auf trockene Rostasche; Massenanteile bestimmt durch manuelle Sortierung; A, B: unterschiedliche Altholz-Aufbereitungsanlagen und -standorte.

Probebezeichnung des Brennstoffes		A1	A2	A3	B1	B2	B3
Rostaschemenge	kg/t atro	52	71	12	105	86	61
Magnetisierbare Anteile	Gew.-%	<0.03	<0.04	<0.01	2.7	1.2	1.4
Eisen	Gew.-%	<0.03	<0.04	<0.01	0.7	0.3	0.9
Nägel	Gew.-%	<0.06	<0.08	<0.02	3.4	1.5	2.3
Glas	Gew.-%	<0.03	<0.04	<0.01	<0.05	<0.04	0.03
Aluminium	Gew.-%	<0.03	<0.04	<0.01	<0.05	<0.04	0.1
Kupfer, Messing	Gew.-%	<0.03	<0.04	<0.01	<0.05	<0.04	<0.03

Tabelle A4: Geschätzte Massenanteile von Fremdstoffen in Altholz gemäss Tabelle A3 und [Hasler et al. 1994b]

Bemerkungen: Massenanteile in Gew.-% mit Bezug auf trockenen Brennstoff; Der Gehalt an Nägel wurde als Summe des Gehaltes an Eisen und des magnetisierbaren Anteils in der Rostasche bestimmt; A, B: unterschiedliche Altholz-Aufbereitungsanlagen und -standorte.

A1.3 Kunststoffabfälle

A1.3.1 Gemische von PVC-freien Kunststoffabfällen

Im Rahmen des Biometh-Projektes erfolgte eine Probenahme bei potentiellen Lieferanten von kunststoffhaltigen Abfällen [Vock 1995]. Die Einzelproben sind aufgrund der Lieferantenangaben frei von chlorhaltigen Kunststoffen wie PVC. Aus den Einzelproben wurden je eine Mischprobe Verpackungsabfall (Bezeichnung KuVerp) und eine Mischprobe Produktionsabfall (KuProd) hergestellt und im Labor auf deren Inhaltsstoffe untersucht. Die mengenmässige Gewichtung der Einzelproben erfolgte aufgrund der jährlichen Abfallmengen in den betreffenden Betrieben. Die Mischprobe Verpackungsabfall besteht aus 8 einzelnen Abfallproben, die Mischprobe Produktionsabfall aus 9 Einzelproben.

Die analytische Bestimmung der Schwermetall- und Halogengehalte der beiden kunststoffhaltigen Mischproben erfolgte beim Institut Bachema. Die Zusammensetzung der Elemente Kohlen-, Wasser- und Stickstoff sowie Schwefel wurde als Unterauftrag der Bachema von der EMPA Dübendorf durchgeführt. Der Untersuchungsbericht des Bachema-Instituts ist auf den folgenden Seiten aufgeführt.

Schlieren, 24. April 1995

SR/UH

PSI

Paul Scherrer Institut

z. Hd. Dr. S. Stucki

5232 Villigen PSI

Untersuchungsbericht

Chemische Untersuchung von Kunststoffabfällen

Objekt : Kunststoffabfälle

Eingang der Proben : 24. Februar 1995
Entnommen durch : PSI Villigen
Bachema Auftrags-Nr. : 95000304
Bachema Protokoll-Nr. : 1143 - 1148

Kopie an:

Ingenieurbüro verenum
z. Hd. Dr. Ph. Hasler
Langmauerstrasse 109

8006 Zürich

Ingenieurbüro für Abfall und Recycling
z. Hd. Herrn Vock
Grammetstrasse 14

4410 Liestal BL

Mit freundlichen Grüssen
INSTITUT BACHEMA AG



Dr. M. Schurter, Chemiker ETS/SIA

Untersuchungsbericht: Gesamtgehaltsuntersuchungen

Objekt : Kunststoffabfälle

Resultate der chemischen Untersuchung von Kunststoffabfällen

Eingang der Proben : 24. Februar 1995
 Entnommen durch : PSI Villigen
 Bachema Auftrags-Nr. : 95000304

			Probe 1 Produktions- abfälle	Probe 2 Verpackungs- abfälle
Bachema-Protokoll-Nr.			1143-1145	1146-1148
Glührückstand* (500°C)		GV %v.TS	12.3 ± 0.1	9.7 ± 1.0
<u>Organische Mikroelemetaranalyse [1]</u>				
Kohlenstoff	C	Gew.-% TS	56 ± 6.6	53.7 ± 1.0
Wasserstoff	H	Gew.-% TS	9.0 ± 2.0	9.3 ± 2.5
Stickstoff	N	Gew.-% TS	0.23	0.60
Schwefel	S	Gew.-% TS	0.023	0.023
<u>Schwermetalle [2]</u>				
Aluminium	Al	mg/kg TS	63'300 ± 1'700	8530 ± 470
Barium	Ba	mg/kg TS	48 ± 13	33 ± 7
Blei	Pb	mg/kg TS	5.3 ± 0.6	4.4 ± 1.5
Cadmium	Cd	mg/kg TS	0.08 ± 0.05	0.51 ± 0.36
Chrom	Cr	mg/kg TS	5.6 ± 0.2	21 ± 5.5
Kupfer	Cu	mg/kg TS	190 ± 52	19 ± 15
Quecksilber	Hg	mg/kg TS	0.029 ± 0.016	0.010 ± 0.004
Zink	Zn	mg/kg TS	320 ± 48	290 ± 120
<u>Andere Elemente [1]</u>				
Gesamt-Chlor	Cl	Gew.-% TS	0.43	0.003
Gesamt-Fluor	F	Gew.-% TS	0.004	0.003

* Langsames Glühen in vier Temperaturstufen. Verluste infolge Rauchbildung können nicht ausgeschlossen werden.

[1] : EMPA-Analyse, siehe EMPA-Bericht Nr. 154 740/11, Beilage B

[2] : Probenaufschluss mit HNO₃, Mitteldruck, Mikrowellenofen

Ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der gemessene Wert unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze liegt.
 Der angegebene Zahlenwert ist die Bestimmungsgrenze der entsprechenden Methode.



Beilage A zum Untersuchungsbericht vom 24.4.95

PSI Villigen

Zusammenstellung der Einzelmesswerte Schwermetall-Gesamtgehalte

Objekt: Kunststoffabfälle

Probenahme: PSI Villigen

Probeneingang: 24. Februar 1995
Bachema- Auftrags-Nr.: 95000304

Probe 1 Produktionsabfälle											
Angelieferte Probenmenge: 1680 g Schnipsel; davon wurden 338 g weiter zerkleinert & gemahlen.											
Bachema Proben-Nr.	gemahl. Teilmenge in g	Aufschluss	Aluminium Al mg/kgTS	Barium Ba mg/kgTS	Blei Pb mg/kgTS	Cadmium Cd mg/kgTS	Chrom Cr mg/kgTS	Kupfer Cu mg/kgTS	Quecksilber Hg mg/kgTS	Zink Zn mg/kgTS	Glührückstd. Gew. %
1143	55.1	1. Aufsch	Mischprobe 65000	48	5.93	0.174	5.56	265	0.03	354	12.29
		2. Aufsch		44	4.54	0.110	5.42	164	0.03	283	
		3. Aufsch		79	4.72	<0.010	5.53	199	0.02	383	
1144	49	4. Aufsch	Mischprobe 61000	45	4.73	0.030	5.27	138	0.02	250	12.24
		5. Aufsch		58	6.30	0.104	5.89	239	0.07	358	
		6. Aufsch		36	5.10	0.098	6.04	137	0.01	252	
1145	54.8	7. Aufsch	Mischprobe 64000	34	5.37	0.072	5.82	275	0.03	362	12.47
		8. Aufsch		39	5.53	0.046	5.73	166	0.03	334	
		9. Aufsch		52	5.03	0.066	5.49	140	0.02	285	
Mittelwert			63333	48.3	5.25	0.078	5.64	191.4	0.029	317.9	12.33
Standardabweichung			1699.7	13.0	0.56	0.048	0.23	52.3	0.016	47.9	0.099

Probe 2 Verpackungsabfälle											
Angelieferte Probenmenge: 1230 g Schnipsel; davon wurden 369 g weiter zerkleinert & gemahlen.											
Bachema Proben-Nr.	gemahlene Teilmenge in g	Aufschluss	Aluminium Al mg/kgTS	Barium Ba mg/kgTS	Blei Pb mg/kgTS	Cadmium Cd mg/kgTS	Chrom Cr mg/kgTS	Kupfer Cu mg/kgTS	Quecksilber Hg mg/kgTS	Zink Zn mg/kgTS	Glührückstd. Gew. %
1146	45.8	1. Aufsch	Mischprobe 9200		6.93	0.152	22.0	19.1	0.01	228	8.33
		2. Aufsch		25	3.90	0.912	13.6	9.31	0.01	149	
		3. Aufsch		36	4.12	0.252	20.6	15.1	0.01	258	
1147	41.1	4. Aufsch	Mischprobe 8200	39	6.59	0.248	34.3	62.0	0.003	609	10.55
		5. Aufsch		29	3.26	0.814	16.2	10.3	0.02	273	
		6. Aufsch		44	5.21	0.242	17.1	15.8	0.01	245	
1148	44.8	7. Aufsch	Mischprobe 8200	23	2.84	0.140	21.6	14.1	0.01	238	10.25
		8. Aufsch		33	4.22	1.114	22.0	15.6	0.01	334	
		9. Aufsch		28	2.40	0.754	20.7	11.4	0.01	297	
Mittelwert			8533.3	32.1	4.39	0.514	20.90	19.2	0.010	292.3	9.71
Standardabweichung			471.4	6.8	1.49	0.358	5.50	15.4	0.004	121.8	0.983

Methodisches

Probenvorbereitung: Plastik- und Papierschnipsel in Kryomühle soweit wie möglich zerkleinert (<0.5 mm)

Schwermetallaufschlüsse: Ansatz jeweils 0.5 Gramm der oben angegebenen Teilmengen im Teflon-druckgefäß, bei ca. 10 bar & 130°C.

Vermessung der Schwermetallaufschlüsse mittels ICPMS.

9501143b.wk4

Die oben aufgeführten Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Prüfgegenstände. Der Prüfbericht darf ohne schriftliche Genehmigung der Bachema AG nicht auszugsweise vervielfältigt werden. Angaben zu den Messmethoden und den Messunsicherheiten können dem Bachema-Leistungsverzeichnis entnommen werden.



S SCHWEIZERISCHER PRÜFSTELLENDIENST
T SERVICE SUISSE D'ESSAI
S SERVIZIO DI PROVA IN SVIZZERA
S SWISS TESTING SERVICE, STS-#: 064



**Prüfbericht
Nr. 154'740/11**

Beilage B

Kopie

Auftraggeber:

Institut Bachema AG
Analytische Laboratorien
Rütistrasse 22

8952 Schlieren

Prüfauftrag: Quantitative Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Fluor und Chlor
Prüfobjekt: 6 Papierproben
Kundenreferenz: Hr. W. Röcker
Ihr Auftrag vom: 2. März 1995 & 14. März 1995
Eingang des Prüfobjektes: 3. März 1995
Ausführung der Prüfung: bis 29. März 1995
Anzahl Seiten: 2
Beilagen: -----

Untersuchungsauftrag

Quantitative Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Fluor und Chlor

Dübendorf, 95-03-29
Der Prüfleiter:

Anorganische Chemie
Der Abteilungsvorsteher:

R. Figi

Dr. H. Vonmont

Anmerkung: Die Untersuchungsergebnisse haben nur Gültigkeit für das geprüfte Objekt. Das Verwenden des Berichtes zu Werbezwecken, der blosse Hinweis darauf sowie auszugswises Veröffentlichens bedürfen der Genehmigung der EMPA (vgl. Merkblatt).
Berichte werden 10 Jahre archiviert.

EMPA, Abteilung Anorganische Chemie

Bericht-Nr. 154740/
11

Auftraggeber: Institut Bachema AG, Schlieren

Seite 2/2

Quantitative Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Fluor und Chlor**Massenanteile in g/100g (%)**

Probenbezeichnung	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Fluor	Chlor
1143	45 ± 0.3	7.1 ± 0.4	0.3 ± 0.1	0.03 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.45 ± 0.01
1144	42 ± 0.4	6.9 ± 0.1	0.2 ± 0.03	0.02 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.37 ± 0.07
1145	46 ± 2.1	8.2 ± 0.4	0.2 ± 0.05	0.02 ± 0.001	0.004 ± 0.002	0.48 ± 0.02
1146	47 ± 0.4	7.7 ± 0.9	0.5 ± 0.3	0.02 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.02 ± 0.01
1147	42 ± 2.2	7.0 ± 0.6	0.5 ± 0.1	0.03 ± 0.001	0.003 ± 0.002	0.01 ± 0.00
1148	48 ± 2.1	8.1 ± 0.7	0.8 ± 0.5	0.02 ± 0.002	0.003 ± 0.002	<0.01

Bemerkungen

Für die Analyse von Kohlenstoff und Schwefel wurden die Proben in einem Induktionsofen bei ca. 2000°C im Sauerstoffstrom aufgeschmolzen. Dabei konnte Kohlenstoff als CO₂ und Schwefel als SO₂ mit Hilfe der Infrarotdetektion ermittelt werden.

Wasserstoff und Stickstoff wurde nach einer Verbrennung bei ca. 1100°C und anschließender chromatographischer Auftrennung der Verbrennungsgase als H₂O bzw. als N₂ mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsdetektion analysiert.

Die quantitative Bestimmung von Fluor und Chlor erfolgte nach einem Sauerstoff-Druckaufschluss mittels ionenselektiver Messtechnik (ISE) für Fluor unter Verwendung der Mehrfachstandard-Additionstechnik bzw. Chlor mittels Ionenchromatographie (IC).



Prüfbericht
Nr. 154'740/11

Beilage Bb
Kopie

Auftraggeber:

Institut Bachema AG
Analytische Laboratorien
Rütistrasse 22

8952 Schlieren

Prüfauftrag: Quantitative Analyse von Kohlenstoff und Wasserstoff
(Wiederholung) /
Prüfobjekt: 6 Papierproben

Kundenreferenz: Hr. W. Röcker
Ihr Auftrag vom: 2. März 1995 & 14. März 1995
Eingang des Prüfobjektes: 3. März 1995
Ausführung der Prüfung: bis 10. April 1995
Anzahl Seiten: 2
Beilagen: _____

Untersuchungsauftrag

Quantitative Analyse von Kohlenstoff und Wasserstoff

Dübendorf, 95-04-10
Der Prüfleiter:

R. Figi

Anorganische Chemie
Der Abteilungsvorsteher:

Dr. H. Vonmont

Quantitative Analyse von Kohlenstoff und Wasserstoff**Massenanteile in g/100g (%)**

Probenbezeichnung	Kohlenstoff	Wasserstoff
1143	50 ± 3	7 ± 1
1144	63 ± 1	11 ± 2
1145	55 ± 5	9 ± 3
1146	61 ± 10	12 ± 3
1147	47 ± 4	7 ± 1
1148	53 ± 6	9 ± 2

Bemerkungen

Für die Analyse von Kohlenstoff und Wasserstoff wurden die Proben nach einer Verbrennung bei ca. 1100°C und anschliessender chromatographischer Auftrennung der Verbrennungsgase als H₂O bzw. als CO₂ mit Hilfe der Wärmeleitfähigkeitsdetektion analysiert.

Die Proben wurden in dreifacher Ausführung bestimmt.

Da das Probenmaterial sehr inhomogen mit Kunststoff vermischt ist, war eine genaue Quantifizierung bei einer maximalen Einwaage von 7 mg unmöglich.

Bemerkungen zu den C/H-Gehalten gemäss Untersuchungsbericht Bachema/EMPA

Die Analyseergebnisse der Kohlen- und Wasserstoffgehalte in den beiden Abfallproben weisen eine starke Streuung auf. Die Gehalte sind zudem deutlich geringer als erwartet. Eine wesentliche Ursache für die Streuungen sind die Inhomogenitäten der Abfallproben und die geringe Probemenge (max. 10 mg) für die Analyse. Die C/H-Analysen (Beilage B, Bericht EMPA vom 29.3.95) ergeben mittlere C-Gehalte von 42 Gew.-% bis 48 Gew.-%, die H-Gehalte variieren im Mittel zwischen 6.9 Gew.-% und 8.2 Gew.-%. Reines Polyethen besteht zu rund 86 Gew.-% aus Kohlenstoff und zu 14 Gew.-% aus Wasserstoff. Die Abfallproben wurden bei der EMPA nach einer weiteren Zerkleinerung auf einer Kryomühle nochmals untersucht (Beilage Bb, Bericht EMPA vom 10.4.95). Die verbesserte Homogenisierung führte zu mittleren C-Gehalten zwischen 50 Gew.-% und 63 Gew.-% und H-Gehalten zwischen 7 Gew.-% und 12 Gew.-%. Die C/H-Gehalte liegen noch immer unter den Erwartungen.

In der Tabelle A5 sind Schätzwerte von C/H/O-Gehalten in den beiden Mischproben aufgeführt. Die Schätzwerte gehen davon aus, dass die Abfallmischproben nur aus aluminiumbeschichtetem Polyethen und Karton bestehen. Der Kartonanteil in den Mischproben wurde rechnerisch und experimentell ermittelt. Die Abschätzung der Elementarzusammensetzung der Mischproben erfolgt mit den experimentell ermittelten Kartonanteilen.

Parameter		KuVerp	KuProd
Aschegehalt (als Glührückstand)	Gew.-%	9.7 +/- 1 *	12.3 +/- 0.1 *
Aluminium (Al)	Gew.-%	0.85 *	6.33 *
Asche (aus Al, als Al ₂ O ₃)	Gew.-%	1.6	12.0
Restaschemenge	Gew.-%	7.1 .. 9.1	0.2 .. 0.4
Berechneter Kartonanteil im Brennstoff +	Gew.-%	47 .. 61	1.3 .. 2.7
Gemessener Kartonanteil im Brennstoff ++	Gew.-%	35 .. 40 *	10 .. 15 *
PE-Anteil im Brennstoff	Gew.-%	60 .. 65	85 .. 90
C-Anteil im Brennstoff von Karton	Gew.-%	13.4 .. 15.3	3.8 .. 5.7
H-Anteil im Brennstoff von Karton	Gew.-%	1.7 .. 2.0	0.5 .. 0.7
C-Anteil im Brennstoff von PE	Gew.-%	51.4 .. 55.7	72.8 .. 77.1
H-Anteil im Brennstoff von PE	Gew.-%	8.6 .. 9.3	12.2 .. 12.9
Gesamt C-Gehalt In Brennstoffprobe	Gew.-%	66.7 .. 69.1	78.5 .. 80.9
Gesamt H-Gehalt In Brennstoffprobe	Gew.-%	10.8 .. 11.0	12.9 .. 13.4
Gesamt O-Gehalt In Brennstoffprobe	Gew.-%	14.6 .. 16.7	4.2 .. 6.3

Tabelle A5:

Abschätzung der C/H/O-Gehalte der Abfallproben KuProd und KuVerp

Bemerkungen: Sämtliche Angaben beziehen sich auf atro Brennstoff; PE = Polyethylen; * Messwerte; + berechnet aus Aschemengen; ++ Gravimetrische Bestimmung aus 75 g (KuVerp) bzw. 150 g (KuProd) zerkleinerter Mischprobe; O stammt nur aus dem Kartonanteil; Beispiel zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an C bzw. H in der Mischprobe: max. C bzw. H-Gehalt vom Kartonanteil plus min. C- bzw. H-Gehalt vom PE-Anteil.

Annahmen Karton: Mittlerer Aschegehalt 15 Gew.-%, Elementarzusammensetzung: 38.3 Gew.-% C, 4.9 Gew.-% H, 41.7 Gew.-% O (mittlere Werte von Altpapier bei Berücksichtigung des Aschegehaltes).

Die aus den Aschemengen berechneten Kartonanteile sind etwas geringer als diejenigen aus der gravimetrischen Bestimmung. Die Berechnung des Kartonanteils erfolgt mit Hilfe des Glührückstandes. Bei der Glührückstandsbestimmung ist oftmals mit Verlusten z.B. durch Verdampfen zu rechnen (s.a. Bemerkung Bachema Bericht), so dass der effektive Aschegehalt höher sein kann. Bei einem höheren Aschegehalt ergibt die Berechnung höhere Kartonanteile. Die Abweichungen zwischen dem berechneten und dem experimentell ermittelten Kartonanteil sind gering.

Die Beurteilung der Abfallproben KuProd und KuVerp erfolgt anhand der berechneten C-, H- und O-Gehalte. Der kunststoffhaltige Verpackungsabfälle (KuVerp) weisen geringe C- und H-Gehalte auf als die Produktionsabfall (KuProd), da die Verpackungsabfälle mehr Karton enthalten.

A1.3.2 Vergleich mit Kunststoffabfall aus dem Müll

Parameter		KuVerp	KuProd	KuMüll
Aschegehalt (als GR)	Gew.-%	7.6	10.9	
Feuchtegehalt u	Gew.-%	n.b.	n.b.	
Unterer Heizwert H _u bei u=0	MJ/kg	31.8 .. 32.6	39.0 .. 40.1	39.9
C	Gew.-%	66.7 .. 69.1 *	78.5 .. 80.9 *	76.0
H	Gew.-%	10.8 .. 11.0 *	12.9 .. 13.4 *	14.5
O	Gew.-%	14.6 .. 16.7 *	4.2 .. 6.3 *	2.0
N	mg/kg	6000	2300	3000
S	mg/kg	230	230	1600
Cl	mg/kg	13	4300	27000
F	mg/kg	33	36	14
Hg	mg/kg	0.01	0.03	0.5
Cd	mg/kg	0.51	0.08	50
Cr	mg/kg	21	5.6	50
Pb	mg/kg	4.4	5.3	90
Cu	mg/kg	19	190	75
Al	mg/kg	8530	63300	200
Zn	mg/kg	290	320	700

Tabelle A6: Zusammensetzung von Kunststoffabfällen aus dem Verpackungssektor und der kunststoffverarbeitenden Industrie sowie aus dem Hausmüll

Bemerkungen: Sämtliche Angaben beziehen sich auf atro Brennstoff; GR = Glührückstand; * berechnete Werte gemäss Tabelle A5; Daten KuMüll gemäss [Stumpf 1994]; Heizwert berechnet gemäss Formel in Anhang A7.

KuVerp = Kunststoffhaltiges Verpackungsmaterial aus Gewerbebetrieben etc.

KuProd = Produktionsabfall aus der kunststoffverarbeitenden Industrie

KuMüll = Kunststoffabfall aus dem Hausmüll

Die Kunststoffabfälle aus dem Hausmüll sind deutlich stärker mit Chlor, Quecksilber, Cadmium und mit Blei belastet als die untersuchten Kunststoffabfälle aus der Produktion und der Verpackungsindustrie. Bei der Vergasung in einer ZWS gelangen diese Elemente praktisch vollständig in das Gas, was erhöhte Anforderungen an die Gasreinigung verursacht. Wegen der geringeren Schadstoffbelastung sind die (chlorarmen) Kunststoffabfälle aus der Produktion und der Verpackungsindustrie signifikant weniger problematisch als die aus dem Hausmüll fraktionierten Kunststoffabfälle.

A1.3.4 Kunststoffe aus Computerschrott

Im Auftrage des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) und der Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung (AFIF) wurde die Zusammensetzung von Kunststoffteilen aus Computerschrott untersucht [Salami et al. 1992].

Aus 600 kg Computerabfall von 18 verschiedenen Herstellern fielen rund 140 kg Kunststoffteile an. Diese bestehen zum grössten Teil aus Thermoplasten. Die Gehaltsbestimmung erfolgte qualitativ für ausgewählte, anorganische Elemente mittels energiedispersiver Röntgen-Fluoreszenz (XRF). Die wichtigsten Ergebnisse der XRF-Analyse sind in der Tabelle A7 zusammengestellt.

Element	nein	Spuren	viel	Hauptb.
Br	++	++	++++	
As	+++	+++++		
Cd	+	+++++	+	
Cr	+++++	++		
Pb	+++	+++		++
Cu	+++	+++++		
Ni	++++	++	+	+
Sn	+++	++	+++	
Zn	+	+++	++	++
Ca	+++++	+++		
Fe	++	+++++		

Tabelle A7: Bereich der Zusammensetzung von Kunststofffraktionen aus Computerschrott gemäss [Salami et al. 1992]

Bemerkungen: Im BUWAL-Bericht sind die Elementgehalte in Worten wiedergegeben. Dabei bedeuten: 'nein' = unter der Detektionsgrenze; 'Spuren' = Gehalt < 1000 ppm; 'viel' = Gehalt >1000 ppm, jedoch < 20000 ppm; 'Hauptb.' = Hauptbestandteil, > 20000 ppm; Insgesamt wurden 8 Kunststofffraktionen untersucht; Die Anzahl der '+' gibt die Häufigkeit des Analysewertes wieder (z.B.: +++ beim Sn-Gehalt 'viel' = 3 von 8 Kunststoffproben enthalten 'viel' Zinn).

A1.4 Klärschlamm

Probebezeichnung		KS1	KS2	KS3	KS4	KS5
Aschegehalt (als GR)	Gew.-%	56.5	54.0	45.8	15 *	10 *
Feuchtegehalt u	Gew.-%	1660	1520	5.1	285	376
Wassergehalt w	Gew.-%	94.4	94.0	4.8	76	79
C	Gew.-%			27.3	23.05	25.1
H	Gew.-%			3.8		
O	Gew.-%			18.8		
N	mg/kg	40000	45000	33000	25000	27000
S	mg/kg			10300	6530	7900
P	mg/kg	32000	23000		34600	28400
Cl	mg/kg				390	1510
F	mg/kg				1.7	3.5
Hg	mg/kg	3.6	2.6	5.4	2.3	5.2
As	mg/kg					
Cd	mg/kg	5.7	4.0	6.9	1.7	6.6
Co	mg/kg	10.4	10.2		12	7
Cr	mg/kg	207	129	170	370	80
Pb	mg/kg	409	232	390	140	130
Cu	mg/kg	447	388	610	390	320
Ni	mg/kg	77.7	42.6		60	40
Sn	mg/kg				<120	<100
Zn	mg/kg	1859	1378	1640	1360	1070
Ca	mg/kg	73000	64000		77900	65400
Al	mg/kg				19400	21100
Fe	mg/kg				83500	70000
K	mg/kg				1600	2400
Mg	mg/kg	5700	5100		6900	5900
Si	mg/kg				132000	109000

Tabelle A8:

Zusammensetzungen von Klärschlämmen aus Abwasserreinigungsanlagen

Bemerkungen: Mit Ausnahme des Wassergehaltes beziehen sich sämtliche Angaben auf atro Brennstoff; Leere Felder = keine Bestimmung; KS = Klärschlamm; GV = Glühverlust; * Bestimmung als Glührückstand (GR; $GR = 100 - GV$ bei $550^{\circ}C$); KS1, KS2: Medianwerte (>100 Einzelwerte) in nicht entwässertem Klärschlamm der Schweiz 1984 bzw. 1989; KS3 ist ein getrockneter, ausgefauter Klärschlamm aus der Stadt Zürich (ca. 1984); KS4 und KS5 sind ausgefautte und entwässerte Klärschlämme aus dem Kanton Zürich (ca. 1990).

Quellen: KS1 und KS2 [Candinas et al. 1991], KS3 [Stammach 1987]; KS4, KS5 [EWI 1991].

Bemerkungen:

- Der Stickstoff- und Calciumgehalt ist von der Schlammaufbereitung (Entwässerung, Kalkung) abhängig.
- Der Phosphorgehalt hängt vom Ausbaustandard der Abwasserreinigungsanlage (mit/ohne Phosphatfällung) und vom Umfang der Verwendung von phosphathaltigen Waschmitteln ab.
- Die Massenanteile von C, H, N, S und O in der organischen Trockensubstanz von Klärschlamm beträgt gemäss [Stammach 1987]: 50.3 Gew.-% C, 7.1 Gew.-% H, 6.1 Gew.-% N, 1.9 Gew.-% S und 34.7 Gew.-% O (als Rest zu 100%).
- Die Glührückstandsbestimmung (=Mass für den Aschegehalt) bei einer Temperatur von 550°C ergibt gegenüber den anderen Messwerten (keine Angabe bzgl. Glühtemperatur) deutlich tiefere Werte. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 23 Gew.-% in der Trockensubstanz (organische Substanz plus Asche) und von 50 Gew.-% in der organischen Trockensubstanz ergibt sich allerdings ein Glührückstand von 54 Gew.-% (Berechnung GR: $GR = 100\% * (1 - 0.23/0.5)$). Ein Aschegehalt im Klärschlamm von 15 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% ist höchstwahrscheinlich nicht zutreffend.

A1.5 Altpapier aus Haushaltsammlungen

Sammelprobe-Nr.		1	2	3
Anteil Zeitungen	Gew.-%	62	90	89
Aschegehalt (als GR bei 850°C)	Gew.-%	14	6.5	6.1
Schüttgewicht	kg/m ³			
Feuchtegehalt u_{meas}	Gew.-%	5.2	6.7	6.4
Unterer Heizwert H_U bei u_{meas}	MJ/kg	14.2	15.8	16.1
Unterer Heizwert H_U bei $u = 10\%$	MJ/kg	13.5	15.3	15.5
C	Gew.-%	38	43	42
H	Gew.-%	5.0	5.5	5.4
O	Gew.-%	42.9	44.9	46.4
N	mg/kg	1000	1000	900
S	mg/kg	600	800	800
P	mg/kg	200	90	90
Cl	mg/kg	200	200	200
F	mg/kg			
Hg	mg/kg	<0.03	<0.03	<0.03
As	mg/kg			
Cd	mg/kg	2	<0.4	<0.4
Co	mg/kg			
Cr	mg/kg	90	50	70
Pb	mg/kg	100	30	20
Cu	mg/kg	30	30	20
Ni	mg/kg	30	<5	<5
Sn	mg/kg			
Zn	mg/kg	200	30	40
Ca	mg/kg	3000	3000	6000
Al	mg/kg	15000	12000	11000
Fe	mg/kg	1000	500	600
K	mg/kg	1000	900	900
Mg	mg/kg	11000	800	2000
Si	mg/kg	38000	16000	13000

Tabelle A9: Mittlere Zusammensetzung von 3 Altpapierproben aus Haushaltsammlungen (Region Dübendorf) gemäss [EMPA 1989]

Bemerkungen: Sämtliche Angaben beziehen sich auf atro Brennstoff; O-Gehalt als Rest zu 100%; Leere Felder = keine Bestimmung; GR = Glührückstand; Der untere Heizwert H_U bei u_{meas} wurde experimentell ermittelt; Das Altpapier fiel gebündelt an; Die Proben wurden vor der Analyse bei 23°C und 50% rel.F. gelagert (keine Angabe der Lagerdauer).

A2 Thermische Reformierung (Modellierung)

A2.1 Lösungsansatz

Anhand von Energie- und Massenbilanzierungen werden die Zusammensetzung und die Ausbeuten des reformierten Gases sowie der Sauerstoffbedarf bestimmt. Basis für die Zusammensetzung des Rohgases bilden experimentelle Daten aus dem BCL- und dem Lurgi-Vergaser. Das Modell ist in der Abbildung A1 schematisch dargestellt.

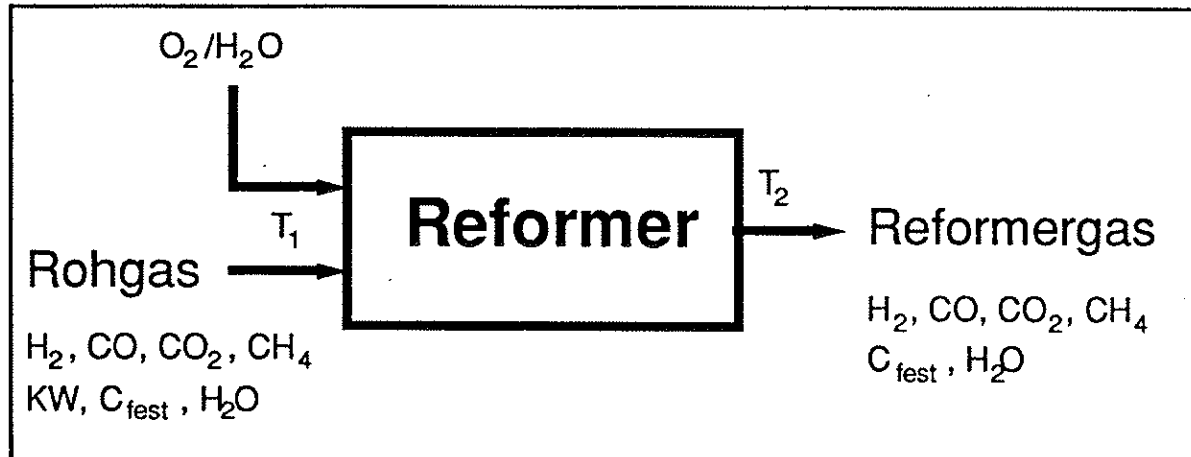


Abbildung A1: Modell zur thermischen Reformierung von Produktgas mit Sauerstoff

Die zu lösenden Gleichungssysteme lauten:

A) Energiebilanz:

$$\sum (x_i H_{U^i}) + \sum (x_i c_{p^i} T) = \sum (y_i H_{U^i}) + \sum (y_i c_{p^i} T) + \Delta H_{\text{Verlust}} \quad [1]$$

(Heizwert Gas + fühlbare Wärme = Heizwert Gas + fühlbare Wärme + Strahlungsverluste)

Dabei sind: x_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Rohgas in [Mol/kg waf]
 y_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Reformergas in [Mol/kg waf]
 H_{U^i} = Unterer Heizwert der Komponente i in [MJ/Mol]
 $\Delta H_{\text{Verlust}}$ = Abstrahlungsverluste des Reformers in [% bzgl. Heizwert des Gases]
 c_{p^i} = Wärmekapazität der Komponente i bei der Temperatur T in [J/Mol K]
T = Temperatur vor/nach Reformier

B) Kohlenstoffbilanz:

$$\sum (x_i) = \sum (y_i) \quad [2]$$

Dabei sind: x_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Rohgas in [Mol C/kg waf]
 y_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Reformergas in [Mol C/kg waf]
i = CO, CO₂, CH₄, C₂-Kohlenwasserstoffe, Teer, Kohlenstoff

C) Wasserstoffbilanz:

$$\sum (x_i) = \sum (y_i) \quad [3]$$

Dabei sind: x_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Rohgas in [Mol H/kg waf]
 y_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Reformergas in [Mol H/kg waf]
i = H₂, H₂O, CH₄, C₂-Kohlenwasserstoffe, Teer

D) Sauerstoffbilanz:

$$\sum (x_i) = \sum (y_i) \quad [4]$$

Dabei sind: x_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Rohgas in [Mol O/kg waf]
 y_i = Ausbeute an Gaskomponente i im Reformergas in [Mol O/kg waf]
i = CO, CO₂, H₂O, O₂

E) Verhältnis H_2/CO

Bei den Versuchen im BCL-Vergaser wurde mit zunehmender Vergasertemperatur ein steigendes Verhältnis H_2/CO beobachtet [Feldmann et al. 1988]. Bei der Holzvergasung in der Lurgi-Pilot-ZWS hingegen nimmt das Verhältnis von H_2/CO mit zunehmender Vergasertemperatur ab [Mehrling et al. 1986, 1989]. Die relativ hohen Wärmeverluste in der Lurgi-Versuchsanlage führen bei steigender Vergasungstemperatur zu einem deutlich heizwertärmeren Gas, da die Temperatur durch direktes Teilverbrennen von Kohlenstoff und Gas erzielt werden muss. Beim BCL-Vergaser erfolgt die zur Vergasung erforderliche Wärmeerzeugung in einer separaten Wirbelschicht, welche vom Produktgasstrom getrennt ist. Die Gaszusammensetzung verändert sich daher bei hohen Wärmeverlusten nur wenig, hingegen nimmt die Gasausbeute deutlich ab. Für die Modellrechnung werden vorwiegend die Daten aus den BCL-Versuchen verwendet. Die maximale Vergasertemperatur ist beim BCL-Verfahren jedoch bei Holz auf ca. $930^\circ C$ beschränkt. Zur Extrapolation auf Temperaturen, wie sie typischerweise im Reformier vorliegen, werden die Versuchsdaten aus den beiden ASCAB-Vergasern, welche über einen Hochtemperaturreformier verfügen, herangezogen. Das Verhältnis H_2/CO in Funktion der Vergasungstemperatur ist in der Abbildung A2 dargestellt.

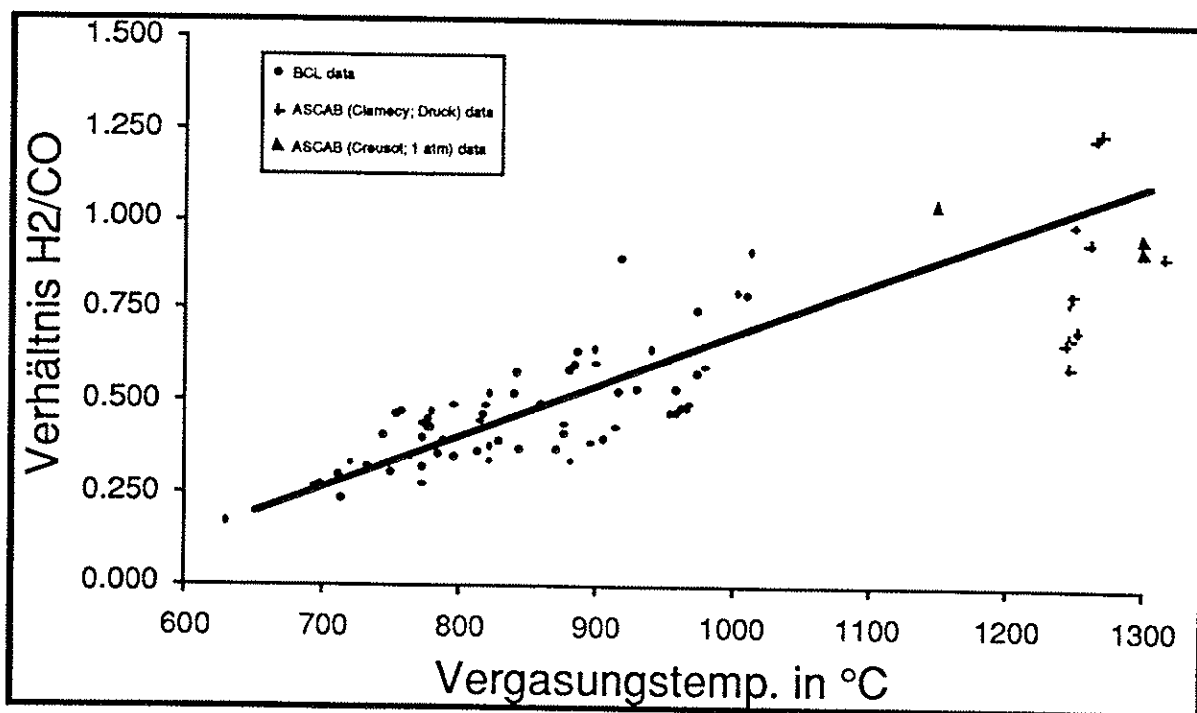


Abbildung A2: Verhältnis H_2/CO als Funktion der Vergasungstemperatur
Datenbasis: BCL [Feldmann et al. 1988], ASCAB (Clamecy; 3-10 bar) [Lemasle et al. 1990], ASCAB (Creusot; 1 bar) [Chrysostome et al. 1986].
Bemerkungen zu den Daten ASCAB (Clamecy): Die Messwerte im druckaufgeladenen Vergaser streuen beträchtlich. Möglicherweise musste ein hoher Anteil des Produktgases verbrannt werden, um die Temperatur von $>1250^\circ C$ zu erreichen (Wärmeverluste, fühlbare Wärme). Die Ergebnisse mit den tiefen H_2/CO -Verhältnissen sind daher in der Regression nicht berücksichtigt.

Die Regression liefert folgende Beziehung (Temperatur T in °C):

$$\text{H}_2/\text{CO} = -0.707 + 1.396 \cdot 10^{-3} T \quad [5]$$

Bei einer Vergasungstemperatur von z.B. 1150°C resultiert ein Verhältnis $\text{H}_2/\text{CO} = 0.90$.

E) Methangehalt Im reformierten Gas

Bei der atmosphärischen Vergasung von naturbelassenem Holz in einem Wirbelschichtvergaser mit nachgeschaltetem Reformer wurden selbst bei Temperaturen um 1300°C noch messbare Methangehalte gefunden ([Chrysostome et al. 1986], Kapitel 6.2). Zur Beschreibung des Reformers wurde ein Modell zur Bestimmung des Methangehaltes in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Temperatur entwickelt. Das Modell ist bei Wasserdampfüberschuss gültig. In der Abbildung A3 ist der Methanabbau für eine Reformerverweilzeit von 1 Sekunde dargestellt.

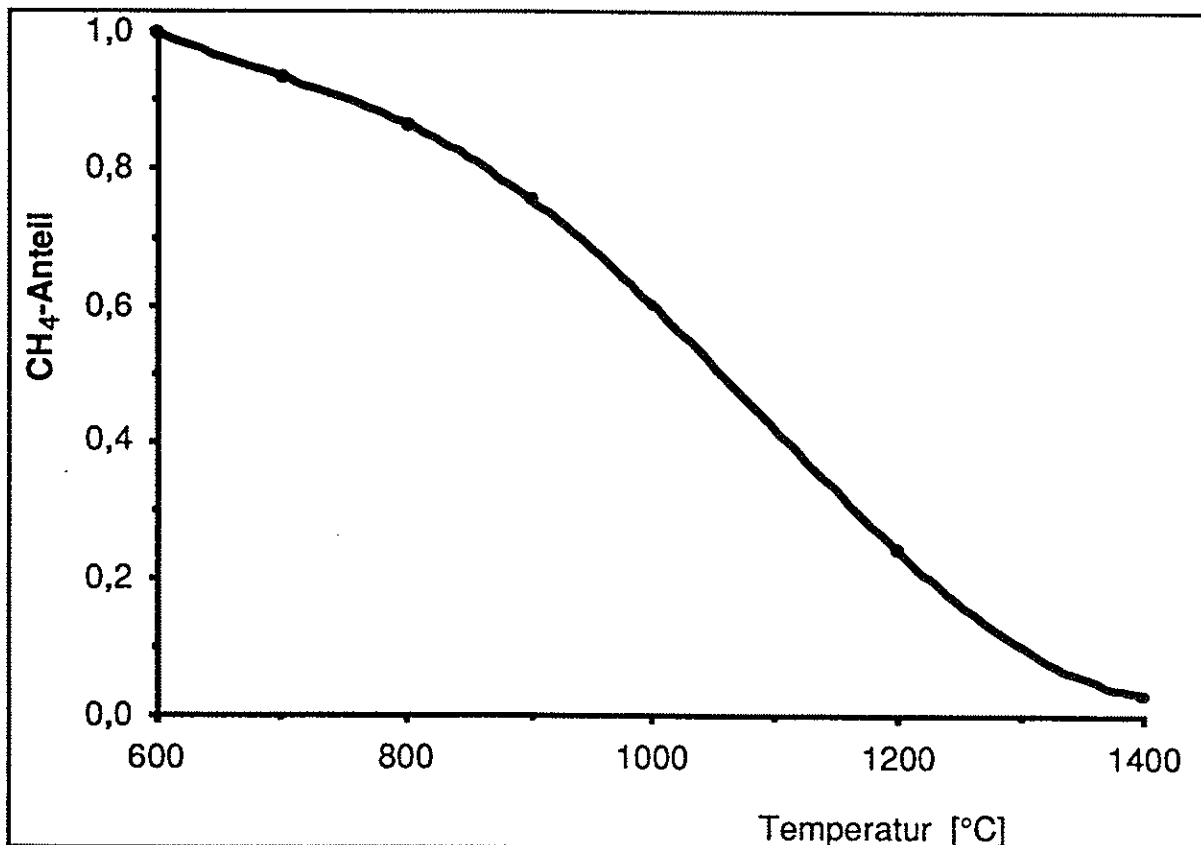


Abbildung A3: Methan-Anteil als Funktion der Reformertemperatur bei einer Verweilzeit von 1 Sekunde (Daten gemäss [Chrysostome et al. 1986])

Um eine 50%-ige Reformierung des Methans zu erreichen, muss die Reformertemperatur mindestens 1050°C betragen.

F) Annahmen

Da mehr als fünf Variablen zu bestimmen sind, müssen zur Lösung der Gleichungssysteme Annahmen getroffen werden. Die Annahmen stützen sich sofern möglich auf experimentelle Daten. Folgende Annahmen werden verwendet:

- Die Verweilzeit im Reformierbetriebsbereich beträgt 1 Sekunde.
- Kohlenstoff: Gehalt im Rohgas: 40 g/Nm³ (BCL, Lurgi); Heizwert $H_U = 34.8$ MJ/kg; Kohlenstoffgehalt im reformierten Gas: 20% von Rohgasgehalt (Schätzwert).
- Teer: Gehalte im Rohgas (Kapitel 5.2): 10 g/Nm³ (BCL-Vergaser) bzw. 0.5 g/Nm³ (Lurgi). Heizwert und Zusammensetzung analog zu Benzin: $H_U = 43.95$ MJ/kg; Gew.-% C, 15 Gew.-% H
- Das reformierte Gas enthält keine C₂-Kohlenwasserstoffe mehr.

Die freien Variablen bleiben die Reformiertemperatur und die Abstrahlungsverluste. Typische Abstrahlungsverluste bei einer 20 MW-Anlage (entsprechend ca. 100 Tagedestonnen atro Holz) sind z.B. 5% des Heizwertes.

A2.2 Datenbasis

Als Datenbasis für die Modellrechnungen dienen ausgewählte Versuchsergebnisse aus dem BCL-Vergaser [Feldmann et al. 1988] und die Zahlenwerte für den Lurgi-Vergaser gemäss Offertstudie. Für den BCL-Vergaser wurden Versuche bei verschiedenen Vergasertemperaturen und Dampfmengen ausgewählt. Die Zusammensetzung des Vergasergases ist die Inputgrösse für die Reformiermodellierung. In der Tabelle A10 sind die verwendeten Basisdaten aufgeführt.

		BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchsnummer		89	130	100	67	115	101	141	113	128	
Wassergehalt des Brennstoffes	Gew.-% atro	15.00	10.81	4.18	8.18	5.79	5.50	33.85	5.79	12.41	8.00
Aschegehalt des Brennstoffes	Gew.-% atro	0.81	0.35	2.24	0.36	0.44	1.21	2.15	0.44	0.33	4.00
Vergasertemp.	*C	744	773	777	813	871	884	919	931	966	850
Combustortemp.	*C	832	1066	963	913	1038	1001	1054	1038	1066	
Brennstoffeintrag	kg atro/h	134	797	488	46	508	193	165	172	152	3680
O ₂ -Input	kg/kg atro										0.35
Dampfinput	kg/kg atro	1.47	0.00	0.36	3.37	0.00	1.10	0.92	0.00	0.00	0.08
Stickstoffinput	kg/kg atro	0.34	0.04	0.10	0.00	0.08	0.25	0.24	0.23	0.22	0.03
Zusammensetzung des Primärgases (N₂-frei, trocken)											
H ₂	Vol.-%	18.21	14.46	19.10	18.76	18.18	24.58	32.25	24.81	23.81	32.48
CO	Vol.-%	44.51	52.45	42.57	51.38	49.05	40.75	36.03	46.18	48.81	40.14
CO ₂	Vol.-%	15.04	11.27	15.10	7.14	8.25	13.21	14.75	8.91	7.51	18.86
CH ₄	Vol.-%	16.61	15.82	18.00	15.62	17.04	16.76	12.33	15.89	15.45	8.52
C ₂ H ₂	Vol.-%	0.23	0.30	0.07		0.16	0.37	0.48	0.24	0.30	
C ₂ H ₄	Vol.-%	4.53	4.08	4.27	6.48	5.57	4.06	4.17	3.71	3.86	
C ₂ H ₆	Vol.-%	0.91	1.60	0.94	0.55	0.75	0.23	0.00	0.26	0.26	
Ausbeuten und Gasmengen											
H ₂ -Ausbeute	Nm ³ /kg waf	0.116	0.096	0.136	0.149	0.148	0.222	0.299	0.249	0.256	0.437
CO-Ausbeute	Nm ³ /kg waf	0.284	0.349	0.302	0.407	0.400	0.367	0.334	0.463	0.525	0.541
Berechneter Heizwert	MJ/Nm ³ tr.	17.02	17.53	17.14	18.43	18.24	16.64	15.27	16.77	16.96	11.62
Kohlenstoffumsatz zu Gas	%	59.66	61.32	66.12	73.10	74.23	77.15	78.44	81.43	86.96	98.89
Primärgasmenge trocken, N ₂ -frei	Nm ³ /kg atro	0.632	0.663	0.694	0.790	0.812	0.891	0.907	0.998	1.072	1.293
Wasserdampfmenge in Gas	Nm ³ /kg atro	2.019	0.134	0.504	4.297	0.072	1.438	1.566	0.072	0.154	0.246
Primärgasmenge feucht, N ₂ -frei	Nm ³ /kg atro	2.651	0.797	1.199	5.087	0.885	2.329	2.472	1.070	1.226	1.539
Primärgasmenge feucht inkl. N ₂	Nm ³ /kg atro	2.924	0.833	1.277	5.087	0.948	2.532	2.664	1.256	1.402	1.561

Tabelle A10: Basisdaten (Rohgaszusammensetzung, Gasausbeuten) zur Modellierung der thermischen Reformierung

Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei; tr. = trocken.

Quellen: BCL [Feldmann et al. 1988], Lurgi Offertstudie.

A2.3 Ergebnisse der Modellrechnungen

In den folgenden Tabellen sind die wichtigsten Ergebnisse der Modellrechnungen für verschiedene Reformertemperaturen zusammengestellt. Das Modell und die verwendeten Annahmen sind im Anhang A2.1 beschrieben, die Datenbasis im Anhang A2.2.

Vergasungsverfahren		BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchsnummer		89	130	100	115	101	141	113	128				
Reformertemperatur		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
y(CH ₄) / x(CH ₄) als f(T)		0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61	0.61
y(H ₂) / y(CO) im reformierten Gas als f(T)		0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69
CO-Ausbeute nach Reformier		2.37	16.99	14.12	22.39	12.06	11.43	24.88	25.97	22.45	22.45	22.45	22.45
H ₂ -Ausbeute nach Reformier		1.63	11.69	9.72	15.42	8.30	7.87	17.13	17.88	15.45	15.45	15.45	15.45
CH ₄ -Ausbeute nach Reformier		2.87	2.85	3.46	3.77	4.09	3.09	4.31	4.50	3.11	3.11	3.11	3.11
CO ₂ -Ausbeute nach Reformier		21.76	9.54	12.11	8.35	19.06	18.49	9.65	11.81	18.65	18.65	18.65	18.65
H ₂ O-Menge nach Reformier		1.829	0.113	0.495	0.077	1.362	1.523	0.119	0.191	0.312	0.312	0.312	0.312
Sauerstoffbedarf für Reformierung		0.566	0.225	0.316	0.261	0.541	0.552	0.303	0.362	0.337	0.337	0.337	0.337
Gesamter Sauerstoffbedarf		0.566	0.225	0.316	0.261	0.541	0.552	0.303	0.362	0.697	0.697	0.697	0.697
Gasausbeute (trocken, N ₂ -frei)		0.642	0.920	0.883	1.119	0.975	0.916	1.254	1.348	1.337	1.337	1.337	1.337
Synthesegasausbeute		0.090	0.643	0.534	0.847	0.456	0.432	0.941	0.983	0.849	0.849	0.849	0.849
Steigerung Synthesegasausbeute		-78	44	22	54	-23	-32	32	26	-13	-13	-13	-13
Gaszusammensetzung nach Reformier (N₂, H₂O-frei)													
H ₂		5.71	28.48	24.67	30.88	19.08	19.25	30.60	29.72	25.90	25.90	25.90	25.90
CO		8.29	41.36	35.83	44.85	27.71	27.96	44.45	43.16	37.62	37.62	37.62	37.62
CO ₂		75.99	23.23	30.72	16.73	43.81	45.23	17.24	19.63	31.26	31.26	31.26	31.26
CH ₄		10.01	6.94	8.78	7.54	9.41	7.57	7.70	7.48	5.21	5.21	5.21	5.21

Tabellle A11: Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1000°C

Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei.

Vergasungsverfahren	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchsnummer	89	130	100	115	101	141	113	1050	1050	1050	1050	1050	1050	128
Reformertemperatur	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050	1050
$y(\text{CH}_4) / x(\text{CH}_4)$ als f(T)	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
$y(\text{H}_2) / y(\text{CO})$ im reformierten Gas als f(T)	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
CO-Ausbeute nach Reformier	1.98	16.76	13.99	22.15	11.74	10.85	24.62	25.65	21.89	16.60	2.65	19.66	0.308	
H ₂ -Ausbeute nach Reformier	1.50	12.71	10.61	16.80	8.90	8.23	18.67	19.45	16.60	2.65	19.66	0.308		
CH ₄ -Ausbeute nach Reformier	2.45	2.43	2.95	3.21	3.49	2.64	3.68	3.84	2.65	19.66	0.308			
CO ₂ -Ausbeute nach Reformier	22.57	10.18	12.75	9.14	19.97	19.52	10.54	12.79	19.66	0.308				
H ₂ O-Menge nach Reformier	1.846	0.110	0.498	0.072	1.373	1.533	0.114	0.186	0.357	0.357	0.357	0.357	0.717	
Sauerstoffbedarf für Reformierung	0.602	0.239	0.336	0.278	0.574	0.584	0.323	0.384	0.357	0.357	0.357	0.357	0.717	
Gesamter Sauerstoffbedarf	0.602	0.239	0.336	0.278	0.574	0.584	0.323	0.384	0.357	0.357	0.357	0.357	0.717	
Gasausbeute (trocken, N ₂ -frei)	0.639	0.943	0.903	1.150	0.989	0.924	1.289	1.383	1.363	1.363	1.363	1.363	1.363	
Synthesgasausbeute	0.078	0.661	0.551	0.873	0.463	0.428	0.970	1.011	0.863	0.863	0.863	0.863	0.863	
Steigerung Synthesgasausbeute	-80	48	26	59	-21	-32	36	29	-12	-12	-12	-12	-12	
Gaszusammensetzung nach Reformier (N₂, H₂O-frei)														
H ₂	5.28	30.20	26.32	32.74	20.18	19.95	32.46	31.51	27.30	27.30	27.30	27.30	27.30	27.30
CO	6.96	39.83	34.72	43.18	26.62	26.31	42.81	41.55	36.00	36.00	36.00	36.00	36.00	36.00
CO ₂	79.18	24.19	31.63	17.82	45.28	47.33	18.33	20.71	32.34	32.34	32.34	32.34	32.34	32.34
CH ₄	8.58	5.78	7.33	6.26	7.92	6.40	6.40	6.22	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36	4.36

Tabelle A12: Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1050°C
 Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei.

Vergasungsverfahren		BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchsnummer		89	130	100	115	101	141	113	128				
Reformertemperatur	°C	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
$y(\text{CH}_4) / x(\text{CH}_4)$ als f(T)	-	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
$y(\text{H}_2) / y(\text{CO})$ im reformierten Gas als f(T)	-	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
CO-Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	1.63	16.58	13.89	21.97	11.47	10.33	24.42	25.40	21.40	21.40	21.40	21.40
H ₂ -Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	1.35	13.73	11.51	18.19	9.50	8.55	20.22	21.03	17.72	17.72	17.72	17.72
CH ₄ -Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	2.01	2.00	2.43	2.64	2.87	2.17	3.02	3.15	2.18	2.18	2.18	2.18
CO ₂ -Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	23.36	10.80	13.37	9.91	20.87	20.51	11.40	13.73	20.63	20.63	20.63	20.63
H ₂ O-Menge nach Reformier	kg/kg waf	1.865	0.107	0.500	0.068	1.384	1.544	0.110	0.182	0.305	0.305	0.305	0.305
Sauerstoffbedarf für Reformierung	kg/kg waf	0.638	0.254	0.357	0.295	0.609	0.618	0.344	0.407	0.377	0.377	0.377	0.377
Gesamter Sauerstoffbedarf	kg/kg waf	0.638	0.254	0.357	0.295	0.609	0.618	0.344	0.407	0.738	0.738	0.738	0.738
Gasausbeute (trocken, N ₂ -frei)	Nm ³ /kg atro	0.635	0.966	0.923	1.181	1.002	0.931	1.324	1.419	1.388	1.388	1.388	1.388
Synthesegasausbeute	Nm ³ /kg atro	0.067	0.679	0.569	0.900	0.470	0.423	1.000	1.040	0.877	0.877	0.877	0.877
Steigerung Synthesegasausbeute	%	-83	53	30	64	-20	-33	41	33	-10	-10	-10	-10
Gaszusammensetzung nach Reformier (N₂, H₂O-frei)													
H ₂	Vol.-%	4.77	31.85	27.93	34.51	21.25	20.58	34.23	33.22	28.61	28.61	28.61	28.61
CO	Vol.-%	5.76	38.47	33.73	41.68	25.66	24.85	41.34	40.11	34.55	34.55	34.55	34.55
CO ₂	Vol.-%	82.39	25.05	32.46	18.80	46.67	49.36	19.31	21.69	33.32	33.32	33.32	33.32
CH ₄	Vol.-%	7.08	4.63	5.89	5.01	6.41	5.21	5.12	4.98	3.52	3.52	3.52	3.52

Tabelle A13: Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1100°C

Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei.

Vergasungsverfahren	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchsnummer	89	130	100	115	101	141	113	128										
Reformertemperatur	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150	1150
$y(\text{CH}_4) / x(\text{CH}_4)$ als f(T)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
$y(\text{H}_2) / y(\text{CO})$ im reformierten Gas als f(T)	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
CO-Ausbeute nach Reformier	1.28	16.40	13.79	21.78	11.20	9.82	24.22	25.14	20.92	20.92	20.92	20.92	20.92	20.92	20.92	20.92	20.92	20.92
H ₂ -Ausbeute nach Reformier	1.15	14.73	12.38	19.55	10.06	8.82	21.74	22.58	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79	18.79
CH ₄ -Ausbeute nach Reformier	1.57	1.56	1.90	2.07	2.25	1.70	2.37	2.47	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.71
CO ₂ -Ausbeute nach Reformier	24.14	11.41	14.00	10.67	21.76	21.49	12.26	14.67	21.58	21.58	21.58	21.58	21.58	21.58	21.58	21.58	21.58	21.58
H ₂ O-Menge nach Reformier	1.884	0.105	0.504	0.064	1.397	1.556	0.106	0.179	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303	0.303
Sauerstoffbedarf für Reformierung	0.674	0.268	0.379	0.313	0.644	0.652	0.364	0.430	0.398	0.398	0.398	0.398	0.398	0.398	0.398	0.398	0.398	0.398
Gesamter Sauerstoffbedarf	0.674	0.268	0.379	0.313	0.644	0.652	0.364	0.430	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758	0.758
Gasausbeute (trocken, N ₂ -frei)	0.631	0.988	0.943	1.212	1.014	0.937	1.358	1.453	1.412	1.412	1.412	1.412	1.412	1.412	1.412	1.412	1.412	1.412
Synthesgasausbeute	0.055	0.698	0.587	0.926	0.476	0.418	1.030	1.069	0.890	0.890	0.890	0.890	0.890	0.890	0.890	0.890	0.890	0.890
Steigerung Synthesgasausbeute	-86	57	34	69	-19	-34	45	37	-9	-9	-9	-9	-9	-9	-9	-9	-9	-9
Gaszusammensetzung nach Reformier (N₂, H₂O-frei)																		
H ₂	4.09	33.39	29.43	36.17	22.22	21.08	35.89	34.81	29.82	29.82	29.82	29.82	29.82	29.82	29.82	29.82	29.82	29.82
CO	4.56	37.19	32.78	40.28	24.75	23.48	39.97	38.77	33.22	33.22	33.22	33.22	33.22	33.22	33.22	33.22	33.22	33.22
CO ₂	85.77	25.87	33.27	19.73	48.07	51.38	20.24	22.61	34.25	34.25	34.25	34.25	34.25	34.25	34.25	34.25	34.25	34.25
CH ₄	5.59	3.55	4.52	3.82	4.96	4.06	3.91	3.81	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71	2.71

Tabelle A14: Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1150°C

Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei.

Vergasungsverfahren		BCL										Lurgi
Versuchsnummer		89	130	100	115	101	141	113	128			128
Reformertemperatur	°C	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
$y(\text{CH}_4) / x(\text{CH}_4)$ als f(T)	-	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
$y(\text{H}_2) / y(\text{CO})$ im reformierten Gas als f(T)	-	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
CO-Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	0.90	16.19	13.65	21.55	10.88	9.29	23.96	24.84	20.43	20.43	20.43
H ₂ -Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	0.87	15.67	13.20	20.85	10.53	8.99	23.19	24.04	19.77	19.77	19.77
CH ₄ -Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	1.16	1.16	1.40	1.53	1.66	1.25	1.75	1.83	1.26	1.26	1.26
CO ₂ -Ausbeute nach Reformier	Mol/kg waf	24.93	12.03	14.64	11.44	22.66	22.46	13.13	15.61	22.51	22.51	22.51
H ₂ O-Menge nach Reformier	kg/kg waf	1.904	0.103	0.507	0.060	1.409	1.569	0.102	0.176	0.301	0.301	0.301
Sauerstoffbedarf für Reformierung	kg/kg waf	0.711	0.283	0.400	0.331	0.679	0.686	0.385	0.453	0.418	0.418	0.418
Gesamter Sauerstoffbedarf	kg/kg waf	0.711	0.283	0.400	0.331	0.679	0.686	0.385	0.453	0.779	0.779	0.779
Gasausbeute (trocken, N ₂ -frei)	Nm ³ /kg atro	0.625	1.009	0.961	1.241	1.025	0.941	1.390	1.486	1.434	1.434	1.434
Synthesegasausbeute	Nm ³ /kg atro	0.040	0.714	0.602	0.950	0.480	0.410	1.057	1.095	0.901	0.901	0.901
Steigerung Synthesegasausbeute	%	-90	60	37	73	-19	-35	49	40	-8	-8	-8
Gaszusammensetzung nach Reformier (N₂, H₂O-frei)												
H ₂	Vol.-%	3.14	34.79	30.78	37.66	23.03	21.41	37.38	36.25	30.91	30.91	30.91
CO	Vol.-%	3.24	35.95	31.81	38.92	23.80	22.12	38.63	37.46	31.94	31.94	31.94
CO ₂	Vol.-%	89.45	26.70	34.13	20.66	49.55	53.48	21.17	23.54	35.18	35.18	35.18
CH ₄	Vol.-%	4.17	2.57	3.27	2.76	3.63	2.99	2.82	2.75	1.97	1.97	1.97

Tabelle A15: Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1200°C

Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei.

Vergasungsverfahren	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	BCL	Lurgi
Versuchsnummer	89	130	100	115	101	141	113	128											
Reformertemperatur	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250	1250
$y(\text{CH}_4) / x(\text{CH}_4)$ als f(T)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
$y(\text{H}_2) / y(\text{CO})$ im reformierten Gas als f(T)	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
CO-Ausbeute nach Reformier	0.47	15.93	13.42	21.23	10.48	8.71	23.62	24.45	19.90										
H ₂ -Ausbeute nach Reformier	0.49	16.52	13.92	22.03	10.87	9.04	24.50	25.36	20.64										
CH ₄ -Ausbeute nach Reformier	0.80	0.79	0.96	1.05	1.14	0.86	1.20	1.25	0.86										
CO ₂ -Ausbeute nach Reformier	25.73	12.66	15.31	12.23	23.59	23.44	14.03	16.58	23.44										
H ₂ O-Menge nach Reformier	1.924	0.100	0.510	0.056	1.422	1.582	0.098	0.173	0.300										
Sauerstoffbedarf für Reformierung	0.748	0.296	0.420	0.347	0.714	0.719	0.405	0.474	0.438										
Gesamter Sauerstoffbedarf	0.748	0.296	0.420	0.347	0.714	0.719	0.405	0.474	0.799										
Gasausbeute (trocken, N ₂ -frei)	0.616	1.029	0.977	1.267	1.033	0.942	1.420	1.516	1.453										
Synthesgasausbeute	0.021	0.727	0.613	0.970	0.478	0.398	1.078	1.116	0.908										
Steigerung Synthesgasausbeute	-95	63	40	77	-19	-37	52	43	-7										
Gaszusammensetzung nach Reformier (N₂, H₂O-frei)																			
H ₂	1.76	36.00	31.93	38.96	23.59	21.50	38.68	37.50	31.83										
CO	1.70	34.70	30.77	37.55	22.74	20.72	37.28	36.14	30.68										
CO ₂	93.63	27.57	35.09	21.63	51.20	55.74	22.14	24.51	36.15										
CH ₄	2.90	1.73	2.21	1.85	2.47	2.05	1.89	1.85	1.33										

Tabelle A16: Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1250°C
 Bemerkungen: atro = absolut trocken (u = 0); waf = wasser-, aschefrei.

A3 Katalytisches Cracken mit Dolomit (Versuche)

In einer Laboranlage wurden einige Versuche zum Teercracken mittels Dolomit durchgeführt [Aldén et al. 1991]. Die Anlage bestand aus einem beheizten Festbett-Pyrolysereaktor und Festbett-Crackingreaktor (Abbildung A4). Als Katalysator wurde kalzinierter Dolomit (CaMgO_2) eingesetzt. Weitere Versuche mit unbelastetem Holz erfolgten in einer 2 MW Pilotanlage.

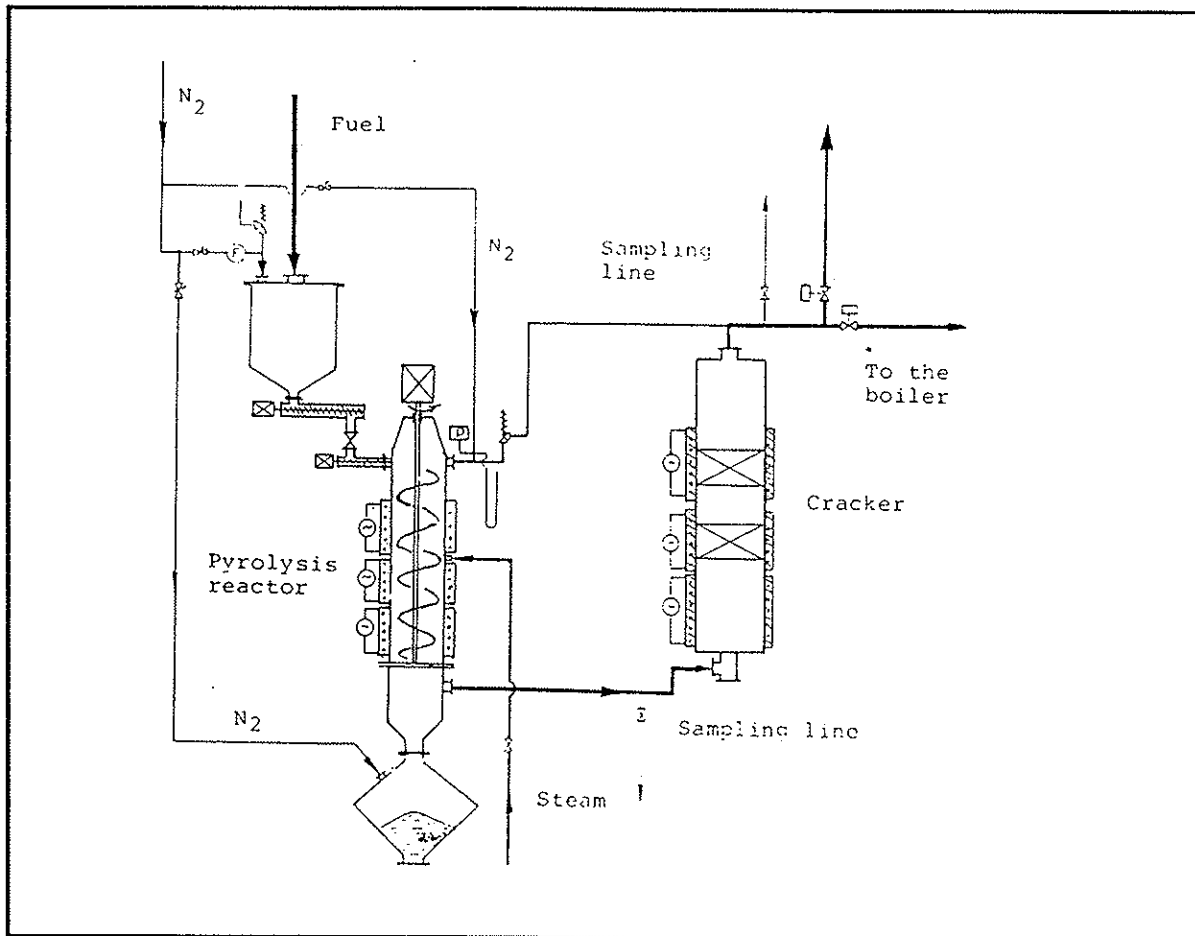


Abbildung A4: Versuchsapparatur zur Untersuchung des Teercrackens mittels Dolomit gemäss [Aldén et al. 1991]

Die Versuche erfolgten mit unbelastetem Holz und mit chlorhaltigem RDF. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Tabelle A17 zusammengestellt.

		Holz 1	Holz 2	RDF 1	RDF 2	RDF 3	RDF 4
Chlorgehalt Brennstoff	mg/kg atro			2900	3300	17300	18500
Feuchte u	Gew.-%	13	13	5.6	5.6	5.6	5.6
Massenstrom Brennstoff	kg/h	9.0	9.0	5.0	6.0	24.0	11.4
Pyrolysetemperatur	°C	782	760	805	775	730	685
Dampfmenge zu Cracker	kg/h	3.0	3.0	7.0	7.0	5.6	5.6
Crackertemperatur 1	°C	860	870	870	783	788	785
Crackertemperatur 2	°C	825	870	835	768	772	772
Gasmenge (trocken)	Nm ³ /h	6.8	6.2	3.9	3.6	11.0	5.9
Gasmenge (feucht)	Nm ³ /h	12.0	11.4	13.0	12.7	19.6	13.7
Spez. Gasmenge (trocken)	Nm ³ /kg atro	0.87	0.79	0.83	0.64	0.49	0.55
Zusammensetzung des Gases nach dem Cracker							
H ₂	Vol.-%	43.1	33.4	22.9	22.9	27.6	33.4
CO	Vol.-%	18.3	18.4	6.5	3.6	2.1	3.9
CO ₂	Vol.-%	18.2	18.5	20.8	24.0	31.8	23.5
CH ₄	Vol.-%	10.7	10.0	12.5	10.6	18.2	12.2
C ₂ H ₄	Vol.-%	0.4	0.2	2.3	4.5	7.9	5.6
C ₂ H ₆	Vol.-%	0.1	0.1	0.3	0.8	1.3	0.7
N ₂	Vol.-%	17.6	19.1	31.0	33.1	10.9	20.4
O ₂	Vol.-%	0.6	0.2	3.7	0.5	0.2	0.4
Teer	mg/Nm ³	2200	1100	19300	17200	8800	38300
HCl	mg/Nm ³				940	410	1270
NH ₃	mg/Nm ³		250		1900	820	2400
Spez. Teermenge	g/kg atro	1.9	0.9	16.0	11.0	4.3	21.0

Tabelle A17: Katalytisches Teercracken mittels Dolomit bei der Vergasung von Holz und RDF in einem Laborreaktor gemäss [Aldén et al. 1991]
 Bemerkungen: Zusammensetzung des Gases mit Bezug auf trockenes Gas; Berechnete Werte anhand Angaben gemäss [Aldén et al. 1991]: Gasmenge (feucht), spez. Gasausbeute, Teer-, HCl-, NH₃-Gehalte in mg/Nm³ ([Aldén et al. 1991]: g/kg atro); Die Teergehalte bei der Vergasung von unbelastetem Holz weichen von den Angaben in Abbildung A6 ab.

Bei der Vergasung von unbelastetem Holz und einer Reformertemperatur von 870°C betragen die Teergehalte im reformierten Gas rund 1100 mg/Nm³. Der Abbau der Teerverbindungen ist stark von der Crackertemperatur abhängig (Abbildung A5). Der Teeranteil ist hauptsächlich auf Naphthalin zurückzuführen.

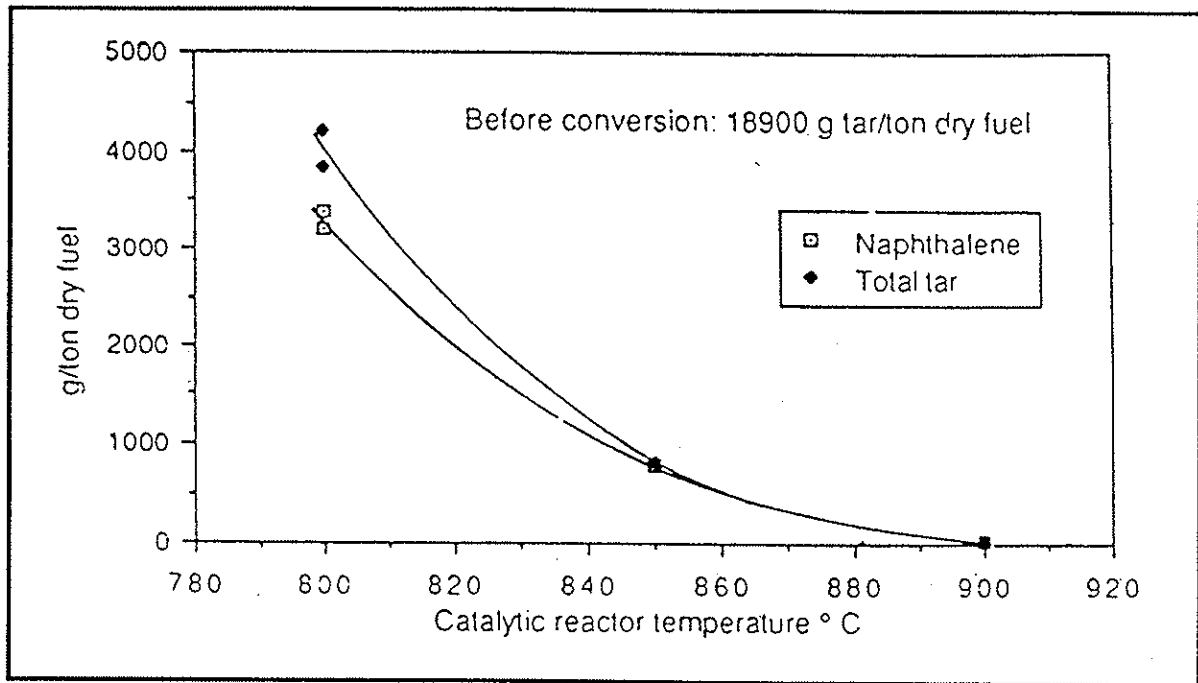


Abbildung A5: Reduktion von Teer durch Reformierung mit Dolomit in Laborreaktor gemäss [Blackadder et al. 1992]

Im Dauerversuchsbetrieb in der 2 MW Pilotanlage werden höhere Teergehalte beobachtet als im Laborreaktor (Abbildung A6). Die Staubabscheidung in einem Gewebefilter ist jedoch möglich (Erfahrung aus 1 Woche Dauerbetrieb).

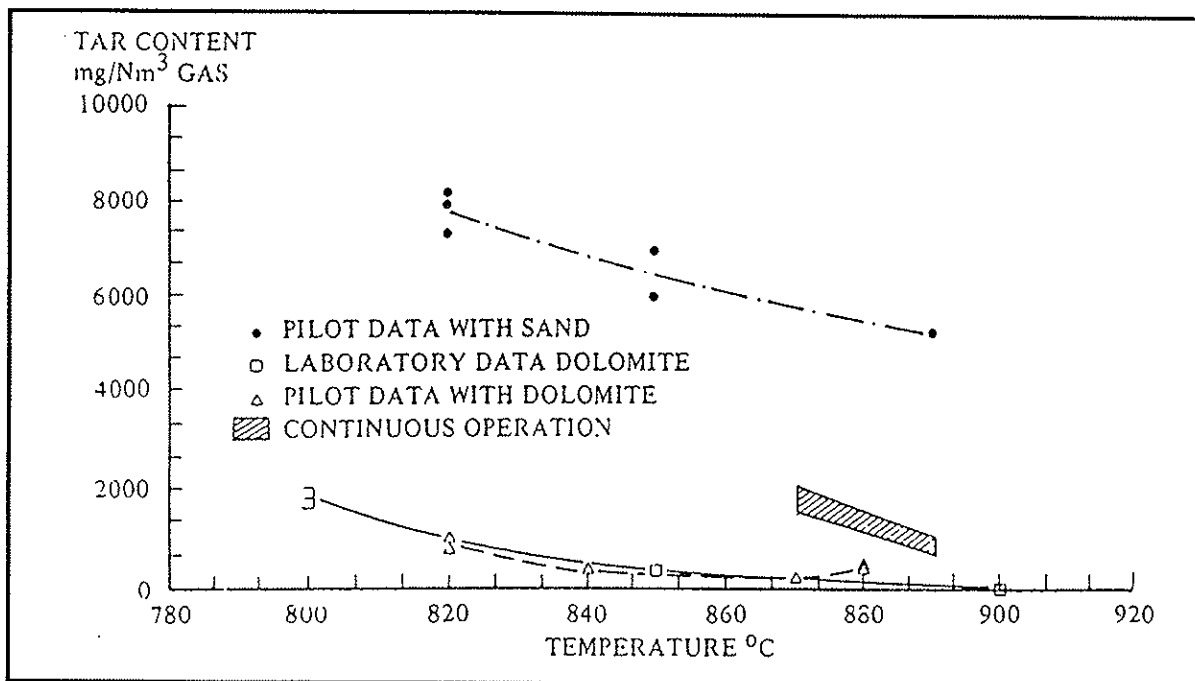


Abbildung A6: Teergehalte im Gas mit und ohne Dolomit-Reformierung in der 2 MW Pilotanlage und im Laborreaktor gemäss [Aldén et al. 1991]

Bei hohen HCl-Gehalten im Produktgas hingegen desaktiviert der Dolomitkatalysator infolge Bildung von Calciumchlorid, welches bei 780°C zu schmelzen beginnt. Bei RDF und einer Temperatur von ca. 850°C wurde nach dem Festbettreaktor ein Teergehalt von rund 20 g/Nm³ Gas ermittelt (Tabelle A17, Versuch RDF 1). Um das Schmelzen zu vermeiden, wurde die Temperatur im Katalysatorbett auf mindestens 780°C abgesenkt. Die Teergehalte nach dem Dolomitreaktor bewegen sich dabei zwischen 10 g/Nm³ und 40 g/Nm³.

A4 Versuchsergebnisse Lurgi-ZWS-Vergaser

A4.1 Beschreibung der Pilotanlage

Die Versuchsanlage ist in der Abbildung A7 schematisch dargestellt. Nach dem zweiten Heissgaszyklon findet eine Abkühlung des heissen Gases in einem Verdampfungskühler (VDK; Quench mit anschliessendem Zyklon) statt. Anschliessend gelangt das Gas zur Gasreinigung in einen Radialstromwäscher. Der Schlamm des Wäschers wird auf einer Filterpresse abfiltriert.

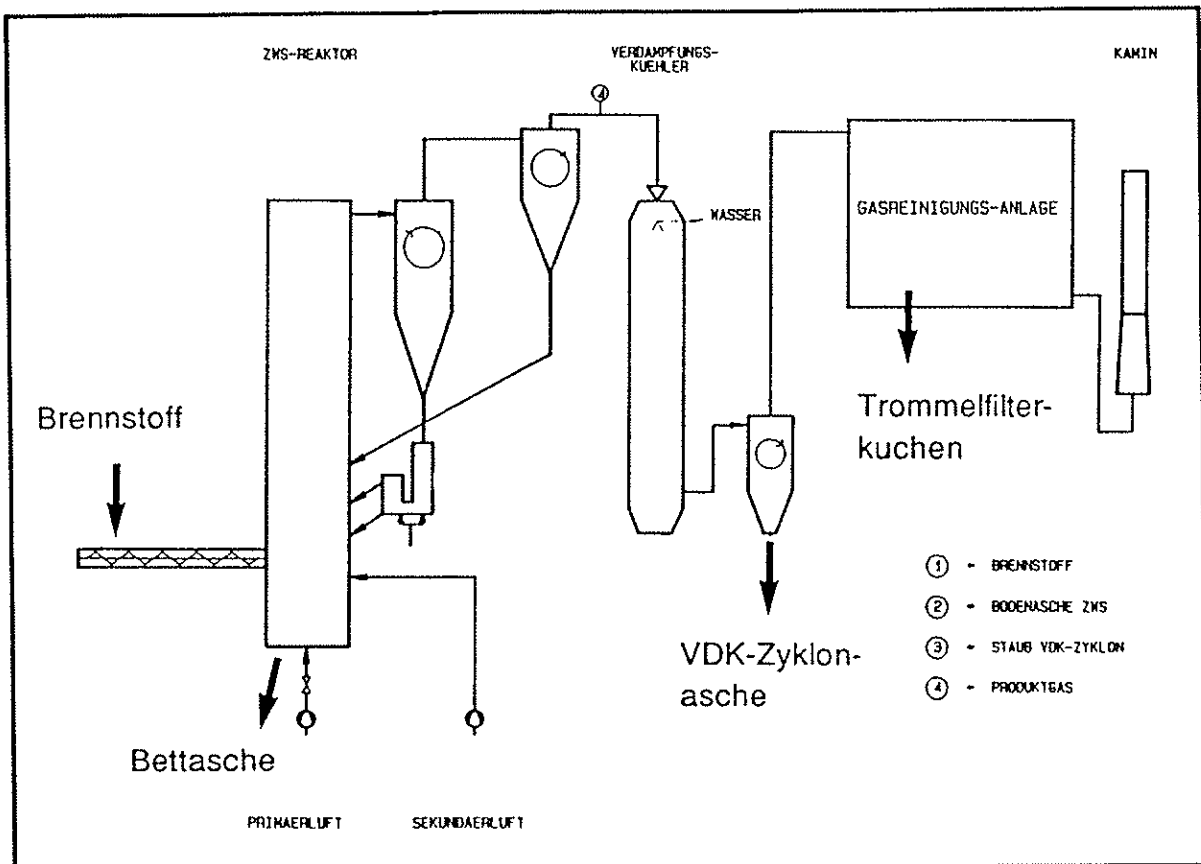


Abbildung A7: Pilot-ZWS-Vergasungsanlage von Lurgi (max. ≈ 560 kg/h Holz; ≈ 2.5 MW)

In der Pilotanlage wurden mit Altholz und mit einem Gemisch aus Altholz (83 Gew.-%), Altpapier (8.5 Gew.-%) und Altpneus (8.5 Gew.-%) Vergasungsexperimente durchgeführt [Sturm 1991]. Nach dem ersten Versuch mit Altholz war der Bettascheablass durch Nägel verstopft. Ein Vergasungsbetrieb war dennoch möglich. Wegen des geringen Brennstoffaschegehaltes erfolgte in den beiden Versuchen mit reinem Altholz kein Anstieg der Bettaschemenge ($\Delta p_{\text{Reaktor}}$ bleibt konstant), so dass die gesamte Brennstoffasche mit dem Gas ausgetragen wurde. Erst beim dritten Versuch mit dem Gemischbrennstoff nahm die Bettaschemenge zu.

A4.2 Beurteilung der Teergehalte

Die Probenahme zur Bestimmung der Teergehalte erfolgt bei Lurgi durch Gaskühlung mit anschliessender Teerkondensation und -abscheidung auf einem Quarzwattefilter (Abbildung A8). Die Probenahme unterscheidet sich von anderen Methoden, welche die Teerverbindungen in einem organischen Lösungsmittel absorbieren [Stahlberg et al. 1990], [Graham 1991], [Kaufmann et al. 1994]. Bei der Bestimmungsmethode gemäss Lurgi werden möglicherweise nicht alle Teerverbindungen, insbesondere nicht die leichtflüchtigen Bestandteile, erfasst.

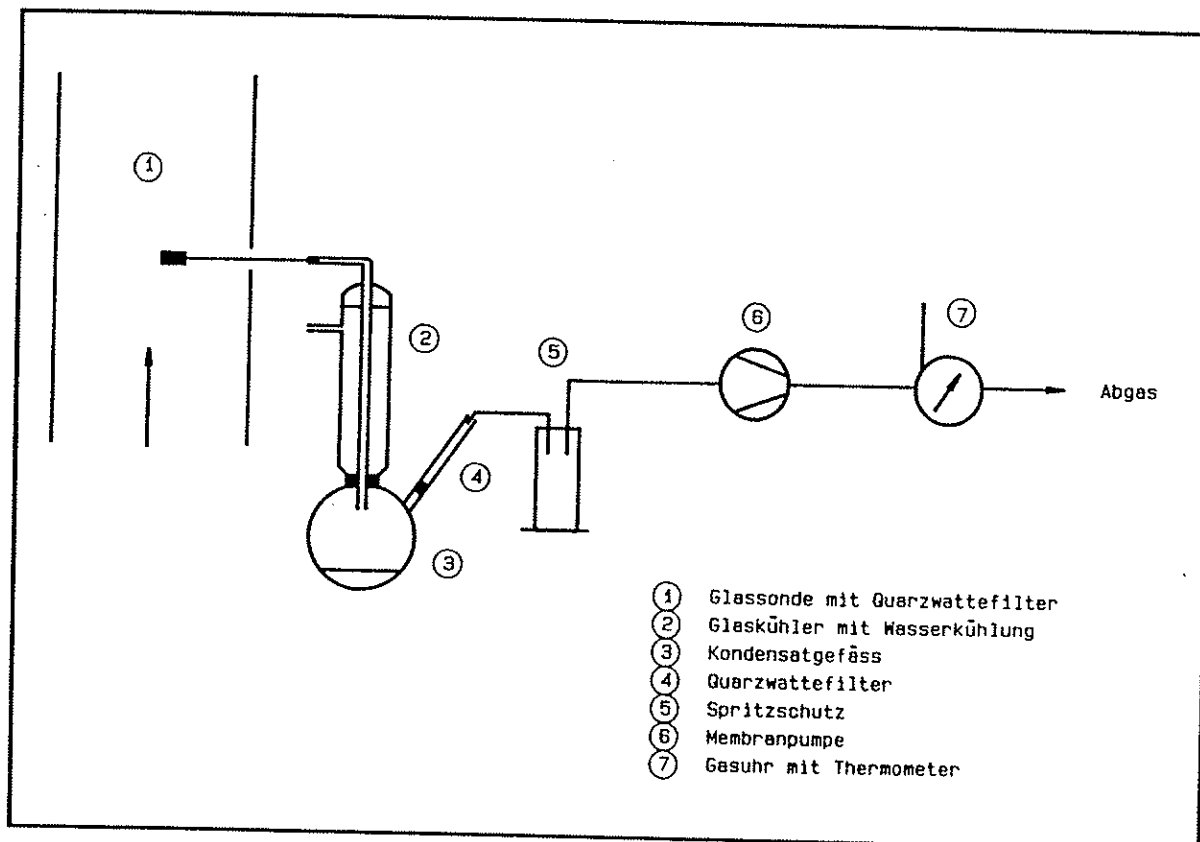


Abbildung A8: Probenahmeapparatur zur Bestimmung der Teergehalte bei den Vergasungsversuchen von Altholz in der Lurgi-Pilotanlage gemäss [Sturm et al. 1991]

In der Pilotanlage wurden insgesamt 3 Versuche mit Altholz bzw. einer Mischung aus Altholz, Altpapier und Altpneus durchgeführt. Die von Lurgi verwendete Bestimmung ergab folgende Teergehalte (Rohgas nach Verdampfungskühler; Abbildung A7):

Versuch 1 (V1; Altholz):	290 mg/Nm ³
Versuch 2 (V2; Altholz):	1050 mg/Nm ³
Versuch 3 (V3; Altholzmischung):	160 mg/Nm ³

Eine Beurteilung der eingesetzten Bestimmungsmethode ist anhand von visuellen Beobachtungen und Messwerten möglich.

Die gesamte Versuchsdauer betrug rund 90 Stunden, die total erzeugte trockene Gasmenge rund 64000 Nm³. Bei einem (angenommenen) Teergehalt von z.B. 10 g/Nm³ müsste demnach eine Gesamtteermenge von rund 640 kg angefallen sein. Eine Teerablagerung ist zudem nur auf Anlageteilen zu erwarten, welche eine Temperatur unter ≈300°C aufweisen. Die Temperatur nach dem Verdampfungskühler (VDK) betrug jeweils rund 400°C (Abbildung A7), so dass eine Teerablagerung nur nach dem VDK stattfinden kann. Der eingesetzte Radialstromwäscher weist zumindest für Partikel und einige gasförmige Schadstoffe ein gutes Abscheideverhalten auf (Anhang A4.4). Nach den drei Versuchen konnte im gesamten Anlagebereich keine Teerablagerungen festgestellt werden und der im Wäscher ausgewaschene Feststoff war gut filterbar und teerfrei. Es ist daher sehr unwahrscheinlich, dass das Gas aus einem Lurgi-ZWS-Vergaser einen Teergehalt im Bereich von 10 g/Nm³ aufweist.

Bei einem Vergasungsversuch mit Altholz (V2) und beim Versuch mit der Altholzmischung (V3) wurde die Zusammensetzung des Kondensates bzw. des Abwassers auf den DOC-Gehalt untersucht. Die folgende Frachtbetrachtung zeigt, dass nur geringe Mengen von organischen Bestandteilen im Kondensat gelöst ist (Tabelle A18).

Versuch		V2	V3
Brennstoff		Altholz	Altholz-Mix
Brennstoffmassenstrom	kg atro/h	296	272
Gasvolumenstrom	Nm ³ /h	899	885
Vergasungstemperatur	°C	850	855
Versuchsdauer	h	30	20
H ₂ O-Gehalt im Gas	g/Nm ³	97	102
Filterkuchenmenge	kg/h	8.5	10.25
C-Gehalt des Filterkuchens	Gew.-%	57	64
DOC im filtrierten Kondensat	mg C/l	124	90
Gasmenge (gesamt)	Nm ³	26970	17700
Kondensatmenge (gesamt)	kg	2620	1810
DOC-Menge (gesamt)	kg C	0.32	0.16
Spez. DOC-Menge	kg C/t atro	0.037	0.030
Kohlenstoff in Filterkuchen (gesamt)	kg C	145	132
Teermenge bei 1 g/Nm ³ (berechnet)	kg	27	18
Teermenge bei 10 g/Nm ³ (berechnet)	kg	270	180

Tabelle A18: Messwerte aus der Vergasung von Altholz und einer Altholzmischung in der Lurgi-ZWS (max. 2.5 MW Pilotanlage)

Bemerkungen: Gehalte mit Bezug auf trockenes Gas bzw. trockener Feststoff.

Die Beurteilung der Teergehaltsbestimmung gemäss Lurgi erfolgt anhand von Versuchen in einem absteigenden Gleichstromvergaser, welcher geringe Teergehalte aufweist [Mukunda et al. 1994]. Die Probenahme zur Teerbestimmung erfolgte dabei durch Kondensation und Absorption in einem organischen Lösungsmittel. Als Teer werden die schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe bezeichnet, welche einen Siedepunkt $>150^{\circ}\text{C}$ aufweisen ¹². Die Teergehalte im Rohgas des Gleichstromvergasers variierten zwischen 40 und 150 mg/Nm³, die mittlere spezifische DOC-Belastung des Abwassers betrug rund 2.3 kg C/t atro Brennstoff. Bei der Vergasung in der Lurgi-ZWS weist das Abwasser eine deutlich geringere DOC-Belastung von rund 0.04 kg C/t atro auf (Tabelle A18). Bei der Vergasung in einer Lurgi-ZWS sind daher sehr geringe Teergehalte zu erwarten.

¹² Die im Kondensat anfallenden Kohlenwasserstoffe werden mit Lösungsmittel (z.B. Anisol) extrahiert. Die Bestimmung des Teergehaltes erfolgt gravimetrisch nach Abtrennung des Lösungsmittels aus den getrockneten organischen Lösungen.

A4.3 Abscheideleistung eines Zyklons mit Verdampfungskühler

	vor Zyklon	Asche	nach Zyklon	Abscheidung
Volumen-/Massenstrom	885 Nm ³ /h	6.45 kg/h	929 Nm ³ /h	
Zusammensetzung	mg/Nm ³	mg/kg	mg/Nm ³	%
Staub	21800		4110	81
	20900		3560	83
	23000		4120	82
Gesamt-Cl (als HCl)	156		71	55
	194		103	47
Gesamt-F (als HF)	5		1.4	72
	6.5		2.2	66
Gesamt-Br (als HBr)	2.5		0.59	76
	3.3		0.77	77
NH ₃	2905			
	2822			
Gesamt-C	14560	531000	10180 *	27
Gesamt-S	310	11000	220 *	25
SiO ₂	1250	81000	630 *	47
Al ₂ O ₃	2270	166000	1010 *	53
CaO	1400	68000	860 *	35
Hg	0.03	0.5	0.03 *	0
Cd	0.45	20	0.29 *	32
Cr	7.8	284	5.5 *	26
Pb	51.7	1055	41.9 *	15
Cu	21.9	924	14.4 *	31
Zn	87.8	6050	41.6 *	50

Tabelle A19: Abscheideverhalten von Stoffen in einem Zyklon mit Verdampfungskühler (VDK)
 Bemerkungen: Gehalte mit Bezug auf trockenes Gas; * = berechnete Werte aus Massenbilanz Rohgas/VDK-Asche; Produktgas aus Vergasungsversuch in 0.7 m Pilot-ZWS mit einem Gemisch aus Altholz, Altpapier und Altpneus; Temperatur vor dem Zyklon ≈640°C, nach dem Zyklon 430°C; Volumenstrom im Reingas durch Falschlufzufuhr etwa erhöht; Probenahme von HCl, HF, HBr und NH₃ in alkalischer Absorptionslösung, vorgeschaltetes Quarzwattfilter zur Feststoffabscheidung; Datenbasis: [Sturm 1991].

A4.4 Abscheideleistung eines Radialstromwäschers

	Rohgas	Filterkuchen	Filtrat	Reingas	Abscheidung
Volumen-/Massenstrom	929 Nm ³ /h	10.25 kg/h	34.55 l/h	1093 Nm ³ /h	
Zusammensetzung	mg/Nm ³	mg/kg	mg/l	mg/Nm ³	%
Staub	4110			51	99
	3560			39	99
	4120			41	99
HCl	71			6.5	89
	103			9	90
HF	1.4			0.52	56
	2.2			0.6	68
HBr	0.59			<0.13	74
	0.77			<0.09	86
Gesamt-C	10180	643000	90	<3090 *	70
Gesamt-S	220	8600	6100	0 *	147
SiO ₂	630	64000		0 *	113
Al ₂ O ₃	1010	91000		0 *	100
CaO	860	60000		<196 *	>77
Hg	0.03	2.6	0.01	0 *	115
Cd	0.30	29	0.07	0 *	110
Cr	5.5	340		<1.7 *	>69
Pb	41.9	2940		<9.5 *	>77
Cu	14.4	990		<3.6 *	>75
Zn	41.6	2760		<11.2 *	>73

Tabelle A20:

Abscheideverhalten von Stoffen in einem Radialstromwäscher

Bemerkungen: Gehalte mit Bezug auf trockenes Gas; * = berechnete Werte aus Bilanz Rohgas/Rückstände; Produktgas aus Vergasungsversuch in 0.7 m Pilot-ZWS mit einem Gemisch aus Altholz (83 Gew.-%), Altpapier (8.5 Gew.-%) und Altpneus (8.5 Gew.-%) als Brennstoff; Die Rohgastemperatur vor dem Wäscher beträgt 430°C, das Reingas weist eine Temperatur von <100°C auf; Volumenstrom im Reingas durch Falschluftzufuhr etwa erhöht; Probenahme von HCl, HF und HBr in alkalischer Absorptionslösung, im Rohgas mit vorgeschaltetem Quarzwattfilter zur Feststoffabscheidung, im Reingas ohne Feststoffabscheidung; Im Filtrat wurden von den Schwermetallen Hg und Cd untersucht; Datenbasis: [Sturm 1991].

A4.5 Bemerkungen zu den Abscheideleistungen

Zyklon mit Verdampfungskühler

- Der Staubabscheidegrad beträgt rund 80%. Der Fraktionsabscheidegrad eines Zyklon nimmt spätestens ab einem Partikeldurchmesser von $< 5 \mu\text{m}$ drastisch ab. Ein hoher Anteil der Staubpartikel im Rohgas weist demzufolge einen Partikeldurchmesser von $> 5 \mu\text{m}$ auf.
- Trotz der hohen Temperatur im Zyklon von rund 430°C sind die Abscheidegrade der Chloride, Fluoride und Bromide relativ hoch. Ein bedeutender Anteil der Halogenide muss daher partikelgebunden vorliegen. Das Quarzwattfilter für die Probenahme weist ein geringes Rückhaltevermögen für (Feinst-) Partikel auf.
- Die Abscheidegrade der nicht flüchtigen Verbindungen SiO_2 , Al_2O_3 und CaO sind im Vergleich zu den Staubabscheidegraden gering. Mögliche Ursache sind Ungenauigkeiten z.B. bei der Probenahme.
- Der Zn-Abscheidegrad ist mit 50% deutlich höher als erwartet. Ursache ist möglicherweise ein hoher metallischer Zinkanteil im Brennstoff (z.B. aus Altpneus stammend). Aufgrund von Versuchen bei der Verbrennung und Vergasung von belasteten Brennstoffen ist davon auszugehen, dass sich Zink ähnlich wie Blei verhält. Bei der Verbrennung von Altholz in Rostfeuerungen beträgt der Abscheidegrad in einem Zyklon bei rund 200°C für Zink im Mittel 18% und für Blei 27% [Hasler et al. 1993]. Die Frachtbetrachtungen in Kapitel 8 gehen von einem Zn-Abscheidegrad von 18% und einem Pb-Abscheidegrad von 27% aus.
- Der Cd-Abscheidegrad ist unerwartet hoch. Mögliche Ursachen ist z.B. die Ungenauigkeit in der Gehaltsbestimmung. Bei der Verbrennung von Altholz in Rostfeuerungen werden in einem Zyklon bei 200°C Abscheidegrade von rund 24% beobachtet [Hasler et al. 1993]. Die Frachtbetrachtungen in Kapitel 8 gehen von einem Cd-Abscheidegrad von 24% aus.
- Die Abscheidegrade von Schwefel, Quecksilber und Blei sind erwartungsgemäss gering.

Radialstromwäscher

- Die Staubabscheidegrade im Radialstromwäscher sind hoch und betragen rund 99%. Die Staubgehalte im Reingas liegen jedoch mindestens eine Grössenordnung über den Anforderungen an Synthesegas für die Methanolsynthese (Kapitel 7.1).
- Die Abscheidegrade der Halogenverbindungen sind für einen Wäscher gering. Insbesondere beträgt der Chloridgehalt im Reingas noch mehr als 5 mg/Nm^3 . Mögliche Ursache kann der Reststaubgehalt sein, sofern die Chloride partikelgebunden vorliegen.
- Die Reduktion des Schwefelgehaltes ist hoch. Das Reingas enthält somit nur noch Spuren von H_2S und COS . Der Anteil von COS beträgt weniger als 1%.
- Die Bestimmung des NH_3 -Abscheidgrades ist nicht möglich (keine Messdaten).
- Quecksilber und Cadmium werden vollständig abgeschieden.
- Partikulärer Kohlenstoff und die Metalle Ca, Cr, Pb, Cu, und Zn werden zu mehr als 75% abgeschieden. Die entsprechenden Reingasgehalte dürften bei tieferem Reststaubgehalt geringer sein. Die entsprechenden Schwermetalle im Filtrat wurden nicht bestimmt.

A5 Versuchsergebnisse BCL Vergaser

A5.1 Einfluss der Brennstoffeuchte auf die Gasmenge

In der BCL-Pilotanlage (maximaler Brennstoffstrom ≈ 950 kg/h; max. ≈ 4.3 MW) wurden Vergasungsversuche mit unterschiedlich feuchtem Holz durchgeführt [Feldmann et al. 1988]. Die übliche Brennstoffeuchte betrug zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-%, die Anlageleistung variierte zwischen 440 kW und 4300 kW. In der Tabelle A21 sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt, welche bei Temperaturen zwischen 900°C und 930°C erfolgten. Der Versuch mit dem feuchtem Brennstoff wurde bei einer Vergaserleistung von 810 kW durchgeführt.

Versuchsnummer		141	132	133	119	113	125
Holzart		hogfuel	pine	pine	pine	pine	pine
Wassergehalt Brennstoff	Gew.-% atro	33.85	6.61	6.61	5.82	5.79	4.00
Aschegehalt Brennstoff	Gew.-% atro	2.15	0.38	0.38	0.07	0.44	0.13
Vergasertemperatur	$^{\circ}\text{C}$	919	916	896	918	931	906
Combustortemperatur	$^{\circ}\text{C}$	1054	1091	1077	1022	1038	1082
Brennstoffeintrag	kg atro/h	165	269	429	186	172	533
Dampfinput	kg/kg atro	0.92	0.00	0.00	0.90	0.00	0.00
Stickstoffinput	kg/kg atro	0.24	0.16	0.10	0.25	0.23	0.07
Primärgasmenge	$\text{Nm}^3/\text{kg waf}$	0.926	0.905	0.820	0.900	1.002	0.797
C-Umsatz zu Gas	%	78.44	77.32	72.89	72.00	81.43	71.34
Zusammensetzung des Primärgases (N_2 frei, trocken)							
H_2	Vol%	32.25	21.24	19.24	24.66	24.81	19.59
CO	Vol%	36.03	49.22	49.33	46.67	46.18	49.25
CO_2	Vol%	14.75	7.74	8.54	9.03	8.91	8.93
CH_4	Vol%	12.33	16.41	16.40	14.85	15.89	16.21
C_2H_2	Vol%	0.48	0.23	0.20	0.45	0.24	0.17
C_2H_4	Vol%	4.17	4.80	5.70	4.18	3.71	5.18
C_2H_6	Vol%	0.00	0.36	0.59	0.15	0.26	0.66
Spez. H_2 -Menge	$\text{Nm}^3/\text{kg waf}$	0.299	0.192	0.158	0.222	0.249	0.156
Spez. CO-Menge	$\text{Nm}^3/\text{kg waf}$	0.334	0.445	0.405	0.420	0.463	0.393
Spez. Heizwert total	$\text{MJ}/\text{kg waf}$	14.14	16.00	14.90	15.11	16.80	14.21

Tabelle A21: Versuchsdaten mit dem BCL Pilotvergaser (max. 4.3 MW; 25 cm Durchmesser) bei vergleichbarer Vergasertemperatur von rund 920°C und Brennstoffen unterschiedlicher Feuchtegehalte

Bemerkungen: waf = wasser-, aschefrei; Heizwert berechnet, mit Bezug auf trockenes, N_2 -freies Produktgas.

Die Ergebnisse von Versuchen, welche bei Vergasertemperaturen zwischen 690°C und 730°C erfolgten, sind in der Tabelle A22 zusammengestellt. Zwei Versuche wurden mit feuchtem Brennstoff durchgeführt, die Vergaserleistung betrug dabei 450 kW bzw. 750 kW.

Versuchsnummer		93	94	71	139	111	112
Holzart		sawdust	sawdust	red oak	sawdust	pine	pine
Wassergehalt Brennstoff	Gew.-% atro	40.00	35.00	14.40	13.67	5.00	5.00
Aschegehalt Brennstoff	Gew.-% atro	17.43	18.78	2.76	1.33	0.44	0.44
Vergasertemperatur	°C	699	720	693	713	732	712
Combustortemperatur	°C	882	963	829	1016	893	866
Brennstoffeintrag	kg atro/h	93	153	189	829	520	606
Dampfinput	kg/kg atro	2.11	1.24	0.94	0.21	0.30	0.26
Stickstoffinput	kg/kg atro	0.63	0.15	0.33	0.05	0.09	0.08
Primärgasmenge	Nm ³ /kg waf	0.550	0.394	0.478	0.615	0.602	0.583
C-Umsatz zu Gas	%	47.52	40.57	45.62	52.51	57.37	54.48
Zusammensetzung des Primärgases (N ₂ frei, trocken)							
H ₂	Vol%	14.16	16.81	13.25	13.03	16.13	15.20
CO	Vol%	51.75	50.92	49.52	54.79	49.46	50.72
CO ₂	Vol%	12.02	10.53	16.32	12.13	12.43	12.30
CH ₄	Vol%	16.26	15.61	16.10	14.74	16.05	15.96
C ₂ H ₂	Vol%	0.00	0.25	0.00	0.00	0.17	0.18
C ₂ H ₄	Vol%	4.74	4.96	3.81	3.63	4.36	4.22
C ₂ H ₆	Vol%	1.06	0.93	1.01	1.68	1.35	1.42
Spez. H ₂ -Menge	Nm ³ /kg waf	0.078	0.066	0.063	0.080	0.097	0.089
Spez. CO-Menge	Nm ³ /kg waf	0.285	0.200	0.237	0.337	0.298	0.296
Spez. Heizwert total	MJ/kg waf	9.61	6.93	7.85	10.38	10.45	10.12

Tabelle A22: Versuchsdaten mit dem BCL Pilotvergaser (max. 4.3 MW; 25 cm Durchmesser) bei vergleichbarer Vergasertemperatur von rund 700°C und Brennstoffen unterschiedlicher Feuchtegehalte
Bemerkungen: waf = wasser-, aschefrei; Heizwert berechnet, mit Bezug auf trockenes, N₂-freies Produktgas.

Bei den Versuchen wurde festgestellt, dass der Kohlenstoffumsatz ausschliesslich durch die Vergasungstemperatur bestimmt ist [Feldmann et al. 1988]. Die Vergasungstemperatur ihrerseits ist durch den Wärmebedarf für die Brennstofftrocknung/Pyrolyse und durch die Wärmeübertragungsleistung zwischen der Verbrennungs- und der Pyrolysewirbelschicht bestimmt. In der Versuchsanlage war die Wärmeerzeugungsleistung in der Verbrennungswirbelschicht begrenzt.

Mit zunehmendem Feuchtegehalt des Brennstoffs muss daher entweder die Vergaserleistung reduziert oder die Wärmeübertragungsleistung von der Verbrennungswirbelschicht in den Vergaser erhöht werden.

A5.2 Gasausbeute bei variabler Gasgeschwindigkeit

Im BCL-Vergaser wurden mit Holz, welches eine Feuchte von rund 8% aufweist, Versuche bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten durchgeführt [Feldmann et al. 1988]. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A23 und in der Abbildung A9 zusammengestellt.

Versuchsnummer		118	67	68	69	70	81	82
Holzart		pine	sdust	sdust	sdust	sdust	b+m	b+m
Wassergehalt des Brennstoffes	Gew.-% atro	7.80	8.18	8.18	8.18	8.18	8.12	8.12
Aschegehalt des Brennstoffes	Gew.-% atro	0.32	0.36	0.36	0.36	0.36	0.44	0.44
Vergasertemp.	°C	876	813	822	828	796	842	776
Combustortemp.	°C	971	913	924	947	971	984	913
Brennstoffeintrag	kg atro/h	518	46	43	38	43	170	326
Dampfinput	kg/kg atro	0.33	3.37	3.79	4.60	0.73	1.10	0.61
Stickstoffinput	kg/kg atro	0.00	0.00	0.00	0.00	2.11	0.43	0.21
Primärgasmenge trocken, N ₂ -frei	Nm ³ /kg waf	0.810	0.792	0.830	0.830	0.680	0.691	0.613
Primärgasmenge feucht, inkl. N ₂	Nm ³ /kg waf	1.315	5.089	5.646	6.648	5.054	2.845	1.808
Gasgeschwindigkeit (berechnet)	m/s	15.7	5.1	5.3	5.6	4.7	10.8	12.4
Kondensatmenge (berechnet)	kg/kg atro	0.405	3.454	3.871	4.677	0.808	1.183	0.689
Kohlenstoffumsatz zu Gas	%	66.77	73.10	76.60	76.60	64.70	60.48	55.04
Zusammensetzung des Primärgases (N₂-frei, trocken)								
H ₂	Vol.-%	20.96	18.76	19.28	19.77	17.73	24.18	19.36
CO	Vol.-%	47.69	51.38	50.82	50.44	50.35	41.91	45.23
CO ₂	Vol.-%	9.30	7.14	7.33	7.76	7.00	15.42	14.57
CH ₄	Vol.-%	15.92	15.62	15.64	15.57	15.52	14.42	15.83
C ₂ H ₂	Vol.-%	0.26					0.00	0.00
C ₂ H ₄	Vol.-%	5.43	6.48	6.14	6.34	6.69	4.15	4.31
C ₂ H ₆	Vol.-%	0.44	0.55	0.49	0.43	2.72	0.31	0.71
Spez. H ₂ -Menge	Nm ³ /kg waf	0.170	0.149	0.160	0.164	0.121	0.167	0.119
Spez. CO-Menge	Nm ³ /kg waf	0.387	0.407	0.422	0.419	0.342	0.290	0.277

Tabelle A23: Versuchsergebnisse bei der Vergasung von Holz im BCL-Vergaser bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten

Bemerkungen: waf = wasser-, aschefrei; pine = Pinie; sdust = sawdust (Sägemehl); b+m = birch + maple (Birke und Ahorn); Berechnung der Gasgeschwindigkeit aus der Produktgasvolumenstrom bei der Vergasungstemperatur (Vergaserdurchmesser: 0.25 m; Die Vergaserhöhe beträgt 6.9 m; Die berechneten Werte weichen deutlich von den Angaben gemäss [Feldmann et al. 1988] ab); Daten gemäss [Feldmann et al. 1988].

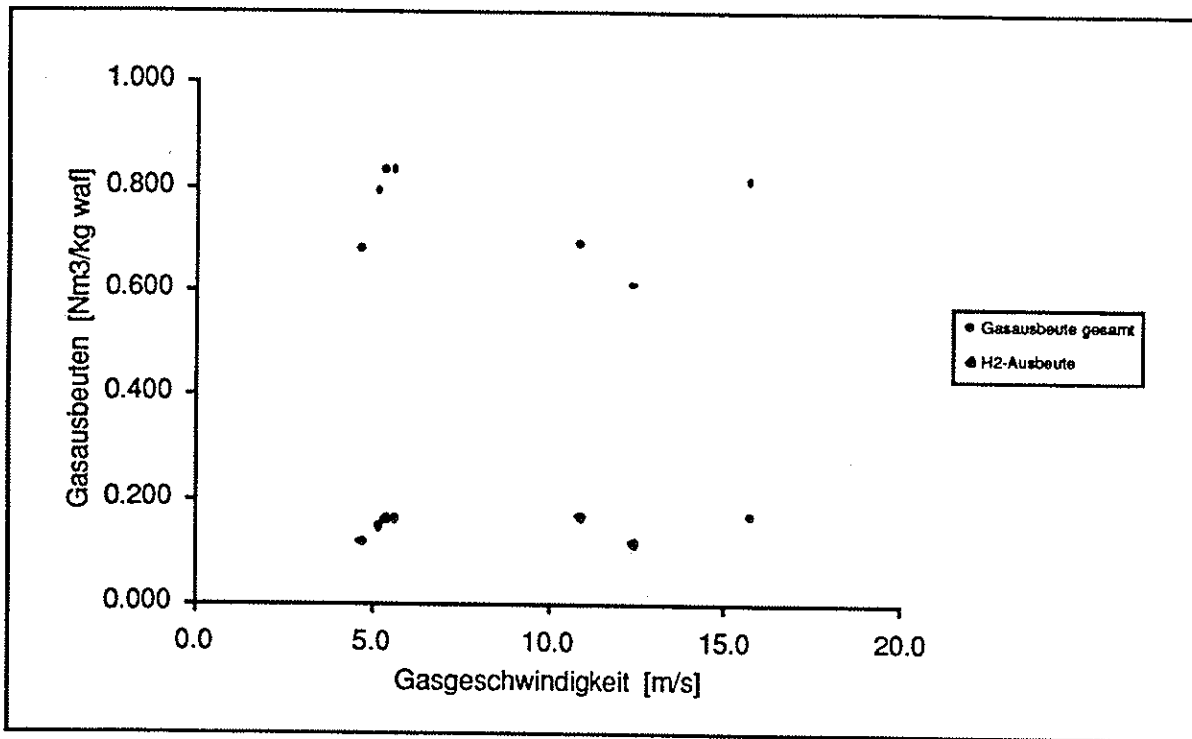


Abbildung A9: Gas- und H₂-Ausbeute in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit beim BCL-Vergaser
 Bemerkungen: Die Vergasungstemperaturen betragen zwischen 770°C und 870°C;
 Die Vergaserhöhe beträgt 6.9 m; Die berechneten Gasgeschwindigkeiten weichen
 deutlich von den Angaben gemäss [Feldmann et al. 1988] ab.
 Datenbasis: [Feldmann et al. 1988].

Die spezifische Menge des Fluidisierungsmittels hat keinen sigifikanten Einfluss auf die Gasausbeuten oder die Gaszusammensetzung. Die Fluidisierungsmenge soll daher minimal sein, auch um das Volumen der Gasreinigungseinheiten und die Kondensatmenge zu minimieren.

Weitere Versuche zeigten, dass das Ersetzen von Wasserdampf durch Stickstoff zu keiner Änderung der Gasausbeute und der Gaszusammensetzung führt [Feldmann et al. 1988]. Die Gaserzeugung erfolgt demzufolge nur durch Pyrolyse. Der Wasserdampf dient alleine zur Fluidisierung des Brennstoffes. Um die Kondensatmengen bei der Gasreinigung zu minimieren, kann anstelle von Wasserdampf auch Produktgas eingesetzt werden.

A5.3 Verhalten im Teillastbetrieb

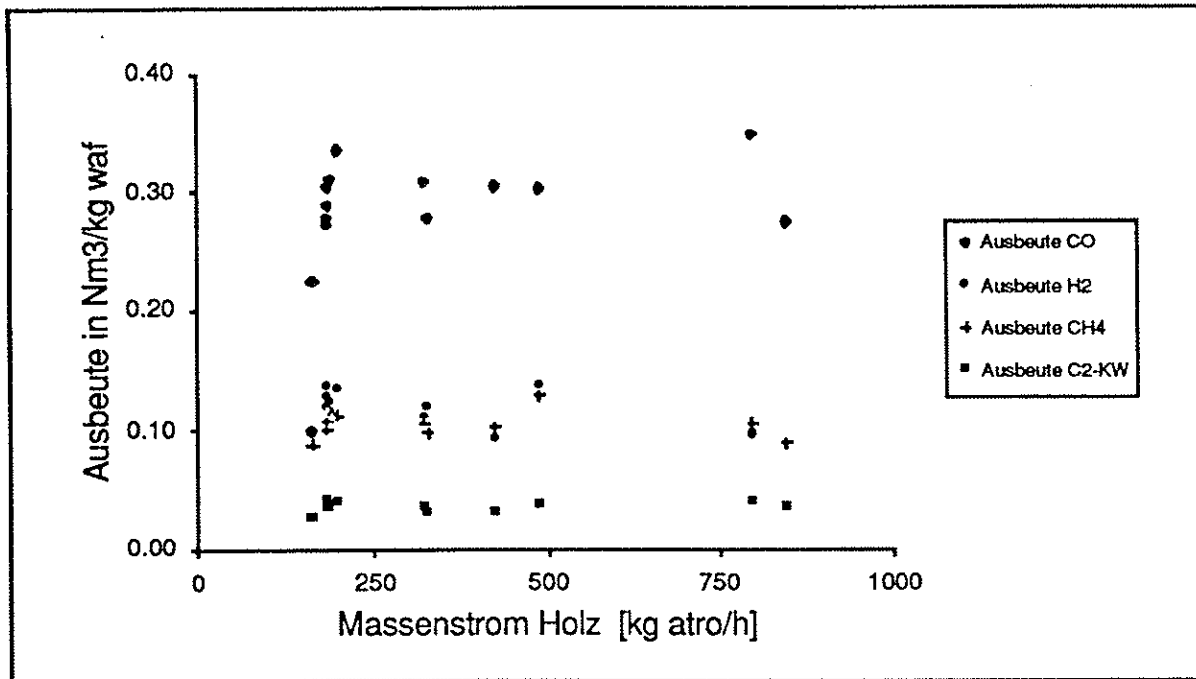


Abbildung A10: Ausbeute an Synthesegas, CH₄ und C₂-Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit der Last beim BCL-Vergaser und einer Vergasertemperatur von 770°C +/- 20°C
 Bemerkungen: Datenbasis [Feldmann et al .1988]; maximaler Brennstoffmassenstrom bei Pilotanlage: ≈ 850 kg atro/h

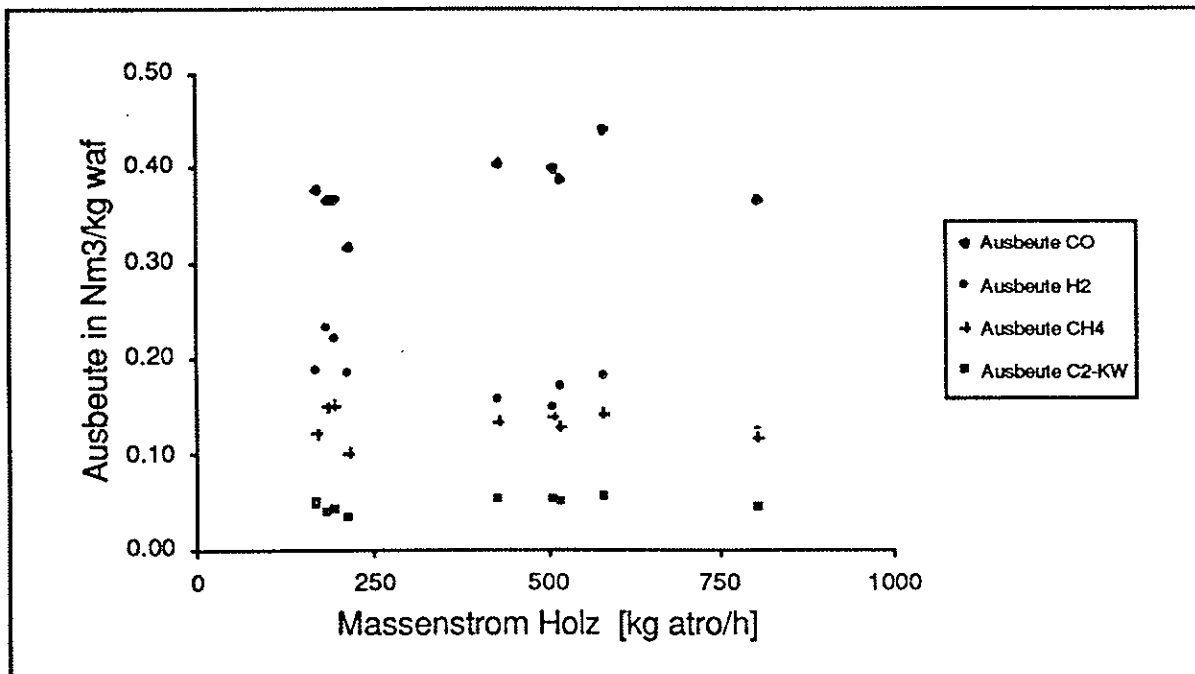


Abbildung A11: Ausbeute an Synthesegas, CH₄ und C₂-Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit der Last beim BCL-Vergaser und einer Vergasertemperatur von 880°C +/- 20°C
 Bemerkungen: Datenbasis [Feldmann et al .1988]; maximaler Brennstoffmassenstrom bei Pilotanlage: ≈850 kg atro/h

A5.4 Katalytische Reformierung

Mit dem Produktgas aus dem BCL-Vergaser wurden Versuche zur Verminderung der Teer- und Methangehalte durchgeführt [Paisley et al. 1993a] (Anhang A5.4). Die untersuchten Katalysatoren werden hierzu in einem Wirbelschichtreaktor, welcher dem Vergaser nachgeschaltet ist, fluidisiert. In der Tabelle A24 sind einige Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Brennstoff	Teergehalt in mg/Nm ³ im		
	Rohgas	Reingas nach Reformierung mit	
		DN-34	ICI-46-1
Hybrid poplar (100 ppm Cl)	17600	590	
	8800		160
Switch grass (1400 ppm Cl)	4800	1440	
	9300		3500

Tabelle A24: Teergehalte vor und nach der katalytischen Reformierung in einem Wirbelschichtreaktor nach dem BCL-Vergaser gemäss [Paisley et al. 1993a]
 Bemerkungen: ICI-46-1: Temperatur 850°C bis 1000°C, Raumgeschwindigkeit zwischen 2530 h⁻¹ und 2666 h⁻¹, Dampfgehalt zwischen 35% und 40%; DN-34: Temperatur 650°C bis 820°C, Raumgeschwindigkeit zwischen 1500 h⁻¹ und 2500 h⁻¹, Dampfgehalt zwischen 40% und 58%.

Der kommerzielle Crackkatalysator zeigte bei ausreichendem Wasserdampfgehalt und bei Temperaturen zwischen 850°C und 1000°C eine hohe Anfangsaktivität zur Teer- und Methanreduktion, jedoch nur eine geringe Aktivität für die Wassergasreaktion. Nach kurzer Zeit nimmt die Katalysatoraktivität deutlich ab. Beim Katalysator mit der Bezeichnung DN-34 wurden keine Desaktivierungsphänomene beobachtet. Der Katalysator weist eine hohe Aktivität für die Teerreformierung und die Wassergasreaktion auf, hingegen ist nur eine geringe von Methanreformierung möglich. In Gegenwart von Chlor ist die Teerreduktion geringer.

A6 Schwermetallfällung aus Abwässern

Die Verwendung von Erzeugergas zu Synthesegaszwecken aus der Vergasung von schwermetallhaltigen Brennstoffen erfordert in jedem Falle nasse Gasreinigungsstufen. Bei der nassen Gasreinigung fällt ein Kondensat bzw. ein Abwasser an. Die Schwermetallgehalte im Abwasser liegen vermutlich selbst bei Rinde massiv über den zulässigen Grenzwerten gemäss der Verordnung über Abwassereinleitungen (Kapitel 8.1). Die Schwermetallfällung kann z.B. mit dem Fällungsmittel TMT 15 von Degussa erfolgen (TMT = Trimercapto-s-triazin in der Form des Natriumsalzes; TMT 15: 15 Gew.-%ige Lösung von TMT). In der Tabelle A25 sind die TMT-Verbrauchszahlen für einige Schwermetalle aufgeführt. Die Abwässer stammen z.B. aus der Galvanikindustrie oder aus der Abgasreinigung bei Verbrennungsanlagen. Zur Schwermetallfällung mit TMT 15 muss das Abwasser cyanidfrei sein [Degussa 1988]. Die Fällung von Eisen oder Chrom ist nicht möglich.

Schwermetall	pH-Wert	Gehalt vorher mg/l	Gehalt nachher mg/l	TMT-Verbrauch l/kg Metall
Quecksilber (Hg)	7 .. 9	3600	0.02	5.9
Cadmium (Cd)	7 .. 10	1000	0.3	10
Blei (Pb)	9	82	< 0.5	5.5
Nickel (Ni)	12	144	0.4	20
Kupfer (Cu)	7 .. 10	1000	0.2	18
Zink (Zn)	9			20

Tabelle A25: TMT 15-Verbrauch zur Fällung von Schwermetallen aus industriellen Abwässern gemäss [Degussa 1989a, b].

Bemerkungen: TMT-Verbrauchswerte als Liter 15%ige Lösung von TMT pro Kilo Metall.

A7 Berechnungsformeln

Berechnung des **unteren Heizwertes** H_U aus der Brennstoffzusammensetzung [Marutzky 1991]:

$$H_U = 34.8 C + 93.9 H + 10.5 S + 6.3 N - 10.8 O \quad [\text{kJ/kg atro}]$$

C,H,S,N,O in Dezimalangabe (z.B. Dezimalwert von 49 Gew.-% = 0.49)

Für absolut trockenes (=atro) Holz beträgt der untere Heizwert $H_U = 18'500 \text{ kJ/kg}$.

Berechnung des unteren Heizwertes H_U für Holz bei variabler Brennstofffeuchtigkeit:

$$H_U = \frac{18500 - 2500 u}{1 + u} \quad [\text{kJ/kg feucht}]$$

u = Feuchtigkeit in kg Wasser/kg atro Holz

Das Verhalten der Elemente bei der Verbrennung und Vergasung wird anhand der **Transferkoeffizienten** aufgezeigt. Letztere geben an, zu welchen Anteilen die in das System eingebrachten Stoffe in die festen Rückstände und die gasförmigen Emissionen gelangen. Die Transferkoeffizienten sind hier auf die Summe der Ausgangsströme bezogen. Diese Definition setzt die Kenntnis aller ausgehenden Stoffströme und Konzentrationen voraus. Der Einzeltransferkoeffizient eines Stoffes ist folgendermassen definiert:

$$t_j^i = \frac{c_j^i \dot{m}_j}{\sum c_j^i \dot{m}_j} \quad (0 < t_j^i < 1)$$

- wobei t_j^i : Transferkoeffizient des Stoffes i in den Ausgangsstrom j (z.B. Bettasche)
 c_j^i : Konzentration des Stoffes i im Ausgangsstrom j in [mg/kg TS]
 c_0^i : Konzentration des Stoffes i im Brennstoff in [mg/kg atro]
 \dot{m}_j : Massenstrom des Ausgangsstromes j in [kg TS/h]
 \dot{m}_0 : Massenstrom des Brennstoffes in [kg TS/h]

A8 Tabellenverzeichnis

<u>Tabelle 1:</u>	Eigenschaften und Zusammensetzung von Sägespänen, Rinde und Restholz von Baustellen	20
<u>Tabelle 2:</u>	Eigenschaften und Zusammensetzung von Altholz	22
<u>Tabelle 3:</u>	Zusammensetzung von Kunststoffabfällen aus dem Verpackungssektor und der kunststoffverarbeitenden Industrie	25
<u>Tabelle 4:</u>	Zusammensetzungen von Klärschlämmen aus Abwasserreinigungsanlagen	27
<u>Tabelle 5:</u>	Mittlere Zusammensetzung von 3 Altpapierproben aus Haushaltsammlungen	29
<u>Tabelle 6:</u>	Zusammensetzung von INBRE®	30
<u>Tabelle 7:</u>	Zusammensetzung, Eigenschaften und Kosten von verschiedenen Brennstoffen	33
<u>Tabelle 8:</u>	Zusammensetzung des Gases und Gasausbeuten bei der Vergasung von Holzbrennstoffen für verschiedene Verfahrensvarianten	49
<u>Tabelle 9:</u>	Teergehalte im Primärgas aus verschiedenen Vergasungssystemen	52
<u>Tabelle 10:</u>	Teergehalte bei der Vergasung von Biomassen und Abfällen in Wirbelschichtreaktoren	54
<u>Tabelle 11:</u>	Leicht flüchtige Kohlenwasserstoffgehalte bei der Wirbelschichtvergasung von Biomassen und Abfällen	56
<u>Tabelle 12:</u>	Transferkoeffizienten von Schwermetallen bei der Vergasung einer Mischung von 81.7 Gew.-% Altholz, 8.8 Gew.-% Altpapier und 9.5 Gew.-% Altpneus in der 0.7-m Pilot-ZWS von Lurgi	58
<u>Tabelle 13:</u>	Erwartete, mittlere Gehalte von gasförmigen und partikelgebundenen Nebenprodukten im Rohgas bei der Vergasung von Biomassen und Abfällen in der zirkulierenden Wirbelschicht	60
<u>Tabelle 14:</u>	Sauerstoffbedarf und Gaszusammensetzung bei der atmosphärischen Vergasung von Holz in einem Wirbelschichtreaktor mit Sekundärreformer und Vergleich mit Verfahren ohne Sekundärreformer	64

<u>Tabelle 15:</u>	Synthesegasausbeute und Sauerstoffbedarf bei der thermischen Reformierung von Produktgasen aus dem BCL- und dem Lurgi-Vergaser (Modellierung)	65
<u>Tabelle 16:</u>	Energieaufwand und -ertrag bei der atmosphärischen Vergasung in einem Wirbelschichtreaktor mit Sekundärreformer, in einer ZWS ohne Sekundärreformer und im BCL-Verfahren mit Sekundärreformer	66
<u>Tabelle 17:</u>	Zulässige Gehalte an Spurengase im Methanolsynthesegas	70
<u>Tabelle 18:</u>	Spezifische Wassermengen im Brennstoff, im Dampf (Fluidisierungsmittel) und im Produktgas bei der Vergasung von Holz in der Lurgi ZWS und im BCL Vergaser	81
<u>Tabelle 19:</u>	Schadstofffrachten in das Abwasser bei der Vergasung von 100 atro Tages-tonnen Abfallbrennstoff in einem Vergasungssystem, welches hohe Teergehalte erzeugt	84
<u>Tabelle 20:</u>	Erwartete Kondensatzusammensetzung bei der Vergasung von Rinde und Vergleich mit den Einleitungsbedingungen in die öffentliche Kanalisation gemäss der Verordnung über Abwassereinleitungen	86
<u>Tabelle 21:</u>	Erwartete Schlammengen bei der Vergasung von 100 Tagestonnen atro Abfallbrennstoff in Vergasungssystemen, welches hohe Teergehalte erzeugen	86
<u>Tabelle 22:</u>	Schadstofffrachten in das Abwasser bei der Vergasung von 100 atro Tages-tonnen Brennstoff in einem Vergasungssystem, welches geringe Teergehalte erzeugt	89
<u>Tabelle 23:</u>	Erwartete Schlammengen bei der Vergasung von 100 Tagestonnen atro Brennstoff in Vergasungssystemen, welches geringe Teergehalte erzeugen	90
<u>Tabelle 24:</u>	Schadstofffrachten in das Abwasser bei der Vergasung von 100 Tages-tonnen Altholz in Produktgasen mit hohem und geringem Teergehalt	92
<u>Tabelle 25:</u>	Kostenschätzung für die Erzeugung und Reinigung von Synthesegas aus der Vergasung von 100 Tagestonnen atro Brennstoff sowie die maximal mögliche Methanolproduktionsrate	96
<u>Tabelle 26:</u>	Rückstands- und Kondensatmengen bei der Vergasung von 100 Tages-tonnen atro Altholz in Vergasungssystemen, welche hohe oder geringe Teergehalte erzeugen	98
<u>Tabelle 27:</u>	Entsorgungskosten der Rückstände und des Abwassers aus der Vergasung von 100 Tagestonnen atro Altholz in Vergasungssystemen, welche hohe oder geringe Teergehalte erzeugen	100

<u>Tabelle A1:</u>	Mittlere Zusammensetzung von Sägespänen und Rinde	115
<u>Tabelle A2:</u>	Eigenschaften und Zusammensetzung von Altholz	116
<u>Tabelle A3:</u>	Geschätzte Massenanteile von Fremdstoffen in Rostaschen aus der Verbrennung von Altholz	117
<u>Tabelle A4:</u>	Geschätzte Massenanteile von Fremdstoffen in Altholz	117
<u>Tabelle A5:</u>	Abschätzung der C/H/O-Gehalte der Abfallproben KuProd und KuVerp	127
<u>Tabelle A6:</u>	Zusammensetzung von Kunststoffabfällen aus dem Verpackungssektor und der kunststoffverarbeitenden Industrie sowie aus dem Hausmüll	128
<u>Tabelle A7:</u>	Bereich der Zusammensetzung von Kunststofffraktionen aus Computerschrott	129
<u>Tabelle A8:</u>	Zusammensetzungen von Klärschlämmen aus Abwasserreinigungsanlagen	130
<u>Tabelle A9:</u>	Mittlere Zusammensetzung von 3 Altpapierproben aus Haushaltsammlungen	132
<u>Tabelle A10:</u>	Basisdaten (Rohgaszusammensetzung, Gasausbeuten) zur Modellierung der thermischen Reformierung	138
<u>Tabelle A11:</u>	Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1000°C	140
<u>Tabelle A12:</u>	Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1050°C	141
<u>Tabelle A13:</u>	Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1100°C	142
<u>Tabelle A14:</u>	Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1150°C	143
<u>Tabelle A15:</u>	Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1200°C	144
<u>Tabelle A16:</u>	Ergebnisse der Reformiermodellierung für eine Temperatur von 1250°C	145
<u>Tabelle A17:</u>	Katalytisches Teercracken mittels Dolomit bei der Vergasung von Holz und RDF in einem Laborreaktor	147

<u>Tabelle A18:</u>	Messwerte aus der Vergasung von Altholz und einer Altholzmischung in der Lurgi-ZWS (max. 2.5 MW Pilotanlage)	152
<u>Tabelle A19:</u>	Abscheideverhalten von Stoffen in einem Zyklon mit Verdampfungskühler	154
<u>Tabelle A20:</u>	Abscheideverhalten von Stoffen in einem Radialstromwäscher	155
<u>Tabelle A21:</u>	Versuchsdaten mit dem BCL Pilotvergaser (max. 4.3 MW; 25 cm Durchmesser) bei vergleichbarer Vergasertemperatur von rund 920°C und Brennstoffen unterschiedlicher Feuchtegehalte	157
<u>Tabelle A22:</u>	Versuchsdaten mit dem BCL Pilotvergaser (max. 4.3 MW; 25 cm Durchmesser) bei vergleichbarer Vergasertemperatur von rund 700°C und Brennstoffen unterschiedlicher Feuchtegehalte	158
<u>Tabelle A23:</u>	Versuchsergebnisse bei der Vergasung von Holz im BCL-Vergaser bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten	160
<u>Tabelle A24:</u>	Teergehalte vor und nach der katalytischen Reformierung in einem Wirbelschichtreaktor nach dem BCL-Vergaser	163
<u>Tabelle A25:</u>	TMT 15-Verbrauch zur Fällung von Schwermetallen aus industriellen Abwässern	164

A9 Abbildungsverzeichnis

<u>Abbildung 1:</u>	Grundsysteme für Gas/Feststoff-Wirbelbettreaktoren gemäss [Mehrling et al. 1986]	36
<u>Abbildung 2:</u>	ZWS-Vergasungsverfahren von Lurgi gemäss [Löffler 1991]	37
<u>Abbildung 3:</u>	ZWS-Vergasungsverfahren von TPS mit nachgeschaltetem Dolomitcracker bei Atmosphärendruck gemäss [Blackadder et al. 1992]	39
<u>Abbildung 4:</u>	Vergasungsverfahren von BCL gemäss [Feldmann et al. 1988]	41
<u>Abbildung 5:</u>	Sauerstoffausbeute im trockenen Produktgas bei der Vergasung von Holz im BCL-Vergaser in Abhängigkeit der Vergasertemperatur	42
<u>Abbildung 6:</u>	Mittlerer Transferkoeffizient für die schwerflüchtigen Elemente Chrom, Nickel und Kupfer in Abhängigkeit des Feststoffgehaltes im Rohgas nach verschiedenen Verbrennungs- und Vergasungssystemen gemäss [Hasler et al. 1993]	59
<u>Abbildung 7:</u>	Vergasung von unbelastetem Holz in der ZWS und Gasreinigung gemäss Lurgi-Offertstudie "Biometh"	77
<u>Abbildung 8:</u>	Gasreinigung nach ZWS-Vergaser mit Kunststoffabfällen als Brennstoff gemäss Vorschlag Lurgi [van den Aarsen et al. 1993]	78
<u>Abbildung 9:</u>	Vergasung von belasteten Brennstoffen in der ZWS und Vorschlag für Gasreinigung bei teearmen Produktgasen	79
<u>Abbildung A1:</u>	Modell zur thermischen Reformierung von Produktgas mit Sauerstoff	133
<u>Abbildung A2:</u>	Verhältnis H_2/CO als Funktion der Vergasungstemperatur	135
<u>Abbildung A3:</u>	Anteil des Methan als Funktion der Reformertemperatur bei einer Verweilzeit von 1 Sekunde (Daten gemäss [Chrysostome et al. 1986])	136
<u>Abbildung A4:</u>	Versuchsapparatur zur Untersuchung des Teer crackens mittels Dolomit gemäss [Aldén et al. 1991]	146
<u>Abbildung A5:</u>	Reduktion von Teer durch Reformierung mit Dolomit in Laborreaktor gemäss [Blackadder et al. 1992]	148
<u>Abbildung A6:</u>	Teergehalte im Gas mit und ohne Dolomit-Reformierung in der 2 MW Pilotanlage und im Laborreaktor gemäss [Aldén et al. 1991]	148
<u>Abbildung A7:</u>	Pilot-ZWS-Vergasungsanlage von Lurgi (max. ≈ 560 kg/h Holz; ≈ 2.5 MW)	150

<u>Abbildung A8:</u>	Probenahmeapparatur zur Bestimmung der Teergehalte bei den Vergasungsversuchen von Altholz in der Lurgi-Pilotanlage gemäss [Sturm et al. 1991]	151
<u>Abbildung A9:</u>	Gas- und H ₂ -Ausbeute in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit beim BCL-Vergaser	161
<u>Abbildung A10:</u>	Ausbeute an Synthesegas, CH ₄ und C ₂ -Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit der Last beim BCL-Vergaser und einer Vergasertemperatur von 770°C	162
<u>Abbildung A11:</u>	Ausbeute an Synthesegas, CH ₄ und C ₂ -Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit der Last beim BCL-Vergaser und einer Vergasertemperatur von 880°C	162