

# Verbrennung von heizwertarmen Feststoffen mit Sauerstoff

E. Henrich, ITC

## Einleitung

Über 80% der weltweit verbrauchten Energie wird durch Verbrennung erzeugt. In technischen Verbrennungsprozessen setzt der Mensch die größten Stoffmengen überhaupt um, vor allem die begrenzten Erdöl-, Erdgas- und Kohlevorräte. Pro Jahr werden über 100 Milliarden Tonnen Verbrennungsluft verbraucht; die Emission der entsprechenden Rauchgasmenge ist Hauptursache der anthropogenen Luftverschmutzung. Die derzeit praktizierte Reinigung von Rauchgasen und Brennstoffen reicht wahrscheinlich nicht aus, um die Umweltverträglichkeit der Verbrennung auch langfristig zu garantieren. Kohlendioxid ist nicht nur das Hauptverbrennungsprodukt, sondern gilt auch als Hauptverursacher der befürchteten globalen Erwärmung. Seine Rückhaltung und Entsorgung wäre technisch noch weitaus aufwendiger.

Die Energiegewinnung spielt eine Schlüsselrolle für unseren Lebensstandard und die Umweltqualität. Nur mit einer ausreichenden Menge umweltverträglich erzeugter Energie lassen sich auch die stofflichen Umweltprobleme beherrschen. Die Weltbevölkerung und der Energieverbrauch pro Kopf wird vorerst noch zunehmen, vor allem in den wenig entwickelten Ländern. Daher erwartet man, dass sich im Verlauf der nächsten 50 Jahre der Weltenergieverbrauch etwa verdoppeln wird und erst danach etwa konstant bleibt. Aus technischen und politischen Gründen stehen neue, nachhaltige und umweltverträgliche Energiequellen nicht rechtzei-

tig und im erforderlichen Umfang zur Verfügung. Der rasche Anstieg des globalen Energieverbrauchs wird sich daher vorerst vor allem auf einen unerwünschten Mehrverbrauch an fossilen Brennstoffen einstellen müssen.

Die Kosten für die hochwertigen fossilen Brennstoffe werden aber schon lange vor ihrer Erschöpfung allmählich ansteigen, sodass auch weniger wertvolle Brennstoffe und Abfälle bei der Energiegewinnung eine zunehmende Rolle spielen werden. In dieser Situation ist die Weiterentwicklung von Verbrennungsprozessen bezüglich Effizienz und Umweltverträglichkeit für die verschiedensten Brennstoffe eine wichtige Vorsorgemaßnahme.

Durch Verbrennen mit Sauerstoff anstelle von Luft könnte man das Rauchgasvolumen drastisch reduzieren und heizwertarme und verschmutzte Brennstoffe wie beispielsweise brennbare Abfälle, Ölschiefer oder Teersande etc. energetisch effizienter und umweltverträglicher nutzen. Beim Verbrennen heizwertarmer Abfälle lassen sich die zusätzlichen O<sub>2</sub>-Kosten auch wirtschaftlich rechtfertigen, weil Entsorgungsaspekte wichtiger sind als die Energiegewinnung. Solange hochwertige fossile Brennstoffe noch preisgünstig und in ausreichender Menge verfügbar sind, ist die Verbrennung minderwertiger Festbrennstoffe mit Sauerstoff nur im Rahmen der thermischen Abfallbehandlung von Interesse [1]. Wenn aber riesige Mengen von CO<sub>2</sub> z. B. zur Ausbeutesteigerung bei der Tertiärförderung von Erdöl gebraucht werden oder aus Klimaschutzgründen abgetrennt

und endgelagert werden sollen, kann der O<sub>2</sub>-Einsatz die anschließende CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus dem Rauchgas erheblich erleichtern oder sogar unnötig machen.

## Technische Anwendungen der Verbrennung mit Sauerstoff

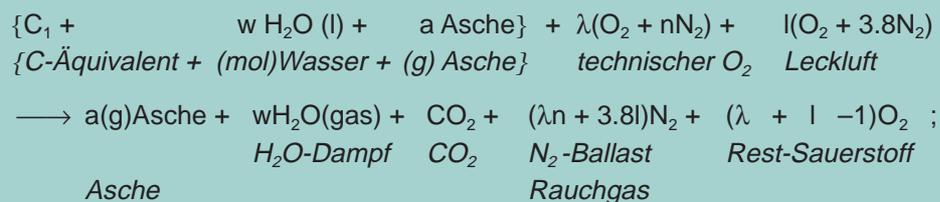
Der Einsatz von teurem Sauerstoff anstelle der kostenlosen Luft wird meist durch Brennstoffeinsparung oder verfahrenstechnische Vorteile gerechtfertigt. Ersteres gilt für die Erzeugung von Hochtemperatur-Prozesswärme, weil mit Luft der prozentuale Wärmeverlust mit dem heißen Rauchgas zu groß wird. Beispiele sind Schweißbrenner oder O<sub>2</sub>/Gas-Brenner für Glasschmelzen oder für Metall- und Erzschmelzen in der NE-Metallurgie. Die Stahlindustrie benutzt Sauerstoff wegen der Verfahrensvorteile beim Frischen des Roheisens; sie wird als Großverbraucher mit O<sub>2</sub>-Pipelines versorgt.

Beispiele für O<sub>2</sub>-Anwendungen in der Abfallwirtschaft sind: (1) die geregelte O<sub>2</sub>-Anreicherung der Verbrennungsluft bis 35 Vol% bei der Müllverbrennung auf Rückschubrosten der Firma Martin [4] zur Verbesserung von Regelung, Feuerlage und Ascheausbrand; (2) O<sub>2</sub>-Einspeisung während einer Sonderabfall-Fassaufgabe in Verbrennungsdrehrohre zur Vermeidung von CO-Emissionsspitzen und eines schlechten Rauchgasausbrandes [5]; (3) Industrielle Verbrennung von halogenierten Abfall-Kohlenwasserstoffen mit technischem Sauerstoff unter Druck; dabei wird HCl zurückge-

wonnen und Dampf erzeugt [6]. Häufig wird auch bei der biologischen Reinigung von Industrieabwässern die „kalte Abfallverbrennung“ durch Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Luft beschleunigt. Beim „Thermoselect-Verfahren“ [2] und beim „Konversionsverfahren“ der Firma Noell [3] werden autotherme Vergaser zur Abfallbehandlung eingesetzt. Zuerst wird der Abfall pyrolysiert und dann das Pyrolysegas und der Pyrolysekoks durch Teilverbrennung mit einer unterstöchiometrischen O<sub>2</sub>-Menge zu Synthesegas (CO plus H<sub>2</sub>) umgesetzt. In der Energiewirtschaft spielt die autotherme Vergasung von heizwertreichen Brennstoffen mit O<sub>2</sub>/Wasserdampf-Gemischen zur Erzeugung von Brenngas, Reduktionsgas, Synthesegas oder Wasserstoff eine wichtige Rolle.

## Grundlagen

Stöchiometrische Reaktionsgleichungen liefern die Stoff- und Energiebilanzen zur quantitativen Beurteilung der unterschiedlichen Verbrennungsprozesse. Die Brennstoffformel ergibt sich aus einer Elementar- und Kurzanalyse. Sie enthält die Anteile an brennbaren organischen Stoffen C<sub>1</sub>H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(N<sub>z</sub>S<sub>u</sub>Cl<sub>v</sub>), freiem Wasser und inerte Asche, üblicherweise bezogen auf C<sub>1</sub>. Hauptprodukte der Verbrennung sind CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O; freies Wasser wird verdampft, Asche bleibt unverändert zurück. Aus den Heteroatomen N, S, Cl bilden sich flüchtige Nebenprodukte N<sub>2</sub> (NO, N<sub>2</sub>O), SO<sub>2</sub> (SO<sub>3</sub>, COS), HCl (RCl). Sie erfordern meist nur geringe Nachkorrekturen an der Hauptbilanz.



Die Reaktionsenthalpie beträgt  $\Delta H = -394$  kJ bei Bezug auf C<sub>1</sub> ;  
 Die formale Molmasse des Brennstoffs beträgt  $\{12 + 18w + a\}$  ;  
 $\lambda$  ist die Stöchiometriezahl bezüglich O<sub>2</sub> ;  
 $n$  ist die O<sub>2</sub>-Reinheit als N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis ; für Luft ist  $n \approx 3.8$  ;  
 $l$  ist die Leckluft in Stöchiometrieinheiten ;

**Tab. 1: Die stöchiometrische Verbrennungsgleichung ist die Basis für die Erstellung von Stoff- und Energiebilanzen.**

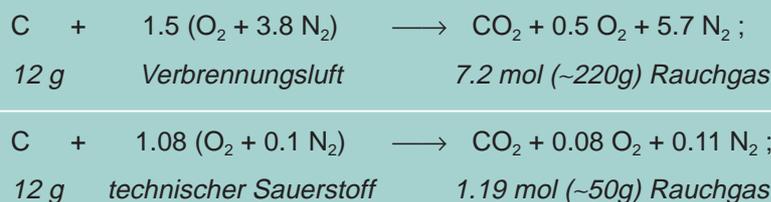
Für grundlegende Betrachtungen kann man den Brennstoff als Gemisch aus Kohlenstoff, Wasser und Asche auffassen. Der äquivalente C-Anteil liefert die Verbrennungswärme. Das aus organischem H gebildete Verbrennungswasser wird von vornherein im Wassergehalt berücksichtigt (siehe Tab. 1).

Volumen und Zusammensetzung des Rauchgases bei einer überstöchiometrischen Verbrennung ( $\lambda > 1$ ) ergeben sich aus der Reaktionsgleichung. Schlechter Ausbrand oder geringe Heteroatom-Anteile bewirken daran nur kleine Korrekturen. Verbrennt man beispielsweise wasser- und aschefreien Kohlenstoff in techni-

ischem Sauerstoff (91%) anstatt in Luft, so dass für einen guten CO-Ausbrand im Rauchgas noch 7 Vol% Restsauerstoff übrig bleiben, wird das spezifische Rauchgasvolumen etwa sechsmal kleiner (siehe Tab. 2).

Durch Leckluft, Brennstoffstickstoff, vor allem aber durch einen hohen Wassergehalt im Brennstoff, wird das Rauchgasvolumen häufig nur um einen Faktor 3 vermindert.

Die adiabatische Verbrennungstemperatur ergibt sich beim Aufheizen aller Verbrennungsprodukte (Rauchgas plus Asche) mit der Verbrennungswärme (Brennwert H<sub>o</sub>), wobei die Verdamp-



**Tab. 2: Das Beispiel der Kohlenstoffverbrennung mit Luft oder Sauerstoff zeigt die drastische Reduktion des Rauchgasvolumens bei fehlendem Stickstoffballast (7 Vol.% Rest-O<sub>2</sub>).**

fungswärme des Wassers (44 kJ/mol) subtrahiert werden muss (Heizwert  $H_u$ ). Praktische Verbrennungstemperaturen liegen wegen der unvermeidbaren Isolations- und Strahlungsverluste des Feuerraums etwas darunter. Für eine extrem grob vereinfachte Abschätzung kann man annehmen, dass die spezifischen Wärmen pro kg für alle Produkte etwa gleich sind und temperaturunabhängig im Mittel etwa 1 kJ / (kg · K) betragen. Bei einer Wärmefreisetzung von mehr als 1 MJ pro kg Reaktionsmasse wird dann ein Temperaturanstieg um > 1000 K und daher eine selbstgängige Verbrennung erreicht.

Die Verbrennungstemperatur ist ein grobes Maß für die Verbrennungsgeschwindigkeit. Unter etwa 600°C wird eine Feststoffverbrennung in Luft zu langsam. Extrem hohe Temperaturen können – je nach Ofentyp – die Werkstoffe zerstören. Dazwischen liegt der technisch nutzbare Bereich. Die höchste Verbrennungstemperatur ergibt sich mit der stöchiometrischen Menge Luft bzw. Sauerstoff. Für einen guten Ausbrand ist aber eine geringe Überstöchiometrie, mit einem Restsauerstoffgehalt von etwa 3 bis 10 Volumenprozent im Rauchgas erforderlich. Beim Verbrennen klassischer Brennstoffe mit Luft macht der  $N_2$ -Ballast etwa 70+ Massen% des Reaktionsgemischs aus. Beim Verbrennen mit Sauerstoff wird der  $N_2$ -Ballast um rund eine Größenordnung reduziert, so dass die Verbrennungstemperatur deutlich ansteigt. Bei sehr aschereichen, nassen und daher heizwertarmen Brennstoffen, liefert der  $N_2$ -Ballast immer noch

grob die Hälfte der Reaktionsmasse. Dadurch wird die Verbrennungstemperatur erniedrigt und reicht für eine selbstgängige Verbrennung mit Luft nicht mehr aus. Eine selbstgängige Abfallverbrennung in einer Rost- oder Drehrohrfeuerung wird daher bei Heizwertäquivalenten unter 15 bis 20 Gew.% Kohlenstoff schwierig; durch starke Heizwertschwankungen und eine hohe Müllfeuchte wird das noch verstärkt.

Eine energetische Nutzung der Verbrennungswärme erfolgt fast ausschließlich über die fühlbare Wärme der heißen Rauchgase. Bei Brennstoffen wie Holz und Kohle ist der Energieanteil in der fühlbaren Wärme der kleinen Aschemenge vernachlässigbar, weil sie meist weniger als 1% der gesamten Produktmasse ausmacht. Eine Müllasche macht aber bis zu 5% der gesamten Produktmasse und etwa der Gesamtenergie aus. Werden sehr aschereiche und darum heizwertarme Brennstoffe mit Sauerstoff verbrannt, kann die Asche unter Umständen bis über die Hälfte der Gesamtmasse ausmachen. Daher müssen noch Verfahren und Apparate zur besseren Nutzung des großen Energieanteils in der heißen Asche entwickelt werden.

### Sauerstoff statt Verbrennungsluft

Spezielle heizwertarme Feststoffabfälle mit C-Äquivalenten unter etwa 15 Gew.% verbrennen mit Luft nicht mehr selbstgängig. Wenn man aus Siedlungsabfall mit typischen Heizwertäquivalenten von 25 bis 30% Kohlenstoff ei-

ne heizwertreiche und schadstoffarme Fraktion für eine effizientere Energiegewinnung abtrennt, bleibt ein heizwertarmer Restmüll übrig. Weitere Beispiele für heizwertarme Abfälle sind Altdeponien oder kontaminierte Böden. In Deutschland dürfen ab 2005 Abfälle mit mehr als 5% organischem Kohlenstoff nicht mehr deponiert werden; eine unüberwachte Deponierung ist erst unter 1% Kohlenstoff zulässig. So niedrige Werte können nur durch Verbrennung oder Vergasung erreicht werden. Darüber hinaus gibt es riesige Vorräte an minderwertigen fossilen Brennstoffen wie Ölschiefer, Ölsande etc. und in ausgebeuteten Erdöl- oder Kohlelagerstätten findet man oft noch erhebliche Mengen Restbrennstoff.

Für heizwertarme Abfälle ist zur Schadstoffzerstörung sowieso eine thermische Behandlung erforderlich. Gewöhnlich werden sie mit zusätzlichem Stützbrennstoff durch die üblichen Verbrennungsanlagen durchgesetzt. Stützbrennstoff reduziert den Anlagendurchsatz und vergrößert das Rauchgasvolumen und den Reinigungsaufwand. Hilfreich ist ein Vorheizen der Verbrennungsluft im Gegenstrom zum heißen Rauchgas und eventuell auch des Brennstoffs mit der heißen Asche. Die zum Vorheizen abgezweigte Wärme steht aber für die Energiegewinnung nicht mehr zur Verfügung; die großen Wärmetauscher verteuern und komplizieren die Anlage. Beide Maßnahmen werden häufig kombiniert.

Der Einsatz von technischem Sauerstoff hat – von den Kosten abgesehen – im Vergleich zu

Stützbrennstoff oder Eduktvorheizung eine Reihe von Vorteilen:

- Das Rauchgasvolumen wird drastisch reduziert. Die Rauchgasreinigung kann in der Konzeption vereinfacht werden und mit kleineren Apparaten erfolgen. Daraus resultiert das größte Einsparpotential. Nach einer Abfallverbrennung mit Luft macht die Rauchgasreinigung wegen der strengen Emissionsbeschränkungen der 17. BImSchV grob die Hälfte des Behandlungsaufwandes aus.
- Ein Verbrennungs-ofen für O<sub>2</sub>-Betrieb wird kleiner und billiger.
- Bessere energetische Nutzung des Brennstoffs. Die zusätzliche Nutzung der Aschewärme kann von besonderer Bedeutung werden.
- Eine ausreichend hohe Verbrennungstemperatur bewirkt: schnelle Verbrennung, gutes Zündverhalten, effiziente Schadstoffzerstörung, guter Ausbrand von Rauchgas und Asche, Einsparen von Stützbrennstoff.
- Die Abtrennung des CO<sub>2</sub> vor einer technischen Nutzung oder Entsorgung lässt sich einsparen oder vereinfachen, weil nach einer O<sub>2</sub>-Verbrennung die CO<sub>2</sub>-Gehalte im trockenen Rauchgas sehr hoch sind.
- Zum Verbrennen heizwertarmer Abfälle – unter etwa 15 Gew.% C oder Hu < 5 MJ/kg – wird pro Tonne nur wenig O<sub>2</sub> benötigt – etwa das 4-fache Gewicht des C-Äquivalents.

Beim Verbrennen heizwertreicher Stoffe mit Sauerstoff muss man gekühltes Rauchgas in den

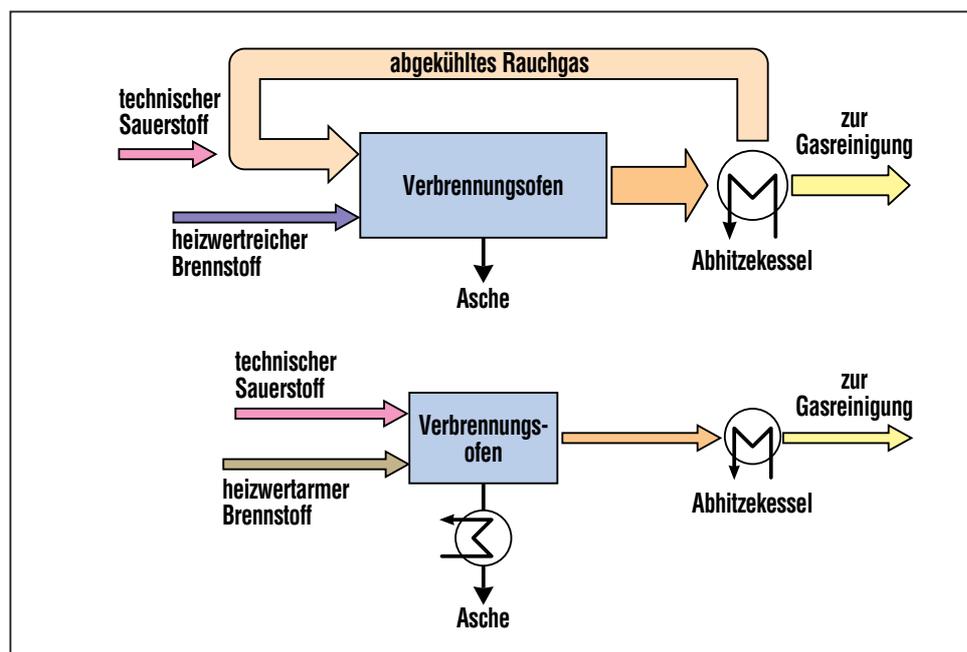
Ofen zurückführen, damit er nicht durch Überhitzung zerstört wird. Ofen und Abhitzekessel bleiben daher ähnlich groß wie beim Luftbetrieb (siehe Abb. 1) [13, 14]. Heizwertreiche Brennstoffe kann man aber mit Wasserdampf und einer unterstöchiometrischen O<sub>2</sub>-Menge ohne Reaktorüberhitzung autotherm vergasen.

### Vergleichende Kostenabschätzung

**O<sub>2</sub>-Produktionskosten:** Verbrennungsluft ist kostenlos verfügbar. Sauerstoff wird daraus meist durch Tieftemperaturrektifikation gewonnen, evtl. auch durch Druckwechseladsorption, durch chemische oder durch Membranverfahren. Technischer Sauerstoff mit > 90% Reinheit kostet bei 1 bar Lieferdruck frei Anlage etwa 0.1 Euro pro Norm-m<sup>3</sup>;

das sind ca. 70 Euro pro Tonne. Der Energieverbrauch bei der O<sub>2</sub>-Gewinnung liegt um 0.4 kWh(el.) pro Norm-m<sup>3</sup> Sauerstoff, das entspricht etwa der 10-fachen theoretischen Trennarbeit. Daraus resultiert ein erhebliches Potential für Verbesserungen bei künftigen Entwicklungen. Im Hinblick auf Leckluft und den unvermeidbaren Brennstoffstickstoff ist eine hohe O<sub>2</sub>-Reinheit unnötig. Die Verbrennungswärmen üblicher Festbrennstoffe liegen im Bereich um 5 kWh(th.) pro Norm-m<sup>3</sup> Sauerstoff. Allein für den O<sub>2</sub>-Einsatz zahlt man also ca. 0.02 Euro pro kWh(th.), etwa zwei Drittel soviel wie Mitte 2000 für den veredelten Brennstoff Heizöl EL.

**Anlagen- und Betriebskosten:** Eine konventionelle Rostfeuerung für Siedlungsabfall lässt eine O<sub>2</sub>-Anreicherung der Verbrennungsluft bis auf etwa 35 Vol% zu



**Abb. 1: Verbrennung mit Sauerstoff: für heizwertarmen Brennstoff ohne Rauchgasrückführung; für heizwertreichen Brennstoff mit Rauchgasrückführung.**

[4]. Dadurch wird das spezifische Rauchgasvolumen auf etwa die Hälfte reduziert. Die potenziellen Vorteile des O<sub>2</sub>-Einsatzes können im vollen Umfang aber nur in neuen und speziell für diese Prozessführung ausgelegten Anlagen genutzt werden; darüber hinaus auch nur mit heizwertarmen Brennstoffen, die nicht mehr mit Luft, sondern nur noch mit Sauerstoff selbstgänglich verbrennen. Dazu gibt es wenig Erfahrungen. Verfahrenstechnische Einsparmöglichkeiten werden hier am Beispiel eines heizwertarmen feuchten Abfalls mit 10% C-Äquivalent, 30% Wasser und 60% Asche abgeschätzt (Tab. 3).

Mit technischem Sauerstoff läuft hier die Verbrennung selbsterhaltend. Mit Verbrennungsluft wird erst nach Zugabe von Stützbrennstoff bis auf etwa 15 Gew.% C-Äquivalent eine Heizdichte über 1 MJ/kg Gesamtreaktionsmasse und damit eine ausreichend hohe

Temperatur für eine selbstgängige Verbrennung erreicht. Das Rauchgasvolumen wird dadurch rund viermal größer als mit Sauerstoff. Bei gleicher Verfahrenskonzeption und damit gleicher Gasverweilzeit in Rauchgasreinigung, Abhitze-kessel und Feuerraum vergrößert sich auch das Apparatevolumen und der Volumendurchsatz entsprechend. Der Kostendegressions-exponent für Maßstabsänderungen in solchen Anlagen liegt im Bereich um 0.7. Grob vereinfacht werden damit die Kosten in der kleineren O<sub>2</sub>-Anlage auf 4<sup>0.7</sup>/4 d.h. rund 2/3 der Anlage mit Verbrennungsluft geschätzt. Weitere Einsparungen durch denkbare konzeptionelle Vorteile sind dabei noch nicht berücksichtigt, beispielsweise höhere Stromgutschriften durch eine effizientere Stromerzeugung, Erzeugung einer besser verwertbaren, auslaugresistenten Schmelzschlacke oder konzeptionelle Vereinfachungen

der Rauchgasreinigung, evtl. bis hin zum Wegfall der Rauchgasentstickung, die rund 10% der thermischen Behandlungskosten ausmacht.

Man nimmt hier wie abgeschätzt für die Behandlung heizwertarmer Spezialabfälle an, dass lediglich etwa 1/3 der gängigen thermischen Behandlungskosten durch den O<sub>2</sub>-Einsatz gespart werden. Mit diesem Drittel müssen nach der voranstehenden Reaktionsgleichung 0.33 t Sauerstoff pro Tonne Abfall für rund 24 Euro finanziert werden. Übersteigen die thermischen Behandlungskosten das Dreifache dieses Betrages, also rund 70 Euro pro Tonne Abfall, wird der O<sub>2</sub>-Einsatz günstiger als Verbrennungsluft. Bei geringeren Abfallheizwerten wird die Situation noch vorteilhafter, weil man mit Stützbrennstoff immer bis auf etwa 15% C-Äquivalent aufstocken muss.

Verbrennung mit Sauerstoff:			1.9 MJ/kg Reaktionsmasse
{C + 2 H <sub>2</sub> O (l) + 72g Asche}	+ 1.23 (O <sub>2</sub> + 0.1 N <sub>2</sub> )	→ 72g Asche + 2 H <sub>2</sub> O (g) + CO <sub>2</sub> + 0.23 O <sub>2</sub> + 0.12 N <sub>2</sub> ;	
<i>heizwertarmer Abfall</i>	<i>technischer Sauerstoff</i>		<i>Rauchgasvolumen: 3.35 mol pro C<sub>1</sub> mit 7 Vol% Sauerstoff</i>
Verbrennung mit Luft und Stützbrennstoff:			1.06 MJ/kg Reaktionsmasse
{C + 2 H <sub>2</sub> O (l) + 72g Asche} + 0.5 {C} + 2.5 (O <sub>2</sub> + 3.8 N <sub>2</sub> )		→ 72g Asche + 2 H <sub>2</sub> O (g) + 1.5 CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + 9.5 N <sub>2</sub> ;	
<i>heizwertarmer Abfall</i>	<i>Stütz- brennstoff</i>	<i>Verbrennungs- luft</i>	<i>Rauchgasvolumen: 14 mol pro C<sub>1</sub> mit 7 Vol% Sauerstoff</i>
Verbrennung mit Luft ohne Stützbrennstoff:			0.86 MJ/kg Reaktionsmasse
{C + 2 H <sub>2</sub> O (l) + 72g Asche}	+ 1.7 (O <sub>2</sub> + 3.8 N <sub>2</sub> )	→ 72g Asche + 2 H <sub>2</sub> O (g) + CO <sub>2</sub> + 0.7 O <sub>2</sub> + 6.46 N <sub>2</sub> ;	
<i>heizwertarmer Abfall</i>	<i>Verbrennungs- luft</i>		<i>Rauchgasvolumen: 10.16 mol pro C<sub>1</sub> mit 7 Vol% Sauerstoff</i>

Tab. 3: Verbrennungsgleichungen für einen heizwertarmen Abfall der mit kalter Luft nicht mehr selbstgänglich verbrennt. Eine selbstgängige Verbrennung mit ausreichend hohen Verbrennungstemperaturen wird durch Sauerstoffeinsatz oder mit Luft nach Zugabe von Stützbrennstoff erreicht.

## Chemische und Verfahrenstechnische Aspekte

Im Labor wurden grundlegende Stoff- und Reaktionsdaten zum  $O_2$ -Betrieb gemessen [7,8] und in einer kleinen, modular aufgebauten Drehrohranlage wurde eine Reihe von mehr praktischen Aspekten untersucht [9,10]. Die Abb. 2 und 3 zeigen ein Übersichtsfoto und ein vereinfachtes Fließbild der Anlage GUSTAV (für Grundlegende Untersuchungen zur Stofflichen und Thermischen Abfall-Verwertung).

**Verbrennungskinetik:** Eine möglichst hohe Ofentemperatur unter Ausnutzung des Wärmetransports durch Strahlung ist ein entscheidender Faktor für einen schnellen Brennstoffumsatz. In einer üblichen Rost- oder Drehrohrfeuerung sind die Aufheizung des stückigen Brennstoffs auf Pyrolysetemperatur und die anschließende heterogene Verbrennung der porösen Pyrolysekokse die langsamsten Vorgänge, welche die Brennstoffverweilzeit bestimmen. Die homogene Schwelgasverbrennung in der Gasphase über dem Brenngut erfolgt schnell und lässt sich auch relativ zuverlässig modellieren [16]. Der  $O_2$ -Betrieb ohne  $N_2$ -Ballast ändert daran nichts Grundlegendes.

An verschiedenen Pyrolysekoksen wurde mit Hilfe einer Thermowaage und eines Rohrreaktors untersucht, wie die langsame und geschwindigkeitsbestimmende Koksverbrennung von der  $O_2$ -Konzentration abhängt [9,11]. Abb. 4 zeigt einen Messdatensatz von Verbrennungsraten für Müllkoks aus der Müllpyrolyse-

anlage Burgau. Die Koksverbrennungsrate wächst im chemischen Regime bei relativ niedriger Temperatur etwa mit der Wurzel aus der Sauerstoffkonzentration (Ordnung 0.5). Durch Extrapolation der heterogenen Reaktionsmodelle auf höhere Temperaturen in die Regimes der Poren- und Grenzschichtdiffusion folgt dann, dass die  $O_2$ -Reaktionsordnung von ursprünglich 0.5 über 0.75 bis auf 1 anwächst. Weil die  $O_2$ -Konzentration im Rauchgas am Ofenausstritt und in der Nachbrennkammer bei Luft- oder  $O_2$ -Betrieb etwa gleich bleibt, und bei höherer  $O_2$ -Konzentration im vorderen Ofenteil die  $O_2$ -Reaktionsordnung zwischen 0.5 und 1 liegt, darf man mit Sauerstoff im Vergleich zu Luft nur moderate Ausbrandverbesserungen erwarten. Die entscheidende Rolle dafür spielt die Verbrennungstemperatur, nicht der Sauerstoffgehalt.

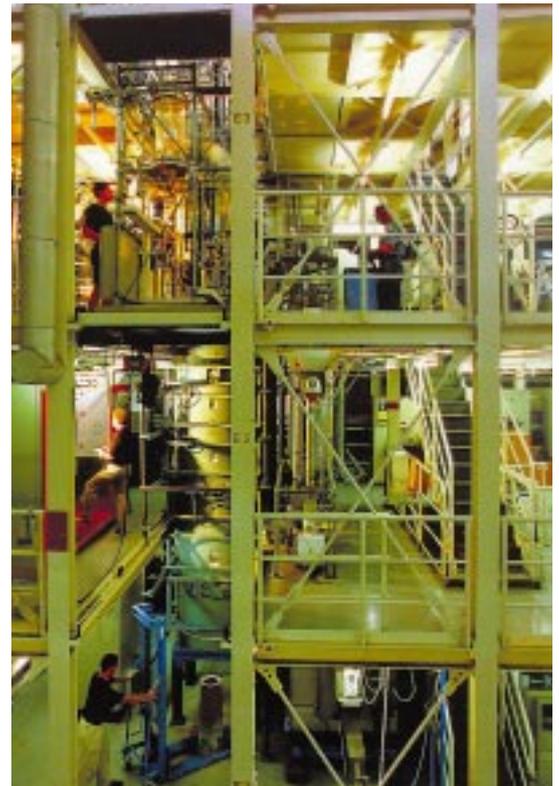


Abb. 2: Übersichtsfoto der kleinen Drehrohranlage (GUSTAV).

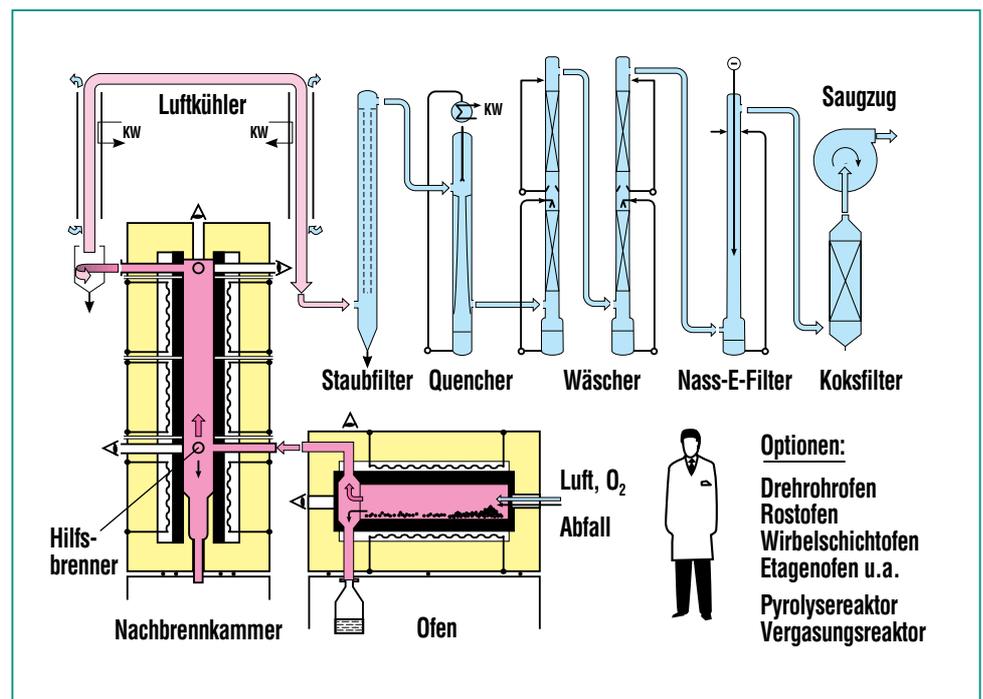


Abb. 3: Vereinfachtes Fließbild der kleinen Drehrohranlage (GUSTAV).

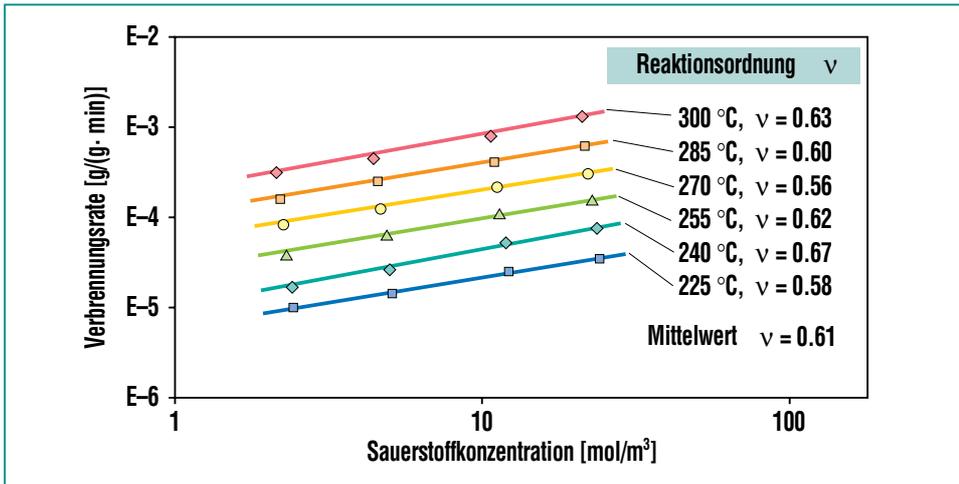


Abb. 4: Verbrennungsraten von Müllpyrolysekoks im chemischen Regime zur Ermittlung der Reaktionsordnung  $\nu$  von Sauerstoff.

Müllkoks/Sand-Mischung:		Verbrennungsluft:			Sauerstoff:		
Heizwert $H_u$	MJ/kg (%C)	1(3)	2(6)	2(6)	1(3)	2(6)	2(6)
Temperatur	ca. °C	600	650	650	600	650	800
Rauchgaskonzentration in Vol% am Drehrohrende, der Rest auf 100% ist $N_2$ :							
$O_2$	%	10	11	10	34	49	47
$CO_2$	%	10	10	11	58	45	42
CO	%	0.4	0.4	0.3	0.1	0.1	0.1
C in Asche	%	0.3	0.1	0.2	0.06	0.01	0.01
von C (gesamt)	%	9	2	6	1.9	0.2	0.1

Tab. 4: Vergleichende Versuchsdaten zur Verbrennung von heizwertarmen Müllkoks/Sand-Mischungen im Drehrohr mit Luft oder Sauerstoff.

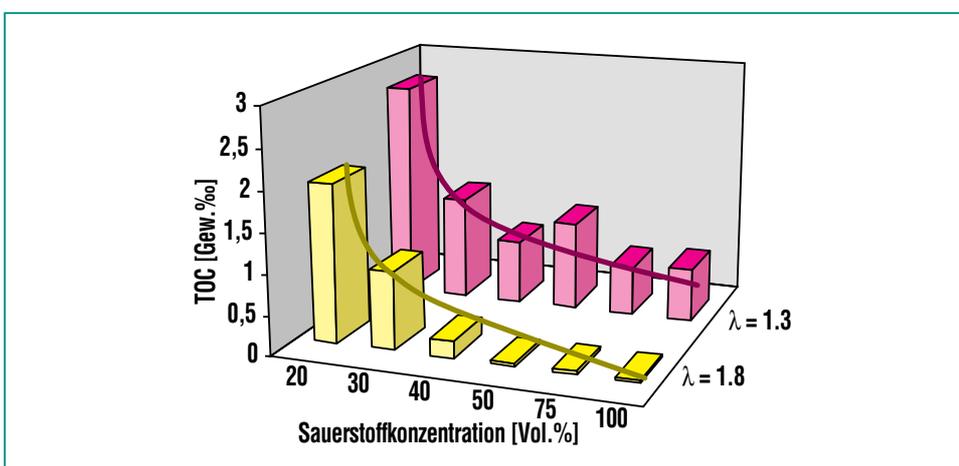


Abb. 5: Müllkoksverbrennung im Drehrohr mit steigender  $O_2$ -Anreicherung der Verbrennungsluft: Der Ascheausbrand wird drastisch verbessert.

**Ausbrand:** In der kleinen Drehrohranlage wurde der Ascheausbrand mit Verbrennungsluft und Sauerstoff vergleichend untersucht. Heizwertarme Müllkoks/Sand-Mischungen mit 3, 6 und 12% Kohlenstoff wurden mit 10 bis 30 kg/h Durchsatz und 1 Stunde Verweilzeit im Drehrohr, bei etwa doppelter  $O_2$ -Stöchiometrie und relativ niedriger Temperatur verbrannt (siehe Tab. 4 und Abb. 5) [12].

Das C-Profil längs des Drehrohrs nimmt dabei in grober Näherung exponentiell ab. Der bessere Ausbrand mit Sauerstoff im Vergleich zu Luft, lässt sich dann mit etwa der doppelten Verbrennungsrate erklären, obwohl der  $O_2$ -Gehalt im Rauchgas rund 4 mal größer ist. Das weist auf eine  $O_2$ -Reaktionsordnung um 0.5 hin, wie für das chemische Regime gefunden wurde. Ein guter Rauchgasausbrand wird erst nach dem Durchströmen der Nachbrennkammer bei 900°C erreicht; Schlüsselkomponente dafür ist CO.

**Allgemeine Rauchgasemissionen:** Um die Schadstoffkonzentrationen im Rauchgas mit den vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerten zu vergleichen, müssen sie üblicherweise auf eine Referenzverbrennung mit 11 Vol% Restsauerstoff im Rauchgas umgerechnet werden. Das entspricht etwa dem Doppelten der stöchiometrischen Verbrennungsluftmenge. Damit ist das Rauchgasvolumen und die zulässige Emission pro Tonne Brennstoff festgelegt. Bei einer Verbrennung mit Sauerstoff lassen sich wegen der drastischen Rauchgas-Volumenreduktion die spezifischen Schadstofffrachten

pro Tonne Abfall leichter einhalten und der Stand der Technik eventuell noch unterbieten.

**Flugstaub:** Während der Verbrennung mit Sauerstoff wurde wegen der geringeren Gasgeschwindigkeit im Drehrohr nur ein kleiner Bruchteil der üblichen Aschemenge ausgetragen. Die allgemeine Verminderung der Staubgehalte im Rauchgas gilt aber möglicherweise nicht für die Schwermetallfracht in den Feinststäuben, weil sie sich durch Desublimation flüchtiger Vorläufer bilden und durch Trägheit schwieriger abscheidbar sind als die größere Flugasche.

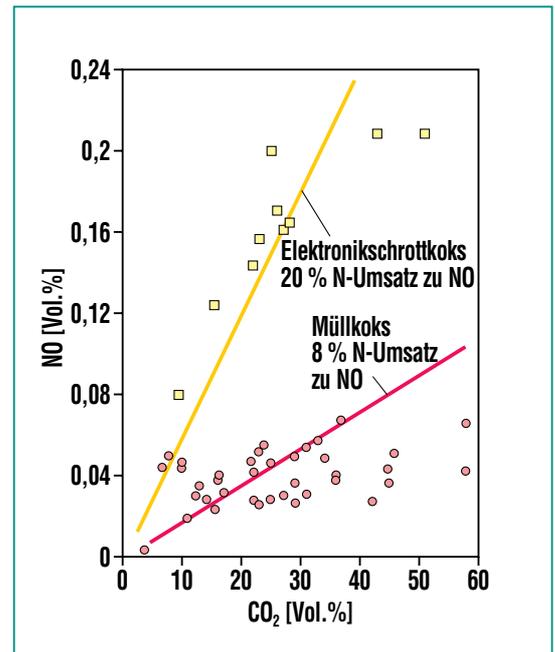
Organischer **Schwefel und Chlor** werden genauso wie mit Verbrennungsluft zum überwiegenden Teil als  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  ausgetragen. Die in der Rauchgasreinigung zurückgehaltenen Mengen sind vergleichbar und daher der Bedarf an Rückhaltechemikalien ebenfalls.

**Stickoxide:** Die  $\text{NO}$ -Konzentrationen in Abb. 6 wurden beim Verbrennen heizwertarmer Koks/Sand-Mischungen im Drehrohr bei steigender  $\text{O}_2$ -Anreicherung der Verbrennungsluft bis hin zu reinem Sauerstoff gemessen [12]. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Rauchgas steigen dabei bis über 50 Vol% an. Mit steigendem  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{O}_2$ -Gehalt nimmt der  $\text{NO}$ -Gehalt im Rauchgas zwar monoton zu, aber das  $\text{NO}/\text{CO}_2$ -Verhältnis, d.h. die spezifische  $\text{NO}$ -Bildung pro Tonne Brennstoff nimmt ab. Die insgesamt gebildete  $\text{NO}$ -Menge hängt allerdings stark von der Art des Brennstoffs ab, wie die sehr unterschiedlichen Werte für Müllkoks und Elektronik-

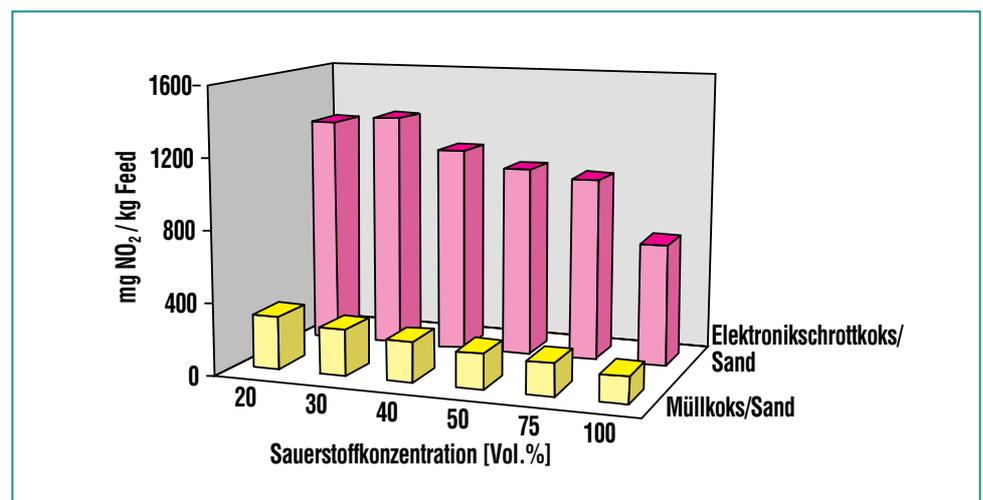
schrötkoks zeigen. Eine weitere Versuchsreihe in Abb. 7 zeigt, dass die spezifische  $\text{NO}$ -Emission pro Tonne Brennstoff durch Einsatz von Sauerstoff statt Luft auf etwa die Hälfte reduziert werden kann. Die anwachsende  $\text{NO}$ -Konzentration kann also durch Verminderung des Rauchgasvolumens überkompensiert werden.

**Rauchgasrückführung:** Durch Verbrennungsversuche in  $\text{O}_2/\text{CO}_2$ -Gemischen anstelle von  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Mischungen wurde auch die Rezyklierung von gekühltem Rauchgas zum Verbrennen heizwertreicher Brennstoffe mit Sauerstoff simuliert. Im Drehrohr wurden beim Ersatz von  $\text{N}_2$  durch  $\text{CO}_2$  keine gravierenden und unerwarteten Änderungen der Verbrennungsbedingungen festgestellt. Der Einfluss hoher  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen auf die homogene Verbrennung in der Gasphase wurde ebenfalls untersucht [15].

**Sicherheit:** Der Umgang mit technischem Sauerstoff verur-



**Abb. 6:** Müllkoksverbrennung im Drehrohr mit steigender  $\text{O}_2$ -Anreicherung der Verbrennungsluft: Die  $\text{NO}$  versus  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Rauchgas zeigt, dass die prozentuale Umwandlung des Brennstoffstickstoffs zu  $\text{NO}$  mit dem Rauchgasvolumen monoton abnimmt. Die Absolutwerte werden von der Art des Brennstoffs – Müllkoks oder Elektronikschrottkoks – maßgebend beeinflusst.



**Abb. 7:** Müllkoksverbrennung im Drehrohr mit steigender  $\text{O}_2$ -Anreicherung der Verbrennungsluft: Die spezifische  $\text{NO}$ -Emission pro Tonne Abfall nimmt bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff an Stelle von Luft auf etwa die Hälfte ab.

sacht bei normalem Druck keine besonderen Sicherheitsprobleme. Nach der Einspeisung in den heißen Ofen wird der Sauerstoff durch die O<sub>2</sub>-ärmere Ofenatmosphäre sofort herunterverdünnt. Der O<sub>2</sub>-Gehalt muss dann bereits am Ofenausgang im Rauchgas wieder genauso groß wie beim Luftbetrieb sein, um einen vergleichbar guten Gasausbrand zu gewährleisten.

### Ausblick

Dem Einsatz von technischem Sauerstoff zur Verbrennung heizwertarmer Abfälle stehen keine grundsätzlichen technischen und wirtschaftlichen Hindernisse im Wege. Allerdings braucht man dafür spezielle auf den O<sub>2</sub>-Betrieb

ausgelegte Anlagen. Auf sehr lange Sicht könnte der O<sub>2</sub>-Einsatz auch bei der Energiegewinnung aus minderwertigen Brennstoffen Sinn machen, wenn hochwertige Brennstoffe knapp und teuer geworden sind und Sauerstoff etwas billiger. Die optimale Verfahrenstechnik für den O<sub>2</sub>-Einsatz bei der Feststoffverbrennung muss aber erst noch entwickelt und erprobt werden. Wesentliche Entwicklungsziele dabei sind:

- Optimale Verbrennungsreaktoren für die verschiedenen Brennstoffe
- Kostenreduktion bei der Sauerstoffgewinnung
- Einfachere Reinigungsverfahren für konzentrierte Rauchgase

- Wärmerückgewinnung aus der heißen Asche; etc.

Wenn die Nutzung großer Mengen CO<sub>2</sub> beispielsweise für die Tertiärförderung von Erdöl ansteht oder CO<sub>2</sub> aus Klimaschutzgründen in der Tiefsee, leeren Erdgaslagerstätten etc. entsorgt werden soll, kann die Verbrennung mit Sauerstoff zur Methode der Wahl werden, weil man sich eine CO<sub>2</sub>-Abtrennung aus den hochkonzentrierten Rauchgasen sparen kann.

### Literatur

- |  |  |  |
|--|--|--|
| <p>[1] R. Fischer, in K. J. Thomé-Kosmiensky (Hrsg.) „Müllverbrennung und Umwelt 3“, S. 305, EF-Verlag, Berlin 1989</p> <p>[2] F. J. Schweitzer, „Thermoselect-Verfahren zur Ent- und Vergasung von Abfällen“, EF-Verlag, Berlin 1994</p> <p>[3] J. Carl, P. Fritz, (Hrsg.) „Noell Konversionsverfahren zur Verwertung und Entsorgung von Abfällen“, EF-Verlag, Berlin 1994</p> <p>[4] Fa. Martin GmbH, Firmenschrift, München</p> <p>[5] H. Franke, R. Hatami, „gas aktuell 39“, Messer Griesheim GmbH, Öffentlichkeitsarbeit, Frankfurt, Juliheft 1990, S. 12,</p> | <p>[6] BASF Hausmitteilung 1989</p> <p>[7] Z. I. Meza-Renken, FZKA-Bericht 6077 (1998)</p> <p>[8] Z.I. Meza-Renken, E. Henrich, G. K. Wolf, Proc. 9th Int. Conf. on Coal Science, Essen, 7-12. Sept. (1997), S.</p> <p>[9] S. Bürkle, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (1998)</p> <p>[10] S. Bürkle, R. Reimert, E. Henrich, Proc. 9th Int. Conf. on Coal Science, Essen, 7-12. Sept. (1997), S. 1237</p> <p>[11] E. Henrich, S. Bürkle, Z. I. Meza-Renken, S. Rumpel, J. Anal. Appl. Pyrolysis 49 (1999) p. 221</p> | <p>[12] E. Henrich, S. Bürkle, S. Rumpel, R. Reimert, Proc. Int. Conf. on Incineration and Thermal Treatment Technologies, 10-14 May, Orlando, USA (1999), p. 169</p> <p>[13] J. Andries, J. G. M. Becht, P. D. J. Hoppesteyn, Energy Convers. Mgmt, Vol. 38 Suppl. (1997), p 117</p> <p>[14] M. Okawa, N. Nimura, T. Kiga, S. Takano, K. Arai, M. Kato, Energy Convers. Mgmt. Vol. 38 Suppl. (1997), p 123</p> <p>[15] I. Braun, FZKA-Bericht 6073 (1998)</p> <p>[16] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, „Verbrennung“, Springer-Verlag, 1997</p> |
|--|--|--|