

Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISWW) - Universität Karlsruhe (TH)

Johannes Kraus

Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm

Universität Karlsruhe (TH)
Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe
Schriftenreihe des ISWW - Band 112 - Karlsruhe 2003

Dissertation genehmigt von der
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)
2003

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. E.h. Hermann H. Hahn, Ph.D., Karlsruhe
Korreferent: Prof. Dr. rer.nat. Josef Winter, Karlsruhe

Kraus Johannes

Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm
Karlsruhe: Universität Karlsruhe – Institutsverlag
Siedlungswasserwirtschaft, 2003
(Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe - Band 112)
Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2003
ISBN 3-9807882-7-X

ISBN 3-9807882-7-X

Alle Rechte vorbehalten

Satz: Institut für Siedlungswasserwirtschaft
Universität Karlsruhe (TH)

Druck: Ernst Grässer, Humboldtstr. 1, 76131 Karlsruhe
Printed in Germany

Glaube mir, denn ich habe es erfahren:

Du wirst mehr in den Wäldern finden als in den Büchern.

Bäume und Steine werden Dich lehren, was Du von keinem Lehrmeister hörst.

Bernhard von Clairveaux

Prolog

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, ein alternatives Verwertungsverfahren für (kommunale) Klärschlämme zu entwickeln. Der Versuch - im Hinblick auf die auftretenden administrativen Hindernisse und Schwierigkeiten wäre ich beinahe versucht zu sagen das ‚Wagnis‘ -, diese anfallenden Reststoffe einer möglichst hochwertigen Verwertung in Form von *Leichtzuschlagstoffen* zuzuführen, wurde nach einer zweijährigen, privat durchgeführten Vorphase von 1998-2003 am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe durchgeführt.

Die Bemühungen um eine Finanzierung dieser ersten und anstehender weitergehender Forschungen zu schildern, wäre meines Erachtens zwar durchaus kurzweilig, würden aber jeden Rahmen sprengen. Im Moment sieht es allerdings so aus, als ob die jahrelangen Anstrengungen dahingehend Früchte tragen, daß tatsächlich ein Projekt gemeinsam mit dem BMBF, der ‚Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg‘ sowie der ‚MSE - Mobile Schlammmentwässerungs GmbH‘ zu Stande kommt, so daß die hier begonnenen Arbeiten eine Fortsetzung fänden, in der die im Labor ermittelten qualitativen Einflußgrößen auch quantifizierbar wären und damit auch einer technischen Lösung angenähert würden.

Mein Dank gilt insbesondere Professor Hahn nicht nur für die Übernahme des Referats, sondern auch für die Chance zur Bearbeitung dieses Themas an seinem Institut, was mich von der Arbeit eines diesbezüglichen „heimatlosen Hausierers“ entband. Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Professor Winter (Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers) für die Übernahme des Korreferats sowie bei Herrn Kühlsheimer (Lehrstuhl für Feuerungstechnik) für die zur Verfügungstellung des Rohrofens.

Herrn Hoffmann und Herrn Blank möchte ich ebenfalls danken: Beim Ersten für die geduldige Unterstützung bei der Suche einer tragfähigen Finanzierung und beim Letzteren für die in Rahmen seiner Vertieferarbeit angefertigte Menge von mehreren tausend Pellets, die mich von der Pflicht befreiten, weitere „Handarbeit“ für die Brennversuche zu leisten.

Ich hoffe, daß die hier gewonnenen Ergebnisse nicht in irgendwelchen Regalen verstauben, sondern vielleicht tatsächlich zur technischen Anwendung gelangen können, wenn hierzu auch noch einiges zu leisten ist und das unternehmerische Risiko, selbst bei der zufriedenstellenden Klärung aller technischer Fragen wohl immer noch die größte Hürde darstellt.

Vorwort

Die Problematik „Klärschlamm“ steht wieder einmal im Zentrum von Fachdiskussionen aber auch im öffentlichen Interesse. Und die jetzige, z.T. sehr erhitzte Debatte unterscheidet sich von derjenigen vor ca. 25 Jahren, zu Zeiten der ersten Cadmium-Skandale, in dreierlei Hinsicht:

1. Die landwirtschaftliche Klärschlammnutzung wird wieder einmal in Frage gestellt und nun in einer Gesamtschau oder auch Gesamthysterie aller möglichen landwirtschaftlichen Irrungen. Dies geht sogar soweit, dass politische Verbote zur landwirtschaftlichen Klärschlammnutzung ausgesprochen werden.
2. Die Analytik der Klärschlamm-inhaltsstoffe, insbesondere der Spurenstoffe, hat sich so weiter entwickelt, dass man heute fast das gesamte Spektrum unserer Nutzergewohnheiten, ja fast die berühmte „Stecknadel im Heuhaufen“ finden kann.
3. Die alternative Ablagerung auf Deponien, die in den späten 70-er Jahren die Dramatik noch entschärfte, ist nach Verabschieden der TASI ab 2005 nicht mehr möglich und etliche Kraftwerksbetreiber haben verführerische Angebote zur thermischen Nutzung entwickelt.

Insgesamt scheint es gerade in diesem Sektor unserer Lebensgewohnheiten nicht weit her mit den hehren Zielen des Kreislaufkonzeptes; denn die Vermeidung ist im eigentlichen Sinne nicht möglich und die Vermeidung von schädlichen Rückständen im Abwasser und Klärschlamm wird durch die Verbrennung eigentlich konterkariert.

Man könnte also resignieren, gäbe es nicht Johannes Kraus' Vorschlag und Verfahrensentwicklung, die Klärschlämme materialgerecht zu nutzen, und zwar nicht im Hinblick auf die bislang in den Vordergrund gestellte Düngewirkung und die Bodenstrukturverbesserung, sondern in einer fast spiegelbildlichen Form:

- Die anorganischen Inhaltsstoffe als „Gerüst“ für einen thermisch hergestellten Leichtbauzuschlagsstoff und
- Die organischen Inhaltsstoffe einerseits zur Bereitstellung der erforderlichen thermischen Energie und andererseits zur Erzeugung der für die Leichtbaustoff-Charakteristika so notwendigen Poren aus Gaseinschluss beim Brennvorgang.

Die detaillierte Absicherung dieses Vorschlages nach allen Seiten (Massen- und Energiebilanzen, Möglichkeiten des Schadstofftransfers und der Schadstoff-Immobilisierung, Herstellungsprobleme bei der Formung und der thermischen Behandlung etc.) auf Grund von umfassenden Literaturrecherchen und Laboruntersu-

chungen ist der Inhalt dieser Dissertationsschrift. Dabei könnte eigentlich schon der Vorschlag an sich „promoviert“ werden mit dem in unserer Fakultät üblichen Urteil „ein technisches Problem, das bislang ungelöst war, einer glaubwürdigen und machbaren Lösung zuzuführen“.

Beginnen wir mit einer Einschränkung, die dem Autoren viel Kopfzerbrechen machte und wohl immer noch macht. Finanzielle Mittel für repräsentative halbtechnische oder gar Demonstrationsversuche waren trotz intensivster Bemühungen nicht (rechtzeitig) zu gewinnen und so blieben „nur“ Literatur- und Labormittel. Dies ist eigentlich das richtige Medium und Instrumentarium für eine Dissertationsschrift, die ja die Machbarkeit einer vorgeschlagenen ingenieurwissenschaftlichen Lösung für ein bislang ungelöstes (technisches) Problem zeigen soll. Und die Nutzung dieser beiden Mittel gelingt Johannes Kraus in souveräner und eindrucksvoller Weise.

Es verwundert nicht, dass der sich fast „existenziell“ mit dem Thema Klärschlamm auseinandersetzende Autor die Einführung in das von mir als Dilemma bezeichnete Klärschlammproblem (das Dilemma stellt sich so dar, dass jeder indirekt diesen Klärschlamm miterzeugt und ihn niemand haben will) mit viel Sachkenntnis, umfassend - vom Anfall und dessen Veränderung bis hin zu den zahlreichen (meist unerfolgreich gebliebenen) Vorschlägen zur alternativen Nutzung - gestaltet. Wäre diese Einführung vom Stil her nicht so exakt in technisch wissenschaftlicher Sicht, so könnte man vom Inhalt her deprimiert werden, denn es wird eine große Zahl von guten aber erfolglosen Rezepten beschrieben.

Der folgende Hauptabschnitt, die Untersuchung der Machbarkeit des Konzeptes *PORODUR* im weitesten Sinne, ist wohl der umfangreichste und intellektuell anspruchsvollste. Insgesamt zeigt dieser Teil, dass der Autor erstens das Verfahren in allen Schritten durchdacht hat, dass er zweitens die erforderlichen thermodynamischen Kenntnisse mitbringt, um alle Einzelreaktionen zu formulieren und zu bilanzieren und, dass er die entsprechende Literatur bestens recherchiert hat. Das Ergebnis ist nicht nur der Nachweis, dass *PORODUR* energiebilanztechnisch sinnvoll ist, sondern als ein auch fast stoffautarkes Verfahren allen ähnlichen Vorschlägen thermodynamisch und materialwissenschaftlich überlegen ist.

Dann kommt das Eigentliche, die Herstellung von *PORODUR*-Probekörpern, um einerseits das im Vorgehenden postulierte praktisch zu beweisen und andererseits das Produkt bewerten zu können. Auch hier geht Johannes Kraus wieder bis hin zu den Grundlagen verwandter und ähnlicher Verfahren: Der unvoreingenommene Leser kann sich nur wundern, wie viele verschiedene Gesichtspunkte geklärt werden können und müssen, um ein „einfaches blähtonartiges Kügelchen aus reinem Klär-

schlamm“ zu brennen. Und es gelingt! Das Produkt hat überzeugende Eigenschaften, trotz aller Selbstkritik und Selbstzweifel des Herstellers. (Auch dieser Abschnitt ist verständlicherweise umfangreich, in sich selbst in mancherlei Hinsicht eine Dissertation wert.)

Und damit sind wir schon bei einem letzten, wichtigen, allerdings sehr knapp gehaltenen Kapitel: Der Beurteilung und Prognose der Erfolgsaussichten, dass das Produkt *PORODUR* über die Patentreife, die Dissertationsreife, das Stadium eines eindrucksvollen Vorschlages hinausgeht. Der Autor überschreibt dies mit bauphysikalischer Prüfung, mit chemisch-analytischer Überprüfung der Feststoffe und des Eluates und mit Wirtschaftlichkeitsberechnungen. Auch gerade dieser letztgenannte Aspekt, ein dem thermodynamisch und verfahrensmäßig interessierten Chemieingenieur zunächst weniger vertrauter Gesichtspunkt, zeigt, dass der Autor die entsprechenden „Marktsituationen“ zu quantifizieren weiß, die betriebs- und volkswirtschaftlichen Grundsätze kennt und Realist ist. Aber er zeigt auch, dass das Verfahren gute Chancen hat.

Karlsruhe, im Juli 2003

H.H. Hahn

Lightweight Aggregates from Sewage Sludge

In the most industrial countries the reuse of sewage sludge is solved no satisfactory. The agriculture use is opposed to a series of arguments - without discussion, if right or wrong - and the option of landfill is closed in Germany from the year 2005 on. The further exclusively practiced combustion in special facilities counts as the most expensive method and alike the nowadays propagated co-combustion in coal-fired power stations has the problem of onset of ashes.

An alternative concept is introduced in this present work, that uses both the substantial and energy characteristics of the sewage sludge: *PORODUR* - the production of lightweight aggregates. A similar process is the production of expanded clay: For this method it is used such clay, which contains either fine-distributed organic matter or which will be added separately coal powder, oil or other analogical substances. From this raw material pellets are formed and put to a thermal treatment composed of preheating, baking and cooling. During the firing the organic matter oxidizes and the generating flue gas bloats the pellets, because the simultaneously softening of the mineral matrix is hindering the leakage.

In case of the production of lightweight aggregates from sewage sludge both combustible components are available; organic matter as well as inorganic matter, which can used in the same way: The organic generates the bloating gases, whereas the ash provides the mineral sintering matrix. Thereto the dewatered sludge will be dried, eventually mixed with small amount of recycling glass or the like, pelletized and pyrolysed. The pyrolysis is necessary to avoid crack initiation by entrance in the hot burning chamber and to reduce the content of organic matter, which is too high for handling the process control. The pyrolysis residue (remaining organic - predominantly carbon - and ashes) represents the bloating material, whereas the gaseous products are used in the following kiln (and sludge drying) as energy.

The process shows nearly the same unit operations like the conventional production of expanded clay: Mixing, pelletizing, drying, preheating, firing, cooling, classifying. More complexity is asked for air pollution control, the dryer is to dimension larger because of the higher water content of the sludge and the preheater is to complete as a pyrolysis reactor. On the other hand there are gains from acceptance of the sewage sludge.

The actual practice of disposal of sewage sludge will be described in a detailed overview. The basics for the production of expanded clay will be illustrated for the synthesis of the different areas 'sewage sludge' and 'lightweight aggregates' and

procedures presented as well, which produce expanded clay pellets with sewage sludge. Afterwards the *PORODUR* process is illustrated together with a mass and energy balance and results of the investigation. These include technical queries like baking/firing, edificial physics and environmental concerns. The results show that the produced aggregates from sewage sludge are comparably with expanded clay resp. bricks and other building materials. The work closes with a forecast to the economic efficiency, which proves that this concept describes a reasonable alternative and justify further efforts.

Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm

Die Verwertung bzw. Entsorgung von (kommunalen) Klärschlämmen ist nach wie vor ein nicht zufriedenstellend gelöstes Problem: Der landwirtschaftlichen Nutzung steht - zu Recht oder Unrecht sei dahingestellt - eine Reihe von Widerständen entgegen und die Option der Deponierung ist in Deutschland ab 2005 endgültig versperrt. Die früher ausschließlich praktizierte Verbrennung in speziell dafür ausgerichteten Anlagen gilt als teuerstes Verfahren und hat ebenso wie die heute stark propagierte Mitverbrennung in Kohlekraftwerken das Problem des hohen Ascheanfalls.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Alternative vorgestellt, welche die stofflichen wie energetischen Eigenschaften des Klärschlammes gleichermaßen nutzen kann: *PORODUR* - Die Herstellung von Leichtzuschlagstoffen. Ein vergleichbarer Prozeß ist die seit ca. 6 Jahrzehnten großtechnisch betriebene Erzeugung von Blähton. Hierzu werden Tone eingesetzt, die entweder aufgrund ihrer Entstehung feinverteilte organische Bestandteile aufweisen oder denen separat Kohlemehl, (Alt)Öl oder ähnliche brennbare Stoffe zugegeben werden. Aus dem Rohmaterial werden Pellets geformt und diese einer thermischen Behandlung, bestehend aus Vorwärmung, Brennen und Kühlen, unterzogen. Beim Brennen werden die organischen Inhaltsstoffe oxidiert und die Verbrennungsgase „blähen“ die Pellets auf, da sie durch die gleichzeitige äußere Erweichung der mineralischen Matrix am Austritt behindert werden.

Im Fall der Leichtzuschlagherstellung aus Klärschlamm sind sowohl brennbare Komponenten in Form der organischen Substanz als auch anorganische Anteile vorhanden, die somit in einer ähnlichen Weise genutzt werden können: Die Organik übernimmt die Rolle der Blähgase, während der Glührückstand (Asche) die mineralische Sintermatrix zu Verfügung stellt. Hierzu wird der entwässerte Klärschlamm getrocknet, evtl. zur Korrektur der Aschezusammensetzung mit geringen Anteilen gemahlenen Altglases o.ä. vermischt, zu Pellets geformt und pyrolysiert; die Pyrolyse dient zum einen wie bei der konventionellen Blähtonherstellung der Vorwärmung, damit die Pellets beim Eintritt in die heiße Brennkammer nicht aufreißen oder platzen, zum anderen der Reduktion des für eine sichere Beherrschung des Blähprozesses zu hohen Organikanteils. Der Pyrolyserückstand (Restorganik überwiegend in Form von Kohlenstoff und Asche) ist das eigentliche Blähmaterial, während das ausgetriebene Gas zur Deckung des thermischen Energiebedarfs der Anlage (inklusive der Schlamm-trocknung) intern verwertet wird. Das Verfahrensschema weist hierbei weitgehend die selben „unit operations“ wie die konventionelle Leichtzuschlagherstellung auf: Mischen, Pelletieren, Trocknen/Vorwärmen, Brennen, Kühlen, Klassieren. Mehraufwendungen ergeben sich durch folgende Modifikationen: Es müssen stringenter Luftreinhal-tungsvorschriften eingehalten werden, der Trockner ist aufgrund es höheren Wassergehaltes größer zu dimensionieren und der Vorwärmofen ist als Pyrolyse-reaktor auszulegen. Demgegenüber stehen jedoch erhebliche Einnahmen durch Abnahme des Schlammes

In einem ausführlichen Überblick wird die heutige Praxis der Klärschlamm-entsorgung dargestellt. Zur Synthese der sehr unterschiedlichen Bereiche ‚Klärschlamm‘ und ‚Leichtzuschlagstoffe‘ werden die Grundlagen der Blähtonherstellung erläutert sowie Verfahren vorgestellt, welche Blähtongranalien unter Einsatz von Klärschlamm herstellen. Anschließend werden das *PORODUR* Verfahren samt Energie- und Massenbilanz sowie diesbezügliche Versuchsergebnisse vorgestellt. Sie beinhalten sowohl brenntechnische als auch bauphysikalische und umweltrelevante Be-lange, nach denen sich die erzeugten Leichtgranulate mit auf dem Markt befindli-chen Bauprodukte messen lassen können. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick auf die Wirtschaftlichkeit, welche das Konzept auch aus ökonomischer Sicht sinnvoll erscheinen läßt bzw. zumindest weitere Bemühungen in Richtung einer technischen Umsetzung rechtfertigt.

1	Einleitung	27
2	Klärschlamm	29
2.1	Entstehung und Eigenschaften	29
2.2	Klärschlammaufkommen	32
3	Klärschlamm Entsorgung und -verwertung	34
3.1	Gesetzliche Rahmenbedingungen	35
3.1.1	Wasserseitige Gesetzgebung	36
3.1.2	Abfallrechtliche Gesetze	37
3.1.3	Bundes-Immissionsschutzgesetz	38
3.2	Klärschlamm Entsorgung nach dem Stand der Technik	38
3.2.1	Deponierung	41
3.2.2	Landbau	43
3.2.2.1	Landwirtschaftliche Verwertung	43
3.2.2.2	Kompostierung	45
3.2.2.3	Rekultivierungsmaßnahmen	47
3.2.3	Verbrennung	48
3.2.3.1	Verfahren	49
3.2.3.2	Rauchgasreinigung	52
3.3	Übersicht über alternative Verfahren der Klärschlammbehandlung	63
3.3.1	Nasse Verfahren	63
3.3.1.1	Hydrolyse	63
3.3.1.2	Naßoxidation	64
3.3.2	Thermische Verwertung	67
3.3.2.1	Co-Verbrennung im Kraftwerk	67
3.3.2.2	Vergasung	68
3.3.2.3	Pyrolyse	71
3.3.3	Stoffliche Verwertung	78
3.3.3.1	Zementindustrie	78
3.3.3.2	Asphaltindustrie	83
3.3.3.3	Einsatz in der Grobkeramikindustrie	85
3.3.3.4	Zusatzstoff zur Blähtonherstellung	92

4	Baustoffe.....	94
4.1	Charakteristik.....	94
4.2	Baustoffmarkt	95
4.3	Leichtzuschlagherstellung	98
4.3.1	Verfahren	98
4.3.2	Blähvoraussetzungen.....	99
4.3.3	Blähkurven	103
5	Das Verfahren <i>PORODUR</i>.....	105
5.1	Verwertung mineralischer Reststoffe	105
5.2	Prozeßbeschreibung.....	111
5.3	Verfahrensvergleich.....	117
5.4	Energie- und Massenbilanz	122
5.4.1	Mischen.....	124
5.4.2	Trockner.....	125
5.4.3	Formgebung.....	128
5.4.4	Pyrolyse	129
5.4.5	Brennen	136
5.4.5.1	Oxidierender Brand.....	143
5.4.5.2	Reduzierender Brand.....	145
5.4.6	Kühlen.....	150
5.4.7	Rauchgas-Entstaubung.....	151
5.4.8	Nachverbrennung.....	152
5.4.9	Rauchgas-Reinigung.....	156
5.5	Simulationsrechnung	157
5.5.1	Eingangsgrößen.....	157
5.5.2	Simulationsergebnisse	162
6	Herstellung von Leichtzuschlagstoffen nach dem <i>PORODUR</i>-Verfahren....	174
6.1	Einflußgrößen	174
6.2	Rohstoffcharakteristik	175
6.2.1	Klärschlamm	176
6.2.2	Zusatzstoffe	177

6.3	Formgebung	181
6.4	Brennregime	193
6.4.1	Wertung / Brennfehler	194
6.4.2	Vorversuche im Kammerofen.....	196
6.4.2.1	Brennversuche - Vimbuch.....	196
6.4.2.2	Brennversuche - Sasbachried.....	197
6.4.2.3	Brennversuche - Karlsruhe	198
6.4.3	Brennversuche im Rohrofen	200
6.4.3.1	Brennkurven	202
6.4.3.2	Einfluß von Brenntemperatur und –dauer	209
6.4.3.3	Pyrolyse	213
6.4.3.4	Einfluß der Grünlings-Geometrie	220
6.4.3.5	Einsatz verschiedener Klärschlämme	221
6.4.3.6	Auswirkung von Zusatzstoffen	231
6.4.4	Feuerfestmaterial	235
6.5	V Versuchsergebnisse	242
6.5.1	Bauphysikalische Kenngrößen.....	242
6.5.2	Chemisch-analytische Kenngrößen	247
6.5.2.1	Feststoffe	247
6.5.2.2	Eluat.....	256
7	Ausblick	263
7.1	Steinherstellung	263
7.2	Wirtschaftlichkeit.....	265
8	Zusammenfassung	273
9	Literatur	278
10	Anhang.....	300
10.1	Keramische Rohstoffe und Klärschlamm.....	300
10.1.1	Keramische Rohstoffe.....	300
10.1.2	Klärschlamm	301
10.2	Klärschlammzusatz bei der Ziegelproduktion	302
10.3	Ergänzungen zur Simulation.....	303

10.3.1 c_p -Werte	303
10.3.2 Simulationsergebnisse	305
1) <i>PORODUR</i> - für den Fall $\lambda > 1$ (unter ansonsten identischen Bedingungen)	305
2) Blähton	309
Schriftenreihe	316

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	<i>Schlammliste [MÖLLER, 1994].....</i>	30
Tab. 2-2:	<i>Zusammensetzung von Roh- und Faulschlamm (bez. oTR) [MÖLLER, 1994].....</i>	31
Tab. 3-1:	<i>Mindestanforderungen zum Einleiten von häuslichem und kommunalem Abwasser in Gewässer.....</i>	36
Tab. 3-2:	<i>Parameter des Abwasserabgabengesetzes.....</i>	37
Tab. 3-3:	<i>Klärschlamm-Entsorgung in Europa [GERHARDT ET AL., 1997].....</i>	40
Tab. 3-4:	<i>Anforderungen der TA (Siedlungs-)Abfall.....</i>	42
Tab. 3-5:	<i>Anforderungen der Klärschlammverordnung [ABFKLÄRV, 1992]</i>	44
Tab. 3-6:	<i>Umfang von Rekultivierungsmaßnahmen [PÜSCHEL ET AL., 1995].....</i>	48
Tab. 3-7:	<i>Schadstoffbelastung von Klärschlamm und Hausmüll [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994].....</i>	52
Tab. 3-8:	<i>Emissionsanforderungen bei der Abfallverbrennung.....</i>	53
Tab. 3-9:	<i>Systeme von Staubabscheidern [LÖFFLER, 1994].....</i>	56
Tab. 3-10:	<i>Schmelz- und Siedepunkte versch. (Schwer)Metalle</i>	60
Tab. 3-11:	<i>Transferfaktoren verschiedener Elemente bei der Zementherstellung [LAHL ET AL., 2000]</i>	61
Tab. 3-12:	<i>Flüchtigkeit von Schwermetallen bei der Müllverbrennung [REIMANN, 1994].....</i>	62
Tab. 3-13:	<i>Höchstmengen zur Mitverbrennung im Kraftwerk bei Flugascheverwertung in der Betonindustrie [DIN EN 450, 2002]</i>	68
Tab. 3-14:	<i>Prozeßbereiche der Pyrolyse [BISCHOFBERGER/BORN, 1989].....</i>	72
Tab. 3-15:	<i>Energiebedarf des Zementklinkerprozesses</i>	80
Tab. 3-16:	<i>Temperatur und Verweilzeit im Klinkerprozeß [ACHTERNBOSCH/BRÄUTIGAM, 2000].....</i>	82
Tab. 3-17:	<i>Mineralische Anforderungen an Asphalttragschichten [NESTLE, 1993]</i>	84

Tab. 3-18:	<i>Energieeinsatz bei der Mauerziegelproduktion</i>	87
Tab. 4-1:	<i>Baustoffvergleich</i>	94
Tab. 5-1:	<i>Grenzwerte der LAGA-Richtlinie für Bauschutt</i>	107
Tab. 5-2:	<i>Verfahrensvergleich (Klärschlamm-Anteil bezogen auf TR)</i>	121
Tab. 5-3:	<i>Koeffizienten zur Berechnung der Produktausbeute</i>	130
Tab. 5-4:	<i>Zusammensetzung von Koks, Öl und Wasser</i>	131
Tab. 5-5:	<i>Werte zur Berechnung der Pyrolysegas-Spezies</i>	133
Tab. 5-6:	<i>Eingangsgrößen zur Simulation (Teil I)</i>	158
Tab. 5-7:	<i>Reaktionswärmebedarf in der Glas- und Keramikindustrie</i>	161
Tab. 5-8:	<i>Eingangsgrößen zur Simulation (Teil II)</i>	162
Tab. 5-9:	<i>Ergebnisliste der Simulation (Teil I) (Mengenangaben bezogen auf 1 kg KTR)</i>	163
Tab. 5-10:	<i>Ergebnisliste der Simulation (Teil II)</i>	165
Tab. 5-11:	<i>Kenndaten verschiedener Trocknersysteme für Klärschlamm</i>	167
Tab. 5-12:	<i>Trockene Rauchgasreinigung [SCHÜTTENHELM, 2002]</i>	170
Tab. 6-1:	<i>Blähvoraussetzungen und ihr Transfer auf Klärschlamm</i>	175
Tab. 6-2:	<i>Klärschlammcharakteristik</i>	176
Tab. 6-3:	<i>Bindungen bei der Agglomeration (nach [HEINZE, 2000])</i>	183
Tab. 6-4:	<i>Brennverhalten des Klärschlammes während der Vorwärmung</i>	214
Tab. 6-5:	<i>Daten der Grünpellets zum Geometrieinfluß</i>	220
Tab. 6-6:	<i>Eingesetzte Klärschlämme</i>	222
Tab. 6-7:	<i>Brennparameter des Schwarzacher und Sasbachrieder Klär- schlammes</i>	228
Tab. 6-8:	<i>Charakteristik verschiedener Leichtzuschlagstoffe</i>	246
Tab. 6-9:	<i>Schadstoffgehalte verschiedener Materialien</i>	253
Tab. 6-10:	<i>Eluatvergleich</i>	258

<i>Tab. 6-11: Schwermetallgehalte der bei den Eluaten aufgeführten Klärschlämme</i>	259
<i>Tab. 7-1: Wärmedämmung und Primärenergieinhalt (PEI) verschiedener Mauersysteme (nach [MARME, 1990 \ MARME/SEEBERGER, 1982])</i>	264
<i>Tab. 7-2: Abschätzende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung</i>	267
<i>Tab. 7-3: Kosten der Klärschlamm Entsorgung</i>	271
<i>Tab. 10-1: Ton</i>	300
<i>Tab. 10-2: Blähton</i>	300
<i>Tab. 10-3: Lehm</i>	301
<i>Tab. 10-4: KS-Anorganik</i>	301
<i>Tab. 10-5: KS-Organik</i>	301
<i>Tab. 10-6: KS-Schadstoffe</i>	302
<i>Tab. 10-7: Werte zur Berechnung der spez. Wärmen</i>	305
<i>Tab. 10-8: Unterschiede in den Eingangsgrößen</i>	305
<i>Tab. 10-9: Ergebnisse für die Simulation des oxidierenden Brandes (Teil I)</i>	306
<i>Tab. 10-10: Ergebnisse für die Simulation des oxidierenden Brandes (Teil II)</i>	308
<i>Tab. 10-11: Charakteristika des VEB Grimmen</i>	309
<i>Tab. 10-12: Charakteristik von Braunkohle [VDZ, 1998 \ PORSCHKE ET AL., 2000]</i>	311
<i>Tab. 10-13: Ergebnisliste (Bezugspunkt 1 kg Ton (trocken) = TTR)</i>	311
<i>Tab. 10-14: Charakteristika Liapor</i>	314
<i>Tab. 10-15: Ergebnisliste (Bezugspunkt 1 kg Ton (trocken) = TTR)</i>	314

Abbildungsverzeichnis

<i>Bild 2-1:</i>	<i>Gasproduktion bei der Faulung von Klärschlämmen [IMHOFF, 1972].....</i>	<i>31</i>
<i>Bild 2-2:</i>	<i>Entwicklung des Klärschlammanfalls in der Bundesrepublik [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994].....</i>	<i>33</i>
<i>Bild 3-1:</i>	<i>Einflußgrößen auf die Schlammbehandlung</i>	<i>34</i>
<i>Bild 3-2:</i>	<i>Klärschlamm - gesetzlicher Rahmen.....</i>	<i>35</i>
<i>Bild 3-3:</i>	<i>Entsorgungsbereiche kommunaler Klärschlämme</i>	<i>38</i>
<i>Bild 3-4:</i>	<i>Entwicklung der Klärschlammentsorgung</i>	<i>39</i>
<i>Bild 3-5:</i>	<i>Heizwert von Klärschlamm in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der organischen Substanz [REIMANN, 1989].....</i>	<i>49</i>
<i>Bild 3-6:</i>	<i>Verfahrensschema der Naßoxidation [DEMAG, 1997].....</i>	<i>65</i>
<i>Bild 3-7:</i>	<i>„Deep-Shaft“-Reaktor [DEMAG, 1997].....</i>	<i>66</i>
<i>Bild 3-8:</i>	<i>Fließschema SVZ „Schwarze Pumpe“ [SVZ, 1996]</i>	<i>70</i>
<i>Bild 3-9:</i>	<i>Crackreaktionen bei der pyrolytischen Zersetzung von Cellulose [THOME-KOZMIENSKY, 1998a].....</i>	<i>73</i>
<i>Bild 3-10:</i>	<i>Verteilung von Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink bei der Pyrolyse [KISTLER, 1986].....</i>	<i>75</i>
<i>Bild 3-11:</i>	<i>Verteilung von Quecksilber bei der Pyrolyse [KISTLER, 1986].....</i>	<i>75</i>
<i>Bild 3-12:</i>	<i>Verteilung von Cadmium bei der Pyrolyse [KISTLER, 1986].....</i>	<i>76</i>
<i>Bild 3-13:</i>	<i>Abbauverhalten und Verteilung der eingetragenen Chlororganik [STEGER, 1994a].....</i>	<i>77</i>
<i>Bild 3-14:</i>	<i>Klärschlammeinsatz in einem Zementwerk [RÜDERSDORF, 1998].....</i>	<i>79</i>
<i>Bild 3-15:</i>	<i>Aufgabemöglichkeiten [KREFT, 1988].....</i>	<i>81</i>
<i>Bild 3-16:</i>	<i>Klärschlammverwertung nach dem Alfelder Modell [MÄRTENS, 1989].....</i>	<i>85</i>
<i>Bild 3-17:</i>	<i>Ziegelherstellung.....</i>	<i>87</i>
<i>Bild 3-18:</i>	<i>Energiebilanz Ziegelherstellung [GREHL, 1995].....</i>	<i>88</i>

<i>Bild 3-19: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Druckfestigkeit von Mauerziegeln.....</i>	<i>90</i>
<i>Bild 3-20: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Brennschwindung von Mauerziegeln.....</i>	<i>90</i>
<i>Bild 3-21: Einfluß der Brenntemperatur [GREHL/VONIER, 1996]</i>	<i>91</i>
<i>Bild 4-1: Spezifischer Energieaufwand thermischer Produktionsverfahren</i>	<i>95</i>
<i>Bild 4-2: Baustoffmarkt.....</i>	<i>96</i>
<i>Bild 4-3: Blähton-Herstellung [LIAPOR, 1998].....</i>	<i>99</i>
<i>Bild 4-4: Blähkurven (nach [DIETRICH, 1970 \ HOFFMANN, 1971])</i>	<i>103</i>
<i>Bild 5-1: Deponiezuordnung.....</i>	<i>108</i>
<i>Bild 5-2: Zusammensetzung einiger mineralischer Roh- und Reststoffe sowie verschiedener Baumaterialien.....</i>	<i>110</i>
<i>Bild 5-3: Stoffbilanz der thermischen Klärschlammbehandlung</i>	<i>111</i>
<i>Bild 5-4: Verfahrensschema „PORODUR“</i>	<i>113</i>
<i>Bild 5-5: Wasser-Bindungsenthalpie an Klärschlamm aufgrund von Sorptionseffekten (Werte nach [MELSA, 2001])</i>	<i>127</i>
<i>Bild 5-6: Produktausbeute bei der Pyrolyse von Klärschlamm (nach [AUGUSTIN ET AL., 1984]).....</i>	<i>130</i>
<i>Bild 5-7: Zusammensetzung des Pyrolysegases.....</i>	<i>132</i>
<i>Bild 5-8: Enthalpie der Pyrolysestufe.....</i>	<i>135</i>
<i>Bild 5-9: Einfluß des λ-Wertes und der Temperatur auf die NO_x-Bildung (nach [ZELDOVICH, 1946])</i>	<i>137</i>
<i>Bild 5-10: λ-Regelung beim Otto-Motor [HEINTZ/REINHARDT, 1991]</i>	<i>138</i>
<i>Bild 5-11: NO-Bildung beim Einsatz verschiedener Brennstoffe [WISCHNIEWSKI, 1992].....</i>	<i>139</i>
<i>Bild 5-12: Brennmodell.....</i>	<i>148</i>
<i>Bild 5-13: Gleichgewichtskonstante der homogenen Wassergasreaktion (K_p-Werte nach [GÜNTHER, 1984])</i>	<i>149</i>
<i>Bild 5-14: Heizwert von Klärschlamm (Sammlung Literaturdaten)</i>	<i>159</i>

<i>Bild 5-15: Spezifischer Energieaufwand (thermisch + elektrisch) zur Klärschlamm-trocknung.....</i>	<i>166</i>
<i>Bild 5-16: Energieflußbild (reduzierender Brand)</i>	<i>168</i>
<i>Bild 5-17: Temperaturprofil der einzelnen Verfahrensstufen</i>	<i>172</i>
<i>Bild 6-1: Einflußparameter.....</i>	<i>174</i>
<i>Bild 6-2: Dreistoffdiagramm der Anorganik.....</i>	<i>177</i>
<i>Bild 6-3: Pelletierteller [EIRICH, 1999]</i>	<i>182</i>
<i>Bild 6-4: Blähtonherstellung ‚Fiboexclay‘ [FIBOEXCLAY, 2002].....</i>	<i>182</i>
<i>Bild 6-5: „Pelletpresse“</i>	<i>184</i>
<i>Bild 6-6: Verpreßte Pellets (Feuchtedurchmesser).....</i>	<i>185</i>
<i>Bild 6-7: Einfluß der Mundstückgeometrie.....</i>	<i>186</i>
<i>Bild 6-8: Einfluß der Matrizenstärke</i>	<i>186</i>
<i>Bild 6-9: Einfluß verschiedener Parameter auf die Druckfestigkeit der Grünlinge</i>	<i>187</i>
<i>Bild 6-10: Festigkeitsvergleich.....</i>	<i>190</i>
<i>Bild 6-11: Brennfehler / Wertung</i>	<i>195</i>
<i>Bild 6-12: Brennversuche Vimbuch</i>	<i>196</i>
<i>Bild 6-13: Brennversuche Sasbachried</i>	<i>198</i>
<i>Bild 6-14: Brennversuche Karlsruhe.....</i>	<i>199</i>
<i>Bild 6-15: Brennversuch im Rohrofen.....</i>	<i>201</i>
<i>Bild 6-16: Brennkurven (Brände G...P nach [LEISMANN, 1996])</i>	<i>204</i>
<i>Bild 6-17: Vergleich der Auswirkung unterschiedlicher Ofeneingabe</i>	<i>207</i>
<i>Bild 6-18: Einfluß der Ofenatmosphäre</i>	<i>209</i>
<i>Bild 6-19: Auswirkung der Brenntemperatur.....</i>	<i>210</i>
<i>Bild 6-20: Auswirkung der Brennzeit</i>	<i>211</i>
<i>Bild 6-21: Komplementäreffekt von Brenntemperatur und -zeit.....</i>	<i>213</i>

<i>Bild 6-22:</i>	<i>Auswirkung variabler Temperatur und Verweilzeit in der „Pyrolyse“ auf den Gewichtsverlust.....</i>	<i>215</i>
<i>Bild 6-23:</i>	<i>Form und Farbe der pyrolysierten Pellets</i>	<i>216</i>
<i>Bild 6-24:</i>	<i>Einfluß der Vorwärmtemperatur auf den Gewichtsverlust</i>	<i>217</i>
<i>Bild 6-25:</i>	<i>Einfluß der Vorwärmdauer auf den Gewichtsverlust</i>	<i>218</i>
<i>Bild 6-26:</i>	<i>Einfluß der Pyrolyse auf das Blähergebnis.....</i>	<i>219</i>
<i>Bild 6-27:</i>	<i>Auswirkung von Größe und Form auf das Blähverhalten</i>	<i>221</i>
<i>Bild 6-28:</i>	<i>Klärschlammcharakteristik hinsichtlich der thermischen Behandlung</i>	<i>223</i>
<i>Bild 6-29:</i>	<i>Pyrolyse verschiedener Schlämme</i>	<i>224</i>
<i>Bild 6-30:</i>	<i>Brennverhalten unterschiedlicher Schlämme</i>	<i>225</i>
<i>Bild 6-31:</i>	<i>Gewichtsverlust beim Brennen (KS Vimbuch).....</i>	<i>227</i>
<i>Bild 6-32:</i>	<i>Schmelzverhalten verschiedener Schlämme</i>	<i>229</i>
<i>Bild 6-33:</i>	<i>Schlackefließpunkt als Funktion der Basizität (nach [RIZZON, 1991]).....</i>	<i>230</i>
<i>Bild 6-34:</i>	<i>Binäres System SiO₂/CaO (nach [LEVIN ET AL., 1969])</i>	<i>231</i>
<i>Bild 6-35:</i>	<i>Einfluß von Zusatzstoffen I: KS Vimbuch</i>	<i>232</i>
<i>Bild 6-36:</i>	<i>Einfluß von Zusatzstoffen II: KS Karlsruhe.....</i>	<i>233</i>
<i>Bild 6-37:</i>	<i>Einfluß von Zusatzstoffen III: KS Schwarzach.....</i>	<i>235</i>
<i>Bild 6-38:</i>	<i>Phasendiagramm für das System SiO₂ / Na₂O (nach [LEVIN ET AL., 1969]).....</i>	<i>236</i>
<i>Bild 6-39:</i>	<i>Netzwerk von SiO₄-Tetraedern [PFAENDER, 1989].....</i>	<i>237</i>
<i>Bild 6-40:</i>	<i>Hochtemperatur-Beständigkeit verschiedener Feuerfestmaterialien.....</i>	<i>238</i>
<i>Bild 6-41:</i>	<i>Versuche zur Bepuderung.....</i>	<i>241</i>
<i>Bild 6-42:</i>	<i>Bauphysikalische Kenngrößen.....</i>	<i>243</i>
<i>Bild 6-43:</i>	<i>Schwermetalle in unserem Umfeld.....</i>	<i>249</i>
<i>Bild 6-44:</i>	<i>Mittelwertvergleich für Cadmium (Probenanzahl n = 420).....</i>	<i>254</i>
<i>Bild 6-45:</i>	<i>Entwicklung der Schwermetallgehalte im Klärschlamm</i>	<i>255</i>

<i>Bild 6-46: Vergleich der Eluierbarkeit von Vergasungsschlacke und PORO-DUR-Granulat</i>	<i>257</i>
<i>Bild 6-47: Schwermetallfixierung</i>	<i>260</i>
<i>Bild 7-1: Einfluß der Klärschlamm Entsorgungskosten auf die Wirtschaftlichkeit</i>	<i>270</i>
<i>Bild 7-2: Einfluß der Investitions-Kosten auf die Wirtschaftlichkeit</i>	<i>272</i>
<i>Bild 10-1: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Rohdichte</i>	<i>302</i>
<i>Bild 10-2: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Wasseraufnahme</i>	<i>303</i>
<i>Bild 10-3: spez. Wärmen der Kohlenwasserstoffe des Pyrolysegases</i>	<i>303</i>
<i>Bild 10-4: spez. Wärmen verschiedener Gase I</i>	<i>304</i>
<i>Bild 10-5: spez. Wärmen verschiedener Gase II</i>	<i>304</i>
<i>Bild 10-6: Energieflußbild (oxidierender Brand)</i>	<i>307</i>
<i>Bild 10-7: Energieflußbild VEB Grimmen</i>	<i>310</i>
<i>Bild 10-8: Energieflußbild (Liapor)</i>	<i>313</i>

Abkürzungen und Formelzeichen

α	[mol/kg]	Wassergehalt im Rauchgas
β	[mol/kg]	Wasserstoff im Rauchgas
γ	[mol/kg]	Kohlenmonoxid im Rauchgas
δ	[mol/kg]	Kohlendioxid im Rauchgas
φ	[-]	relative Luftfeuchte
λ	[-]	Luftverhältnis
A_i	[-]	Ausbeute an Substanz i
A		Altglas
AbfAbIV		Abfall-Ablagerungs-Verordnung
Afa		Aufwendungen für Abschreibungen
aTR	[%]	Anorganischer Anteil am Trockenrückstand (= Glührückstand)
B		Brennen
BImSchV/G		Bundesimmissionsschutzverordnung/-gesetz
BS		Zusatzbrennstoff
BT		Blähton
C		Kohlenstoff
c_p	[kJ/kg/K]	spezifische Wärme
EW		Einwohnerwert (d.h. Einwohner und Industrieäquivalente)
FA		Flugasche
FM		Flußmittel
FWL		Feuerungswärmeleistung
G		Gut (= Produkt)
GS		Glasschleifschlamm
GV		Glühverlust
H_i	[kJ/kg]	Enthalpie des Stoffes i
H_G	[kJ/kg]	Reaktionsenthalpie des Brenngutes

H_P	$[kJ/kg]$	Pyrolyseenthalpie
H_u	$[kJ/kg]$	Heizwert
ΔH_V	$[kJ/kg]$	Verdampfungsenthalpie von Wasser
H_2		Wasserstoff
h_1	$[MJ/kg]$	Parameter zur Berechnung der Pyrolyseenthalpie
h_2	$[1/^\circ C]$	Parameter zur Berechnung der Pyrolyseenthalpie
Index	K	Klärschlamm
	Z	Zusatzstoff
jato		Jahrestonnen
KrW-/AbfG		Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
K_p	$[-]$	Gleichgewichtskonstante der homogenen Wassergasreaktion
KS		Klärschlamm
KSA		Klärschlammasche
KTR		Klärschlamm-Trockenrückstand
L	$[m_N^3/kg]$	Luftmenge
LAGA		Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
Luvo		Luftvorwärmer
LW		Wasseranteil der Luft (Luftfeuchte)
LZS		Leichtzuschlagstoff
\tilde{M}	$[g/mol]$	Molmasse
M		Mischung (Klärschlamm und Zusatzstoff)
m	$[kg]$	Masse
MBA		mechanisch-biologische Abfallbehandlung
MVA		Müllverbrennungsanlage
n	$[-]$	Anzahl
N		Nachverbrennung
N_2		Stickstoff

NBG		Neckarbaggergut
O ₂		Sauerstoff
oTR	[%]	organischer Anteil am Trockenrückstand (= Glühverlust)
oTS	[%]	organischer Anteil an der Trockensubstanz
p	[bar]	Druck
p ₀	[bar]	Atmosphären- bzw. Umgebungsdruck
PEI		Primärenergieinhalt
PF		Pyrolysegas (unkondensiert)
PG		Pyrolysegas (Permanentgas)
PK		Pyrolysekoks
PÖ		Pyrolyseöl
PS		Papierschlamm
PW		Pyrolysewasser
q _v	[kJ/kg]	Verdampfungsenthalpie
QKS		Quarz / Soda / Kalk als Zusatzstoff
R ₀		ideale Gaskonstante
R		Rückführgut
RG		Rauchgas
RGR		Rauchgasreinigung
RW		Restwasser nach technischer Trocknung
S		Schwefel
t	[s]	Zeit
T	[°C]	Temperatur
TA Si		Technische Anleitung Siedlungsabfall
TR	[%]	Trockenrückstand
TS	[g/l]	Trockensubstanz
T _s	[°C]	Siedetemperatur von Wasser

TTR		Ton-Trockenrückstand
TVO		Trinkwasserverordnung
U		Kühler
V		Rauchgasmenge
ΔV	$[m^3]$	Volumendifferenz zwischen gasförmigem und flüssigem Wasser
waf		wasser- und aschefrei
WGR		homogene Wassergasreaktion
WHG		Wasserhaushaltsgesetz
WP		Wärmedämmplatten
x	$[kg/kg]$	Massenbruch (aus Klärschlamm samt evtl. Zusatzstoffe)
y	$[mol/mol]$	Molenbruch
yy	$[kg/kg]$	Massenbruch
Z		Zusatzstoff

1 Einleitung

Die moderne Industriegesellschaft basiert auf der Produktion meist kurzlebiger Massengüter und deren Ge- bzw. Verbrauch mit anschließender Entsorgung. Die Entwicklung dieser Art der „Zivilisation“ hat in der Vergangenheit zur Gefahr der globalen Erwärmung, zu Artenschwund, ernsthaften Umweltproblemen durch akut oder akkumulativ gefährliche Stoffe sowie zur Erschöpfung fossiler Energien und anderer Naturressourcen geführt. Es steht zu befürchten, daß sich dieser Trend weltweit eher noch verschärft, auch wenn sich in den vergangenen Jahren in den Industriestaaten vieles zum Besseren gewandelt hat. Falls man unterstellt, daß diese positive Entwicklung weitergeht und die Schwellen- und Entwicklungsländer daher nicht auf unserem historischen Verschmutzungsstandard beginnen, sondern aus den gemachten Fehlern lernen, stellt sich dennoch die Frage, was passiert, wenn weitere 500-1.000 Mio. Menschen auch nur zur Hälfte unseres Energie- und Ressourcenverbrauchs mit den einhergehenden Folgen für Luft, Wasser und Boden aufschließen, zumal sich in den dortigen Klimazonen die Probleme noch verschärfen dürften. Zum ersten Mal diskutiert und an eine breitere Öffentlichkeit gebracht wurden derartige, auf realen Daten bzw. Prognosen basierende Befürchtungen vom Club of Rome 1972. Heute, d.h. 30 Jahre später, hört man teilweise Stimmen, welche die damals aufgestellten Thesen der Endlichkeit der Ressourcen ins Lächerliche ziehen, da einige vorausgesagte Entwicklungen - wie die Erschöpfung der Erdölreserven bis etwa zum Jahre 2010 - so eben nicht eintreffen werden. Wie sähe es jetzt aber aus, wenn diese Warnungen damals nicht formuliert worden wären und wirtschaftliches Wachstum nach wie vor ausschließlich an steigenden Rohstoffverbrauch gekoppelt wäre?

Die Notwendigkeit einer nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung wurde in Deutschland erstmalig im Kreislaufwirtschaftsgesetz 1994 gesetzlich verankert; demnach sind alle Abfallstoffe möglichst hochwertig einzusetzen, um zum einen Primärrohstoffe einzusparen und zum anderen den Flächen- und Nachsorgebedarf von Deponien einzuschränken. Der Verwertung wird immer dann Vorrang vor der Beseitigung eingeräumt, wenn keine Beeinträchtigung des Allgemeinwohls zu erwarten ist (§ 4 KrW-/AbfG). Weiterhin muß der Hauptzweck der Verwertungsmaßnahme in der Nutzung des Abfalls und nicht in der Beseitigung des Schadpotentials begründet sein. Die Nutzung von Reststoffen ist dabei nicht nur optional, sondern obligatorisch (§ 4, Abs. 4):

„Die Pflicht zur Verwertung ist einzuhalten, soweit dies technisch möglich und wirtschaftlich zumutbar ist...“

Allerdings gilt diese Forderung nur, wenn die Verwertung ordnungsgemäß und schadlos erfolgt; zur Entscheidungsfindung werden folgende Kriterien angeführt:

- a) zu erwartende Emissionen
- b) Schonung natürlicher Ressourcen
- c) einzusetzende oder zu gewinnende Energie
- d) Schadstoffanreicherung in den Produkten, Abfällen zur Verwertung oder daraus gewonnenen Erzeugnissen

Darüber hinaus wird in § 22, Abs. 2 KrW-/AbfG unter dem Stichwort ‚Produktverantwortung‘ der *„vorrangige Einsatz von verwertbaren Abfällen oder sekundären Rohstoffen bei der Herstellung von Erzeugnissen“* gefordert.

Das Primärziel des Kreislaufwirtschaftsgesetzes - die *Vermeidung von Abfällen* - wird dagegen eher stiefmütterlich behandelt, da damit insgesamt zwar volkswirtschaftliche Vorteile verbunden, jedoch in der Regel keine direkt meßbaren Gewinne für ein Unternehmen bzw. eine Branche zu erzielen sind.

Ein Bereich, in dem eine Abfallvermeidung quasi unmöglich ist, stellt die Reinigung unserer Abwässer dar; hierbei fallen zwangsläufig Klärschlämme an, die sich teils aus rein psychologischen, teils auch aus berechtigten Bedenken nicht mehr uneingeschränkt landwirtschaftlich verwerten, geschweige denn als wertvolles Düngematerial, wie vor Jahrzehnten noch üblich, verkaufen lassen.

Die Grundlagen für eine Alternative zur herkömmlichen Entsorgung bzw. Verwertung, bei der sowohl der organische wie mineralische Anteil des Klärschlammes einer somit restlosen Nutzung zugeführt werden kann, soll in dieser Arbeit vorgestellt werden: *Die Herstellung von Leichtzuschlagstoffen*.

2 Klärschlamm

2.1 Entstehung und Eigenschaften

Klärschlamm entsteht bei der Abwasseraufbereitung als Nebenprodukt. Seine Menge, Zusammensetzung und Eigenschaften hängen von dem zu behandelnden Abwasser, dem vorgegebenen Reinigungsziel sowie dem -verfahren ab. Klärschlämme fallen sowohl bei der mechanischen (Vorklärung) als auch bei der biologischen (Überschußschlamm) und chemischen (Phosphatfällung/-flockung) Reinigung an. Die Aufgliederung in die Mengen und Eigenschaften dieser unterschiedlichen Herkunftsbereiche ist in der unten aufgeführten Schlammliste (*Tab. 2-1*) enthalten.

Dabei bezeichnet:

- Rohschlamm den Oberbegriff für die bei der Abwasserreinigung anfallenden Schlämme, die noch keiner weiteren Behandlung, wie z.B. (an)aerobe Stabilisierung unterzogen worden sind.
- Primärschlamm den in der Vorklärung physikalisch abgetrennten Schlamm, welcher die im Rohabwasser enthaltenen absetzbaren Stoffe enthält.
- Sekundärschlamm den abgezogenen Überschuß aus der biologischen Reinigung mittels Belebungs- oder Tropfkörperverfahren, welcher sich aus Biomasse, d.h. den Mikroorganismen, und den dort adsorbierten Stoffen zusammensetzt.
- Tertiärschlamm die Schlämme aus der sogenannten dritten Reinigungsstufe, insbesondere die nachgeschaltete Fällung/Flockung zur Phosphorelimination oder die Abwasserfiltration.
- Faulschlamm anaerob stabilisierte Rohschlämme.

Der anfallende Rohschlamm wird oftmals einer anaeroben Faulung unterzogen, um den Anteil fäulnisfähiger Stoffe und daraus folgende Geruchsprobleme zu reduzieren. Weitere Vorteile sind die anschließend bessere Entwässerbarkeit, eine Teilhygienisierung sowie die Produktion von Faulgas, womit sich ein Teil des Energiebedarfs der Kläranlagen decken läßt. Einen Überblick über die mittlere Zusammensetzung von Roh- und Faulschlamm jeweils bezogen auf den organischen Trockenrückstand (oTR) gibt *Tab. 2-2*. In dieser Arbeit wird der Begriff „oTR“ statt „oTS“ (organische Trockensubstanz) verwendet, da letzterer strenggenommen in der Einheit „g/l“ angegeben wird, im vorliegenden Fall aber immer von entwässertem Schlamm die Rede ist, dessen Bestimmung massebezogen ($\text{kg}_{\text{trocken}} \text{ pro } \text{kg}_{\text{Einwaage}}$) erfolgt; gleiches gilt für „TR“ statt „TS“.

Tab. 2-1: Schlammliste [MÖLLER, 1994]

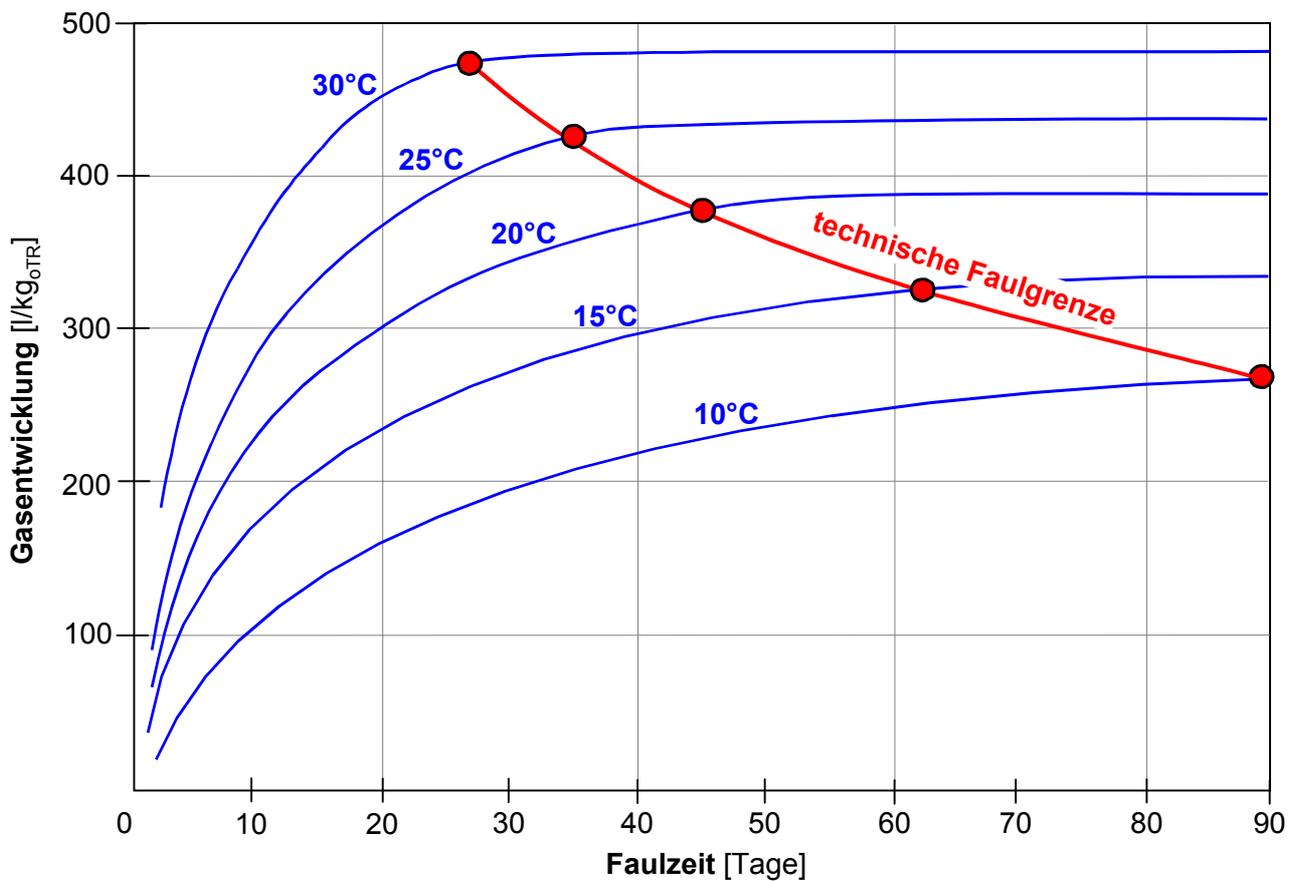
			Mittl. spez. Feststoffe	davon organisch	TS-Gehalt	
			[g _{TS} /(E·d)]	[g _{oTS} /(E·d)]	[%]	
1 Rohschlamm	1.1 Mechanische Abwasserreinigung	1.1.1 eingedickt	ca. 45	29-32	ca. 5	
		1.2 Biologische Abwasserreinigung	1.2.1 Tropfkörperverfahren Prim.- u. Sek.schlamm	ca. 25 ca. 70	ca. 11-14 ca. 40-46	ca. 4 ca. 4,5
	1.3 Chemische Fällung und Flockung (eingedickt)	1.2.2 Belebungsverfahren Prim.- u. Sek.schlamm	ca. 35	ca. 22-25	ca. 4	
			ca. 80	ca. 51-56	ca. 4	
			1.3.1 Vorfällung	ca. 65	ca. 34-39	ca. 4
		1.3.2 Simultanfällung	ca. 90	ca. 52-58	ca. 1,5	
		1.3.3 Nachfällung	ca. 15	ca. 3-4	ca. 1,5	
	2 Aerob stabilisiert	2.1 Primär- und Sekundärschlamm	2.1.1 eingedickt	ca. 15	21-26	ca. 2,5
	3 Faulschlamm (anaerob stabilisiert)	3.1 mechanische Abwasserreinigung	3.1.1 roh	30	12-15	ca. 3,3
Eingedickt			30	13-15	ca. 10	
3.2 mech.-biol. Abwasserreinigung		3.2.1 Tropfkörperverfahren	45	19-23	ca. 3	
		3.2.2 Belebungsverfahren	50	21-26	ca. 2,5	
3.3 Chemische Fällung/Flockung		3.3.1 Vorfällung, eingedickt	45	14-19	ca. 5	
		3.3.2 Simultanf. (Gesamtschlamm), eingedickt	60	22-28	ca. 3	
4 Entwässerter, stabiler Schlamm	4.1 mech.-biol. Abwasserreinigung	4.1.1 Tropfkörperanlagen, anaerob stabilisiert	45	15-21	ca. 28	
		4.1.2 Belebungsverfahren, anaerob stabilisiert	50	21-26	ca. 22	
		Belebungsverfahren, aerob stabilisiert	50	21-26	ca. 20	

Der Verlauf dieses biologisch-anaeroben Abbaus organischer Substanz ist dabei vor allem von der Prozeßtemperatur und der Verweilzeit des Schlammes im Faulbehälter abhängig, wie aus *Bild 2-1* ersichtlich wird: Mit zunehmender Faulzeit steigt die Gasproduktion zunächst stark an, um dann asymptotisch in eine Sättigung überzugehen. Der Prozeß zeigt dabei mit zunehmender Temperatur sowohl stärkere Gasproduktionsraten als auch höhere Sättigungsgrenzen.

Tab. 2-2: Zusammensetzung von Roh- und Faulschlamm (bez. oTR) [MÖLLER, 1994]

	Einheit	Faul-	Roh-
Trockensubstanz	%	4	4
Glühverlust = oTR	%	50	65
org. Säuren	mg/l HAC _{eq}	100	1.800
CSB	g/l	35	50
Heizwert H _u	MJ/kg _{oTR}	21	21
Kohlenstoff	% oTR	49,5	46 - 58
Wasserstoff	% oTR	7,3	9 - 10
Stickstoff	% oTR	6,2	6
Sauerstoff	% oTR	35,6	24 - 36
Schwefel	% oTR	1,4	1,5 - 2

Bild 2-1: Gasproduktion bei der Faulung von Klärschlämmen [IMHOFF, 1972]



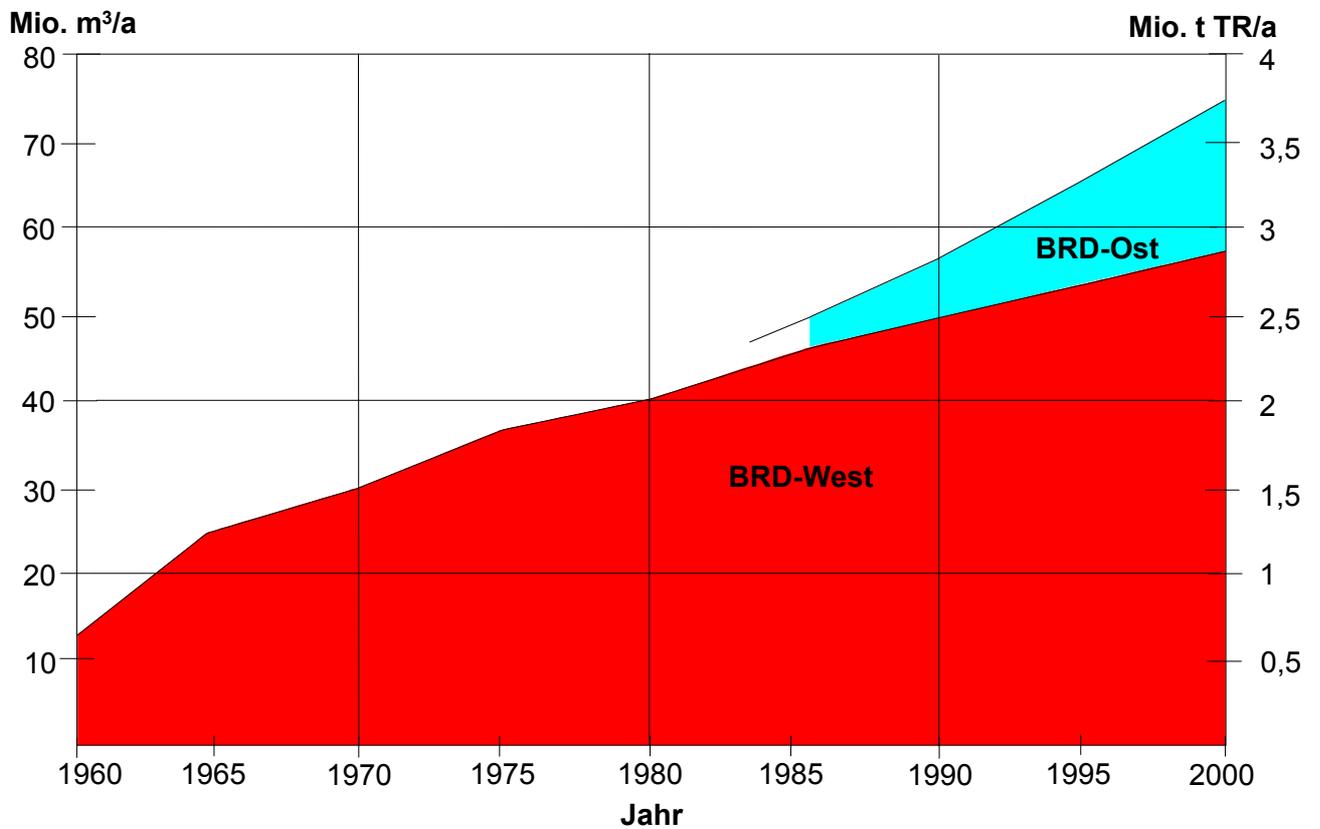
Daher wird die Faulung in der Regel mesophil, d.h. bei Temperaturen um 35-38°C durchgeführt, um zu technisch vertretbaren Aufenthaltszeiten zu kommen und trotzdem eine möglichst vollständige Elimination abbaubarer organischer Substanz zu gewährleisten. Noch höhere Prozeßtemperaturen bedingen einen gesteigerten energetischen Aufwand zur Beheizung der Reaktoren, so daß der Gesamtwirkungsgrad ungünstiger wird.

2.2 Klärschlammaufkommen

1981 fielen in der Bundesrepublik Deutschland 35 Mio. t Klärschlamm mit über 1,8 Mio. t Trockenrückstand an, 1988 waren es bereits 50 Mio. t (2,6 Mio. t TR), woraus sich ein durchschnittlicher Anfall an Trockenrückstand von ca. 120 g/(E·Tag) errechnet [HEINTZ/REINHARDT, 1991]. Ursprüngliche Prognosen in Deutschland gingen für das Jahr 2000 von 60-80 Mio. t mit 3-3,7 Mio. t TR aus [BORN ET AL., 1994]; neuere Daten einer Fragebogenaktion der ATV [ESCH/KRÜGER, 1999] geben einen Mengenanfall von 2,7 Mio. t TR in Gesamtdeutschland an, so daß sich eine Stagnation um 2,5-3 Mio. t TR abzeichnet.

Die Entwicklung der vergangenen Jahrzehnte zeigt *Bild 2-2*. Das Klärschlammaufkommen stieg kontinuierlich von knapp 13 Mio. m³/a 1960 auf derzeit über 50 Mio. m³ in Westdeutschland. Zahlenmaterial aus der ehemaligen DDR ist ab 1985 vorhanden. Dort ist eine erheblich höhere Steigerung, allerdings von einem ebenso deutlich geringeren Niveau aus zu beobachten. Gründe für die Zunahme sind damals wie heute der flächendeckende Ausbau von Abwasserreinigungsanlagen aufgrund der gestiegenen Anforderungen an die Einleitung von Abwässern in den Vorfluter mit den daraus resultierenden weitergehenden Verfahren wie z.B. der Phosphatelimination durch Fällung/Flockung, um der Eutrophierung der Gewässer entgegenzuwirken, sowie die höheren Anschlußquoten an öffentliche Abwasserbehandlungsanlagen, vor allem auch durch die Neustrukturierung bzw. den Aufbau vergleichbarer Reinigungssysteme. So waren 1994 in den westlichen Bundesländern über 90% der Bevölkerung an Kläranlagen angeschlossen, von denen 77% biologisch arbeiten [BUTZKAMM, 1991], während in den Ostländern 12% unbehandelt eingeleitet, 38% nur mechanisch, 38% mechanisch-biologisch und 14% weitergehend (Phosphatelimination) behandelt wurden [ATV, 1992].

Bild 2-2: Entwicklung des Klärschlammanfalls in der Bundesrepublik
 [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994]

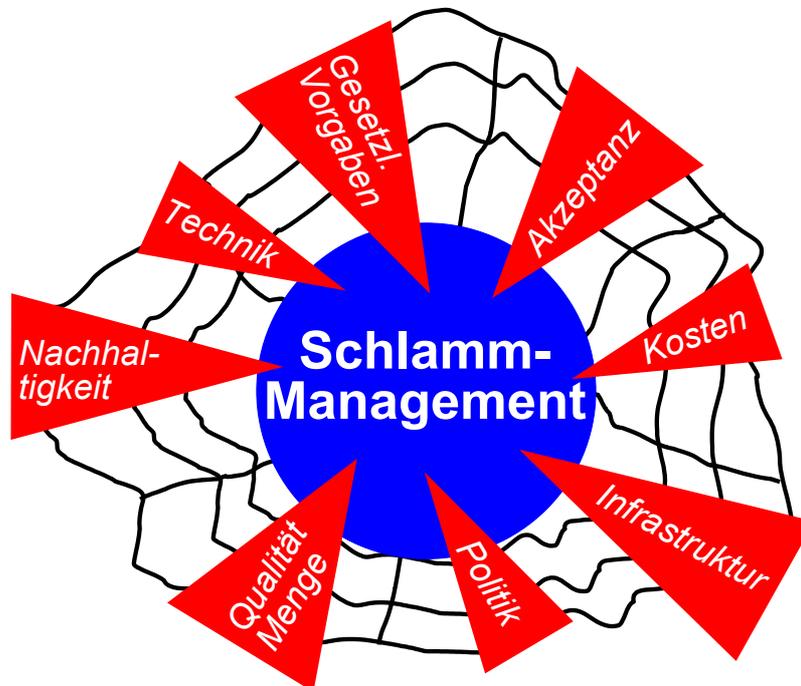


3 Klärschlammentsorgung und -verwertung

Die Klärschlammentsorgung und -verwertung ist von vielen Faktoren abhängig: Zum einen sind dies spezifische Elemente, wie sie im jeweiligen Abwasserverband anzutreffen sind, wie etwa Qualität und Menge des erzeugten Schlammes sowie die Infrastruktur (sind beispielsweise landwirtschaftliche Flächen im Umland vorhanden oder verfügt die Region über Mitverbrennungskapazitäten in Müllverbrennungsanlagen oder Kraftwerken?). Zum anderen kommen „globalere“ Einflußgrößen wie gesetzliche Vorgaben und Regelwerke, verfügbare Techniken und auch psychologische Momente, wie die Akzeptanz in der Bevölkerung bzw. beim Verbraucher, zum Tragen; letztere spielen - insbesondere bei der landwirtschaftlichen Verwertung - eine nicht zu unterschätzende Rolle.

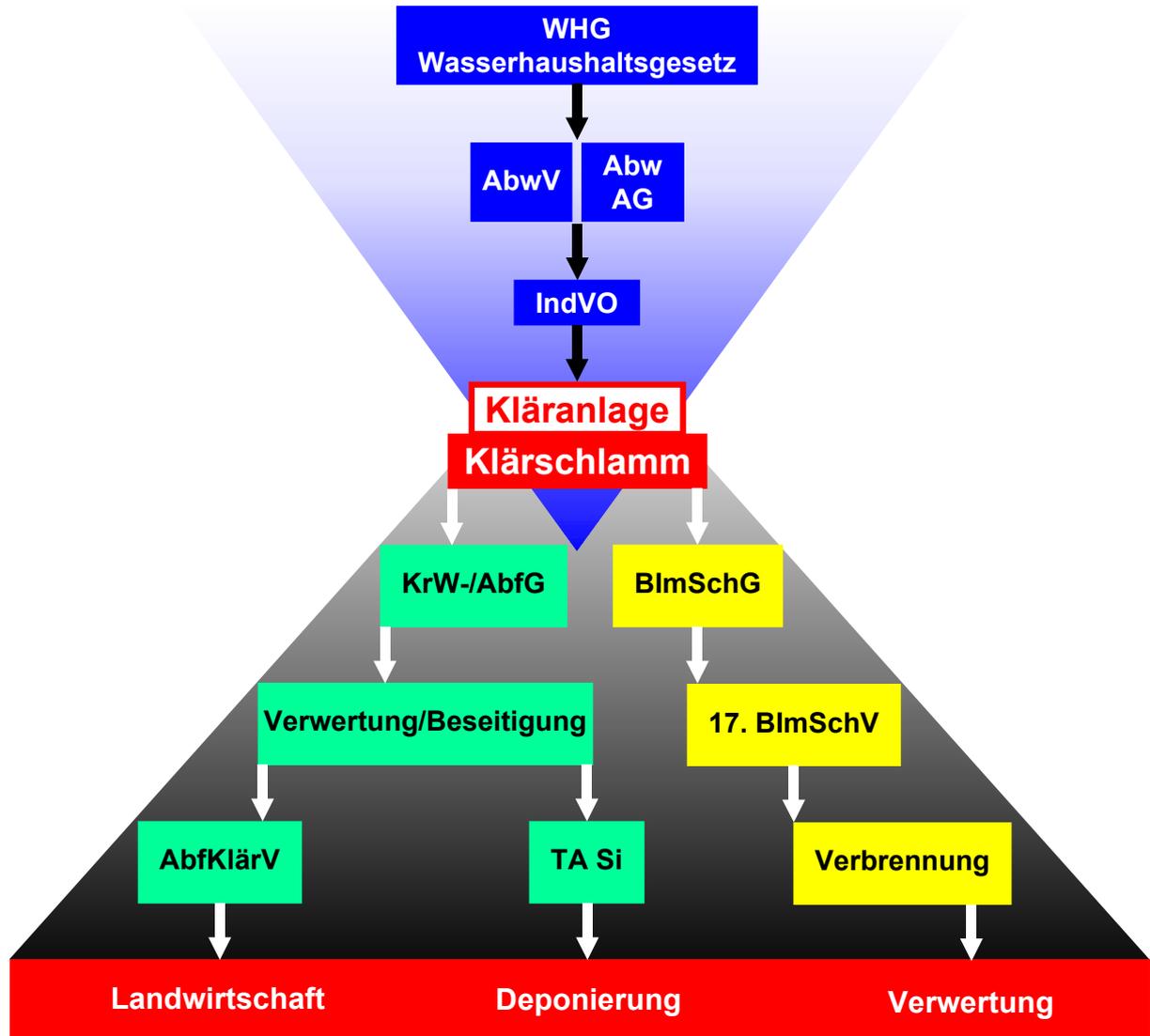
Das Netz der gegenseitigen Abhängigkeiten zeigt *Bild 3-1*. Die Vielzahl der Verknüpfungen untereinander sowie sich ändernde Randbedingungen wie gesetzliche Vorgaben oder politische Präferenzen sorgen und sorgen dafür, daß es keinen allein seligmachenden Weg der Schlammbehandlung bzw. -entsorgung gibt resp. geben wird.

Bild 3-1: Einflußgrößen auf die Schlammbehandlung



3.1 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Bild 3-2: Klärschlamm - gesetzlicher Rahmen



Entsprechend der Herkunft bzw. der möglichen Verwertungs- bzw. Entsorgungsoptionen für Klärschlamm sind für dessen Behandlung mehrere gesetzliche Rahmen von Bedeutung. Im einzelnen sind dies:

- Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - [WHG, 2002])
- Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - [KRW-/ABFG, 1994])

- Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigung, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz [BImSchG, 1990])
- untergesetzliches Regelwerk zu den aufgeführten Verordnungen

Einen Überblick über die relevanten Gesetze liefert Bild 3-2.

3.1.1 Wasserseitige Gesetzgebung

Dem Regelwerk bezüglich der Entstehung und Behandlung von Klärschlämmen ist das Wasserhaushaltsgesetz (**WHG**) übergeordnet. Nach § 7a Abs. 1, (1) WHG gilt: „Eine Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser darf nur erteilt werden, wenn die Schadstofffracht des Abwassers so gering gehalten wird, wie dies bei Einhaltung der jeweils in Betracht kommenden Verfahren nach dem Stand der Technik möglich ist“.

Mindestanforderungen an die Einleitung von Abwasser sind in den Anhängen der Abwasserverordnung-(**AbwV** [ABwV, 2002]) vorgegeben. Die für den Anfall von Klärschlamm letztendlich relevanten Parameter sind in Anhang 1 (häusliches und kommunales Abwasser) aufgeführt, wobei nach der Größe der Kläranlage differenziert wird (Tab. 3-1).

Tab. 3-1: Mindestanforderungen zum Einleiten von häuslichem und kommunalem Abwasser in Gewässer

Größenklasse [kg BSB ₅ /d]	CSB [mg/l]	BSB ₅ [mg/l]	N _{ges} [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	P _{ges} [mg/l]
< 60	150	40	-	-	-
60 - 300	110	25	-	-	-
300 - 1.200	90	20	18	10	-
1.200 - 6.000	90	20	18	10	2
> 6.000	75	15	13	10	1

Die Einhaltung dieser Werte bedingt in der Regel eine Kombination aus mechanischer, biologischer und chemischer Reinigung, die ihrerseits dann zum Anfall von Klärschlamm führt. Im Abwasserabgabengesetz (Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer - **AbwAG**) sind Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen definiert, deren Eintrag in Gewässer durch finanzielle Anreize minimiert werden soll. Bei Überschreiten der als Konzentration bzw. Jahresmenge gemessenen Schwellenwerte ist pro festgelegter Schadeinheit eine Abgabe zu entrichten, welche

sukzessive von 12 DM 1981 auf 90 DM ab dem Jahr 1999 stieg. Die Schadeinheiten und Schwellenwerte der betreffenden Parameter sind in *Tab. 3-2* aufgelistet.

Darüber hinaus können die einzelnen Bundesländer mit ihren jeweiligen Indirekteinleiter-Verordnungen (**IndVO**) Einfluß auf die Qualität des erzeugten Klärschlammes nehmen, da dort Schwellenwerte definiert sind, bei deren Überschreiten das Einleiten von Abwässern genehmigungspflichtig wird. Ebenso stellen die in den oben aufgeführten Gesetzen genannten Werte lediglich Mindestanforderungen dar, welche durch Länderrecht verschärft, nicht jedoch abgeschwächt werden dürfen.

Tab. 3-2: Parameter des Abwasserabgabengesetzes

Nr.	Bewertete Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen	Schad-einheit	Schwellenwerte	
			Konzentration	Jahresmenge
1	CSB	50 kg O ₂	20 mg/l	250 kg
2	Phosphor	3 kg	0,1 mg/l	15 kg
3	Stickstoff	25 kg	5 mg/l	125 kg
4	AOX	2 kg	100 µg/l	10 kg
5	Metalle			
5.1	Hg	20 g	1 µg/l	100 g
5.2	Cd	100 g	5 µg/l	500 g
5.3	Cr	500 g	50 µg/l	2,5 kg
5.4	Ni	500 g	50 µg/l	2,5 kg
5.5	Pb	500 g	50 µg/l	2,5 kg
5.6	Cu	1.000 g	100 µg/l	5 kg
6	Fischgiftigkeit	3.000 m ³ Abwasser (geteilt durch G _F)	G _F = 2	

3.1.2 Abfallrechtliche Gesetze

Das Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz (**KrW-/AbfG**) gibt eine eindeutige Hierarchie vor. Danach genießt die Vermeidung eindeutig Vorrang gegenüber der Verwertung, während diese wiederum der Beseitigung vorzuziehen ist. Da das Vermeidungspotential für Klärschlämme praktisch vernachlässigbar ist, steht somit die Verwertung im Vordergrund. Dies betrifft in erster Linie den landwirtschaftlichen Einsatz, dessen Einzelheiten in der Abfall-Klärschlammverordnung (**AbfKlärV**- siehe Kap. 3.2.2.1 ‚Landwirtschaftliche Verwertung‘) festgelegt sind. Da sich aus verschie-

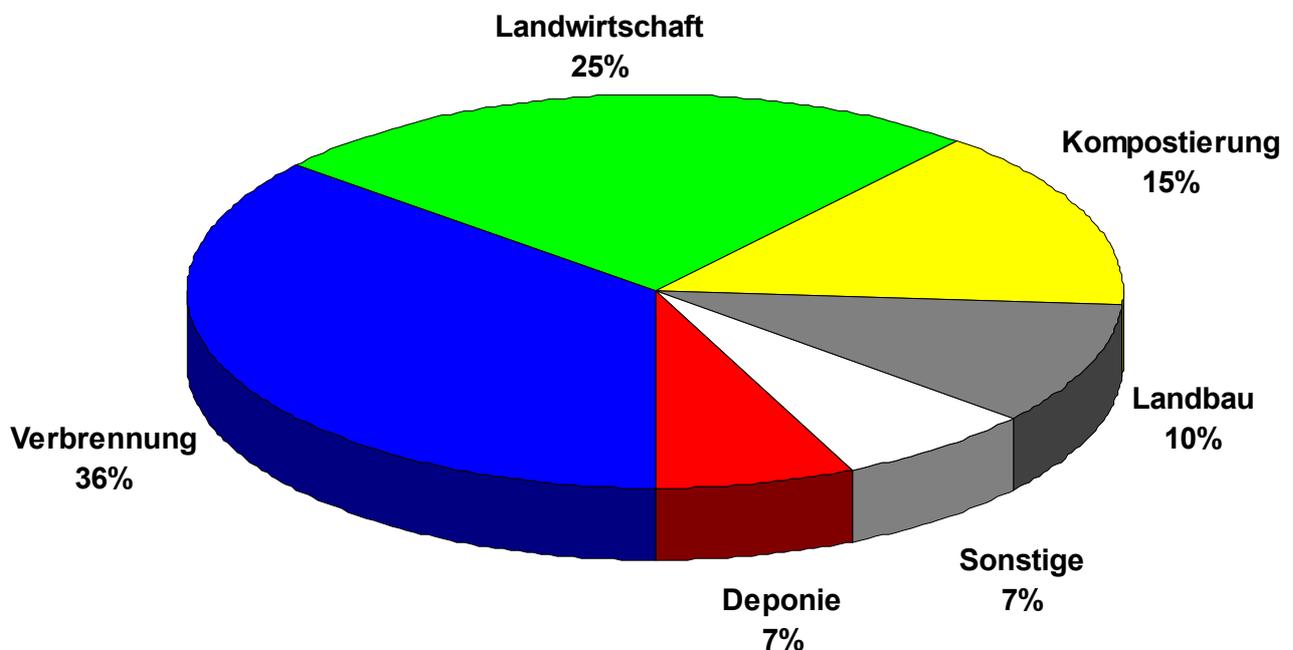
denen Gründen jedoch nur ein Teil der kommunalen Klärschlämme auf diesem Weg verwerten läßt, ging bis vor kurzem ein Großteil auf die Deponie. Gemäß den Restriktionen der TA Siedlungsabfall bzw. der Abfallablagerungsverordnung (**TA Si / AbfAbIV** - siehe Kap. 3.2.1 ‚Deponierung‘) sind dort ab dem Jahr 2005 jedoch nur noch quasi inerte Materialien zulässig.

3.1.3 Bundes-Immissionsschutzgesetz

Als die nach heutigem Stand zuverlässigste Methode zur Einhaltung der Forderungen der TA Si (bezüglich des Glühverlusts) gilt die Verbrennung. Diese wird durch die 17. Bundes-Immissionsschutzverordnung (**17. BImSchV** - [BImSchV, 2001] - siehe Kap. 3.2.3.2 ‚Rauchgasreinigung‘) geregelt: Abgasseitige Emissionen werden dort ebenso limitiert, wie auch Forderungen hinsichtlich der Feuerungstechnik erhoben werden. Vorgeschrieben ist weiterhin eine Nutzung der entstehenden Wärme sowie eine Überprüfung der Möglichkeit zu Verwertung bzw. Entsorgung der anfallenden Reststoffe, sofern diese nicht vermieden werden können.

3.2 Klärschlammentsorgung nach dem Stand der Technik

Bild 3-3: Entsorgungsbereiche kommunaler Klärschlämme

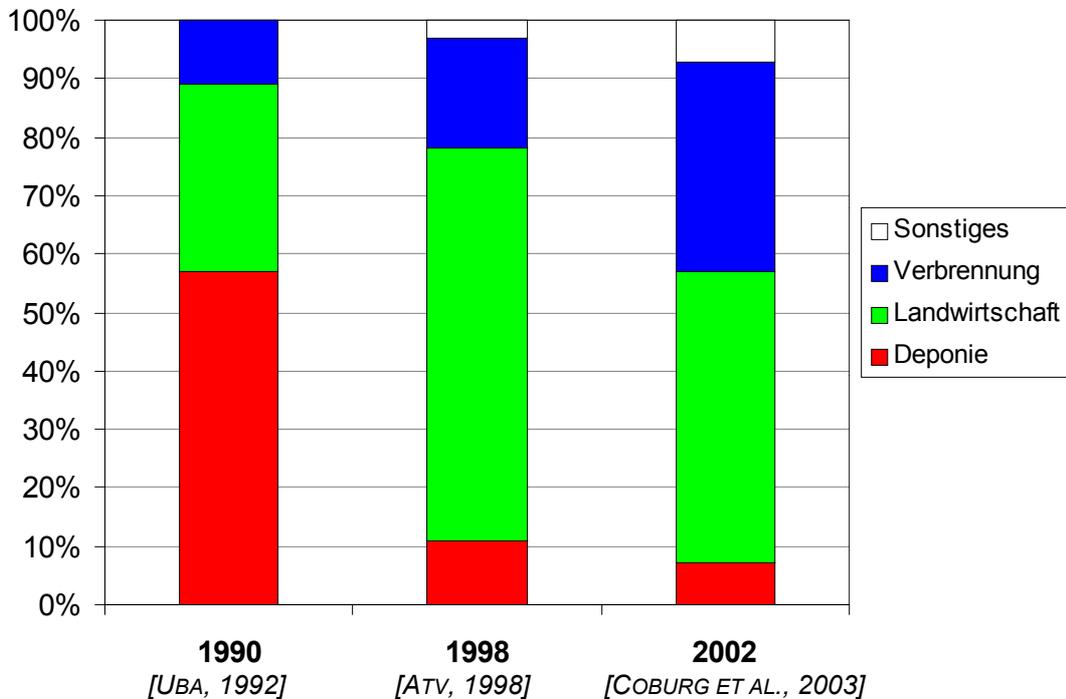


Neuesten Daten einer Fragebogenaktion von ATV-DVWK (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall) und BGW (Bundesverband der deutschen

Gas- und Wasserwirtschaft) zufolge werden Rückstände aus der Abwasseraufbereitung momentan zu 25% als Dünger in der Landwirtschaft verwertet, etwa 15 % werden kompostiert und ca. 10% im Landschaftsbau eingesetzt; in die Verbrennung gehen 36%, während je 7% deponiert bzw. einer sonstigen Verwendung zugeführt werden (*Bild 3-3, [COBURG ET AL., 2003]*).

Vergleicht man diese aktuellen Zahlen mit der Entwicklung der letzten Jahre (*Bild 3-4*), so erkennt man den starken Rückgang der Deponierung zu Gunsten einer Ausweitung der landwirtschaftlichen Verwertung (einschließlich Rekultivierung/Landbau und Kompostierung).

Bild 3-4: Entwicklung der Klärschlamm Entsorgung



Im Zuge der Diskussion um hygienische Belange (BSE/Prionen) bzw. organische Schadstoffe (Arzneimittelrückstände, endokrin wirkende Stoffe, u.a.) war und ist dieser Weg erneut in die Kritik geraten, so daß von einigen Kreisen ein Verbot der landwirtschaftlichen Ausbringung angestrebt wird. Als Folge dieses - zu Recht oder Unrecht geführten - Disputes ist eine deutliche Ausweitung der Verbrennungsanteile zu verzeichnen. Das früher vor allem in den nördlichen Bundesländern praktizierte Verklappen in der Nordsee ist in der Bundesrepublik seit April 1983 verboten und sollte nach dem Ergebnis der 3. Internationalen Nordseeschutzkonferenz bis Ende 1998 europaweit eingestellt werden; 1997 entsorgten noch Großbritannien (knapp

30% entsprechend 332.000 t TR), Spanien (10% = 35.000 t TR), Irland (35% = 13.000 t TR) und Portugal (2% = 500 t TR) einen Teil ihrer Schlämme auf diesem Weg, wie der Blick auf Tab. 3-3 zeigt. Darin sind neben den Entsorgungswegen der EU-Mitgliedstaaten auch die Einwohnerzahlen und der absolute sowie einwohner-spezifische Klärschlammanfall pro Jahr aufgeführt und entsprechend letzterem Wert sortiert.

Tab. 3-3: Klärschlamm-Entsorgung in Europa [GERHARDT ET AL., 1997]

	Einw.	Menge	Anteil	Fläche	Bev.- dichte	spez. Anfall	Entsorgung [%]				
	[Mio.]	[1.000 t/a]	[%]	[1.000 km ²]	[E/km ²]	[kg _{TR} /E/a]	Landw.	Verbr.	Depon.	See	Sonst.
CH	7,0	270	3,6	41	171	38,6	45	25	30	-	-
D	80,6	2.681	36,3	357	226	33,3	27	14	54	-	5
DK	5,2	170	2,3	43	121	32,8	54	24	20	-	2
FIN	5,1	150	2,0	337	15	29,4	25	-	75	-	-
S	8,7	200	2,7	450	19	23,0	40	-	60	-	-
N	4,3	95	1,3	324	13	22,1	56	-	44	-	-
NL	15,2	335	4,5	41	371	22,0	26	3	51	-	20
A	7,9	170	2,3	84	94	21,5	18	34	35	-	13
L	0,4	8	0,1	3	133	20,0	12	-	88	-	-
GB	58,0	1.107	15,0	244	238	19,1	44	7	8	30	11
F	57,5	865	12,0	549	105	15,1	58	15	27	-	-
I	57,0	816	11,0	301	189	14,3	33	2	55	-	10
IRL	3,6	37	0,5	70	51	10,2	12	-	45	35	8
E	39,1	350	4,7	505	77	9,0	50	5	35	10	-
B	10,1	59	0,8	31	326	5,9	29	15	55	-	1
GR	10,6	48	0,6	132	80	4,5	10	-	90	-	-
P	9,9	25	0,3	92	108	2,5	58	-	29	2	11
Σ	380,2	7.387			Mittel	19,0	36,6	10,9	41,5	5,2	5,9

Die Betrachtung des einwohnerspezifischen Klärschlammanfalls in Europa macht zugleich deutlich, daß trotz einer bundesdeutschen Stagnation europaweit mit einer Zunahme zu rechnen ist; dies gilt insbesondere auch wegen der EU-Osterweiterung. Mit Ausnahme der landwirtschaftlichen Verwertung, bei der Dünnschlämme mit Trockensubstanzgehalten < 5% eingesetzt werden können sowie den unter Kapitel

3.3.1 genannten Verfahren der Hydrolyse und Naßoxidation, erfordern sämtliche Entsorgungs-/Verwertungswege die Entwässerung der als Roh- oder Faulschlämme anfallenden Reststoffe. Als Hilfsmittel dazu werden oftmals Konditionierungsmittel eingesetzt, die sowohl die Eindickung (Schwerkraftabscheidung des Hohlraumwassers), wodurch sich ca. 2/3 des Schlammwassers abtrennen lassen (TR 5-10%), als auch die folgende mechanische Entwässerung unterstützen. Als derartige Hilfsmittel dienen Metallsalze (Fe, Al), Kalk, Polyelektrolyte oder Zuschlagstoffe wie Asche, Sand, Kohle o.ä. Dadurch lassen sich folgende Entwässerungsgrade erzielen [MARB/RIEDEL, 1994]:

- Zentrifuge 20 - 30% TR
- Siebbandpresse 20 - 40% TR
- Kammerfilterpresse 25 - 45% TR

wobei die Kosten mit den TR-Gehalten steigen. Neben dem Verfahren und der Wahl der Konditionierungsmittel sind jedoch auch die Schlammeigenschaften von entscheidender Bedeutung. Auf mechanischem Weg sind kaum noch Steigerungen bei der Entwässerung zu erwarten, da der Restwassergehalt überwiegend als Zellwasser vorliegt, das erst nach der Zerstörung der biologischen Membranen durch chemisch/biologische, besondere physikalische oder thermische Verfahren abgetrennt werden kann.

3.2.1 Deponierung

Der Löwenanteil der kommunalen Klärschlämme ging seit Anfang der 80er bis Mitte der 90er Jahre auf Deponien; die Verabschiedung der TA Si 1993 verschob die Gewichtung mehr auf die landwirtschaftlich/landbauliche Verwertung und zunehmend auf die thermische Schiene (Mono-/Co-Verbrennung), wobei die Gewichtung der Verwertungswege stark fluktuiert, da hier auch z.T. landesspezifische, rechtliche Rahmenbedingungen von politischen Mehrheiten abhängig sind. Vor allem bei Kläranlagen mit mehr als 100.000 Einwohnerwerten (EW) in städtischen Einzugsgebieten ist eine Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzte Böden wegen fehlender Absatzmöglichkeiten im Umland und den dadurch verbundenen Transportschwierigkeiten nicht praktikabel. Aufgrund des geringen zu Verfügung stehenden Deponievolumens und der Notwendigkeit, eine gewisse Stabilität der abgelagerten Stoffe sicherzustellen, ist eine Vorentwässerung auf Trockenrückstandsgehalte von 25-30% notwendig. Dieser Art der Entsorgung ist durch die TA Si [TA Si, 1993] ab 2005 - solange gelten noch die Übergangsfristen - ein Riegel vorgeschoben.

Tab. 3-4: Anforderungen der TA (Siedlungs-)Abfall

Parameter	Einheit	TA Siedlungsabfall / AbfAbIV			TA Abfall
		Klasse I	Klasse II	MBA ^{a)}	-
pH	-	5,5 - 13	5,5 - 13	5,5 - 13	4 - 13
Leitfähigkeit	µS/cm ^{b)}	≤ 10.000	≤ 50.000	≤ 50.000	≤ 100.000
TOC	mg/l ^{b)}	≤ 20	≤ 100	≤ 250	≤ 200
AOX	mg/l ^{b)}	≤ 0,3	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 3
Phenol	mg/l ^{b)}	≤ 0,2	≤ 50	≤ 50	≤ 100
Cyanid	mg/l ^{b)}	^{e)} ≤ 0,1	^{e)} ≤ 0,5	^{e)} ≤ 0,5	^{e)} ≤ 1
Fluorid	mg/l ^{b)}	≤ 5	≤ 25	≤ 25	≤ 50
Ammonium-N	mg/l ^{b)}	≤ 4	≤ 200	≤ 200	≤ 1.000
Chlorid	mg/l ^{b)}	-	-	-	≤ 10.000
Sulfat	mg/l ^{b)}	-	-	-	≤ 5.000
Nitrit	mg/l ^{b)}	-	-	-	≤ 30
Arsen	mg/l ^{b)}	≤ 0,2	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 1
Blei	mg/l ^{b)}	≤ 0,2	≤ 1	≤ 1	≤ 2
Cadmium	mg/l ^{b)}	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,5
Chrom ^{VI}	mg/l ^{b)}	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,5
Kupfer	mg/l ^{b)}	≤ 1	≤ 5	≤ 5	≤ 10
Nickel	mg/l ^{b)}	≤ 0,2	≤ 1	≤ 1	≤ 2
Quecksilber	mg/l ^{b)}	≤ 0,005	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,1
Zink	mg/l ^{b)}	≤ 2	≤ 5	≤ 5	≤ 10
Flügelscherfestigkeit	kN/m ²	≥ 25	≥ 25	≥ 25	≥ 25
axiale Verformbarkeit	%	≤ 20	≤ 20	≤ 20	≤ 20
einaxiale Druckfestigkeit	kN/m ²	≥ 50	≥ 50	≥ 50	≥ 50
Organika als Glühverlust	Masse%	≤ 3	≤ 5	-	10
TOC	Masse%	≤ 1	≤ 3	≤ 18	-
Abdampfrückstand	Masse%	-	-	≤ 6	-
biol. Abbaub. als AT ₄ ^{c)}	mg _{O₂} /g _{TR}	-	-	≤ 5	-
GB ₂₁ ^{d)}	l _N /kg _{TR}	-	-	≤ 20	-
oberer Heizwert H _o	kJ/kg	-	-	≤ 6.000	-
extr. lipophile Stoffe	Masse%	≤ 0,4	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 4

a) Deponien für mech.-biol. vorbehandelte Abfälle

d) Gasbildungsrate

b) Eluat

e) leicht freisetzbar

c) Atmungsaktivität

Danach dürfen auf normalen Hausmülldeponien nur noch Stoffe eingelagert werden, deren Glühverlust maximal 3 (Deponieklasse I) bzw. 5 Masse% (Deponieklasse II) beträgt. Bei Bestimmung der Organik als TOC gelten 1 bzw. 3 Masse%. Damit soll ausgeschlossen werden, daß im Deponiekörper biologische Umsetzungen stattfinden, die zu Geruchs-/Gasbildung führen oder die (Langzeit-)Deponiestabilität beeinträchtigen können. Aufgrund massiver Proteste von Protagonisten der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) wurde nach jahrelangem Streit die Abfallablagereungsverordnung [ABFABLV, 2001] verabschiedet, die jetzt auch eine Ablagerung von vorbehandelten Siedlungsabfällen vorsieht. Kritikpunkt war, daß durch die restriktive Anwendung der Glühverlustkriterien quasi nur die Verbrennung als einziges Verfahren der Abfallbehandlung erlaubt gewesen wäre.

Die MBA-Vorbehandlung soll zum einen Störstoffe abtrennen und heizwertreiche Fraktionen ausschleusen, zum anderen den verbliebenen Rest biologisch soweit stabilisieren, daß trotz hoher erlaubter Organikgehalte von 18% gemessen als TOC nur vernachlässigbare Umsetzungen im Deponiekörper stattfinden; ansonsten entsprechen die Kriterien weitgehend jenen der Deponieklasse II, wie aus Tab. 3-4 ersichtlich wird; ergänzend sind hier auch die Kriterien der TA Abfall (oberirdische Ablagerung von Sonderabfällen) mitaufgeführt [TA ABFALL, 1991].

Aufgrund der Herkunft und Entstehungsgeschichte von Klärschlämmen ist es unmöglich, diese Forderungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften und des Organikgehaltes von Klärschlämmen ohne eine weitere Behandlung zu erfüllen.

3.2.2 Landbau

3.2.2.1 Landwirtschaftliche Verwertung

Vor allem in ländlichen Bereichen werden Klärschlämme auf landwirtschaftlich genutzte Flächen verbracht. Aufgrund des hohen organischen Anteils von 60-80% unterzieht man die Rohschlämme zur Stabilisierung in der Regel einer anaeroben Faulung, wobei ein Teilabbau der Organik hauptsächlich zu CH₄ und CO₂ stattfindet. Dieses Klärgas wird in der Regel zur Stromerzeugung in Gasmotoren verbrannt, wodurch sich ca. 30% des Eigenbedarfs von Kläranlagen an elektrischer Energie decken lassen. Die entstehende Abwärme wird größtenteils zur Beheizung des thermo- bis mesophil betriebenen Faulprozesses benutzt. Der dadurch erhaltene Klärschlamm hat einen beachtlichen Düngewert [HEINTZ/REINHARDT, 1991]: 1 Tonne TR enthält im Mittel 40 kg N_{ges}, 36 kg Phosphat, 10 kg Magnesium, 4 kg Kalium sowie Restorganik als Bodenverbesserer und Humusbildner. Allerdings weisen Klär-

schlämme auch Kontaminationen mit Schwermetallen und chlororganischen Verbindungen auf, so daß eine Verwendung in der Landwirtschaft nur unter Überwachung zulässig ist. Diese ist in der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt, in der sowohl Grenzwerte für den Schlamm als auch für den Boden, auf welchen die Ausbringung erfolgen soll, definiert sind (Tab. 3-5).

Darüber hinaus gelten folgende Einschränkungen:

- Der Einsatz von Rohschlamm ohne vorherige (an)aerobe Stabilisierung/-Entseuchung ist untersagt.
- Mengenbegrenzung auf maximal 5 t TR/ha in 3 Jahren.
- Keine Ausbringung auf
 - a) Dauergrünland; auf Feldfluranbauflächen nur vor der Aussaat mit anschließender Einarbeitung zulässig.
 - b) Gemüse-/Obstanbauflächen; auf Ackerflächen, die auch zum Anbau von Feldgemüse genutzt werden, ist im Jahr der Ausbringung und im darauffolgendem Jahr dessen Anbau verboten.
 - c) Wasserschutz-/gewinnungsgebieten.
 - d) forstwirtschaftlich genutzten Böden.

Tab. 3-5: Anforderungen der Klärschlammverordnung [ABFKLÄRV, 1992]

Parameter	Einheit	Boden	Schlamm
		bezüglich Trockenmasse	
AOX	mg/kg	-	500
PCB (6)	mg/kg	-	je 0,2
PCDD/PCDF	ng TE ¹⁾ /kg	-	100
Blei	mg/kg	100	900
Cadmium	mg/kg	1,5 (1) ²⁾	10 (5) ²⁾
Chrom	mg/kg	100	900
Kupfer	mg/kg	60	800
Nickel	mg/kg	50	200
Quecksilber	mg/kg	1	8
Zink	mg/kg	200 (150) ²⁾	2.500 (2.000) ²⁾

¹⁾ Dioxine und Furane: Toxizitätsäquivalente TCDD

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

Dadurch soll zum einen sichergestellt werden, daß es auf den betroffenen Flächen auch längerfristig zu keinen Akkumulationen hauptsächlich von Schwermetallen

kommt, die eine weitere bestimmungsgemäße Benutzung des Bodens verhindern oder zu einer Beeinträchtigung des Grundwassers führen würden, zum anderen soll die Verfrachtung organischer, d.h. in der Regel auch fettlöslicher Schadstoffe, wie beispielsweise polychlorierte Dibenzodioxine und -furane, PCB oder PAK, in die Nahrungskette unterbunden werden; diese werden nämlich weniger über das Wurzelsystem der Pflanzen aufgenommen, sondern gelangen z.T. beim Kontakt mit den Blättern in die Pflanze. Der risikoreichste Transfermechanismus scheint jedoch die direkte Aufnahme von kontaminierten Pflanzen- und Bodenteilchen durch Weidetiere zu sein [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994]: Die lipophilen Stoffe können sich somit in der Milch bzw. im Fleisch der Tiere anreichern, woraus sich die gegenüber normalen Ackerflächen rigideren Einschränkung der Klärschlammverbringung hinsichtlich Dauergrünland und Feldfutteranbauflächen erklären.

Die Klärschlammverordnung stellt den Anlagenbetreiber von Schadensersatzansprüchen der Schlammbnehmer frei, sofern der abgegebene Schlamm den Anforderungen der AbfKlärV entspricht. Das dadurch nicht abgedeckte Risiko, wie z.B.

- die Änderung von Grenzwerten,
- die Berücksichtigung neuer Schadstoffe, die bisher nicht erfaßt sind,
- Grundwasserbelastung insbesondere durch organische Stoffe,
- eine bisher unbekannte Akkumulation von Schadstoffen in bestimmten Pflanzenarten,

war mitverantwortlich für den Rückgang der landwirtschaftlichen Verwertung seit Verabschiedung der AbfKlärV. Um dieser Entwicklung entgegenzuwirken, wurden 1990 zunächst ein freiwilliger und mittlerweile auch ein gesetzlicher Klärschlammfond eingerichtet, welche die o.g. Haftungsrisiken abdecken sollen.

In der letzten Zeit ist der landwirtschaftliche/landbauliche Klärschlammeinsatz jedoch wegen nicht genau abschätzbarer Risiken wie BSE, endokrin wirkende Stoffe sowie bisher entweder nicht analysierte oder auch nicht analysierbare Substanzen abermals in die Diskussion gekommen. Man wird sehen, wohin die Entwicklung geht. Der hier beschriebene Weg hat - neben anderen - mit Sicherheit weiterhin seine Daseinsberechtigung, wenn sich auch der derzeitige Anteil (*Bild 3-3*) kaum halten läßt.

3.2.2.2 Kompostierung

Die Mitkompostierung von Klärschlamm ist in den letzten Jahren im Zuge der Bemühungen um die mechanisch/biologische Behandlung von Reststoffen zu einem festen Entsorgungsweg geworden. Annahmeveraussetzung in derartigen Anlagen

ist die Einhaltung der Grenzwerte gemäß der AbfKlärV sowie TR-Gehalte von mindestens 30%. Teilweise werden die Schlämme mit Holzhackschnitzeln oder ähnlichen Materialien versetzt, um deren Struktur für die aerobe Behandlung zu verbessern und ein günstiges Kohlenstoff-/Stickstoffverhältnis (C/N) einzustellen. Angestrebt werden sollte eine C/N-Relation von ungefähr 35:1, welches sich für die Mikroorganismen bezüglich ihrer Stoffwechsel- und Vermehrungstätigkeit als optimal erwiesen hat. Nach Abschluß der Rotte sollte das Verhältnis bei 15:1 bis 20:1 liegen, was der Nährstoffzusammensetzung von Kulturböden entspricht [BILITEWSKI ET AL., 1994]. Bei höheren Werten wird dem Boden bei der weiteren Humifizierung Stickstoff entzogen; liegt der Quotient wesentlich unter 15 kann es im Boden zur Freisetzung von Stickstoff in einer Form kommen, die auf Pflanzen möglicherweise giftig wirkt.

Gängige Verfahren sind die Mieten- und Reaktorkompostierung. Bei der ersten Variante wird der Klärschlamm zu Mieten aufgesetzt, die im Verlauf der Rottezeit von 2-4 Monaten mehrmals umgeschichtet werden. Die wesentlich intensivere Reaktorkompostierung erfordert nur ca. 14 Tage Zeit, wobei der erzeugte Rohkompost allerdings einer Nachrotte (1-3 Monate) bedarf. Der Kompost aus dieser leicht exothermen Behandlung mit aktiver oder passiver Belüftung, bei der Temperaturen bis ca. 65°C erreicht werden, ist hygienisch einwandfrei. Die bei der Rotte freiwerdende Energie (80% des organischen Kohlenstoffs werden veratmet, 20% dienen dem Aufbau von Biomasse) ist für den Prozeß selbst erforderlich, so daß keine Wärmenutzung möglich ist. Die Kosten sind zwar höher als die direkte landwirtschaftliche Verwertung, jedoch gibt es hier keine jahreszeitliche Beschränkung, da die Lagerfähigkeit des Komposts vor allem hinsichtlich der Geruchsemissionen um ein Vielfaches besser ist als die von Faulschlamm. In einigen Anlagen erfolgt die gemeinsame Kompostierung von Klärschlämmen und organischem Restmüll. Einsatzgebiete der Komposte sind der Landschaftsbau sowie Rekultivierungs- und Bodenverbesserungsmaßnahmen; damit läßt sich der Humusgehalt erhöhen, die Erosionsgefahr mindern und die Aktivität des Bodenlebens, die Bodenstruktur, der Wärme- und Wasserhaushalt sowie der Nährstoffvorrat verbessern.

Diesem Entsorgungsweg stehen jedoch wegen der diffusen Verbreitung von Schadstoffen ähnliche Bedenken gegenüber wie bei der Verwertung in der Landwirtschaft. Die vielfältigen Bemühungen um eine Verringerung der Restabfälle durch separates Erfassen des Biomülls und Behandeln über Vergärung/Kompostierung werden durch die Konkurrenzsituation den Absatz von Klärschlamm auf diesem Weg aller Voraussicht nach weiter erschweren: 1993 waren 99 Kompostanlagen in Betrieb, 28

im Bau und 61 in der Genehmigungsphase, so daß die 1992 erzeugten Mengen von 500.000 t erheblich steigen dürften [HOFFMANN, 1994]. Bei einer flächendeckenden Bioabfallkompostierung ergäben sich ca. 4-6 Mio. t Kompost, die in direkter Konkurrenz zum Endprodukt aus der Klärschlammrotte träten.

3.2.2.3 Rekultivierungsmaßnahmen

In Deutschland existieren als Folge des Braunkohletagebaus und einer übermäßigen militärischen Inanspruchnahme sehr große devastierte Flächen insbesondere in den neuen Bundesländern. Derartig geschädigte Flächen können nachhaltig beeinträchtigt sein durch [PÜSCHEL ET AL., 1995]:

- Humusmangel
- Verdichtung der obersten Bodenschichten
- Grundwassersenkungsmaßnahmen
- Erosion und Verkarstung

Um solche Gebiete rekultivieren zu können, ist es vielfach erforderlich, eine bewuchsfähige Schicht zu schaffen, so daß der natürliche Bodenbildungsprozeß initiiert bzw. beschleunigt werden kann. Zur Herstellung derartiger Kultursubstrate können Kippböden aus dem Tagebau und Zuschlagstoffe wie Tone, Braunkohlenflugasche, Kiese oder Sande mit einem Klärschlammanteil von maximal 25% versetzt werden (TR > 25%). Die im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe sind dazu geeignet eine nachhaltige Düngung für einen Pflanzenbewuchs bereitzustellen. Die genannten Zuschlagstoffe dienen zur Erzeugung eines optimalen Bodenvolumens für eine gleichmäßige Versickerung in den Bodenkörper und einen Gasaustausch bis in den Wurzelraum. Die aufgebrauchte Schicht darf eine Höhe von 30 cm nicht überschreiten, um die Ausbildung anaerober Zonen zu vermeiden.

Analog zur Rekultivierung können Klärschlämme auch zur Abdeckung von Abraumhalden aus dem Uran- und Kalibergbau eingesetzt werden. Diese Halden bedrohen die Atmosphäre durch Verwehung und das Grundwasser vor allem durch Salzauswaschung. Die Abdeckung kann sowohl als wassersperrende Schicht (Ausnutzung der hydraulischen Eigenschaften von Braunkohlenflugaschen und Klärschlamm) als auch durch Nutzung eines geeignet bepflanzten Oberbodens und die damit verbundene Steuerung des Wasserhaushalts erfolgen. Die Schichtdicken können bis zu 3 m Mächtigkeit aufweisen.

Die Abdeckung von Deponien, die der TA Siedlungsabfall genügen, erfordert eine mindestens 1 m starke Schicht kulturfähigen Bodens, der mit geeignetem Bewuchs zu bepflanzen ist. Die gesetzlichen Standards orientieren sich dabei an den Anfor-

derungen der AbfKlärV, wobei - im Gegensatz zur landwirtschaftlichen Verwertung - beim einmaligen Einsatz als Rekultivierungsschicht keine Akkumulation von Schwermetallen zu erwarten ist. Über das Potential dieser Verwertungsoption gibt Tab. 3-6 Auskunft.

Tab. 3-6: Umfang von Rekultivierungsmaßnahmen [PÜSCHEL ET AL., 1995]

	bergbaulich	militärisch
	genutzte Flächen	
gesamt [ha]	145.200	450.000
zu rekultivierende Fläche [ha]	70.000	200.000

In den neuen Bundesländern sind allein bei der Rekultivierung von Flächen aus dem Braunkohletagebau unter diesen Voraussetzungen ca. 14 Mio. t Klärschlamm-Trockensubstanz einsetzbar und für die Rekultivierung der von der ehemaligen Westgruppe der sowjetischen Streitkräfte benutzten Übungsgelände könnte theoretisch mehr als die 3,5 fache jährlich in Deutschland anfallende Klärschlammmenge verwendet werden.

Zu beachten ist hierbei allerdings die räumliche Verteilung derartiger Flächen und das jeweilige Klärschlammaufkommen im Umland: Einerseits sind Transporte aus weiter entfernten Gebieten ökologisch wie ökonomisch nicht sinnvoll, andererseits sind die Rekultivierungs- und Abdeckmaßnahmen zeitlich nicht beliebig dehnbar, sondern in einem möglichst engem Zeitrahmen durchzuführen, sollen sie überhaupt Sinn machen.

3.2.3 Verbrennung

Die bundesweit genehmigten Klärschlammverbrennungskapazitäten mit einem derzeitigen Anteil an der Entsorgung von mittlerweile 36% verteilen wie folgt (Stand 1998) [KNAPPE ET AL., 2002]:

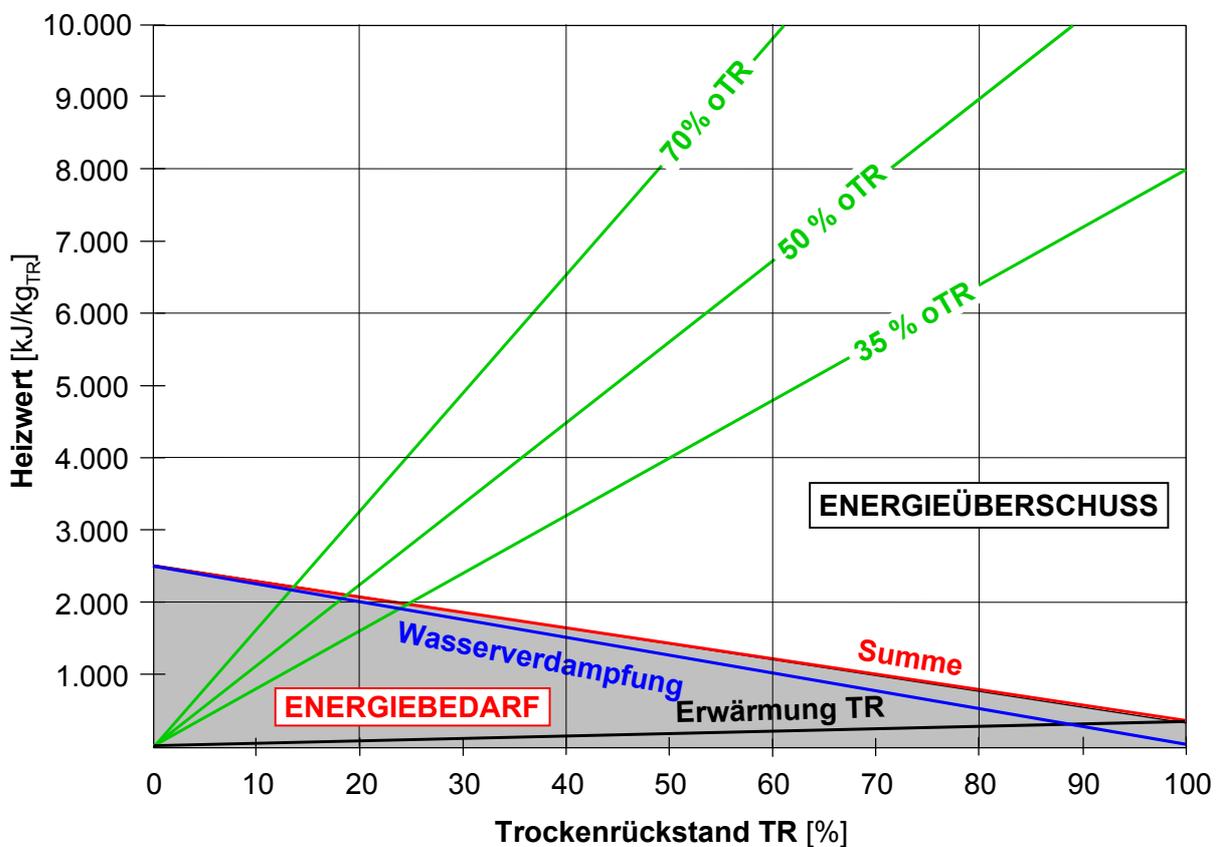
- 31% öffentliche Klärschlammverbrennungsanlagen
- 17% sonstige Klärschlammverbrennungsanlagen
- 10% Mitverbrennung in Müllheizkraftwerken
- 42% Mitverbrennung in Kohlekraftwerken

3.2.3.1 Verfahren

Bei der Klärschlammverbrennung lassen sich sowohl Roh- als auch Faulschlamm einsetzen. Vom Ansatz her steht im Frischschlamm mit 65% oTR ein etwa 30% höheres Energiepotential als im Faulschlamm (50% TR) bei jeweils ca. 20.000-22.000 kJ/kg org. Trockensubstanz zur Verfügung. Die Gesamtbilanzierung kann unter Einbeziehung der Faulgase allerdings auch energetische Vorteile für die Verbrennung von Faulschlamm ergeben [STEGGER/CHINON, 1992].

Praktiziert werden bei Schlammverbrennung im Allgemeinen sowohl die Mono- als auch die Co-Verbrennung, beispielsweise wie erwähnt mit Kohle oder gemeinsam mit Hausmüll. Ziel ist die vollständige Oxidation der organischen Substanz und die damit einhergehende Volumenreduktion, welche für ausgefaulten Klärschlamm ca. 50% beträgt. Je nach angewandtem Verfahren ist eine Verwertung der Aschen/-Schlacken möglich, ansonsten kann in der Regel eine Deponierung gemäß TA Si I problemlos erfolgen.

Bild 3-5: Heizwert von Klärschlamm in Abhängigkeit vom Wassergehalt und der organischen Substanz [REIMANN, 1989]



Der für die Verbrennung maßgebliche Heizwert wird durch den Wassergehalt sowie den Anteil an organischer Substanz bestimmt (*Bild 3-5*): Je geringer der Wasseranteil und je größer der Organikgehalt der eingesetzten Schlämme, desto höher ist auch dessen Heizwert, wobei dieser linear mit dem TR-Gehalt ansteigt und die Steilheit mit den oTR-Werten zunimmt. Sofern der Heizwert die Summe der Aufwendungen für das Erwärmen der Trockensubstanz und des Wassers sowie für dessen Verdampfen und Überhitzen überschreitet, ist eine selbstgängige Verbrennung möglich. Für oTR-Gehalte von 70% ist das schon bei einem Wassergehalt von 85% gegeben, während bei 35% oTR auf TR-Gehalte von mindestens 25% entwässert werden muß; diese Darstellung beinhaltet jedoch nur die theoretische Grenze, da hier weder Energieverluste, Wirkungsgrade oder Zündeigenschaften berücksichtigt sind.

a) *Monoverbrennung*

Grundsätzlich stehen 3 Verfahrensvarianten zur Auswahl:

- 1) Verbrennung von mechanisch entwässertem Klärschlamm im **Etagenofen**
- 2) **Einschmelzen** von getrocknetem Klärschlamm in einer Hochtemperaturverbrennung
- 3) Veraschung von entwässertem bzw. vorgetrocknetem Schlamm im **Wirbelschichtofen**

Beim **Etagenofen** trocknet der aufsteigende Gasstrom aus der Brennkammer den oben aufgegebenen Klärschlamm, so daß auch direkt entwässertes Schlamm eingesetzt werden kann. Probleme dabei sind Entgasungsvorgänge in den Etagen oberhalb des Feuerraums, so daß unverbrannte Stoffe gemeinsam mit den Brüden (Wasserdampfströme) ausgetragen und einer Desodorierung (separat oder durch Teilrezirkulation in den Feuerraum) unterzogen werden müssen. Im Mittelteil des Ofens findet die Verbrennung statt, während im unteren Teil die ausgetragene Asche gekühlt und die Verbrennungsluft dadurch aufgeheizt wird. Der Transport des aufgegebenen Schlammes erfolgt durch Krählarne, die an der Hohlwelle des Ofens befestigt sind und den Klärschlamm zu den versetzt angeordneten Bodenöffnungen befördern. Die Temperatur muß aus konstruktiven Gründen und wegen des Ascherweichungspunktes auf ca. 1.000°C begrenzt werden [*BILITEWSKI ET AL., 1994*]. Zwar weisen die meisten mineralischen Komponenten einen Schmelzbereich von 1.200 - 1.400°C auf, doch liegen einige Anteile wie NaCl, NaCO₃ oder NaSO₄ mit 700 bis 850°C deutlich darunter, so daß in Einzelfällen mit Kalk oder Tonerde abgemagert werden muß, um ein Verkleben des Verbrennungsgutes zu verhindern.

Beim **Einschmelzen** in einer Hochtemperaturverbrennung wird die Asche bei 1.400 - 1.600 °C flüssig abgezogen. Die Sintervorgänge führen dazu, daß Schwermetalle eluatsicher eingebunden werden. Um die dafür erforderlichen Temperaturen zu erreichen, müssen die Klärschlämme zuvor getrocknet und bei einer Staubfeuerung auch gemahlen werden. Ein Beispiel für diese Technik ist das KSMF-Klärschlamm-Einschmelzverfahren (Kurbota-Surface-Melting-Furnace) [RIZZON, 1995]. Ziel dabei ist, die bei den konventionellen Verbrennungsverfahren entstehenden relativ voluminösen Aschen durch Hochtemperaturschmelzverfahren zu vermeiden und die Eluierbarkeit von Schadstoffen zu verringern. Die erhaltenen Schmelzgranulate können diesen Angaben zufolge problemlos als Betonzuschlagstoffe oder im Straßenbau eingesetzt werden. In Japan werden seit 1987 vier Großanlagen mit dieser Technik betrieben. Wird bei der Hochtemperaturverbrennung Luft statt Reinsauerstoff eingesetzt, ist aufgrund der hohen Temperaturen auch mit hohen Stickoxidemissionen zu rechnen.

Im **Wirbelschichtofen** wird das Wirbelbett (Brennstoff oder Brennstoff und Stützmaterial, z.B. Sand) durch die über einen Düsenboden vertikal anströmende Verbrennungsluft in Schwebelage gehalten, während in der sogenannten zirkulierenden (hoch expandierten) Wirbelschicht das Brenngut ausgetragen und über einen Zyklon abgeschieden zurückgeführt wird. Die Veraschung in einer nach diesem Prinzip betriebenen Anlage weist aufgrund der hervorragenden Wärme- und Stoffübergänge in diesem fluidisierten Zustand folgende Vorteile auf:

- Geringere Rauchgasmengen wegen niedrigerem erforderlichen Luftüberschuß.
- Brennstoffe mit hohem Ballastanteil und niedrigem Heizwert einsetzbar, weshalb auch teilgetrocknete Klärschlämme direkt verbrannt werden können.
- Gute Zündeigenschaften und hoher Ausbrand trotz relativ geringer Temperaturen aufgrund des niedrigen Verhältnisses von eingebrachter Brennstoffmenge zur Bettmasse in der Wirbelschicht.
- Zuschlagstoffe für feuerungsinterne Schadstoffeinbindung einsetzbar (z.B. Kalk zur SO₂-Elimination).
- Niedrige Feuerraumtemperatur, was der Entstehung von Stickoxiden, welche bei hohen Temperaturen bevorzugt aus der Verbrennungsluft gebildet werden, entgegenwirkt.

Die Verbrennungstemperatur muß in diesem Fall unterhalb der Erweichungstemperatur des eingesetzten Stoffes liegen, um ein Verstopfen des Wirbelbetts zu vermeiden. Nachteilig bei den realisierbaren Temperaturen ist die geringere Schwermetallfixierung in der Asche als bei den Schmelzverfahren.

Eine Kombination aus Etagen- und Wirbelschichtöfen stellt der sogenannte Etagenwirbler dar. Dabei übernimmt der über der Wirbelschicht angeordnete Etagenofen die Trocknung, die eigentliche Verbrennung findet anschließend im Wirbelbett statt, wodurch sich eine separate Trocknung erübrigt und dennoch die Vorteile der Wirbelschicht genutzt werden können.

b) Co-Verbrennung

Bei der gemeinsamen Verbrennung mit Hausmüll kann sowohl entwässerter wie auch getrockneter Schlamm eingesetzt werden, wobei die trockene Variante den Vorteil eines gleichmäßigen Ausbrandes und die sichere Einhaltung der in der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (17. BImSchV) geforderten Mindesttemperatur bietet. Der Energiebedarf der Trocknung läßt sich dabei kostengünstig vor Ort durch Überschußwärme aus der Müllverbrennung decken, während die Restbrüden in der Feuerung mitverbrannt werden können. Zusätzliche Rauchgasreinigungsanlagen sind nicht erforderlich, da kommunale Klärschlämme in der Regel geringere Schadstoffgehalte als Hausmüll aufweisen (Tab. 3-7).

Tab. 3-7: Schadstoffbelastung von Klärschlamm und Hausmüll [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994]

	Klär- schlamm	Müll
<i>Parameter</i>	<i>[mg/kg TR]</i>	<i>[mg/kg]</i>
<i>Chlor</i>	300	6.900
<i>Schwefel</i>	5.200	2.700
<i>Blei</i>	330	500
<i>Cadmium</i>	6,5	10
<i>Kupfer</i>	400	400
<i>Quecksilber</i>	3	4
<i>Zink</i>	1.710	1.500

3.2.3.2 Rauchgasreinigung

Die bei der Verbrennung von Klärschlamm entstehenden Rauchgase sind vor Entlassen in die Atmosphäre auf festgelegte Grenzwerte zu reduzieren. Da es sich bei Klärschlamm um einen Abfallstoff handelt, sind die Vorgaben der 17. BImSchV (zuletzt am 27.07.2001 novelliert [BIMSCHV, 2001]) zu beachten. Nachfolgend sind deren Anforderungen mit jenen für die Reststoffverbrennung der [TA LUFT, 1986] sowie

der EU-Richtlinie [EU, 2001] aufgezeigt, wobei nur die Tagesmittelwerte betrachtet werden:

Tab. 3-8: Emissionsanforderungen bei der Abfallverbrennung

		TA Luft 1990	17. BImSchV 2001	EU-Richtlinie 2000	
Bezug mg/m _N ³		Rest.-Verbr. trocken, 11% O ₂ Tagesmittel	Abfallverbrennung trocken, 11% O ₂ ³⁾ Tagesmittel		
	HCl	50	10	10	
	HF	2	1	1	
	SO _x	100	50	50	
	NO _x	500	200	200	
	CO	100	50	50	
	TOC	20	10	10	
	Staub	30	10	10	
Besondere Staubinhaltsstoffe [mg/m_N³]					
Klasse I	Hg, Cd, Tl	0,2	0,05	0,05	Cd, Tl
Klasse II	As, Co, Ni, Se, Te	1	0,03	0,05	Hg
Klasse III	Sb, Pb, Cr, ¹⁾ CN ⁻ , ¹⁾ F ⁻ , Cu, Mn, Pt, Pd, Rh, V, Sn	5	0,5	0,5	Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, (Sn ⁵⁾)
PCDD/F	Tox.äqu. (TE) [ng/m _N ³]	-	0,1	0,1	
Verbrennungsparameter					
Temperatur	Halogenorganik < 1%	> 800°C	> 850°C	> 850°C	
	Halogenorganik > 1%	> 1.200°C	> 1.100°C	> 1.100°C	
Verweilzeit	bei T _{min}	-	> 2 s	> 2 s	
Mindest-O ₂	feste Brennstoffe	6%	6%	-	
	nach Pyrol./Vergasung	3%	3%	-	

¹⁾ leicht löslich

³⁾ bei Altöl 3%

²⁾ bei 80% des Wertes sind nach
spät. 5 min Hilfsbrenner einzuschalten

⁴⁾ gilt auch für flüssige Brennstoffe

⁵⁾ Sn nur 17. BImSchV

- Die Anforderungen der **TA Luft** sind sowohl hinsichtlich gasförmiger Emissionen als auch besonderer Staubinhaltsstoffe (leichtlösliches Cyanid und Fluorid sowie Schwermetalle) weniger restriktiv; letztere wurden anhand ihrer Gefährlichkeit in 3 Klassen eingeteilt, für welche die aufgeführten Summenwerte gelten. Hinsichtlich der Verbrennungsparameter wird eine Mindesttemperatur nach der letzten Verbrennungsluftzufuhr von 800°C gefordert. Wenn „Gehalte

an polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie PCB und PCP, über den bei Hausmüll oder hausmüllähnlichen Abfällen üblichen Spurengehalten dieser Stoffe liegen“ (Sondermüll) sind 1.200°C erforderlich, was die Zerstörung persistenter organischer Verbindungen sicherstellen soll. Die entsprechende Verweilzeit wird zahlenmäßig nicht limitiert, sondern muß „ausreichend“ sein; des weiteren werden Mindestsauerstoffgehalte vorgegeben, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten. Ein Dioxingrenzwert existiert nicht.

- Demgegenüber legt die **17. BImSchV** deutlich strengere Grenzwerte zugrunde, die von einer Halbierung (beispielsweise bei HF, SO_x u.a.) bis zur Fünftelung bei HCl reichen. Neu aufgenommen wurden Dioxine und Furane (PCDD/F), welche bei der Verabschiedung der ursprünglichen Fassung von 1990 im Mittelpunkt des öffentlichen Interesses standen (auch in der AbfKlärV werden sie seit 1992 berücksichtigt). Die Klassifizierung der besonderen Staubinhaltsstoffe wurde beibehalten, allerdings inhaltlich verändert und die Vorgaben verschärft. Eine Präzisierung erfolgte hinsichtlich der Angaben über die Halogenorganik (>/< 1%) sowie der Verweilzeit (mindestens 2 s bei der vorgegebenen Temperatur). Die einzuhaltende Mindesttemperatur beträgt 850°C bzw. 1.100°C; die ursprünglich geforderten 1.200°C wurden mit der Novellierung 2001 verringert, da Erfahrungen gezeigt haben, daß auch mit der reduzierten Temperatur die gewünschten Ziele erreicht werden, wodurch sich feuerungsseitig Brennstoffe einsparen lassen; gleichzeitig wurde jedoch der Hg-Grenzwert von 0,05 auf 0,03 mg/m_N³ verringert. Ebenso wie bei der TA Luft sind auch hier Mindestsauerstoffgehalte vorgegeben, um einen vollständigen Ausbrand zu gewährleisten: 6% für feste Brennstoffe und 3% nach einer vorangegangenen Behandlung wie Pyrolyse oder Vergasung.
- Die **EU-Verbrennungsrichtlinie** entspricht der 17. BImSchV weitgehend; geringfügige Unterschiede ergeben sich im Grenzwert für Quecksilber (0,05 statt 0,03 mg/m_N³) und darin, daß keine Mindestsauerstoffgehalte für die Verbrennung vorgeschrieben sind; außerdem fehlt in den ‚besonderen Staubinhaltsstoffen‘ das Element Zinn.

Bezugswert für die Ermittlung der Emissionkonzentrationen sind jeweils die Standardbedingungen 273 K, 1.013 mbar sowie ein Referenz-Sauerstoffgehalt für die Berechnung von 11% im trockenen Abgas, wobei die 17. BImSchV und die EU-Richtlinie für den Altöleinsatz auch 3% erlauben.

Die in *Tab. 3-8* genannten Werte gelten für den Einsatz von Abfallstoffen in speziell dafür errichteten Müllverbrennungsanlagen; werden derartige Stoffe oder daraus hergestellte Produkte bzw. abgetrennte Fraktionen (SBS - Sekundärbrennstoffe, BRAM - Brennstoff aus Müll, EBS - Ersatzbrennstoffe) hingegen in anderen Feuerungsanlagen (Kraft- und Zementwerke, Hochöfen oder andere Industriefeuerungen) eingesetzt, ist eine **Mischungsregelung** zu beachten:

- Nach der 17. BImSchV muß bei einem Abfalleinsatz von bis zu 10% der Feuerungswärmeleistung (FWL) auch 10% des Rauchgasstromes den Vorgaben der 17. BImSchV genügen, die restlichen 90% den jeweiligen Vorgaben (z.B. ,13. BImSchV - Verordnung über Großfeuerungsanlagen‘ bei Kraftwerken oder TA Luft Abschnitt 3.3 ,Besondere Regelungen für bestimmte Anlagenarten‘ (Zement-, Blähtonwerke etc.)). Zwischen 10-25% der Feuerungswärmeleistung werden die Mischgrenzwerte proportional hierzu errechnet, während ab 25% der gesamte Abgasstrom der 17. BImSchV genügen muß.
- Die EU-Verbrennungsrichtlinie enthält gesonderte Emissionsvorschriften für Zementöfen und Kraftwerke (letztere unterschieden nach Brennstoffart (fest, flüssig, Biomasse) und Leistungskategorie), welche bei einem Einsatz bis zu 40% der FWL pauschal für den Gesamtabgasstrom gelten; darüber sind die Vorgaben der reinen Abfallverbrennung einzuhalten.

Nachfolgend werden rauchgasseitige Schadstoffe kurz vorgestellt sowie mögliche Abhilfemaßnahmen aufgezeigt.

a) Staub

Die Staubgehalte im Rauchgas sind u.a. von der Aufgabeeart (Staub, Pellets, stückig) sowie von der Feuerung selbst abhängig. So weist die Wirbelschicht naturgemäß höhere Staubgehalte, eine Schmelzfeuerungen dagegen die niedrigsten auf. Zur Entstaubung von Rauchgasen können folgende Systeme genutzt werden (*Tab. 3-9*). Schwerkraftabscheider werden aufgrund ihrer hohen Trenngrenze (Grenzkorn, das noch abgeschieden werden kann) nur als Vorabscheider beispielsweise bei der Müllverbrennung oder bei Hochofenprozessen verwendet. Zyklone sind bei hohen Temperaturen oftmals die einzige Möglichkeit zur Heißentstaubung. Zur großtechnischen Rauchgasentstaubung (Energieerzeugung, Zementproduktion) werden überwiegend Elektro-Filter eingesetzt, die bei hervorragenden Trenneigenschaften den geringsten Druckverlust aufweisen. Naßabscheider zur reinen Abgasentstaubung sind selten, da sie eine Wiederaufheizung der Rauchgase auf 150-200°C erfordern, damit auch im Kamin keine Unterschreitung der Taupunkttemperatur mit Bildung korrosiver Komponenten auftritt, werden aber manchmal als kombinierte Entstaub-

ber/Wäscher installiert. Schüttschichtfilter werden ebenfalls nicht ausschließlich zur Entstaubung, sondern häufig in Verbindung mit ihren adsorptiven und/oder katalytischen Eigenschaften eingesetzt.

Tab. 3-9: Systeme von Staubabscheidern [LÖFFLER, 1994]

Typ	Trenngrenze [μm]	Druckverlust [mbar]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
Schwerkraft	100 - 200	1,5 - 5	< 1.000
Fliehkraft (Zyklon)	> 5 - 10	5 - 10	< 1.000
Faserschicht (Gewebe-/Schlauchfilter)	< 1	5 - 15	100 - 300
Schüttschicht (Sand/Koks)	> 1 - 10	10 - 20	350 - 450
Naßabscheider (Düse/Venturi)	> 0,1 - 5	1 - 200	< 100
Elektrofilter	> 1	0,3 - 0,5	350 - 450

b) Restkohlenstoff

Der Restkohlenstoffgehalt ist ein Maß für den Ausbrand im Ofen. Generell sind mit höheren Temperaturen bessere Ausbrandgrade zu erwarten, da die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Die Wirbelschicht kompensiert aufgrund ihrer hervorragenden Wärme- und Stoffübergangseigenschaften die relativ geringen Temperaturen, welche ein Erreichen der Erweichungstemperatur der Asche in jedem Fall ausschließen müssen. Der C-Gehalt im Abgas bzw. in der Flugasche spielt sowohl direkt bei der Emission beispielsweise als Ruß oder als z.T. krebserzeugende polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und der Verwertung der Reststoffe als auch der Dioxinbildung (vor allem aufgrund der sogenannten De-novo-Synthese) eine Rolle. Ofengeometrie und -betrieb sind daher so zu gestalten, daß im Zusammenspiel mit Temperatur und Verweilzeit möglichst geringe Kohlenstoffgehalte im Rauchgas und der Asche erhalten werden. Untersuchungen zur Mitverbrennung von Kunststofffraktionen bei der Hausmüllverbrennung zeigen, daß die Dioxinbildung im Wesentlichen durch die Qualität des Ausbrandes der Gasphase und der Filterstäube bestimmt wird; die Konzentration der Halogene hat hingegen nur einen untergeordneten Einfluß“ [VEHLOW ET AL., 2003].

c) Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe

CO ist ein farb- und geruchloses Gas, das gegenüber dem Blutfarbstoff Hämoglobin eine weitaus größere Affinität aufweist als Sauerstoff und die Atmung daher schon in

geringen Mengen beeinträchtigt; es führt in höheren Konzentrationen zu Lähmungen bzw. zum Tod durch Ersticken. Un- oder nicht vollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen in Feuerungen durch [GÜNTHER, 1974]:

- chemische Inhibitoren (z.B. Alkalisalze, Halogenverbindungen)
- Luftmangel
- unvollständige Vermischung Brennstoff/Luft
- ungenügende Verweilzeit
- geringe Temperatur
- Temperaturquenche an kalten Wänden

Gegenmaßnahmen sind demnach:

- höhere Temperatur
- längere Verweilzeit
- homogene Mischung der Reaktanten
- gleichmäßige Temperaturverteilung
- Luftüberschuß

Wo dies nicht oder nicht ausreichend in der Feuerung umgesetzt werden kann, wird oftmals eine Nachverbrennung durchgeführt (weitere Brennstoffzufuhr, Sauerstoff-/Luftfeindüsung, Katalysatoren).

d) Schwefeldioxid

SO₂ entsteht bei der Verbrennung schwefelhaltigen Materials. Es bildet mit Wasser schweflige Säure bzw. - (überwiegend photochemisch weniger feuerungsintern) zu SO₃ oxidiert - Schwefelsäure, welche direkt die Schleimhäute schädigen und für die Entstehung des „Sauren Regens“ mitverantwortlich ist. Schwefeloxidemissionen können vermieden werden durch [LEUCKEL, 1993]:

- Brennstoffentschwefelung
- Direktentschwefelung im Feuerraum durch
 - a) Zugabe von Erdalkalisalzen (überwiegend CaCO₃, Ca(OH)₂, CaO)
 - b) eigene Mineralbestandteile des Brennstoffs, wodurch sich bei Braunkohle 40-60% des S-Gehaltes als Sulfat austragen lassen
- Rauchgasentschwefelung über
 - a) nasse Verfahren:
 - Kalkstein-Waschverfahren (Bischoff, Saarberg-Hölter)
 - Wäsche mit Ammoniak-Lösung (Walther)

- Wäschen mit Regeneration (NaSO_3 /Wellman-Lord)

b) trockene Verfahren

- Adsorption an Aktivkohle
- Eindüsung von Ammoniak
- Chemisorption an Metalloxiden

e) Stickoxide

NO_x ist in Form von salpetriger bzw. Salpetersäure an der Bildung von sauren Niederschlägen beteiligt sowie durch die Katalyse von bodennahem Ozon Hauptverursacher des Sommersmogs. Stickoxide - primäre Form in der Feuerung überwiegend als NO - können prinzipiell auf 3 Wegen entstehen [LEUCKEL, 1993]:

- Thermisch:

Bei hohen Temperaturen und hinreichenden Verweilzeiten aus molekularem Stickstoff der Verbrennungsluft unter Initiierung von Sauerstoffradikalen, welche sich durch thermische Dissoziation bilden.

- Prompt:

Ebenfalls aus dem Stickstoff der Luft in Reaktionszeiten im Millisekundenbereich innerhalb der radikalreichen Hauptreaktionszone.

- Brennstoff-NO:

Durch oxidative, partielle Umwandlung von chemisch an den Brennstoff gebundenen Stickstoff; es entsteht parallel zur eigentlichen Verbrennung in der Hauptreaktionszone.

Als Minderungsmaßnahmen kommen in Frage:

1) primär:

a) Gestufte Brennstoff- bzw. Luftzufuhr, mit dem Ziel der unterstöchiometrischen Verbrennung; der Ausbrand erfolgt zeitlich und geometrisch versetzt durch Sekundärluftzuführung, wodurch Temperaturspitzen vermieden werden und O_2 -Radikale bevorzugt mit den Brennstoffmolekülen reagieren.

b) Verbrennung in der Wirbelschicht bei geringeren Temperaturen.

2) sekundär:

a) Selektive, nichtkatalytische Reduktion (SNR) des Stickoxides mit Hilfe von Ammoniak zu N_2 bei ca. 900°C .

b) Selektive, katalytische Reduktion (SCR) durch Ammoniak bei 300-400°C unter Verwendung von Katalysatoren auf TiO₂ bzw. Al₂O₃-Basis.

f) saure Gase (HCl, HF)

Bildung aus eingebrachtem Chlor und Fluor. Sie sind ebenfalls Mitverursacher des Sauren Regens und können im Rauchgaszug stark korrosiv wirken. Aufgrund ihres sauren Charakters lassen sie sich naß auswaschen (bevorzugt alkalisch) bzw. ähnlich dem SO₂ durch Kalkzugabe binden (trocken/naß) oder adsorbieren.

g) polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F)

Emissionen von chlorierten (halogenierten) Kohlenwasserstoffen können bei der thermischen Abfallbehandlung aus folgenden Gründen auftreten:

- Eintrag durch den Abfall.
- Bildung bei Temperaturen von 250-350°C aus organischem Kohlenstoff unter katalytischem Einfluß von Schwermetallen bei O₂-Überschuß (De-novo-Synthese) [FAHLENKAMP ET AL., 1990], während bei Sauerstoffmangel ein katalytischer Abbau festzustellen ist [HAGENMAIER ET AL., 1987].
- Aus chlorierten (aromatischen) Kohlenwasserstoffen wie PCB, Chlorphenolen, PVC bei 500-700°C und Luftmangel.

Dadurch ergeben sich folgende mögliche Minderungsmaßnahmen [BRÖKER, 1987]:

1) in der Feuerung:

- a) Temperaturen > 1.000°C
- b) ausreichende Verweilzeit (> 2 s)
- c) O₂-Überschuß (Ausbrand)
- d) homogene Mischung

2) im Rauchgas:

- a) geringer Staubgehalt
- b) Nachverbrennung
- c) Temperaturquenche, um die Verweilzeit im Bereich um 300°C zu minimieren
- d) Adsorption an Koksfiltern
- e) Zugabe von Inhibitoren (tertiäre aliphatische Amine) bzw. Additiven (H₂O₂), welche die katalytische Bildung verhindern bzw. entstandene PCDD/PCDF zerstören sollen

Die Verbrennung von Klärschlamm läßt durch den im Vergleich zur Müllverbrennung geringen Chlorgehalt (siehe Tab. 3-7) erheblich niedrigere Dioxin-/Furanemissionen erwarten, zumal der hohe Schwefelgehalt die Reduktion des Chlors zu Chlorwasserstoff begünstigt [GEIGER, 1992].

h) Schwermetalle

Schwermetalle werden entweder direkt über die (Bett)Asche ausgetragen oder verdampfen je nach Dampfdruck der Elemente bzw. Verbindungen (Tab. 3-10) und kondensieren im Rauchgaszug an mitverschleppten Staubpartikeln. Sie lassen sich daher überwiegend durch Systeme der Rauchgasentstaubung eliminieren. Problematischer hingegen ist Quecksilber, das sich aufgrund seines geringen Siedepunktes erst spät an Feinstaub, welcher die oft vor der übrigen Rauchgasreinigung angeordnete Staubabscheidung passiert hat, kondensiert und daher quantitativ nur über Wäscher oder nachgeschaltete Filter zu entfernen ist.

Tab. 3-10: Schmelz- und Siedepunkte versch. (Schwer)Metalle

		Schmelzpkt.	Siedepunkt		
		Element	Element	stabilstes Oxid	Chlorid
		[REINTJES, 1986]	[RIEDEL, 1987]	[FAHLKE, 1993]	[ACHTERNBOSCH/ BRÄUTIGAM, 2000]
Arsen	As	Sublimiert	^{b)} 616	1.000	-
Beryllium	Be	-	2.477	-	-
Blei	Pb	327	1.750	1.427	950
Cadmium	Cd	320	767	4.559	960
Chrom	Cr	1.920	2.640	3.000	-
Kobalt	Co	^{a)} 1.490	3.100	2.627	-
Kupfer	Cu	1.084	2.595	1.800	^{c)} 993
Nickel	Ni	1.453	2.730	1.900	^{b)} 973
Quecksilber	Hg	-38,9	357	500	^{d)} 302
Selen	Se	-	685	500	-
Thallium	Tl	-	1.453	1.890	720
Zink	Zn	409	908	1.950	732

^{a)} [HÄMMERLI, 1994]

^{b)} Sublimation

^{c)} Zersetzung

^{d)} HgCl₂

Aussagen über die reale Verflüchtigung von Elementen bzw. deren Verbindungen aufgrund thermodynamischer Überlegungen zu treffen, gestaltet sich jedoch außer-

ordentlich schwierig: Neben der Tatsache, daß auch aufgrund lokaler Inhomogenitäten und Verweilzeitverteilungen Gleichgewichtszustände nur unvollkommen erreicht werden, spielen auch der Schwefel- bzw. Chlorgehalt des Inputs sowie die Bildung von Spinellen, d.h. die Lösung der Verbindungen untereinander bzw. in (Alumo)Silikatkomplexen der Aschebestandteile eine Rolle [VERHULST ET AL., 1996].

Tab. 3-11 enthält sog. Transferfaktoren, welche den Anteil an (Schwer)Metallen angeben, die sich bei der Zementherstellung aus den Roh- und Brennstoffen im Reingas wiederfinden. Die anhand der mittleren Transferwerte absteigend sortierten Zahlen weisen Quecksilber als leichtflüchtiges, Thallium, Antimon, Blei und Cadmium als mittelflüchtige und die restlichen Schwermetalle als schwerflüchtig unter den spezifischen Prozeßbedingungen der Klinkerherstellung aus.

Tab. 3-11: Transferfaktoren verschiedener Elemente bei der Zementherstellung [LAHL ET AL., 2000]

		Transferfaktoren ins Reingas [%]		
		Mittel	Min	Max
Quecksilber	Hg	52	16	93
Thallium	Tl	0,86	0,02	2,7
Antimon	Sb	0,4	0,0005	0,16
Blei	Pb	0,14	0,002	0,64
Cadmium	Cd	0,13	0,003	0,44
Vanadium	V	0,05	0,0005	0,1
Zinn	Sn	0,04	0,0005	0,1
Arsen	As	0,02	0,0005	0,06
Kobalt	Co	0,02	0,0005	0,03
Chrom	Cr	0,014	0,0005	0,05
Nickel	Ni	0,013	0,0005	0,03
Mangan	Mn	0,01	0,0005	0,02
Zink	Zn	0,01	0,0005	0,03
Kupfer	Cu	0,009	0,0005	0,02

Eine ähnliche Gewichtung ergibt sich bei Betrachtung des Schwermetallverhaltens in einer Hausmüllverbrennungsanlage: Tab. 3-12 gibt die jeweiligen Anteile in Prozent an, welche sich in der Schlacke bzw. dem Rohgas (d.h. vor der Rauchgasreinigung) wiederfinden. Wie erwartet ist auch hier Quecksilber als flüchtigstes Element zu erkennen. Cadmium wird unter den Bedingungen, wie sie bei der Müllverbren-

nung auf dem Rost vorherrschen, jedoch stärker als Blei in die Gasphase überführt. Überwiegend in der Schlacke verbleiben auch hier Nickel, Kupfer und Chrom, während das Element Zink im Gegensatz zur Zementherstellung erheblich leichter zu mobilisieren ist.

Tab. 3-12: *Flüchtigkeit von Schwermetallen bei der Müllverbrennung [REIMANN, 1994]*

		SM-Verteilung [%]	
		Schlacke	Rohgas
Quecksilber	Hg	5	95
Cadmium	Cd	10	90
Arsen	As	25	75
Blei	Pb	67	33
Zink	Zn	73	27
Nickel	Ni	93	7
Kupfer	Cu	93	7
Chrom	Cr	94	6

Die wichtigsten Einflußgrößen für die Verflüchtigung von Schwermetallen (und anderen Elementen) sind:

- Temperatur (beeinflußt die Schmelz- und Siedepunkte der jeweiligen Elemente bzw. Verbindungen)
- Verweilzeit (für das Erreichen thermodynamischer Gleichgewichte verantwortlich)
- Sauerstoffangebot (oxidierende/reduzierende Atmosphäre)
- Chlorgehalt (Bildung von in der Regel leichter flüchtigen Chloriden)

3.3 Übersicht über alternative Verfahren der Klärschlammbehandlung

Neben den unter Kapitel 3.2 genannten Verfahren, die den Stand der Technik widerspiegeln, gibt es eine Reihe weiterer Entwicklungen, deren großtechnische Realisierung bzw. Verbreitung und Erprobung z.T. noch aussteht, und die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

3.3.1 Nasse Verfahren

3.3.1.1 Hydrolyse

Bei der Klärschlammhydrolyse wird der eingesetzte Schlamm bei Temperaturen $< 300^{\circ}\text{C}$ und Drücken um 80 bar umgesetzt; die Verweilzeit beträgt ca. 2 Stunden. Hydrolyse bedeutet dabei die Spaltung organischer Makromoleküle in kleinere Bruchstücke durch die Anlagerung von Wasser. Die leicht endotherme Reaktion liefert dabei folgende Produkte [PÜSCHEL ET AL., 1995]:

- Hydrolysegas, zu über 90 Vol.% bestehend aus CO_2 und NH_3 .
- Hydrolysat mit hohen Anteilen an gelöster Organik und hohen Ammoniumkonzentrationen.

Neben diesen als thermische Hydrolyse bezeichneten Verfahren gibt es auch biologische und chemische (durch Säure-/Basebehandlung) Varianten. Ziel und Aufgabe hierbei ist jedoch nicht die möglichst komplette Umsetzung des eingesetzten Schlamms, sondern die Gewinnung wasserlöslicher, biologisch leicht abbaubarer Substanzen, die als Kohlenstoffquelle dem Prozeß der Denitrifikation dienen.

Das Hydrolyseverfahren weist dabei folgende Vorteile auf:

- Erzeugung eines erheblich volumenreduzierten Rückstandes mit einem organischen Trockensubstanzgehalt von $< 5\%$.
- Umsetzung der Biomasse zu mehr als 90%, wobei die Spaltprodukte eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen.
- Reduktion der Ammoniumkonzentration im Hydrolysat durch Stripp-Verfahren mit möglicher Verwertung des gewonnenen NH_3 .
- Keine Vorbehandlung wie Entwässerung, Konditionierung oder Trocknung der Schlämme erforderlich.
- Fällung von Phosphaten und Schwermetallen aus dem aufgeschlossenen Hydrolysat, wodurch letztere keiner diffusen Verbreitung mehr unterliegen.

Aufgrund der Endlichkeit natürlicher Phosphorvorkommen sowie der in der Diskussion befindlichen landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung sind insbesondere

wegen des letztgenannten Punktes Verfahren entwickelt worden, die primär der Phosphorrückgewinnung dienen, so z.B. das schwedische KREPRO- [BAADER/ZUM HEBEL, 2000] bzw. BioCon-Verfahren [LEVLIN ET AL., 2001]).

Die flüssigen Hydrolyseprodukte bedürfen einer Behandlung in einer Kläranlage, wobei die Faulung gegenüber aeroben Verfahren den Vorteil bietet, das Gesamtverfahren über das erzeugte Biogas energieautark betreiben zu können.

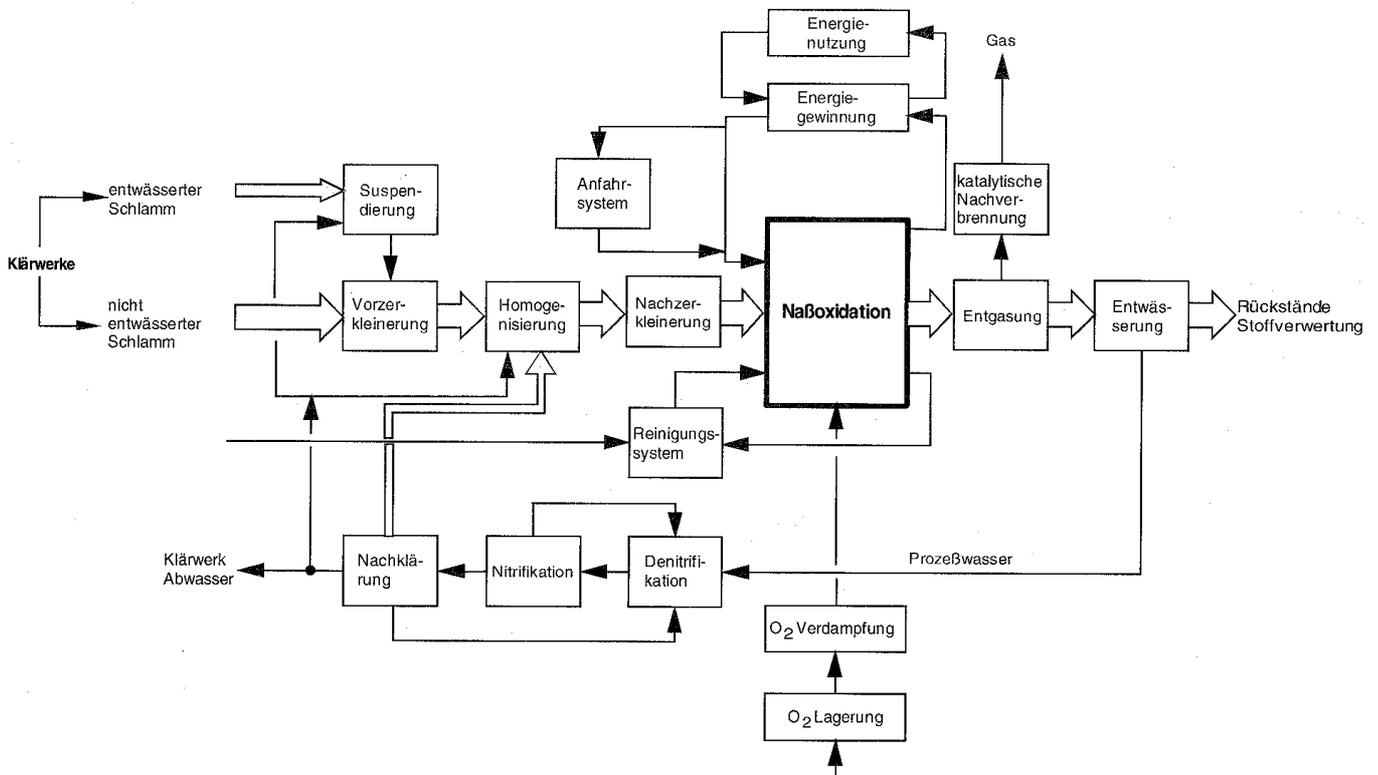
Der Vollständigkeit halber sei hier auch noch das Verfahren der mechanischen Desintegration von Klärschlämmen aufgeführt. Darunter versteht man den Zellaufschluß über die mechanische Beanspruchung und Zerstörung der Zellhüllen, wodurch sich analog der Hydrolyse einerseits ebenfalls biologisch leichter abbaubare Bruchstücke bilden, andererseits das Zellwasser austreten kann und der Schlamm sich damit erheblich besser entwässern läßt, da es vor allem diese intrazelluläre Flüssigkeit (insbesondere im Sekundärschlamm) ist, die der mechanischen Entwässerbarkeit ihre Grenzen setzt. Als Techniken werden Rührwerkskugelmöhlen, die zu sehr hohen Scherbeanspruchungen der Zellwände führen, oder die Erzeugung von Kavitationen durch Ultraschall oder Hochdruckverfahren eingesetzt [KUNZ ET AL., 1994].

3.3.1.2 Naßoxidation

Die Klärschlämme werden beim Verfahren der Naßoxidation bei erhöhter Temperatur und Druck mit Sauerstoff in flüssiger Phase oxidiert. Die Reaktion, bestehend aus thermischer Zersetzung, Hydrolyse und Oxidation, verläuft exotherm, wobei sich Temperaturen zwischen 170-340°C und Drücke von 40-250 bar bewährt haben. Wie bei Untersuchungen im Bereich zwischen 180 und 290°C festgestellt worden ist, erfolgt der Abbau des CSB dabei um so schneller, je höher die Temperatur gewählt wird [TRÄNKLER ET AL., 1993].

Eine schon in die Praxis eingeführte Technologie ist das „VerTech“-Verfahren [DOHMANN, 1992], das seit 1994 im niederländischen Appeldorn in Betrieb ist. Der erforderliche Druck von 100 bar wird allein durch die Hydrostatik der Schlammsäule in einem Schacht von 70 cm Durchmesser und 1.200 m Tiefe erreicht. Unter Zugabe von Sauerstoff beginnt ab einer Temperatur von ca. 180°C und Drücken von etwa 50 bar die Oxidationsreaktion, wobei sich die maximale Temperatur mit etwa 275°C an der Reaktorsohle einstellt. Die entstehende Wärme wird beim Aufströmen im sog. Upcomer-Rohr an den durch das Zentralrohr abströmenden Schlamm im Gegenstrom sowie an den außen liegenden Kühlwassermantel abgegeben und kann zur Dampf- oder Stromerzeugung genutzt werden.

Bild 3-6: Verfahrensschema der Naßoxidation [DEMAG, 1997]

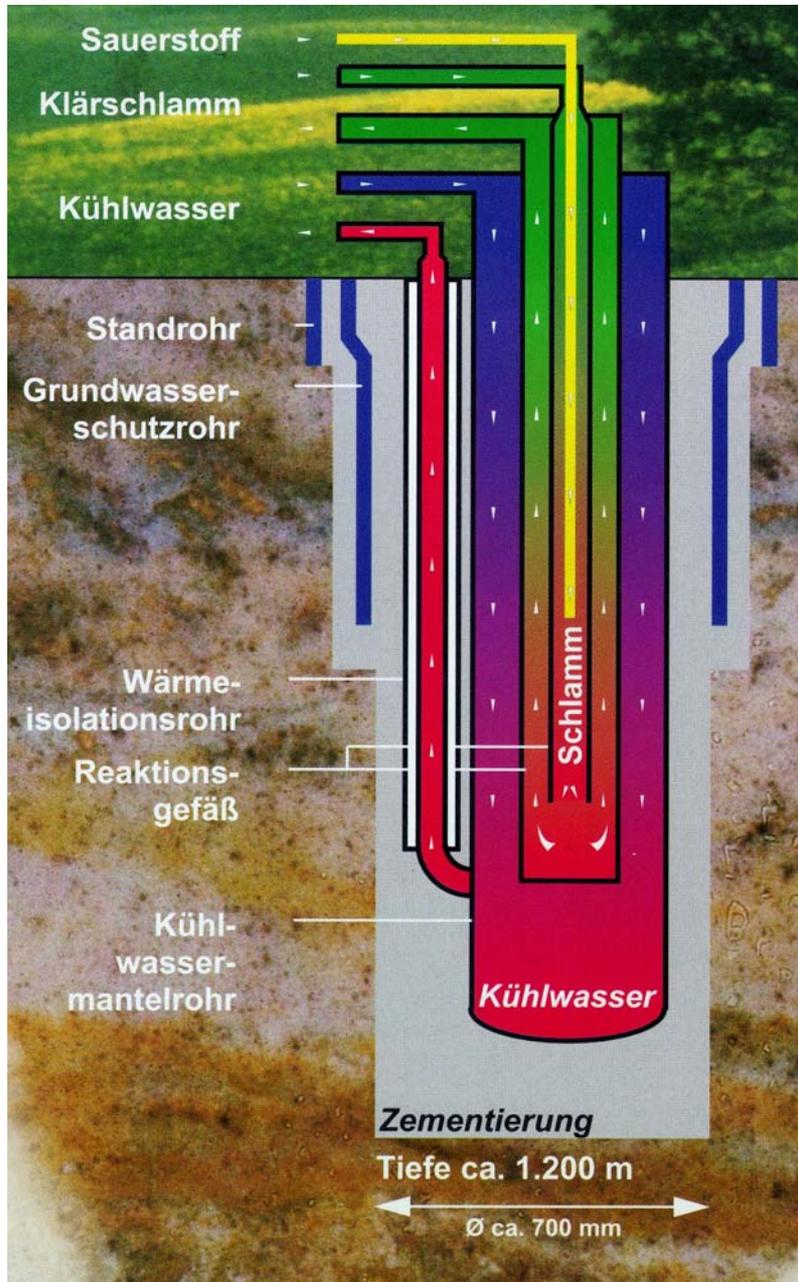


Die Verweilzeit des Schlammes im Reaktor beträgt bei einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s ca. 45 min [MARB/RIEDEL, 1994]. Organische Substanzen werden zu CO_2 , H_2O und NH_3 umgesetzt; ein Teil bildet stabile, wasserlösliche Hydrolyseprodukte, welche in der biologischen Stufe der angeschlossenen Kläranlage weiterbehandelt bzw. analog den Produkten aus der Hydrolyse als Kohlenstoff-Donatoren eingesetzt werden können. Chlor, Schwefel und Phosphor werden in Form von Chloriden, Sulfaten und Phosphaten als schwerlösliche Verbindungen mit den anorganischen Reststoffen ausgetragen. Das entstandene Gasgemisch wird in einer dreistufigen katalytischen Oxidationsanlage nachbehandelt; der verbleibende Feststoff weist aufgrund seiner weitgehenden Mineralisierung eine sehr gute Entwässerbarkeit ohne Zusatz von Konditionierungsmitteln bis über 50% TR auf.

Probleme gibt es bei diesen und ähnlichen Verfahren mit Verkrustungen durch Ca/Mg/NH_4 -Carbonat bzw. -Phosphat-Salzen, so daß die Anlage regelmäßig (wöchentlich) gewartet und gespült werden muß. Die festen Reststoffe können deponiert werden. Vereinzelt laufen auch Versuche, deren Eignung als Zuschlagstoffe für die Ziegel- und Kalksandsteinherstellung zu prüfen. Teils werden Bedenken hin-

sichtlich der Geostabilität des außerordentlich tiefen Reaktors und den daraus ableitbaren Unabwägbarkeiten im Unglücksfall geäußert.

Bild 3-7: „Deep-Shaft“-Reaktor [DEMAG, 1997]



3.3.2 Thermische Verwertung

Thermische Verfahren bieten den Vorteil der weitestgehenden Volumenreduzierung bei gleichzeitiger Elimination organischer Substanz, wie es nach der TA (Siedlungs)-Abfall gefordert wird, sowie die Zerstörung organischer bzw. Inertisierung und Konzentration anorganischer Schadstoffe. Während unter Kapitel 3.2.3 die Behandlung in Abfallverbrennungsanlagen ausführlich behandelt worden ist, sollen hier die Verfahren der Mitverbrennung in Kraftwerken, die Vergasung und Pyrolyse aufgezeigt werden.

3.3.2.1 Co-Verbrennung im Kraftwerk

In den letzten Jahren wurden Großversuche zur Verbrennung von Klärschlämmen in Kohlefeuerungsanlagen (Stein-/Braunkohle) gefahren [OBERS, 1992]. Vorteil dieser Variante ist, daß Anlagen zur Rauchgasreinigung schon vorhanden sind. Untersuchungen haben gezeigt, daß die durch die Kohle und den Schlamm eingebrachten Schwermetalle weitgehend in der Asche eingebunden sind und die entsprechenden Grenzwerte dadurch eingehalten werden können. Lediglich das leichtflüchtige Quecksilber erweist sich als problematisch. Die beim Kohleeinsatz sonst maßgeblichen Emissionen wie Schwefeldioxid, Stickoxide, Chlor- und Fluorwasserstoff werden durch den Klärschlamm nicht wesentlich beeinflusst und können über die üblichen Verfahren eliminiert werden. Organische Schadstoffe werden durch die hohen Temperaturen und Verweilzeiten weitgehend zersetzt. So konnten bei entsprechenden Untersuchungen polychlorierte Biphenyle (PCB) weder im Abgas noch in den Rückständen festgestellt werden [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994]. Belastbare Daten über polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und -furane (PCDF) liegen demzufolge noch nicht vor. Die Verwertung der Aschen und Schlacken erfolgt dann analog der üblichen Rückstandsverwertung aus Kohlefeuerungen beispielsweise als Zuschlagstoffe in der Zement- bzw. Betonindustrie.

Im Entwurf zur Novellierung der DIN 450 „Flugasche für Beton“ [DIN EN 450, 2002] werden die in Tab. 3-13 genannten maximalen Einsatzmengen für die Mitverbrennung im Kraftwerk genannt, soll die entstehende Asche weiterhin als Zuschlagstoff genutzt werden. Einer der Gründe für die Beschränkung ist in dem relativ hohen Alkaligehalt der Klärschlammasche zu sehen (die entsprechenden Werte in Pflanzenaschen sind zwar häufig spezifisch höher, jedoch liegen deren Ascheanteile deutlich niedriger): Dadurch wird die Gefahr einer schädigenden Alkali-Kieselsäurereaktion erhöht, bei der aus wirksamen Alkaligehalten und reaktionsfähiger Kieselsäure (aus Betonzuschlagstoffen - das Silizium des Klinkers ist gebunden)

im Zementstein Alkalikieselgel gebildet wird, dessen Quellen dann zur Rißbildung führen kann [SCHÄFER/MENG, 2001]. Eine derartige Wirkung ist aber bei der Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm nicht zu befürchten: Erstens ist der Anteil weiterer Zuschlagstoffe, welche als Kieselsäurelieferant in Frage kämen, gering, zweitens sind die Alkalien in der Mineralphase weitgehend immobilisiert und drittens werden bei porösen Zuschlägen die entstehenden Gele zunächst einmal in den Poren abgelagert, bevor sich ein Quelldruck aufbauen kann.

Tab. 3-13: Höchstmengen zur Mitverbrennung im Kraftwerk bei Flugascheverwertung in der Betonindustrie [DIN EN 450, 2002]

max. Anteil zur Mitverbrennung [kg_{TR}/kg_{Kohle}]	[%]
pflanzliches Material (Holzspäne, Stroh, Olivenschalen u.ä.)	20
frisches Holz und kultivierte Biomasse	8
Knochenmehl	2
kommunaler Klärschlamm	3
Papierschlamm	5
Petrolkoks	10
nahezu aschefreie flüssige und gasförmige Brennstoffe	20

Weiterhin spielt auch der Phosphor- sowie der Schwermetallgehalt eine limitierende Rolle. Nachteile für den Betrieb hinsichtlich Abrasivität und Korrosion durch den erhöhten Ascheeintrag werden zumindest bisher nicht berichtet.

Der erzielbare Nettoenergiegewinn nach Abzug der (unter Umständen auch internen) Aufwendungen für die Trocknung ist eher bescheiden, während der Hauptzweck der Maßnahme beim Kraftwerkseinsatz gemäß KrW-/AbfG der Energiegewinnung dienen müßte; inwieweit es sich demnach um eine Verwertung handelt, sei dahingestellt.

Nach Konzernaussagen sowohl von EnBW [FICHTEL, 2002] als auch RWE [WOLF, 2002] stoßen die genehmigten Kraftwerkskapazitäten jedoch im Jahre 2002 an ihre Grenzen.

3.3.2.2 Vergasung

Die Vergasung von Stein- und Braunkohle ist ein seit langem bekanntes Verfahren, das sich im großtechnischen Betrieb auch bewährt hat. Forciert wurde diese Technik in Deutschland während des 2. Weltkrieges. Ausgangspunkt war der Mangel an

kriegswichtigen Treibstoffen, wodurch die Industrie gezwungen war, nach alternativen Verfahren zur Treibstoffgewinnung zu suchen. Da im Ruhrgebiet große Steinkohlevorkommen existierten, konnte durch Hydrierung und Vergasung der Kohle teilweise tatsächlich Ersatz für fehlendes bzw. knappes Rohöl beschafft werden. In Südafrika, das sich aufgrund seiner Apartheitspolitik in einer ähnlichen Zwangslage befand, wurde das als Fischer-Tropsch bezeichnete Verfahren in den 70er Jahren weiterentwickelt. Die momentan niedrigen Ölpreise machen diese Technik zur Zeit allerdings unwirtschaftlich.

Die Vergasung ist als Zwischenschritt Bestandteil jeder Verbrennungsreaktion, bei der mittels eines Vergasungs-, d.h. Oxidationsmittels (O_2 /Luft, H_2O , CO_2), kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen unterstöchiometrisch zu CO und H_2 umgesetzt werden.

Die Umsetzung verläuft vereinfacht gemäß den Reaktionen

- (1) *Boudouard-Gleichgewicht* $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$
 (2) *heterogene Wassergasreaktion* $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
 (3) *homogene Wassergasreaktion* $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Aufgrund der thermodynamischen Komplexität der ablaufenden Parallel- und Folge-reaktionen sowie von Mischungsinhomogenitäten kommt es dabei auch zur Bildung von CH_4 und CO_2 , deren Anteile von den auftretenden Reaktionsbedingungen mitbestimmt werden. Durch eine Teilverbrennung (vollständige Oxidation zu CO_2 und H_2O) des Einsatzgutes kann die insgesamt endotherme Vergasungsreaktion auto-therm, d.h. ohne äußere Wärmezufuhr, betrieben werden. In der Regel wird O_2 als Vergasungsmedium eingesetzt; die bei der Vergasung resultierende reduzierende Atmosphäre verhindert die Bildung von NO_x aus stickstoffhaltigem Einsatzmaterial. Hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung und des Heizwerts weisen getrocknete Klärschlämme und Braunkohle ähnliche Eigenschaften auf.

Die angewandten Technologien unterscheiden sich sowohl in der notwendigen Aufbereitung der Klärschlämme als auch im Ascheabzug:

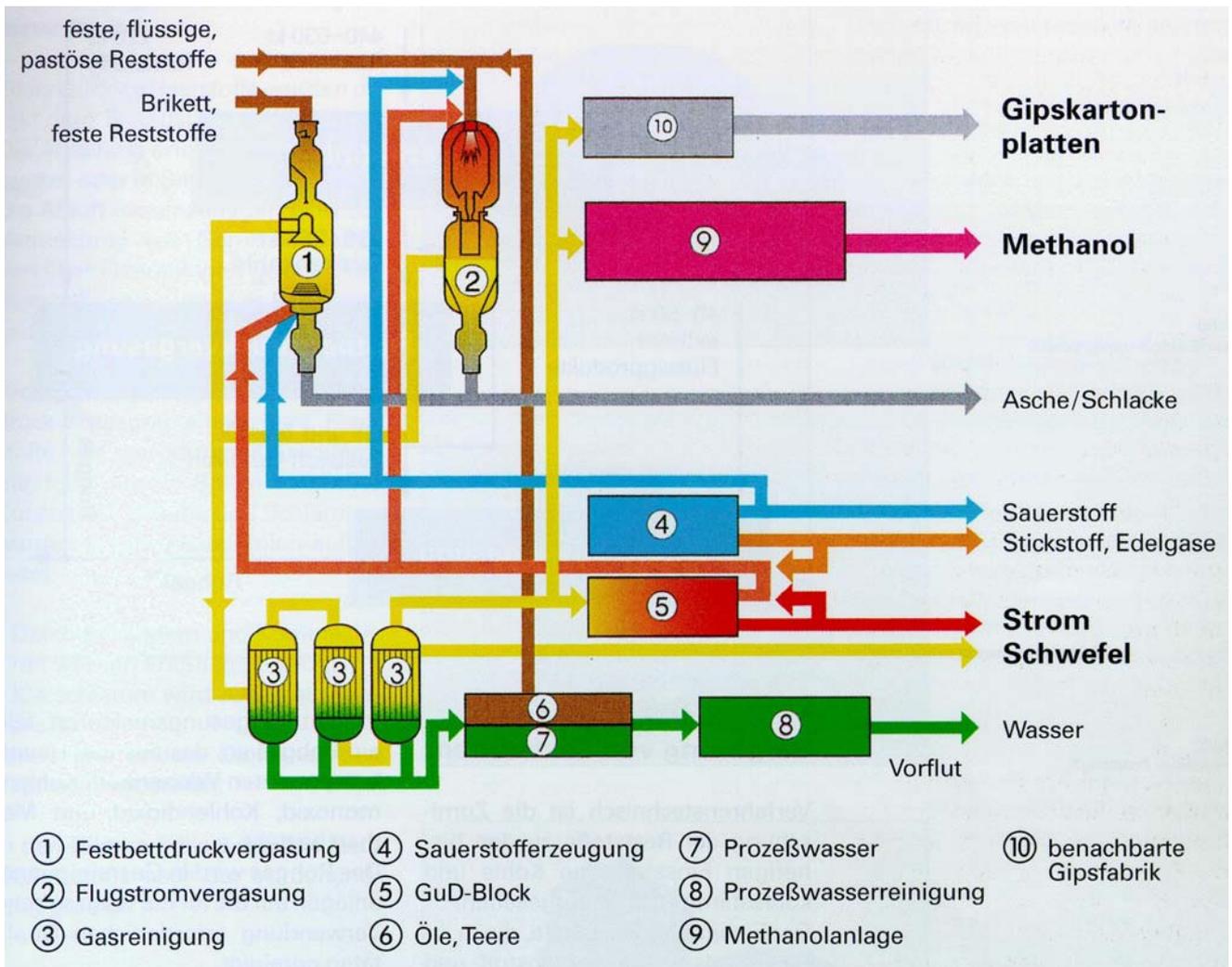
- Wirbelschicht: entsprechend der Verbrennung $TR > 50\%$, trockener Ascheabzug.
- Festbettvergasung: Brikettierung des Klärschlammes in der Regel mit Braunkohle (50%), Vergasung bei $1.200^\circ C$, Versinterung der Schlacke [LOHSE, 1996].
- Flugstromvergasung: Trocknung, Aufmahlung $< 500 \mu m$; aufgrund der beim Flugstromverfahren kurzen Verweilzeiten sind Temperaturen von $1.400-$

1.700°C notwendig, wodurch sich ein flüssiger Ascheabzug, d.h. eine Verglasung, ergibt [SCHINGNITZ, 1994].

Als Vorteile der Vergasung sind zu nennen [BERGHOFF, 1994]:

- Geringere Gasvolumenströme durch Einsatz von O₂ statt Luft.
- Dioxin- und Furanbildung durch die reduzierende Atmosphäre behindert bzw. wegen der Möglichkeit der Quenchung der Produktgase, ohne deren Energiegehalt zu beeinträchtigen, kaum möglich.
- Hohe Energiedichte (insbesondere bei der Druckvergasung) führt zu kleinen, kompakten Anlagen.
- Gewinnung eines speicherbaren Brennstoffes.

Bild 3-8: Fließschema SVZ „Schwarze Pumpe“ [SVZ, 1996]



Nachteilig zu bewerten sind:

- Die erforderliche Sauerstofferzeugung.
- Abwasseraufbereitung (Kondensat des Produktstroms) wegen der Gehalte an H_2S , NH_3 , COS und HCN aufwendig.
- Abgaswärmenutzung nicht immer gegeben.
- Z.T. aufwendige Vorbehandlung notwendig, so daß der Gesamtwirkungsgrad geringer ist als bei herkömmlichen Verbrennungsverfahren.

Das Verfahrensbild einer großtechnischen Vergasungsanlage zeigt *Bild 3-8*. Das Sekundärstoffverwertungszentrum (SVZ) „Schwarze Pumpe“ südlich von Cottbus, das 1995 von den Berliner Wasserbetrieben zur Sicherung der Klärschlamm Entsorgung der Hauptstadt erworben wurde [GAMMELIN, 1999], verarbeitet den Organikanteil einer ganzen Palette von Abfällen in Schlackebad-, Festbettdruck- und Flugstromvergasern zu Methanol. In der Regel wird der Einsatzstoff hierbei gemeinsam mit Braunkohle unter Zusatz von Sauerstoff und Dampf zu einem Synthesegas aus CO und H_2 umgesetzt, welches anschließend - nach Abzug eines Teils zur Energieerzeugung - zu Methanol aufgearbeitet wird.

3.3.2.3 Pyrolyse

Seit über 20 Jahren wird an der Verschmelzung von Klärschlamm gearbeitet. Ursprüngliche Intention dabei war, den organischen Anteil ähnlichen Bedingungen zu unterwerfen, wie sie bei der natürlichen Synthese von Erdöl aus Biomasse herrschten, um auf diese Weise aus einem Abfallstoff einen Rohstoff (Öl) zu gewinnen [BAYER/KUTUBUDDIN, 1982]. Während die Pyrolyse von reinen Biomassekomponenten wie Lipide oder Proteine Katalysatoren erfordert, um die Umwandlung auch in niederen Temperaturbereichen zu ermöglichen, verfügen die anorganischen Komponenten im Klärschlamm über ebensolche Fähigkeiten. Der Begriff der „Pyrolyse“ umfaßt dabei die Vorgänge thermische Zersetzung - Umwandlung längererkettiger organischer Moleküle (fest/flüssig) in kürzere (gasförmig/flüssig) - und Entgasung. Im Gegensatz zur Verbrennung oder Vergasung erfolgt dieser Prozeß weitgehend unter Inertgasatmosphäre, so daß keine Oxidation namentlich des Kohlenstoffs stattfinden kann. Beispiele für Pyrolyseprozesse sind die Verkokung von Steinkohle zur Eisen- und Stahlerzeugung sowie die wesentlich ältere Holzkohleherstellung, die schon seit Jahrhunderten praktiziert wird. Je nach angewandter Temperatur unterscheidet man die in *Tab. 3-14* aufgeführten Bereiche bei der Pyrolyse von Klärschlamm [STEGGER/CHINON, 1992].

Tab. 3-14: Prozeßbereiche der Pyrolyse [BISCHOFBERGER/BORN, 1989]

Temperaturbereich	Reaktionen	Prozeßbereich	Phasen der Entgasung
< 150°C	Bildung von Wasserdampf, Verdampfung leichtflüchtiger Stoffe	Trocknung	Trocknung
150 - 250°C	Chemisch gebundenes Wasser sowie lose gebundene Seitengruppen werden abgespalten	Tieftemperaturpyrolyse	
250 - 500°C	Höhermolekulare organische Substanzen werden durch Abspaltung von Seitengruppen und Abbau der makromolekularen Gerüststrukturen in Gase, ölige und teerartige Verbindungen sowie in festen Kohlenstoff (Koks) zersetzt	Schwelung Niedertemperaturkonvertierung	Verschwelung
500 - 800°C	Sowohl aus den flüssigen, organischen Produkten als auch aus dem festen Kohlenstoff entstehen vorwiegend Permanentgase wie H ₂ , CO ₂ und CH ₄	Mitteltemperaturpyrolyse	
800 - 1.200°C	Weitere Spaltung der Kohlenwasserstoffe führt zu einem niedrigeren Heizwert des Pyrolysegases, aber größerer Ausbeute; Reduktion der Metalloxide	Hochtemperaturpyrolyse	Gasbildung
> 1.200°C	Anorganische Inhaltsstoffe schmelzen, Schlacke flüssig abziehbar	Höchsttemperaturpyrolyse	

Die bei der Pyrolyse stattfindenden Crackreaktionen veranschaulicht *Bild 3-9* anhand der Zersetzung von Cellulose. Mit zunehmender Temperatur werden zunächst Seitengruppen abgespalten, danach der Sauerstoff aus dem Grundgerüst eliminiert, wobei sich die verbliebenen Kohlenwasserstoffe zyklisch umlagern. Eine weitere Temperaturerhöhung läßt diese weiter zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren, so daß schlußendlich ein koksartiger Rest verbleibt. Mit der Zersetzung einher geht ein entsprechender Masseverlust.

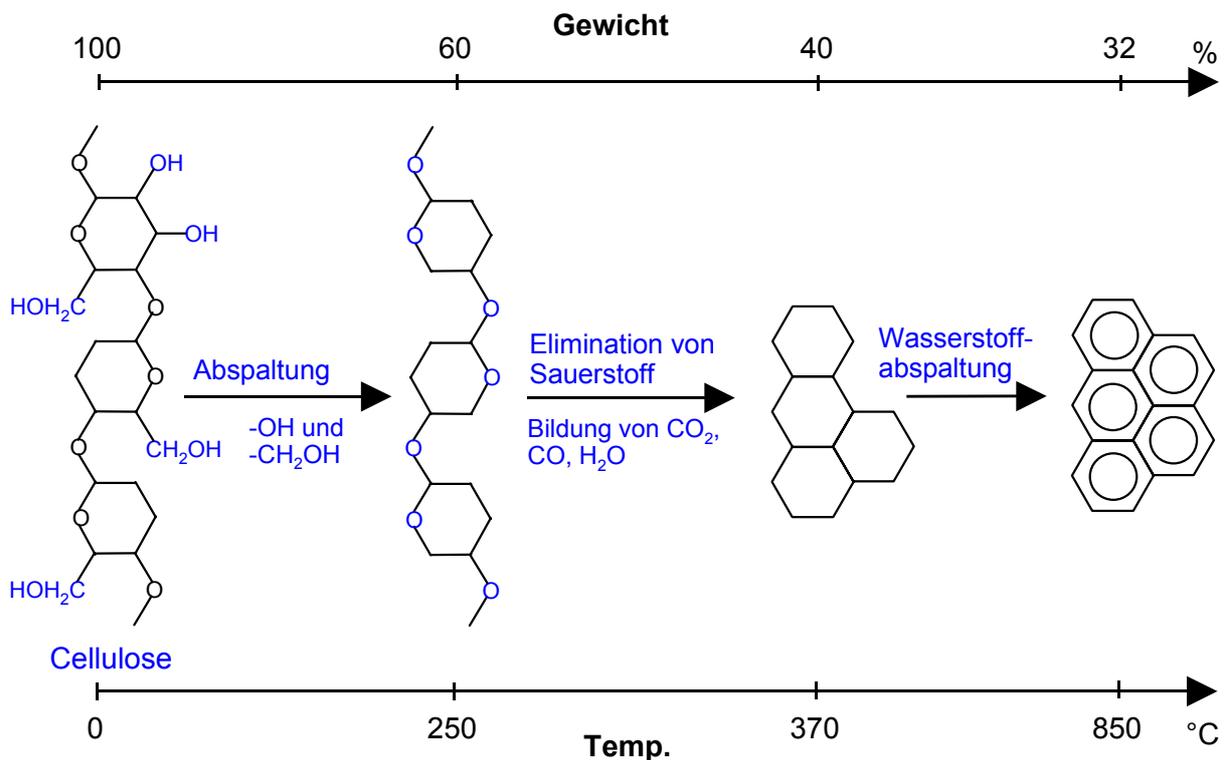
Bei pyrolytischen Prozessen fallen allgemein

- brennbare Pyrolysegase (Permanentgase)
- Öle und wäßrige Kondensate (nach Abkühlung)
- kohlenstoffhaltige feste Rückstände, sogenannter Pyrolysekoks

als Produkte an, deren jeweiligen Anteile von den Konvertierungstemperaturen bestimmt werden (siehe *Bild 5-6*, S. 130); dadurch besteht die Möglichkeit, die Produkte der Pyrolyse in einem gewissen Rahmen den jeweiligen Erfordernissen anzupassen.

Das Pyrolysewasser setzt sich aus der Restfeuchte, dem Zersetzungswasser sowie dem Verbrennungswasser - vermindert um den Teil, der bei der Wassergasreaktion (Gl. (2) und (3)) verbraucht wird - zusammen und muß aufgrund seiner starken organischen Belastung verbrannt oder vor Einleitung in die biologische Stufe einer Kläranlage chemisch-physikalisch behandelt werden.

Bild 3-9: Crackreaktionen bei der pyrolytischen Zersetzung von Cellulose [THOME-KOZMIENSKY, 1998a]



Bei niederen Temperaturen um 300°C entstehen vor allem Pyrolyseöl und -koks, während mit steigender Temperatur der Anteil der Permanentgase steigt. Bei 300°C besteht dieses zu über 99% aus CO₂, CO und CH₄, wobei der Anteil des Kohlendioxids mehr als 80% ausmacht. Die Gase werden dabei überwiegend durch Abspaltung von Seitengruppen organischer Verbindungen gebildet, da die relativ starken „C-C“-Bindungen erst ab ca. 600°C gebrochen werden, wodurch sich das starke Ansteigen des gasförmigen Anteils bei höheren Temperaturen erklären läßt. Entsprechend den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten wird dabei auch der Anteil von CO und CO₂ im Pyrolysegas zugunsten gasförmiger Kohlenwasserstoffe verringert. Das gebildete Pyrolyseöl besteht im Bereich der Niedertemperaturkonvertierung überwiegend aus Aliphaten und ähnelt daher dem natürlich gebildeten Erdöl.

Mit zunehmender Temperatur wird vermehrt die stabilere Molekülstruktur der organischen Substanz zersetzt, so daß zunehmend aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden; so enthält das bei 760°C erhaltene Öl ca. 31% einkernige Aromaten. Wird mit noch höherer Pyrolysetemperatur gearbeitet, so steigt der Gehalt an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) an, was der Hauptgrund dafür ist, daß sich die Konzepte der Klärschlamm-pyrolyse hauptsächlich auf die Niedertemperaturkonvertierung erstrecken. Analog nimmt mit zunehmender Pyrolysetemperatur der Anteil der kohlenstoffhaltigen Fraktion im Koks von 25-30% bei 300°C auf 15% bei 700°C ab. Die Verminderung des wäßrigen Anteils im Kondensat bei ansteigender Temperatur ist auf Reaktionen zurückzuführen, bei denen entsprechend den Vorgängen bei der Vergasung das vorhandene Wasser als Oxidationsmittel fungiert. Weiterhin hängen die Unterschiede in den Produkten auch davon ab, welcher Schlamm eingesetzt wird (Roh- oder Faulschlamm).

Hinsichtlich der Schadstoffemissionen der Pyrolyse ergibt sich folgendes:

a) Schwermetalle

Die Schwermetalle bleiben zumindest bei der Niedertemperaturkonvertierung nahezu quantitativ im festen Rückstand, wie aus *Bild 3-10* ersichtlich wird.

Einzig Quecksilber (*Bild 3-11*) wird aufgrund seines geringen Siedepunktes in die Gasphase (d.h. hier Permanentgase, Wasser und Öl) überführt - bei 350°C zu über 95% -, wogegen das nächstsiedende Cadmium (Cd) zu 95% im Pyrolysekoks verbleibt; allerdings zeigt sich mit Annäherung an die Siedetemperatur (767°C, *Tab. 3-10*) eine starke Abhängigkeit von der Verweilzeit.

Wie aus *Bild 3-12* ersichtlich wurde sie bei 625°C von der sonst üblichen einen Stunde auf 4 ausgeweitet, was zum verstärkten Austritt aus der Koksfraktion führt. Erst bei der Mittel- und Hochtemperaturkonvertierung werden auch die Metalle Blei, Zink und Zinn (Pb, Zn, Sn) in den Gaspfad verschleppt. Zumindest für den Bereich der Niedertemperaturschwelung gilt, daß das ausgetragene Quecksilber zum größten Teil an mitverfrachteten Staubpartikeln, die sich in der Ölphase anreichern, kondensiert und durch Zentrifugieren daher relativ leicht vom Öl getrennt werden kann [*STEGGER, 1992*].

Bild 3-10: Verteilung von Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink bei der Pyrolyse [KISTLER, 1986]

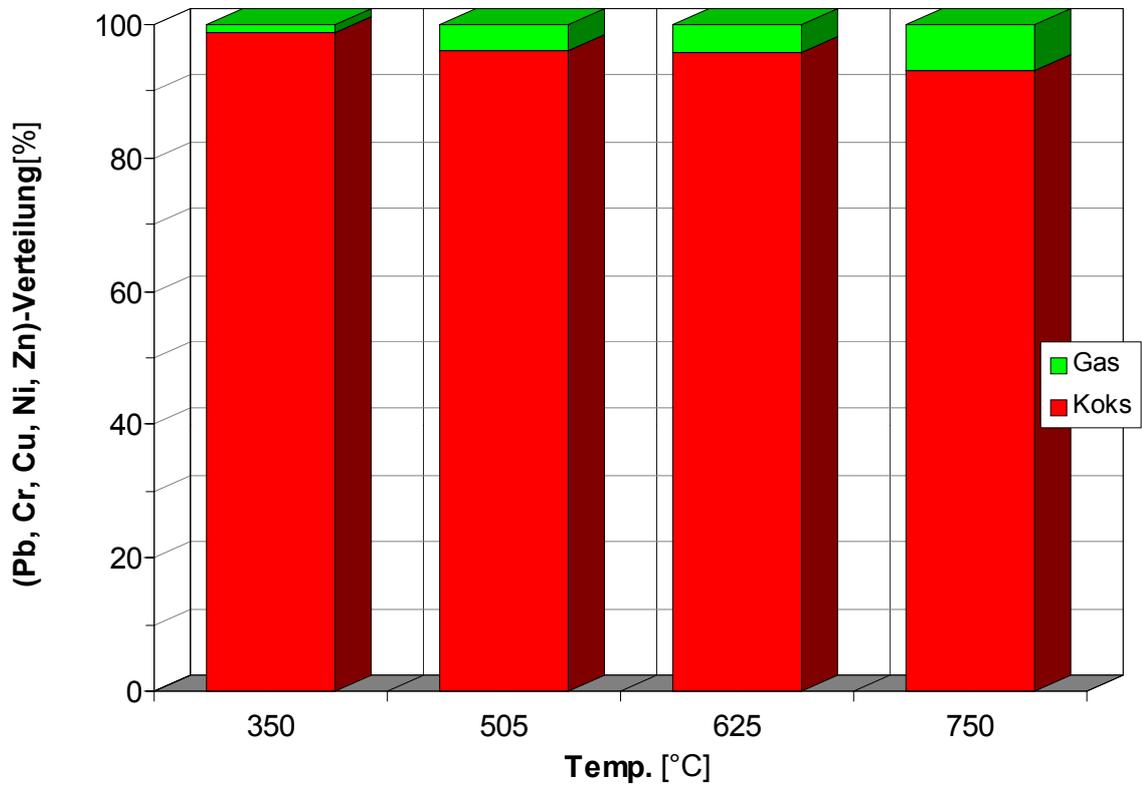


Bild 3-11: Verteilung von Quecksilber bei der Pyrolyse [KISTLER, 1986]

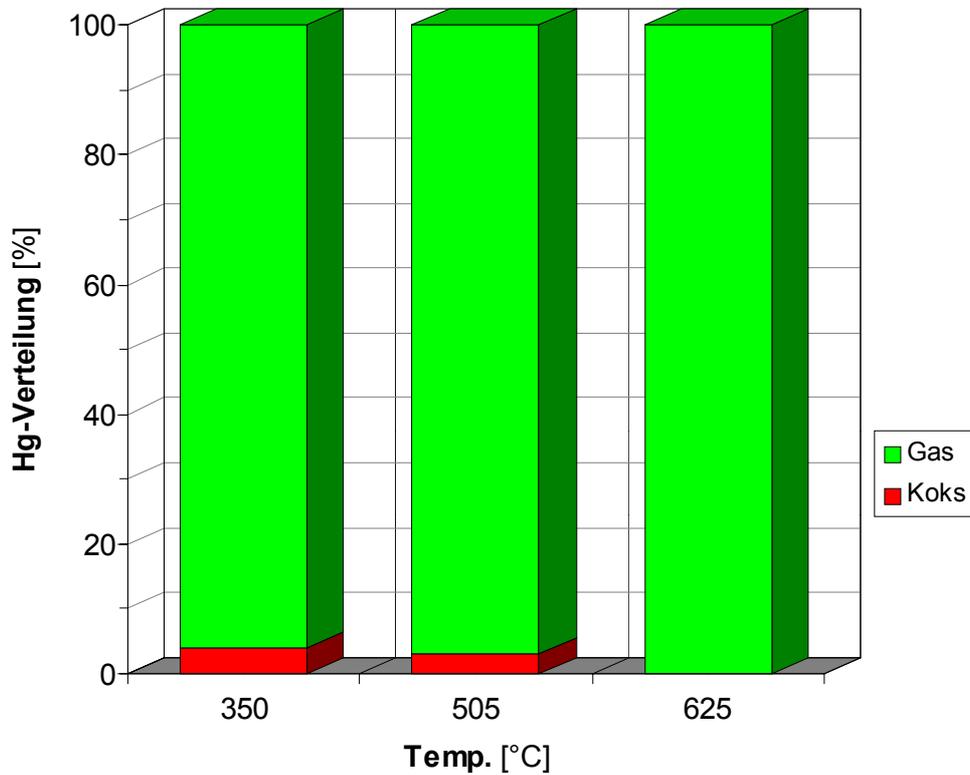
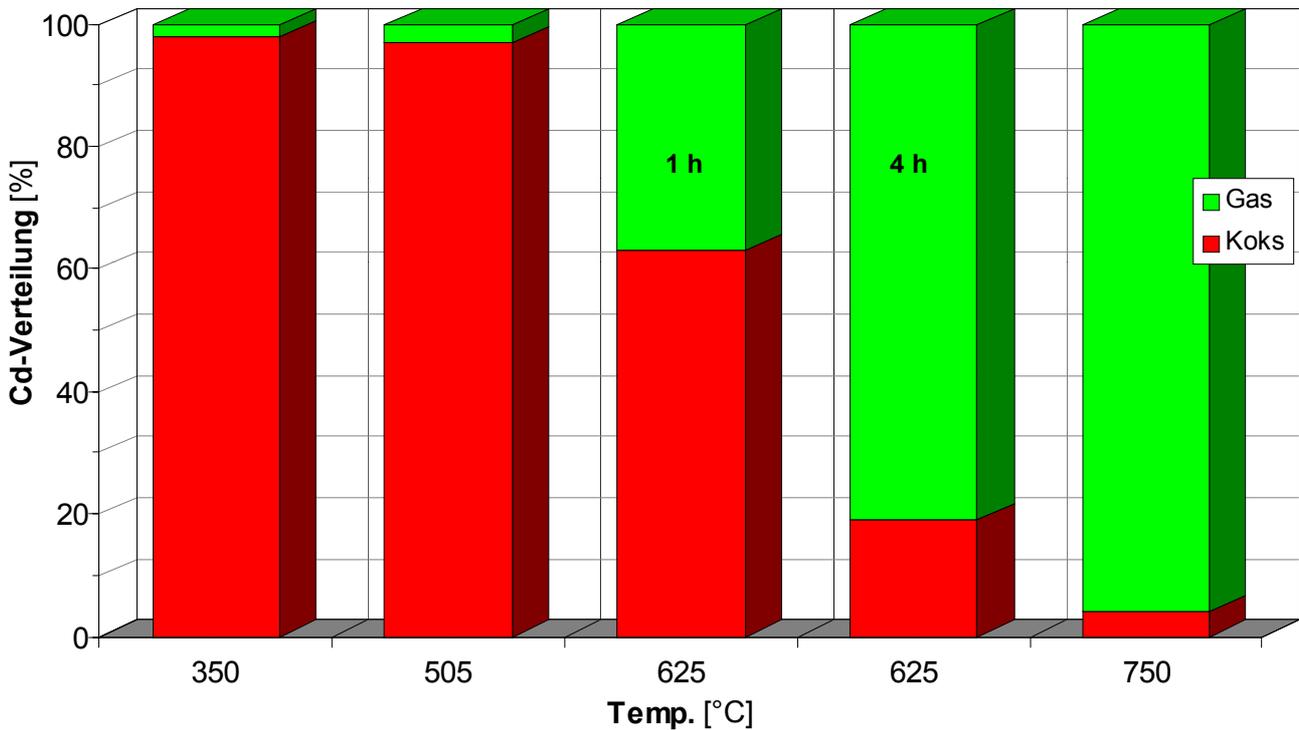


Bild 3-12: Verteilung von Cadmium bei der Pyrolyse [KISTLER, 1986]



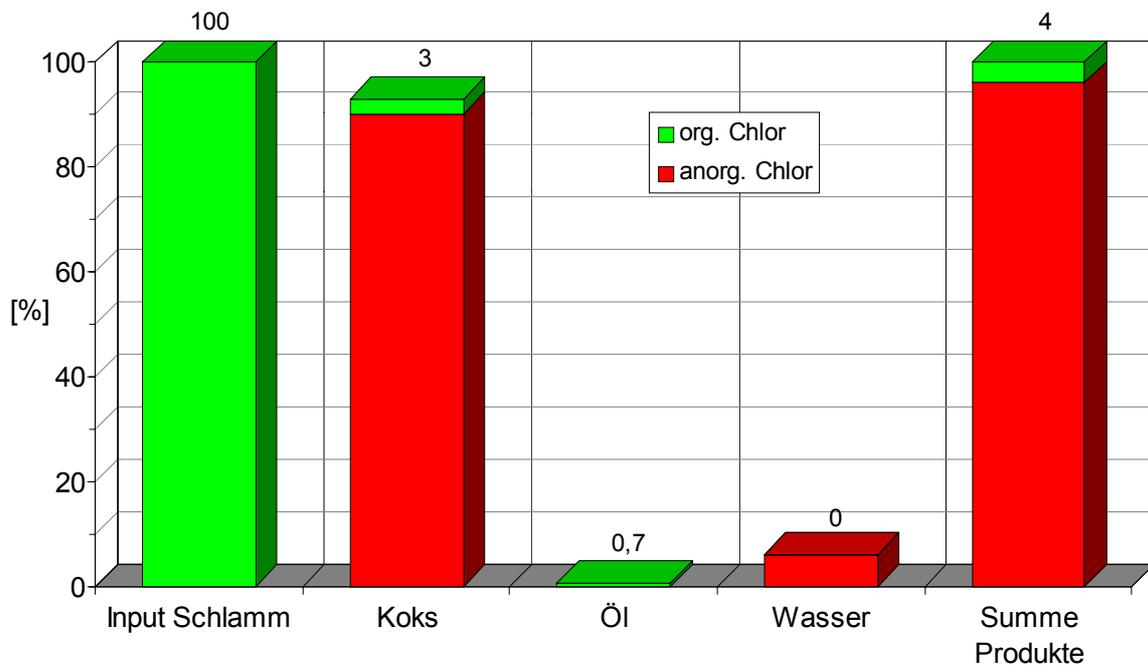
b) Chlororganische Verbindungen

Die mit dem Klärschlamm eingebrachte Chlororganik unterliegt dem Abbau zu anorganischem Chlorid. Die Mineralisierung und Verteilung chlororganischer Verbindungen ist in Bild 3-13 dargestellt.

Demnach werden Abbauraten zu über 96% festgestellt. Zu beachten ist dabei allerdings, daß sich diese Stoffe aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften im Pyrolyseöl aufkonzentrieren. Zwar machen sie nur 0,7% der über den Klärschlamm eingetragenen Chlororganik aus, und selbst thermisch eher schwer abbaubare polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD, PCDF) werden zerstört, doch ist gerade bei den letzteren aufgrund der Dechlorierungsmechanismen teilweise eine höhere Toxizität festzustellen; dann nämlich, wenn PCDD und PCDF mit Chlorierungsgraden > 4, d.h. mehr als 4 Chloratome pro Molekül eingebracht werden. Solche Stoffe durchlaufen beim Abbau auf jeden Fall das Stadium der 4-fach chlorierten Verbindungen. Das Kongener mit der höchsten Toxizität 2,3,7,8-Tetra CDD, welches unter dem Synonym Seveso-Gift traurige Berühmtheit erlangt hat, weist dabei 1.000-fach höhere Toxizitätsäquivalente als das Octa-CDD auf, so daß es bei ungenügender Verweilzeit bzw. inhomogener Temperaturverteilung im Reaktor zur „Bildung“ von toxischen Stoffen kommt. Der Optimierung der Pyrolysekammer bezüglich einer sorgfältigen Ausgestaltung hinsichtlich kritischer Einflußgrößen kommt daher besondere

Bedeutung zu. Alternativ dazu lassen sich die Dechlorierungseffekte in der Gasphase auch katalytisch beschleunigen [STEGGER, 1994b].

Bild 3-13: Abbauverhalten und Verteilung der eingetragenen Chlororganik [STEGGER, 1994a]



Von vornherein ausgeschlossen ist die Rekombination von Dioxinen/Furanen gemäß der sogenannten De-novo-Synthese [FAHLENKAMP ET AL., 1990], da die dazu notwendigen Reaktionsbedingungen ($T = 300-400^{\circ}\text{C}$, katalysiert durch Schwermetalle, kohlenstoffhaltiges Material, O_2 -Überschuß) aufgrund der herrschenden reduzierenden Atmosphäre nicht gegeben sind; gleiches gilt für die Synthese derartiger Verbindungen, wie sie in schlecht ausgestalteten Feuerräumen auftreten kann. Voraussetzung hierfür wären Temperaturen über $800-900^{\circ}\text{C}$, Sauerstoffmangel sowie kurze Verweilzeiten. Mit Ausnahme der Höchsttemperaturpyrolyse wird dieser Bereich nicht erreicht, so daß trotz der reduzierenden Atmosphäre keine Bildung möglich ist, da die Verweilzeiten bei der Pyrolyse ein Vielfaches jener in Brennkammern betragen.

Neben der Behandlung von Klärschlamm wird die Pyrolyse auch zur Vorbehandlung von Hausmüll und anderen Reststoffen eingesetzt (z.B. Thermoselect bzw. Schwel-Brenn-Verfahren von Siemens-KWU). Ziel dabei ist die Homogenisierung und Konditionierung des Einsatzgutes für die folgenden Verfahrensstufen der Verbrennung/-Vergasung [LEZENIK, 1994]. Entsprechend der Co-Verbrennung von Klärschlamm

mit Kohle bzw. Hausmüll gibt es daher auch Bestrebungen, ihn gemeinsam mit Hausmüll pyrolytisch zu behandeln, wobei Klärschlamm den Vorteil bietet, ein - im Vergleich zu herkömmlichen Siedlungsabfällen - sehr homogenes Material zu sein, was keiner aufwendigen Aufbereitung wie Zerkleinern oder Sieben bedarf.

3.3.3 Stoffliche Verwertung

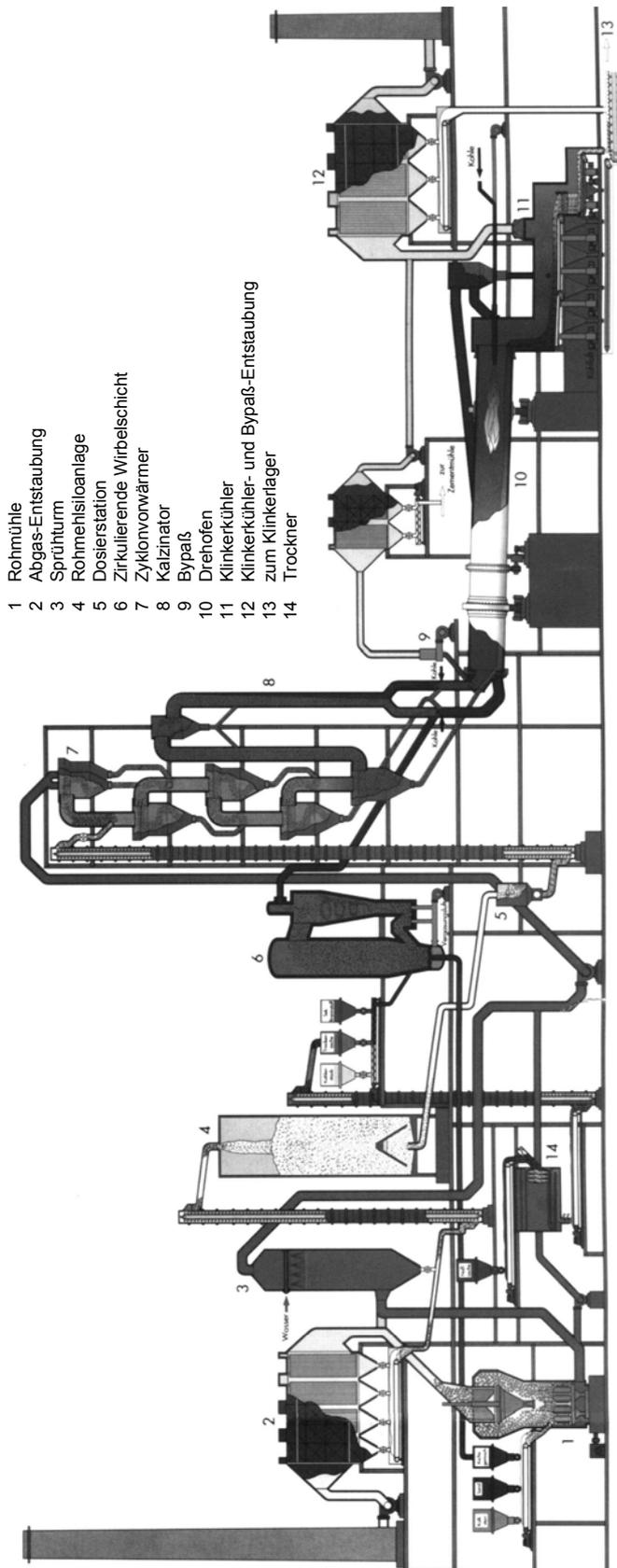
Im Gegensatz zur Energienutzung bei den thermischen Verfahren stehen im Falle der stofflichen Verwertung die Aschekompartimente im Vordergrund. Die Anorganik der Schlämme soll Teile der Primärrohstoffe ersetzen. Da die Energiedichte bei stofflichen Verwertungsanlagen in der Regel niedriger als in Kraftwerksblöcken liegt, ist hierbei jedoch meist zumindest teilgetrockneter Klärschlamm einzusetzen, da ein zu hoher Ballastwasseranteil die Feuerraumtemperatur herabsetzt.

3.3.3.1 Zementindustrie

1995 wurden in Deutschland in 66 Werken etwa 28 Mio. Tonnen Klinker produziert [FAULSTICH ET AL., 1998]. Basisrohstoffe für den Zementklinkerprozeß sind Kalkstein und Ton bzw. ein natürliches Gemisch dieser beiden Komponenten, der Kalk- oder Tonmergel, in einer solchen Zusammensetzung, daß sich ein Verhältnis von basischen (CaO , MgO) zu sauren/neutralen Bestandteilen (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) im Bereich um 2:1 einstellt. Während des Brenn- und Sinterprozesses entstehen daraus Calciumsilikate, -aluminate und -ferrite. Als Bestandteile der mineralischen Komponenten werden schon seit Jahrzehnten Hochofenschlacken eingesetzt (sog. Hütten- und Eisenportlandzemente); in jüngerer Zeit gibt es auch vielfältige Bestrebungen andere, anorganische Reststoffe in keramischen Prozessen zu verwerten. Eine quasi „in-situ“-Nutzung von Reststoffen stellt der Zementsinterprozeß selbst dar, da dort die Brennstoffaschen beispielsweise bei einem Einsatz von Steinkohle in der Feuerung mit einem Ascheanteil von etwa 8% direkt im Produkt eingebunden werden. Bei der Herstellung des Rohmehls werden zur exakten Einstellung der Kalk-, Silikat- und Aluminiumgehalte je nach Rohstoffvorkommen weitere Komponenten wie Sand (Silikatspender) oder Kohleaschen (überwiegend als Tonmineralträger) sowie Eisenerze eingesetzt.

Zum Brennen von Zementklinker dienen Drehrohröfen (*Bild 3-14*): Sie bestehen aus einem horizontal leicht geneigten Rohr, das sich langsam um seine eigene Achse dreht, innen mit Feuerfeststeinen ausgekleidet ist und über Kohlenstaub- oder Schwerölbrenner direkt beheizt wird.

Bild 3-14: Klärschlamm Einsatz in einem Zementwerk [RÜDERSDORF, 1998]



Die Ausgangsstoffe werden in der Rohmühle gemeinsam aufgemahlen und dabei gleichzeitig durch den Rauchgasstrom getrocknet (1). Das dabei ausgestragene Feinmaterial wird in Elektrofiltern (2) abgetrennt, in die Rohmehlsiloanlage (4) verbracht und über eine Dosierstation (5) in den mehrstufigen Zyklonvorwärmer (7) gefördert, wo das in den Tonmineralien chemisch gebundene Wasser verdampft. Der sich anschließende Kalzinator (8) dient der Entsäuerung des Rohmehls, d.h. der Umwandlung von CaCO_3 in CaO bei etwa 850°C .

Um die Endothermie dieses Vorganges auszugleichen, befindet sich am Kalzinatorende die Sekundär- oder Kalzinatorefeuerung, die über die Enthalpie der heißen Rauchgase hinaus zusätzliche Energie bereitstellt. Im folgenden Drehrohr (10) finden bei Feststoffverweilzeiten von ca. 20 min und -temperaturen von $1.400\text{-}1.500^\circ\text{C}$ die eigentlichen Umsetzungsreaktionen der Ausgangsstoffe in die Klinkermaterialien statt: Bildung von Di- und Tricalciumsilikat ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Tricalciumaluminat ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) sowie Tetracalciumaluminatferrit ($4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Dabei werden über die stirnseitige Primär- oder Ofenfeuerung, welche in der Regel mit Kohle oder Öl betrieben wird, Flammtemperaturen von $1.800\text{-}2.000^\circ\text{C}$ erreicht.

Bei älteren Anlagen findet die Kalzinierung und Versinterung (teilweise auch die Vorwärmung) in einem einzigen Drehrohr statt, das dann Längen über 200 m erreichen kann. Aus Gründen der genaueren Prozeßsteuerung werden diese Verfahrensstufen bei neu zu errichtenden Anlagen jedoch getrennt. Das gesinterte Material wird in den Klinkerkühler (11) ausgetragen, gekühlt und in das Lager verbracht (13). Die hier dargestellte Klinkeranlage der Rüdersdorfer Zement GmbH wurde 1995 errichtet und speziell auch für den Einsatz von energiereichen Abfallmaterialien ausgelegt. Hierzu wurde eine zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) integriert, über die Reststoffe wie kontaminierte Althölzer, Altgummi, ölhaltige Böden oder auch „Brennstoff aus Müll“ (BRAM) aufgegeben werden können [OBERMEIER ET AL., 1997]. Derartige Einsatzstoffe, die in der Hauptfeuerung entweder aus Gründen der exakten Einstellung der Rohstoffmischung oder eines zu geringen Heizwertes nicht oder nur bedingt einsetzbar sind, werden dort unterstöchiometrisch umgesetzt und das erzeugte Schwachgas im Kalzinator definiert verbrannt. Dadurch erhöht sich einerseits die Verweilzeit im Hochtemperaturbereich, andererseits laufen Reaktionen in der Gasphase erheblich vollständiger und schneller ab, als dies bei direkter Aufgabe in der Sekundärfeuerung möglich wäre, wobei Trocknung, Entgasung, Vergasung und Verbrennung parallel ablaufen müßten.

Die entstehende Asche wird zwischengebunkert und kann über eine Dosierstation den übrigen Rohmehlkomponenten je nach Erfordernis exakt zugegeben werden. Der Energiebedarf für die Herstellung von Zementklinkern stellt einen wesentlichen Kostenfaktor dar. Maßgeblich für den Einsatz energiereicher Reststoffe ist der thermische Energieaufwand, der mit 3.000-3.600 Megajoule pro Tonne Produkt, den Löwenanteil der Prozeßenergie ausmacht (Tab. 3-15).

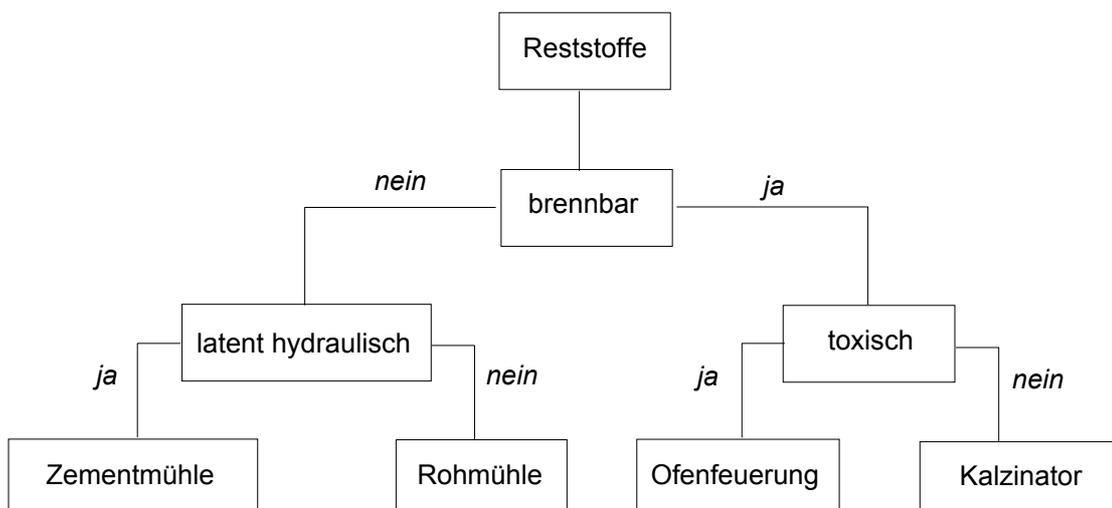
Tab. 3-15: Energiebedarf des Zementklinkerprozesses

[MJ/t _{Produkt}]	Feige 1992	Kreft 1993	Lichtensteiger 1997	Kehl 1997	Faulstich 1998	Achternbosch 2000
thermisch	3.350	3.300	3.600	3.050	3.000	3.600
elektrisch	-	(inkl. Mahlen) 360	180	-	-	-
Mahlung	-	-	120	-	-	-

In Bild 3-15 werden folgende Eingabestellen für Abfallmaterialien im Zementklinkerprozeß genannt. Die primäre Unterscheidung richtet sich nach der Brennbarkeit (Heizwert) und dem Aschegehalt des Materials.

- 1) Energetisch inerte, d.h. mineralische Reststoffe können demnach entweder in der Zementmühle dem schon fertig gebrannten Klinker zugemischt werden, sofern sie - analog dem Zement - hydraulische Eigenschaften aufweisen, ansonsten aber über die Rohmühle gemeinsam mit den konventionellen Rohstoffen.
- 2) Brennbar Materialien werden zur Deckung des Energiebedarfs in der Feuerung eingesetzt. Wie erwähnt stehen hierzu prinzipiell 2 Möglichkeiten zur Verfügung:
 - a) Die Kalzinatorfeuerung: Hier können aufgrund des mäßigen Temperaturniveaus von 800-900°C auch relativ heizwertarme Stoffe eingesetzt werden. Gleichzeitig ist dadurch jedoch auch der Einsatz auf toxisch weitgehend unbedenkliche Materialien beschränkt, da bei diesen Temperaturen keine sichere Zerstörung persistenter organischer Verbindungen gewährleistet wird. So schreibt auch die 17. BImSchV nach der letzten Verbrennungsluftzufuhr eine garantierte Mindesttemperatur von 850°C für hausmüllähnliche Abfälle bzw. von 1.100°C für Sonderabfälle vor.
 - b) Für die Primärfeuerung gilt der umgekehrte Fall: Da die Klinkerbildungsreaktionen Temperaturen über 1.400°C erfordern, können hier nur hochenergetische Stoffe eingesetzt werden (z.B. Altöle, Altreifen u.a.); vorhandene organische Kontaminanten werden dabei zerstört.

Bild 3-15: Aufgabemöglichkeiten [KREFT, 1988]



Die thermischen Verhältnisse in einer Zementanlage bestehend aus Zyklonvorwärmer, Calcinator, Drehrohrofen und Kühler sind Tab. 3-16 zu entnehmen. Demnach sind Verweilzeit und Temperaturen sowohl feststoff- als auch gasseitig ausreichend, um den gesetzlichen Anforderungen der 17. BImSchV gerecht zu werden.

Beim Einsatz von Klärschlämmen werden die mineralischen Bestandteile nach der exothermen Oxidation der Organik unmittelbar in den Klinker eingebunden; die freiwerdende Energie dient der Erzeugung bzw. der Aufrechterhaltung der notwendigen Prozeßtemperaturen. Limitierende Faktoren sind vor allem der Quecksilbergehalt des Schlammes sowie die erforderliche Qualität des Klinkermaterials. Die höher siedenden Schwermetalle werden eingebunden, die entstandenen sauren Schadgase (hauptsächlich SO₂, HCl, HF) werden in der Regel durch den Zementrohstoff sorptiv gebunden und durch dessen basische Eigenschaften neutralisiert, während organische Schadstoffe bei diesen hohen Temperaturen vollständig zerstört werden. Kritisch ist auch das Schwermetall Chrom zu betrachten, da höhere Gehalte zur sog. Maurerkrätze führen können, so daß im Falle von Sackware - im Gegensatz zu Transportbeton, bei dem der direkte Hautkontakt zu vernachlässigen ist - dem fertigen Produkt Eisen(II)Sulfat zugesetzt wird, welches das maßgebliche Cr^{VI} in harmloseres Cr^{III} reduziert. Die Zemente erhalten dann die Spezifikation „chromatenarm nach TRGS 613“; der wasserlösliche Chromatgehalt muß dann unter 2 mg/kg Trockenmasse liegen [TRGS 613, 1999].

Tab. 3-16: Temperatur und Verweilzeit im Klinkerprozeß [ACHTERNBOSCH/BRÄUTIGAM, 2000]

	Temperatur [°C]		Verweilzeit	
	Feststoff [°C]	Gas [°C]	Feststoff [min]	Gas [s]
E-Filter	-	150	-	10
Vorwärmer	150 - 180	350 - 800	1	10
Calcinator	700 - 800	1.100	1	3
Drehrohrofen	800 - 1.450	1.000 - 2.000	30 - 45	5 - 10
Kühler	200 - 1.100	20 - 1.000	30	1

Aufgabemöglichkeiten für Klärschlämme sind sowohl die Kalzinator- als auch die Ofenfeuerung, wobei aus Gründen der Prozeßstabilität nur (teil)getrockneter Klärschlamm eingesetzt werden kann. Ein weiterer Nachteil besteht in dem relativ hohen Chlorid- und Alkaliengehalt, was die Bildung niedrigschmelzender Komponenten

begünstigt, so daß bei gutseitigen Prozeßtemperaturen von 1.400-1.500°C die Gefahr von Verbackungen im Sinterprozeß besteht (insbesondere auch durch die Ausbildung interner Kreisläufe zwischen Drehrohr und Kalzinator).

Im Falle des abgebildeten Zementwerks werden laut [KEHL ET AL., 1997] maximal 5% des Rohmaterials als Abfallstoffe über die zirkulierende Wirbelschicht bereitgestellt. Je nach Kalksteinvorkommen können entweder Sand oder Ton durch den Schluff ersetzt werden. Laut [PESCHEN/ARNSWALD, 1998] sind technisch wahrscheinlich 3-5% der Zementrohstoffe durch Klärschlamm substituierbar; bei einem Aschegehalt von 50% entspräche dies demnach 15-25 kg Anorganik pro Tonne Kalksteinmischung. In [THOME-KOZMIENSKY, 1998] wird für den Klärschlammeinsatz ein Überschlagswert von 50 kg TR pro Tonne Klinker genannt. Berücksichtigt man den Calcinierverlust der karbonathaltigen Ausgangsmaterialien von ca. 30%, verringert sich dieser Anteil bezüglich der Ausgangsmischung auf ca. 35 kg TR pro Tonne Primärrohstoff, entsprechend 3,5%.

3.3.3.2 Asphaltindustrie

Asphaltmischgut wurde 1995 in der Größenordnung von 66 Mio. Tonnen produziert, davon 43 Mio. t in ca. 500 Anlagen der alten Bundesländer [FAULSTICH ET AL., 1998]. Für die Herstellung werden Kies, (Edel)Splitt sowie (Brech)Sand und sogenannter Füller (Gesteinsmehl) benötigt, wobei sich deren Anteile nach Qualität (spätere Belastung) und Einbauart (z.B. Trag-, Binder- oder Deckschicht) zusammensetzen. Die Mineralstoffe haben die Aufgabe, auftretende Druckkräfte aufzunehmen und abzuleiten, die Griffigkeit der Fahrbahnoberfläche zu gewährleisten und dem Verschleiß entgegenzuwirken. Daher müssen sie druck- und schlagfest, witterungs- und frostbeständig sowie frei von organischen, mergeligen oder tonigen Bestandteilen sein. Füller bezeichnet Gesteinsmehl der Korngruppe 0/0,09; er verbessert den Feinkornbereich im Mischgut, verringert dadurch die Hohlräume im Asphalt bzw. den Bindemittelanteil; außerdem versteift er das Bitumen und stabilisiert dessen Eigenschaften bei höheren Temperaturen; ein zu hoher Fülleranteil vermindert jedoch die Klebekraft des Bitumens. Unterschieden werden Fremdfüller (meist Kalksteinmehl), Eigenfüller (bereits im Mineralstoff enthaltene Feinanteile) und Rückgewinnungsfüller (bei der Entstaubung der Heißgase anfallende Feinanteile). Als Bindemittel für das Mischgut fungiert heute ausschließlich Bitumen, welches im Heißmischgut als Schmiermittel den Einbau erleichtert und unter 90°C zähplastisch wird und damit sein Gebrauchsverhalten als Bindemittel erreicht; der früher ebenfalls eingesetzte Teer aus der Steinkohlenverkokung wird insbesondere aufgrund seiner hohen PAK-

Gehalte nicht mehr verwendet; alter, teerhaltiger Straßenaufbruch darf nur unter Auflagen als Untertragschicht unter einer wasserundurchlässigen Deckschicht recycelt werden.

Das Verfahrensfließbild eines Asphaltmischwerkes unter Verwendung von Klärschlammgranulat zeigt *Bild 3-16*. Die Mineralstoffe werden in eine Trocken- und Heiztrommel dosiert und dort im Gegenstrom mit Heißluft beaufschlagt. Das erhitzte Material wird in den wärmesolierten Mischurm gefördert, entsprechend der jeweiligen Rezeptur mit Füller versetzt und mit heißem Bitumen vermischt. Das fertige Mischgut verläßt die Anlage - evtl. nach Zwischenlagerung im ebenfalls isolierten Mischgutsilo - mit einer Temperatur von etwa 170°C.

Für die mineralische Zusammensetzung von Asphalttragschichten unterschiedlicher Qualitäten (AO für die untere Hälfte der Tragschicht bis CS für besonders beanspruchte Verkehrsflächen) werden folgende Verhältnisse aufgeführt, wobei der Fülleranteil grau hinterlegt ist:

Tab. 3-17: Mineralische Anforderungen an Asphalttragschichten [NESTLE, 1993]

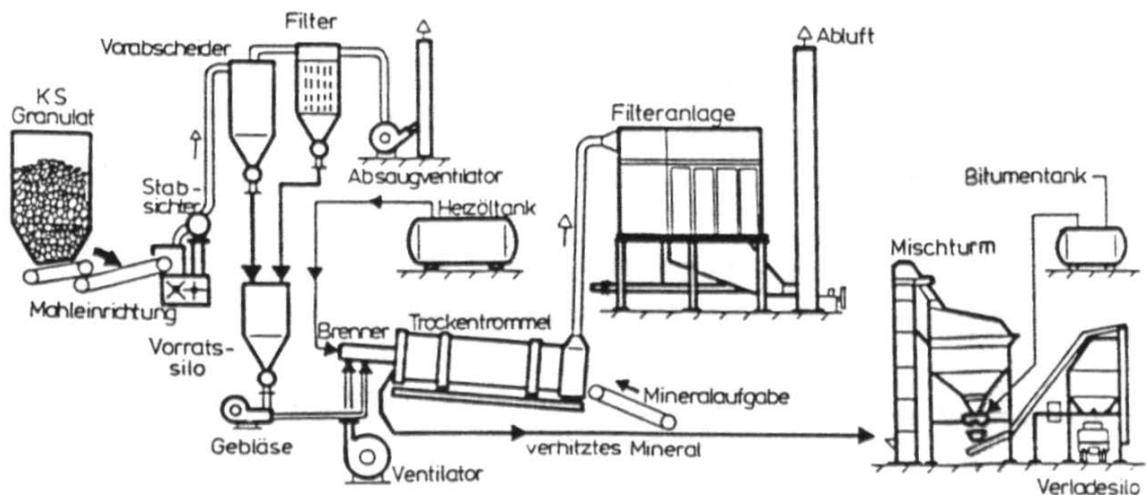
Mischgut	AO	A	B	C	CS
Körnung [mm]	0/2 bis 0/32	0/2 bis 0/32	0/22 bis 0/32	0/22 bis 0/32	> 60 Gew.% gebr. Korn >2 mm in 0/22 bis 0/32
> 2 mm [Gew.%]	0-80	0-35	> 35-60	> 60-80	> 60-80
< 0,09 mm [Gew.%]	2-20	4-20	3-12	3-10	3-10
Überkorn [Gew.%]	20	10	10	10	10
Verhältnis Brech- zu Natursand	beliebig	beliebig	beliebig	beliebig	> 1:1

In [ZTV, 1990] werden als Grenzwerte für den Fülleranteil bei Fahrbahndecken aus Asphalt 7-13% genannt.

Der spezifische Prozeßenergiebedarf für die Asphaltherstellung ist entsprechend ihres niederen Temperaturniveaus von 200-250°C, des geringen Trocknungsaufwandes für die Mineralstoffe sowie der Tatsache, daß keine endothermen Bildungs- oder Umwandlungsreaktionen stattfinden mit 270 [MÄRTENS, 1989] bis 335 [JUNGHÄNEL, 1996] MJ pro Tonne Mischgut vergleichsweise bescheiden. Die Verwendung von Klärschlamm bei der Asphaltherstellung kann dabei bis zu 6 kg Heizöl EL pro Tonne Asphalt zur Heizung der Bitumenemulsion einsparen [PÜSCHEL ET AL., 1995], was allerdings die absolute Obergrenze darstellen sollte: 6 kg H_{EL} entsprächen etwa

260 MJ; mit einem Heizwert von getrocknetem Klärschlamm von etwa 11-12 MJ/kg bedeutete dies einen Einsatz von ca. 23 kg Klärschlamm und damit 11,5 bzw. 7 kg mineralischer Anteil in Form von feinkörniger Asche, wodurch der Klärschlamm fast zum 100%igen Füllersubstitut würde. Die bei der Verbrennung entstehende Asche sowie Stäube aus der Trocknung und Rauchgasreinigung werden dem Asphalt gemeinsam mit den konventionellen Mineralstoffen (Sand/Splitt/Straßenaufbruch) und dem Bindemittel Bitumen zugemischt.

Bild 3-16: Klärschlammverwertung nach dem Alfelder Modell [MÄRTENS, 1989]



Gescheitert ist das Verfahren letztlich an den Anforderungen, welche emissionsrechtlich vorgegeben wurden; eine rauchgasseitige Ertüchtigung der Anlage hätte die Preisvorteile zunichte gemacht.

Um diesem Dilemma zu entgehen, wird der Ascheinsatz aus der herkömmlichen Klärschlammverbrennung als Einsatzgut bei der Asphaltproduktion untersucht, wobei mit einem Ascheanteil von etwa 25-50% des 10%igen Fülleranteils für Untertragschichten gerechnet wird. Durch die mögliche Zwischenlagerfähigkeit der Asche im Gegensatz zum Klärschlamm wird auch der Schwierigkeit begegnet, daß die Herstellung von Asphaltmischgut noch stärker als andere Baubranchen saisonal sehr stark beeinflusst wird [KÖRNIG, 1998].

3.3.3.3 Einsatz in der Grobkeramikindustrie

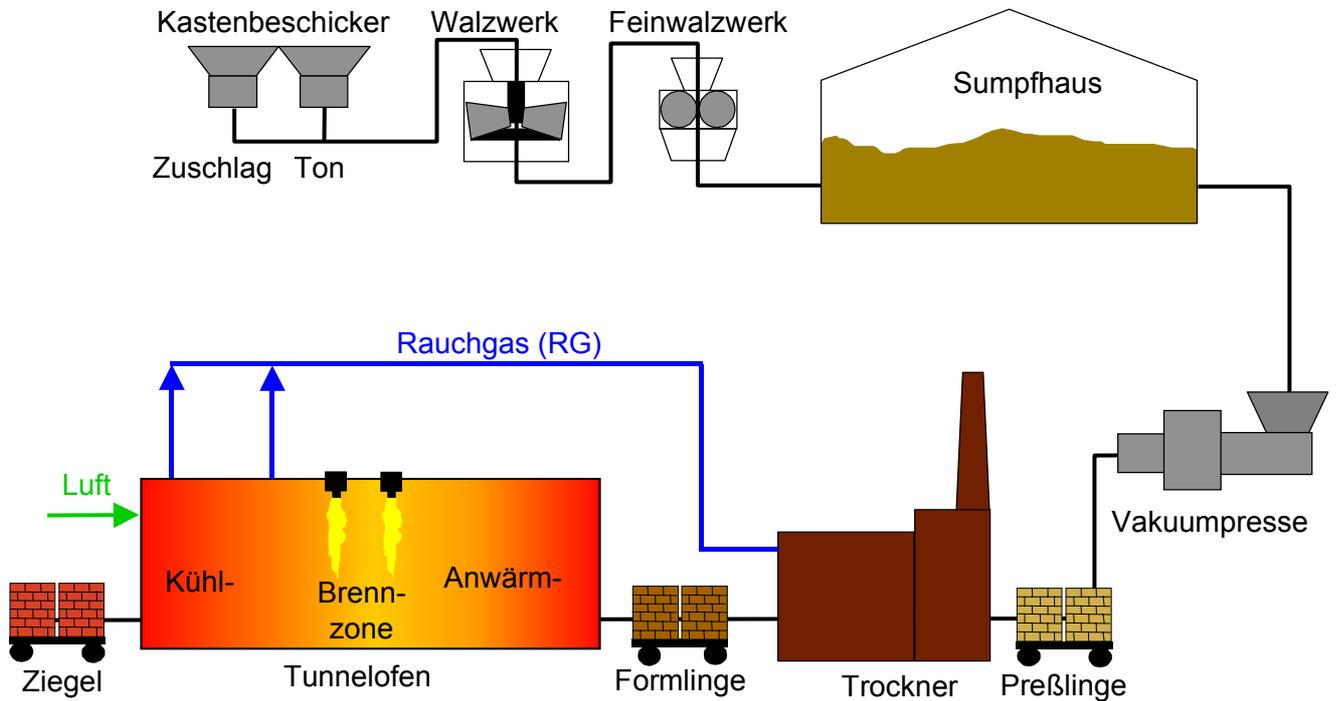
In der Bundesrepublik werden jährlich ca. 30 Mio. Tonnen keramische Erzeugnisse hergestellt, von denen Ziegel und Klinker den weitaus größten Anteil haben.

Ausgangskomponenten für die Ziegelproduktion sind Tone und Lehme sowie - je nach Rohstoffvorkommen - Magerungsmittel, die den Sinterprozeß unterstützen; hierbei handelt es sich überwiegend um silikatische Materialien wie Sand oder Schlacke aus der Kohleverbrennung u.ä. Unterschieden werden muß die Herstellung von Mauer- und Schallschutzziegeln sowie Dachziegeln bzw. Mauerklinkern: Während letztere zu einem möglichst dichten Scherben gebrannt werden, um die Wasseraufnahme und damit u.a. auch die Frostbeständigkeit zu gewährleisten, da sie als Dachabdeckung bzw. Verblender im Außenbereich der Witterung direkt ausgesetzt sind, werden den Mauer- und Schallschutzziegeln gezielt Porosierungsmittel zugegeben, welche beim Brennvorgang ausgetrieben werden und verbrennen. Die dabei entstehenden Poren verringern die Rohdichte und Festigkeit der Steine und führen zu stark verbesserten Wärme- und Trittschalldämmeigenschaften.

Den Prozeß der Ziegelherstellung schildert *Bild 3-17*: Über den Kastenbeschicker werden die feuchten Ausgangsmaterialien aufgegeben, in Brechern, Kollergängen, Tonhobeln u.ä. zerkleinert und anschließend im Feinwalzwerk homogenisiert und gemischt. Das Gemenge wird im sogenannten Sumpfhaus zwischengelagert („Mauken“), wodurch ein weiterer Feuchtigkeitsausgleich stattfindet. In der Vakuumpresse werden die Preßlinge in der Regel nach dem Strangpreßverfahren geformt, wobei mittels unterschiedlicher Mundstücke Maße sowie Lochanzahl bzw. -form variiert werden können, und auf Tunnelofenwagen (TOW) gestapelt. Die Trocknungsanlagen sind meist als Durchlauf- oder Kammertrockner ausgebildet, für deren Beheizung in der Regel die Abluft des Brennofens genutzt wird.

Das Brennen von Ziegel- und Klinkermaterialien erfolgt überwiegend in Tunnelöfen, wobei das Temperaturniveau beim Ziegelbrand zwischen 900 und 1.000°C liegt, beim Klinkerbrand dagegen bis 1.150°C. Die Öfen sind in ihrer Längsachse in Vorwärm-, Brenn- und Kühlzone untergliedert. In der Vorwärmzone wird Rest- und Kristallwasser ausgetrieben, organische Substanzen (natürlich enthalten oder über Sägemehl, Styropor, Kohlepulver als Porosierungsmittel zugesetzt) beginnen zu verschwelen und erste Mineralumwandlungen finden statt. Die Brennzone sorgt für die Bildung neuer Kristallphasen (Glas- und Schmelzphasenbildung), wodurch der Scherben versintert, sowie für die Farbbildung. In der Kühlzone wandeln sich einige Minerale von der Hoch- in die Tieftemperaturmodifikation um, was mit Schwund des Scherbens einhergeht. Das Brenngut wird in Ofenwagen schubweise durch den Ofen geführt. Tunnelöfen arbeiten bezüglich der Heißgas- und Kühlmedienführung im Gegenstromprinzip, d.h. die Luft durchströmt den Kanal entgegen der Materialrichtung. Die Beheizung erfolgt überwiegend mit Öl oder Gas.

Bild 3-17: Ziegelherstellung



Tab. 3-18 zeigt den spezifischen Energiebedarf in Megajoule je Tonne Produkt. Die für den Einsatz energiehaltiger Reststoffe maßgeblichen Werte der Prozeßenergie (Brennstoff und Porosierungsmittel) sind grau unterlegt. Der Bedarf an elektrischer Energie und Treibstoffen wird durch den Reststoffeinsatz nicht beeinflusst.

Tab. 3-18: Energieeinsatz bei der Mauerziegelproduktion

		Bartusch, R. 2002	Grehl 1995	Junge, K. 1991	Koch 1994		
[MJ/t _{Produkt}]		Mittel	-	Mittel	4 AU, 4 D, 1 CH	IZF	CH _{stat}
1	Porosierungsmittel	110	294	377	526	364	4
2	Brennstoff (Heizöl/Butan)	1.410	1.265	1.212	1.242	1.642	2.110
3	Prozeßenergie (1+2)	1.520	1.559	1.589	1.768	2.006	2.114
4	Elektrisch	117	-	-	144	144	187
5	Diesel/Benzin (stat.+Werksverk.)	-	-	-	32	36	50
6	Gesamt	-	-	-	1.944	2.186	2.351

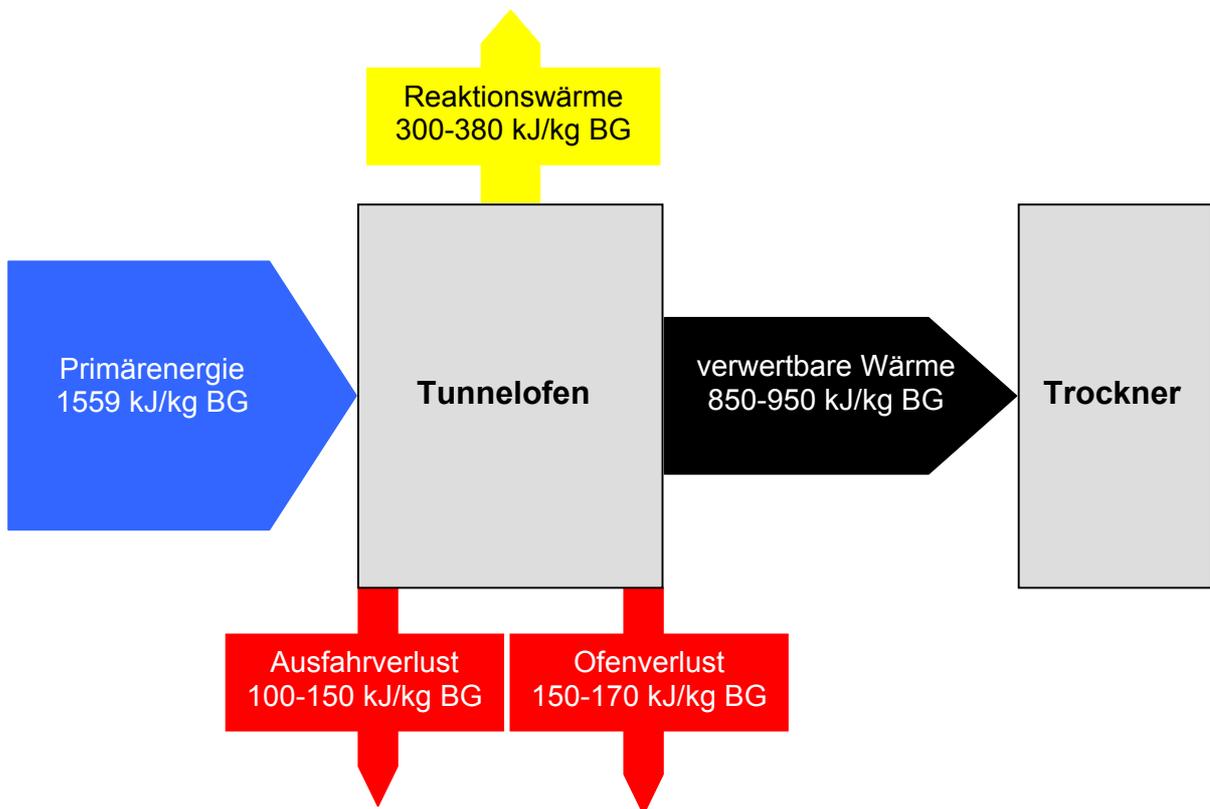
Die neuesten Zahlen stammen von [BARTUSCH, 2002] und geben als Prozeßenergie 1.520 MJ/t an; für das Ziegelwerk Grehl, auf dem auch die Prozeßenergiebilanz in

Bild 3-18 basiert, werden 1.559 MJ pro Tonne Produkt veranschlagt, während nach [JUNGE, 1991] der Mittelwert von 22 Tunnelöfen zur Mauerziegelproduktion bei 1.590 MJ/t Produkt liegt.

Die Daten von [KOCH, 1994] repräsentieren folgende Verhältnisse: Die erste Spalte zeigt die Mittelwerte einer Erhebung in 4 österreichischen, 4 deutschen und einer schweizer Ziegelei. Die mittlere Spalte entstammt Durchschnittsangaben des Instituts für Ziegelforschung in Essen, während die letzten Angaben die Energieverbrauchsstatistik der schweizer Ziegelindustrie widerspiegeln. Deutlich aus dem Rahmen fällt hier der extrem niedrige Energieeinsatz über Porosierungsmittel, wohingegen der Brennstoffwert erhöht ist, was darin begründet sein dürfte, daß hierbei der Anteil an Ziegeleien, welche Klinkerprodukte oder Dachziegel erzeugen, unverhältnismäßig hoch ist.

Von den insgesamt eingebrachten 1.559 kJ pro kg Brenngut (BG) werden knapp 22% direkt als Sinterenergie benötigt, 8% stellen Ausfahrverluste (Ziegel und TOW) dar, knapp 10% gehen durch Strahlung und Konvektion des Brennofens verloren, während 58% als verwertbare Wärmemenge dem Trockner zugeführt und zur Wasserverdampfung genutzt werden.

Bild 3-18: Energiebilanz Ziegelherstellung [GREHL, 1995]



Die Erforschung des Einsatzes von Klärschlämmen in der Keramikindustrie verfolgt zwei Konzepte:

- direkter Schlammeinsatz
- Verwendung von Klärschlammasche

Während sich die Nutzung des Schlammfilterkuchens wegen des Bläheeffektes aufgrund des hohen organischen Anteils auf die Verwendung als Porosierungsmittel bei der Mauerziegelproduktion beschränkt, wurde der Ascheinsatz auch für den Bereich der Pflasterstein- und Steinzeugproduktion, bei denen ein möglichst dicht gebrannter Scherben erreicht werden soll, untersucht [WEINGARTZ ET AL., 1998 \ ASANO, 1998].

Vorteil des Einsatzes bei der Grobkeramikproduktion ist, daß dort ohnehin mit feuchtem Ton gemischt wird; eine (Voll)Trocknung ist daher nicht erforderlich. Probleme ergeben sich bei Verwendung des Schlammes u.a. dadurch, daß die herkömmlich zugesetzten Porosierungsmittel in erster Linie Ausbrennstoffe darstellen, ein Blähen ist aus Gründen der geforderten Maßhaltigkeit der Produkte nicht erwünscht. 5 bis 10% Klärschlamm-TR gelten als praktikable Einsatzmenge; Schwermetalle werden gut eingebunden, allerdings ist eine starke Geruchsbelästigung durch Schwelgase im Bereich des Trockners und der Anwärmzone zu beklagen, was eine Abgasreinigung erforderlich macht [THIEDE, 1995].

Diese Nachteile werden durch den Einsatz der Asche umgangen [HAUCK/RUPPIK, 1998]. In der Vergangenheit traten aber Schwierigkeiten aufgrund von (Gips)-Ausblühungen vor allem bei dem bis zu 100%igen Ascheinsatz auf [DAIDO, 1998]; ursächlich hierfür dürften die hohen Kalkgehalte (nach Konditionierung) sein. Aus diesem Grund dürfen die Inhaltsstoffe ‚Kalk‘ und ‚Schwefel‘ bestimmte Werte nicht überschreiten. In Japan wurde das Konzept „Ziegel aus 100% Asche“ teilweise großtechnisch umgesetzt; die Verhältnisse dürften sich aber aufgrund der dortigen Sondersituation - die Kommunen betreiben sowohl die Kläranlagen als auch die Ascheverwertung und sind zugleich Abnahmemonopolisten der erzeugten Produkte - nicht ohne weiteres auf Deutschland übertragen lassen.

Den Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Produktqualität von Mauerziegeln zeigen die Darstellungen in *Bild 3-19* bis *Bild 3-21* (die in der Legende in geschweiften Klammern eingetragenen Zahlen stellen hierbei jeweils die Werte der Ziegel ohne Klärschlamm dar). Demnach fällt die relative Druckfestigkeit mit steigendem Anteil des Klärschlammes (KS); ähnliche Ergebnisse liefern auch die Untersuchungen von [TRAUNER, 1993] und [GREHL/VONIER, 1996]. Die Verwendung von Klärschlamm-Asche (KS-A) führt erwartungsgemäß zu niedrigeren Abnahmen.

Bild 3-19: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Druckfestigkeit von Mauerziegeln

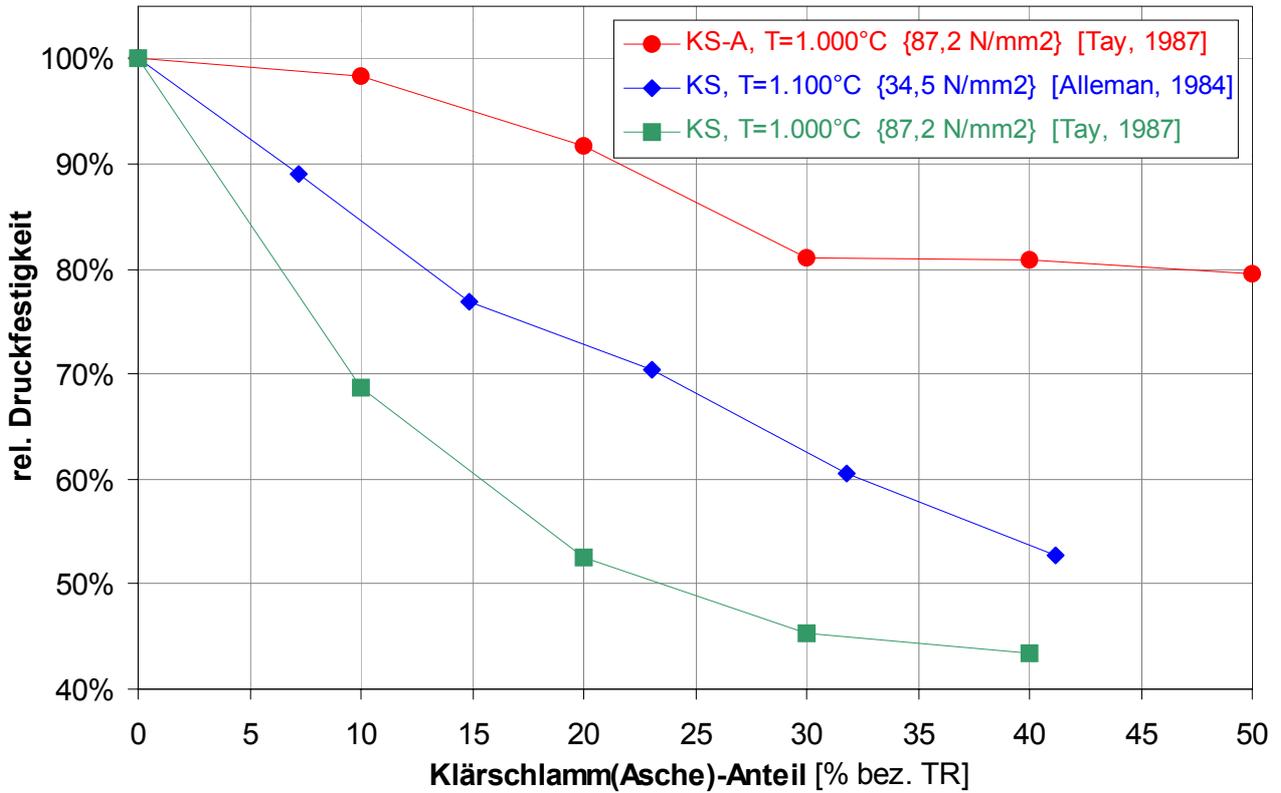
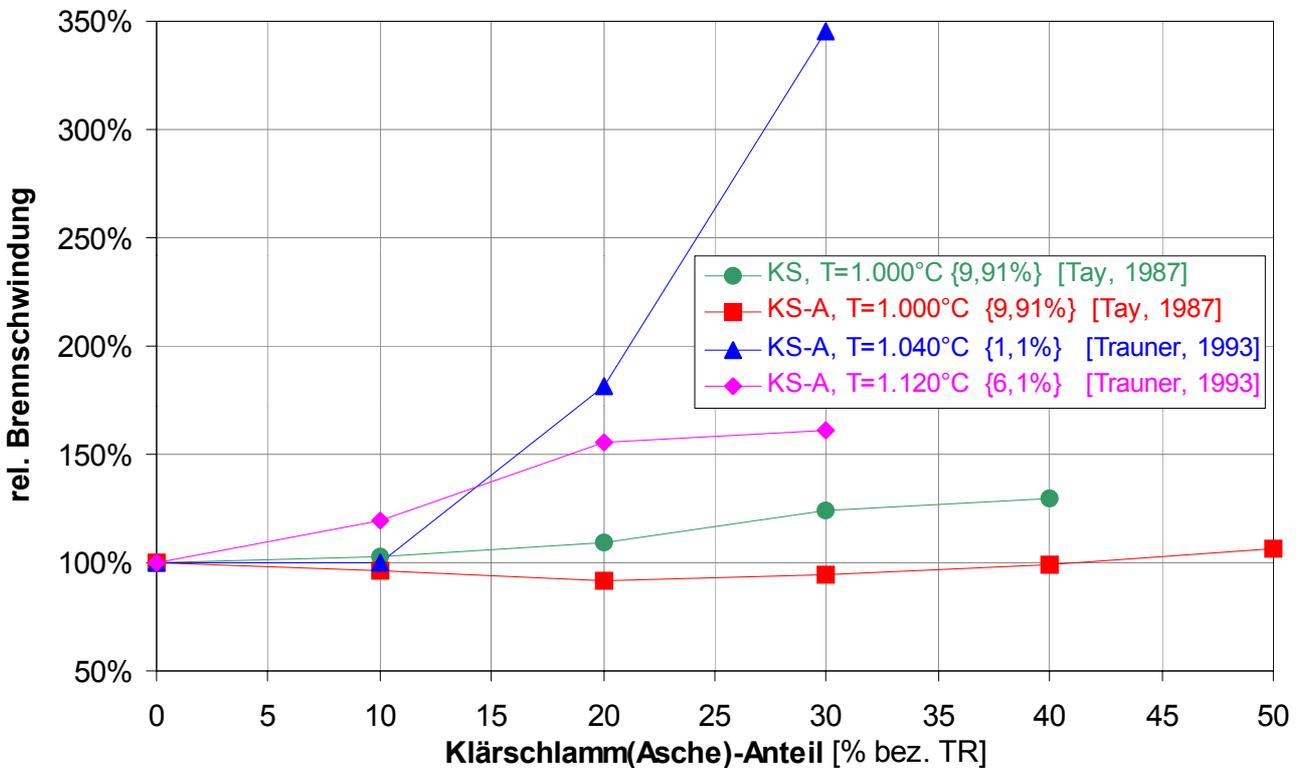
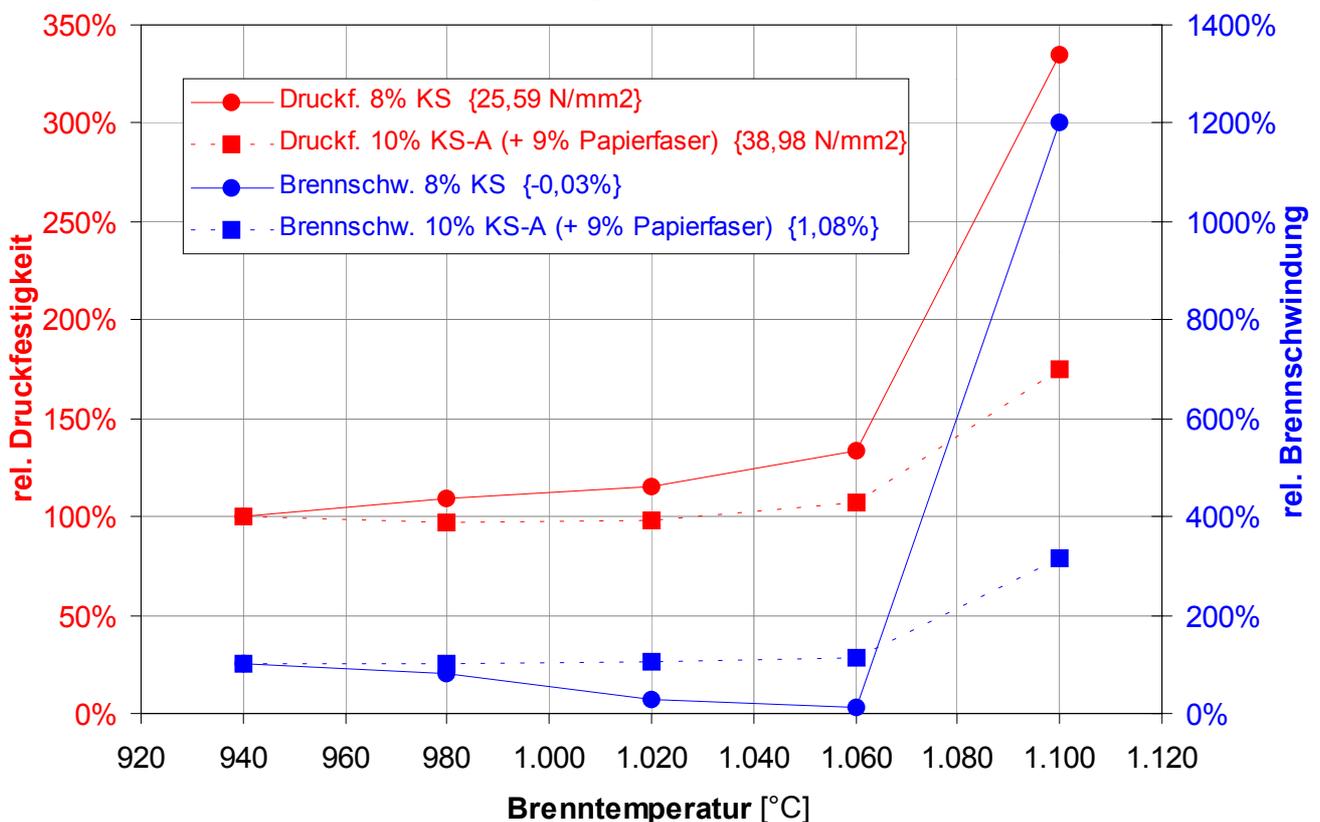


Bild 3-20: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Brennschwindigkeit von Mauerziegeln



Verantwortlich hierfür sind zum großen Teil Bläheeffekte durch die organische Substanz, wie der Verlauf der „Brennschwindung“ bei unterschiedlichen Klärschlammzusätzen (*Bild 3-20*) zeigt: Nur im Fall des Ascheeinsatzes ist eine reale Schwindung zu verzeichnen, welche aber bei Anteilen von mehr als 40% Klärschlamm ebenso wie beim reinen Schlammeinsatz zu einer Volumenvergrößerung führt. Die dadurch entstehenden Poren mindern zwar die Rohdichte der Ziegel (Anhang, *Bild 10-1*) und erhöhen dadurch Wärmedämmeffekte, allerdings überproportional auf Kosten der Festigkeit. Mit der Porenbildung verbunden ist auch eine extreme Zunahme der Wasseraufnahme (Anhang, *Bild 10-2*), so daß die Verwendbarkeit der Ziegel bei höheren Klärschlammanteilen nicht mehr gegeben ist.

Bild 3-21: Einfluß der Brenntemperatur [GREHL/VONIER, 1996]



Zwar läßt sich die Festigkeit von Grobkeramikprodukten durch die Wahl einer höheren Brenntemperatur verbessern, da dann eine vermehrte Schmelzphasenbildung eintritt, dieser Effekt wird beim Einsatz von Klärschlamm jedoch mit einer ebenso rapiden Zunahme der Brennschwindung erkaufte (*Bild 3-21*), so daß er nur begrenzt ausgenutzt werden kann, da die Maßhaltigkeit der Steine eine grundlegende Voraussetzung für ihren Einsatz in der Bauindustrie darstellt.

[WIEBUSCH, 1999] faßt daher seine Untersuchungen zum Einsatz von Klärschlammmaschen bei der Ziegelherstellung wie folgt zusammen: „Im Allgemeinen bringen Klärschlammmaschen eher eine Verschlechterung der Produkteigenschaften. Dies ist jedoch tolerierbar, da sie häufig noch im Rahmen der technischen Anforderungen der DIN 105 liegen“. Wie gezeigt ist der direkte Einsatz von Schlamm statt Asche noch weniger geeignet; über die Frage der Verwertung von Klärschlamm als Rohstoffsubstitut in der herkömmlichen Ziegelindustrie läßt sich somit streiten.

3.3.3.4 Zusatzstoff zur Blähtonherstellung

Auch für den Bereich der Blähtonindustrie wurde der Einsatz von Klärschlamm vor allem als Blähhilfsmittel an Stelle von Kohle, Heizöl und ähnlichem untersucht. Der bei der Mauerziegelproduktion störende Bläheffekt ist hier erwünscht, jedoch sollte der Gehalt an organischen Stoffen in der Rohmischung 1% nicht überschreiten, um ein zu starkes, unkontrolliertes Blähen zu vermeiden. Auf diese Weise lassen sich die üblicherweise eingesetzten 0,2 bis 0,4% Heizöl ersetzen [BOSSI ET AL., 1987].

[LEISMANN, 1996] berichtet von eigenen Versuchen mit Reststoffen, allerdings kein Klärschlamm, und Literaturangaben, daß der Kohlenstoffgehalt in der Rohmischung < 5% betragen müsse, da bei höheren Gehalten die Rohdichte der erzeugten Leichtzuschlagstoffe wieder zunimmt.

In der Zwischenzeit konnte dieser Anteil durch Verfahrensverbesserungen stark erhöht werden, das erzeugte Produkt besteht jedoch nach wie vor in der Hauptsache aus Ton und firmiert daher zu Recht unter dem Namen Blähton.

Zur Blähtonherstellung und den oben erwähnten neueren Entwicklungen wird in Kapitel 4.3 (*Leichtzuschlagherstellung*) bzw. 5.3 (*Verfahrensvergleich*) ausführlich Stellung genommen.

Hauptkritikpunkt an diesen alternativen Konzepten zur thermisch/stofflichen Verwertung ist, daß meist vorhandene Anlagen dazu verwendet werden sollen, einen als Abfall deklarierten Reststoff einzusetzen. Ob es sich hierbei um eine Verwertung, Entsorgung oder Beseitigung handelt, ist nicht eindeutig zu beantworten. Tatsache ist, daß die meisten Prozesse ohne Klärschlamm weiterhin - so wie bisher - bzw. noch besser funktionieren.

Auch die für den Reststoffeinsatz bei thermischen Prozessen zu beachtende Mischungsregel nach der 17. BImSchV gerät immer wieder, nicht zuletzt von Betreibern von Monoverbrennungsanlagen, die enorme Investitionen in die Rauchgasreinigung getätigt haben und angesichts der billigeren Konkurrenz Mühe haben, ihre

Anlagen auszulasten, in die öffentliche Diskussion: Die relativ hohen Grenzwerte herkömmlicher Industrieanlagen werden quasi mit Emissionen aus der Abfallverbrennung aufgefüllt [POTT, 1997]. Bezogen auf die maßgeblichen Emissionen pro Tonne Abfall ergeben sich dadurch vielfach höhere Werte als bei entsprechend ausgerüsteten und überwachten Anlagen.

4 Baustoffe

4.1 Charakteristik

Bauphysikalische Charakteristika weisen Leichtbetone, die unter Zusatz von Leichtzuschlagstoffen (LZS) wie z.B. Blähton, Bims, Perlit u.ä. hergestellt werden, als den Ziegeln vergleichbare Materialien aus (Tab. 4-1): Je nach Porosierungsgrad der Ziegel und Gefügezusammensetzung der Leichtbetone (haufwerkporig/gefügedicht) ähneln sich die Werte sowohl bei den Festigkeits- als auch den Schall- und Wärmedämmeigenschaften. Wichtige Kenngrößen für ein gesundes Wohnklima wie der Damppfdiffusionswiderstand sind identisch oder auch besser im Falle des geringeren Wasseraufnahmekoeffizienten.

Tab. 4-1: Baustoffvergleich

	Rohstoffe	Tragfähigkeit	Schalldämmung		Wärmeleitfähigkeit	Rohdichte	Wasseraufn.koeff.	Dampfdif.-Widerst.
			Luft-	Tritt-	[W/(m K)]	[t/m ³]	[kg/m ² h ^{0,5}]	[-]
Beton	Zement/Sand/Kies	++	++	-	2,1	2,3 - 2,5	1,1 - 1,8	70 - 150
Holz	Holz	0	0	0	0,13 - 0,2	0,5 - 0,8	-	40
Leichtbeton	Zement/LZS	+	+	0	0,16 - 0,51	0,5 - 1,4	0,2 - 2,9	5 - 10
Porenbeton	Sand/Kalk/Zement/Porenbildner	0	0	+	0,11 - 0,29	0,4 - 1,0	4 - 8	5 - 10
Kalksandst.	Sand/Kalk/Zement	++	++	-	0,5 - 1,3	0,6 - 2,0	4 - 8	5 - 25
Ziegel	Ton/Porenbildner	+	+	0	0,16 - 0,39	0,6 - 1,8	10 - 30	5 - 10

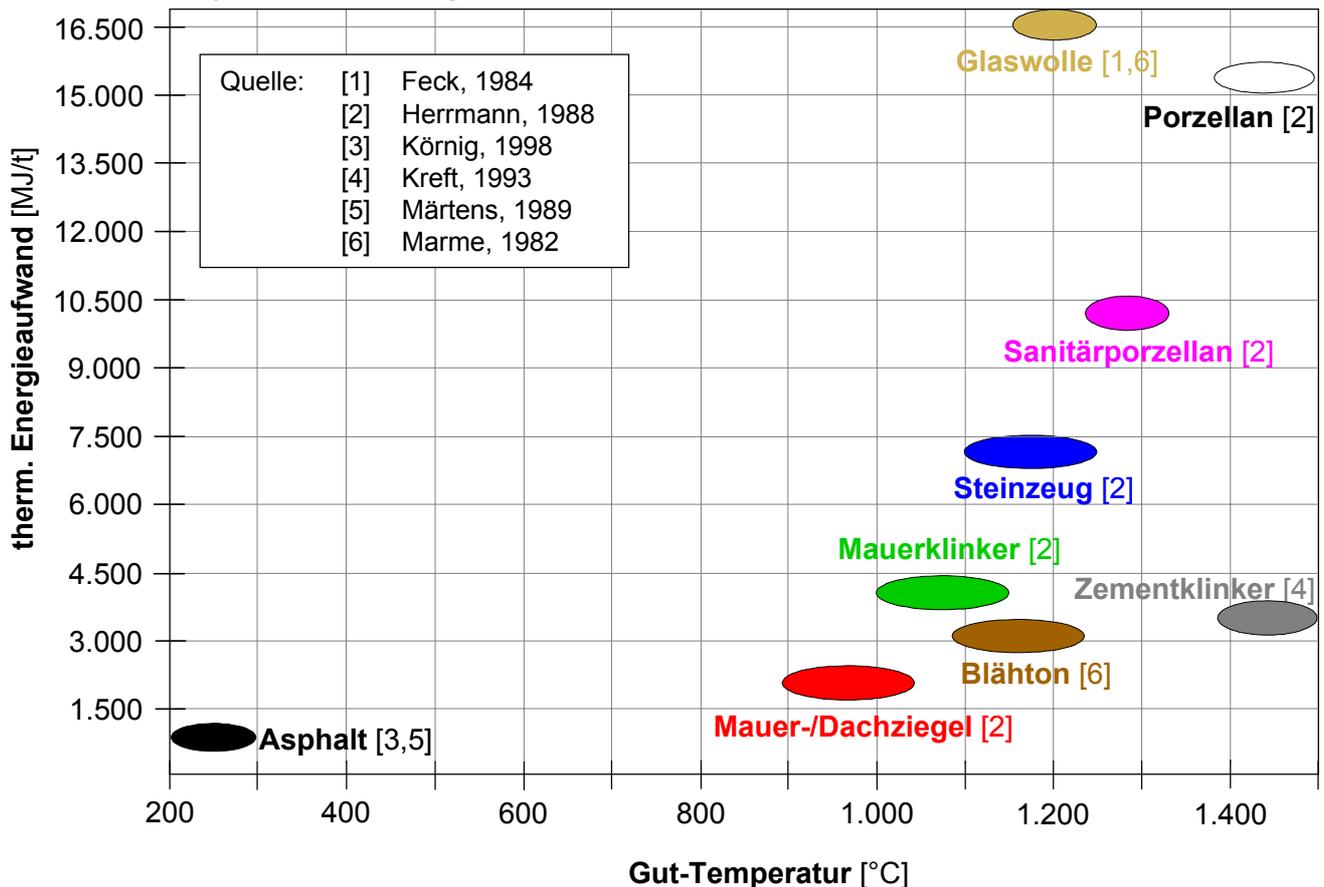
Marktanteil

Die jeweiligen Prozeßtemperaturen und spezifischen Energieeinsätze von Baumaterialien sind in Bild 4-1 aufgeführt. Demzufolge weisen die Verfahren zur Keramikherstellung einen nahezu exponentiellen Anstieg mit den Temperaturniveaus auf, während der Energieaufwand mit 3.000-3.500 kJ/kg für die Zementklinkerproduktion trotz gleicher Temperaturen wie bei der Porzellanherstellung nur bei einem Viertel des dort benötigten liegt. Ursache hierfür ist die völlig unterschiedliche Prozeßführung: Während die Fein- und Grobkeramikerzeugung Brennzeiten von einigen Stun-

den bis Tagen erfordert, läuft die Versinterung zu Zementklinkern wesentlich schneller ab, so daß Wärmeverluste erheblich geringer sind.

Der technische Vergleichsprozeß der konventionellen Blähtonherstellung benötigt bei Temperaturen von 1.100-1.200°C rund 3.000 kJ/kg Produkt.

Bild 4-1: Spezifischer Energieaufwand thermischer Produktionsverfahren



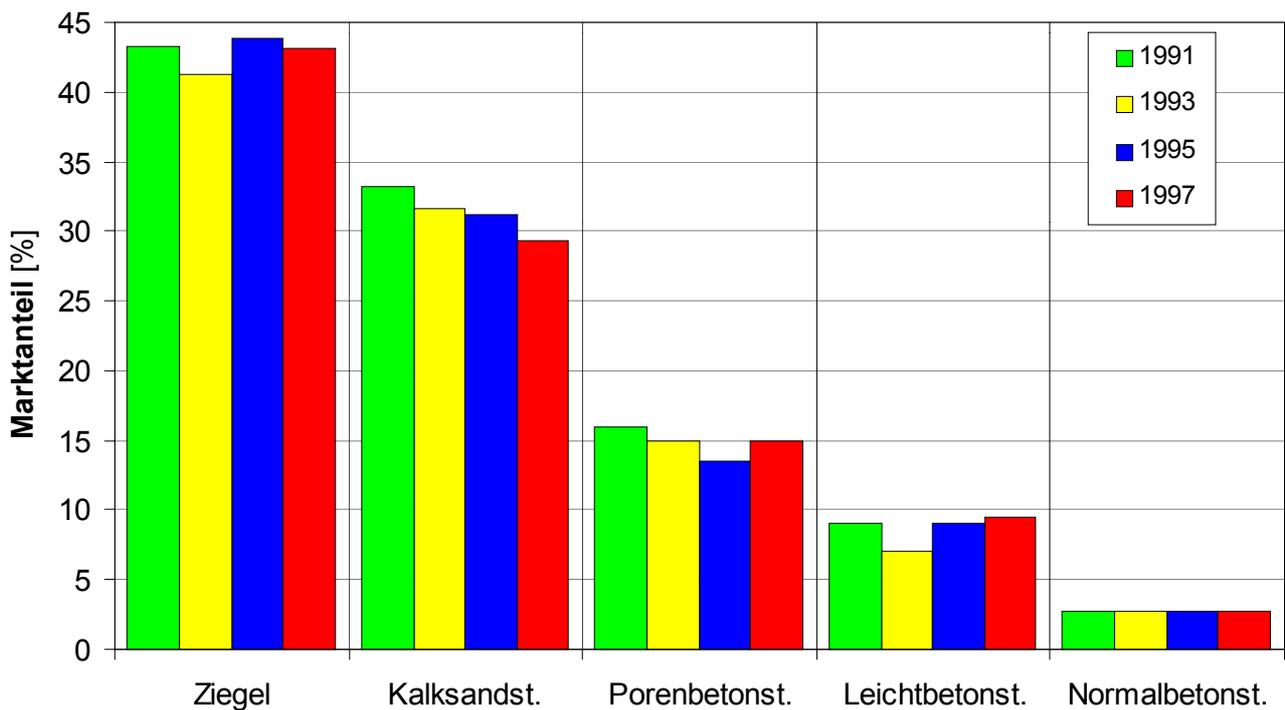
4.2 Baustoffmarkt

Der Gebäudebereich verursacht in der Bundesrepublik ca. 30% der CO₂-Emissionen; rund 33% der Endenergie wird für die Beheizung der Räume aufgewandt [EHM, 1996]. Die Wärmeschutzverordnung von 1995 samt Novellierung soll den Jahresheizenergiebedarf senken und so mit zum Klimaziel der CO₂-Reduktion beitragen. Die verwendeten Baustoffe stellen hierbei einen wichtigen Einflußparameter dar.

Auf dem deutschen Baustoffmarkt dominieren Ziegelprodukte mit über 40%; Leichtbetone spielen mit knapp 2,5-3 Mio. m³ (entsprechend ca. 2 Mio. t) oder 7% eine

untergeordnete Rolle (Bild 4-2; [SCHNEIDER ET AL., 1996 / STBA, 1996 u. 97]); neuesten Zahlen zufolge beträgt ihr Anteil an der Mauersteinproduktion 13% [LEICHTBETON, 2002], während sie in den skandinavischen Ländern aufgrund der dortigen Rohstoff-, Klima- und historischen Situation einen weitaus höheren Marktanteil aufweisen (z.B. Dänemark mit über 45% [BONGERT, 1987]).

Bild 4-2: Baustoffmarkt



Rohstoffe, Herstellung und Eigenschaften der aufgeführten Baustoffe sind nachfolgend zusammengefasst [SCHNEIDER ET AL., 1996 / WÜSTENROT, 1997]:

- **Mauerziegel** werden aus Ton, Lehm oder tonigen Massen mit oder ohne Zusatzstoffe geformt und anschließend bei 900-1.050°C gebrannt. Porosierende Zuschlagstoffe, z.B. Sägemehl, Polystyrol-Kugeln, Papierschnipsel u.a., dienen neben der Verminderung der Stoffrhdichte insbesondere der Verbesserung der Wärmedämmung; sie hinterlassen beim Brennen ein Porensystem, das zwar die Festigkeit und Frostbeständigkeit vermindert, den Ziegel dafür leichter macht und seine Dämmfähigkeit wesentlich erhöht. Eine weitere Gewichtersparnis erhält man durch die Produktion von Gitter- bzw. Lochsteinen statt Vollziegeln; der Lochanteil kann bei Leichthochlochziegeln bis etwa 50% der Grundfläche betragen. Mauerziegel mit ausreichendem Frostwiderstand wer-

den im Gegensatz zu den eben beschriebenen Hintermauerziegeln Vormauerziegel genannt, die auch für Sichtmauerwerk verwendet werden können. Ohne Porosierungsmittel und bis zur Sintergrenze (ca. 1.150°C) gebrannte Ziegel mit einem hohen Frostwiderstand, einer hohen Druckfestigkeit und Scherbenroh-dichte werden als Klinker bezeichnet.

- **Kalksandsteine** sind Mauersteine, die aus kalk- und kieselsäurehaltigen Materialien hergestellt, nach intensivem Mischen geformt, verdichtet und unter Dampfdruck (im Autoklaven) gehärtet werden. Die Festigkeit bei den Kalksandsteinen erfolgt durch Reaktionen des Kalkhydrats mit dem SiO_2 des Quarzsandes; sie finden im Härtekessel bei hohem Druck und erhöhten Temperaturen statt, wodurch die Reaktionen ermöglicht und beschleunigt werden. Kalksandsteine besitzen die größte Tragfähigkeit und (Luft)Schalldämmung, aber auch die höchste Wärmeleitfähigkeit (vergleichbar den Normalbetonsteinen). Sie werden dementsprechend nur als mehrschalige Wände für den Wohnungsbau ausgeführt, wobei sie die Standfestigkeit liefern und die Wärmedämmung von anderen Materialien übernommen wird (beispielsweise Schaumstoffplatten u.ä.).
- **Porenbeton** besteht aus dampfgehärtetem, feinporigem Beton, der aus Zement und/oder Kalk und feinkörnigen, kieselsäurehaltigen Stoffen (meist Quarzmehl) und Wasser hergestellt wird. Zur Luftporenbildung wird ein Treibmittel (in der Regel Aluminiumpulver) zugesetzt; durch Reaktion des Treibmittels mit dem Kalziumhydroxid kommt es zur Bildung von Wasserstoffgas, welches schon während des Produktionsprozesses ausdiffundiert und durch Luft ersetzt wird. Die getriebene Masse wird bei Erreichen einer gewissen Festigkeit in die gewünschten Steinformate geschnitten und analog den Kalksandsteinen im Autoklaven gehärtet.
Porenbeton ist der leichteste Massivbaustoff mit der geringsten Wärmeleitfähigkeit bei relativ geringer Tragfestigkeit und mäßiger Schalldämmung.
- **Betonsteine** werden aus hydraulischen Bindemitteln und Zuschlägen hergestellt. Bei Verwendung von Kies und Sand erhält man Normalbeton; werden sogenannte Leichtzuschläge eingesetzt (Blähton, -glimmer, Perlit, Styropor) spricht man von **Leichtbeton**. Je nach Anwendungsfall unterscheidet man haufwerkporige oder gefügedichte Materialien; entsprechend weit variieren demnach auch Kenngrößen wie Rohdichte, Druckfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit.
Leichtbetonsteine sind ein guter Wärmedämmstoff und Schallschlucker und

weisen darüber hinaus eine hohe Standfestigkeit auf; sie sind daher in ihren Eigenschaften den Ziegeln vergleichbar.

Die Herstellung von keramischen Baustoffen erfordert sowohl einen hohen Rohstoff- als auch Energieeinsatz; sie zeichnen sich jedoch dadurch aus, daß sie bei einer hohen Stabilität weder brennbar noch verrottbar sind und daher auch nicht mit Flammschutzmitteln, Fungiziden, Insektiziden o.ä. behandelt werden müssen.

4.3 Leichtzuschlagherstellung

4.3.1 Verfahren

Ausgangsmaterial für die Blähtonherstellung sind Tone, die entweder aufgrund ihrer Entstehung fein verteilte organische Bestandteile aufweisen oder denen Blähmittel, wie z.B. Kohle, Sägemehl oder Öl beigemischt werden. Beim Brennen bei Temperaturen um 1.200°C entgasen bzw. verbrennen diese Komponenten und blähen dabei die Tonkügelchen, da deren Oberfläche in diesem Temperaturbereich plastifiziert und ein Entweichen der Blähgase verhindert; beim anschließenden Abkühlen erstarrt sie zu einer dichten, geschlossenen Außenhaut. Es entstehen somit feste und dennoch leichte Tonperlen mit luftdurchsetztem Kern von hoher Festigkeit und Schüttgewichten zwischen 300 und 800 kg/m³. Mit Zement als Bindemittel lassen sich dadurch massive Baumaterialien herstellen, die trotz geringen Gewichts eine hohe Korneigenfestigkeit aufweisen.

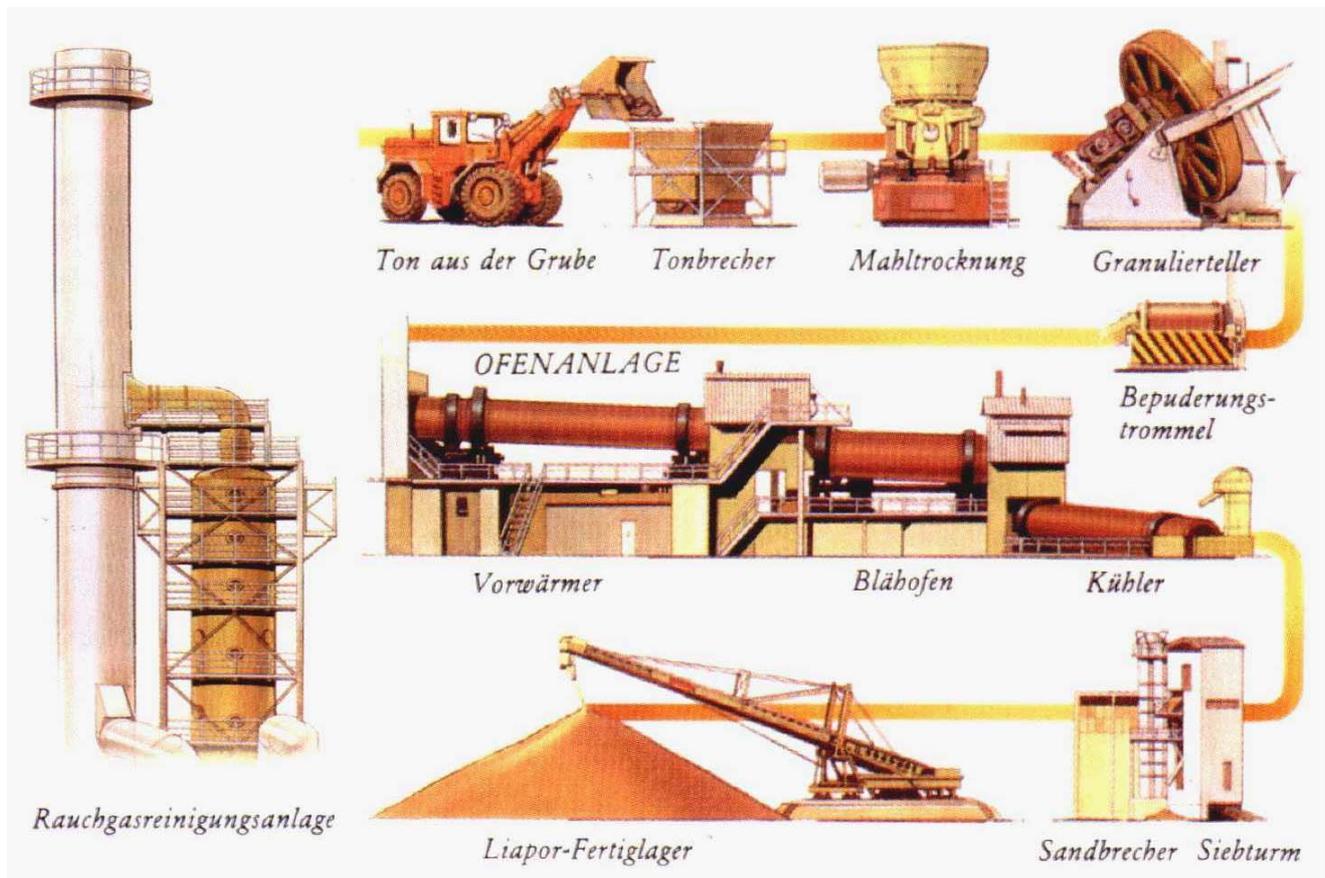
Den Verfahrensablauf der Blähtonherstellung schildert *Bild 4-3*: Das Rohmaterial wird aus der Tongrube gefördert, gebrochen, gemahlen und getrocknet sowie granuliert. Die Bepuderung mit einer hochschmelzenden Komponente (z.B. Kalkpulver) verhindert das Zusammenbacken der Granalien während des Sinterprozesses. Die 3-stufige Ofenanlage besteht aus Vorwärmer, damit die Pellets beim Eintritt in die etwa 1.200°C heiße Brennkammer nicht platzen, dem eigentlichen Blähofen sowie dem Kühler. Die Rauchgasreinigung ist insbesondere aus Gründen der Staub- und SO₂-Minderung vorgesehen und kann beim Einsatz von externen Blähmitteln auch wegen der Bildung von Kohlenmonoxid erforderlich sein, da durch die Gegenstromführung von Produkt und Rauchgas unverbrannte Bestandteile vor allem aus dem Vorwärmofen emittiert werden.

Die dadurch erhaltenen Leichtzuschlagstoffe bieten dabei als Schüttung oder eingebunden in Beton folgende Vorteile:

- geringe Wasseraufnahme,

- resistent gegen Säuren und Laugen wie Gülle, Ammoniak oder Huminsäuren,
- unverrottbar,
- gute Dampfdurchlässigkeit,
- nicht brennbar (es entstehen im Brandfall auch keine toxischen Gase),
- hoher Schallwiderstand,
- formstabil (im Gegensatz zu Blähglimmer, -perlit)
- wärmedämmend.

Bild 4-3: Blähton-Herstellung [LIAPOR, 1998]



4.3.2 Blähvoraussetzungen

Grundlegende **Voraussetzungen für den Bläheffekt** sind:

- 1) hohe Plastizität, großer Feinkornanteil für die Formgebung und Homogenität des Materials
- 2) ausreichender Flußmittelgehalt

- 3) Gasbildungsreaktionen (organisch und mineralisch)
- 4) günstiger Kohlenstoffgehalt im Hinblick auf die Blähgasbildung
- 5) Erweichung und Gasbildung im selben Temperaturintervall, da ansonsten die Gase entweichen können
- 6) Blähtemperatur aus verfahrenstechnischen und Emissionsgründen unter 1.250°C
- 7) ausreichende Breite des Blähintervalls für die feuerungstechnische Beherrschbarkeit
- 8) günstiges Verhältnis anorganischer Komponenten als Voraussetzung für das Sintern

[RILEY, 1951] und [WILSON, 1953] haben in grundlegenden Arbeiten Zusammenhänge zwischen der **chemisch-mineralogischen Zusammensetzung** von Tonen und deren Blähfähigkeiten zu ermitteln versucht. Sie benutzten hierzu ein Dreistoffdiagramm mit den Komponenten **SiO₂**, **Al₂O₃** sowie **Flußmitteln**, bestehend aus **K₂O**, **Na₂O**, **Fe₂O₃**, **CaO** und **MgO**. Demnach sollten Tone, welche in dem von den Autoren definierten Bereich liegen, prinzipiell blähfähig sein (siehe hierzu *Bild 6-2: „Dreistoffdiagramm der Anorganik“*, S. 177), da er das Feld günstiger Viskosität beim Sintern widerspiegelt, was auch durch Versuche bestätigt werden konnte: Durch Zugabe der entsprechenden Additive, die den Rohstoff in den mineralogischen Blähbereich verschoben, konnte bei vorher nicht oder nur unzureichend blähenden Tonen tatsächlich der erwünschte Effekt beobachtet werden. Dabei ist weniger die Ausprägung der Mineralogie der Tone (z.B. Illit, Kaolinit, Quarz) ausschlaggebend als vielmehr deren chemische Elementaranalyse [SCHELLMANN-/FASTABEND, 1972].

Die Bedingung einer bestimmten chemischen Zusammensetzung ist zwar notwendig, aber nicht hinreichend, da hierdurch über die zweite Grundvoraussetzung - die **Gasbildung** im Temperaturintervall der Sinterung - keine Aussage getroffen wird. Hinsichtlich der Ursachen dieses Effekts gab es in der Vergangenheit widersprüchliche Meinungen: Von einigen Autoren wurde die Gasbildung nur als Folge mineralogischer Umwandlungen (z.B. CO₂-Abspaltung von Calcit [CaCO₃] bzw. Ankerit [Ca(Fe,Mg)(CO₃)₂]) beschrieben [EHLERS, 1958], was durch Versuche, bei denen die organische Substanz beispielsweise durch Wasserstoffperoxid (H₂O₂) vor dem Brand oxidiert wurde, auch eine Bestätigung fand. Nach Behandlung derselben Tone mit Salzsäure, was zur Zersetzung der Karbonate und dem Austreiben des CO₂ im Vorfeld führte, verloren die vorher blähenden Tone diese Eigenschaft. Weitere Autoren kamen hingegen zu gänzlich anderen Ergebnissen, nach denen die Bildung

von CO und CO₂ aus organischer Substanz maßgeblich sei [HOFFMANN, 1971 \ SCHELLMANN/FASTABEND, 1972]. Für den Bereich natürlicher Tone dürften beide Mechanismen von Bedeutung sein [KROMER/POTSCHIGMANN, 1977], teilweise auch in Kombination miteinander: So werden die Umwandlungen verschiedener Eisenoxide als sehr bedeutend hervorgehoben [SCHMIDT/PILTZ, 1975 \ SCHMIDT, 1984]; der dabei intermediär oder tatsächlich freigesetzte Sauerstoff kann dann mit organischen Komponenten, hauptsächlich Kohlenstoff oder auch Kohlenmonoxid, weiterreagieren.

Die Forderung nach einer gewissen **Breite des Blähintervalls** folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß in einer technischen Feuerung die eingestellte bzw. gewünschte Temperatur in Folge von Inhomogenitäten oder auch des Materialflusses in einem gewissen Bereich schwanken kann. Ist die Temperaturspanne des Sintermaterials zu gering, kommt es bei Unterschreitung zu unzureichenden oder keinen Bläh-effekten, unter Umständen nicht einmal zu einer Sinterung, beim Überschreiten besteht hingegen die Gefahr, daß die Pellets aufschmelzen bzw. verkleben.

Je nach mineralogischer Zusammensetzung sowie Art und Menge der organischen Substanz im Rohstoff beginnen maßgebliche Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen. Da bei derartigen chemischen Reaktionen (langsame) Diffusionsvorgänge meist den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen, kommt es in den seltensten Fällen zu einer Gleichgewichtseinstellung, so daß mittels des eingestellten Temperaturgradienten Einfluß auf den Prozeß genommen werden kann. Untersuchungen zeigen, daß die Blähwerte mit zunehmender **Aufheizgeschwindigkeit** steigen: Während die auf den Pellet von außen einstrahlende Energie zu einer Versinterung der Oberfläche führt, sind im kühleren Inneren noch Entgasungsvorgänge in Gang, welche in Oberflächennähe schon abgeschlossen sind. Zu hohe Gradienten führen jedoch aufgrund der dann auftretenden thermischen Spannungen zur Rißbildung bzw. zum Zerplatzen der Pellets.

Die Einstellung einer bestimmten **Ofenatmosphäre** (*oxidierend/neutral/reduzierend*) hat nicht nur entscheidende Auswirkungen auf die Brennfarbe keramischer Erzeugnisse [MÖBIUS/HANDLER, 1998], sondern beeinflusst auch die charakteristischen thermischen Punkte des Erweichens und Schmelzens [DIETRICH, 1970]. *Oxidierend* bedeutet hierbei einen Sauerstoffgehalt im Ofen, der größer ist als derjenige für eine vollständige Verbrennung - oder anders ausgedrückt: einen Sauerstoffpartialdruck größer als der Zersetzungsdruck dissoziationsfähiger Oxide -, *reduzierend* einen Brennstoffüberschuß und *neutral* ein ausgeglichenes, d.h. stöchiometrisches Verhältnis von Brennstoff und Sauerstoff. So werden in reduzierender Atmosphäre ver-

schiedene Reaktionen stark beschleunigt und zu tieferen Temperaturen verschoben. Insbesondere sind hierbei Reaktionen von Eisenverbindungen zu nennen, beispielsweise von Eisen(III)-Oxid und Siliziumdioxid zu Fayalith und Sauerstoff, welcher wiederum mit Kohlenstoff bzw. Kohlenmonoxid weiterreagieren kann [HOFFMANN, 1971]



und zur Ausbildung eines Eutektikums führt. Im Allgemeinen liegt vor allem der Erweichungspunkt von Tonen in schwach reduzierender Atmosphäre niedriger als bei Sauerstoffüberschuß, während der Schmelzpunkt weniger stark beeinflusst wird; dadurch wird das Blähintervall gespreizt. Bei der Herstellung von Steinzeugrohren wurden beim Garbrand in reduzierender Atmosphäre Werte für die unerwünschte Wasseraufnahme und Druckfestigkeit des Scherbens erreicht, welche sonst 80-100 K höheren Brenntemperaturen erforderten, während bei der Mauerziegelproduktion die Spitzentemperaturen durch diese Maßnahme um 20-60 K abgesenkt werden konnten; dort war zusätzlich eine Verringerung des freien Quarzanteils zugunsten des Schmelzanteils zu beobachten, was die Kühlempfindlichkeit des Produktes herabsetzt [HAUCK ET AL., 1995]. Außerdem gibt es auch Hinweise darauf, daß die Anwesenheit von *Wasserdampf* im umgebenden Gasmedium die Viskosität von Tonen beim Brennvorgang verringert [SCHMIDT, 1984].

Für die technische Realisierung sind neben diesen grundlegenden Fragen auch verfahrenstechnische Parameter von Bedeutung: So sollte die notwendige Temperatur nicht zu hoch liegen, da ansonsten vermehrt thermisch-gebildete Stickoxide auftreten (siehe *Bild 5-9* auf S. 137); mit zunehmender Temperatur steigt auch der Energiebedarf der Anlage überproportional an und es werden beständigere, d.h. auch teurere Feuerfestmaterialien benötigt.

Darüber hinaus beeinflusst die Pelletgröße das einzustellende Brennprogramm, da der Wärmetransport ins Innere bei größeren Partikeln längere Zeitspannen benötigt, so daß langsamere Aufheizgeschwindigkeiten und längere Haltezeiten bei der Spitzentemperatur benötigt werden, um ausreichende Qualitäten zu erzielen [SCHMIDT, 1984].

Schließlich begünstigt auch eine höhere Rohdichte, auf die während der Granalienaufbereitung eingewirkt werden kann, über die vermehrte Anzahl an Berührungstellen einen gleichmäßigen Sinterprozeß und führt daher zu besseren Gutqualitäten [DIETRICH, 1970].

ist. Eine weitere Temperaturerhöhung führt schließlich über den Fließpunkt hinaus zur vollständigen Schmelze. Nach [HÄMMERLI, 1994] liegt der Sinterpunkt bei etwa 60% der Schmelztemperatur (absolut in Kelvin).

Für die Leichtzuschlagherstellung ist das spezifische Blähintervall von Interesse, das den Temperaturbereich vom beginnenden Blähen bis zum Blähmaximum umfaßt. Tatsächlich nutz- und beherrschbar ist bei der Herstellung jedoch nur das sog. technische Blähintervall zwischen dem Erweichungspunkt und dem Beginn der Oberflächenschmelze, da bei höheren Temperaturen die Gefahr besteht, daß die Pellets verkleben und es damit zur Traubenbildung kommt. Um dem zu begegnen, werden die Granalien vor Beginn der thermischen Behandlung mit einer höher-schmelzenden Komponente bepudert; bewährt haben sich hierfür u.a. Kalk-, Dolomit- und Quarzmehl sowie Eisenoxid [SCHMIDT/PILTZ, 1975].

Wie erwähnt verschiebt die Einstellung einer reduzierenden Atmosphäre vor allem den Erweichungspunkt bzw. den Blähbeginn zu tiefen Temperaturen, so daß die genannten thermischen Bereiche eine deutliche Aufweitung erfahren.

Die großtechnische Blähtonproduktion erfolgt üblicherweise im Temperaturfeld zwischen 1.000 und 1.200°C und entspricht damit in etwa der Spanne in der auch keramische Klinkerprodukte wie Verblender und Vormauerziegel hergestellt werden, während überwiegend eingesetzte Hintermauerziegel zwischen 900 und 1.000°C gebrannt werden. Der Klinkerbrand von Zementrohstoffen findet dagegen bei erheblich höheren Temperaturen statt. Mit in die Darstellung aufgenommen wurden weiterhin die Bereiche, in denen trocken- oder schmelzgefeuerte Kohlekraftwerke arbeiten.

5 Das Verfahren *PORODUR*

5.1 Verwertung mineralischer Reststoffe

Sämtliche thermische Verfahren der Klärschlammbehandlung/-verwertung zielen darauf ab, das erhebliche Schlammvolumen zu minimieren. Einzelne Schritte dabei sind:

- Trocknung
- evtl. Pyrolyse
- Verbrennung/Vergasung des Trockengutes bzw. der Pyrolyserückstände

Neben der bisher praktizierten und durch Inkrafttreten der TA Siedlungsabfall samt Begleitbestimmungen forcierten Absicht, die organischen Inhaltsstoffe oxidativ zu entfernen, gibt es auch Bestrebungen, die mineralischen Bestandteile zu verwerten, da durch die Veraschung des Klärschlammes bei Bezug auf die TR-Gehalte beispielsweise für Faulschlamm nur 50% Deponievolumen eingespart werden kann. Reststoffe aus der thermischen Behandlung können dabei wie folgt in der Bauindustrie Verwendung finden [MÖRTEL/MENZLER, 1994]:

1) direkte Verwertung ohne Behandlung

a) als Baustoff im Straßen-, Weg- und Erdbau (z.B. Schlacken) für

- Deckschichten
- Unterschichten unter wasserundurchlässiger Schicht (Beton, Asphalt, Pflaster mit dichten Fugen)
- Unterschichten unter teildurchlässigen Schichten (offenporiges Pflaster)
- hydraulisch gebundene Schichten
- bituminöse Schichten
- Baumaßnahmen mit Oberflächenabdeckung (z.B. Lärmschutzwälle u.ä.)

b) als Baustoffzuschlag (wenn aufgrund von Zusammensetzung, Feinheit oder Zusammensetzung nicht direkt einsetzbar, z.B. Aschen)

- Kalksandstein
- Porenbeton
- Ziegel

2) indirekte Verwertung und Behandlung durch

- a) Keramisierung, um ein möglichst inertes Produkt zu erhalten
- b) Verfestigung; sie soll in der Regel die Deponiefähigkeit erhöhen (z.B. Eingießen in Beton)
- c) Verglasung mit dem Ziel, vorhandene Schadstoffe zu immobilisieren

Die unter 2) genannten Verfahren können sowohl nur der Verbesserung der Deponiefähigkeit (z.B. Verglasung radioaktiver Abfälle) als auch der „Veredelung“ bezüglich des Eluatverhaltens beispielsweise von Schwermetallen dienen, so daß solchermaßen behandelte Stoffe wie unter 1) aufgeführt weiterverwertet werden können.

Die Verwertung von Aschen und Schlacken in der Bauindustrie hat eine vergleichsweise lange Tradition. Neben dem schon erwähnten Einsatz von Hochofenschlacken aus der Eisen- und Stahlerzeugung als Zuschlagstoffe bei der Zementherstellung eignen sich Flugaschen aus Steinkohlefeuerungen aufgrund ihrer puzzolanischen Eigenschaften gleichfalls als Füllstoff für Zement und werden dementsprechend auch eingesetzt (Puzzolanität bezeichnet hierbei kein eigenes Erhärtungsvermögen, sondern erst die Reaktion mit dem Calciumhydroxid des Zements führt nach dem Anmachen mit Wasser zu festigkeitsbildenden und wasserunlöslichen Verbindungen [BAUBERATUNG ZEMENT, 2001]). Außerdem kommen ca. 70% der bundesdeutschen Hochofenschlacke im Straßenbau unter, was einer jährlichen Menge von 10 Mio. t entspricht [TOUSSAINT, 1989]. Die Einsatzbereiche von Reststoffen im Baubereich sind dabei in der LAGA-Richtlinie zur Verwertung von Bauabfällen und mineralischen Reststoffen geregelt [LAGA, 1995], wobei auch Bruch und Fehlchargen aus der Produktion darunter fallen. Maßgeblich für den Einbau sind die in Tab. 5-1 dargestellten Parameter für Feststoff- und Eluatwerte.

Für die Art der Verwertung sind Zuordnungswerte Z 0 bis Z 2 definiert, deren Grundlage der Schutz des Grundwassers ist, wobei der Z 1-Wert nochmals in Z 1.1 und Z 1.2 untergliedert ist; in gleicher Weise lassen sich die Werte der TA Siedlungsabfall (Z 3 und 4) und der TA Abfall (Z 5) einordnen:

Z 0 (uneingeschränkter, offener Einbau): Die Werte entsprechen den natürlichen bzw. anthropogen wenig beeinflussten Bodenwerten und erlauben die uneingeschränkte Ablagerung derartiger Böden und Reststoffe; bei besonders sensiblen Flächen (Kinderspielplätze, landwirtschaftlich genutzte Flächen u.ä.) soll auf den Einbau verzichtet werden.

Z 1 (eingeschränkter, offener Einbau): Grundsätzlich gelten die Z 1.1-Werte, bei deren Einhaltung selbst unter ungünstigen hydrogeologischen Voraussetzungen keine nachteiligen Veränderungen des Grundwassers auftreten. Bei

Verwertung bis Z 1.2 ist ein Erosionsschutz (z.B. eine geschlossene Vegetationsdecke) erforderlich.

Z 2 (eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherheitsmaßnahmen): Verwertung im Erd-, Straßen- und Wegebau mit einer mineralischen Oberflächenabdichtung und darüberliegender Rekultivierungsschicht bzw. als Tragschichten unter wasserundurchlässigen Deckschichten (Beton, Pflaster, Asphalt); der Abstand zum höchsten erwarteten Grundwasserstand soll mindestens 1 m betragen. Untersagt ist der Einbau in bestehenden oder geplanten Wasserschutzgebieten.

Tab. 5-1: Grenzwerte der LAGA-Richtlinie für Bauschutt

	Einh.	Z 0		Z 1.1		Z 1.2		Z 2	
		Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat	Feststoff	Eluat
pH	-	-	7 - 12,5	-	7 - 12,5	-	7 - 12,5	-	7 - 12,5
Leitf.	µS/cm	-	≤ 500	-	≤ 1.500	-	≤ 2.500	-	≤ 3.000
KW	mg/l ¹⁾	≤ 100	-	≤ 300 ²⁾	-	≤ 500 ²⁾	-	≤ 1.000 ²⁾	-
PAK ³⁾	mg/l ¹⁾	≤ 1	-	≤ 5 (20) ³⁾	-	≤ 15 (50) ³⁾	-	≤ 75 (100) ³⁾	-
EOX	mg/l ¹⁾	≤ 1	-	≤ 3	-	≤ 5	-	≤ 10	-
Phenol	mg/l ¹⁾	-	≤ 0,01	-	≤ 0,01	-	≤ 0,05	-	≤ 0,1
PCB	mg/l ¹⁾	≤ 0,02	-	≤ 0,1	-	≤ 0,5	-	≤ 1	-
Chlorid	mg/l ¹⁾	-	≤ 10	-	≤ 10	-	≤ 20	-	≤ 30
Sulfat	mg/l ¹⁾	-	≤ 50	-	≤ 50	-	≤ 100	-	≤ 150
As	mg/l ¹⁾	≤ 20	≤ 0,01	≤ 30 ⁴⁾	≤ 0,01	≤ 50 ⁴⁾	≤ 0,04	≤ 150 ⁴⁾	≤ 0,06
Pb	mg/l ¹⁾	≤ 100	≤ 0,02	≤ 200 ⁴⁾	≤ 0,04	≤ 300 ⁴⁾	≤ 0,1	≤ 1.000 ⁴⁾	≤ 0,1
Cd	mg/l ¹⁾	≤ 0,6	≤ 0,002	≤ 1 ⁴⁾	≤ 0,002	≤ 3 ⁴⁾	≤ 0,005	≤ 10 ⁴⁾	≤ 0,005
Cr	mg/l ¹⁾	≤ 50	≤ 0,015	≤ 100 ⁴⁾	≤ 0,03	≤ 200 ⁴⁾	≤ 0,075	≤ 600 ⁴⁾	≤ 0,1
Cu	mg/l ¹⁾	≤ 40	≤ 0,05	≤ 100 ⁴⁾	≤ 0,05	≤ 200 ⁴⁾	≤ 0,15	≤ 600 ⁴⁾	≤ 0,2
Ni	mg/l ¹⁾	≤ 40	≤ 0,04	≤ 100 ⁴⁾	≤ 0,05	≤ 200 ⁴⁾	≤ 0,1	≤ 600 ⁴⁾	≤ 0,1
Hg	mg/l ¹⁾	≤ 0,3	≤ 0,0002	≤ 1 ⁴⁾	≤ 0,0002	≤ 3 ⁴⁾	≤ 0,001	≤ 10 ⁴⁾	≤ 0,002
Zn	mg/l ¹⁾	≤ 120	≤ 0,1	≤ 300 ⁴⁾	≤ 0,1	≤ 500 ⁴⁾	≤ 0,3	≤ 1.500 ⁴⁾	≤ 0,4

¹⁾ bei Feststoffen mg/kg.

²⁾ Überschreitungen, die auf Asphaltanteile zurückzuführen sind, stellen kein Ausschlusskriterium dar.

³⁾ (nach US-EPA) Im Einzelfall kann bis zu den in Klammern angegebenen Werten abgewichen werden.

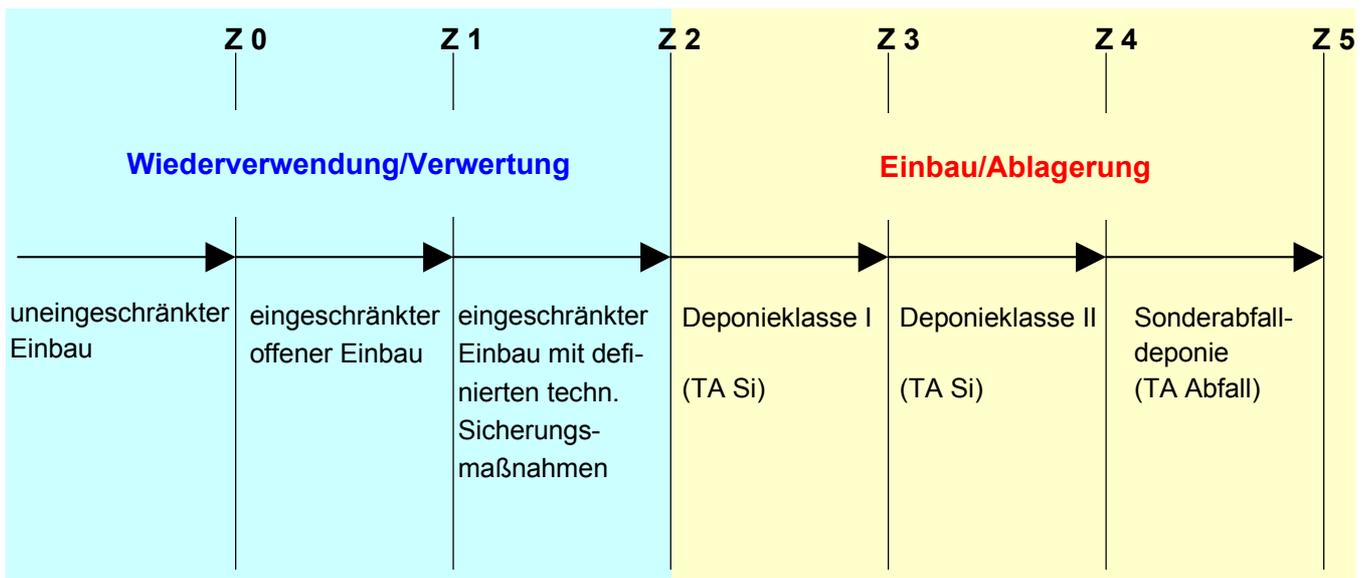
⁴⁾ Bei Verwendung als Bodenmaterial für Rekultivierungszwecke und Geländeauffüllungen gelten diese Zuordnungswerte der LAGA-Klassifizierung „Bodenmaterial“.

- Z 3 TA Si Deponieklasse I: Zur Deponierung zugelassen sind nur Stoffe, die nicht verwertet werden können, einen sehr geringen Anteil organischer Substanz enthalten und bei denen eine sehr geringe Schadstofffreisetzung im Auslaugversuch stattfindet.
- Z 4 TA Si Deponieklasse II: Abfälle, die einen höheren organischen Anteil als unter Klasse I angegeben enthalten und bei denen eine höhere Schadstofffreisetzung durch Elution stattfindet; Anforderungen an den Standort und die Deponieabdichtung sind restriktiver. Auf Monodeponien dürfen im Ausnahmefall auch solche Stoffe abgelagert werden, welche die Eluatkriterien bzw. den Anteil der extrahierbaren lipophilen Stoffe nicht einhalten.
- Z 5 Zuordnung von Abfällen zur oberirdischen Ablagerung (TA Abfall): Abfälle lassen sich der oberirdischen Ablagerung zuordnen, sofern die entsprechenden Werte eingehalten sind; des weiteren darf von ihnen keine Geruchsbelästigung für die Nachbarschaft ausgehen und das Allgemeinwohl darf durch den Gehalt an toxischen, langlebigen oder bioakkumulierbaren organischen Stoffen nicht beeinträchtigt werden. Alternative Entsorgungsoptionen sind die untertägige Ablagerung, die Verbrennung sowie die chemisch/physikalische bzw. die biologische Behandlung.

In Bild 5-1 sind die Zusammenhänge grafisch dargestellt.

Bild 5-1: Deponiezuordnung

Zuordnungswert (Obergrenze der Einbauklasse)



Die Aschen und Schlacken der thermischen Klärschlammbehandlung setzen sich hauptsächlich aus SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO sowie K_2O und Na_2O zusammen. Mit Inbetriebnahme der sog. 3. Reinigungsstufe in Kläranlagen (Phosphatelimination) war auch ein Ansteigen an P_2O_5 und Fe_2O_3 zu verzeichnen, da letzteres oftmals zur Phosphatfällung eingesetzt wird. Schwermetalle spielen mit Ausnahme des unkritischen Eisens für die mineralogische Zusammensetzung keine Rolle, sondern sind nur in Fragen der Umweltrelevanz von Bedeutung [BARIN ET AL., 1989].

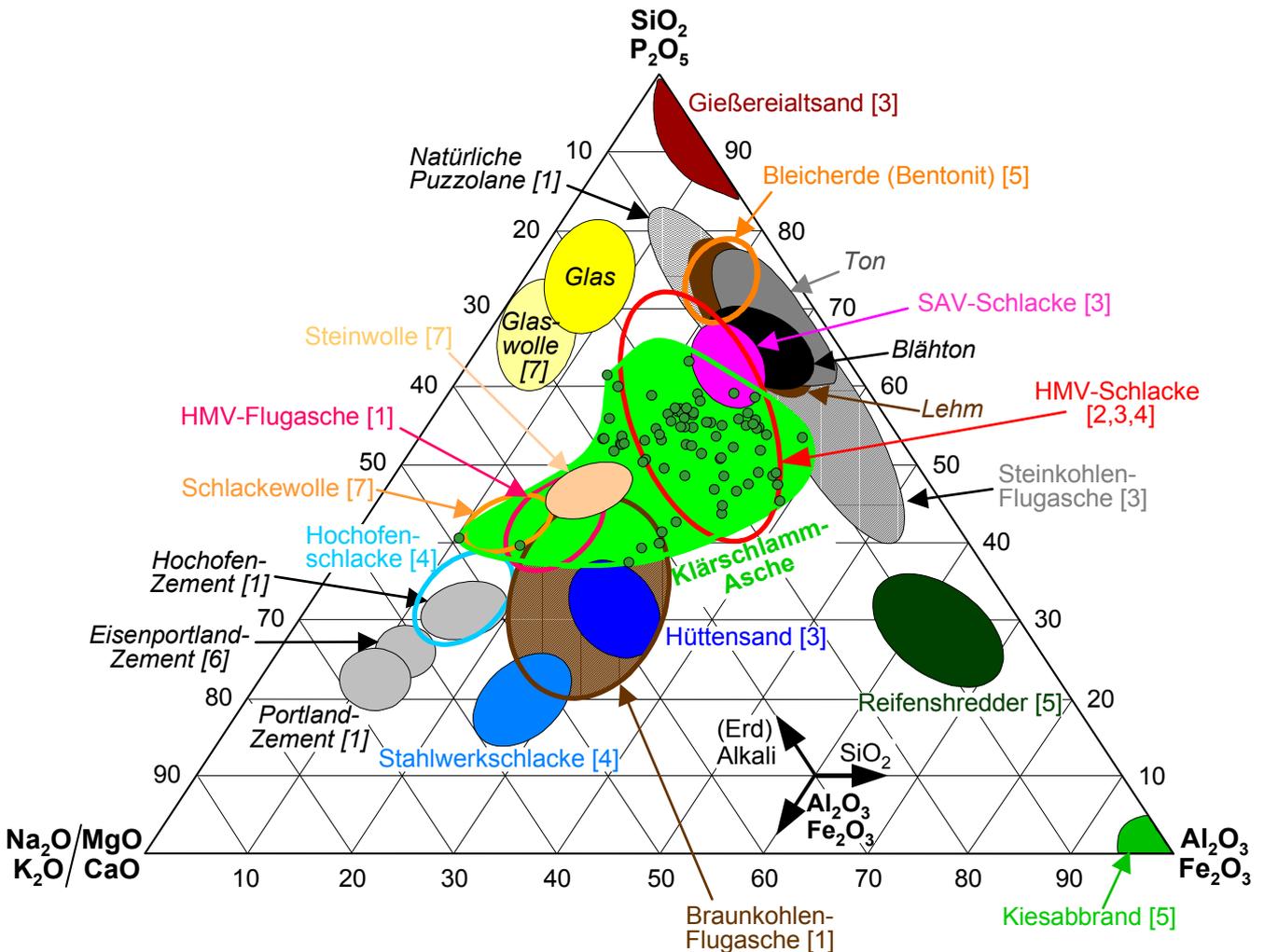
Verwertungskonzepte nach dem Stand der Technik nutzen die Aschen aus der Klärschlammverbrennung z.T. in gleicher Weise wie die Rückstände aus der Energieerzeugung mittels Stein- und Braunkohle: Die Aschen werden teilweise als Zuschlagstoff für die Zementherstellung verwendet, häufiger jedoch im Bergversatz „verwertet“.

Einige neuere Verfahren nutzen die Erfahrungen und Erkenntnisse aus der Müllverbrennung. Zum einen werden dort Rückstände aus der Rauchgasreinigung bzw. die anfallenden Aschen z.T. einer nochmaligen thermischen Behandlung mit dem Ziel der Keramisierung bzw. Verglasung behandelt (z.B. Solur-Glasschmelzverfahren [KNOCHE/STEGEMANN, 1992], EloMelt-/RedMelt-Verfahren der Fa. Steinmüller [SCHUMACHER/GUGAT, 1996] etc.), zum anderen sind gerade neuere Entwicklungen (Siemens-KWU [LEZENIK, 1994], Thermoselect [STAHLBERG/CALAMINUS, 1998], Noell [JAEGER/MAYER, 1998], von Roll-RCP [CAPITAINE/ENGWEILER, 1998] u.a.) von vornherein darauf ausgerichtet, dies in situ zu erreichen. Vorteil dieser Versinterung ist die geringere Auslaugbarkeit der flüssig abgezogenen und abgeschreckten Schmelzgranulate. Die schwerflüchtigen Schwermetalle sind dabei in einer stabilen Alumina-Silikatmatrix eluatfest eingebunden, während geringer siedende durch Waschprozesse in der Rauchgasreinigung entfernt werden müssen.

Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung verschiedener Abfall- und Reststoffe inkl. Klärschlamm sowie einiger Roh- und Baustoffe ist in *Bild 5-2* dargestellt. Demnach liegen die Verbrennungsrückstände von Klärschlammen zwischen Stein- und Braunkohlenaschen. Zur Darstellung kamen über 70 Angaben unterschiedlicher Autoren, wobei deren konkrete Lage durch dunkle Punkte innerhalb des Klärschlambereiches gekennzeichnet ist; je nach Kalkzugabe verschiebt sich die Zusammensetzung in die Ecke der (Erd)Alkalioxide. Man erkennt aus der Darstellung, daß die stoffliche Verwertung der Aschen in herkömmlichen Produktionsprozessen für die Bauindustrie beschränkt ist: Für die Zementherstellung weisen sie zu hohe Silikatgehalte, für die Glasindustrie dagegen zu geringe auf. Von den Komponenten zur Herstellung von Grob- und Baukeramik unterscheiden sie sich in den ver-

gleichsweise hohen (Erd)Alkalioxidgehalten, was dann zu Ausblühungen in der Tonmatrix führen kann. Ihre Einsatzmengen in konventionellen Verfahren sind daher beschränkt, da sie nur anteilig zum eigentlichen Rohstoff zugesetzt werden können. Zugleich wird aber auch die große Schwankungsbreite in den Inhaltsstoffen deutlich, was natürlich die Verwendung erschwert, insbesondere dann, wenn die Asche nicht nur anteilmäßig eingesetzt werden soll, sondern die eigentliche Hauptkomponente stellt. Die Spannweite der unterschiedlichen Oxide kann jedoch auch stark durch die Behandlungsverfahren beeinflusst werden. So wird eine Phosphatfällung mit Eisen, den Gehalt an Fe_2O_3 in der Asche maßgeblich beeinflussen, ebenso die Kalkkonditionierung den CaO-Anteil.

Bild 5-2: Zusammensetzung* einiger mineralischer Roh- und Reststoffe sowie verschiedener Baumaterialien



* Die Ausgangsdaten wurden auf die dargestellten Oxide normiert

Die Daten stammen hierbei aus folgenden Quellen:

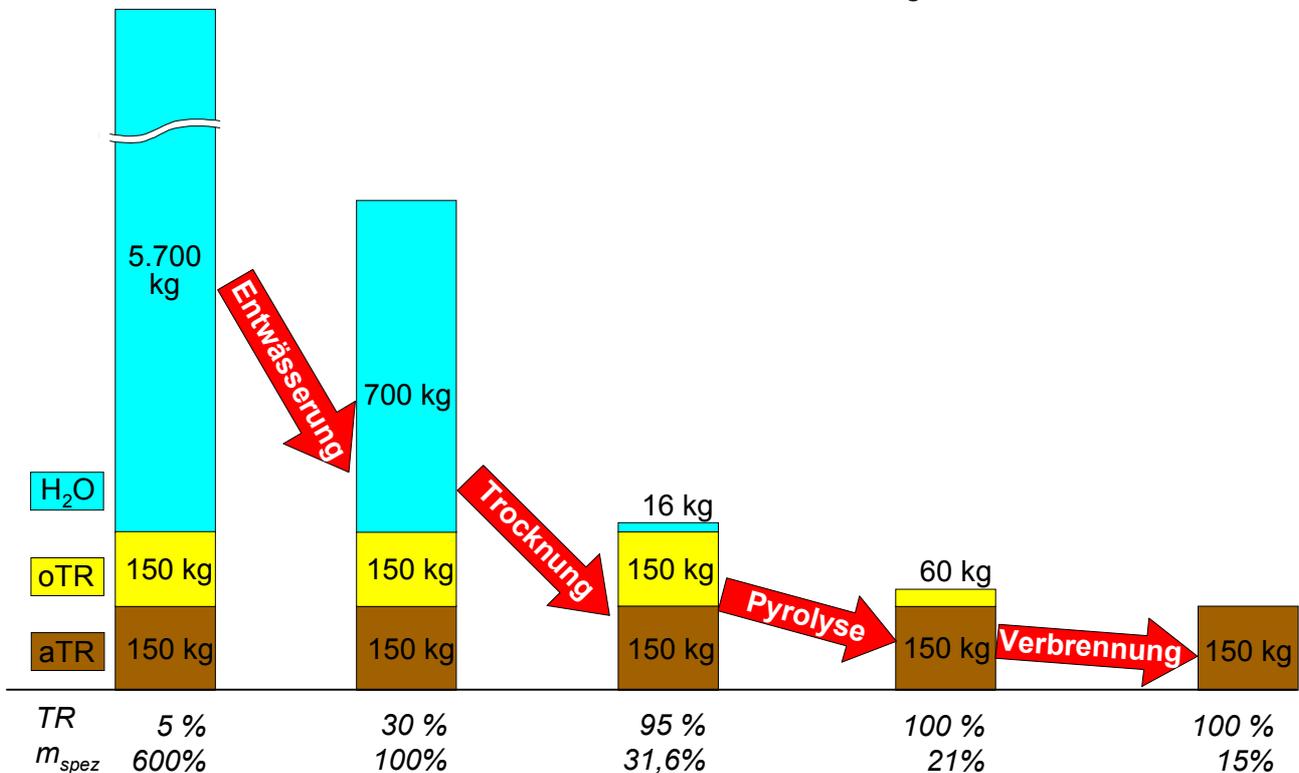
- [1] DEMMICH/REIMANN, 1996
- [2] HÄMMERLI, 1994
- [3] REICH ET AL., 1998
- [4] PFRANG-STOTZ/REICHELT, 1999
- [5] KORF, 1999
- [6] KLEY ET AL., 1993
- [7] FECK, 1984

(für Blähton, Glas, Lehm, Ton sowie Klärschlamm siehe die Erklärungen zu Bild 6-2, S. 177 - man beachte die unterschiedliche Achsenwahl der beiden 3-Stoffdiagramme!)

5.2 Prozeßbeschreibung

Sämtliche hier dargestellten thermischen Verfahren zielen darauf ab, das hohe Volumen der Klärschlämme zu reduzieren. Die dazu erforderlichen Schritte mit ihren jeweiligen Stoffströmen und Restgehalten an Wasser, organischer Substanz und mineralischer Komponenten (anorganischer Trockenrückstand - aTR) sind in Bild 5-3 für Faulschlamm bilanziert. Ausgehend von 1 Tonne (30% TR), die durch mechanische Entwässerung aus eingedicktem Faulschlamm mit 5% TR erhalten wird, gelangt man über die Schritte Trocknung, evtl. Pyrolyse und Verbrennung zu einer Restmenge von 150 kg mineralischer Substanz.

Bild 5-3: Stoffbilanz der thermischen Klärschlammbehandlung



Bezogen auf die TR-Gehalte bewirkt die Verbrennung nur eine Massereduktion um 50%, wobei sich die höchsten Volumenreduktionsraten durch den flüssigen Ascheabzug realisieren lassen, da dort kompakte Schlacken erzeugt werden

Einen diesbezüglich völlig anderen Weg verfolgt das vorliegende Konzept „PORODUR - Leichtzuschlagstoffe aus Klärschlamm“ [KRAUS, 1997]: Nicht die Minimierung der Aschevolumina für die Deponierung steht im Mittelpunkt des Interesses, vielmehr ist es das Ziel, die verbleibende mineralische Matrix bei ausreichender physikalischer Festigkeit möglichst voluminös zu gestalten. Vorbild des Prozesses ist die in Kapitel 4.3 vorgestellte Herstellung von Blähton bzw. allgemeiner von Leichtzuschlagstoffen.

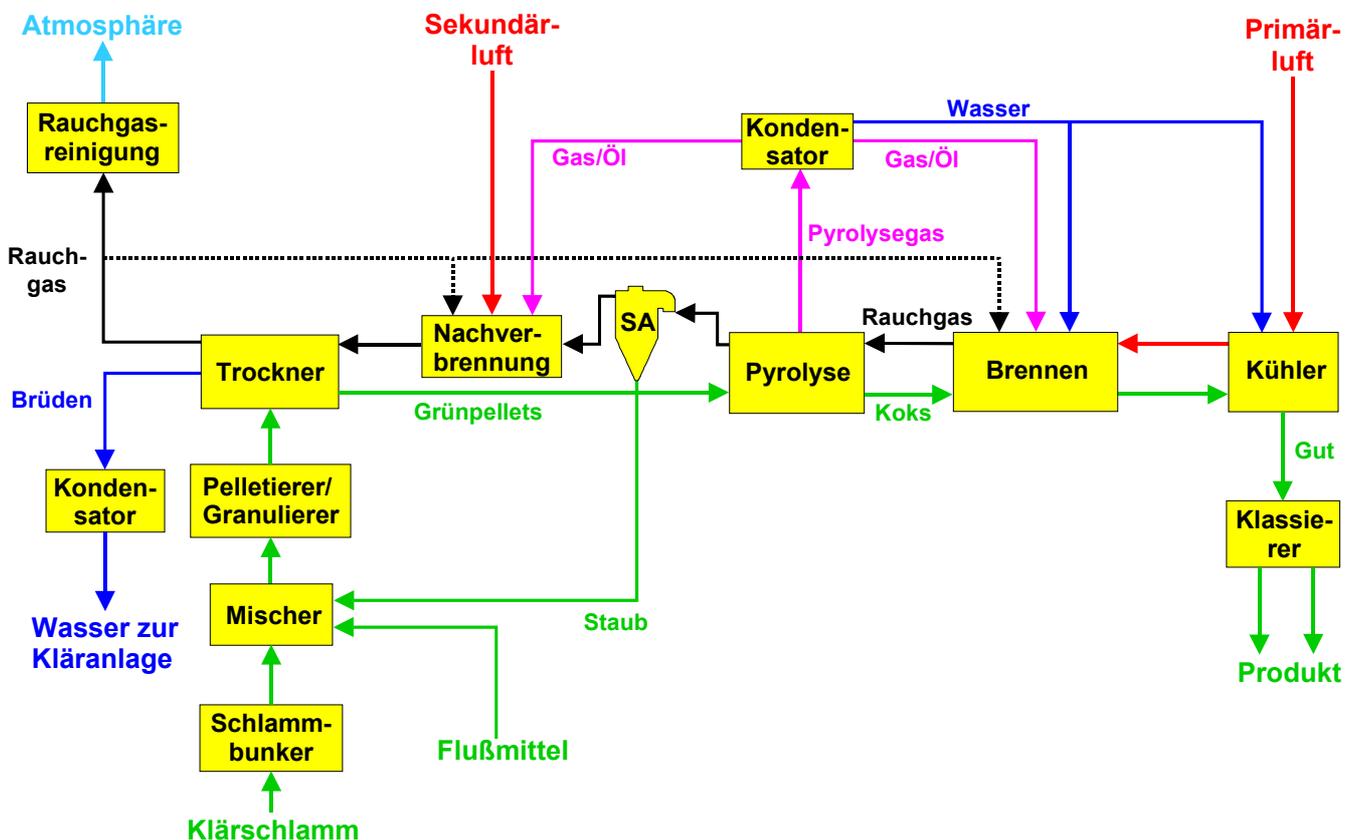
Bei der Erzeugung vergleichbarer Produkte aus Klärschlamm übernimmt die darin enthaltene Organik die Rolle des quasi „in situ“-Porosierungsmittels, d.h. die organischen Inhaltsstoffe, deren Trockensubstanzanteil für ausgefaulten Klärschlamm ca. 50% beträgt, werden oxidiert und blähen die bei der Keramisierungstemperatur plastifizierte mineralogische Matrix. Je nach Art und Herkunft der eingesetzten Schlämme ist deren mineralische Zusammensetzung geeignet, die Keramisierung allein zu gewährleisten. Zur Verbesserung der Sintereigenschaften bzw. zur Aufweitung des unter Umständen für eine technische Realisierung zu engen Schmelz-/Erweichungsbereiches der mineralischen Komponenten kann es zweckmäßig sein, Flußmittel zuzufügen. Die Art der Flußmittel ist dabei prinzipiell die gleiche wie in der Glas- und Keramikindustrie: Bevorzugt zum Einsatz kommen (Erd-)Alkalioxide, Quarz, Tonerde oder Materialien, welche diese Stoffe enthalten, wie z.B. Altglas. Die jeweilige Wahl der Art und Menge der Flußmittel wird dabei durch die Zusammensetzung der eingesetzten Schlämme sowie durch die erforderliche Temperatur im Keramisierungsprozeß bestimmt. Das Gewichtsverhältnis Flußmittel zu Klärschlamm läßt sich zweckmäßig auf maximal 0,3:1, bezogen auf den Anorganikgehalt, beschränken, sofern ein solcher Einsatz überhaupt notwendig ist und sich weniger geeignete Schlämme nicht durch Einstellen einer Mischung mit anderen keramisieren lassen.

Die Verbrennung der kohlenwasserstoffhaltigen Komponenten liefert die Energie, welche beim herkömmlichen Brennen der Tone extern zugeführt werden muß; bei geeigneter Zusammensetzung und ausreichender Vorentwässerung der Schlämme läßt sich darüber hinaus auch der Energiebedarf des Trockners durch die Rauchgase decken, so daß das Verfahren insgesamt autotherm betrieben werden kann, worauf in Abschnitt 5.4 näher eingegangen wird.

Im Folgenden werden mit Verweis auf Bild 5-4 die einzelnen Prozessschritte vorgestellt:

Der angelieferte, möglichst auf TR > 30% vorentwässerte Klärschlamm wird in Bunkern bevorratet, um flexibel auf Qualitätsschwankungen reagieren zu können. Die gegebenenfalls erforderliche Zudosierung von Flußmitteln geschieht in einem Mischer, in dem auch qualitativ unterschiedliche Schlämme zu einem homogenen Gemenge vermischt werden. In der folgenden Stufe wird der Schlamm pelletiert oder granuliert. Sollte er aufgrund seiner Sintereigenschaften zu Anbackungen während des Brennens neigen, ist es zweckmäßig, die Pellets/Granulate mit einer höher schmelzenden Komponente zu bepudern (z.B. Kalk, Rotschlamm).

Bild 5-4: Verfahrensschema „PORODUR“



Die Pellets oder Granulate werden anschließend auf TR-Gehalte in der Regel > 90-95% getrocknet; die Beheizung des Trockners erfolgt indirekt über Abgase aus der Nachverbrennung, wodurch deren Kontamination mit unverbrannten Bestandteilen vermieden wird. Die kondensierten Brüden müssen aufgrund ihrer Belastung (CSB, N/P-Verbindungen) einer Behandlung, beispielsweise Rückführung in die Kläranlage, unterzogen werden.

ge, unterzogen werden. Bei ungenügend entwässerten Schlämmen, oder falls diese zu geringe Heizwerte aufweisen, kann es erforderlich sein, für die Trocknung zusätzlich Energie bereitzustellen, was zweckmäßigerweise über die Nachverbrennung geschieht.

Um eine Regeneration der im Kreislauf geführten Trocknerluft zu ermöglichen, bietet es sich an, einen Bypass in den Brennofen zu legen und so das Trocknermedium zu erneuern. Die bei der Kondensation der Brüden freiwerdende Enthalpie kann entweder zur Schlammvorwärmung genutzt und/oder als Niedertemperaturwärme ausgeschleust werden.

Ob - wie hier dargestellt - die Formgebung tatsächlich vor der Trocknung stattfindet (was den bisherigen Versuchen entspricht) oder ob zuerst getrocknet und anschließend pelletiert wird, ist in weiteren Versuchen zu klären (siehe hierzu auch Kapitel 6.3 ‚Formgebung‘, S. 181).

Die getrockneten Pellets werden auf etwa 400-800°C vorgewärmt, damit sie beim Eintritt in die heiße Brennkammer und bei Kontakt mit den heißen Verbrennungsgasen keine Risse bilden bzw. nicht aufgrund des hohen Temperaturgradienten zerplatzen. Dazu werden sie unter Luftabschluß vorzugsweise indirekt mit den heißen Verbrennungsgasen beaufschlagt. Dieser allgemein als Pyrolyse bezeichnete Prozeß liefert zwei Produkte:

- Pyrolysegas, welches sich hauptsächlich aus CH-Verbindungen, CO, CO₂ und H₂O zusammensetzt,
- Pyrolysekoks, welcher den gesamten anorganischen Anteil sowie die entgaste, kohlenstoffangereicherte Restorganik enthält.

Während die heißen Kokspellets direkt in den Brennofen gefördert werden, stehen für das Pyrolysegas prinzipiell drei Wege zu Verfügung:

- 1) Eingabe in die Brennkammer
- 2) Eingabe in die Nachverbrennung
- 3) Zwischenspeicherung (zum Ausgleich von Betriebsschwankungen)

Das Pyrolysegas kann dabei jeweils direkt oder nach voriger Kondensation in die Produkte

- a) Öl
- b) Permanentgase
- c) organisch hochbelastetes Schwelwasser (CSB ca. 100 g O₂/l)

eingesetzt werden.

Die Kondensation bietet (bei gewissen Energieverlusten) den Vorteil der einfacheren Handhabbarkeit der Produkte, da dann keine unerwünschten Abscheidungen an kühleren Rohrabschnitten auftreten können. Das abgetrennte, organisch belastete Pyrolysewasser wird dem Produktkühler und/oder dem Brennofen zugeführt und kann dort als Regelmoment für die Prozeßtemperatur eingesetzt werden. Analog kann Gas und/oder Öl als Energieträger zwischengespeichert werden, um den Gesamtprozeß auch bei Zufuhrschwankungen stationär zu betreiben.

Der Pyrolyserückstand wird im Brennofen auf die jeweilige Keramisierungstemperatur, welche je nach Schlammart und Flußmitteleinsatz 1.050-1.250°C beträgt, erhitzt. Falls geboten kann eine Aufspreizung bzw. Verschiebung dieser Temperaturspanne durch die Art und Menge des Flußmittelzusatzes erfolgen.

Während des Aufenthalts im Brennofen entgasen die Restflüchtigen und werden ebenso wie der Kohlenstoff vergast bzw. verbrannt. Die Änderung des Aggregatzustandes von fest zu gasförmig sowie entsprechende Reaktionen führen über die Volumenvergrößerung zum Blähen der Pellets; gleichzeitig versintern die anorganischen Bestandteile an der Außenhaut und im Innern zu einer festen mineralischen Matrix, die den Austritt der Blähgase behindert. Durch geeignete Flußmittel sowie eine angepaßte Temperaturführung wird sichergestellt, daß die Granulate nicht aufschmelzen und dadurch ihre Porosität verlieren.

Das aus der Brennkammer austretende Produkt wird durch die gegenströmende Verbrennungsluft gekühlt. Dadurch findet ein rekuperativer Wärmetausch zwischen heißem Gut und Verbrennungsluft (Primärluft) statt. Zusätzlich kann zur Kühlung auch kondensiertes Pyrolysewasser eingesetzt werden. Es wird dabei auf das Verbrennungsgut gedüst, kühlt dieses sehr effektiv, wird dabei verdampft und über die durchströmende Verbrennungsluft in den Brennprozeß gefördert; wo dessen organischen Bestandteile vollständig zerstört werden, während der Wasserdampf als Vergasungsmittel wirkt. Der gekühlte Leichtzuschlag wird klassiert und entsprechend seiner Korngrößenklasse ausgetragen.

Das Rauchgas wird nach Beheizung der Pyrolyse zur Sicherstellung eines vollständigen Ausbrandes nachverbrannt. Dazu wird das Abgas mit Sekundärluft vermischt und ein Luftverhältnis von $\lambda > 1$ eingestellt. Um den Wärmebedarf des Trockners möglichst weitgehend decken zu können, ist es vorgesehen, die fluiden Pyrolyseprodukte vor der Luftzuführung in die Nachbrennkammer zu geben, soweit sie nicht im Brennofen eingesetzt oder ausgeschleust wurden. Die erforderliche Temperatur und Verweilzeit in der Nachverbrennung ist durch die gesetzlichen Rahmenbedin-

gungen vorgegeben. Aus bestimmten Gründen kann es von Vorteil sein, ein Teil der Abgase in die Nachverbrennung bzw. den Blähofen rückzuführen.

Vor Ableiten der Rauchgase in die Atmosphäre müssen sie von schädlichen Bestandteilen gereinigt werden. Zu solchen Stoffen zählen u.a. saure Schadgase (HCl, NO_x, SO₂) und Schwermetalle. Die Einordnung der Rauchgasreinigung in den Gesamtprozeß wird von der Wahl der Verfahren (Adsorption trocken/naß, katalytische Verfahren) abhängen.

Empfehlenswert ist eine möglichst frühzeitige Entstaubung nach der Brennkammer, da durch Entfernung des Hauptstaubanteils die Heizflächen der folgenden Aggregate vor der abrasiven Wirkung der Staubpartikel geschützt werden; das abgeschiedene Material kann in den Mischer rückgeführt werden.

Mit Blick auf *Bild 5-4* und *Bild 4-3* zeigt sich, daß der dreistufige Brennprozeß dem der konventionellen Blähtonherstellung entspricht. Höhere anlagentechnische Aufwendungen ergeben sich aus der Gestaltung des Vorwärmofens als Pyrolysereaktor, wobei sich diese Verschmelzung deutlich von der herkömmlichen Abfallpyrolyse, bei der es in erster Linie um die Gewinnung speicherbarer Brennstoffe geht, dadurch unterscheidet, daß lediglich Organik ausgetrieben wird. Da jedoch die Summe der fluiden Produkte und nicht die einzelnen Spezies (im Brennprozeß) verwendet werden, gestaltet sich die Steuerung dieses Teilschritts einfacher. Allerdings sind der Trockner aufgrund der höheren Wassermenge sowie die Rauchgasreinigung wegen strengerer Anforderungen aufwendiger auszulegen. Diese investiven Mehraufwendungen werden jedoch durch Einnahmen auf der Rohstoffseite kompensiert (siehe Abschnitt 7.2 *Wirtschaftlichkeit*, S. 265).

Damit ist die eigentliche Verwertung des Klärschlammes abgeschlossen. Die folgende Weiterverarbeitung unterscheidet sich nicht von den üblichen Verfahren: Wasser, Zement und eventuell weitere Zuschlagstoffe werden vermischt und der erhaltene Leichtzuschlag anstelle von Kies/Sand untergemischt. Für haufwerkporige Gefüge gemäß DIN 4226 [DIN 4226, 1983] sollen dabei nur die einzelnen Porenkörper mit Beton umhüllt werden; die Zwischenräume der Schüttung bleiben erhalten, wobei sich dieses zusätzliche Hohlraumvolumen noch verbessernd auf die Wärmedämmeigenschaften auswirkt. Positive Nebeneffekte sind dabei auch die Gewichts- und Materialersparnis.

5.3 Verfahrensvergleich

Gegenüber ähnlichen Verfahren zur Herstellung von Leichtzuschlagstoffen unter Einsatz von Klärschlamm unterscheidet sich das vorliegende Konzept sowohl durch den vielfach höheren Schlammeinsatz als auch durch die Fahrweise des Prozesses:

VFIK

In den Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Uni Hannover anlässlich des BMBF-Statusseminars ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘ wird vom ‚Verein zur Förderung von Innovationen in der Keramik‘ (VFIK) ein Verfahren vorgestellt, das die Herstellung eines Leichtzuschlagstoffes aus Ton, Klärschlamm und Glasmehl beinhaltet. Zur Formgebung können Strangpressen oder Pelletierteller verwendet werden. Das Blähen erfolgt versuchsweise in einem Kammerofen, wobei Brennkurven, wie sie in einem Drehrohr auftreten, angestrebt werden; als Haltezeit bei der Brenntemperatur werden 60 min angegeben. Unter der Annahme eines durchschnittlichen Glührückstandes von 50% wird ein maximales Verhältnis von Klärschlammmanorganik zu den mineralischen Zusätzen von 1:1,23 aufgeführt [RUMP, 1998]; d.h. eine Tonne fertiger Leichtzuschlag besteht aus etwa 550 kg Zusätzen (Ton und Glas) sowie 450 kg Klärschlammmasche, gleichbedeutend mit 900 kg Klärschlamm Trockensubstanz. Laut Aussagen des Vortragenden ist damit die obere Grenze des Klärschlammeinsatzes erreicht, da höhere Zugaben kein kontrolliertes Blähen ermöglichen und der Gesamtprozeß auch nicht mehr zu beherrschen ist

Im Gegensatz hierzu verläuft der Brennvorgang in der vorgeschlagenen Konzeption in zwei Stufen:

- 1) Pyrolyse
- 2) Brennen

Durch die Pyrolyse eines Großteils der organischen Substanzen im ersten Schritt wird der eigentliche Brennvorgang auch bei 100%igem Klärschlammeinsatz beherrschbar, da die gewonnenen Pyrolyseprodukte Schwelgas bzw. Permanentgase, Öl und Wasser zur thermischen Regelung sowohl des Brenn- als auch des Pyrolysevorganges und der Trocknung eingesetzt werden können, während der im Pyrolysekokk verbleibende fixe Kohlenstoff ein ausreichendes Blähpotential sowie einen Teil der für den Sinterprozeß erforderlichen Energie liefert.

Die gestufte Verbrennungsführung erlaubt es auch, den eigentlichen Sintervorgang unterstöchiometrisch zu betreiben, so daß bei den dort notwendigen hohen Tempe-

raturen von etwa 1.200°C auch dem Bildungsmechanismus von thermischem NO_x wirksam begegnet werden kann, was bei den von VFIK genannten Werten $\lambda > 1,3$ schwerlich machbar ist. Die dann in einer solchen Teilvergasung anfallenden Rauchgase können in der ohnehin notwendigen Nachverbrennung bei moderaterem Temperaturniveau und in der Gasphase kontrolliert ausgebrannt werden.

KEU

Schon im Technikums- und vor dem Realisierungsmaßstab befindet sich der Prozeß, wie ihn die Fa. Kraftanlagen Energie- und Umwelttechnik GmbH vorstellt: Entwässerter Schlamm wird mit Ton vermischt, vorgetrocknet und granuliert. Der Pyrolyseschritt im Schachtofen dient nach der Endtrocknung der Vorwärmung der Pellets vor dem eigentlichen Brennprozeß. Nach Firmenangaben [KEU, 1999 und 1996] beträgt das aTR-Verhältnis Ton:Schlamm 1,4:1 bzw. 1,7-2,3:1 (Klärschlammascheanteil am Produkt 42 bzw. 30-37%), wobei die Werte aus einer Rückrechnung resultieren (Ton zu Schlamm-Mischung mit 42% TR aus Klärschlamm (TR = 30%) und Tonmehl (Annahme TR = 100%) entsprechend einer Zumischung von 20,7% Ton zu feuchtem Schlamm, gleichbedeutend mit 0,69:1 trocken).

[DIJEN, 1995] schlägt ein Verfahren als Weiterentwicklung vor, bei dem die Pyrolyse und das anschließende Brennen nicht mehr nach Mischen des feuchten Klärschlammes mit Ton stattfindet, sondern der getrocknete Schlamm separat verschwelt, der Rückstand (Koks) gemahlen, mit Wasser und Ton vermischt und anschließend gebläht wird. Das Gewichtsverhältnis Ton:Koks soll demnach „zweckmäßig“ 1:1 (trocken) betragen bzw. Ton zu Klärschlamm trocken $< 0,5:1$. Aus letzter Angabe ergibt sich ein Anorganikverhältnis Ton:Schlamm von $< 1:1$ (aTR-Schlamm von 50%) bzw. $< 1,3-1,7:1$ (aTR-Schlamm von 30-40%), wodurch sich ein Klärschlammascheanteil am Produkt von 50 bzw. 37-43% errechnet. Vorteile gegenüber dem erstgenannten Verfahren bestünden demnach in dem geringeren Tonverbrauch sowie der Vermeidung der Rißbildung beim Trocknen der feuchten Klärschlamm/Ton-Granulate vor allem bei hohen Organikgehalten des Schlammes in Verbindung mit sehr feinen Tönen. Allerdings werden diese Vorteile mit einer erheblichen Verschlechterung in der Energiebilanz erkaufte: So geht nicht nur die fühlbare Wärme des Pyrolysekokes durch das Ausschleusen, das Mahlen und Mischen mit Ton verloren, sondern das Anmachen mit Wasser (500 g auf 1 kg Koks) sowie der Zusatz des feuchten Tons mit TR = 75% (1 kg trocken entspricht 1,33 kg feucht) führt zu einem Wassergehalt des Granulats von 30%, der durch die erneute Trocknung wieder ausgetrieben werden muß.

DUROLITE

Die Minergy Corporation ließ 1991 bzw. 1993 ein Verfahren patentieren [WEPC, 1991 \ MINERGY, 1993] bei dem Leichtzuschlagstoffe mit einer Schüttdichte von 880-1.200 kg/m³ [WEPC, 1993] aus Klärschlamm und Flugasche aus der Kohleverbrennung hergestellt werden. Der Anteil an Flugasche kann demnach 35-80% und von Klärschlamm 20-65% jeweils bezogen auf den Trockenrückstand betragen; bevorzugt werden Einsatzmengen von 65-95% Flugasche resp. 5-35% Klärschlamm. Beide Ausgangsstoffe werden zu einem Gemenge mit einer Feuchte von 5-25% vermischt, unter evtl. Zugabe eines Binders (in der Regel < 5% Zusatz, z.B. Bentonit) auf einem Granulierteller zu Pellets von 3-19 mm Durchmesser agglomeriert und in einer Trommel mit einer Komponente bepudert, welche das Zusammenbacken der Pellets untereinander bzw. mit der Sinterunterlage verhindern soll. Zum Einsatz kommen hierbei entweder geeignete Flugaschen mit geringem Glühverlust oder Materialien wie Dolomit, Kalkstein, Zement u.a.; anschließend werden die Pellets auf 5% Restfeuchte getrocknet. Der Brennreaktor besteht aus einem Drehrohrofen, welcher bei 800-1.200°C betrieben wird und die Zonen Restrocknung/Vorwärmen, Vergasung/Verbrennung der Organik und Ausbrand bei Verweilzeiten von 30-60 min; Gut und Heißgas bewegen sich im Gleichstrom, wobei ein ausreichendes Sauerstoffangebot die vollständige Oxidation sicherstellt. Das durch die Hochtemperaturbehandlung porosierte und z.T. geblähte Produkt wird im folgenden Drehrohrkühler indirekt auf unter 65°C gekühlt. Durch den Einsatz von Klärschlamm lassen sich bis zu 85% des Erdgases einsparen, welches bei der vergleichbaren Versinterung mineralischer Rohstoffe als Brennstoff erforderlich ist.

Für 1 Tonne Zuschlagstoffe, welche gemäß diesem Prozeß aus Klärschlamm hergestellt wurden, können je nach Angabe 220-960 bzw. 50-420 kg Klärschlamm-TR („preferably“-Einsatz) verwertet werden. Die Konzernmutter WEPC betreibt in Milwaukee eine Anlage mit einem Tagesoutput von 350 m³ [MINERGY, 1993].

Gumbmann

Gemäß Patentschrift DE 39 08 172 C2 [GUMBMAN, 1989] werden zur Herstellung der zonal aufgebauten Leichtzuschlagstoffgranulate folgende Materialien eingesetzt:

- | | |
|-----------|------------------------|
| Kern: | 10 - 60% Klärschlamm |
| | 10 - 50% Flugasche |
| | 5 - 50% Tonsubstanz |
| 1. Hülle: | 10 - 40% Tonsubstanz |
| 2. Hülle: | 10 - 40% Kalksteinmehl |

Die Prozeßkette lautet: Mischen, mehrstufige Pelletierung, wobei das Unterkorn als Granulatkeime rückgeführt wird, Trocknung und Brennen während 0,5 bis 10 min in der Wirbelschicht. Laut mündlicher Auskunft [MÖRTEL, 1998] kommen Mischungen aus Zusatzstoffen und Klärschlamm im Verhältnis 1:1 zum Einsatz. Damit ergeben sich im fertigen Leichtzuschlagstoff Mischungen von 2:1, entsprechend 670 kg Zusatz und 330 kg Klärschlammasche (670 kg Klärschlamm) pro Tonne Produkt.

Eine autotherme Betriebsweise des Prozesses wäre prinzipiell möglich, jedoch läßt sich dann die Temperatur in der Wirbelschicht nicht mehr regeln, so daß auf eine Energierückgewinnung verzichtet und dafür extern zugefeuert wird.

CCBA

Beim CCBA-Verfahren werden schon während der Abwasserbehandlung in der Kläranlage Ton als Adsorbens und zusätzlich Flockungsmittel zugegeben. Nach Sedimentation und mechanischer Entwässerung des Schlammes auf 45% TR wird trockener Ton zugemischt, bis eine Restfeuchte von 20% erreicht ist [ELKINS, 1985]. Die Rohmischung wird zu Pellets von etwa 6 mm Durchmesser und Länge verpreßt und anschließend in einer Drehrohrofenanlage bei 1.070-1.095°C während 20-40 min gebrannt [GEORGE, 1986].

Mit diesem Verfahren lassen sich jedoch nur knapp 250 kg Klärschlamm (TR) pro Tonne hergestelltem Leichtzuschlag verwerten; der energetische Input ist daher ebenfalls gering.

Japan (HAMA SOIL / ALWA)

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verfahren verarbeiten die japanischen Prozesse HAMA SOIL (Pflanzgranulat) [NAKAMURA, 1998] und ALWA (artificial light weight aggregate) [OKUNO/YAMADA, 2000] ebenfalls bis zu 100% Klärschlamm, was die allein ausreichenden Sintereigenschaften der Klärschlämme unterstreicht. Das erste Verfahren arbeitet mit Brenntemperaturen von 930-950°C (außenbeheiztes Drehrohr) und dient zur Herstellung von Pflanzgranulat (vergleichbar der konventionellen ‚Hydroton‘-Produktion, bei der Tongranalien ähnlich dem Ziegelprozeß gebrannt werden); d.h. der Schwerpunkt liegt hier eher auf der Porosierung des Materials durch Ausbrennen der Organik als auf dem Bläheffekt, welcher bei ALWA (u.a. höhere Brenntemperatur von 1.050-1.150°C) zur Baustoffherstellung genutzt wird. Es kommen jedoch ganz überwiegend Klärschlammaschen zum Einsatz. Die bis zu 12,5%ige Schlammkuchenzugabe bei HAMA SOIL unterstützt nur bzw. ermöglicht erst die Pelletierung in einer Vibrationstrommel (teilweise werden auch Abfallglykole als Pelletierhilfen eingesetzt). Die Kapazität des HAMA SOIL-Prototyps beträgt 3 bis

4 Tonnen pro Tag, wobei der Brennvorgang in einem Drehrohr innerhalb einer Stunde abläuft. Seit 1996 arbeitet in Tokyo auch eine Pilotanlage nach dem ALWA-Verfahren mit 0,5 t/h Durchsatz und einem mehrstufige Wirbelofen als Brennaggregat, wobei im Versuchsstadium auch Sinterbänder eingesetzt wurden; teilweise findet auch Kohle- oder Schieferpulver bzw. Bentonit als Zusatzstoff Verwendung [MURAKAMI, 1986].

Dieser vollkommen getrennt ausgeführte, zweistufige Verfahrensgang Verbrennung und Leichtzuschlagherstellung erfordert daher denselben Energieeinsatz wie die konventionelle Blähtonherstellung, während bei PORODUR der gesamte Energiebedarf für den Brennvorgang und die Pyrolyse durch den Organikgehalt des Schlammes gedeckt wird. Ab TR-Gehalten von ca. 32% kann davon ausgegangen werden, daß auch die Trocknung autotherm abläuft (siehe Kapitel 5.4 ‚Energie- und Massenbilanz‘ im Folgenden).

Darüber hinaus läßt der Einsatz von Schlamm statt Asche aufgrund der höheren Plastizität eine günstigere Pelletierung bzw. Granulierung erwarten.

Insgesamt ergeben sich durch PORODUR folgende Vorteile bzw. Unterschiede gegenüber den aufgeführten Verfahren (Tab. 5-2):

Tab. 5-2: *Verfahrensvergleich (Klärschlamm-Anteil bezogen auf TR)*

	PORODUR 1997	VFIK 1998	Japan 1998/2000	KEU 1996	DUROLITE 1993	GUMBMANN 1989	CCBA 1984	
Rohstoffe	KS / Flußmittel	Ton / Glas / KS	KS-Asche (Schief./Bent.	Ton / KS	Flugasche / KS	KS / Ton / Flugasche	Ton / KS (+Ton)	
Verfahren	Mischen - Formgeben Trocknen Pyrolyse Brennen Kühlen	Mischen - Pelletieren Trocknen - Sintern Kühlen	Mischen - Pelletieren Trocknen - Brennen Kühlen	Mischen Trocknen Granulieren Trocknen Pyrolyse Brennen Kühlen	Mischen - Agglom. Trocknen - Brennen Kühlen	Mischen - Granulieren Trockn./Vorw. - Brennen Kühlen	Ton/Abwasser Entwässern Mischen/Ton Pelletieren - Brennen Kühlen	
Brennen	T_B [°C] t_B [min] Aggregat	1.050-1.250 5-30 (Drehrohr)	1.050-1.150 60 Drehrohr	950 / 1.100 2-3 Drehrohr/ Wirbelschicht	1.100 ? Drehrohr	800-1.200 30-60 Drehrohr	1.100-1.135 0,5-10 Wirbelschicht	1.070-1.095 20-40 Drehrohr
Fahrweise	autotherm	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm	endotherm	
KS-Anteil	Rohmisch. Produkt pro t LZS	> 87% > 77% > 1.540 kg	61% 45% 900 kg	< 100% < 100% < 2.000 kg	47-59% 33-43% 670-860 kg	< 20-65% < 11-48% < 220-960 kg	9-55% 5-38% 100-760 kg	< 21% < 12% 250 kg

- Der Klärschlammascheanteil am gesinterten Leichtzuschlag ist erheblich höher als bei VFIK / KEU / Gumbmann / CCBA bzw. entspricht HAMA SOIL / ALWA. Dadurch können höhere Schlammtonnagen verarbeitet werden, was sowohl die Verwertungssicherheit als auch die Wirtschaftlichkeit des Prozesses erhöht.
- Das Verfahren läßt sich ohne zusätzlichen thermischen Energieeinsatz betreiben.
- Die gestufte Verbrennungsführung erhöht die Prozeßstabilität erheblich; gleichzeitig lassen sich Primärmaßnahmen zur Verringerung der NO_x-Emissionen verwirklichen.

5.4 Energie- und Massenbilanz

Kraftwerksbetreiber werben damit, Klärschlämme in ihren Anlagen energetisch zu verwerten, d.h. nach Abzug der Aufwendungen für die Trocknung soll ein Energieüberschuß verbleiben, der nach Umwandlung als Wärme bzw. Strom zu Verfügung steht. Im vorliegenden Verfahren wird die im Klärschlamm enthaltene Enthalpie prozeßintern genutzt; eine vereinfachte Energiebilanz soll prüfen, inwieweit der Organikanteil des Klärschlammes eine autotherme Fahrweise für den Einsatz von mechanisch entwässertem Schlamm erlaubt bzw. ab welchem Entwässerungsgrad dies möglich ist.

In diesem Kapitel werden die jeweiligen Energie- und Massenbilanzgleichungen der einzelnen Prozeßstufen hergeleitet, durch deren Kopplung sich dann die Temperaturen sowie die Mengeströme in den einzelnen Aggregaten ermitteln lassen. Die Ergebnisse der darauf beruhenden Simulation des PORODUR-Verfahrens sind in 5.5.2 ‚Simulationsergebnisse‘ ab S. 162 aufgeführt.

Bei der Bilanzierung wird dabei nur der thermische Anteil betrachtet; elektrische Energie für Antriebe, Gebläse, Steuerung etc. bleiben unberücksichtigt. Maßgebliche Einflußgrößen sind:

- 1) Organikgehalt und damit gekoppelt der Heizwert der Schlämme
- 2) Vorentwässerungsgrad (TR-Gehalt)
- 3) Erforderliche Temperaturen für die Pyrolyse und das Brennen
- 4) Ofenatmosphäre (Rauchgasvolumen)

Hierzu werden für jedes Verfahrensmodul (siehe auch Übersicht in *Bild 5-4*, S. 113) die entsprechenden Massen- und Energiebilanzen erstellt und miteinander verknüpft.

Darüber hinaus sollen folgende **Vereinfachungen** gelten:

- a) Luft, Rauch- und Pyrolysegas verhalten sich wie ideale Gase.
- b) Die berücksichtigten Reaktionen erreichen den jeweiligen Gleichgewichtszustand.
- c) Die Stickoxidbildung bleibt in der Bilanz unberücksichtigt.
- d) Dissoziations- und Crackreaktionen werden vernachlässigt.
- e) Vollständiger Ausbrand in der Gasphase wird vorausgesetzt.
- f) Energieverluste aufgrund von Strahlung/Konvektion werden ausschließlich über die Luft- bzw. Rauchgastemperatur in jedem Modul berechnet, wobei die Wirkungsgrade η_i modulspezifisch sein können.
- g) Keine anderen (Gas)Spezies als die aufgeführten seien vorhanden.
- h) Die Staubbeladung des Rauchgases bleibt außer acht

Massenbilanz:

Bezugspunkt für die Bilanzierung ist jeweils **1 kg Klärschlamm-Trockenrückstand** (im Folgenden mit **KTR** abgekürzt). Grundlagen sind die In- und Outputmassen sowie gegebenenfalls die entsprechenden Reaktionsgleichungen $[kg/kg_{KTR}]$.

$$(5) \sum_{i=1}^n m_{i,\text{ein}} = \sum_{j=1}^k m_{j,\text{aus}}$$

Energiebilanz:

Betrachtet werden die ein- und austretenden Enthalpien in kJ pro kg Klärschlamm-Trockenrückstand $[kJ/kg_{KTR}]$,

$$(6) \sum_{i=1}^n H_{i,\text{ein}} = \sum_{j=1}^k H_{j,\text{aus}}$$

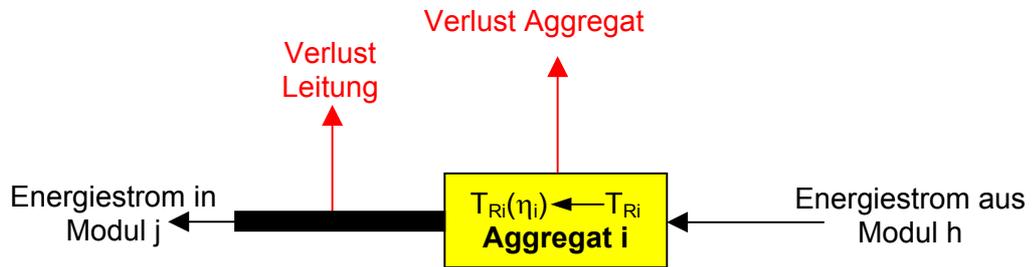
welche sich jeweils aus chemisch gebundenen (z.B. Heiz- oder Reaktionswärme), fühlbaren sowie eventuell vorhandenen latenten Wärmen (z.B. Verdampfungsenthalpie) zusammensetzen:

$$(7) \sum_{i=1}^n (\text{chemisch} + \text{fühlbar} + \text{latent})_{i,\text{ein}} = \sum_{j=1}^k (\text{chemisch} + \text{fühlbar} + \text{latent})_{j,\text{aus}}$$

d.h.

$$(8) \sum_{i=1}^n (H_{u/Rkt,i} + m_i \cdot c_{p,i} \cdot T_i + Q_{v,i})_{\text{ein}} = \sum_{j=1}^k (H_{u/Rkt,j} + m_j \cdot c_{p,j} \cdot T_j + Q_{v,j})_{\text{aus}}$$

Strahlungs- und Konvektionsverluste



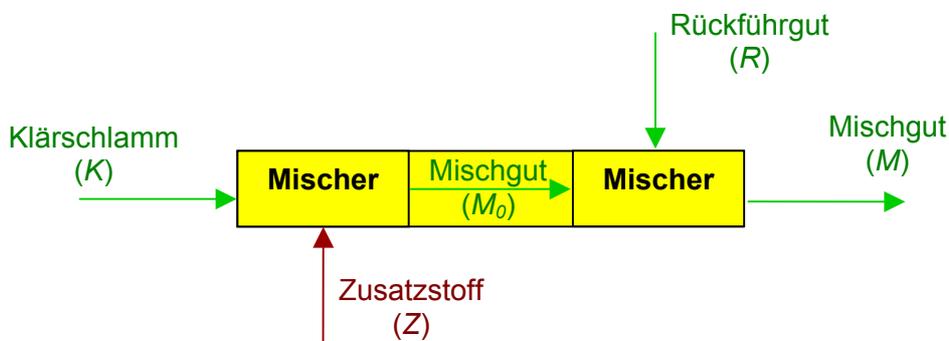
Die Energieverluste sollen definitionsgemäß nur über das Rauchgas errechnet werden. Zu beachten ist dabei jeweils nur die Energiebilanz, da keine Masseumsätze stattfinden. Berücksichtigt werden sowohl Verluste der jeweiligen Aggregate (η_i), als auch der dazwischenliegenden Leitungen (η_{Li}); der verminderte Enthalpiestrom tritt dann in das Folgemodul j ein.

Exstrom Aggregat i vor Verlusten

$$(9) \quad \overbrace{V_i \cdot c_{p,Ri} \cdot T_{Ri}}^{\text{Exstrom Aggregat i vor Verlusten}} = \underbrace{V_i \cdot c_{p,Ri} \cdot T_{Ri} \cdot \eta_i \cdot \eta_{Li}}_{\text{Instrom Aggregat j}} + \underbrace{V_i \cdot c_{p,Ri} \cdot T_{Ri} \cdot (1 - \eta_i)}_{\text{Verlust Aggregat i}} + \underbrace{V_i \cdot c_{p,Ri} \cdot T_{Ri} \cdot (1 - \eta_{Li}) \cdot \eta_i}_{\text{Verlust Leitung i}}$$

Bei den in *Bild 5-16* dargestellten Simulationsergebnissen sind Leitungs- und Aggregatverluste jeweils zu einer Größe zusammengefaßt, während die in *Tab. 5-9* aufgeführten Temperaturen $T_i(\eta_A)$ nur aus Verlusten der jeweiligen Anlagenteile (ohne Leitungen) errechnet werden, da diese die maßgeblichen Werte darstellen (beispielsweise $T_{RN,min}$ nach letzter Verbrennungsluftzuführung von 850°C laut 17. BlmSchV). Die im Folgenden aufgeführten Bilanzen gelten jeweils vor Abzug der Verluste.

5.4.1 Mischen



Im Mischer werden die Ausgangsstoffe Klärschlamm (entwässert) aus dem Lagerbunker sowie eventuelle Zusatzstoffe (Flußmittel) gemischt. Die Einstellung des für

die anschließende Formgebung erforderlichen Trockengehaltes wird über die Rückführung von Trockengut geregelt, falls die Trocknung nicht ohnehin vor der Formgebung durchgeführt wird.

a) Massenbilanz

für die Mischung von Klärschlamm und Zusatzstoff ergibt sich

$$(10) \quad x_{M0} = \overbrace{0TR_K}^{\text{KS-Organik}} + \overbrace{aTR_K \cdot (1 + Z_{K,a})}^{\text{KS-Anorganik}} + \overbrace{Z_{K,a}}^{\text{Zusatzstoff}} \quad [\text{kg/kg}_{KTR}]$$

wobei sich die Zumischung ($Z_{K,a}$) auf den Aschegehalt des Klärschlammes (aTR_K) bezieht, da dieser das spätere Produktgerüst stellt.

Der Trockenrückstand errechnet sich zu

$$(11) \quad TR_{M0} = \frac{1 + aTR_K \cdot Z_{K,a}}{\frac{1}{TR_K} + \frac{aTR_K \cdot Z_{K,a}}{TR_Z}}$$

Der rückzuführende Anteil an Trockengut (x_R) ergibt sich aus dem bei der Formgebung einzuhaltenden TR-Gehalt (TR_M), sofern die Pelletierung nicht am Trockengut selbst vorgenommen wird, wobei eine Entscheidung über die vorteilhaftere Art und Weise noch aussteht.

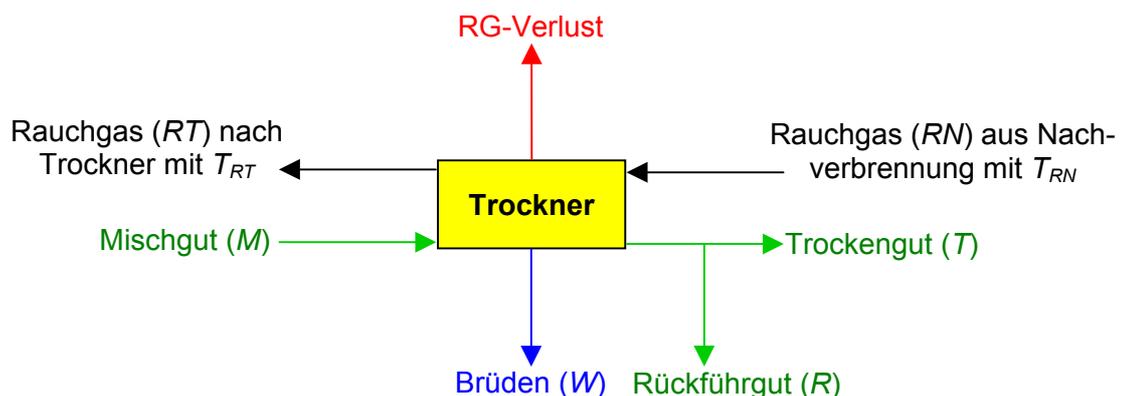
$$(12) \quad TR_M = \frac{x_{M0} + x_R}{\frac{x_{M0}}{TR_{M0}} + \frac{x_R}{TR_R}} \quad \text{und die Gesamtmenge zu}$$

$$(13) \quad x_M = x_{M0} + x_R$$

b) Energiebilanz

entfällt, da angenommen wird, daß alle Stoffströme mit der selben Temperatur, d.h. die der Umgebung, ein- und auch wieder austreten.

5.4.2 Trockner



Im Trockner wird das Mischgut mit Hilfe von Rauchgas indirekt, d.h. ohne unmittelbaren Kontakt zwischen Rauchgas und Trocknungsgut, auf einen Rest-TR-Gehalt (TR_T) getrocknet. Dadurch wird eine Beladung des Rauchgases mit Geruchs- und anderen leichtflüchtigen Stoffen vermieden; eine andernfalls notwendige Desodorierung entfällt somit. Die nicht kondensierbaren Restbrüden aus der Wasserverdampfung können als Verbrennungsluft der Nachverbrennung zugegeben werden, wobei die darin enthaltenen Ammoniumanteile eine Minderung der Stickoxidemissionen bewirken können, wie [SCHROTH, 1994] von der Klärschlammverbrennung in Stuttgart-Mühlhausen berichtet (bei der Rauchgasentstickung wird üblicherweise Ammoniak(wasser) in den Rauchgasstrom dosiert).

a) Massenbilanz

TR-Bilanz

$$(14) \quad x_M = x_T + x_R$$

Wasser-Bilanz

$$(15) \quad \frac{1 - TR_M}{TR_M} \cdot x_M = \frac{1 - TR_T}{TR_T} \cdot x_T + \frac{1 - TR_R}{TR_R} \cdot x_R + x_W \quad (TR_T = TR_R)$$

Restwasser-Gehalt

$$(16) \quad x_{RW} = \frac{1 - TR_T}{TR_T} \cdot x_T$$

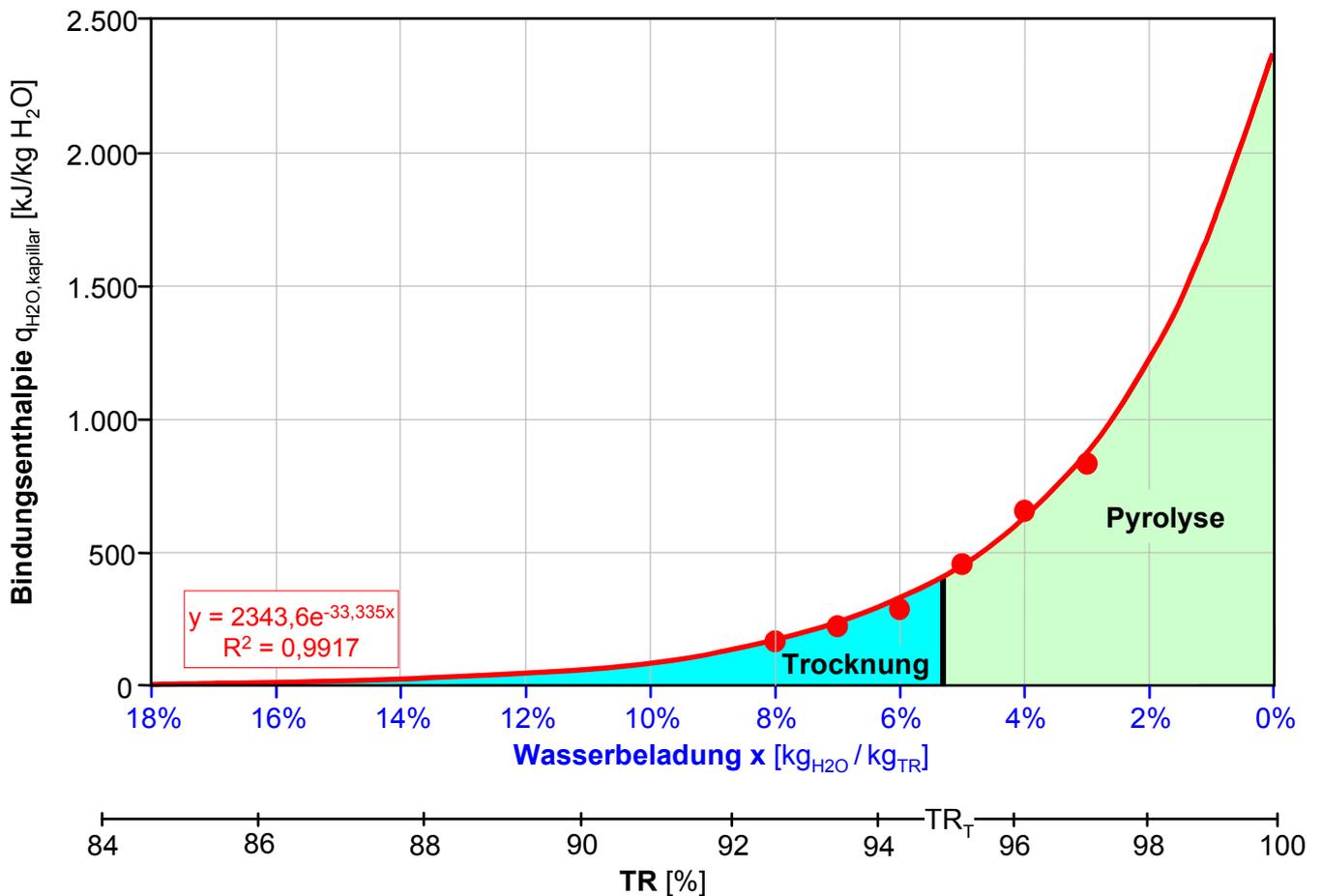
b) Energiebilanz

$$(17) \quad \underbrace{\frac{x_M}{TR_M} \cdot c_{p,M} \cdot T_M}_{\text{Mischgut}} + \underbrace{V_N \cdot c_{p,RN} \cdot T_{RN} \cdot \eta_N \cdot \eta_{LN}}_{\text{Rauchgas aus Nachverbrennung}} =$$

$$= \underbrace{V_N \cdot c_{p,RT} \cdot T_{RT}}_{\text{Rauchgas nach Trockner}} + \underbrace{\frac{x_M}{TR_T} \cdot c_{p,R} \cdot T_T}_{\text{Trockengut}} + \underbrace{x_W \cdot (c_{p,D} \cdot T_D + q_{H_2O}) + q_{H_2O, \text{kapillar, Trocknung}} \cdot x_M}_{\text{Wasserverdampfung (Brüden)}}$$

Auf der Outputseite ist im Bereich der Wasserverdampfung neben der Überhitzung des Dampfes (Brüden) und der (latenten) Verdampfungsenthalpie des Wassers ($\Delta H_V = 2.500 \text{ kJ/kg}_{H_2O}$ bei 0°C) ein weiterer Term ($q_{H_2O, \text{kapillar}}$) zu beachten: Durch Adsorptions- und Kapillareffekte im porösen Trockengut treten zusätzliche Bindungskräfte auf, welche bei der Trocknung bzw. Pyrolyse gesondert zu berücksichtigen sind. [MELSA, 2001] führt die in Bild 5-5 aufgeführten Werte bezogen auf die Wasserbeladung [$\text{kg}_{H_2O}/\text{kg}_{TR}$] an.

Bild 5-5: Wasser-Bindungsenthalpie an Klärschlamm aufgrund von Sorptionseffekten (Werte nach [MELSA, 2001])



Neben der Energiezufuhr zur Wasserverdampfung quasi im „Freispiegel“ wird daher ein Mehraufwand erforderlich, der umso höher ist, je mehr man sich dem absolut trockenen Zustand nähert, während er bei zunehmender Wasserbeladung bzw. fallendem Trockengehalt - laut Extrapolation bei $\text{TR} < 84\%$ - zu vernachlässigen ist. Der in die Simulation eingehende energetische Zusatzanteil ergibt sich dann als Trendwerte-Integral zwischen $\text{TR} = 84\%$ und dem des Trockengutes (im Beispiel $\text{TR}_T = 95\%$) für die Trocknung bzw. zwischen TR_T und 100% für die Pyrolyse. Bei der energetischen Berücksichtigung wird davon ausgegangen, daß sich die für den Klärschlamm gültigen Verhältnisse durch die Zugabe evtl. Zusatzstoffe nicht ändern.

5.4.3 Formgebung

Etwaige Stoff- oder Energieumsetzungen bei der Pelletierung/Granulierung werden vernachlässigt; eine Bilanzierung entfällt daher. Temperaturänderungen in Folge des Preßvorganges bleiben unberücksichtigt, obwohl durch Reibungseffekte insbesondere bei der (Quasi)Trockenverpressung durchaus Temperaturen bis über 100°C erreicht werden können und es darüber hinaus auch zu einer Erhöhung des TR-Gehaltes kommt [THOME-KOZMIENSKY, 1998a]: Für die Pellet-Presse ‚Sprout-Matador‘ wird von einem optimalen Wassergehalt für die Verpressung von 12-15% berichtet, welcher sich durch die Formgebung dann auf 7-9% verringert.

Nach derzeitigem Kenntnisstand kann keine eindeutige Antwort auf die Frage „Formgebung vor oder nach der Trocknung?“ gegeben werden, da die für die Brennversuche benötigten Kleinserien an Pellets entweder per Hand gerollt oder mittels eines modifizierten Haushaltsfleischwolfs (siehe Bild 6-5 auf S. 184) hergestellt wurden, wobei jedoch nur maximale TR-Gehalte von 50% realisiert werden konnten. Ob - wie erwartet - eine Verpressung nach voriger Trocknung, die bisher praktizierte feuchte Formgebung (in der Regel mit Rückmischung von Trockenmaterial, um eine optimale Feuchte einstellen zu können) oder aber eine Aufbaugranulation die für den folgenden Blähprozeß besten Ergebnisse liefert, muß momentan noch dahin gestellt bleiben (Näheres hierzu auch in Abschnitt 6.3 ab S. 181).

Es wird daher lediglich der Austrag der fühlbaren Wärme durch das Trockengut berücksichtigt:

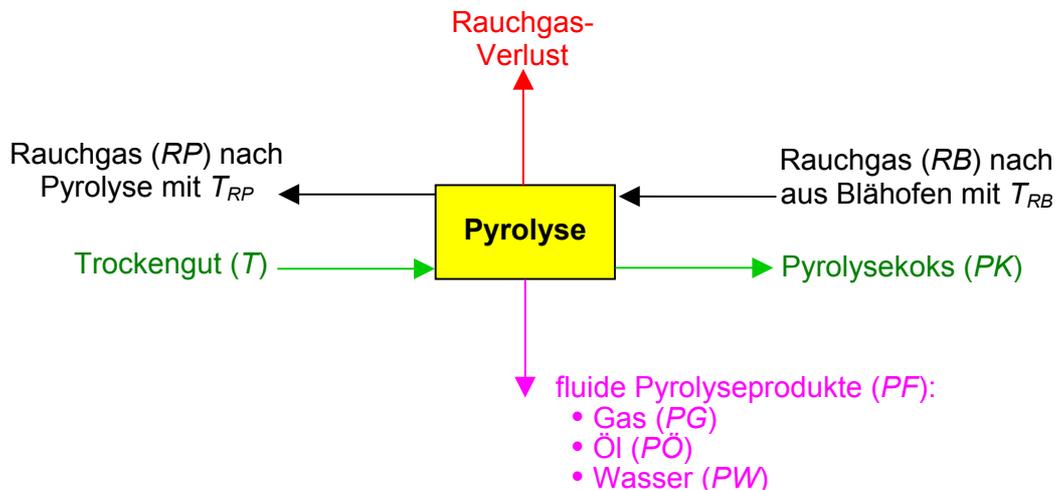
$$(18) \quad Q_{v,M} = \frac{x_T}{TR_T} \cdot c_{p,R} \cdot (T_T - T_U)$$

im Fall der Formgebung nach Trocknung bzw.

$$(19) \quad Q_{v,M} = \frac{x_R}{TR_T} \cdot c_{p,R} \cdot (T_T - T_U)$$

bei vorgeschalteter Formgebung, wobei zur Einstellung eines geeigneten TR-Gehaltes Trockengut (x_R) rückgeführt wird, dessen Wärme dann verlorenght; $c_{p,R}$ bezeichnet hierbei die spezifische Mischwärme aus Trockengut und Restwasser.

5.4.4 Pyrolyse



Die Pyrolyse dient zum einen der Vorwärmung der Pellets, um einen Temperaturschock beim Eintritt in die Brennkammer mit der Gefahr des Zerplatzens bzw. der Reißbildung zu vermeiden, und zum anderen zum Austrieb eines Teils der Organik, wodurch ein zu starkes Blähen, was festigkeitsmindernd wirkt, verhindert wird.

a) Massenbilanz

Die Ausbeute (A_i) der verschiedenen Schwelprodukte lässt sich in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur als Polynom 2. Grades darstellen (*Bild 5-6*), wobei die von [AUGUSTIN ET AL., 1984] angegebene hoch- und leichtsiedende Fraktion zu „Pyrolyseöl“ zusammengefasst wurde; die Werte beziehen sich dabei auf die trockene, organische Fraktion (oTR), wobei der Index K den Klärschlamm und Z den Zusatzstoff bezeichnet. Weiterhin wird angenommen, daß die Organik eventueller Zusatzstoffe zur selben Produktcharakteristik wie im Falle des Klärschlammes führt.

Inklusive des Aschegehaltes, welcher im Koks wiederzufinden ist, bzw. des Zusatzstoffes ergibt sich damit folgendes [$kg_{\text{Pyrolyseprodukt}}/kg_{KTR}$]:

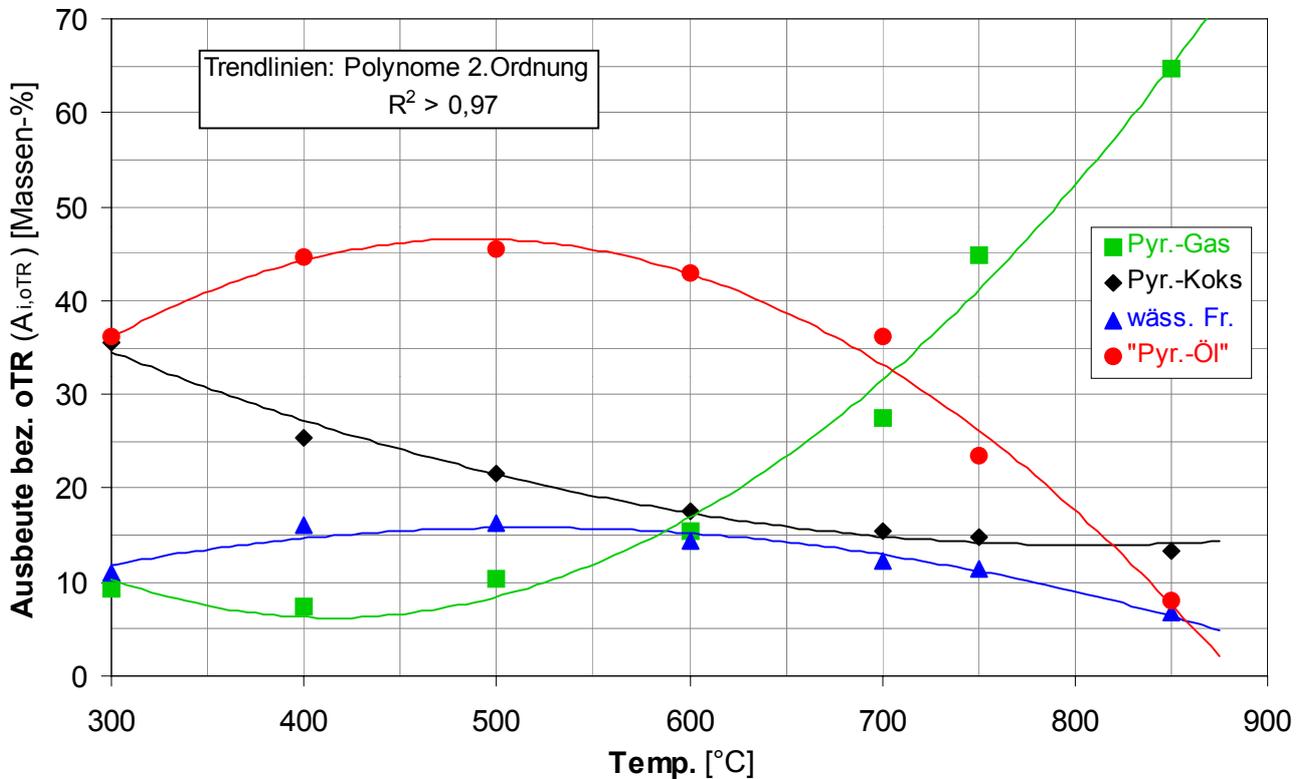
$$(20) \text{ Pyrolysekoks} \quad x_{PK} = aTR_K \cdot (1 + Z_{K,a} \cdot aTR_Z) + A_{PK,oTR_K} \cdot (oTR_K + oTR_Z \cdot Z_{K,a} \cdot aTR_K)$$

$$(21) \text{ Permanentgase} \quad x_{PG} = A_{PG,oTR_K} \cdot (oTR_K + oTR_Z \cdot Z_{K,a} \cdot aTR_K)$$

$$(22) \text{ Pyrolyseöl} \quad x_{PÖ} = A_{PÖ,oTR_K} \cdot (oTR_K + oTR_Z \cdot Z_{K,a} \cdot aTR_K)$$

$$(23) \text{ Pyrolysewasser} \quad x_{PW} = A_{PW,oTR_K} \cdot (oTR_K + oTR_Z \cdot Z_{K,a} \cdot aTR_K)$$

Bild 5-6: Produktausbeute bei der Pyrolyse von Klärschlamm (nach [AUGUSTIN ET AL., 1984])



Tab. 5-3: Koeffizienten zur Berechnung der Produktausbeute

$$A_{i,oTR_K} = f(T_P) = \sum_{i=0}^2 p_i \cdot T_P^i = p_0 + p_1 \cdot T_P + p_2 \cdot T_P^2$$

	Koks (PK)	Gas (PG)	Öl (PÖ)	Wasser (PW)
p_0	69,56	70,73	-25,09	-17,43
p_1	-0,1402	-0,2927	0,2928	0,07147
p_2	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$3,371 \cdot 10^{-4}$	$-2,992 \cdot 10^{-4}$	$-7,255 \cdot 10^{-5}$
R^2	0,9862	0,9883	0,9911	0,9754

Die elementare Zusammensetzung von Koks, Öl und Wasser wird ebenso wie deren spez. Wärmen und Heizwerte als konstant über der Pyrolysetemperatur angenommen (Tab. 5-4):

- **Koks:** Mittelwerte nach [KUMMER, 1989], [MEIBNER, 1996] und [SAMPA, 1999]; sie beziehen sich nur auf den Organikgehalt des Kokes.

- **Öl:** Mittelwerte nach [STEGER, 1994b], [BISCHOFBERGER/BORN, 1998], [MEISSNER, 1996], [SKRYPSI-MÄNTELE ET AL., 2000]; spezifische Verdampfungsenthalpie H_u (Heizöl H_{EL}) nach [WILBRAND, 1997], c_p -Wert aus [METALL, 1999].
- **Wasser:** Mittelwerte für C, N, S nach [BAYER/KUTUBUDDIN, 1982], O und H errechnet aus der Differenz zu 100%.

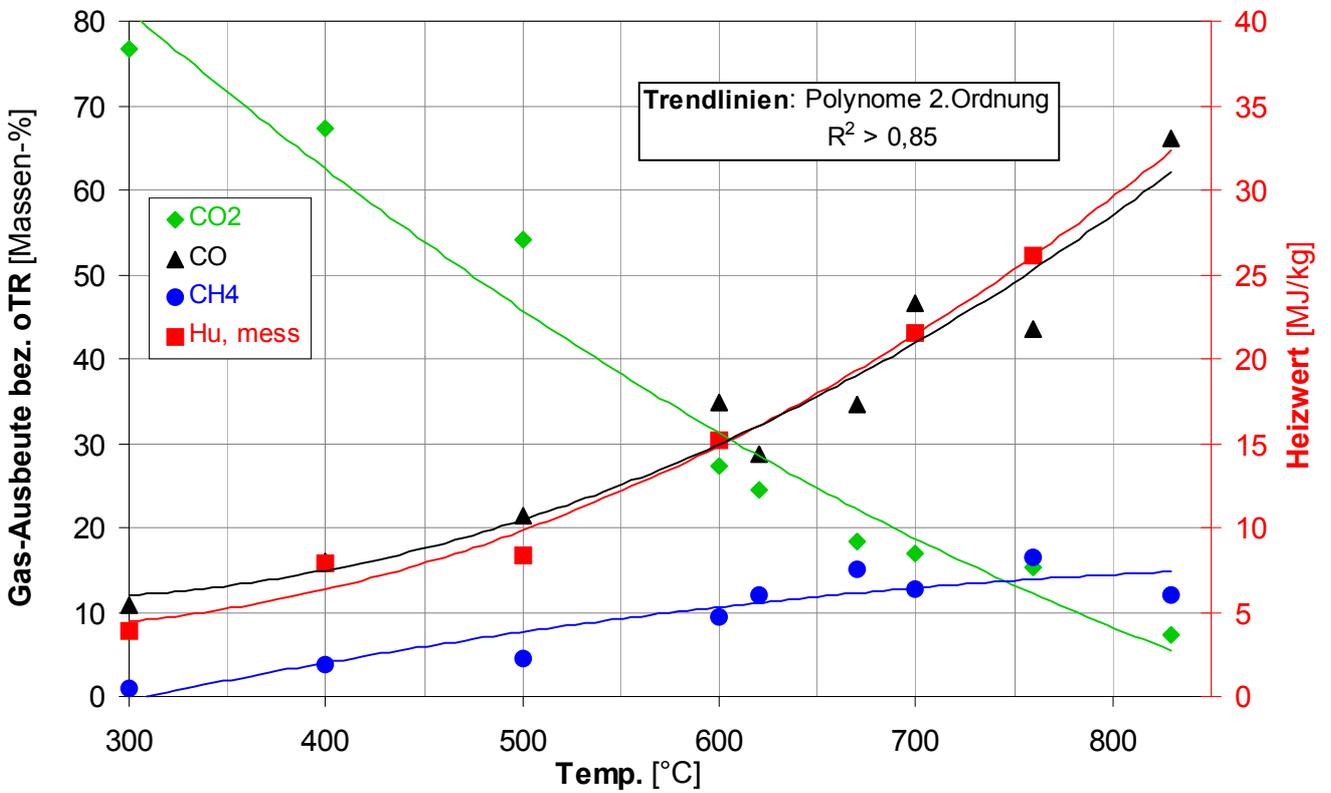
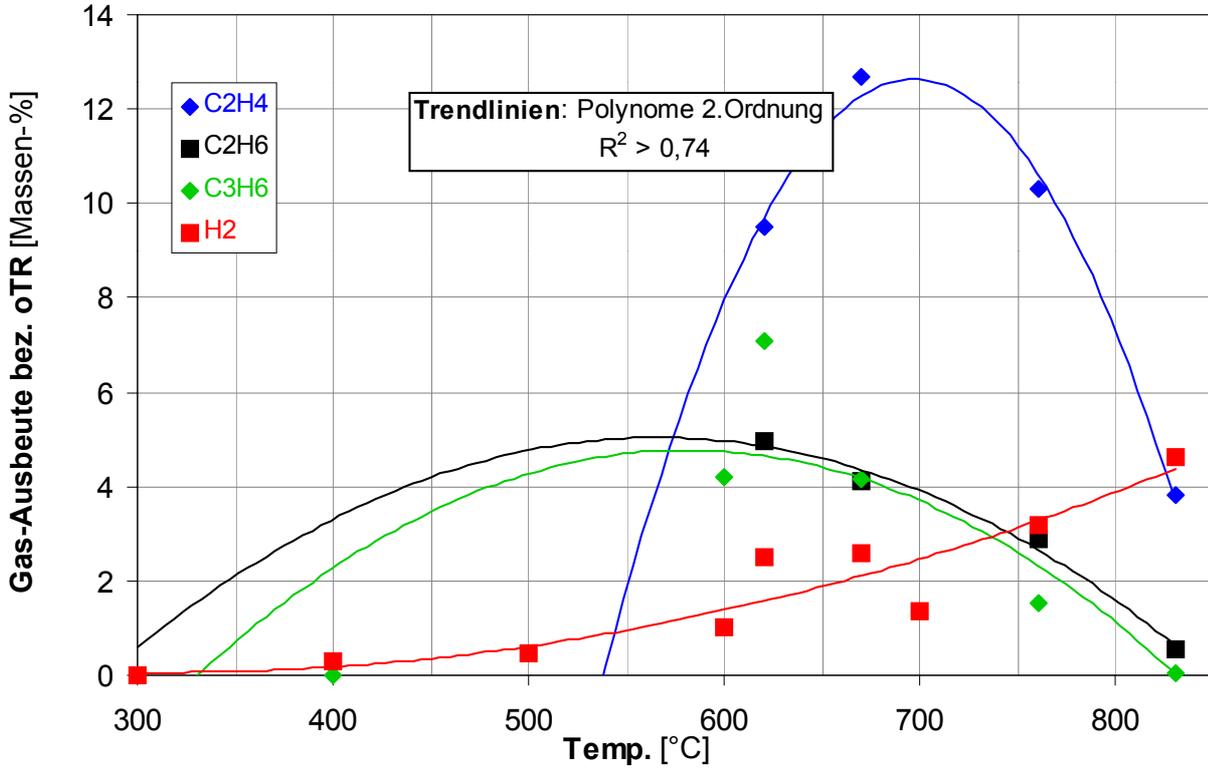
Tab. 5-4: Zusammensetzung von Koks, Öl und Wasser

	Koks	Öl	Wasser	
q_v	-	250	2.500	kJ/kg
c_p	1,1	2,1	4,19	kJ/kg/K
H_u	^{a)} 29,6	35,9	-	MJ/kg
C	^{a)} 78,2	74,2	9,5	%
H	^{a)} 4,2	11,1	9,3	%
O	^{a)} 8,7	9,8	74,2	%
N	^{a)} 7,7	5,1	5,0	%
S	^{a)} 1,7	0,8	2,0	%
Cl	^{a)} 0,1	-	-	%
Σ	^{a)} 100,8	100,8	100,0	%

^{a)} organischer Anteil; der Heizwert des Pyrolysekokes ($H_{u,PK}$) errechnet sich dann aus der Multiplikation mit dem oTR-Gehalt des Kokes

Die Zusammensetzung des **Pyrolysegases** (inkl. des gemessenen, nicht aufgrund der Gas-Zusammensetzung errechneten Heizwertes $H_{u,mess}$) ist dagegen temperaturabhängig, wie *Bild 5-7* zeigt; die einzelnen Spezies lassen sich dabei wieder als Polynome zweiten Grades darstellen. Die Rohdaten entstammen Labor- und Technikumsversuchen mit ausgefaultem Klärschlamm zur Pyrolyse in der Wirbelschicht an der TU Hamburg-Harburg nach [KAMINSKY ET AL., 1987] und [KAMINSKY zitiert in ‚BISCHOFBERGER/BORN, 1989‘]. Die Konzentration an Schwefelwasserstoff liegt dort 2 Größenordnungen unter den übrigen dargestellten Spezies und wird daher nicht weiter betrachtet (für evtl. darüber hinaus auftretende Produkte gilt das Analoge).

Bild 5-7: Zusammensetzung des Pyrolysegases



Tab. 5-5: Werte zur Berechnung der Pyrolysegas-Spezies

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	H _{u,mess}
p_0	149,86	21,467	1,68	-17,541	-231,0	-15,1	-13,0	8,0371
p_1	-0,26	-0,0771	-0,0103	0,0677	0,7	0,0713	0,0684	-0,0354
p_2	1,03E-04	1,52E-04	1,63E-05	3,47E-05	-5,02E-04	-6,30E-05	-6,36E-05	7,75E-05
R^2	0,9647	0,9398	0,8676	0,8502	0,9921	0,9882	0,7377	0,9751

b) Energiebilanz

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{V_B \cdot c_{p,RB} \cdot T_{RB} \cdot \eta_B \cdot \eta_{LB}}_{\text{Rauchgas nach Brennen}} + \underbrace{\frac{x_T}{TR_T} \cdot c_{p,R} \cdot T_T}_{\text{Trockengut}} + \underbrace{H_{u,KTR} + aTR_K \cdot Z_{K,a} \cdot oTR_Z \cdot H_{u,Z,oTR}}_{\text{Heizwert von Klärschlamm u. Zusatzstoff } H_{u,KTR,Z}} \\
 (24) \quad & = \underbrace{x_{RW} \cdot (c_{p,D} \cdot T_P + q_{H_2O}) + q_{H_2O,kapillar,Pyrolyse} \cdot x_T}_{\text{Restwasser}} + \underbrace{x_{PK} \cdot H_{u,PK} + x_{PG} \cdot H_{u,PG} + x_{PÖ} \cdot H_{u,PÖ}}_{\text{Heizwert Pyrolyseprodukte } H_{u,PP}} \\
 & + \underbrace{(x_{PK} \cdot c_{p,PK} + x_{PG} \cdot c_{p,PG} + x_{PÖ} \cdot c_{p,PÖ} + x_{PW} \cdot c_{p,D}) \cdot T_P + x_{PW} \cdot q_{H_2O}}_{\text{(fühlbare) Wärme der Pyrolyseprodukte } H_{PP}} + \underbrace{V_B \cdot c_{p,RP} \cdot T_{RP}}_{\text{Rauchgas n. Pyrolyse}}
 \end{aligned}$$

Die Pyrolyse ist im gezeigten Fall ein endothermer Prozeß, was sich auch daran zeigt, daß der Energiegehalt der Pyrolyseprodukte den der Ausgangsstoffe (Klärschlamm und Zusatzstoff) deutlich überschreitet. Diese Zunahme der auf Literaturwerten basierenden Energiewerte wird durch die Rauchgasenthalpie gedeckt. Meßwerte zur energetischen Bilanzierung findet man jedoch lediglich bei [KISTLER, 1986]: Er gibt für die Pyrolyseenthalpie $H_{P,oTR}^*$ anhand eigener Versuche folgenden Zusammenhang an:

$$(25) \quad H_{P,oTR}^* = h_1 \cdot \exp(h_2 \cdot T_P) \quad [MJ/kg_{oTR}] \quad h_1 = 0,0404 \quad [MJ/kg_{oTR}] \quad h_2 = 0,00596 \quad [1/^\circ C]$$

Die Parameter h_1 und h_2 gelten dabei für den trockenen Organikanteil des Klärschlammes (oTR); die Gleichung muß daher für den Bezugspunkt 1 kg_{TR} Klärschlamm (KTR) modifiziert werden. Für den vorliegenden Fall ergibt sich daher:

$$(26) \quad H_P^* = (x_T - aTR_K \cdot (1 + Z_{K,a} \cdot aTR_Z)) \cdot h_1 \cdot \exp(h_2 \cdot T_P) \cdot 1000 \quad [kJ/kg_{KTR}]$$

wobei vom Trockengut x_T die Anorganik, bestehend aus Klärschlamm aTR_K und anteiligem Zusatzstoff $Z_{K,a} \cdot aTR_Z$, abgezogen wird, so daß nur der Organikanteil der Mischung verbleibt, mit dem dann multipliziert wird. Aufgrund der beim Autor bei der

Bestimmung von $H_{P,0TR}^*$ vorhandenen Meßmöglichkeiten beinhaltet der Wert zudem die Energie, welche nötig ist, das (trockene) Pyrolysegut aufzuheizen:

$$(27) H_{\text{Aufheiz,Pyrolyse}}^* = x_T \cdot c_{p,T} \cdot (T_P - T_U)$$

Dementsprechend ist diese gemäß Gl. (28) wieder abzuziehen.

$$(28) H_{P,Rkt}^* = H_P^* - H_{\text{Aufheiz,Pyrolyse}}^*$$

Je nach gewählter Pyrolysetemperatur ist der Wert für $H_{P,Rkt}^*$ größer oder kleiner 0 und die reine Umsetzungsreaktion damit exo- oder endotherm.

Für eine gewählte Pyrolysetemperatur von 600°C ergibt sich nach [KISTLER, 1986] ein Wert von -96 kJ/kg_{KTR}, wonach bei der Verschwelung Energie in der genannten Höhe freigesetzt würde. Die Differenzbildung zwischen der Enthalpie der Pyrolyseprodukte und Ausgangsstoffe Gl. (29) liefert mit +2.575 kJ/kg_{KTR} jedoch einen starken Energieverbrauch.

$$(29) H_{P,Rkt-Simulation} = H_{PP} + H_{u,PP} - (x_T \cdot c_{p,T} \cdot T_T) - H_{u,KTR,Z}$$

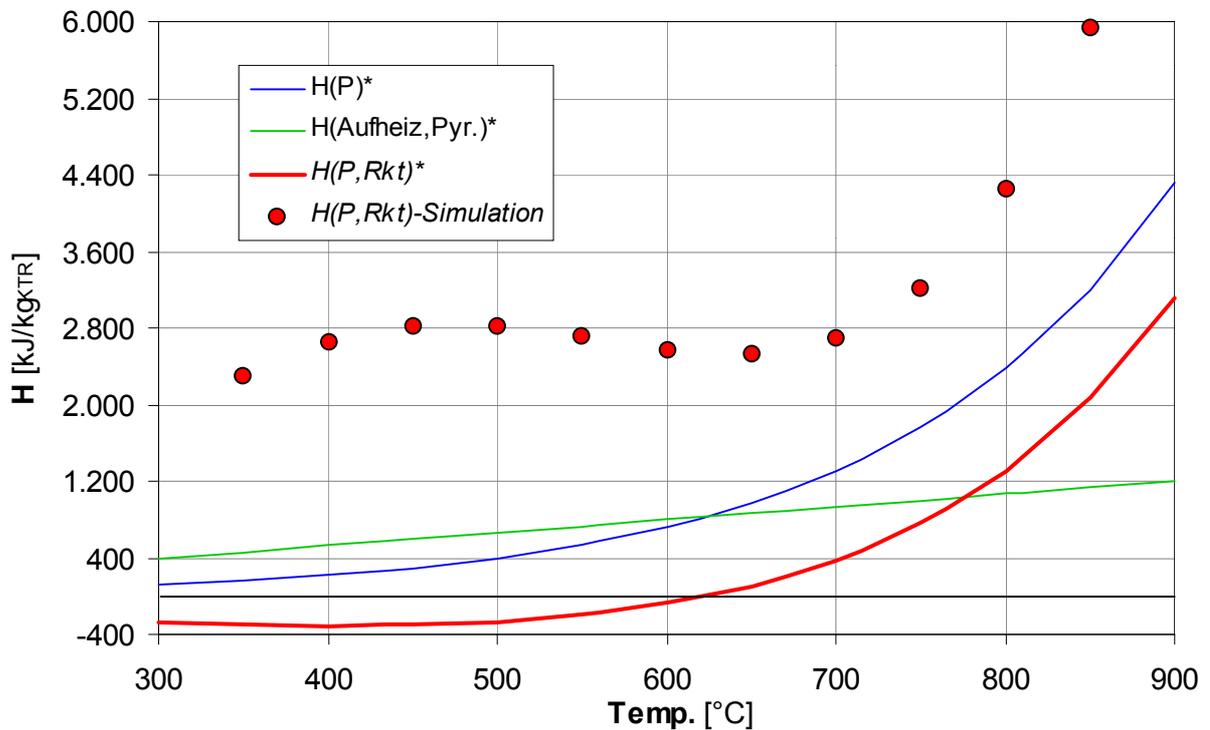
wobei die Größen H_{PP} , $H_{u,PP}$ und $H_{u,KTR,Z}$ in Gl. (24) aufgeführt sind.

Da keine eigenen Messungen vorliegen, muß mit den Literaturdaten für Pyrolyseausbeute und Heizwert gerechnet werden. Wenn - wie im vorliegenden Fall - dann der Energieinhalt nach der Pyrolyse größer ist als derjenige zuvor, muß der Prozeß zwangsläufig als endotherm eingestuft werden.

In Bild 5-8 sind die beiden unterschiedlichen Berechnungsansätze gegenübergestellt: Zum einen die gemäß Gl. (26) modifizierte Methode nach [KISTLER, 1986] vor (H_P^*) und nach Abzug der Aufwendungen für die Aufheizung der Trockensubstanz ($H_{\text{Aufheiz,Pyr}}^*$). Man erkennt, daß die maßgebliche Resultierende ($H_{P,Rkt}^*$) bis etwa 625°C eine leichte Energiefreisetzung für die reine Pyrolysereaktion voraussagt; erst oberhalb dieser Temperatur wird der energiezehrende Charakter bei allerdings raschen Zuwächsen deutlich.

Demgegenüber verläuft die aufgrund Gl. (29) berechnete Kurve ($H_{P,Rkt-Simulation}^*$) mit einem Abstand von über 2.300 kJ/kg_{TR} gänzlich im endothermen Bereich. Das relative Minimum bei 650°C dürfte durch die starke Abnahme der Ölausbeute verursacht werden, welche erst bei etwa 700°C durch den steigenden Gasertrag kompensiert wird (Bild 5-6).

Bild 5-8: Enthalpie der Pyrolysestufe



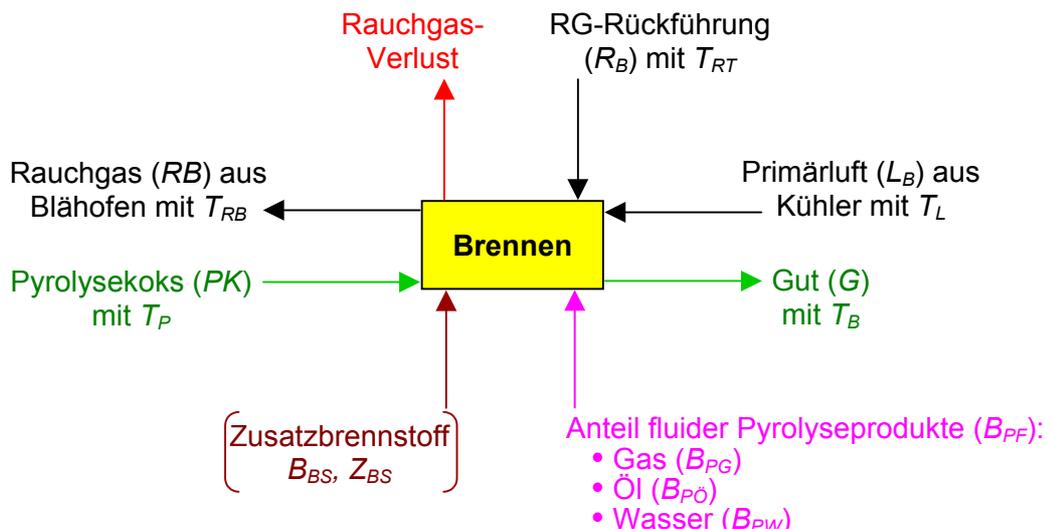
Basisdaten zur Berechnung waren neben den Angaben bezüglich Ausbeute und Energiegehalt des vorigen Abschnittes:

Aschegehalt des Klärschlammes	a_{TR}	=	50 %
Aschegehalt des Zusatzstoffes	a_{TRz}	=	100 %
Zumischrate bez. Klärschlammmasche	$Z_{K,a}$	=	15 %
⇒ Menge des zu pyrolysierenden Schlammes	x_T	=	1,075 kg
spez. Wärme der Trockensubstanz	$c_{p,T}$	=	1,26 kJ/kg/K
Umgebungstemperatur	T_U	=	10 °C
Temperatur des Trockengutes	T_T	=	120 °C

Deutlich wird der doch eklatante Unterschied in den Ergebnissen, über dessen Auswirkung im Abschnitt 5.5.2 ‚Simulationsergebnisse‘ (S. 162) noch näher eingegangen wird.

5.4.5 Brennen

Im Brennofen wird der Pyrolysekoks zum fertigen Produkt, sprich Gut G , gebläht. Ein Großteil der Energie stammt dabei aus dem Koks selbst sowie einem Anteil der fluiden Pyrolyseprodukte, die entweder direkt oder nach voriger Kondensation - dann als Gas, Öl und Wasser - zugeführt werden (jeweiliger Anteil mit Index B_i). Als Verbrennungsluft wird sogenannte Primärluft eingesetzt, die im Produktkühler schon vorgewärmt wurde.

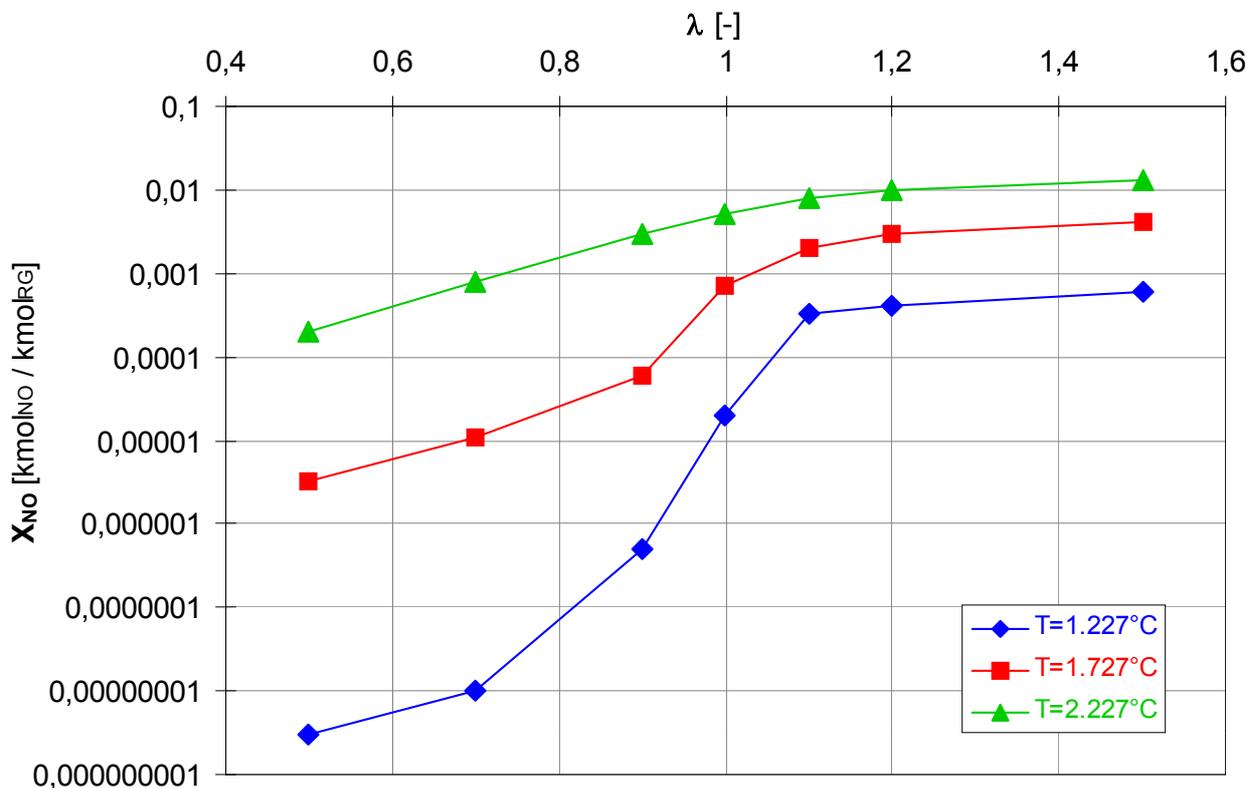


Bei der Bilanzierung des Brennvorganges muß zwischen einer oxidierenden ($\lambda > 1$, d.h. Luft- bzw. Sauerstoffüberschuß) und reduzierenden Fahrweise ($\lambda < 1$, Luftmangel) unterschieden werden (zur Definition des λ -Wertes siehe Gl. (38) auf S. 141). Gründe hierfür sind zum einen die im Abschnitt 4.3.3 aufgeführten positiven Auswirkungen auf die Aufweitung des Blähintervalls; zum anderen kann auch Einfluß auf die Bildung von Stickoxiden - primär als NO gebildet und erst in Folgereaktionen zu weiteren Spezies umgesetzt - genommen werden: Insbesondere die bei höheren Temperaturen überwiegenden, thermisch nach dem sog. Zeldovich-Mechanismus gebildeten Stickoxide lassen sich durch eine reduzierende Fahrweise wirkungsvoll einschränken, wie *Bild 5-9* verdeutlicht.

So erhöht sich im Fall einer Verbrennungstemperatur von 1.227°C (1.500 K) die NO-Emission, ausgedrückt als Molenbruch NO bezogen auf das Rauchgas, um knapp 3 Größenordnungen, wenn das **Luftverhältnis** λ von reduzierenden 0,9 auf oxidierende 1,1 erhöht wird. Eine weitere Absenkung des zu Verfügung stehenden Luftanteils verringert die NO-Bildung noch stärker.

Neben dem Sauerstoffgehalt im Rauchgas spielt auch die **Temperatur** im System eine Rolle. Je höher diese liegt, um so stärker ist auch die Stickoxidbildung ausgeprägt - wobei dann allerdings der Einfluß des λ -Wertes etwas an Bedeutung verliert. Da der Temperaturbereich des Blähvorganges aus Sintergründen bei 1.050 - 1.250°C festliegt, ist im Normalfall, d.h. bei oxidierendem Brand, mit Stickoxiden zu rechnen; bei Sauerstoffmangel hingegen sollten die NO_x -Werte deutlich verringert sein, da zum einen das Angebot des erforderlichen Reaktionspartners Sauerstoff geringer ist, und zum anderen thermodynamisch günstigere Konkurrenzreaktionen bevorzugt ablaufen.

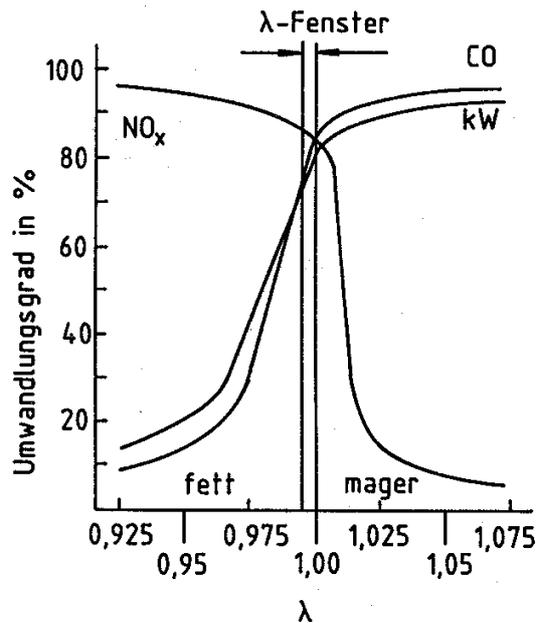
Bild 5-9: Einfluß des λ -Wertes und der Temperatur auf die NO_x -Bildung (nach [ZELDOVICH, 1946])



Mit dieser primären Minderungsmaßnahme verbunden ist jedoch gleichzeitig ein Anstieg der Kohlenmonoxidemissionen. Diese Problematik kennt man aus dem Kraftfahrzeugbereich für Benzinmotoren, bei denen über die sog. Lambda-Sonde der λ -Wert nahe 1 geregelt wird, um beide Schadgase unter Kontrolle zu halten (Bild 5-10): Erhöht man das Luftangebot auf Werte oberhalb $\lambda = 1$ fällt der Umwandlungs-

grad für NO_x im 3-Wege-Katalysator drastisch ab bzw. steigen die Stickoxidemissionen enorm; umgekehrt verhält es sich im sog. fetten, d.h. brennstoffreichen resp. luftarmen Bereich: Dort sind sehr geringe Umwandlungsraten mit entsprechend hohen Konzentrationen an CO und Kohlenwasserstoffen (KW) zu beobachten.

Bild 5-10: λ -Regelung beim Otto-Motor [HEINTZ/REINHARDT, 1991]

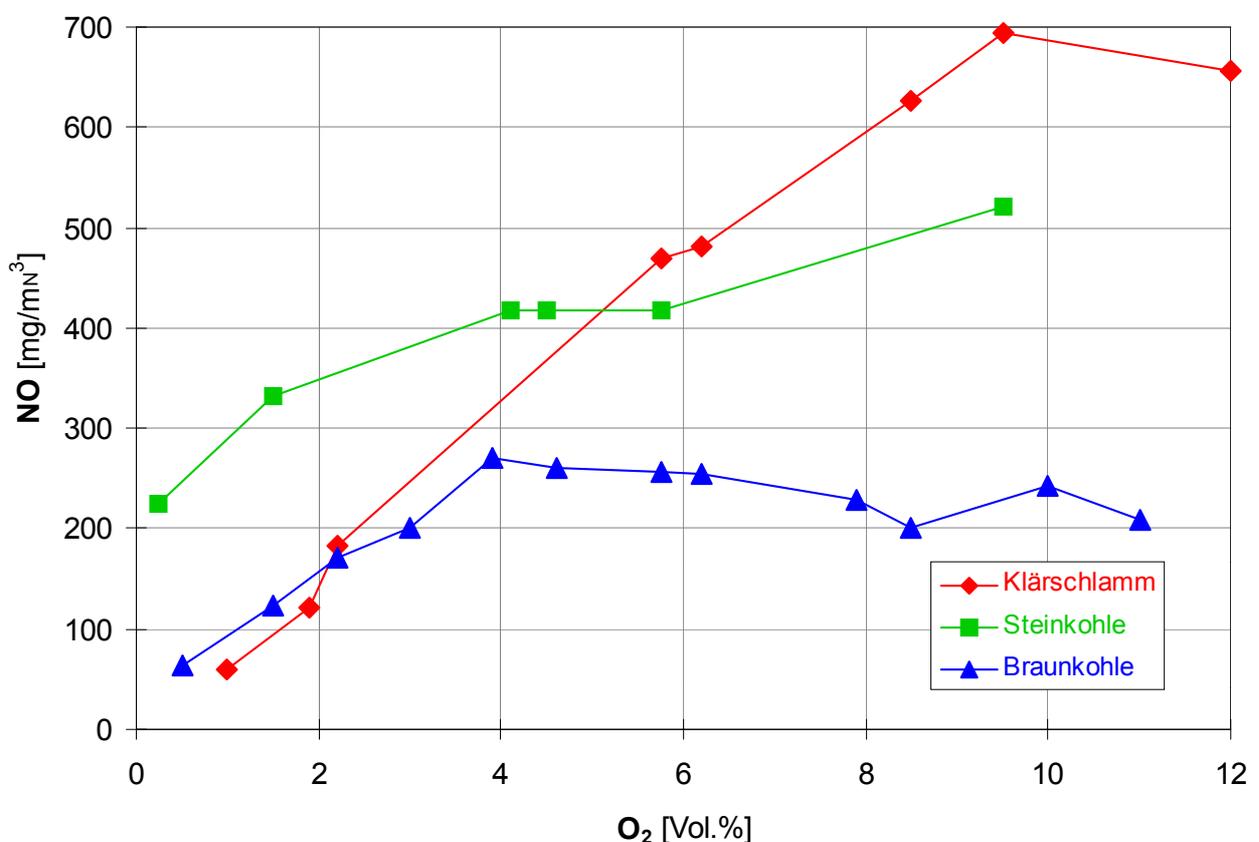


Da aus emissionsrechtlichen Gründen ohnehin eine Nachverbrennung der Rauchgase vorgeschrieben ist, kann bei der LZS-Herstellung aus Klärschlamm mit λ -Werten unter 1 gearbeitet werden. Der vollständige Ausbrand findet dann bei deutlich erniedrigtem Temperaturniveau statt; lediglich der Vorgabe der 17. BImSchV nach einer Mindesttemperatur von 850°C muß dann noch Genüge geleistet werden. Nach unten begrenzt wird der Sauerstoffgehalt im Blähofen durch die Forderung nach einem vollständigen Ausbrand des Brenngutes. Da Verbrennungsluft und Pyrolysekoks jedoch im Gegenstrom geführt und somit die schon geglühten Granulate am Ende nochmals mit Frischluft beaufschlagt werden, sind hierbei keine Probleme zu erwarten.

Die neben der Temperatur und dem O_2 -Gehalt im Feuerraum dritte Einflußgröße auf die NO_x -Bildung ist der **Stickstoffgehalt des Brennstoffes** selbst. Bei Betrachtung von *Bild 5-11* ist zunächst festzustellen, daß bei vergleichbarem Gehalt an Brennstoff-N die Verbrennung von Braunkohle wesentlich geringeren NO -Emissionen zur Folge hat als bei Steinkohle, was auf katalytisch wirkende Aschebestandteile der Braunkohle zurückgeführt werden kann; die Abszisse spiegelt hierbei den O_2 -

Überschuß im Rauchgas wider. Ähnliches gilt auch für den Einsatz von Klärschlamm; jedoch bedingt der hier erheblich höhere Stickstoffgehalt - im Mittel etwa 5% gegenüber ca. 1% bei Braun- und Steinkohle, jeweils bezogen auf die wasser- und aschefreien Substanz (waf), d.h. oTR - mit steigendem Sauerstoffangebot deutlich höhere NO-Konzentrationen. Der im Hochtemperaturbereich zu Verfügung stehende Sauerstoff läßt sich durch den gestuften Brennprozeß jedoch wirksam begrenzen, so daß die primäre Bildung von NO erst gar nicht diese Ausmaße erreicht.

Bild 5-11: NO-Bildung beim Einsatz verschiedener Brennstoffe [WISCHNIEWSKI, 1992]



Außerdem gibt es Hinweise, daß der Flüchtigenganteil im Brennstoff eine Rolle spielt: Je mehr Substanzen vorhanden sind, welche durch Pyrolyse- und Vergasungsvorgänge frühzeitig verflüchtigt werden, desto geringer ist der verbleibende Koksrest, der mit dem gebildeten NO zu CO₂ reagieren bzw. die Umsetzung von NO mit CO zu N₂ katalysieren kann [LÜCKE ET AL., 2001]. Die apparatetechnische Trennung der Teilschritte Pyrolyse und Brennen ermöglicht also auch hier eine Einflüßaufnahme auf die Stickoxidbildung, da durch die Dreistufigkeit des thermischen Prozesses (Py-

rolye/Brennen/Nachverbrennung) wie oben aufgezeigt unter kontrollierten Temperaturen und O₂-Gehalten gearbeitet werden kann.

Die Bilanzierung des Brennprozesses erfordert u.a. die Kenntnis der Rauchgaszusammensetzung in den einzelnen Verfahrensmodulen; hierzu ist es notwendig, die Elementarzusammensetzung des Pyrolysekokes (*PK*), der übrigen Pyrolyseprodukte (Permanentgas (*PG*), -öl (*PÖ*), -wasser (*PW*) und des Restwassers (*RW*) - der Klärschlamm wird technisch nicht auf 100% TR getrocknet - zu kennen. Diese Angaben lassen sich aus der Ausbeute und molekularen Zusammensetzung der jeweiligen Spezies errechnen.

Damit können die Elementgehalte im Blähofen wie folgt bestimmt werden [*kmol_i pro kg_{KTR}*], wobei *B_i* den Anteil der fluiden Pyrolyseprodukte bzw. des Zusatzbrennstoffes (*BS*) bedeutet, welcher im Brennreaktor umgesetzt wird. *U_K* bezeichnet denjenigen Wassergehalt, der - im Falle der Kondensation des Pyrolysegases - im folgenden Kühler zur Kühlung eingesetzt und über die hier vorgewärmte Verbrennungsluft ebenfalls in den Blähofen eingebracht wird (der Koks gelangt unabhängig von der Verfahrensführung immer in seiner Gesamtheit in das Brennmodul).

$$(30) \quad M_{C,B} = \frac{1}{\tilde{M}_C} (C_{PK}^* + B_{PG} \cdot C_{PG} + B_{PÖ} \cdot C_{PÖ} + B_{PW} \cdot C_{PW} + B_{BS} \cdot C_{BS})$$

$$(31) \quad M_{H_2,B} = \frac{1}{\tilde{M}_{H_2}} (H_{2,PK}^* + B_{PG} \cdot H_{2,PG} + B_{PÖ} \cdot H_{2,PÖ} + (B_{PW} + U_K) \cdot (H_{2,PW} + x_{RW} \cdot y_{H_2}) + B_{BS} \cdot H_{2,BS})$$

$$(32) \quad M_{O_2,B} = \frac{1}{\tilde{M}_{O_2}} (O_{2,PK}^* + B_{PG} \cdot O_{2,PG} + B_{PÖ} \cdot O_{2,PÖ} + (B_{PW} + U_K) \cdot (O_{2,PW} + x_{RW} \cdot y_{O_2}) + B_{BS} \cdot O_{2,BS})$$

$$(33) \quad M_{N_2,B} = \frac{1}{\tilde{M}_{N_2}} (N_{2,PK}^* + B_{PG} \cdot N_{2,PG} + B_{PÖ} \cdot N_{2,PÖ} + B_{PW} \cdot N_{2,PW} + B_{BS} \cdot N_{2,BS})$$

$$(34) \quad M_{S,B} = \frac{1}{\tilde{M}_S} (S_{PK}^* + B_{PG} \cdot S_{PG} + B_{PÖ} \cdot S_{PÖ} + B_{PW} \cdot S_{PW} + B_{BS} \cdot S_{BS})$$

Für die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff muß neben dem Pyrolyse- auch der Restwassergehalt (*x_{RW}*) berücksichtigt werden mit *y_i* als Molenbruch des Wassers bez. H₂ bzw. O₂.

Die Elementgehalte für den Pyrolysekoks sind um einen Faktor verringert, welcher die unvollständige Verbrennung *PK_{unv}* berücksichtigt; für die Elemente C, H, O, N, S gilt:

$$(35) \quad E_{PK}^* = E_{PK} \cdot (1 - PK_{unv})$$

entsprechend verringert sich dann auch der Heizwert

$$(36) H_{u,PK}^* = H_{u,PK} \cdot (1 - PK_{unv})$$

Der für eine vollständige, d.h. stöchiometrische, Verbrennung erforderliche Sauerstoffgehalt ergibt sich zu:

$$(37) M_{O_2 \min, B} = M_{C, B} + \frac{1}{2} M_{H_2, B} + M_{S, B}$$

Die Fallunterscheidung - **oxidierender** und **reduzierender** Brand - erfolgt über den **λ -Wert**: Er beschreibt das Verhältnis von zugeführter zur - für eine stöchiometrische Umsetzung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel - mindestens erforderlichen Sauerstoffmenge.

$$(38) \lambda = \frac{L_{\text{real}}}{L_{\text{min}}} = \frac{O_{2, \text{real}}}{O_{2, \text{min}}} = \frac{O_{2, \text{zu}}(\text{Luft})}{C + \frac{H}{2} + S - O_{2, \text{vorhanden}}}$$

$O_{2, \text{vorhanden}}$ bezeichnet hierbei den über den Brennstoff resp. Klärschlamm und eine eventuelle Rauchgasrückführung eingebrachten Sauerstoff. Bei der Berechnung vernachlässigt wird der Sauerstoffbedarf, den die Aschebestandteile beim Brennen für Phasenumwandlungen und Reaktionen benötigen. Die Unüberschaubarkeit dieser mineralogischen Reaktionen noch verstärkt durch variable Ofenatmosphären, erschweren eine Berücksichtigung außerordentlich.

Im Gegensatz zu den übrigen Verfahrensmodulen ist beim Brennen nicht nach der erreichten bzw. erreichbaren Temperatur gefragt - diese ist vielmehr durch den optimalen Bläheffekt vorgegeben -, sondern nach dem hierfür erforderlichen λ -Wert. Dabei tritt ein grundlegender Unterschied zwischen dem Brennen von Tonen und dem von Klärschlamm zu Tage, welcher auch die Zulässigkeit der Annahme $T_{\text{Pellet}} = T_B = T_{RG}$ unterstreicht: Trotz der vorigen Pyrolyse sind noch immer exotherme Reaktionen der Pellets zu beobachten (siehe Vergleich der Ofeneingabe in Abschnitt 6.4.3.1 ‚Brennkurven‘ auf S. 202), so daß kein ausschließlicher Wärmeübergang vom Rauchgas auf das Gut stattfindet, sondern die Pellets selbst zur Wärmeproduktion beitragen.

Mit der Verbrennungsluft gelangt auch der in der Luftfeuchte enthaltene Wasseranteil mit in den Bilanzraum. Nach [THOME-KOZMIENSKY, 1998a] ist er bei der Verbrennungsrechnung für Klärschlamm zu berücksichtigen; er läßt sich aus der relativen Luftfeuchte und dem Wasserdampfpartialdruck errechnen. Letzterer ergibt sich aus Integration der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gl. (39))

$$(39) \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \cdot \Delta V}$$

zu

$$(40) \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} = \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{R_0} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S}\right)\right)$$

worin ΔH_V die *Verdampfungsenthalpie von Wasser* bei der *Siedetemperatur* T_S und R die *ideale Gaskonstante* darstellen. Mit der relativen Luftfeuchte φ ergibt sich dann für den Wasseranteil in $[\text{kmol}_{\text{LW}}/\text{kmol}_{\text{O}_2}]$, wobei der Quotient 0,21 den Sauerstoffanteil der Luft widerspiegelt:

$$(41) y_{\text{LW}} = \frac{1}{\frac{p_0}{p_{\text{H}_2\text{O}}} - 1} \cdot \frac{1}{0,21} \cdot \varphi$$

und in $[\text{kg}_{\text{LW}} \text{ pro } \text{kg}_{\text{Luft}}]$

$$(42) yy_{\text{LW}} = \frac{1}{\frac{p_0}{p_{\text{H}_2\text{O}}} - 1} \cdot \frac{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}}}{\tilde{M}_{\text{Luft}}} \cdot \varphi$$

Die Rauchgase der Gesamtanlage (Index ges) beinhalten Spezies sowohl aus dem Blähofen (Index B) als auch aus der Nachverbrennung (Index N).

$$(43) M_{\text{C,ges}} = M_{\text{C,B}} + M_{\text{C,N}}$$

$$(44) M_{\text{H}_2,\text{ges}} = M_{\text{H}_2,\text{B}} + M_{\text{H}_2,\text{N}}$$

$$(45) M_{\text{O}_2,\text{ges}} = M_{\text{O}_2,\text{B}} + M_{\text{O}_2,\text{N}}$$

$$(46) M_{\text{N}_2,\text{ges}} = M_{\text{N}_2,\text{B}} + M_{\text{N}_2,\text{N}}$$

$$(47) M_{\text{S,ges}} = M_{\text{S,B}} + M_{\text{S,N}}$$

Der für den Gesamtprozeß erforderliche Luftbedarf ergibt sich aus

$$(48) M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} = M_{\text{C, ges}} + \frac{M_{\text{H}_2, \text{ ges}}}{2} + M_{\text{S, ges}}$$

und

$$(49) \lambda_{\text{ges}} = \frac{M_{\text{L, O}_2, \text{ ges}}}{M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ ges}}}$$

wobei $M_{\text{L, O}_2, \text{ ges}}$ die Luftmenge bezeichnet, welche insgesamt, also sowohl über den Blähofen als auch die Nachverbrennung, eingebracht wird.

Als Mindestrauchgasmenge ($\lambda = 1$) ergibt sich:

$$(50) \quad V_{\min, \text{ges}} = M_{\text{C, ges}} \cdot \tilde{M}_{\text{CO}_2} + \underbrace{(M_{\text{H}_2, \text{ges}} + (M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ges}}) \cdot y_{\text{LW}})}_{\text{Luftfeuchte}} \cdot \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{S, ges}} \cdot \tilde{M}_{\text{SO}_2} \\ + \underbrace{(M_{\text{N}_2, \text{ges}} + (M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ges}}) \cdot \frac{0,79}{0,21})}_{\text{N}_2\text{-Luft}} \cdot \tilde{M}_{\text{N}_2}$$

wobei die Molanteile mit Hilfe der jeweiligen molaren Masse \tilde{M}_i in $[\text{kg}_{\text{Rauchgas}}/\text{kg}_{\text{KTR}}]$ umgerechnet werden. Der letzte Term der Eduktseite berücksichtigt den Stickstoffanteil, welcher über die Verbrennungsluft eingetragen wird; der Faktor $0,79/0,21$ spiegelt dabei das Volumenverhältnis Stickstoff (79%) zu Sauerstoff (21%) in der Umgebungsluft wider [GÜNTHER, 1974].

Die tatsächliche Rauchgasmenge erhält man bei Berücksichtigung der überschüssigen, d.h. unverbrannten Luftbestandteile:

$$(51) \quad V_{\text{ges}} = V_{\min, \text{ges}} + (\lambda_{\text{ges}} - 1) \cdot L_{\min, \text{ges}} \quad \text{mit} \quad L_{\min, \text{ges}} = (M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ges}}) \cdot \left(y_{\text{LW}} \cdot \tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} + \tilde{M}_{\text{O}_2} + \frac{0,79}{0,21} \cdot \tilde{M}_{\text{N}_2} \right)$$

Aus bestimmten Gründen kann es zweckmäßig sein, einen Teil der Rauchgase vor dem Entlassen in die Atmosphäre rückzuführen. Im Brennreaktor vorhanden sind dann die dort zugegebenen (Index B) und die rückgeführten (Faktor R_B) Mengen der einzelnen Elemente, wobei letztere in ihrer oxidierten Form vorliegen, d.h. der Kohlenstoff als CO_2 , Wasserstoff als H_2O und Schwefel als SO_2 ; sie tauchen daher bei der Ermittlung des Luftbedarfs nach Gl. (37) nicht mehr auf.

$$(52) \quad M_{\text{C, B, R}} = M_{\text{C, B}} + R_B \cdot M_{\text{C, ges}(\text{CO}_2)}$$

$$(53) \quad M_{\text{H}_2, \text{B, R}} = M_{\text{H}_2, \text{B}} + R_B \cdot \left(M_{\text{H}_2, \text{ges}} + \lambda_{\text{ges}} \cdot (M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ges}}) \cdot y_{\text{LW}} \right)_{(\text{H}_2\text{O})}$$

$$(54) \quad M_{\text{O}_2, \text{B, R}} = M_{\text{O}_2, \text{B}} + R_B \cdot (\lambda_{\text{ges}} - 1) \cdot (M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ges}})_{(\text{O}_2)}$$

$$(55) \quad M_{\text{N}_2, \text{B, R}} = M_{\text{N}_2, \text{B}} + R_B \cdot \left(M_{\text{N}_2, \text{ges}} + \lambda_{\text{ges}} \cdot (M_{\text{O}_2 \text{ min, ges}} - M_{\text{O}_2, \text{ges}}) \cdot \frac{0,79}{0,21} \right)_{(\text{N}_2)}$$

$$(56) \quad M_{\text{S, B, R}} = M_{\text{S, B}} + R_B \cdot M_{\text{S, ges}(\text{SO}_2)}$$

5.4.5.1 Oxidierender Brand

a) Massenbilanz

Die in den Blähhöfen eingebrachten Elemente reagieren im oxidierenden Fall zu CO_2 , H_2O , N_2 und SO_2 ; daneben ist unreaktierter Sauerstoff und Stickstoff aus der Verbrennungsluft sowie der mit der Luftfeuchte eingebrachte Wasseranteil vorhanden.

Bei der Berechnung des Sauerstoffbedarfs muß der über den Klärschlamm bzw. die übrigen Stoffe eingebrachte Sauerstoff beachtet, d.h. abgezogen, werden ($-M_{O_2,B,R}$, in $[kmol/kg_{KTR}]$ angegeben).

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{M_{C,B,R}}_{\text{Kohlenstoff}} + \underbrace{M_{H_2,B,R}}_{\text{Wasserstoff}} + \underbrace{\lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot y_{LW(H_2O)}}_{\text{Luftfeuchte aus Verbrennungsluft}} + \underbrace{M_{O_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R})}_{\text{Sauerstoff (inkl. Luftanteil)}} \\
 (57) \quad & + \underbrace{M_{N_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \frac{0,79}{0,21}}_{\text{Stickstoff (inkl. Luftanteil)}} + \underbrace{M_{S,B,R}}_{\text{Schwefel}} \\
 & \longrightarrow \underbrace{M_{C,B,R}}_{CO_2} + \underbrace{M_{H_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot y_{LW}}_{H_2O} + \underbrace{(\lambda_B - 1) \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R})}_{O_2 \text{ (Überschuß)}} \\
 & + \underbrace{M_{N_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \frac{0,79}{0,21}}_{N_2} + \underbrace{M_{S,B,R}}_{SO_2}
 \end{aligned}$$

Die Mindestrauchgasmenge ($\lambda_B = 1$) ergibt sich zu $[kg_{RG}/kg_{KTR}]$:

$$\begin{aligned}
 (58) \quad V_{\min,B} = & M_{C,B,R} \cdot \tilde{M}_{CO_2} + M_{H_2,B,R} \cdot \tilde{M}_{H_2O} + M_{S,B,R} \cdot \tilde{M}_{SO_2} + M_{N_2,B,R} \cdot \tilde{M}_{N_2} \\
 & + (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \left(y_{LW} \cdot \tilde{M}_{H_2O} + \frac{0,79}{0,21} \cdot \tilde{M}_{N_2} \right)
 \end{aligned}$$

Als tatsächliche Rauchgasmenge erhält man bei Berücksichtigung der überschüssigen, d.h. unverbrannten Luftbestandteile:

$$\begin{aligned}
 (59) \quad V_B = & V_{\min,B} + (\lambda_B - 1) \cdot L_{\min,B} \\
 & \text{mit } L_{\min,B} = (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \left(y_{LW} \cdot \tilde{M}_{H_2O} + \tilde{M}_{O_2} + \frac{0,79}{0,21} \cdot \tilde{M}_{N_2} \right)
 \end{aligned}$$

b) Energiebilanz

Die Inputseite der Energiebilanz setzt sich aus den fühlbaren und gegebenenfalls chemisch gebundenen Energien für Pyrolysekoks, -gas, -öl und -wasser, des unter Umständen notwendigen Zusatzbrennstoffes, der im Kühler vorgewärmten Verbrennungsluft (Primärluft inkl. Luftfeuchte) - einschließlich des Anteils des bei der Pyrolyse anfallenden Wassers, welches zur Kühlung benutzt wird - sowie eines nach der Trocknung rückgeführten Rauchgasanteils, bei dem ein zusätzlicher Leitungsverlust (η_{LR}) berücksichtigt werden muß, zusammen. Damit muß der Energiebedarf der Outputströme, bestehend aus der fühlbaren Wärme des Leichtzuschlagprodukts, dessen Reaktionswärme (H_G) für die Mineralneubildung, die Verdampfung des in den Brennreaktor direkt zugegebenen Wassers sowie die Aufheizung der Rauchgase, gedeckt werden.

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{x_{PK} \cdot (c_{p,PK} \cdot T_{PK} + H_{u,PK}^*)}_{\text{Pyrolysekoks}} + \underbrace{B_{PÖ} \cdot x_{PÖ} \cdot (\eta_{LP} \cdot c_{p,PÖ} \cdot T_{PÖ} + H_{u,PÖ})}_{\text{Pyrolyseöl}} \\
 & + \underbrace{B_{PG} \cdot x_{PG} \cdot (\eta_{LP} \cdot c_{p,PG} \cdot T_{PG} + H_{u,PG})}_{\text{Pyrolysegas}} + \underbrace{B_{PW} \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot \eta_{LP} \cdot c_{p,D} \cdot T_{PW}}_{\text{Pyrolyse- und Restwasser}} \\
 (60) \quad & + \underbrace{B_{BS} \cdot x_{BS} \cdot (c_{p,BS} \cdot T_{BS} + H_{u,BS})}_{\text{Zusatzbrennstoff}} + \underbrace{\eta_T \cdot \eta_{LT} \cdot \eta_{LR} \cdot R_B \cdot V_{ges} \cdot c_{p,RT} \cdot T_{RT}}_{\text{rückgeführtes Rauchgas}} \\
 & + \underbrace{\eta_K \cdot \eta_{LK} \cdot [L_B \cdot (c_{p,L} + yy_{LW} \cdot c_{p,D}) + U_K \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot c_{p,D}] \cdot T_L}_{\text{vorgew. Primärluft (+ Wasserdampf aus Kühlung)}} \\
 & = \underbrace{x_G \cdot (c_{p,G} \cdot T_B + H_G)}_{\text{Produkt (Gut)}} + \underbrace{B_{PW} \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot q_{H_2O}}_{\text{Wasserverdampfung}} + \underbrace{V_B \cdot c_{p,RB} \cdot T_{RB}}_{\text{Rauchgas}}
 \end{aligned}$$

Die Brenntemperatur (T_B), bei der das Blähen in der erforderlichen Qualität stattfindet, ist vorgegeben. Wie eingangs erwähnt werden die Energieverluste aufgrund von Strahlung bzw. Konvektion ausschließlich über die Luft- bzw. Rauchgastemperatur in jedem Modul berechnet; die zu erreichende Rauchgastemperatur errechnet sich im Brennreaktor aus

$$(61) \quad T_{RB} = \frac{T_B}{\eta_B},$$

wobei η_B den Wirkungsgrad des Blähofens bezeichnet. Diese Temperatur ist jedoch nicht zu messen, da sie nur zur Deckung der Energieverluste dient. Die „wahre“ Temperatur spiegelt sich in T_B wider.

5.4.5.2 Reduzierender Brand

Für das Brennen mit Sauerstoffdefizit wird zur Vereinfachung folgende Annahme getroffen:

Der Schwefel wird unabhängig vom Sauerstoffgehalt (λ -Wert) immer vollständig oxidiert.

a) Massenbilanz

Beim reduzierenden Brennen sind neben CO_2 und H_2O auch die unverbrannten bzw. teiloxydierten Verbindungen CO und H_2 im Rauchgas zu finden.

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{M_{C,B,R}}_{\text{Kohlenstoff}} + \underbrace{M_{H_2,B,R}}_{\text{Wasserstoff}} + \underbrace{\lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot y_{LW}}_{\text{Luftfeuchte aus Verbrennungsluft}} + \underbrace{M_{O_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R})}_{\text{Sauerstoff (inkl. Luftanteil)}} \\
 (62) \quad & + \underbrace{M_{S,B,R}}_{\text{Schwefel}} + \underbrace{M_{N_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \frac{0,79}{0,21}}_{\text{Stickstoff (inkl. Luftanteil)}} \\
 & \longrightarrow \alpha_{H_2O} + \beta_{H_2} + \gamma_{CO} + \delta_{CO_2} + \underbrace{M_{S,B,R}}_{SO_2} + \underbrace{M_{N_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \frac{0,79}{0,21}}_{\text{Stickstoff (inkl. Luftanteil)}}
 \end{aligned}$$

Das Rauchgas V_B setzt sich wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned}
 (63) \quad V_B = & \alpha \cdot \tilde{M}_{H_2O} + \beta \cdot \tilde{M}_{H_2} + \gamma \cdot \tilde{M}_{CO} + \delta \cdot \tilde{M}_{CO_2} + M_{S,B,R} \cdot \tilde{M}_{SO_2} \\
 & + \left(M_{N_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot \frac{0,79}{0,21} \right) \cdot \tilde{M}_{N_2}
 \end{aligned}$$

Die Anteile der einzelnen Formen α bis δ erhält man aus einer Aufstellung der C, H und O-Bilanzen.

$$(64) \text{ C-Bilanz: } M_{C,B,R} = \gamma + \delta$$

$$(65) \text{ H-Bilanz: } M_{H_2,B,R} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \cdot y_{LW} = \alpha + \beta$$

$$\begin{aligned}
 (66) \text{ O-Bilanz: } & M_{O_2,B,R} + \underbrace{R_B \cdot \left(M_{C,ges} + \frac{M_{H_2,ges}}{2} + M_{S,ges} \right)}_{\text{RG-Rezirkulation } CO_2, H_2O \text{ und } SO_2} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}) \\
 & + \underbrace{\frac{y_{LW}}{2} \cdot (R_B \cdot M_{L,O_2,ges} + \lambda_B \cdot (M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,B,R}))}_{\text{Luftfeuchte}} = \frac{\alpha}{2} + \frac{\gamma}{2} + \delta + M_{S,B,R}
 \end{aligned}$$

Die fehlende 4. Gleichung ergibt sich aus dem Gleichgewicht der homogenen Wassergasreaktion (WGR).

$$(67) \quad H_2 + CO_2 + 41,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \Leftrightarrow H_2O + CO \quad K_p(T) = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}} = \frac{[H_2O] \cdot [CO]}{[H_2] \cdot [CO_2]} = \frac{\alpha \cdot \gamma}{\beta \cdot \delta}$$

Pro umgesetztem H_2 -Molekül müssen damit $H_{u,WGR} = 41,1$ kJ aufgewendet werden. Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (67) ist, daß soviel Luft bzw. Sauerstoff zu Verfügung steht, daß keine Rußbildung infolge Crackreaktionen der Brennstoffmoleküle auftritt. Das Luftverhältnis λ_B muß somit über dem der vollständigen Vergasung liegen:

$$(68) \quad \lambda_B \geq \lambda_{Verg} = \frac{L_{Verg}}{L_{stoch}} = \frac{M_{L,O_2,Verg}}{M_{L,O_2,stoch}}$$

Wobei sich $M_{L,O_2,Verg}$ gemäß Gl. (70) aus der Bilanz der vollständigen Vergasung ergibt (Gl. (69)), bei der Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) entsteht; d.h. rückgeführtes (R_B) CO₂ und H₂O - einschließlich rezirkulierter bzw. über die Vergasung eingebrachter Luftfeuchte - werden entsprechend reduziert und vermindern zusammen mit der im Überschuß zugegebenen Luft den erforderlichen Sauerstoffbedarf (der Schwefel bleibt unberücksichtigt, da er gemäß der vereinfachenden Annahme immer als SO₂ vorliegen soll).

$$\begin{aligned}
 & \overbrace{M_{C,B} + R_B \cdot M_{C,ges}(\text{CO}_2)}^{\text{Kohlenstoff}} + \overbrace{M_{O_2,B,R} + M_{L,O_2,Verg}}^{\text{Sauerstoff (inkl. Luft)}} + \overbrace{(R_B \cdot \lambda_{ges} (M_{O_2,min,ges} - M_{O_2,ges}) + M_{L,O_2,Verg}) \cdot y_{LW}}^{\text{Luftfeuchte aus Verbrennungsluft}} \\
 (69) \quad & + \overbrace{M_{H_2,B} + R_B \cdot M_{H_2,ges}(\text{H}_2\text{O})}^{\text{Wasserstoff}} + \overbrace{M_{S,B,R} + R_B \cdot M_{S,ges}(\text{SO}_2)}^{\text{Schwefel}} + \overbrace{M_{N_2,B,R} + M_{L,O_2,Verg} \cdot \frac{0,79}{0,21}}^{\text{Stickstoff (inkl. Luft)}} \\
 & \longrightarrow \underbrace{M_{C,B,R}}_{\text{CO}} + \underbrace{M_{H_2,B,R} + (R_B \cdot \lambda_{ges} (M_{O_2,min,ges} - M_{O_2,ges}) + M_{L,O_2,Verg}) \cdot y_{LW}}_{\text{H}_2} + \underbrace{M_{S,B,R}}_{\text{SO}_2} \\
 & \quad + \underbrace{M_{N_2,B,R} + M_{L,O_2,Verg} \cdot \frac{0,79}{0,21}}_{\text{Stickstoff (inkl. Luft)}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (70) \quad M_{L,O_2,Verg} &= \frac{M_{C,B}}{2} + M_{S,B} - M_{O_2,B} - \overbrace{M_{L,O_2,Verg} \cdot \frac{y_{LW}}{2}}^{\text{Luftfeuchte}} \\
 & - R_B \cdot \left[\underbrace{\frac{M_{C,ges}}{2}}_{\text{CO}_2} + \underbrace{\frac{M_{H_2,ges}}{2} + \frac{y_{LW}}{2} \cdot \lambda_{ges} \cdot (M_{O_2,min,ges} - M_{O_2,ges})}_{\text{H}_2\text{O}} + \underbrace{(\lambda_{ges} - 1) \cdot (M_{O_2,min,ges} - M_{O_2,ges})}_{\text{Überschuß - O}_2} \right] \\
 & \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{15em}}_{\text{rückgeführter Sauerstoff}}
 \end{aligned}$$

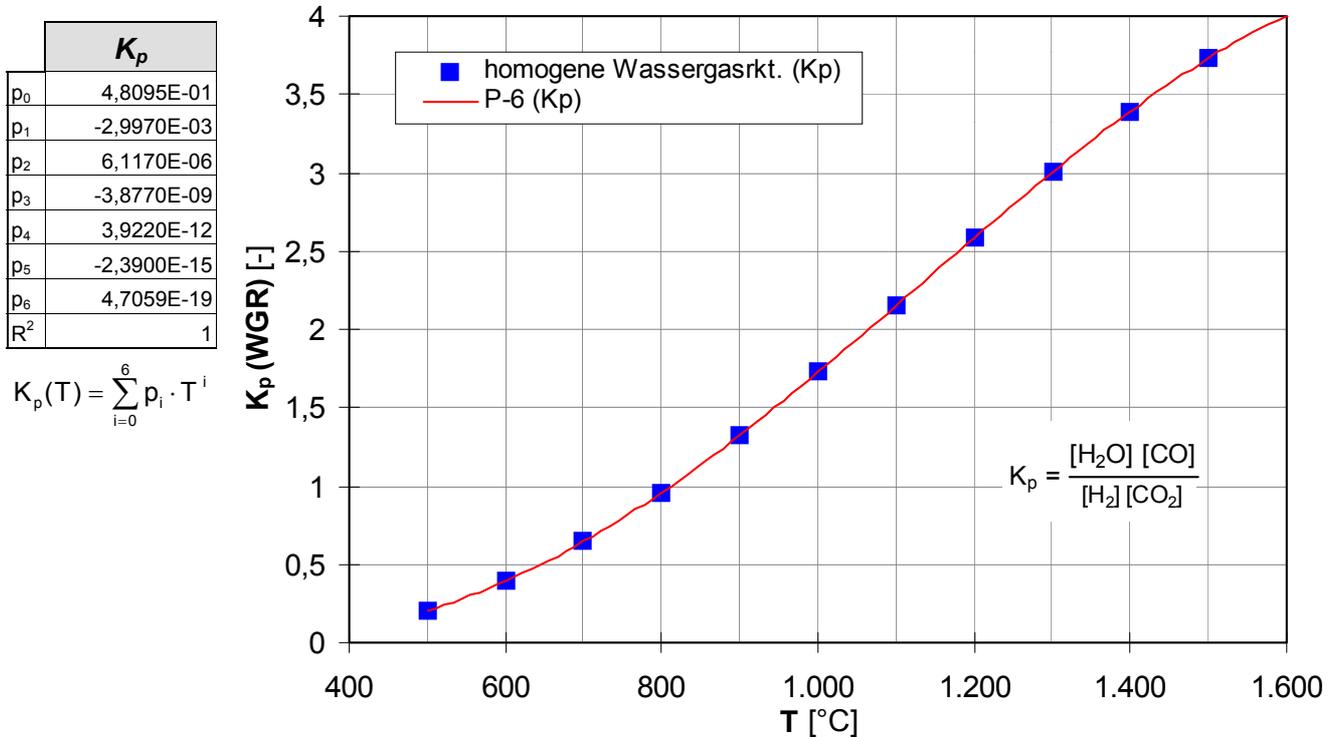
$M_{L,O_2,stöch}$ errechnet sich gemäß Gl. (71):

$$(71) \quad M_{L,O_2,stöch} = M_{O_2,min,B} - M_{O_2,B,R} = M_{C,B} + \frac{M_{H_2,B}}{2} + M_{S,B} - \left[M_{O_2,B} + (\lambda_{ges} - 1) \cdot (M_{O_2,min,ges} - M_{O_2,ges}) \right]$$

b) Energiebilanz

Beim Aufstellen der Energiebilanz ist zu beachten, daß aufgrund des jetzt unvollständigen Formelumsatzes nicht mit den Heizwerten der Pyrolyseprodukte bzw. des Zusatzbrennstoffes gerechnet werden darf; vielmehr müssen die Elementreaktionen für die bei der Massenbilanzierung erhaltenen Spezies C, H und S betrachtet werden. Gemäß dem Hess'schen Satz der konstanten Wärmesummen, ist der Weg ei-

Bild 5-13: Gleichgewichtskonstante der homogenen Wassergasreaktion (K_p -Werte nach [GÜNTHER, 1984])



Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{x_{PK} \cdot c_{p,PK} \cdot T_{PK}}_{\text{Pyrolysekoks}} + \underbrace{\eta_{LP} \cdot B_{PG} \cdot x_{PG} \cdot c_{p,PG} \cdot T_{PG}}_{\text{Pyrolysegas}} + \underbrace{\eta_{LP} \cdot B_{PÖ} \cdot x_{PÖ} \cdot c_{p,PÖ} \cdot T_{PÖ}}_{\text{Pyrolyseöl}} + \\
 & \underbrace{\eta_{LP} \cdot B_{PW} \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot c_{p,D} \cdot T_{PW}}_{\text{Pyrolyse- und Restwasser}} + \underbrace{B_{BS} \cdot x_{BS} \cdot c_{p,BS} \cdot T_{BS}}_{\text{Zusatzbrennstoff}} + \\
 & \underbrace{\eta_K \cdot \eta_{LK} \cdot [L_B \cdot (c_{p,L} + y_{LW} \cdot c_{p,D}) + U_K \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot c_{p,D}]}_{\text{vorgewärmte Primärluft (inkl. Wasserdampf aus Kühlung)}} \cdot T_L \\
 & + \underbrace{\eta_T \cdot \eta_{LT} \cdot \eta_{LR} \cdot R_B \cdot V_{ges} \cdot c_{p,RT} \cdot T_{RT}}_{\text{rückgeführtes Rauchgas}} + \underbrace{\alpha \cdot H_{u,H_2O} + \gamma \cdot H_{u,C \rightarrow CO} + \delta \cdot H_{u,CO_2} + M_{S,B} \cdot H_{u,SO_2}}_{\text{"Heizwerte" gemäß Massenbilanz}} \\
 & = \underbrace{x_G \cdot (c_{p,G} \cdot T_B + H_G)}_{\text{Gut}} + \underbrace{B_{PW} \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot q_{H_2O}}_{\text{Wasserverdampfung}} + \underbrace{V_B \cdot c_{p,RB} \cdot T_{RB}}_{\text{Rauchgas}} + \underbrace{H_{u,Rkt}}_{\text{Korrektur}} \\
 & + \underbrace{\lambda_B \cdot (M_{O_2, \min, B} - M_{O_2, B, R}) \cdot y_{LW} \cdot H_{u, H_2O}}_{\text{Luftfeuchte}}
 \end{aligned}
 \tag{73}$$

wobei die Berücksichtigung der Wasserverdampfung nur dann erfolgt, wenn der aus der Pyrolyse und der Restfeuchte stammende Wasseranteil kondensiert wurde. Auf der Outputseite ist der energetische Aufwand zur Spaltung der Luftfeuchte in die

Elemente Wasserstoff und Sauerstoff zu berücksichtigen; aufgrund der λ -Abhängigkeit ist dieser Term nicht im Korrekturglied $H_{u,Rkt}$ enthalten.

Die spezifischen Wärmen des Rauchgases ergeben sich (natürlich auch im oxidierenden Fall) additiv aus den Anteilen der einzelnen Spezies (Analoges gilt für das Pyrolysegas bzw. die Verbrennungsluft) [kJ/kg/K]:

$$(74) \quad c_p(T) = \sum_{\text{Gas-Spezies}} \frac{\tilde{c}_{p,i}(T)}{\tilde{M}_i} \cdot z_i \quad \text{wobei } z_i \text{ den jeweiligen Anteil im Rauchgas bezeichnet.}$$

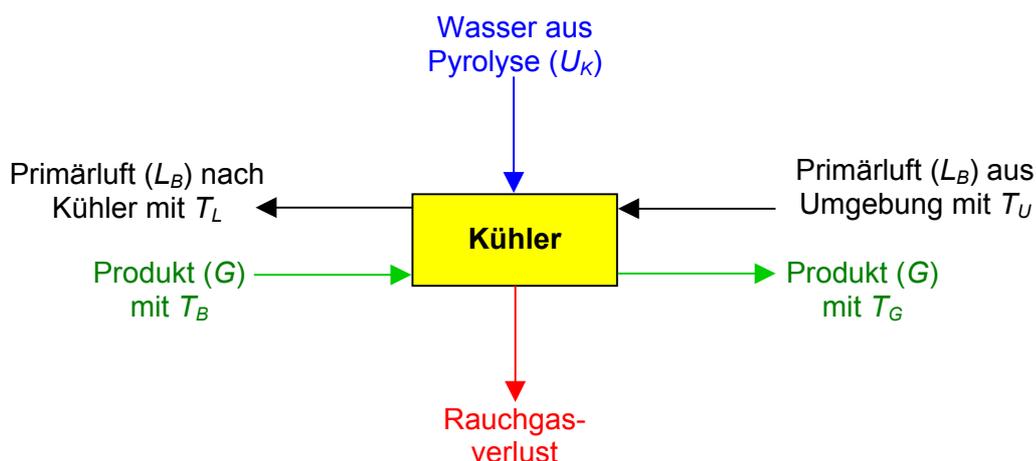
Die molaren Größen $\tilde{c}_{p,i}$ finden sich in [BAEHR ET AL., 1968] (bzw. in [VDI, 1997] für Ethan und Propen). Die Werte lassen sich im interessierenden Temperaturbereich von 0 - 1.300°C ebenfalls gut durch Polynome 6. Ordnung darstellen (Anhang 10.3.1).

Durch Kopplung der Bilanzen ergibt sich für die Bestimmung des λ -Wertes letztendlich ein Polynom 4. Grades

$$(75) \quad p(\lambda_B) = \sum_{i=0}^4 p_i \cdot \lambda_B^i = p_0 + p_1 \cdot \lambda_B + \dots + p_4 \cdot \lambda_B^4 = 0$$

welches sich mit Hilfe des Horner-Schemas lösen lässt. Die physikalisch richtige Lösung ergibt sich aus der Grenzwertbetrachtung $\lambda_B \Rightarrow 1$, dann müssen folglich die Werte für H_2 (β) und CO (γ) gegen Null streben.

5.4.6 Kühlen



Das (gutseitig) nach dem Brennofen angeordnete Aggregat dient zur Kühlung des nun geblähten Leichtzuschlages. Hierzu wird Luft eingeblasen, die - solchermaßen vorgewärmt - als Verbrennungsluft im Blähhofen Verwendung findet, wodurch ein re-

kuperativer Wärmetausch stattfindet. Im Falle der Pyrolysegaskondensation fällt außerdem Wasser an, welches sowohl im Brennofen zur Temperatursteuerung als auch im Kühler zur effektiven Produktkühlung eingesetzt werden kann. Der Wasserdampf wird dann mit der Verbrennungsluft ausgetragen und übernimmt im Brennofen die Rolle eines Vergasungsmittels, was sich auch günstig auf die Ofenatmosphäre auswirken kann (Abschnitt 4.3.2, S. 99)

Als Anhaltswerte für die Luftvorwärmung können Temperaturen von $T_L = 400-550^\circ\text{C}$ dienen, wobei das Produkt auf $T_G = 50-250^\circ\text{C}$ heruntergekühlt wird [HANNIG/WACHTL, 1983].

a) Massenbilanz

Eine Massenänderung findet während der Kühlung nicht statt.

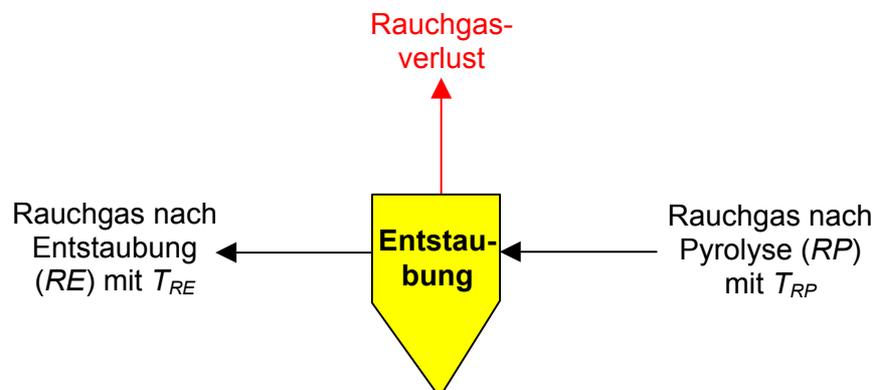
Als Produkt erhält man während des Brennens [kg_{Gut}/kg_{KTR}]

$$(76) \quad x_G = \overbrace{aTR_K \cdot (1 + Z_{K,a} \cdot aTR_Z)}^{\text{Anorganik}} + \overbrace{x_{PK} \cdot oTR_{PK} \cdot PK_{unv}}^{\text{Unverbranntes (Koksanteil)}}$$

b) Energiebilanz

$$(77) \quad \begin{aligned} & \overbrace{L_B \cdot (c_{p,L} + yy_{LW} \cdot c_{p,D}) \cdot T_U}^{\text{Kühlluft (inkl. Luftfeuchte)}} + \overbrace{x_G \cdot c_{p,G} \cdot T_B}^{\text{Gut vor Kühlung}} + \overbrace{U_K \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot c_{p,D} \cdot T_{PW}}^{\text{Wasser zu Kühlung}} \\ & = \overbrace{L_B \cdot (c_{p,L} + yy_{LW} \cdot c_{p,D}) \cdot T_L}^{\text{vorgewärmte Primärluft}} + \overbrace{x_G \cdot c_{p,G} \cdot T_G}^{\text{Gut nach Kühlung}} + \overbrace{U_K \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot (c_{p,D} \cdot T_L + q_{H_2O})}^{\text{Wasserdampf}} \end{aligned}$$

5.4.7 Rauchgas-Entstaubung



Die Rauchgas-Entstaubung dient der Entfernung von partikulären Stoffen; zumindest eine Grobreinigung sollte möglichst frühzeitig erfolgen, um nachfolgende Stufen vor abrasiven Staubteilchen zu schützen. Zweckmäßigerweise wird sie zwischen

Pyrolysereaktor und der Nachverbrennung betrieben, da durch die endotherme Verschwelungsreaktion die Rauchgastemperatur soweit verringert wird, daß beispielsweise Zyclone ohne spezielle Feuerfestausmauerung einsetzbar wären, was sich direkt nach dem Blähofen nicht realisieren ließe.

a) Massenbilanz

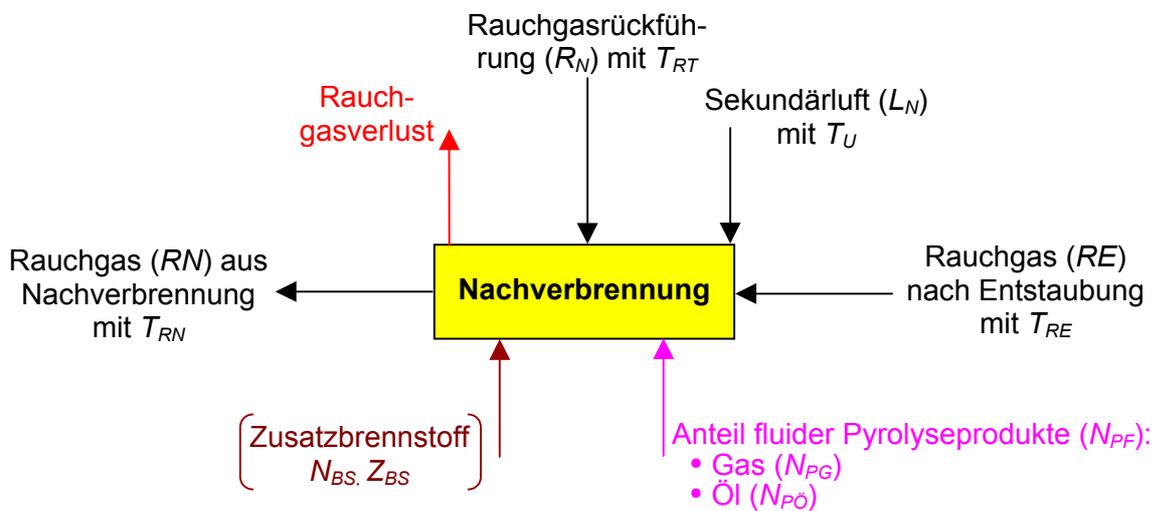
entfällt, da keine Massenänderung stattfindet (Die Staubbeladung des Rauchgases wird energetisch vernachlässigt).

b) Energiebilanz

$$\underbrace{\eta_P \cdot \eta_{LP} \cdot V_B \cdot c_{p,RP} \cdot T_{RP}}_{\text{Rauchgas aus Pyrolyse}} = \underbrace{V_B \cdot c_{p,RE} \cdot T_{RE}}_{\text{Rauchgas nach Entstaubung}}$$

5.4.8 Nachverbrennung

Aus emissionsschutzrechtlichen Gründen ist eine Nachverbrennung des Rauchgases notwendig. Dies gilt zwangsläufig besonders dann, wenn der Brennprozeß reduzierend betrieben wird und daher mit erheblichen CO- und H₂-Konzentrationen zu rechnen ist. Außerdem wird an dieser Stelle der Anteil des Pyrolysegases eingebracht, welcher keine Verwendung im Blähofen findet (Index N_i). Reicht die Enthalpie der Rauchgase für die Trocknung nicht aus, kann der erforderliche Zusatzbrennstoff ebenfalls an dieser Stelle eingebracht werden. Die Vorteile dieses bei ermäßigtem Temperaturniveau stattfindenden Ausbrandes wurden in Abschnitt 5.4.5 erläutert.



a) Massenbilanz

$$(78) \quad M_{C,N} = \frac{1}{\tilde{M}_C} \cdot (N_{PG} \cdot C_{PG} + N_{PÖ} \cdot C_{PÖ} + N_{PW} \cdot C_{PW} + N_{BS} \cdot C_{BS})$$

$$(79) \quad M_{H_2,N} = \frac{1}{\tilde{M}_{H_2}} \cdot (N_{PG} \cdot H_{2,PG} + N_{PÖ} \cdot H_{2,PÖ} + N_{PW} \cdot (H_{2,PW} + x_{RW} \cdot y_{H_2}) + N_{BS} \cdot H_{2,BS})$$

$$(80) \quad M_{O_2,N} = \frac{1}{\tilde{M}_{O_2}} \cdot (N_{PG} \cdot O_{2,PG} + N_{PÖ} \cdot O_{2,PÖ} + N_{PW} \cdot (O_{2,PW} + x_{RW} \cdot y_{O_2}) + N_{BS} \cdot O_{2,BS})$$

$$(81) \quad M_{N_2,N} = \frac{1}{\tilde{M}_{N_2}} \cdot (N_{PG} \cdot N_{2,PG} + N_{PÖ} \cdot N_{2,PÖ} + N_{PW} \cdot N_{2,PW} + N_{BS} \cdot N_{2,BS})$$

$$(82) \quad M_{S,N} = \frac{1}{\tilde{M}_S} \cdot (N_{PG} \cdot S_{PG} + N_{PÖ} \cdot S_{PÖ} + N_{PW} \cdot S_{PW} + N_{BS} \cdot S_{BS})$$

Als eigentlich zuzuführende Mindestsauerstoffmenge ergibt sich:

$$(83) \quad M_{O_2 \min,N} = M_{C,N} + \frac{M_{H_2,N}}{2} + M_{S,N}$$

Das Luftverhältnis λ_N wird durch die Vorgaben der **17. BImSchV** bestimmt, welche einen Wert von **mindestens 3% O₂**, bezogen auf trockenes Rauchgas (= O_{2,(%,tr)}), erfordert, wenn - wie im vorliegenden Fall - zuvor eine Pyrolyse oder Vergasung stattfindet. Allerdings ist hier eine Fallunterscheidung zu treffen:

1. Bereits im Brennreaktor kann (im oxidierenden Fall) soviel Sauerstoff bzw. Luft zugegeben worden sein, daß der im Rauchgas überschüssige O₂-Gehalt ausreicht, auch die in die Nachverbrennung eingebrachten Brennstoffmoleküle zu oxidieren und die Forderungen der 17. BImSchV zu erfüllen, d.h. es findet keine Luftzugabe in der Nachverbrennung statt; daher wäre das Luftverhältnis $\lambda = \lambda_N$ gemäß Def. (38) (Verhältnis zugeführter zu erforderlicher Luftmenge) Null. Berücksichtigt werden muß deshalb in diesem Fall sowohl das bei der Nachverbrennung als auch beim vorigen Brennen zugeführte O₂-Kontingent, so daß sich die tatsächliche, stöchiometrische Luft- bzw. Sauerstoffmenge errechnet zu:

$$(84) \quad M_{O_2 \min,N,Z}^{(1)} = M_{O_2 \min,N} + M_{O_2 \min,B} - M_{O_2,N,R}^{(1)} - M_{O_2,B,R}$$

Für λ_N ergibt sich in diesem Fall:

$$(85) \quad \lambda_N = \frac{M_{L,O_2,B}}{M_{O_2 \min,N,Z}^{(1)}}$$

2. Die Brennstoffzugabe in der Nachverbrennung erfordert eine weitere Luftzufuhr zur Oxidation. Die stöchiometrische Luft- bzw. Sauerstoffmenge ergibt sich dann zu

$$(86) \quad M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} = M_{O_2 \min, N} + \overbrace{\left(\frac{\beta}{2} + \frac{\gamma}{2} \right)}{=0 \text{ bei } \lambda_B \geq 1} - M_{O_2, N, R}^{(2)}$$

und λ_N erhält man aus Gl. (87), in welcher der im Rauchgas vorhandene Sauerstoff auf die um den Wasseranteil verminderte Rauchgasmenge bezogen wird

$$(87) \quad O_{2(\%,tr)} = \frac{(\lambda_N - 1) \cdot M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} \cdot \tilde{M}_{O_2} \cdot 100}{V_{\min, N} + (\lambda_N - 1) \cdot M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_{Luft}}{0,21} + y_{LW} \cdot \tilde{M}_{H_2O} \right) - (\lambda_N \cdot M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} \cdot y_{LW} + M_{H_2, N, R}) \cdot \tilde{M}_{H_2O}}$$

zu:

$$(88) \quad \lambda_N = \frac{100 \cdot M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} \cdot \tilde{M}_{O_2} + O_{2(\%,tr)} \cdot \left(V_{\min, N} - M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_{Luft}}{0,21} + y_{LW} \cdot \tilde{M}_{H_2O} \right) - M_{H_2, N, R} \cdot \tilde{M}_{H_2O} \right)}{M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)} \cdot \left(100 \cdot \tilde{M}_{O_2} - O_{2(\%,tr)} \cdot \frac{\tilde{M}_{Luft}}{0,21} \right)}$$

Die bei der Nachverbrennung zuzugebende Luftmenge ergibt sich zu:

$$(89) \quad M_{L, O_2, N} = \lambda_N \cdot M_{O_2 \min, N, Z}^{(2)}$$

3. Der beim oxidierenden Brand im Brennreaktor zugeführte Sauerstoff reicht zwar aus, auch neu eingebrachte Brennstoffmoleküle zu oxidieren; der Mindest-O₂-Gehalt von 3% wird jedoch unterschritten. λ_N errechnet sich dann ebenfalls gemäß Gl. (88); der zugehörige Luftbedarf $M_{L, O_2, N}$ ergibt sich jedoch aus Gl. (90), wobei $M_{O_2 \min, N, Z}$ wie im Fall 1 ebenfalls laut Gl. (84) zu berücksichtigen ist.

$$(90) \quad \lambda_N = \frac{M_{L, O_2, B} + M_{L, O_2, N}}{M_{O_2 \min, N, Z}^{(1)}}$$

$$(91) \quad M_{L, O_2, N} = \lambda_N \cdot M_{O_2 \min, N, Z}^{(1)} - M_{L, O_2, B}$$

Für die Elementgehalte in der Nachverbrennung (und damit auch für $M_{O_2, N, R}$) ergibt sich

$$(92) \quad M_{C, N, R} = M_{C, N} + R_N \cdot M_{C, ges} + M_{C, B, R}$$

$$(93) \quad M_{S,N,R} = M_{S,N} + R_N \cdot M_{S,ges} + M_{S,B,R},$$

wobei für die Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffbilanz die Fallunterscheidung zu beachten ist. In *Fall 1* (und 3), in dem die zugeführten Mengen an Luftfeuchte, Sauerstoff und Stickstoff im Term $M_{O_{2min,N,Z}}$ schon enthalten sind, gilt:

$$(94) \quad M_{H_2,N,R}^1 = M_{H_2,N} + R_N \cdot (M_{H_2,ges} + \lambda_{ges} \cdot (M_{O_{2min,ges}} - M_{O_{2,ges}}) \cdot y_{LW}) + M_{H_2,B,R}$$

$$(95) \quad M_{O_2,N,R}^1 = M_{O_2,N} + R_N \cdot (\lambda_{ges} - 1) \cdot (M_{O_{2min,ges}} - M_{O_{2,ges}})$$

$$(96) \quad M_{N_2,N,R}^1 = M_{N_2,N} + R_N \cdot (M_{N_2,ges} + \lambda_{ges} \cdot (M_{O_{2min,ges}} - M_{O_{2,ges}}) \cdot \frac{0,79}{0,21}) + M_{N_2,B,R}$$

Während im *Fall 2* die im Blähofen über die Verbrennungsluft eingebrachte Menge an Luftfeuchte, Sauerstoff und Stickstoff hier einzubeziehen ist, d.h.

$$(97) \quad M_{H_2,N,R}^2 = M_{H_2,N,R}^1 + \lambda_B \cdot (M_{O_{2min,B}} - M_{O_{2,B,R}}) \cdot y_{LW}$$

$$(98) \quad M_{O_2,N,R}^2 = M_{O_2,N,R}^1 + \overbrace{(\lambda_B - 1) \cdot (M_{O_{2min,B}} - M_{O_{2,B,R}})}^{\text{falls } \lambda_B \geq 1}$$

$$(99) \quad M_{N_2,N,R}^2 = M_{N_2,N,R}^1 + \lambda_B \cdot (M_{O_{2min,B}} - M_{O_{2,B,R}}) \cdot \frac{0,79}{0,21}$$

Damit lautet die Reaktionsgleichung:

$$(100) \quad \begin{aligned} & M_{C,N,R} + M_{H_2,N,R} + M_{O_2,N,R} + M_{S,N,R} + \lambda_N \cdot M_{O_{2min,N,Z}} \cdot (1(O_2) + \frac{0,79}{0,21}(N_2) + y_{LW}(H_2O)) \\ \longrightarrow & \underbrace{M_{C,N,R}}_{CO_2} + \underbrace{M_{H_2,N,R} + \lambda_N \cdot M_{O_{2min,N,Z}} \cdot y_{LW}}_{H_2O} + \underbrace{M_{S,N,R}}_{SO_2} + \underbrace{(\lambda_N - 1) \cdot M_{O_{2min,N,Z}}}_{O_2\text{-Überschuß}} + \underbrace{\lambda_N \cdot M_{O_{2min,N,Z}} \cdot \frac{0,79}{0,21}}_{N_2} \end{aligned}$$

Als Mindestrauchgasmenge erhält man somit $[kg_{Rauchgas}/kg_{KTR}]$

$$(101) \quad V_{minN} = M_{C,N,R} \cdot \tilde{M}_{CO_2} + M_{H_2,N,R} \cdot \tilde{M}_{H_2O} + M_{N_2,N,R} \cdot \tilde{M}_{N_2} + M_{S,N,R} \cdot \tilde{M}_{SO_2} + M_{O_{2min,N,Z}} \cdot (y_{LW} \cdot \tilde{M}_{H_2O} + \frac{0,79}{0,21} \cdot \tilde{M}_{N_2})$$

und als tatsächliche Rauchgasmenge unter Berücksichtigung der überschüssigen Luftbestandteile

$$(102) \quad V_N = V_{min,N} + (\lambda_N - 1) \cdot L_{min,N} \quad \text{mit } L_{min,N} = M_{O_{2min,N,Z}} \cdot (\underbrace{y_{LW} \cdot \tilde{M}_{H_2O}}_{\text{Luftfeuchte}} + \underbrace{\tilde{M}_{O_2}}_{O_2\text{-Luft}} + \underbrace{\frac{0,79}{0,21} \cdot \tilde{M}_{N_2}}_{N_2\text{-Luft}})$$

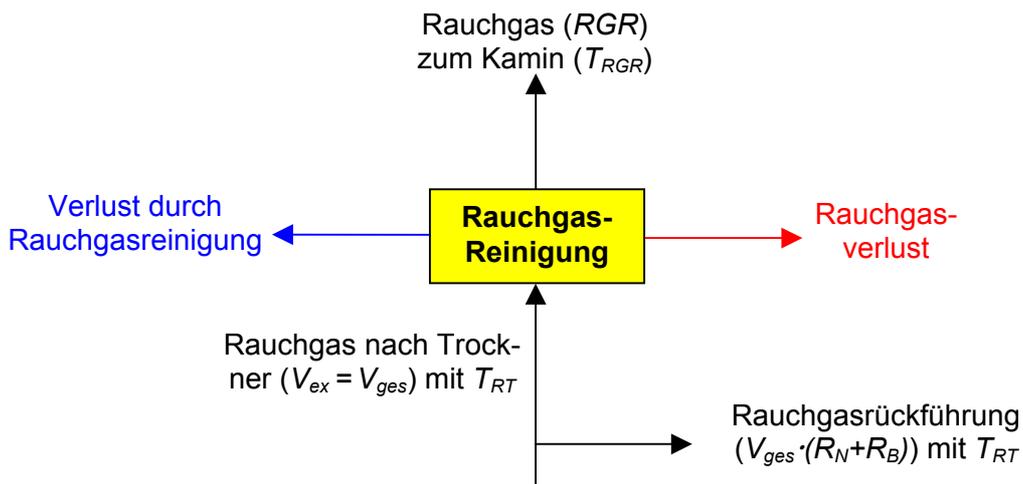
b) Energiebilanz

Die Berücksichtigung der Wasserverdampfung erfolgt analog dem Brennen nur dann, wenn der aus der Pyrolyse und der Restfeuchte bestehende Wasseranteil kondensiert wurde.

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{N_{PG} \cdot x_{PG} \cdot (\eta_{LP} \cdot c_{p,PG} \cdot T_{PG} + H_{u,PG})}_{\text{Pyrolysegas}} + \underbrace{N_{PÖ} \cdot x_{PÖ} \cdot (\eta_{LP} \cdot c_{p,PÖ} \cdot T_{PÖ} + H_{u,PÖ})}_{\text{Pyrolyseöl}} \\
 (103) \quad & + \underbrace{\eta_{LP} \cdot N_{PW} \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot c_{p,D} \cdot T_{PW}}_{\text{Pyrolyse- und Restwasser}} + \underbrace{L_N \cdot (c_{p,L} + y_{y_{LW}} \cdot c_{p,D}) T_U}_{\text{Sekundärluft (inkl. Luftfeuchte)}} + \underbrace{\beta \cdot H_{u,H_2O} + \gamma \cdot H_{u,CO \rightarrow CO_2}}_{\text{unverbranntes Rauchgas}} \\
 & + \underbrace{N_{BS} \cdot x_{BS} \cdot (c_{p,BS} \cdot T_{BS} + H_{u,BS})}_{\text{Zusatzbrennstoff}} + \underbrace{\eta_T \cdot \eta_{LT} \cdot \eta_{LR} \cdot R_N \cdot V_{ges} \cdot c_{p,RT} \cdot T_{RT}}_{\text{rückgeführtes Rauchgas}} + \underbrace{\eta_E \cdot \eta_{LE} \cdot V_B \cdot c_{p,RE} \cdot T_{RE}}_{\text{Rauchgas nach Entstaubung}} \\
 & = \underbrace{V_N \cdot c_{p,RN} \cdot T_{RN}}_{\text{Rauchgas}} + \underbrace{N_{PW} \cdot (x_{PW} + x_{RW}) \cdot q_{H_2O}}_{\text{Wasserverdampfung}}
 \end{aligned}$$

5.4.9 Rauchgas-Reinigung

Die rauchgasseitig letzte Stufe stellt die Reinigung dar. Sie wird nach der Rauchgasrückführung betrieben, da sich dadurch der zu behandelnde Volumenstrom und damit die Investitions- und Betriebskosten verringern lassen; die rückgeführte Rauchgasmenge durchläuft daher nochmals den Hochtemperaturbereich im Brennofen. Die Rezirkulation wird insbesondere beim reduzierenden Brand, bei dem neben der Sauerstoffmenge auch der Ballaststickstoff aus der Luft deutlich geringer sind, zur Erhöhung des Rauchgasvolumenstroms benötigt, um den Energiebedarf der Pyrolysestufe zu decken.



a) Massenbilanz:

entfällt, da keine Massenänderung stattfindet

b) Energiebilanz

$$(104) \quad \overbrace{\eta_T \cdot \eta_{LT} \cdot V_{\text{ges}} \cdot c_{p,RT} \cdot T_{RT}}^{\text{Rauchgas aus Trockner}} = \underbrace{V_{\text{ges}} \cdot c_{p,RGR} \cdot T_{RGR} \cdot \eta_{RGR}}_{\text{Rauchgas nach Reinigung}} + \underbrace{V_{\text{ges}} \cdot c_{p,RGR} \cdot T_{RGR} \cdot (1 - \eta_{RGR})}_{\text{Ausgabe infolge Rauchgasreinigung}}$$

Damit stehen alle Gleichungen zu Verfügung, um den Prozeß mittels einer Simulation zu beschreiben: Die Energie- und Massenbilanzen der einzelnen Aggregate werden untereinander verknüpft, womit sich die jeweiligen Temperaturen ermitteln lassen; aufgrund der Temperaturabhängigkeit der c_p -Werte ist dies ein iterativer Prozeß. Die Blähtemperatur selbst ist durch das Anorganikgerüst der Einsatzstoffe festgelegt. Dort wird dann - unterschieden in $\lambda_B >$ oder < 1 - der erforderliche Wert des Luftverhältnisses bestimmt.

5.5 Simulationsrechnung**5.5.1 Eingangsgrößen**

Als Eingabematrix wurden die in *Tab. 5-6* und *Tab. 5-7* aufgelisteten Daten gewählt. Die Größen resultieren aus Annahmen, Literaturwerten sowie Vorgaben aus Vorversuchen.

Klärschlamm

- Heizwert des Klärschlammes $H_U = 22,3 \text{ MJ/kg}_{\text{OTR}}$ (siehe *Bild 5-14*)
- Trockenrückstand $TR_K = 32\%$
- Anorganikgehalt $aTR_K = 50\%$ (Faulschlamm)

Betrieb

- Reduzierend $0,8 \leq \lambda_B \leq 0,9$
- Mindest-Sauerstoffgehalt nach letzter Verbrennungsluftzuführung (in diesem Fall die Nachverbrennung); laut 17. BImSchV muß der O_2 -Gehalt im trockenen Rauchgas nach einer Pyrolyse oder Vergasung mindestens 3% betragen.
- Blähtemperatur $T_B = 1.200^\circ\text{C}$ (auf den Einfluß und Komplementäreffekt von Brenntemperatur und -zeit wird in Kapitel 6.4.3.2 auf S. 209 Stellung genommen).

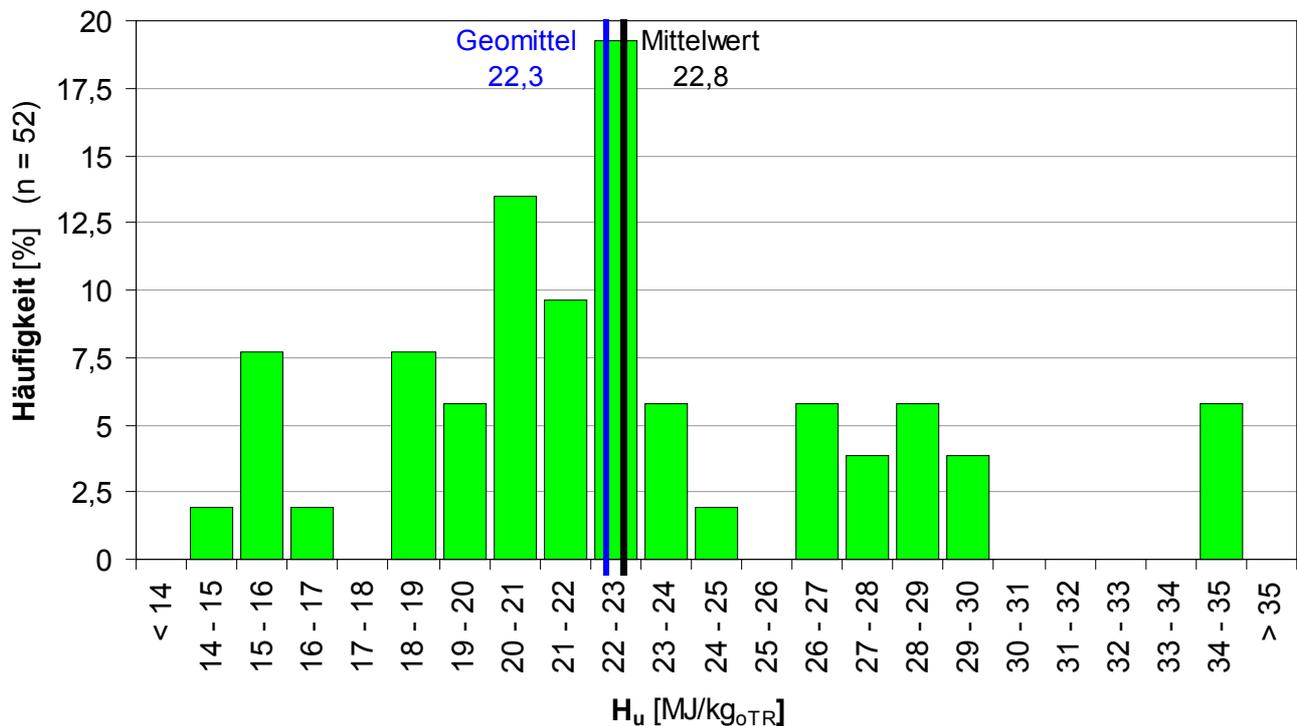
Tab. 5-6: Eingangsgroößen zur Simulation (Teil I)

Klärschlamm				
$H_u(KS_{0TR})$	22,3 MJ/kg _{0TR}		Heizwert des Klärschlamm im Organikanteil	Vorgabe Mittelwert Literatur
TR_K	32	%	Trockenrückstand Klärschlamm	Annahme
aTR_K	50	%	anorganischer Anteil am TR	Annahme Faulschlamm
Betrieb				
λ_B	0,8-0,9	-	Stöchiometrie beim Brennen: reduzierend	Vorgabe aus Vorversuchen
$O_{2,trocken}$	3	%	Mindest-Sauerstoffgehalt bei Nachverbrennung	Vorgabe laut 17. BImSchV
T_B	1.200	°C	Brenntemperatur	Vorgabe aus Vorversuchen
η_A	95,5	%	energ. Wirkungsgrad der Aggregate	errechnet (Anhang VEB Grimmen)
η_L	97	%	energ. Wirkungsgrad Rauchgasleitungen	Annahme
η_{LR}	95,5	%	energ. Wirkungsgrad Rauchgas-Rezirkulation	Annahme
η_K	68,2	%	energ. Wirkungsgrad des Kühlers	errechnet (Anhang VEB Grimmen)
η_{RGR}	75	%	energ. Wirkungsgrad Rauchgas-Reinigung	Annahme
T_U	10	°C	Umgebungstemperatur	Annahme
T_M	10	°C	Temperatur Trockengut vor Formgebung	Annahme
T_T	110	°C	Temperatur Trockengut nach Trocknung	[BURBACH, 1990]
T_D	110	°C	Temperatur Wasserdampf im Trockner	siehe T_T
T_G	90	°C	Produkttemperatur nach Kühlung	Annahme
$T_{RN,max}$	1.000	°C	max. Nachverbrennungs-Temperatur	Vorgabe wg. NO _x -Bildung
$T_{RN,min}$	850	°C	min. Nachverbrennungs-Temperatur	Vorgabe laut 17. BImSchV
$T_{RGR,max}$	400	°C	max. Rauchgas-Temperatur am Kamin	Energieverluste
$T_{RGR,min}$	130	°C	min. Rauchgas-Temperatur am Kamin	Zug/Taupunkt
PK_{unv}	10	%	Unverbrannter organischer Pyrolysekoksanteil	Annahme
q_{H_2O}	2.500 kJ/kg _{H₂O}		Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 0°C	[LEUCKEL, 1993]
$c_{p,RG}$	1,11 kJ/kg/K		spez. Rauchgaswärme bei 1.000°C (Startwert)	Start: 79%N ₂ , 15%CO ₂ , 6% O ₂
ρ_{RG}	1,37 kg/m ³		Normdichte des Rauchgases (Startwert)	Start: 79%N ₂ , 15%CO ₂ , 6% O ₂
$c_{p,T}$	1,26 kJ/kg/K		spez. Wärme des Trockengutes	[THOME-KOZMIENSKY, 1998a]
$c_{p,G}$	1,0 kJ/kg/K		spez. Wärme des Brenngutes (Ziegel)	[JUNGE, 1999]
H_G	447 kJ/kg		Bildungsenthalpie des Brenngutes	[siehe Tab. 5-7]

- Wirkungsgrade η_i

- einzelne Aggregate $\eta_A = 95,5\%$
- Leitungen $\eta_L = 97\%$
- Rauchgasrezirkulation $\eta_{LR} = \eta_A$
- Kühler $\eta_K = 68,2\%$
- Rauchgasreinigung $\eta_{RGR} = 75\%$

Bild 5-14: Heizwert von Klärschlamm (Sammlung Literaturdaten)



Die Wirkungsgrade von Kühler und Blähofen wurden auf Basis der Messungen von [HANNIG/WACHTL, 1983] an einer realen Blähtonanlage als Quotient aus Nutz- und eingebrachter Energie gemäß Gl. (105) ermittelt.

$$(105) \quad \eta_{i,VEB} = \frac{H_{\text{ein},i} - H_{\text{v},i}}{H_{\text{ein},i}}$$

Der Volkseigene Betrieb (VEB) Grimmen verfügte über eine zweistraßige, baugleiche Ofenanlage, bei der Trocknung/Vorwärmung und Brennen in einem Drehrohr erfolgte; als Kühler diente ebenfalls ein Drehrohr, über das ein Teil der Verbrennungsluft (je nach Tondurchsatz zwischen 40-80%) vorgewärmt wurde. Zur Kalibrierung des Rechenmodells wurde diese Anlage ebenfalls simuliert; Ausgangsdaten und Ergebnis sind in Anhang (10.3.2, S. 309) dargestellt.

Für den Blähofen (inklusive Vorwärmer) errechnet sich ein Wert für $\eta_{B,VEB}$ von 93,2% und für den Kühler ($\eta_{K,VEB}$) von 73,2%. Mit der eigenen Definition des Wirkungsgrades, bei dem die Strahlungs- und Konvektionsverluste über das Rauchgas berücksichtigt werden (Gl. (106)), ergibt sich für den Kühler (η_K) demnach ein Wert von 68,2% und für den Blähofen (Vorwärmer herausgerechnet) bzw. die übrigen Aggregate $\eta_A = 95,5\%$.

$$(106) \quad \eta_i = \frac{H_{R,i} - H_{RV,i}}{H_{R,i}}$$

Die Wirkungsgrade der übrigen Aggregate wurden mit dem analogen Wert des Blähofens berücksichtigt und die Leitungsverluste dazwischen mit η_L abgeschätzt; für die Rauchgasrezirkulation (nach dem Trockner bzw. vor der Rauchgasreinigung, siehe *Bild 5-4*, S. 113) wurde ein geringerer Wert angenommen. Die Temperaturabsenkung infolge der Rauchgasreinigung wurde ebenfalls über einen energetischen Wirkungsgrad (η_{RGR}) abgeschätzt.

- Temperaturen
 - T_U Umgebung
 - T_M Schlamm nach Rückmischung mit Trockengut
 - T_T Trockengut
 - T_D überhitzter Wasserdampf im Trockner
 - T_G Gut nach Kühlung
- Rauchgastemperaturen
 - T_{RN} minimale bzw. maximale Nachverbrennungstemperatur
 - T_{RGR} minimale bzw. maximale Temperatur im Kamin
- PK_{unv} unverbrannter Anteil am Pyrolysekoks (bezogen auf den organischen Anteil)
- Verdampfungsenthalpie des Wassers: $q_{H_2O} = 2.500 \text{ kJ/kg}_{H_2O}$ bei 0°C .
Berücksichtigung der Kapillar- und Sorptionseffekte im porösen Trockengut nach *Bild 5-5* als Integral zwischen $TR = 84\%$ und dem des Trockengutes ($TR_T = 88\%$) für die Trocknung bzw. zwischen TR_T und 100% für die Pyrolyse.
- spezifische Wärmen
 - $c_{p,RG}$ Rauchgas (Startwert mit Modellzusammensetzung, iterative Berechnung während der Simulation; gleiches gilt für ρ_{RG})
 - $c_{p,G}$ Produkt (Gut)
 - $c_{p,T}$ TR-Anteil des Schlammes
- H_G Bildungsenthalpie des Brenngutes (Mineralumwandlungen); Mittelwert verschiedener Reaktionsenthalpien aus der Ton- und Keramik- bzw. Glasindustrie (*Tab. 5-7*).
Ergänzend sei hier noch angeführt, daß [*SCHMIDT, 1994*] als Reaktionswärme für das Einschmelzen von Klärschlamm 875 kJ/kg_{aTR} angibt.

Tab. 5-7: Reaktionswärmebedarf in der Glas- und Keramikindustrie

		Reaktionswärmebedarf [kJ/kg _{Produkt}]	
Ton / Keramik (Mittel 418)	Porzellan A	478	[HENNICKE, 1985]
	Porzellan B	567	
	Tonerde-Porzellan	504	
	Steinzeug-Bodenfliesen	237	
	Feldspat-Bodenfliesen	250	
	Steingut-Wandfliesen	540	
	Mauerziegel	350	[GREHL, 1995]
Gläser (Mittel 499)	Wirtschaftsglas	477	[KRÖGER, 1953] (berechnet)
	Tafel-/Flachglas	706	
	Geräteglas	410	
	Bleikristallglas	402	
Mittelwert		447,36	

- **Zusatzstoff** Altglas ($aTR_Z = 100\%$, d.h. kein Beitrag zum Heizwert, Zumischung $Z_{K,a} = 15\%$ bez. Ascheanteil des Klärschlammes, $90\% TR$)
- **Formgebung**: wird nach der Trocknung durchgeführt; als günstiger TR-Gehalt wurde 88% gewählt (siehe hierzu auch Abschnitt 6.3 ‚Formgebung‘ auf S. 181).
- Es wird kein **Zusatzbrennstoff** eingesetzt.
- **Pyrolysetemperatur** $T_P = 600^\circ\text{C}$ (siehe hierzu auch Abschnitt 6.4.3.3, S. 213), die Fluidprodukte werden kondensiert; die Reaktionswärme wurde nach Gl. (29), S. 134 errechnet (näheres ist dort erläutert). Aus der Enthalpiesumme der Pyrolyseprodukte ($H_{u,PP}$) wird deutlich, daß es sich um einen endothermen Prozeß handelt, denn der Wert ist gegenüber dem Heizwert des Klärschlammes deutlich erhöht.
- Öl, Gas und Wasser werden wie folgt eingesetzt:
 - Öl zu 60% im Brennprozeß ($B_{P\dot{O}}$) und 40% in der Nachverbrennung ($N_{P\dot{O}}$)
 - Gas vollständig im Brennprozeß (B_{PG})
 - Pyrolysewasser zu je 50% im Kühler (U_K) bzw. im Blähofen (B_{PW})

Tab. 5-8: Eingangsgroßen zur Simulation (Teil II)

Zusatzstoff				
$H_{u,Z_{0TR}}$	0	MJ/kg _{0TR}	Heizwert Zusatzstoff (Organikanteil)	Vorgabe Altglas
TR_Z	90	%	Trockenrückstand Zusatzstoff	Vorgabe Altglas
aTR_Z	100	%	anorganischer Anteil am TR	Vorgabe Altglas
$Z_{K,a}$	15	%	Anteil des Zusatzstoffes bez. der KS-Anorganik	Annahme
Mischung/Formgebung				
TR_{M0}	33,5	%	TR-Gehalt nach Mischen mit Zusatzstoff	errechnet
TR_T	88	%	TR-Gehalt nach Trockner (für Agglomeration)	[THOME-KOZMIENSKY, 1998a]
Zusatzbrennstoff				
BS	0	l/t K_{TR}	Menge an Zusatzbrennstoff	Vorgabe
Pyrolyse				
T_P	600	°C	Pyrolysetemperatur	Vorgabe aus Vorversuchen
Kondens.	ja		Kondensation der Pyrolyseprodukte	Annahme
$H_{P,Rkt}$	2.575	kJ/kg _{KTR}	Reaktionsenthalpie der Pyrolyse	errechnet
$H_{u,PP}$	12.629	kJ/kg _{KTR}	Heizwert der Pyrolyseprodukte	errechnet
Permanentgas				
B_{PG}	100	%	Permanentgasanteil zum Brennen	Vorgabe
N_{PG}	0	%	Permanentgasanteil zur Nachverbrennung	Vorgabe
Pyrolyseöl				
$B_{PÖ}$	60	%	Pyrolyseölanteil zum Brennen	Vorgabe
$N_{PÖ}$	40	%	Pyrolyseölanteil zur Nachverbrennung	Vorgabe
Pyrolysewasser				
U_K	50	%	Pyrolysewasseranteil zum Kühlen	Vorgabe
B_{PW}	50	%	Pyrolysewasseranteil Brennen	Vorgabe

5.5.2 Simulationsergebnisse

Die Berechnung aufgrund der Bilanzen in Kapitel 5.4 zeigen, daß es prinzipiell möglich ist Leichtzuschlagstoffe aus Klärschlamm autotherm, d.h. ohne zusätzliche Bereitstellung an thermischer Energie herzustellen. Den Beweis hierzu liefern die im Folgenden dargestellten Resultate:

Für den reduzierenden Brand erhält man mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Eingangsgroßen die in Tab. 5-9 und Tab. 5-10 dargestellten **Ergebnisse** (oxidierend im Anhang S. 305).

- Gemäß der Vorgabe von $\lambda_B = 0,8-0,9$ errechnet sich ein λ -Wert von 0,87. Das entsprechende Luftverhältnis für die Vergasung, welches als Voraussetzung für die Gültigkeit der Modellgleichungen überschritten werden muß, ergibt sich zu $\lambda_V = -0,27$; der negative Wert erklärt sich nach Gl. (68)-(71) durch die Rückführung von CO_2 und H_2O , welche in der hypothetischen Vergasungsreaktion dann reduziert würden, sowie rezirkuliertem Überschuß- O_2 .

Tab. 5-9: Ergebnisliste der Simulation (Teil I) (Mengenangaben bezogen auf 1 kg KTR)

λ_B	0,87	-	Stöchiometrie-Brennen	λ_V	-0,27	Vergas.
λ_N	1,52	-	Stöchiometrie-Nachverbrennung	λ_{ges}	1,15	gesamt
α	30,53	mol H_2O /kg KTR	Wasseranteil-Brennen	$\text{H}_2\text{O}(\text{ex})$	31,31	mol/kg KTR
β	2,05	mol H_2 /kg KTR	Wasserstoffanteil-Brennen			
γ	3,71	mol CO /kg KTR	Kohlenmonoxidanteil-Brennen			
δ	19,65	mol CO_2 /kg KTR	Kohlendioxidanteil-Brennen	$\text{CO}_2(\text{ex})$	23,67	mol/kg KTR
$T_L(\eta_A)$	95	°C	reale Lufttemp./Produktkühler	T_L	138	°C
$T_B(\eta_A)$	1.200	°C	reale Brenntemperatur/Drehrohr	T_{RB}	1.254	°C
$T_{RP}(\eta_A)$	607	°C	reale RG-Temp./Pyrolyse	T_{RP}	636	°C
$T_{RE}(\eta_A)$	564	°C	reale RG-Temp./Entstäubung	T_{RE}	590	°C
$T_{RN}(\eta_A)$	912	°C	reale RG-Temp./Nachverbrennung	T_{RN}	953	°C
$T_{RT}(\eta_A)$	219	°C	reale RG-Temperatur/Trockner	T_{RT}	230	°C
$T_{RGR}(\eta)$	153	°C	reale RG-Temperatur/Kamin	T_{RGR}	212	°C
V_B	3,25	m N^3 /kg KTR	RG-Volumen/Brennen	kg RG /kg KTR	4,36	m N^3 /kg KTR 18,20
V_N	5,00	m N^3 /kg KTR	RG-Volumen/Nachverbrennung	kg RG /kg KTR	6,75	m N^3 /kg KTR 21,69
V_{Rez}	0,93	m N^3 /kg KTR	RG-Volumen/Rezirkulation	kg RG /kg KTR	1,26	m N^3 /kg KTR 1,68
$V_{\text{ges}}(\text{ex})$	4,06	m N^3 /kg KTR	RG-Volumen/Kamin	kg RG /kg KTR	5,48	m N^3 /kg KTR 7,32
L_B	2,00	m N^3 /kg KTR	Luftvolumen/Brennen	kg RG /kg KTR	2,57	m N^3 /kg KTR 2,69
L_N	1,78	m N^3 /kg KTR	Luftvolumen/Nachverbrennung	kg RG /kg KTR	2,28	m N^3 /kg KTR 1,85
X_G	0,59	kg LZS /kg KTR	Produktmenge			

- Die **Rauchgaszusammensetzung** nach dem Brennen wird durch die Werte $\alpha \dots \delta$ charakterisiert und entspricht in Summe $V_B = 3,25 \text{ m}_\text{N}^3$ pro kg Klärschlamm bei einer (Produkt)Temperatur von 1.200°C , was sich mit der Austrittstemperatur des Rauchgases deckt. Da die Wärmeverluste jeweils über die Rauchgastemperatur ausgeglichen werden, ergibt sich in den einzelnen Verfahrensmo­du­len immer eine höhere Temperatur als nach Abzug der Verluste über den Wirkungsgrad ($T_i(\eta_A) < T_i$). Die verbleibende Temperatur wird als ‚real‘ bezeichnet und jeweils nur aus dem Wirkungsgrad des Aggregates ohne

Berücksichtigung der Rauchgasleitungen errechnet, da nur die Temperatur im jeweiligen Reaktormodul ausschlaggebend ist (z.B. Bläh- oder Nachverbrennungstemperatur).

- Als **Verbrennungsluft** werden in der Blähstufe $L_B = 2,00 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{\text{KTR}}$, vorgewärmt auf $T_L(\eta_A) = 95^\circ\text{C}$, und in der Nachverbrennung $L_N = 1,78 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{\text{KTR}}$ zugeführt.
- Die Luft- und Rauchgasmengen sind zum einen als Volumenströme im Normzustand (m_N^3), als Masseströme (kg) sowie bei der realen Temperatur (m^3) dargestellt; die Umrechnung erfolgt über die jeweilige Rauchgaszusammensetzung und deren Dichte; die in den Blähofen zurückgeführte Rauchgasmenge V_{Rez} beträgt $0,93 \text{ m}_N^3/\text{kg}_{\text{KTR}}$ und damit 23% bezogen auf den in die Atmosphäre austretenden Rauchgasstrom $V_{\text{ges(ex)}}$.
- Durch die Zumischung von 15% Altglas, bezogen auf den Ascheanteil, erhält man für den dargestellten Fall des Einsatzes von Faulschlamm als Produkt $x_G = 0,59 \text{ kg}_{\text{LZS}}/\text{kg}_{\text{KTR}}$.

An **Energie** werden über den Klärschlamm knapp 11,3 MJ eingebracht, eine externe Zufuhr von Brennstoff (BS) entfällt. Diese finden sich zum einen als Output in den **Strahlungs- und Konvektionsverlusten** der einzelnen Prozeßstufen (samt Rohrleitungen) wieder, wodurch sich knapp **18,2%** bezogen auf den Input ergeben. Für das Zementwerk Rüdersdorf (siehe Kapitel 3.3.3.1; Werte nach [VDZ, 1998]) betragen die Wandwärmeverluste von Vorwärmer, Ofen und Kühler 12,3% des gesamten Energieinputs. Im Falle der Blähtonerzeugung im VEB Grimmen [HANNIG/WACHTL, 1983], welches aufgrund der umfangreich vorhandenen Meßdaten als Referenzanlage diente (näheres im Anhang 10.3.2 ‚Simulationsergebnisse 2)Blähton‘, S. 309), ergeben sich für den gewählten Anlagendurchsatz, auf dem die übrigen Werte basieren, 17,3% des kompletten Wärmebedarfs; von [HANNIG/WACHTL, 1983] durchgeführte Messungen am Blähofen, in dem auch Trocknung und Vorwärmung stattfinden, sowie am Kühler, d.h. ohne dazwischenliegende Verbindungsteile ergaben 14%. Für die ebenfalls simulierte Liaporanlage (ebenfalls im Anhang) werden 16,1% errechnet.

Die restlichen 81,8% sind in den **Ausfahrverlusten** enthalten, bestehend aus:

- Der Formgebungsstufe (Verpressung des getrockneten Materials bei $TR_T = 88\%$), wobei unterstellt wird, daß die fühlbare Wärme hierbei verlorenght.
- Dem Austrag durch das fertige Produkt aus dem Kühler; das Gut soll die Kühlstufe mit $T_G = 90^\circ\text{C}$ verlassen (in [LIAPOR, 2000] werden als Austrittstemperatur 80-90°C genannt, allerdings findet dort kein Wärmetausch zwischen

Gut und Verbrennungsluft statt, sondern das Produkt wird mit separater Kühlluft und z.T. über Wassereindüsung gekühlt).

- Der Wasser-Kondensation nach dem Trockner, mit knapp 5.400 kJ/kg_{KTR} der weitaus größte Posten.

Tab. 5-10: Ergebnisliste der Simulation (Teil II)

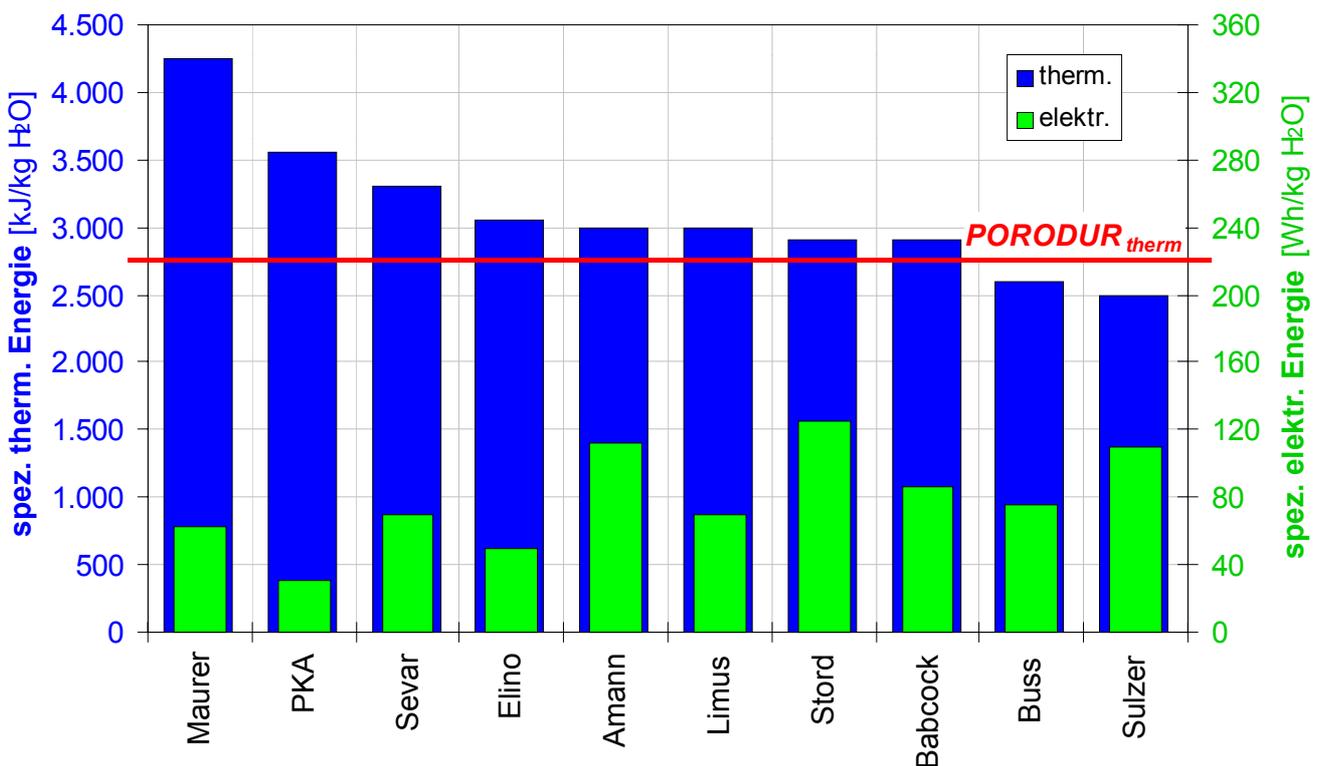
Energie						
Input	11.321 kJ/kg _{KTR}	Klärschl. + Luft + Zusatzstoffe	Klärschl.	11.272	Luft	49
BS	0 kJ/kg _{KTR}	Zusatz-Brennstoff	BS _B	0	BS _N	0
Strahlungs- und Konvekti- onsverluste	133 kJ/kg _{KTR}	Produktkühler		1,2 %		
	545 kJ/kg _{KTR}	Brennen		4,8 %		
	257 kJ/kg _{KTR}	Pyrolyse		2,3 %		
	237 kJ/kg _{KTR}	Entstaubung		2,1 %		
	601 kJ/kg _{KTR}	Nachverbrennung		5,3 %		
	132 kJ/kg _{KTR}	Trockner		1,2 %		
	94 kJ/kg _{KTR}	RG-Rezirkulation		0,8 %		
	62 kJ/kg _{KTR}	RG-Reinigung		0,6 %		
	2.061 kJ/kg _{KTR}	Summe		18,2 %		
Ausfahr- verluste	197 kJ/kg _{KTR}	Formgebung ($T_T \rightarrow T_U$)	$\Delta H_{V,H_2O}$	2.707 kJ/kg _{H2O}		
	53 kJ/kg _{KTR}	Kühler	x_W	1,99 kg _{H2O} /kg _{KTR}		
	5.376 kJ/kg _{KTR}	Brüdenkondensation/Trockner	$Q_{H_2O,Kap.}$	76 kJ/kg _{KTR}		
	1.218 kJ/kg _{KTR}	Kondensation/Pyrolysegas				
	917 kJ/kg _{KTR}	Abgas/Kamin				
	570 kJ/kg _{KTR}	latente RG-Wärme				
	306 kJ/kg _{KTR}	Rauchgas-Reinigung				
	286 kJ/kg _{KTR}	unverbrannter Anteil im Produkt				
	262 kJ/kg _{KTR}	Reaktion Blähprodukt (H_G)				
	9.260 kJ/kg _{KTR}	Summe (inkl. $Q_{H_2O,Kap.}$)		81,8 %		
Output	11.321 kJ/kg _{KTR}	Kontrolle				

- Der Kondensation der fluiden Pyrolyseprodukte (der Koks wird heiß in den Blähofen befördert), ebenfalls weitgehend durch den hohen Restwassergehalt beeinflusst ($TR_{88} \rightarrow 100\%$); addiert werden muß noch der Wert der Kapillareffekte bei der Trocknung, welcher bei dem gewählten Trocknungsgrad ganz überwiegend bei der Pyrolyse zu berücksichtigen ist (76 kJ/kg_{KTR}).
- Dem Rauchgas, das mit $T_{RGR}(1) = 153^\circ\text{C}$ in die Atmosphäre entlassen wird.
- Der in der Rauchgasfeuchte enthaltenen latenten Wärme mit 570 kJ/kg_{KTR}.

- Dem Anteil des Unverbrannten im Produkt mit 286 kJ/kg_{KTR}.
- Der Reaktionsenthalpie für die Mineralum- und -neubildung; errechnet aus dem Asche- und Glasanteil zu $H_G = 262$ kJ/kg_{KTR}.

Für die Trocknung errechnet sich ein spezifischer Energieaufwand von 2.707 kJ pro kg verdampftes Wasser; hierin enthalten sind die Energie zum Erwärmen des Schlammwassers (bzw. Überhitzen des Dampfes entsprechend der Trockenguttemperatur $T_D = T_T = 110^\circ\text{C}$), die Verdampfungsenthalpie sowie diejenige Energie, welche zur Überwindung der Kapillarkräfte aufzuwenden ist. Zusammen mit den Strahlungs- und Konvektionsverlusten des Trockneraggregates von 66 kJ/kg_{H₂O} (errechnet aus den 132 kJ/kg_{KTR} und den 2 kg_{H₂O}/kg_{KTR}) ergeben sich 2.773 kJ/kg_{H₂O}. Damit liegt man in dem Bereich, der auch für verschiedene Trocknungsanlagen angegeben wird (Bild 5-15 bzw. Tab. 5-11).

Bild 5-15: Spezifischer Energieaufwand (thermisch + elektrisch) zur Klärschlamm-trocknung



In Bild 5-16 ist das **Energieflußbild** veranschaulicht, wobei die wichtigsten Kenngrößen der einzelnen Verfahrensschritte - wie die Mengen (Feststoffe, Gase) sowie die Temperaturen der einzelnen Prozeßstufen - aufgeführt sind. Die Breite der Pfeile korreliert dabei mit den Enthalpieströmen.

- Es wird 1 kg Klärschlamm-Trockensubstanz eingesetzt (Bezugswert); bei einem aTR-Gehalt von 50% errechnet sich der 15%ige Altglaszusatz zu 75 g.
- Im Trockner wird auf den für die Formgebung geeigneten Trockenrückstand von $TR = 88\%$ getrocknet, dabei werden $x_W = 1,99$ kg Wasser verdampft. Über die Brüden werden $5.376 \text{ kJ/kg}_{\text{KTR}}$ ausgetragen.

Tab. 5-11: Kenndaten verschiedener Trocknersysteme für Klärschlamm

Fa.	TR ₀ [%]	TR _E [%]	Energie		T _T [°C]	Trockner	Heizmedium	Wärmerück- gewinnung	
			elektr. [Wh/kg H ₂ O]	therm. [kJ/kg H ₂ O]					
Maurer	22,5	90	63	4.250	100-130	Drehrohr- (direkt)	Rauchgas	Heißwasser, Luftvorwärmung	[1]
PKA	20	95	31	3560	110-130	mobiler Trock- ner (direkt)	Rauchgas/ Luft	-	[2]
Sevar	25	95	70	3.300	100-140	Band- (in-/direkt)	Rauchgas/ Thermoöl	Warmwassererzeug.	[3]
Elino	30	95	50	3.060	95-130	Drehrohr- (indirekt)	Sattdampf	Warmwassererzeug.- /Schlammvorwärm.	[4]
Amann	25	92,5	112	3.000	120	mobiler Trom- mel- (direkt)	Rauchgas	Warmwassererzeug.	[1]
Limus	25	90	70	3.000	115	Dünnsch.-/ Linear- (indirekt)	Thermoöl	Warmwassererzeug.	[5]
Stord	27,5	95	125	2.900	115-120	Rotadisc (indirekt)	Sattdampf	Warmwassererzeug./- Schlammvorwärm.	[1]
Babcock	25	90	87	2.900	110-120	mobiler Schei- ben- (indirekt)	Thermoöl/ Sattdampf	Warmwassererzeug./- Schlammvorwärm.	[1]
Buss	25	50	75	2.600	100-110	Dünnschicht- (indirekt)	Dampf/Heißw. /Thermoöl	Warmwassererzeug./- Schlammvorwärm.	[1]
Sulzer	20	95	110	2.500	85-115	Fließbett- (direkt)	Thermoöl	Warmwassererzeug./- Schlammvorwärm.	[1]
Mittel			79	3.107					

[1] [GALLENKEMPER/DOHMANN, 1994]

[4] [ELINO, 1999]

[2] [BURBACH/HABERHAUER, 1990]

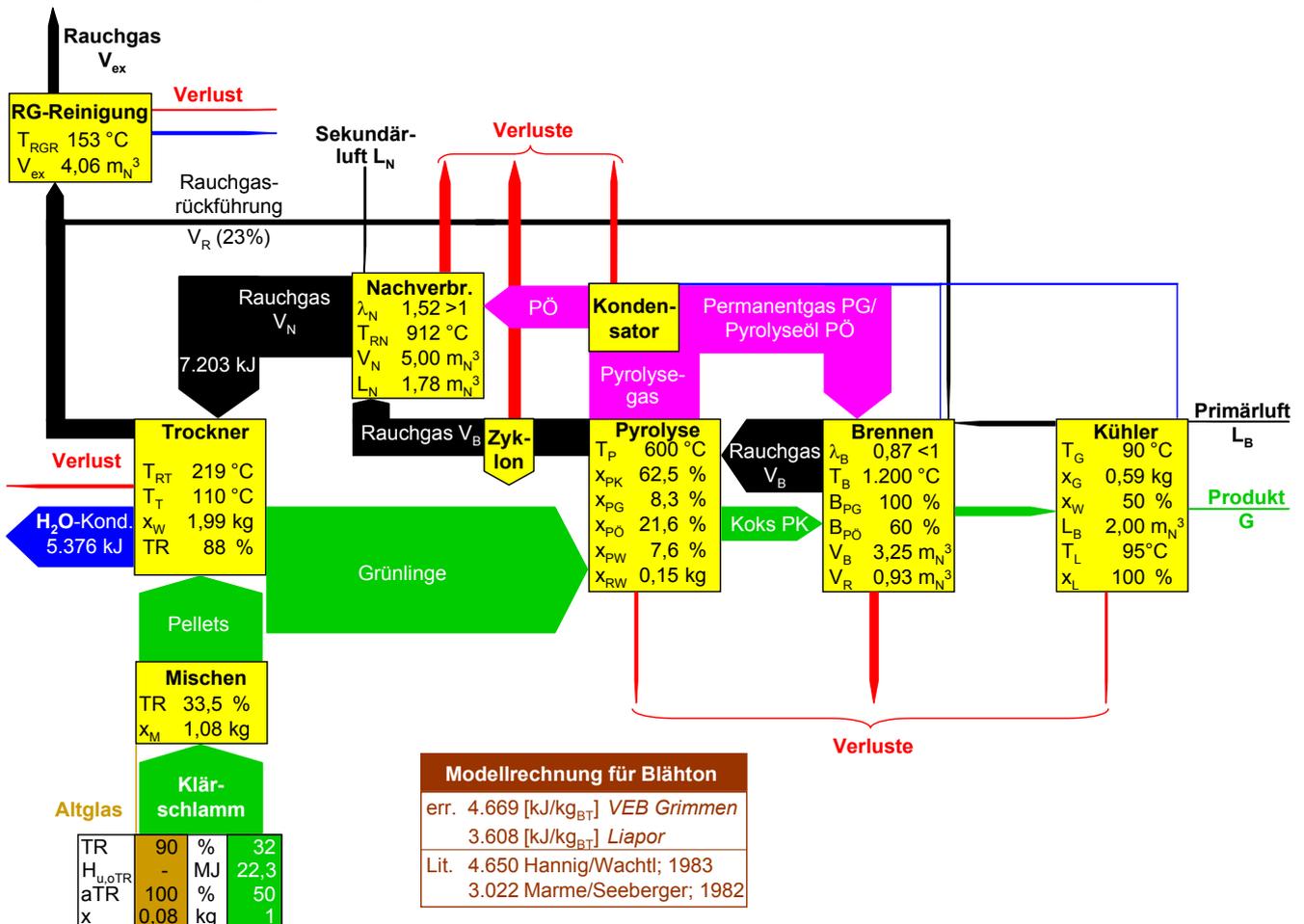
[5] [LIMUS, 1999]

[3] [SCHNEIDER, 1989]

- Die Grünlinge werden bei $T_P = 600^\circ\text{C}$ pyrolysiert, wobei aus den 1,08 kg Trockensubstanz (Klärschlamm + Additiv) 62,5% Koks (PK - enthält die gesamte Aschefraktion sowie Restorganik), 8,3% Permanentgas (PG), knapp 21,6% Pyrolyseöl (PÖ) sowie 7,6% Pyrolysewasser (PW) entstehen; die Restfeuchte (RW) liefert darüber hinaus noch einen Wasseranteil von $x_{RW} = 0,15$ kg.

- Zur Deckung des Energiebedarfs der Pyrolyse muß Rauchgas zurückgeführt werden. Die Rauchgasrückführung hat darüber hinaus den erwünschten Nebeneffekt, daß sie als zusätzliche primäre Minderungsmaßnahme für die NO_x-Bildung wirkt. In [PFLIPSEN ET AL., 2002] wird der Rauchgasrezirkulation und der Reduzierung des Luftüberschusses der höchste Wirkungsgrad für Primärmaßnahmen zugebilligt, wobei die Untersuchungen an Feuerungsanlagen für gasförmige und flüssige Brennstoffe stattfanden; bei der Rauchgasrückführung sei demnach bei ca. 15% bezogen auf die Luftmenge eine Sättigung zu beobachten (im betrachteten Beispiel beziehen sich die 23% Rückführung auf den Ex-Strom des Rauchgases, hinsichtlich der dem Brennreaktor zugeführten Luftmenge ergäbe sich eine Rezirkulationsrate von knapp 47 Vol%).

Bild 5-16: Energieflußbild (reduzierender Brand)



- Der Koks wird bei $T_B = 1.200^\circ\text{C}$ in *reduzierender* Atmosphäre gebläht, wobei 100% des Permanentgases und 60% des Pyrolyseöles sowie 50% des Pyrolyse- und Restwassers eingebracht werden.
- Das fertige Produkt ($x_G = 0,59 \text{ kg/kg}_{\text{KTR}}$) wird unter Wassereindüsung (das restliche Wasser aus der Pyrolysegaskondensation) und Luftvorwärmung ($L_B = 2,0 \text{ m}_N^3$) gekühlt.
- Der aus dem Blähofen austretende Rauchgasstrom mit $V_B = 3,25 \text{ m}_N^3$ wird zur Beheizung des Pyrolysereaktors verwendet und nach einer Staubabscheidung in einer Nachbrennkammer unter Zugabe von Sekundärluft ($L_N = 1,78 \text{ m}_N^3$) und des restlichen Pyrolyseöls (40%) vollständig oxidiert.
- Über die Enthalpie des Rauchgases ($V_N = 5,0 \text{ m}_N^3$, $T_{RN} = 912^\circ\text{C}$) kann im vorliegenden Fall der gesamte Wärmebedarf der Trocknung gedeckt werden.
- Zur Rezirkulation wird das Rauchgas vor der Reinigung zurückgeführt: Zum einen verringert sich dadurch der zu behandelnde Volumenstrom, zum anderen erfolgt durch das erneute Passieren der Hochtemperaturstufen eine gewisse Selbstreinigung. In die Atmosphäre werden $V_{ex} = 4,01 \text{ m}_N^3$ Rauchgas mit einer Temperatur von $T_{RGR} = 153^\circ\text{C}$ geleitet.

Das Simulationsmodell auf die konventionelle Herstellung von Blähton angewandt liefert unter Zugrundelegung unterschiedlicher Rohstoffdaten (Heizwerte, Wassergehalte, oxidierender Betrieb) einen externen Energieaufwand (in der Regel über fossile Brennstoffe) von etwa 4.670 kJ pro kg Blähton für den VEB Grimmen bzw. 3.600 für Liapor und liegt damit im Bereich der Literaturangaben, was die Eignung des Modells für eine abschätzende Energiebilanz unterstreicht.

Für die errechneten Temperaturen sind folgende Vorgaben einzuhalten:

1) Rauchgas-Reinigung:

Die Rauchgastemperatur T_{RGR} am Ende der Prozeßkette (d.h. vor Ableiten über den Kamin) muß einen bestimmten Mindestwert einhalten, da ansonsten der sog. **Rauchgastaupunkt** unterschritten wird, der insbesondere aus Korrosionsgründen maßgeblich ist: Unter dieser Grenztemperatur, welche insbesondere von der Wasserdampfbeladung (aus H-Anteil des Brennstoffs sowie Feuchte der Verbrennungsluft) abhängt, tritt Kondensation auf, die zu Verschmutzungen, Anrostungen und Ausmauerungsschäden führen kann. Der für Feuerungen eher theoretische Taupunkt für reinen Wasserdampf beträgt laut Mollier-Diagramm $49,6^\circ\text{C}$. Starke Einfluß auf den realen Taupunkt üben zum einen das Luftverhältnis λ - je höher die Luftüberschußzahl, desto geringer der relative H_2O -Anteil - als auch der Schwefelanteil des Brennstoffs aus: Die Re-

aktion mit SO_3 führt zur Bildung von verdünnter Schwefelsäure, so daß je nach Bedingungen bereits im Bereich von 120-160°C Kondensationen auftreten [LEUCKEL, 1993]. Die Bildung von Schwefeltrioxid aus SO_2 wird allerdings durch höhere Luftüberschußzahlen begünstigt, die somit ambivalent wirken können. Außerdem ist für den „Naturzug“, d.h. das selbständige Ausströmen des Rauchgases in die Atmosphäre ein temperaturinduzierter, minimaler Dichteunterschied notwendig. Eine obere Grenze ist durch Begrenzung der Energieverluste durch das heiße Rauchgas gegeben.

In Tab. 5-12 sind 2 Absorberverfahren miteinander verglichen: Turbosorp von Babcock Borsig Power-Environment und ein herkömmliches Sprühabsorptionsverfahren. Beide arbeiten mit einem Gemisch aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Herdofenkoks als Adsorbens. Bei Turbosorp wird oberhalb einer Venturikehle Wasser eingedüst, um das Adsorptionsmaterial zu befeuchten und dadurch die SO_2 -Abscheidung in dem wirbelschichtähnlichen Reaktor zu verbessern; das Feststoff/Gas-Gemisch wird anschließend in einem Gewebefilter getrennt und der Feststoff zum größten Teil wieder der Absorberstufe zugeführt. Die geringe Wassermenge, mit der gezielt nur der Feststoff und nicht das gesamte Rauchgas befeuchtet wird, führt zu der vergleichsweise geringen Temperaturabsenkung von 20-25 K [SCHÜTTENHELM, 2002]. Die Einhaltung der Schwermetallgrenzwerte nach 17. BImSchV wird auch schon ohne Zusatz von Herdofenkoks erreicht.

Tab. 5-12: Trockene Rauchgasreinigung [SCHÜTTENHELM, 2002]

		Turbosorp	Sprühabsorption
Eingangstemperatur	[°C]	175 - 240	190 - 250
Ausgangstemperatur	[°C]	140 - 165	135 - 145
SO_2 -Rohgaskonzentration	[mg/m _N ³]	2.000	800
SO_2 -Abscheidegrad	[%]	97,5	93,75
HCl-Abscheidegrad	[%]	99,75	99,5
HF-Abscheidegrad	[%]	99,75	99,5
Stöchiometrie (Ca/(HCl+SO ₂))	[-]	1,65 - 2	1,8 - 2,5
Druckverlust Reaktor	[mbar]	15 - 18	10 - 12
Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]	5 - 6	0,5 - 1

Die aufgrund des Wirkungsgrades der Rauchgasreinigung η_{RGR} errechnete Temperaturdifferenz zwischen In- und Output von knapp 58 K (wovon ca. 10 K durch Strahlungs- und Konvektionsverluste verursacht werden) erscheinen daher angemessen.

2) *Trockner:*

Die Enthalpie der Rauchgase aus der Nachverbrennung soll möglichst den Energiebedarf des Trockners decken, um das Gesamtverfahren ohne externe Wärmezufuhr betreiben zu können. [CHRISTOPH, 1997] nennt 800-900°C als Eintrittstemperatur für einen indirekt betriebenen Trommelrockner.

3) *Nachverbrennung:*

Die Temperaturspanne während der Nachverbrennung wird zum einen durch die Gefahr der thermischen **NO_x-Bildung**, zum anderen durch die Vorgaben der **17. BImSchV** ($T \geq 850^\circ\text{C}$) definiert.

4) *Pyrolyse:*

Die Pyrolyse soll die Vorwärmung der Pellets und die Verminderung des für den Blähvorgang zu hohen Organikgehaltes sicherstellen. Rauchgasseitige Limitierungen ergeben sich aus der Materialwahl sowie den Konvektions- bzw. Strahlungsverlusten.

5) *Brennen:*

Im Blähofen selbst ist das Temperaturintervall zwingend einzuhalten, welches notwendigerweise den **Erweichungspunkt** der Anorganik über- und den (Oberflächen)**Schmelzpunkt** unterschreitet. Im ersten Fall kann ansonsten kein Blähen stattfinden, im zweiten würden die Pellets miteinander verbacken.

6) *Kühler:*

Im Kühler soll ein möglichst weitgehender Wärmetausch zwischen Produkt und Verbrennungsluft stattfinden. Allerdings sind auch hier praktische Grenzen der Luftvorwärmung (Luvo) einzuhalten.

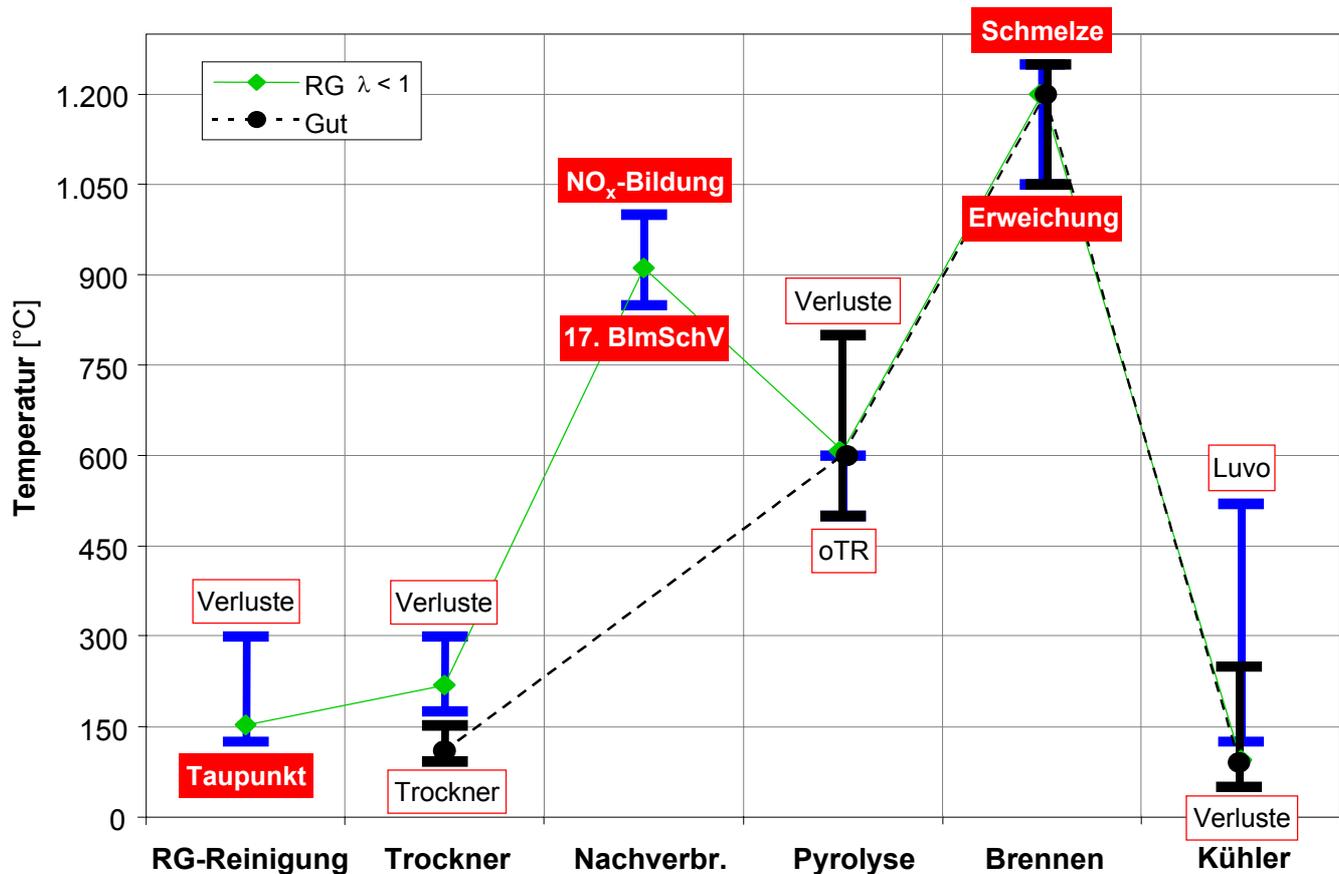
Damit ergeben sich die in *Bild 5-17* dargestellten Verhältnisse. Die Berechnungen zeigen, daß es grundsätzlich machbar ist, Leichtzuschläge aus Klärschlamm und damit einen hochwertigen Baustoff ohne fossilen (thermischen) Energieverbrauch herzustellen. Auch wenn man Klärschlamm nicht als nachwachsenden Rohstoff bezeichnen kann, zählt er doch zu den „erneuerbaren“ Energien. Starken Einfluß hat natürlich der Entwässerungsgrad des Einsatzstoffes. Im Modell wurde dieser Eingangparameter mit $TR = 32\%$ so gewählt, daß die resultierende Abgastemperatur eben noch die Anforderungen erfüllt. Höhere Entwässerungsgrade führen demnach

auch zu höheren Temperaturen im Kamin, während ein höherer Wasserballastanteil eine zusätzliche Energiebereitstellung über die Nachverbrennung erfordert.

Ein Fragezeichen steht insbesondere hinter dem Pyrolyseschritt, für den in der Literatur (bzw. daraus errechnet) sehr unterschiedliche Werte angegeben werden. Dies beeinflusst jedoch nicht so sehr das Gesamtverfahren, sondern vielmehr die Verteilung der Pyrolyseprodukte auf die Stufen ‚Brennen‘ und ‚Nachverbrennung‘: Eine deutliche Endothermie äußert sich zwar in einem starken Energieverbrauch während der Pyrolyse, so daß die Rauchgase über den erforderlichen höheren Wärmetausch stärker abgekühlt werden; diese Energie ist jedoch wieder in den Produkten zu finden und geht dem Prozeß daher nicht verloren.

Eine weitere wichtige Einflußgröße sind die Energieverluste, die - wenn man entsprechende Daten aus der Keramikindustrie zum Vergleich heranzieht - zwar gerechtfertigt und plausibel erscheinen, aber auch stark von der Anlagengestaltung abhängen.

Bild 5-17: Temperaturprofil der einzelnen Verfahrensstufen



Möglich wird die Autothermie des Gesamtverfahrens durch die eigentliche, vergleichsweise geringe „Nutzenergie“ in Form der Reaktionsenthalpie H_G , welche mit $262 \text{ kJ/kg}_{\text{KTR}}$ sehr bescheiden ausfällt. Die im heißen Rauchgas enthaltene Energie kann - im Gegensatz zur sonst üblichen energetischen Nutzung über Dampferzeuger o.ä. - fast vollständig zur Vorwärmung und Trocknung des Schlammes verwendet werden. In Anbetracht der Tatsache, daß die Studie des IFEU-Institutes zur Klärschlamm Entsorgung in Nordrhein-Westfalen [BOTH ET AL., 2001] für ihre ökobilanzielle Betrachtung auch für die Co-Verbrennung in Braunkohlekraftwerken mit 30% TR Überschußenergie als Nutzen zugrunde legt, ist die Aussage gerechtfertigt, daß sich Leichtzuschlagstoffe ohne Einsatz fossiler Energieträger herstellen lassen. Abschließend sei noch bemerkt, daß der Einfluß der Luftfeuchte (gerechnet wurde mit 70%) vernachlässigbar ist: Die Temperaturen in den einzelnen Aggregaten unterscheiden sich zwischen 0,04 und maximal 1,3% mit bzw. ohne Berücksichtigung dieses Faktors.

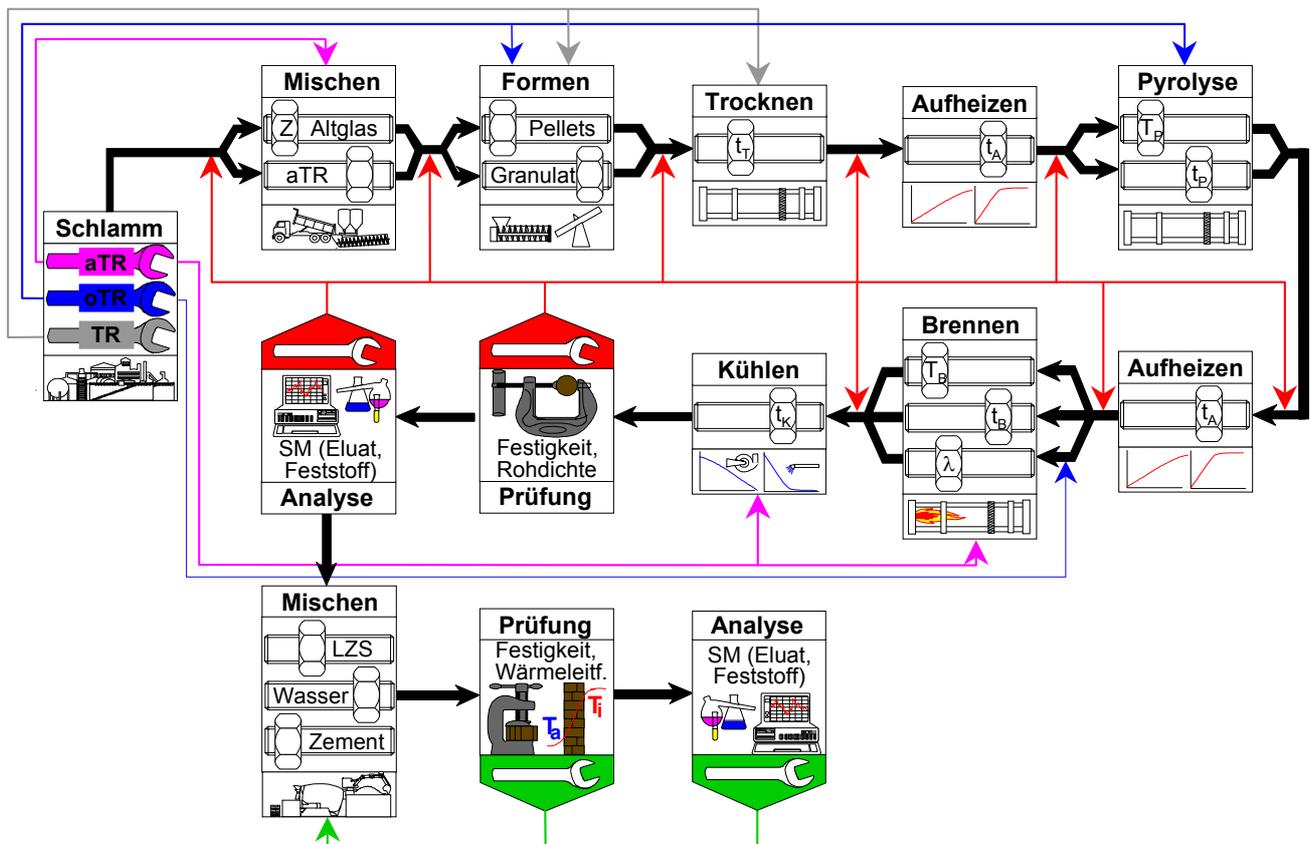
6 Herstellung von Leichtzuschlagstoffen nach dem *PORODUR*-Verfahren

6.1 Einflußgrößen

Als **Schlüsselparameter** des *PORODUR*-Verfahrens haben sich in erster Linie folgende Klärschlammcharakteristika herauskristallisiert:

- der **TR-Gehalt** des Schlammes, der insbesondere die Trocknung und Formgebung beeinflusst,
- der **Organikgehalt** (σ TR), welcher hauptsächlich für die Steuerung der Pyrolyse (inkl. Produkte hieraus) und ebenfalls für die Formgebung entscheidend ist,
- die **Anorganik** (aTR - Aschegehalt und -zusammensetzung), die sich für Art und Menge der Zusatzstoffe sowie die Gestaltung der Brennkurve verantwortlich zeichnet.

Bild 6-1: Einflußparameter



Mit diesen Eingangsgrößen sind die Stellschrauben der Einzelprozesse (Art und Menge der Zusatzstoffe, Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeiten, Temperaturen, Verweil-

zeiten etc.) zu variieren. Im finanziell beschränkten Rahmen dieser Arbeit erfolgte in erster Linie eine qualitative Sortierung der gebrannten Pellets per Augenschein, bei welcher der Ausschuß verworfen wurde. Die Druckfestigkeit wurde nur subjektiv überprüft, da die entsprechende DIN 4226 einen Druckversuch in einem Zylinder mit einem Durchmesser von 113 mm und einer Höhe von 100 mm vorsieht, die Versuchsmöglichkeiten pro Brand aber maximal 10 Pellets zuließen. In Abhängigkeit dieser Ergebnisse wurden die Prozeßbedingungen soweit möglich angepaßt, um letztendlich eine für die Verwertung optimale Konfiguration zu erreichen. Die ebenfalls dargestellte Baustoffprüfung der geblähten Pellets in Form von Leichtzuschlagstoffen war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, sondern gibt einen Ausblick auf noch ausstehende Untersuchungen.

6.2 Rohstoffcharakteristik

In Tab. 6-1 sind nochmals die Voraussetzungen für den Bläheffekt gemäß Kapitel 4.3.2 zusammengefaßt und den Verhältnissen, wie sie sich im Bereich des Klärschlammes zeigen, gegenübergestellt.

Tab. 6-1: Blähvoraussetzungen und ihr Transfer auf Klärschlamm

Blähton-Herstellung	Klärschlamm								
→ hohe Plastizität, großer Feinkornanteil	<input checked="" type="checkbox"/>								
→ ausreichend Flußmittel (Na ₂ O, K ₂ O, CaO, MgO, Fe ₂ O ₃) 8-25%	<input checked="" type="checkbox"/>								
→ Gasbildung <ul style="list-style-type: none"> • Totaloxidation (Verbrennung) $C_nH_m + (n+m/4)O_2 \rightarrow n CO_2 + m/2 H_2O$ • partielle Oxidation (Vergasung) $C_nH_m + n/2 O_2 \rightarrow n CO + m/2 H_2$ • heterogene Wassergasreaktion $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ • Boudouard-Gleichgewicht $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ • Mineralumsetzungen <table style="margin-left: 40px; border: none;"> <tr> <td>$FeS + 3/2 O_2$</td> <td>$\rightarrow FeO + SO_2$</td> </tr> <tr> <td>$3 Fe_2O_3 + C$</td> <td>$\rightarrow 2 Fe_3O_4 + CO$</td> </tr> <tr> <td>$Fe_2O_3 + CO$</td> <td>$\rightarrow 2 FeO + CO_2$</td> </tr> <tr> <td>...</td> <td>...</td> </tr> </table> 	$FeS + 3/2 O_2$	$\rightarrow FeO + SO_2$	$3 Fe_2O_3 + C$	$\rightarrow 2 Fe_3O_4 + CO$	$Fe_2O_3 + CO$	$\rightarrow 2 FeO + CO_2$	<input checked="" type="checkbox"/>
$FeS + 3/2 O_2$	$\rightarrow FeO + SO_2$								
$3 Fe_2O_3 + C$	$\rightarrow 2 Fe_3O_4 + CO$								
$Fe_2O_3 + CO$	$\rightarrow 2 FeO + CO_2$								
...	...								
→ organischer C-Gehalt 1-5%	<input checked="" type="checkbox"/> → Pyrolyse								
→ bestimmtes SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Flußmittelverhältnis (Pyroplastizität im Bereich der Gasbildung)	<input checked="" type="checkbox"/>								
→ Blähtemperatur < 1.250°C	<input checked="" type="checkbox"/>								
→ Blähintervall 50-100 K	<input checked="" type="checkbox"/>								

Die ersten 3 Punkte werden durch den Klärschlamm erfüllt, wobei für die Gasbildung gilt, daß Mineralumwandlungen beim Klärschlamm Einsatz von untergeordneter Bedeutung sind: Aufgrund des hohen Organikanteils ist die Oxidation von Kohlen(wasser)stoff-Komponenten über Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen eindeutig dominierend. Der Organik- bzw. C-Gehalt ist jedoch so hoch, daß durch das Blähen entweder Makroporen entstehen, welche die Festigkeit des Leichtzuschlages herabsetzen, oder die Pellets platzen. Abhilfe kann hier eine Vorbehandlung über einen Vorwärm-/Pyrolyseschritt schaffen, wodurch ein Großteil der organischen Substanz ausgetrieben und damit erst die Herstellung von Leichtzuschlagstoffen mit vergleichbaren Eigenschaften, wie Blähton sie aufweist, ermöglicht wird.

Die restlichen Prämissen, welche primär das Sinterverhalten beinhalten, lassen sich durch den Zusatz von z.B. Altglas steuern, sollte der Klärschlamm diesbezüglich ungünstige Eigenschaften aufweisen.

6.2.1 Klärschlamm

Bei den Untersuchungen wurde primär Klärschlamm aus den in Tab. 6-2 aufgeführten Anlagen eingesetzt, wobei die Analysen einmalige Stichproben darstellen.

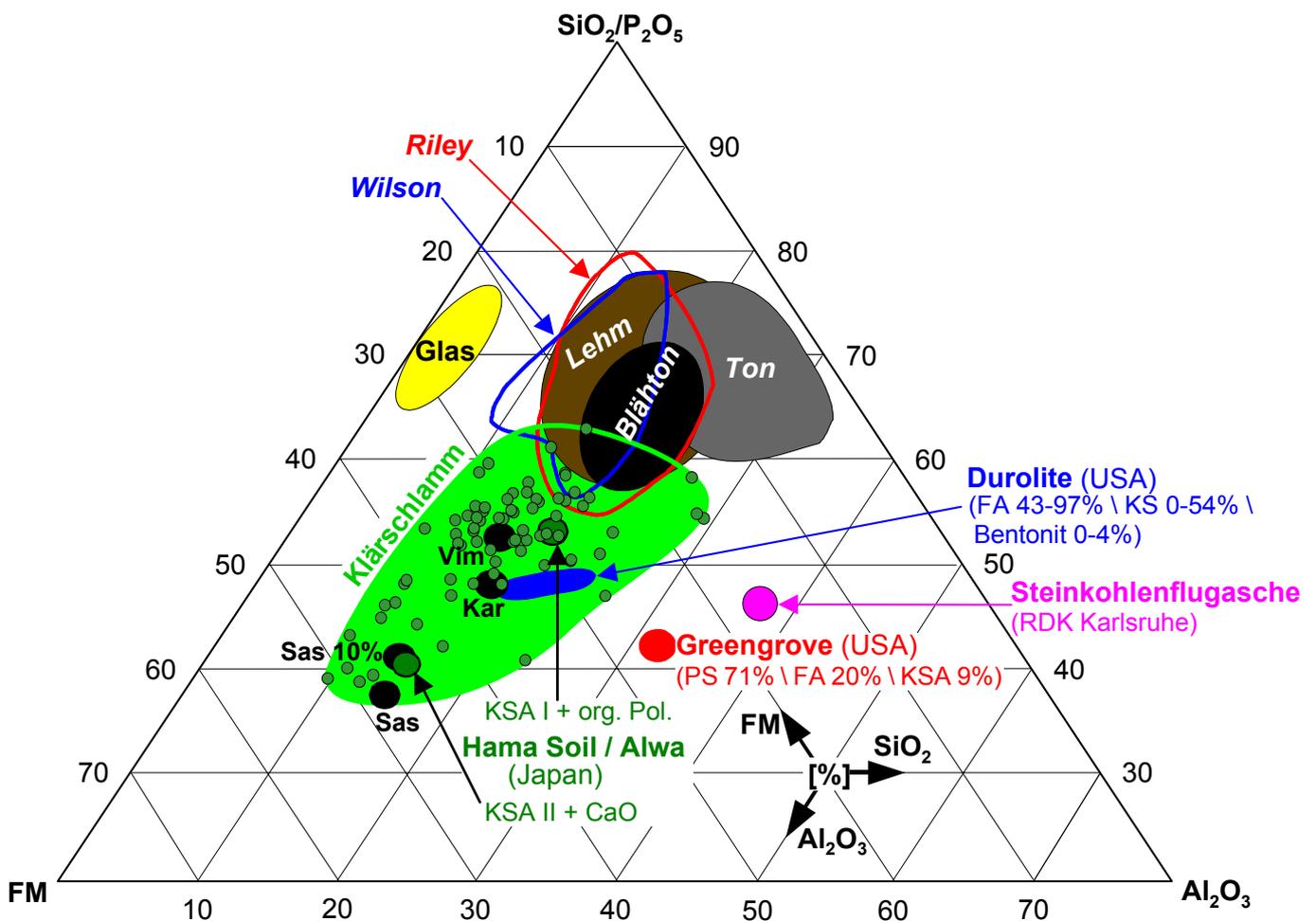
Tab. 6-2: Klärschlammcharakteristik

Kläranlage	Sasbach-ried	Vimbuch	Karlsruhe
Stichprobe	03.02.97	05.03.97	01.04.97
Größe [EW]	20.000	80.000	600.000
TR-Gehalt [%]	20	33	25
aTR [%]	40	52	39
SiO ₂	19,70	39,50	40,90
P ₂ O ₅	17,00	11,10	7,61
Al ₂ O ₃	14,60	13,50	15,80
Fe ₂ O ₃	14,00	12,60	13,20
CaO	9,99	6,10	10,90
MgO	6,80	3,90	3,52
Na ₂ O	9,10	3,30	7,77
K ₂ O	8,28	7,40	1,42
Rest	0,53	2,60	-1,12
Schlammart	Faul-	Faul-	Roh-

6.2.2 Zusatzstoffe

Herkömmlich hergestellter **Blähton** ist in dem von **Riley** und **Wilson** postulierten Bereich zu finden, in dem blähfähige Materialien liegen sollten und welcher weitgehend mit dem Rohstoff „Lehm“ übereinstimmt (*Bild 6-2*, die dargestellten Rohstoffe sind auf die aufgeführten Spezies normiert, d.h. $\Sigma(\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5, \text{FM}, \text{Al}_2\text{O}_3) = 100\%$; Bemerkung: Die mineralische Zusammensetzung stellt zwar eine notwendige, jedoch alleine nicht hinreichende Bedingung für den Blähprozeß dar (*Tab. 6-1*, S. 175). Aufgrund der Tatsache, daß das Eisenoxid bei keramischen Sinterprozessen ähnlich wie die (Erd)Alkalien in der Glasindustrie als Flußmittel wirkt, ergeben sich auch für die hier dargestellten Rohstoffe der Baukeramikherstellung im Vergleich zu *Bild 5-2* (S. 110) veränderte Bereiche.

Bild 6-2: Dreistoffdiagramm der Anorganik*



* Darstellungsart nach [RILEY, 1951 \ WILSON, 1953], erweitert um den Glasbildner P_2O_5 (so weit in den Analysen vorhanden); die Daten stammen aus den unten aufgeführten Quellen

Blähton:

- [BOSSI ET AL., 1987]
- [FASTABEND/RUYTER, 1959]
- [HANNIG/WACHTL, 1983]
- [HINZ, 1985]
- [KROMER/POTSCHIGMANN, 1977]
- [RILEY, 1951]
- [SCHELLMANN, 1968]
- [SCHELLMANN/FASTABEND, 1972]
- [SCHMIDT, 1984]
- [WILSON, 1953]

Klärschlamm:

- [BARIN ET AL., 1989]
- [BATEN, 1996]
- [DEMAG, 1997]
- [DEIKE, 2001]
- [ESCHERLE ET AL., 2001]
- [GERHARDT ET AL., 1996]
- [GREHL/MÜLLER, 1998]
- [HANßEN, 1998]
- [HAUCK/RUPPIK, 1998]
- [JAEGER/MEYER, 1998]
- [LOLL /LESCHBER, 1995]
- [MEDERER, 1998]
- [PESCHEN/ARNSWALD, 1998]
- [RACZEK, 1993]
- [RIZZON, 1991]
- [RUMP, 1998]
- [SCUR/ROTT, 1997]
- [STEGER, 1994a]
- [STEIER, 2001]
- [WEINGARTZ ET AL., 1998]
- [WIEBUSCH, 1999]
- [WIEBUSCH/SEYFRIED, 1998]
- [WISCHNIEWSKI, 1992]

Ton:

- [BEITINGER ET AL., 1985]
- [GREHL/MÜLLER, 1998]
- [HAMER, 1990]
- [JUNG ET AL., 1996]
- [LIEBMANN, 1994]
- [SHIMANO, 1980]
- [STANAITS ET AL., 1995]
- [WEINGARTZ ET AL., 1998]
- [WEIß, 1991]
- [WIEBUSCH/SEYFRIED, 1998]

Durolite:

- [MINERGY, 1993]
- [HAMER, 1990]

Greengrove:

- [GREENGROVE, 1993]

Glas:

- [ILLIG, 1991]
- [PFAENDER, 1989]

Hama Soil / Alwa:

- [KATO/TAKESUE, 1984]
- [MURAKAMI, 1986]
- [NAKAMURA, 1998]

Lehm:

- [HINZ, 1985]
- [N.N., 1992]
- [WEIß, 1991]

Der Bereich „**Klärschlamm**“ wird durch das grüne Feld repräsentiert und liegt zum größten Teil außerhalb dieses als „blähfähig“ bezeichneten Gebietes, wobei die Zusammenstellung auf umfangreichen Literaturwerten basiert, welche - soweit erkennbar - ausschließlich auf deutschen Daten beruhen; die über 70 Einzelwerte sind als separate Punkte im Feld „Klärschlamm“ gekennzeichnet. Der Al_2O_3 -Gehalt liegt in einem Band zwischen 9 und knapp 28%, der Flußmittelanteil, zu denen neben den Alkali- und Erdalkalioxiden (Na_2O , K_2O / MgO , CaO) auch das Eisenoxid (Fe_2O_3) zählt, weist die höchste Spannweite auf und reicht von 16 bis knapp 54%. Der bei Klärschlämmen nicht unerhebliche Gehalt an Phosphor wurde in Form von P_2O_5 (1,7 - 23,4%, im Mittel etwa 12,5%) mit zum SiO_2 eingerechnet, so daß sich insgesamt Werte zwischen 39 und 67% ergeben; das Phosphoroxid kann dabei analog dem SiO_2 als Glasbildner wirken [BERGER/KNOTT, 1992].

Die Unterschiede in der Zusammensetzung erklären sich nicht so sehr aus variierenden, regionalen Schlammqualitäten hinsichtlich des geogenen Backgrounds, sondern dürften vielmehr eine Folge unterschiedlicher Abwasserreinigungs- und Schlammbehandlungsverfahren sein: So führt die heute verbreitete Phosphatelimination auch zu höheren Phosphorgehalten in den Aschen (weitere Einflußgröße: Art der Elimination, beispielsweise Fällung mit Al- oder Fe-Salzen), während die Zugabe von Kalk zur Schlammbehandlung den Flußmittelgehalt deutlich beeinflusst. Daneben sind allerdings auch Schwankungen im Zulauf der Kläranlagen infolge Regen- oder Trockenwetterzuflusses bzw. der Kanalisationsart (Misch/Trennsystem) zu beobachten, was insbesondere den Silikatgehalt beeinflusst [WIEBUSCH/SEYFRIED, 1998].

Während zwei der drei untersuchten kommunalen Klärschlämme (Karlsruhe-Kar, Vimbuch-Vim) nahezu im Zentrum des Klärschlammgebietes liegen, weicht der dritte (Sasbachried-Sas) davon ab und befindet sich am flußmittelreichen resp. silikatarmen Ende. Dieser ließ sich als Originalschlamm nur unzureichend versintern, doch verbesserte bereits ein Zusatz von 10% gemahlenem Altglas das Keramisierungsverhalten entscheidend. Auch wiederholte Probenahmen zeigten - ohne daß erneute Analysen durchgeführt wurden - qualitativ das selbe Blähvermögen. Daher kann davon ausgegangen werden, daß sich kommunale Klärschlämme üblicherweise blähen lassen.

Daß auch Rohmaterialien, welche außerhalb des von Riley und Wilson angegebenen Gebietes liegen, durchaus mit Erfolg gebläht werden können, zeigen u.a. folgende Verfahren:

- So werden in Japan Pflanzgranulat ähnlich unserer Hydrokultur und Leichtzuschläge aus Klärschlammasche (KSA) hergestellt (**Hama Soil / Alwa**). Den zwei unterschiedlichen Schlämmen, die separat gekennzeichnet sind, wurden zur besseren Entwässerbarkeit in einem Fall organische Polymere im zweiten Kalk zugefügt, wodurch sich deren Zusammensetzung in Richtung erhöhter Flußmittelgehalte verschiebt.
- Ausgangsstoffe für den Leichtzuschlag **Greengrove** sind Papierschlamm (PS > 66%) sowie eine Aschekomponente (> 20%); die Asche kann dabei Flugasche (FA) aus der Kohleverbrennung, Klärschlammasche (KSA) oder eine Mischung der beiden sein, wobei „typically“ 8-18% KSA eingesetzt werden, um gut gesinterte Zuschlagstoffe zu erhalten. Das dargestellte Versuchsbeispiel ist zusammengesetzt aus 71,4% Papierschlamm, 19,8% Flugasche aus 2 verschiedenen Kohlekraftwerken sowie einer Mischung von 3 Klärschlammaschen mit zusammen 8,8%. Im fertigen Produkt, d.h. nach Oxidation der organischen Stoffe, ergeben sich dann folgende Verhältnisse: PS-Asche 57,5%, FA 27,9% und KSA 14,7%.
- Der Leichtzuschlag **Durolite** wird aus Flugasche (FA) aus der Kohleverbrennung sowie Klärschlamm (KS) produziert; die hier dargestellten Verhältnisse spiegeln Ergebnisse aus Versuchen in einer Pilotanlage wider, bei denen 43-97% Flugasche und 0-55% Klärschlamm eingesetzt wurden. Als Binder zur Herstellung der Grünpellets fungierte Bentonit (0-4%), wobei die Pellets vor dem Brennen mit einer glühverlustarmen Flugasche, welche ebenfalls Teil der Grundrohstoffe ist, ummantelt wurden (die auf die ursprüngliche Rohmischung bezogene Menge von 0-22% „coating“ ist in den oben aufgeführten Prozentzahlen enthalten). Aufgrund unterschiedlicher Aschegehalte der Rohstoffe errechnet sich dann eine Zusammensetzung des Produktes von 63-97% (Kohle)Flugasche (inkl. Ummantelung), 0-32% Klärschlamm - jetzt Asche - und 0-5% Bentonit als Binder (jeweils glühverlustfrei berechnet), was die Grundlage der Darstellung in *Bild 6-2* ist.

Die Flugasche kam hierbei als Mischung verschiedener Quellen zum Einsatz; da deren Mischungsanteile in der Patentschrift [MINERGY, 1993] nicht ersichtlich sind, wurde der Mittelwert der 6 aufgeführten Aschen als Grundlage gewählt. Ebenso sind dort keine Angaben über die stoffliche Zusammensetzung des verwendeten Bentonits zu finden, so daß dessen Elementarzusammensetzung einer anderen Quelle entnommen wurde [HAMER, 1990]; die prozentualen Anteile der drei zum Einsatz gekommenen verschiedenen Klärschläm-

me sind dagegen einzeln aufgeführt. In Summe ergibt sich damit eine Aschezusammensetzung, welche im Bereich deutschen Klärschlamm liegt.

Mit in der Darstellung aufgeführt sind auch Reststoffe, welche eingesetzt wurden bzw. welche sich vorteilhaft einsetzen ließen:

- **Steinkohlenflugasche** aus dem Rheinhardendampfkraftwerk Karlsruhe [RDK-KA, 2000]
- Glasschleifschlamm bzw. **Altglas**

6.3 Formgebung

Eine wichtige Vorstufe zur technischen Leichtzuschlagherstellung aus Klärschlamm ist die Formgebung, bei der aus dem stichfesten Schlamm Pellets oder Granulate erzeugt werden, welche sich dann fördern und in den einzelnen Verfahrensstufen sinnvollerweise umwälzen lassen, um einen gleichmäßigen Wärme- und Stoffübergang zu gewährleisten. In diesem Abschnitt sollen die Begriffe ‚Pellets/Pelletieren‘ für Verfahren der Preßagglomeration beispielsweise mittels Strang-, Stempel- oder Walzenpressen und ‚Granulate/Granulieren‘ für diejenigen der Aufbauagglomeration in Granuliertellern oder -trommeln verwendet werden.

Auch bei der Blähtonherstellung werden unterschiedliche Formgebungsverfahren verwendet: So arbeitet das Liaporverfahren mit einer Aufbauagglomeration, bei welcher der schieferähnliche und damit nichtplastische Lias-Ton gebrochen, gemahlen und auf einem schrägstehenden, rotierenden Teller unter Wasserzudüsung rollend agglomeriert wird (*Bild 6-3*).

Beim Produktionsprozeß der Fa. ‚Fibo Exclay‘ kommt hingegen Ton zur Anwendung, der zerkleinert, homogenisiert und im feuchtplastischen Zustand direkt in den Ofen gegeben wird. Während des Brennens im Drehrohr sorgen Ketteneinbauten (*Bild 6-4*) für eine „in-situ“-Formgebung. Die erhaltenen Blähtonpellets sind dementsprechend weniger regelmäßig in ihrer Gestalt als die nahezu kugelförmigen Liaporprodukte.

Andere Formgebungsverfahren arbeiten mit Hilfe von Preßdrücken; beispielsweise kommen Strangpressen wie bei der Ziegelherstellung zum Einsatz, wobei im vorliegenden Fall zylindrische Mundstücke des gewünschten Durchmessers verwendet und die Pellets mit einem umlaufenden Messer abgeschnitten werden oder auch Walzenpressen, bei denen das Aufgabegut zwischen 2 gegenläufigen, profilierten Walzen verpreßt wird.

Bild 6-3: Pelletierteller [EIRICH, 1999]



Bild 6-4: Blähtonherstellung ‚Fiboexclay‘ [FIBOEXCLAY, 2002]



Allgemein kommen bei der Agglomeration die in Tab. 6-3 aufgeführten Mechanismen als Bindungsarten in Frage, wobei die im Falle der Formgebung des Klärschlammes relevanten hervorgehoben sind.

Die in Abschnitt 5.3 geschilderten alternativen Herstellungsverfahren von Leichtzuschlagstoffen unter Klärschlammzusatz arbeiten in der Regel ebenfalls mit Ton; dementsprechend wird auch die Formgebung im Wesentlichen durch diese Hauptkomponente bestimmt. Beim Hama Soil-Prozeß wird eine mit stabförmigen Einbauten versehene Vibrationstrommel benutzt, um aus der Klärschlammmasche, dem anteiligen (< 15%) entwässerten Klärschlamm sowie Bindemitteln die gewünschten Granulate für den Brennprozeß herzustellen [NAKAMURA, 1998], während für ALWA auch Pelletierteller (Wasserzugabe 23%, geringe Menge Melasse als Bindemittel) zum Einsatz kommen [OKUNO/YAMADA, 2000].

Tab. 6-3: Bindungen bei der Agglomeration (nach [HEINZE, 2000])

Festkörperbrücken	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sintern 2. Schmelzhaftung 3. Chemische Reaktion 4. erhärtende Bindemittel 5. Kristallisation beim Trocknen
Adhäsion zwischen Feststoffteilchen	<ol style="list-style-type: none"> 1. van der Waals-Kräfte 2. elektrostatische Kräfte 3. magnetische Kräfte
Formschlüssige Verbindungen	Fasern
Adhäsion	<ol style="list-style-type: none"> 1. Flüssigkeitsbrücken 2. Hohlräume ganz oder teilweise mit Flüssigkeit gefüllt 3. Teilchen in einem Tropfen
Kohäsion	<ol style="list-style-type: none"> 1. zähflüssige Bindemittel 2. Adsorptionsschichten

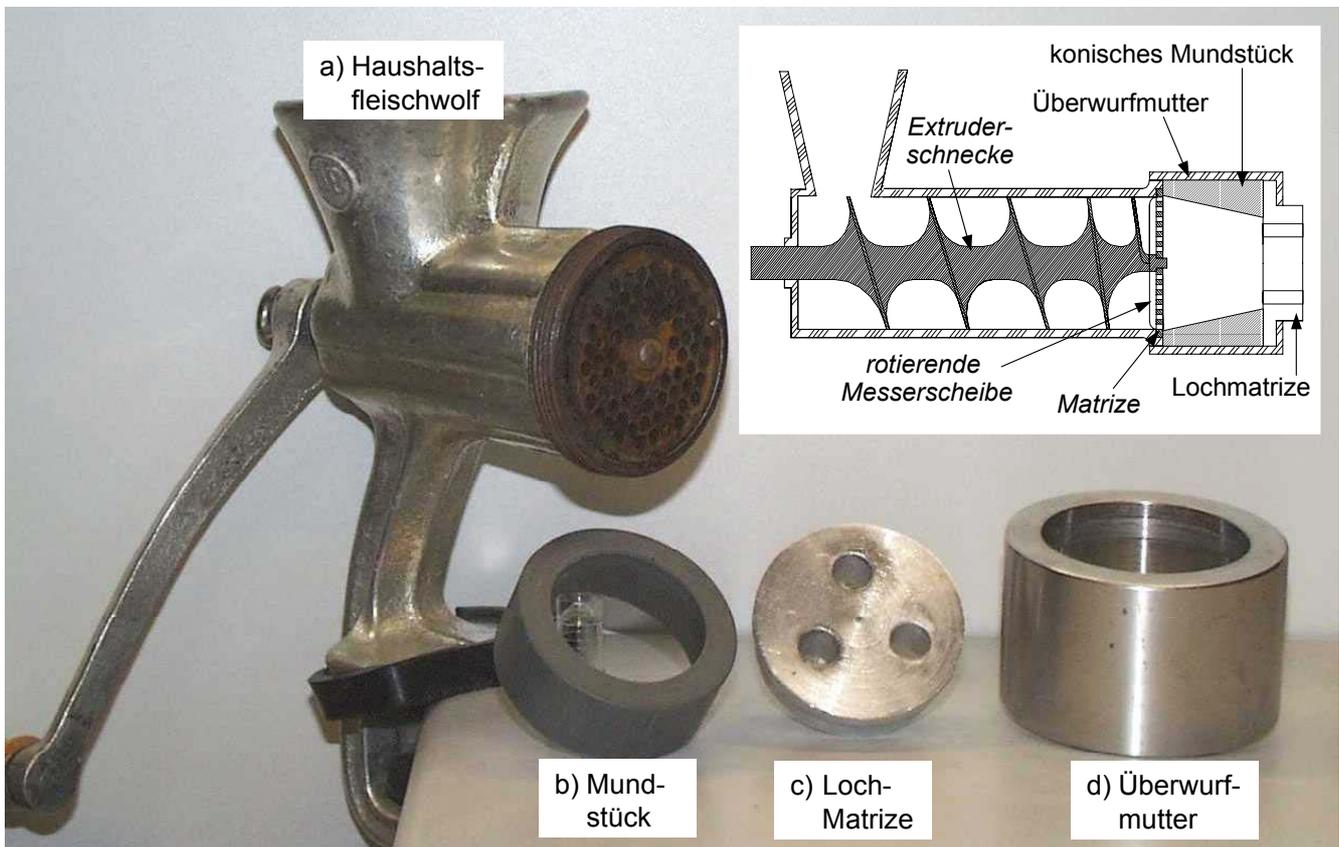
Im Rahmen dieser labormaßstäblichen Arbeit wurde ein Großteil der verwendeten Pellets durch schlichtes Rollen per Hand zu Kugeln geformt. Der Klärschlamm kam dabei im Originalzustand, d.h. TR etwa 30% zum Einsatz.

Eine Erleichterung und erste systematische Untersuchung wurden mit Hilfe eines modifizierten Haushaltsfleischwolfes (Bild 6-5) erzielt.

Hierzu wurde die übliche Verschluß- durch eine neue Überwurfmutter (d) ersetzt, die zugleich als Aufnahme für Matrizen (c) mit verschiedenen Lochdurchmessern (6, 8, 10 mm) diente; durch Einlegen eines halbkreisförmigen Bleches konnten je nach Wunsch 1 oder 2 Löcher abgedeckt und der Preßdruck dadurch qualitativ in gewissen Grenzen variiert werden. Das Mundstück (b) diente als Abstandhalter für die

Lochmatrize und hatte - konisch zulaufend - die Aufgabe, Totzonen vor der Matrize zu vermeiden, wie sie sich beim anfänglichen Einsatz eines zylindrischen Stückes ergeben hatten. Der zylindrisch austretende Strang wurde in etwa durchmessergleicher Länge per Hand abgeschnitten und die zylinderförmigen Pellets in einer folgenden, exzentrisch gelagerten Trommel (Exzentrizität 64,7%, Neigung 45°, $n = 60$ U/min) zu kugeligen Pellets abgerollt, da sich die zylindrischen Pellets während der anschließenden Trocknung bei 105°C deutlich rißempfindlicher zeigten als kugelförmige. Während des Abrollens wurden in der Regel geringe Mengen Klärschlamm-mehl (getrocknet und gemahlen) zudosiert, um ein Verkleben der Pellets zu vermeiden. *Bild 6-6* zeigt fertige (getrocknete) Pellets der 6, 8 und 10 mm Matrize.

Bild 6-5: „Pelletpresse“



Die Festigkeitsprüfung erfolgte an mindestens 8, in der Regel jedoch an 16-24 Einzelkörnern je untersuchter Mischung und repräsentiert das arithmetische Mittel.

Durch die Verwendung eines konischen statt zylindrischen Mundstückes ließ sich eine deutliche Festigkeitssteigerung erzielen, wie *Bild 6-7* zeigt: Die Druckfestigkeit nimmt bei Versuchen mit der 10 mm-Matrize und einem TR-Gehalt von 35% bei al-

len 3 Lochzahlen zwischen 60 und 120% zu. Ursache hierfür war die Verringerung des Totraumvolumens durch die kegelartige Verjüngung des Querschnitts vor den Preßkanälen der Lochmatrize.

Bild 6-6: Verpreßte Pellets (Feuchtedurchmesser)



Noch ausgeprägter ist diese Steigerung bei Veränderung der Matrizenstärke zu beobachten (*Bild 6-8*): Ursprünglich wurde mit 5 mm dicken Lochmatrizen aus Stahl gearbeitet, diese aber nach Vorversuchen durch 15 mm starke Aluscheiben ersetzt, was bei den jeweils 3-Lochscheiben zu einer Zunahme der Druckfestigkeit der anschließend getrockneten Pellets um 150-350% bewirkte, da die Länge des Preßkanals proportional zur Verweildauer und damit zur Einwirkzeit des Druckes ist. Eine weitere Steigerung der Matrizenstärke wäre wünschenswert gewesen, jedoch steigt der Druckverlust dadurch stark an, so daß das Verpressen per Handkurbel schnell an seine Grenzen stößt.

Als Zusatzstoffe kamen in einigen Fällen Steinkohlenflugasche (FA) sowie getrockneter und gemahlener Glasschleifschlamm (GS) zum Einsatz, die jedoch nicht wegen möglicher agglomerationsfördernder Eigenschaften, sondern aufgrund von Anforderungen hinsichtlich des Brennverhaltens ausgewählt wurden; bei den Versuchen sollte untersucht werden, ob dies die Formgebung nachteilig beeinflusst.

Bild 6-7: Einfluß der Mundstückgeometrie

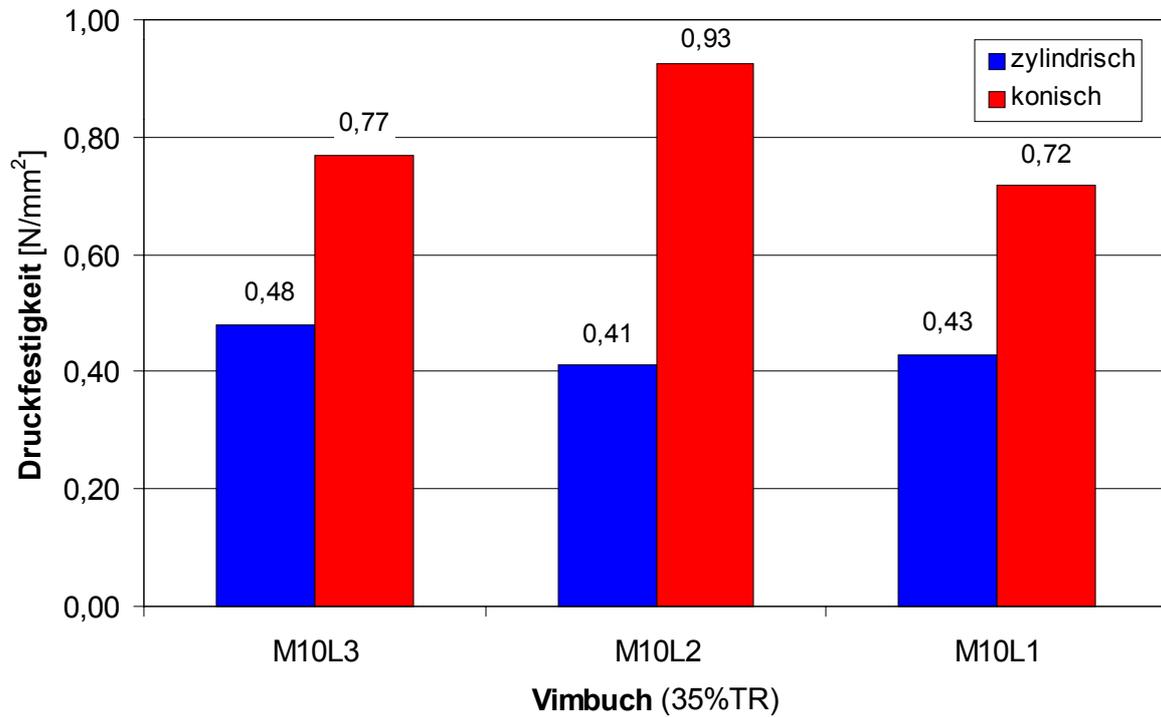
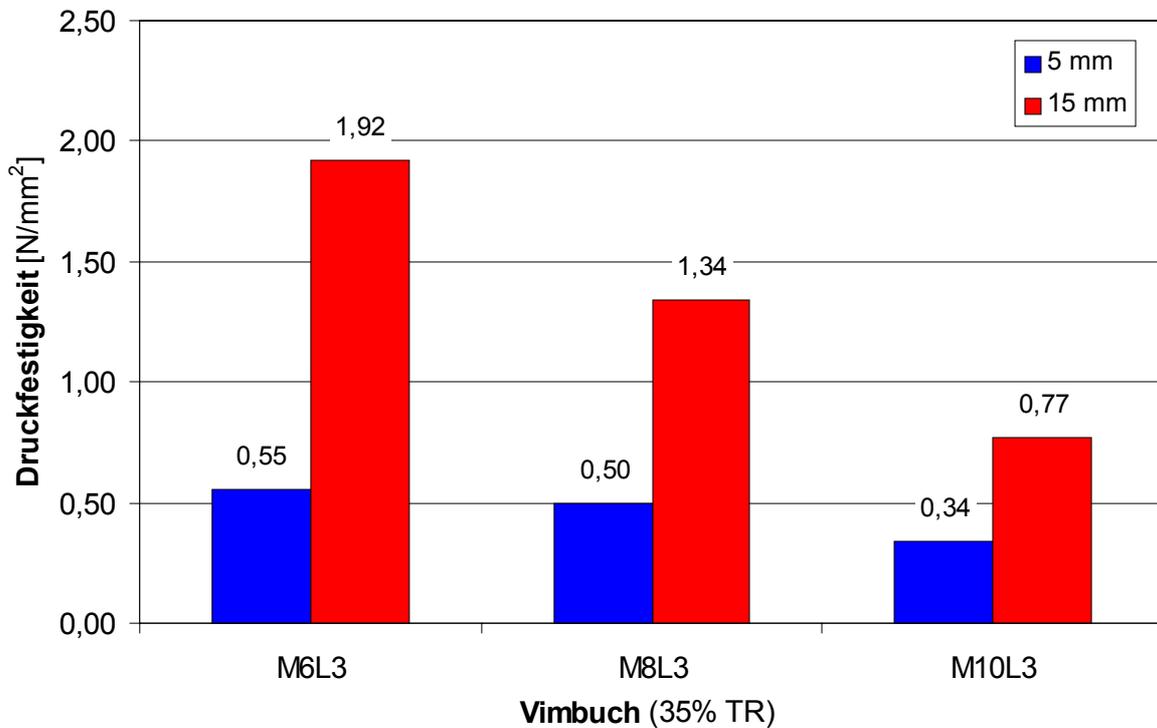
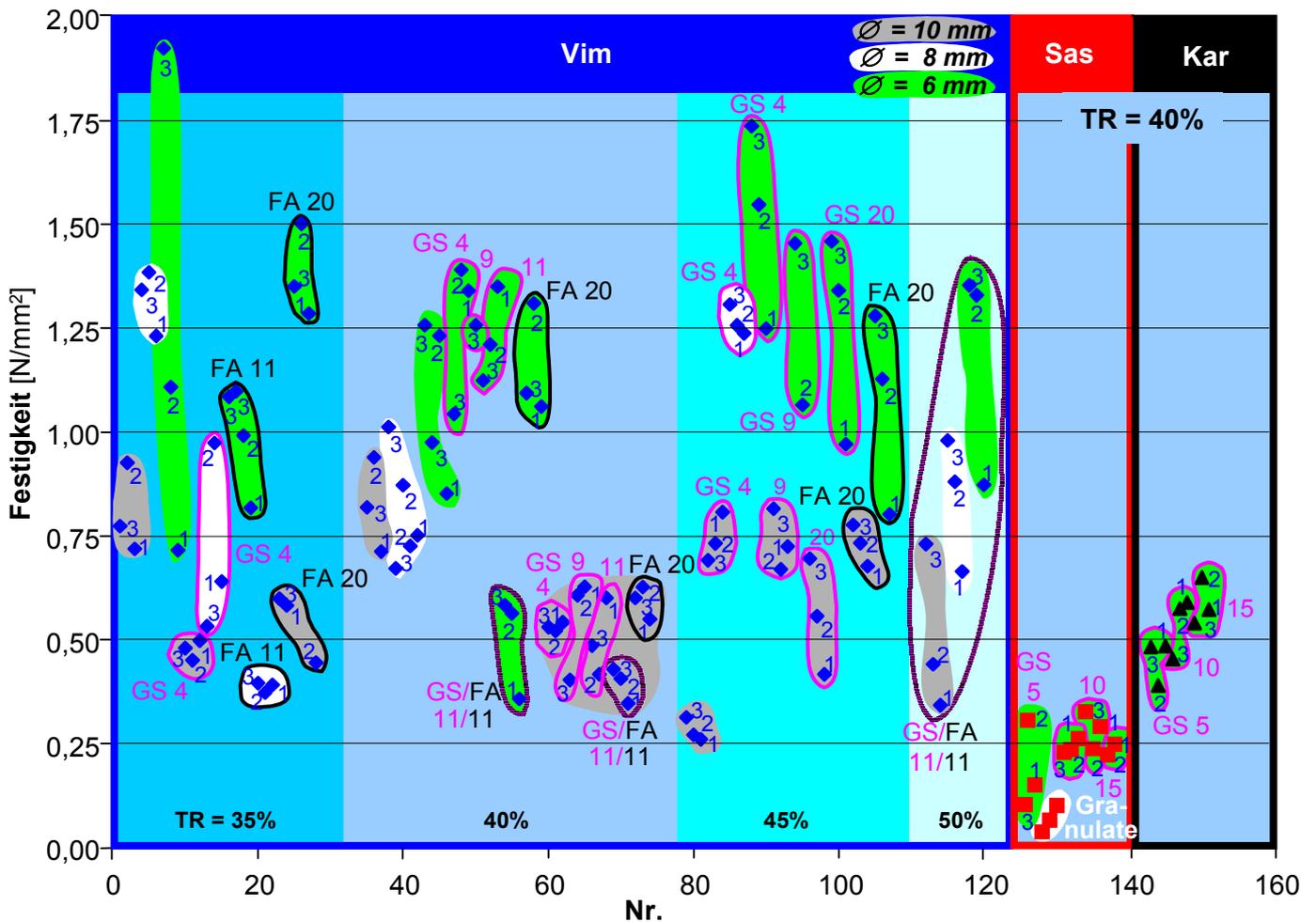


Bild 6-8: Einfluß der Matrizenstärke



Einen Überblick über die Untersuchungen verschafft *Bild 6-9*, (die Werte auf der Abszisse spiegeln hierbei die fortlaufende Probennummer wider): Naturgemäß ist eine Abnahme der Festigkeiten mit wachsenden Bohrungsdurchmessern (6, 8 und 10 mm) festzustellen, da der Preßdruck entsprechend verringert wird; dies gilt für alle Proben unabhängig vom TR-Gehalt und von etwaigen Zumischungen. Die jeweils 3 Proben pro Bohrungsöffnung (3-, 2- und 1-Lochöffnungen) sind in unterschiedlich colorierten Feldern zu finden. Dem Argument des Preßdruckes folgend wäre auch zu erwarten gewesen, daß die Verringerung der Lochzahl zu einer entsprechenden Steigerung führt. In der Tendenz sind die Festigkeiten jedoch eher höher, je mehr Öffnungen die Matrize aufweist. Mögliche Erklärung hierfür ist, daß das bloße Abdecken der Öffnung ohne Veränderung der Mundstückgeometrie zu einer Vergrößerung des Totraumes, dessen starker Einfluß schon in *Bild 6-7* aufgezeigt wurde, vor der Matrize führt, was dem erwarteten positiven Effekt der Druckerhöhung entgegenwirkt.

Bild 6-9: Einfluß verschiedener Parameter auf die Druckfestigkeit der Grünlinge



Der TR-Gehalt des eingesetzten Schlammes bzw. der Mischung (bei Einsatz von Zuschlagstoffen) wurde zwischen 35 und 45% z.T. auch bis 50% variiert. Ein erkennbarer Einfluß des Trockenrückstandes auf die Festigkeit ist nicht festzustellen; das Material mit 50% TR ließ sich nur im Falle der Zumischung von Flugasche bzw. Glasschleifschlamm verpressen. Ursächlich hierfür dürfte die Kornstruktur der sehr feinen Flugasche (75% < 40 µm) und des gemahlene Glasschleifschlammes sein: Die in Folge des Mahlens bzw. aufgrund der Entstehungsgeschichte im Falle der Flugasche abgerundeten Teilchen verbessern die Gleiteigenschaften des Gemisches, so daß der Druckverlust geringer als beim reinen Schlamm Einsatz ausfällt (die 60-80% Alumosilikatteilchen von Flugasche weisen aufgrund von Oberflächenspannungseffekten nach dem Erhitzen in der Brennkammer eine kugelige Form auf [RAASK, 1982]).

Ein TR-Gehalt in diesem Bereich oder noch höher bringt jedoch auch bei maschineller Verpressung Probleme mit sich; nicht so sehr des erforderlichen höheren Druckes wegen, sondern aufgrund seines rheologischen Verhaltens: Problematisch bei der Klärschlamm Trocknung ist die Leimphase, welche in der Literatur mit etwa 45 - 60% TR angegeben wird, was jedoch insbesondere von der Scherbeanspruchung abhängt [FEHLAU/SPECHT, 2001]. Diese zähplastische Spanne läßt sich von Trockenaggregaten nur dann problemlos durchfahren, wenn sie über hohe Antriebsleistungen und Einbauten zur ständigen Abreinigung der Heizflächen verfügen (z.B. Dünnschichttrockner), andernfalls muß mit soviel Trockengut rückgemischt werden, daß das Aufgabegut einen TR über 60% aufweist und damit nicht mehr verklebt, sondern rieselfähig ist. Eine dritte Variante wird bei Bandtrocknern praktiziert: Dort wird mechanisch entwässerter Schlamm mit etwa 30% TR über eine Lochmatrize zu „Würstchen“ verpreßt und auf einem Trocknerband abgeworfen [MÜLLER, 1992]; durch dieses Haufwerk strömt dann erwärmte Luft oder Heißdampf im Kreuzstrom. Die Leimphase wird aufgrund fehlender Gutbewegung - und speziell jeder Knetbeanspruchung - umgangen. Abgesehen von der Leimphase dürfte es jedoch auch noch dadurch Probleme geben, daß es ähnlich der mechanischen Entwässerung physikalische Grenzen gibt, die hauptsächlich durch die Zellwände der Bakterien verursacht werden; d.h. solange die lebenden Zellen nicht aufgebrochen werden (beispielsweise per Trocknung oder Desintegration) wird ein höherer Druck alleine wenig ausrichten.

Mangels maschineller bzw. finanzieller Ausstattung konnte die Frage nicht geklärt werden, ob sich durch eine Quasi-Trockenverpressung oberhalb TR-Gehalten von 80%, wie sie für die Preßagglomeration üblicher sind, nennenswerte Festigkeitsstei-

gerungen erzielen ließen. Da sich die Art der Formgebung auch auf den Brennprozeß auswirkt, bleibt dies eine spannende Aufgabe.

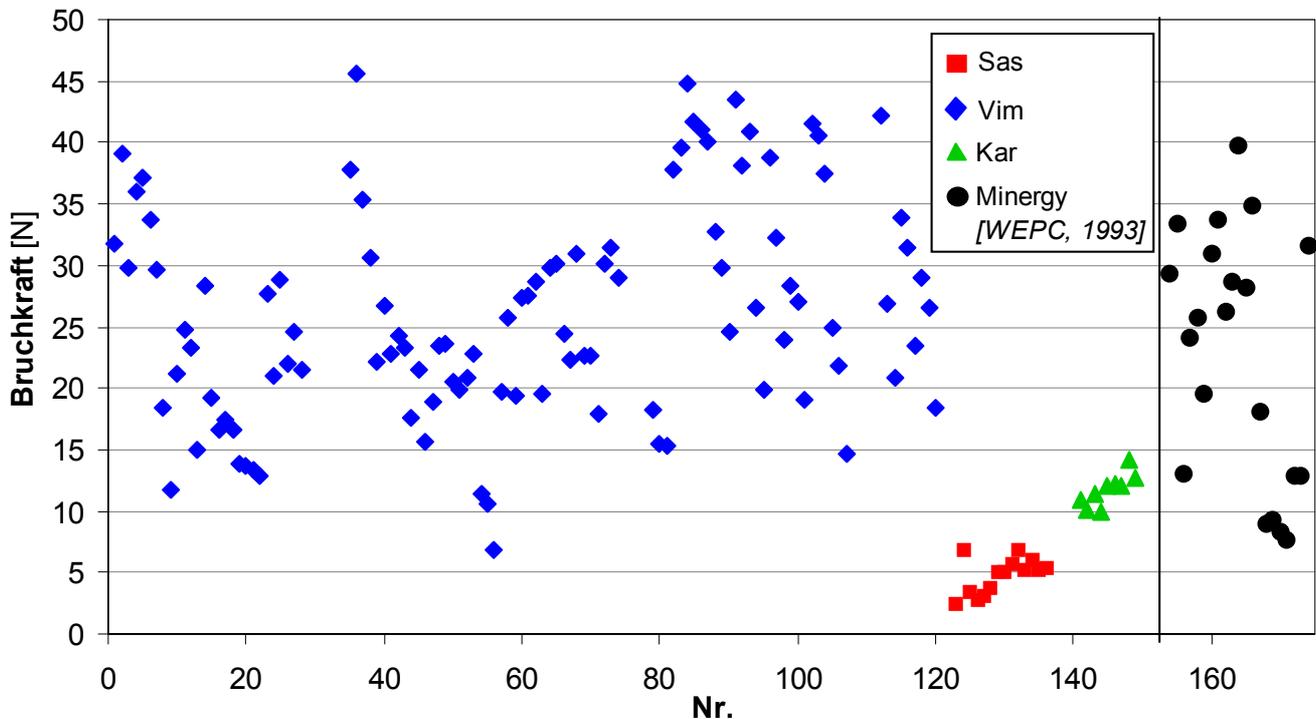
Mit fortlaufender Probennummer wurde sowohl bei den Karlsruher als auch den Sasbachrieder Pellets - beide bei TR = 40% verpreßt- der Anteil an Glasschleifschlamm von 0 über 5 und 10 auf 15% bzw. von 5 über 10 auf 15% (bezogen auf den Aschegehalt, da dieser für das Sintern maßgeblich ist) erhöht. Die im Fall Karlsruhe dabei zu beobachtende Zunahme der Druckfestigkeit ließ sich bei den anderen beiden Schlämmen jedoch nicht erkennen. Möglicherweise liegt dies darin begründet, daß der rein anorganische Glasschleifschlamm als festigkeitsteigerndes Stützgerüst im Rohschlamm wirkt, dessen Einfluß in den beiden ausgefaulten Schlämmen daher nicht so zum Tragen kommt. Während bei den Vimbacher Pellets demnach keine Änderung bei Zumischung von Glasschleifschlamm oder Steinkohlenflugasche alleine zu beobachten ist, führt die Kombination aus 15% FA und 15% GS überraschenderweise zu einer deutlichen Abnahme, während bei $\varnothing = 10$ mm und 6 mm sowohl der Glasschleifschlamm (5, 10 und 15% bzw. 5 und 10%) als auch die Flugasche alleine (30%) auf höherem Niveau liegen.

Zur Ergänzung erfolgte die Formgebung im Falle des Sasbachrieder Schlammes bei drei Proben versuchsweise auch per Granulation: Hierzu wurde der Klärschlamm getrocknet, anschließend gemahlen und dann in der Pelletiertrommel, welche schon zur Abrundung der verpreßten Pellets verwendet wurde, unter Wasserzugabe agglomeriert; eine Verbesserung im Sinne höherer Festigkeiten war damit jedoch nicht zu erreichen.

Um die ermittelten Festigkeiten einordnen zu können, wurden die Werte in *Bild 6-10* mit denen der Minergy-Corporation [WEPC, 1993] verglichen, für die jedoch keine Belastungsfläche angegeben ist: Auf der Ordinate ist daher diesmal nicht die Druckfestigkeit, sondern die Bruchkraft in Newton aufgetragen; dort wurden Granulate aus Steinkohlenflugasche und 5-35% Klärschlamm (bez. auf das ungebrannte Granulat) mit einem Durchmesser von 3-19 mm hergestellt, während die hier erzeugten Schlamm pellets einen Trockendurchmesser von 4,4 bis 8,8 mm je nach Bohrung (6, 8, 10 mm) und Eingangs-TR-Gehalt aufweisen (ein hoher Wassergehalt führt beim Trocknen zu einer stärkeren Schwindung). Mit Ausnahme des Sasbachrieder Schlammes liegen die übrigen Werte in dem Bereich, welche in der obigen Patentschrift genannt werden. Auch bei diesem schon in die Praxis eingeführten Verfahren sind enorme Schwankungen (8 - 34 N), wie sie auch durch die vielfältige Parametervariation im Vimbacher Fall (7 - 46 N) zu beobachten waren, zu verzeichnen. In [THOME-KOZMIENSKY, 1998a] werden für die Herstellung von Düngergranulat

aus Klärschlamm auf dem Granulierteller Einzelkornfestigkeiten bis zu 65 N (bei $\varnothing = 3$ mm) angegeben.

Bild 6-10: Festigkeitsvergleich



Deutlich sind hier auch nochmals die Unterschiede, wie sie aus den verschiedenen Klärschlämmen resultieren, zu erkennen und über deren Ursache nur spekuliert werden kann bzw. die Gegenstand weiterer systematischer Untersuchungen sein müßten, bei denen die Maschinenparameter nicht nur qualitativ verändert werden können; sämtliche Pellets wurden hierbei jeweils aus der selben Schlammcharge hergestellt, so daß rohstoffseitige Unterschiede auszuschließen sind. Die Werte für den Sasbachrieder (Sas) und Karlsruher (Kar) Klärschlamm wurden dabei ausnahmslos bei 40% TR mit der 6er-Matrize verpreßt, während für die Vimbacher Agglomerate (Vim) der TR-Gehalt mit der Probennummer von 35 bis 50% steigt, wobei jedoch keine eindeutige Tendenz festzustellen ist: Sowohl bei Betrachtung der Gesamtheit, als auch bei Beschränkung auf 40% TR und 6 mm Lochdurchmesser, liegen die Vimbacher Proben deutlich über jenen aus Karlsruhe, welche wiederum knapp doppelt so hoch liegen wie Sasbachried. Für den Karlsruher Schlamm war dies erwartet worden, da es sich hierbei um Rohschlamm mit einem deutlich höheren Organikgehalt handelt. Daß aber Sasbachried solch geringe Werte liefert, deckt

sich zugleich mit den Ergebnissen aus den Brennversuchen, nach denen sich dieser Schlamm nur schlecht versintern ließ (siehe Abschnitt 6.4.2.2 ‚Brennversuche - Sasbachried‘). Geogen bedingte Unterschiede beispielsweise aufgrund Abschwemmung verschiedener Bodenarten in die Kanalisation scheiden als Erklärung weitgehend aus: Sasbachried und Vimbuch sind benachbarte Kläranlagen in der Vorbergzone des Schwarzwalds und weisen ähnlich geprägte Charakteristika auf.

Diese mit einer sehr einfachen Ausrüstung erzielten Ergebnisse beweisen, daß sich durch Wahl geeigneter Preßverfahren bzw. -parameter Formlinge erzeugen lassen, welche den mechanischen Beanspruchungen der Gutförderung und -umwälzung der nachfolgenden thermischen Stufen genügen, zumal mit einer Verpressung bei hohen Trockenrückstandsgehalten nochmals eine deutliche Steigerung erwartet werden kann. In [THOME-KOZMIENSKY, 1998a] werden 85 - 88% TR als optimaler Wassergehalt für die Agglomeration in Pelletpressen genannt. Man liegt damit im Bereich von Weichbraunkohlen, welche in der Regel bei 10-20% Wassergehalt brikkettiert werden [AZAHARI, 1996] (bei allerdings bis zu 1.000 bar [HEINZE, 2000]), während sich Hartbraun- und Steinkohlen nicht ohne Einsatz von Bindemitteln verpressen lassen; bei der ‚Schwarzen Pumpe‘ werden mittlerweile reine Klärschlammbricketts bei 90% TR für die Festbettdruckvergasung hergestellt, nachdem früher ein Gemisch aus getrocknetem Klärschlamm und Trockenbraunkohle verpreßt wurde [BUTTKER/OBERMAIER, 2001]. Nach [GRANDIN/WINCKLER, 1994] lassen sich kommunale Klärschlämme zwischen 85 und 95% TR problemlos mit Walzenpressen brikkettieren. Für Blähton berichtet [DIETRICH, 1970] davon, daß trocken aufbereitete Tone ein schlechteres Blähverhalten zeigen als nach einer Halbnaßaufbereitung mit 15 bis 20% Wassergehalt und somit an der Grenze des Bereiches 18 - 25%, bei dem keramische Massen im Allgemeinen die höchste Bildsamkeit aufweisen. Die Verdunstung des Restwassers bewirkt dabei eine derartige Verdichtung des Körpers, wie sie bei absolut trockenem Ton erst bei Drücken über 100 bar erfolgen würde. Eigenen Untersuchungen zufolge weisen die Grünlinge beim Liapor-Verfahren nach der Granulierung einen TR-Gehalt von 82% auf. [LEISMANN, 1996], der in seiner Dissertation die Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Steinkohlenwaschbergen und Rotschlamm untersuchte, verarbeitete die Rohstoffe sowohl trocken (Zylinderpresse zwischen 69 und 700 bar) als auch feucht (Granulation mit 12-15% Wasser bzw. Extrusion in einer Schneckenpresse mit Vakuumvorrichtung und 18-20% Wassergehalt), wobei die trockenverpreßten Grünlinge bei höheren Aufheizgradienten zu deutlicher Rißbildung während des Brennens neigten. Das Optimum im Wassergehalt ergibt sich beim Verpressen aus der Tatsache, daß zum einen soviel Wasser zu Verfügung stehen muß, damit es als Gleitmittel wirken kann, und zugleich so we-

nig, daß die Feststoffteilchen nicht aufgrund des Wasseranteils einen größeren Abstand einnehmen müssen, was beim Trocknen zu Lückenvolumen führen kann. An anderer Stelle (**Blähvoraussetzungen**, S. 99) wurde schon darauf hingewiesen, daß der Rohdichte beim Brennen von Blähton eine Bedeutung zukommt, da sie die Anzahl der Berührstellen und damit die Versinterung mitbestimmt - ein Effekt, dem bei Klärschlamm mit seinem vielfach höheren Organikanteil eine noch gewichtigere Rolle zufallen dürfte.

Erwähnt werden muß noch, daß der Klärschlamm deutlich abrasive Eigenschaften aufweist, was die Preßwerkzeuge trotz der vergleichsweise geringen Nutzdauer deutlich beansprucht hat und auch von Erfahrungen in der Praxis bestätigt wird, nach denen alle von Klärschlamm, sowohl in getrockneter als auch entwässerter Form, beaufschlagten Aggregate einem verstärkten Verschleiß unterliegen; die Materialwahl ist daher im Praxisfall mit entsprechender Sorgfalt zu tätigen. Oftmals werden für besonders beanspruchte Teile wie Förderschnecken, Mischerpaddel, Zyklone zur Staubabscheidung etc. auch keramische Auskleidungen empfohlen [WESSEL, 2001].

Weiteres Augenmerk ist auf die Verfügbarkeit der Formgebungsstufe zu legen. Es wird immer wieder über Grob- bzw. Fremdstoffe im Schlamm, insbesondere bei Fremdanlieferungen bei der Co-Verbrennung berichtet, die den Betrieb der Fördereinrichtungen massiv beeinträchtigen oder beschädigen. Besonders sensibel reagieren hierauf natürlich Preßwerkzeuge mit Spaltweiten im mm-Bereich und hohen Drücken. Da der Betrieb der Gesamtanlage von dieser Stufe abhängt, böte es sich an, die Formgebung zweistraßig auszuführen, um bei Stillstandszeiten in Folge Wartung und Betriebsstörungen nicht den thermischen Teil, bei dem insbesondere der Hochtemperaturbereich auf Wechselzyklen empfindlich reagiert, herunterfahren zu müssen. Wenngleich entsprechende Klauseln in Anlieferverträgen für Fremdschlamm sowie die Aufklärung von Mitarbeitern der betroffenen Kläranlagen bzw. den Transporteuren helfen, einen Großteil dieser Probleme von vornherein zu verhindern, wird auch über harmlosere Störungen, z. B. Verstopfen von Preßmatrizen durch Haare berichtet, was teilweise eine mehrmalige Reinigung pro Tag erforderlich machen kann [HUSMANN/BIEGERT, 2001].

6.4 Brennregime

Ursprünglich war nach den Vorversuchen vorgesehen, das Brennen in einem Sonderofen durchzuführen, um zum einen die Vielzahl der Einflußparameter in einem Aggregat abarbeiten zu können und zum anderen Bedingungen, wie sie in realen Systemen (Drehrohröfen) der Blähtonindustrie herrschen, zu simulieren. Folgende Forderungen sind dabei zu erfüllen:

- Äußerst **flexible Temperaturregelung** zur Einstellung unterschiedlichster Brennkurven (Aufheizgeschwindigkeiten, Haltezeiten, Temperaturen).
- Möglichkeit während des Prozesses **unterschiedliche Atmosphären** einzustellen:
 - a) für den Pyrolyseschritt die Spülung mit einer Inertgaskomponente (z.B. N₂).
 - b) für den Sintervorgang zur gezielten Beeinflussung der Brenngasatmosphäre (NO_x-Problematik, Brennfarbe, Aufspreizung Blähintervall).
- Simulation der **mechanischen Beanspruchung** während des Brennvorgangs, wie sie bei der technischen Herstellung in Drehrohröfen auftritt.

Dies läßt sich durch einen modifizierten Gradientenofen erreichen, wie er von [SCHMIDT, 1984], [BILLMEIER ET AL., 1985] und insbesondere [LEISMANN, 1996] beschrieben wird: Ein Kammerofen, bestehend aus drei weitgehend unabhängig steuerbaren Heizzonen, mit einer Maximaltemperatur von ca. 1.400°C ist mit einer mechanischen Vorschubeinrichtung versehen, mittels derer die Probenkammer (Brennbirne) mit den zu untersuchenden Pellets nach einem festgelegten Temperatur/Zeit-Programm in den Ofen eingebracht wird; ein Thermoelement im Bereich der Probe registriert die jeweilige Temperatur und steuert den Vorschub. Mit einer ähnlichen Apparatur ließen sich Bedingungen realisieren, wie sie in realen Apparaten (z.B. Drehrohren) vorherrschen und für die Produktcharakteristik maßgeblich sind: Vor der eigentlichen Hochtemperaturzone ist eine unbeheizte, aber wärmegeämmte Einlaufstrecke angeordnet, in der je nach eingestellter Maximaltemperatur im Ofen die Pyrolyse bei etwa 400-800°C stattfinden und anschließend je nach Erfordernis schonend oder schockartig auf Brenntemperatur erhitzt werden kann (gleiches gilt für die Abkühlung). Über eine Begasungsstation lassen sich zur Einstellung unterschiedlicher Ofenatmosphären (reduzierend, neutral, oxidierend) die erforderlichen Gase einleiten (N₂, CO₂, O₂, H₂). Die Spülung mit Stickstoff bietet darüber hinaus auch die Möglichkeit den Pyrolyse- und Brennvorgang in einem Aggregat durchzuführen. Die Brennbirne samt Gaszuführung ist frei drehend gelagert, so daß die Gutbewegung bzw. deren Einfluß auf die Pellets hinsichtlich mechanischer Be-

anspruchungen während eines realen Produktionsvorganges simuliert werden können.

Die Brennversuche mußten dann jedoch mangels Alternativen nach wie vor im Kammer- bzw. Rohrofen durchgeführt werden, so daß die Quantifizierung der Einflußgrößen nicht möglich war.

6.4.1 Wertung / Brennfehler

Die gebrannten Pellets wurden einer optischen Prüfung unterzogen, wobei auch ein qualitativer Festigkeitstest mit Hand und Zange durchgeführt wurde. Beurteilt wurden

- Form
- Sintergrad
- Struktur
- Festigkeit
- Blähgrad
- Farbe

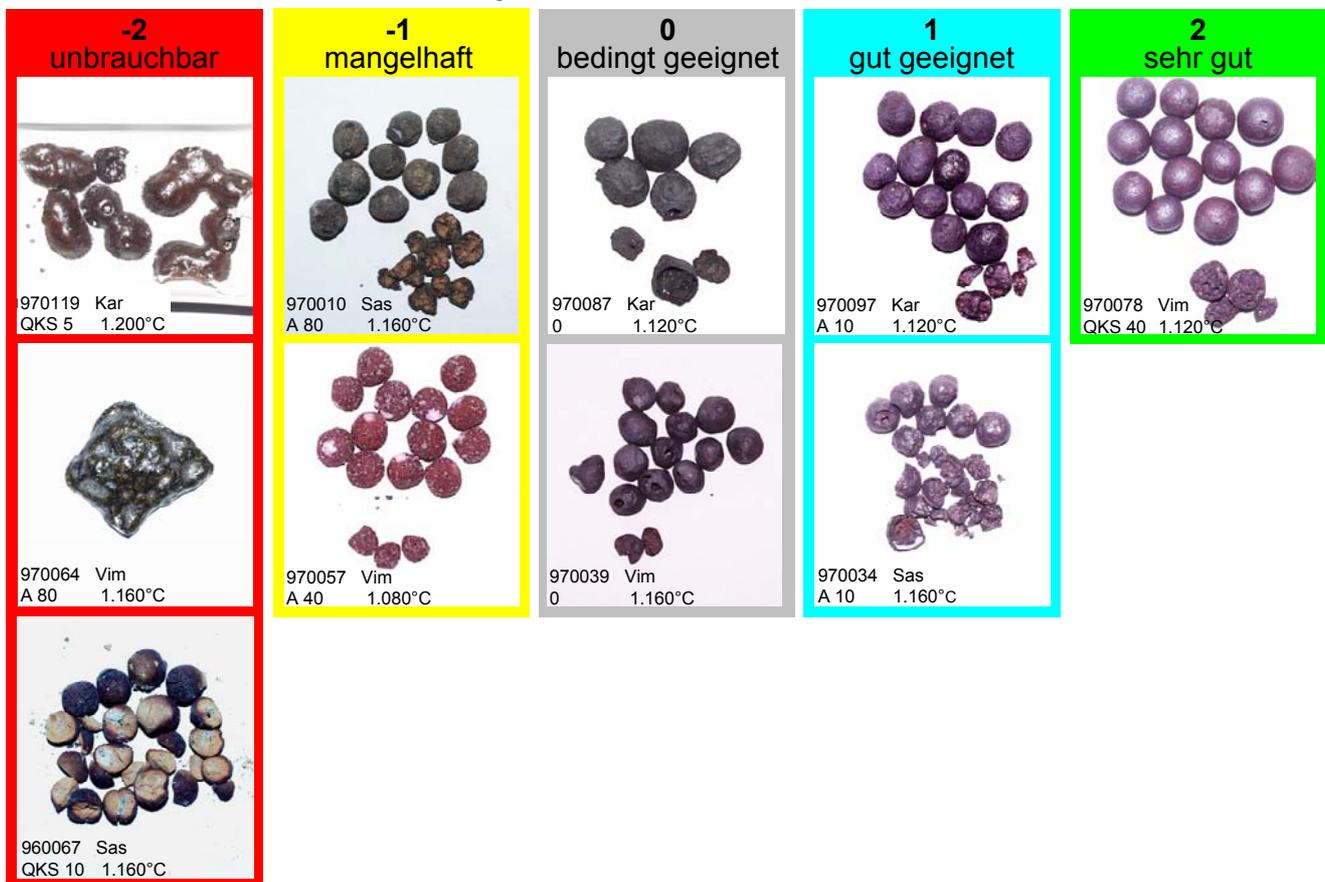
der Pelletoberfläche sowie des gebrochenen Materials. Entsprechend den Ergebnissen wurde der erhaltene Leichtzuschlag in 5 Kategorien eingeteilt, die von -2 (unbrauchbar) bis + 2 (sehr gut) reichten (*Bild 6-11*).

- Beispiele für **Unbrauchbarkeit (-2)** sind das Aufschmelzen der Proben in Folge zu hoher Temperatur, das Verschmelzen aufgrund zu hoher Glaszusätze sowie das ungenügende Versintern bzw. Erweichen wegen zu geringer Temperatur und/oder ungeeigneter Aschezusammensetzung.
- Als **mangelhaft (-1)** wurden Pellets bewertet, welche etwa nur äußerlich erweichen, während das Innere unzureichend versintert ist (hier braun erkennbar), so daß sowohl der Bläheeffekt als auch die Festigkeit zu wünschen übrig lassen, oder auch, wenn die Pellets nur versintern aber nicht blähen, wie im unteren Fall zu sehen, wobei hier noch relativ grobe Glaspartikel an der Oberfläche erkennbar sind.
- **Bedingt geeignete (0)** Proben können zwar den Bläheeffekt zeigen, teilweise ist dieser aber zu stark ausgefallen, so daß kein Porensystem entsteht, sondern sich im Inneren Blasen bilden, welche stark festigkeitsmindernd wirken, oder Temperatur bzw. Verweilzeit waren zu hoch gewählt worden, so daß es zu einer Stauchung infolge erniedrigter Viskosität der Proben kam; ein erkenn-

bares, aber dennoch zu geringes Blähen führt ebenfalls zur Einstufung in diese Kategorie.

- Bei der Wertung **gut geeignet (+1)** ist der Bläheeffekt in der erwünschten Weise eingetreten, so daß bei ausreichender Festigkeit eine Porenstruktur entstanden ist, welche die Pelletdichte verringert gleichzeitig wärmedämmend wirkt.
- Bei den optimalen Proben (**sehr gut +2**) konnte neben dem nochmals verbesserten Porensystem auch eine sehr runde Pelletform beobachtet werden, was auf einen sehr gleichmäßigen Blähvorgang hinweist.

Bild 6-11: Brennfehler / Wertung



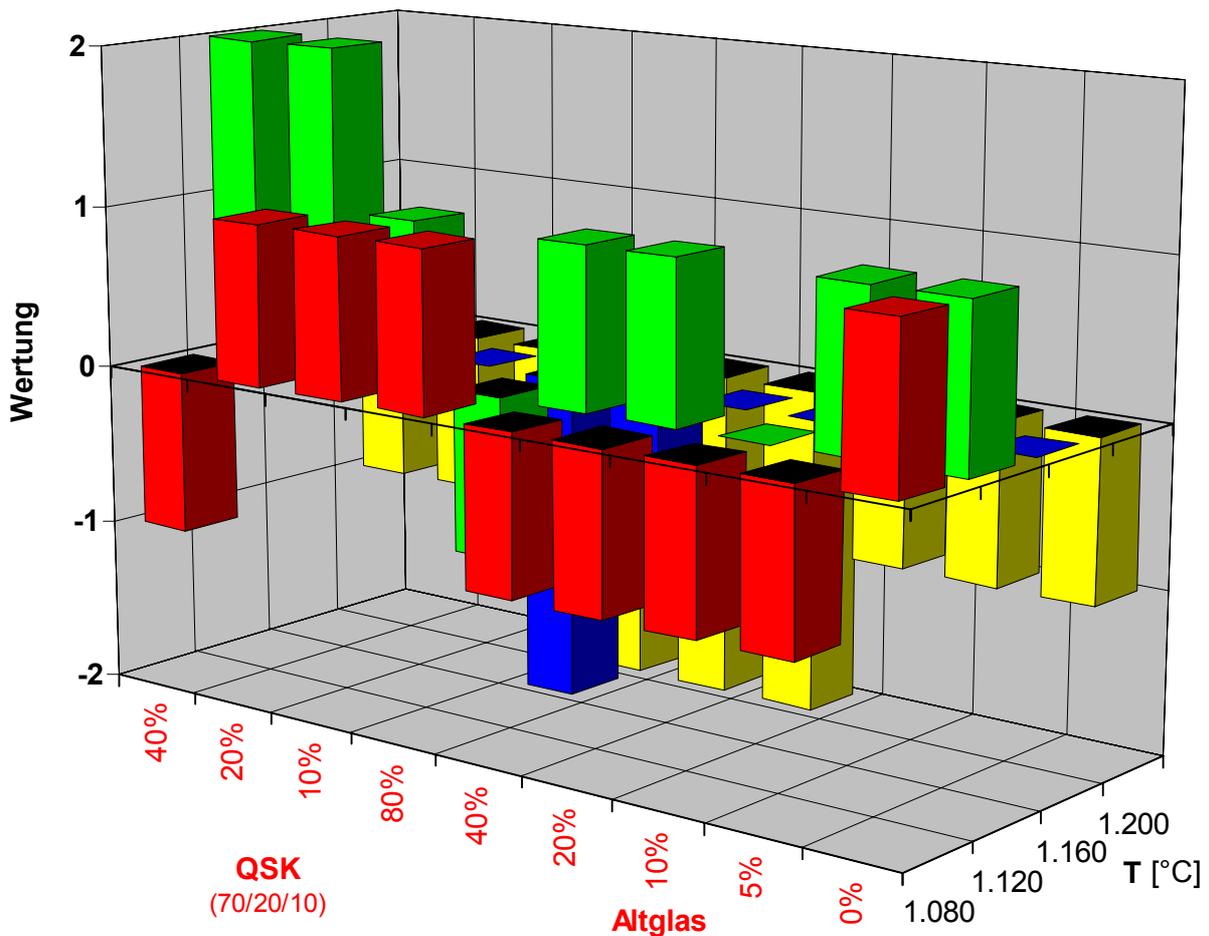
Eine Auswahl der knapp 450 Versuche wird im Folgenden vorgestellt. Ausgangsmaterial hierfür waren unterschiedliche Schlämme mit nach Art und Konzentration verschiedenen Zusätzen sowie unterschiedlichen Brenntemperaturen und -haltezeiten.

6.4.2 Vorversuche im Kammerofen

Die in den folgenden Abschnitten 6.4.2.1 bis 6.4.2.3 aufgeführten Versuche wurden in einem Kammerofen ($T_{\max} = 1.280^{\circ}\text{C}$ durchgeführt); die Brenndauer bei Nenntemperatur betrug einheitlich 60 min, nachdem sich im Falle des Sasbachrieder Schlammes Verweilzeiten von 30 min als unzureichend erwiesen hatten (zur Problematik dieser angegebenen Zeiten bzw. Temperaturen wird im Unterkapitel 6.4.3.1 ‚Brennkurven‘ Näheres ausgeführt). Die in Porzellantiegeln befindlichen Proben wurden in den kalten Ofen eingegeben und dann entsprechend aufgeheizt. Bei den Versuchen Vimbuch und Karlsruhe wurde bei 500°C eine 10 minütige Haltezeit eingerichtet. Diese Versuche wurden bei der S.A.F.E - Analytik GmbH in Saarbrücken Dudweiler durchgeführt.

6.4.2.1 Brennversuche - Vimbuch

Bild 6-12: Brennversuche Vimbuch



Zunächst Faulschlamm aus der Kläranlage Vimbuch: Aufgetragen sind einmal die Temperaturen (1.080, 1.120, 1.160 und 1.200°C), daneben die Art der Zusätze: Einerseits zerkleinertes Altglas (0-80%), andererseits ein quasi synthetisches Glas aus den Rohstoffen Quarz, Soda und Kalk (QSK) in einem Verhältnis, welches auch in herkömmlichem Behälterglas vorherrscht (70% Quarz, 20% Soda, 10% Kalk); der Zusatz ist hierbei jeweils auf den Aschegehalt des Schlammes bezogen.

Für die Vimbacher Proben führt demnach eine Brenntemperatur von 1.200°C zu keinen verwertbaren Produkten. Bei 1.160°C hingegen gelten alle Proben mit Ausnahme der hohen Altglaszusätze von 40 bzw. 80% als bedingt geeignet, während das Optimum bei 1.120°C erreicht wird. Hierbei wird ebenfalls deutlich, daß sich ein zu hoher Zusatz nachteilig auswirken kann (also „viel hilft viel“ stimmt in diesem Falle nicht). Der positivere Effekt aufgrund des Einsatzes der Glasrohstoffe statt Altglas vergleichbarer Zusammensetzung dürfte auf die höhere Feinheit des Materials und damit auf eine bessere Homogenität der Mischung zurückzuführen sein.

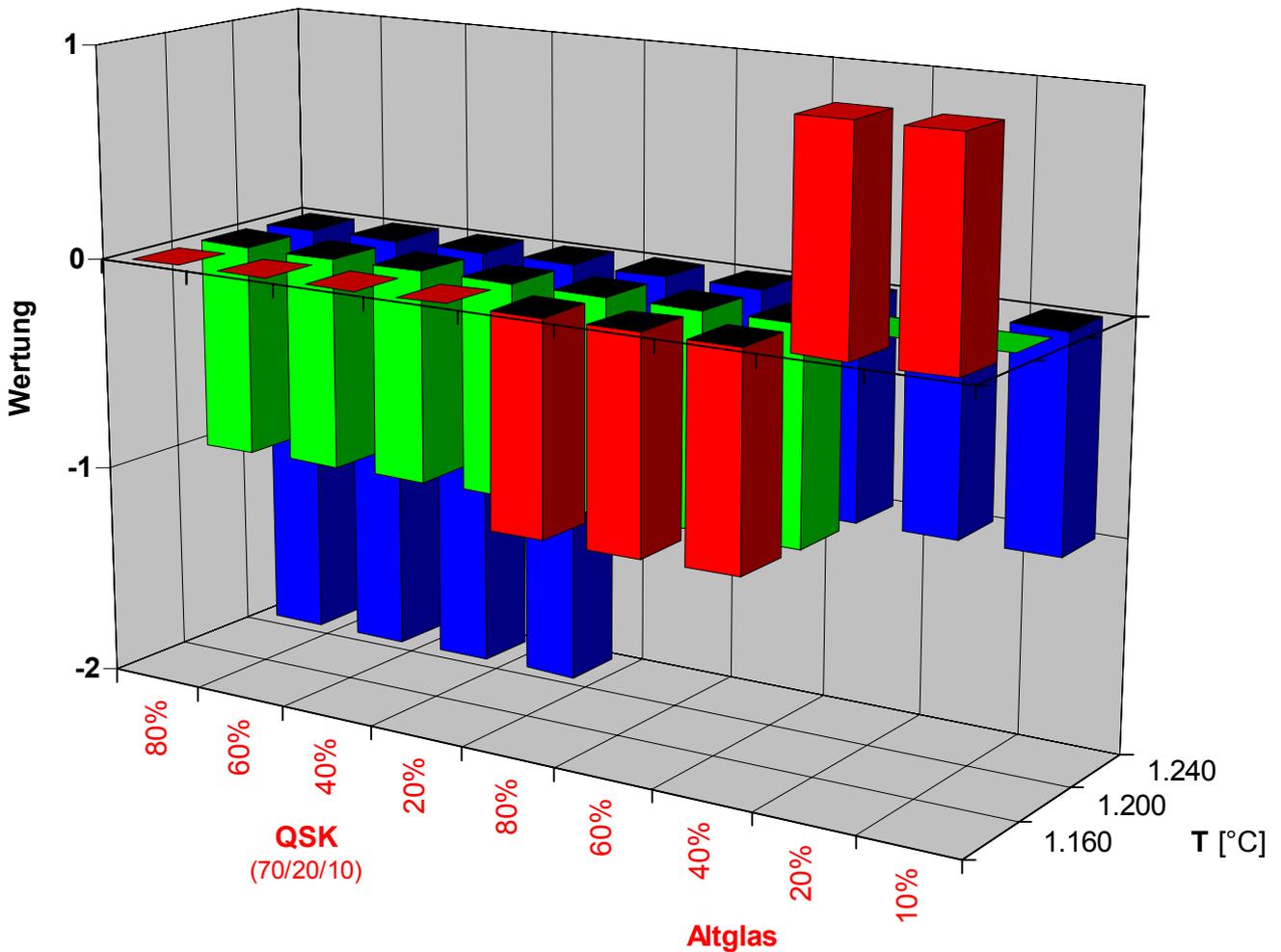
Der Brand bei 1.080°C führt teilweise wieder zu unzureichenden Bläh- und Sintereffekten. Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß Verweilzeit und Brenntemperatur in gewissen Grenzen komplementär wirken, d.h. eine tiefere Temperatur erfordert längere Brennzeiten und umgekehrt.

6.4.2.2 Brennversuche - Sasbachried

Größte Schwierigkeiten bereitete der Klärschlamm aus Sasbachried, welcher die schlechtesten Sintereigenschaften aufwies, weshalb hierzu höhere Temperaturen eingesetzt wurden (neben den bisherigen 1.160 und 1.200 auch 1.240°C).

Reiner Klärschlamm ohne Zusatz ließ sich bei den gewählten Temperaturen nicht versintern. Mit geringen Anteilen von 10 bzw. 20% Altglas konnten jedoch auch hier bedingt (1.200°C) oder gut geeignete (1.160°C) Pellets erhalten werden, während höhere Zugaben den positiven Effekt wieder zunichte machten. Auch hierbei ist zu bemerken, daß die Mahlfeinheit der Zusatzstoffe mitentscheidend für deren Effekt ist, was bei höheren Temperaturen dann aber auch zu einem stärkeren Aufschmelzen führt, als bei den gröberen Altglaspartikeln, obwohl Altglas zum Schmelzen weniger Energie erfordert als die Glasherstellung aus Primärrohstoffen. Begründet sein dürfte die schlechte Versinterbarkeit dieses Schlammes in dem geringen Siliziumgehalt der Asche, welcher auch im Vergleich zu Literaturdaten auffallend niedrig ausfällt (*Bild 6-2*, S. 177).

Bild 6-13: Brennversuche Sasbachried



6.4.2.3 Brennversuche - Karlsruhe

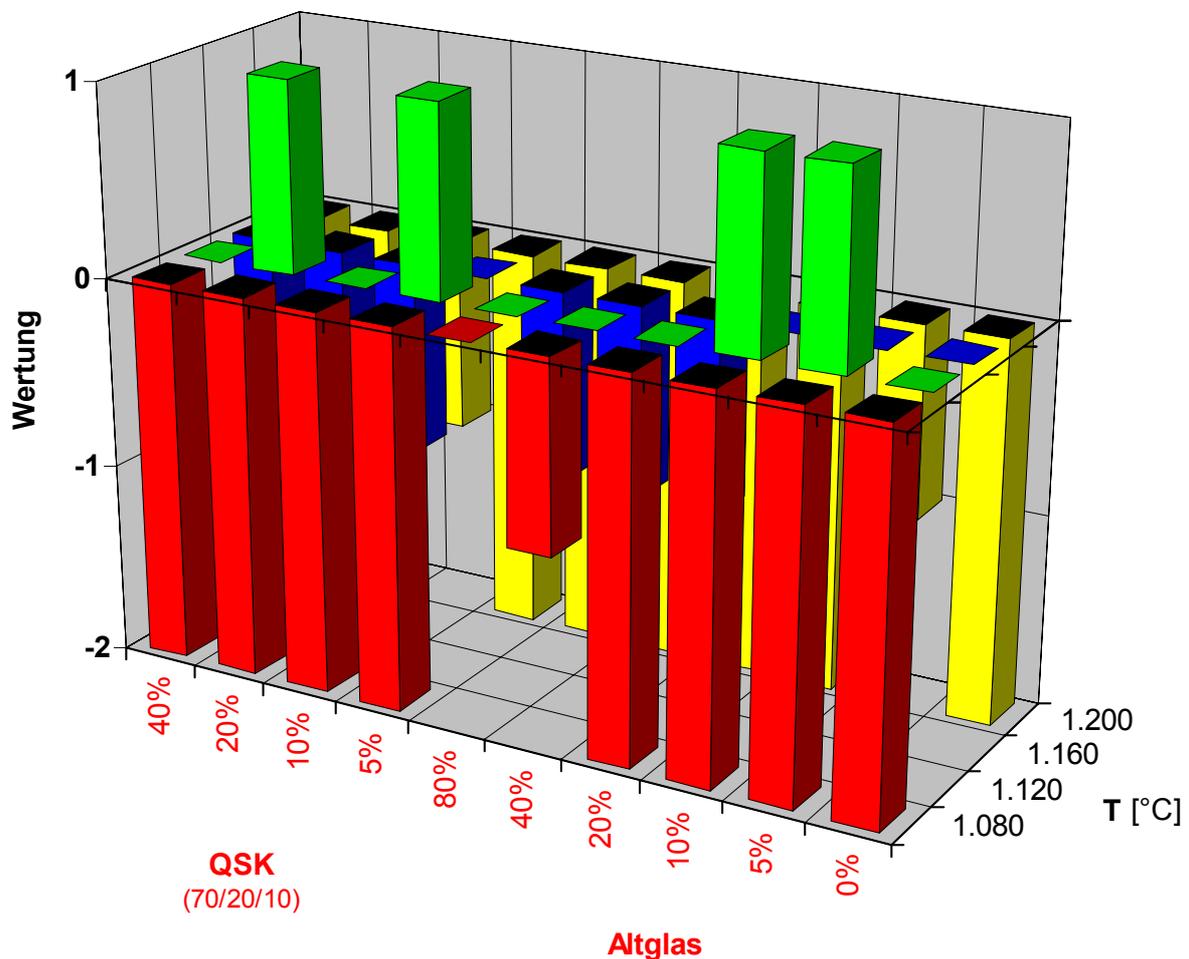
Mit Klärschlamm aus Karlsruhe wurde zum ersten Mal Rohschlamm eingesetzt. Die hohen Temperaturen von 1.200°C führen zum einen zu einer verstärkten Blasenbildung und zum anderen zum kompletten Aufschmelzen der Granalien.

Die Brenntemperatur von 1.160°C ist immer noch zu hoch gewählt, wenn auch bessere Eigenschaften erzielt werden. Das Optimum liegt wiederum bei 1.120°C, wobei sich erneut zeigt, daß ein moderater Zusatz von Sinterhilfsstoffen ausreicht, während ein zu hoher Zusatzanteil das Ergebnis verschlechtern kann. Bei 1.080°C sind alle Proben unbrauchbar. Lediglich die Zumischung mit 80% Altglas erhält hier die Wertung „bedingt geeignet“, wobei die Festigkeit der Pellets fast ausschließlich auf

die Versinterung des hohen Glasanteils zurückzuführen ist, während die Klärschlammmasche noch gar nicht keramisiert.

Um dem höheren Organikgehalt, der sich durch verstärktes Blähen bemerkbar macht, Rechnung zu tragen, sollte im Falle des Rohschlammeinsatzes die Vorwärmphase, welche hier 10 min bei 500°C betrug, verlängert werden. Dies führt zu einem verstärkten Austrieb organischer Inhaltsstoffe, so daß der erhöhten Blähgasbildung mit den nachteiligen Auswirkungen auf Porenstruktur und Festigkeit begegnet werden kann.

Bild 6-14: Brennversuche Karlsruhe



6.4.3 Brennversuche im Rohrofen

Aufbauend auf den Versuchen im Kammerofen, bei welchem zur Ermittlung geeigneter Mischungen mit Zusatzstoffen in der Regel immer mehrere Proben gleichzeitig gebrannt wurden, war im Rohrofen - auch aus Platzgründen - maximal ein Brennversuch durchführbar. *Bild 6-15* zeigt einen solchen bei einer Temperatur von $T_B = 1.250^\circ\text{C}$. Als Einsatzmaterial diente 100% reiner Klärschlamm aus der Anlage Vimbuch, der bei einem TR-Gehalt von 35% zu zylindrischen Pellets mit einem Feuchtedurchmesser von 10 mm verpreßt und anschließend bei 105°C getrocknet wurde. Die Formlinge wurden - auf einem Siliziumcarbid(SiC)-Plättchen stehend - ohne Vorwärmung von Raumtemperatur direkt in den vorgeheizten Ofen gegeben:

Zu Beginn (**15 s**) ist eine starke Rußbildung zu beobachten; dieser Schleier lüftet sich nach ca. **30 s** und gibt den Blick auf die rußgeschwärzte Probe frei, welche die Ofentemperatur noch nicht erreicht hat. Nach **3 min** - und inzwischen auf Weißglut erhitzt - zeigt insbesondere das rechte Pellet im oberen Bereich eine deutliche Aufklappung durch Rißbildung in Folge des extremen Temperaturgradienten von über 400 K/min. Diese Rißbildung trat bei zu hoch gewählten Aufheizraten immer in Längsrichtung auf und dürfte das Ergebnis der ungleichen Temperaturverteilung am zylindrischen Körper sein (der Zylinderboden wird durch den Probenträger abgeschirmt, während der -kopf direkt der Strahlung durch die heißen Ofenwände ausgesetzt ist).

Ab einer Verweildauer von **12 min** erkennt man eine deutliche Wölbung, was eindeutig auf den Bläheeffekt zurückzuführen ist. In diesem Falle der unbewegten, d.h. unbelasteten Probe ist auch ein „Verheilen“ der Risse festzustellen. Die pilzartige Struktur ist nach **15 min** auch bei der linken Probe zu beobachten und darauf zurückzuführen, daß die oberen Hälften der Pellets durch Strahlungseffekte einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, was sich in dem früher einsetzenden Blähen äußert. Das Blähmaximum ist nach ca. **24 min** erreicht; danach beginnt der Körper aufgrund der geringer werdenden Viskosität der „Schmelze“ langsam in sich zusammenzufallen.

Eine durchgängige Bestimmung von Rohdichte und Wasseraufnahmefähigkeit der im Rohrofen erhaltenen Proben war nicht möglich, da die Pellets z.T. auch bei geeignetem Brennregime infolge der fehlenden Gutbewegung am Feuerfestmaterial (Kapitel 6.4.4, S. 235) leicht hafteten. Das Lösen führte daher in einigen Fällen zu einer offenen Porosität oder es blieben - überwiegend bei der besonders rauhen Feuerfestunterlage Ax52 und A35T - kleine Körner der Sinterunterlage am Leichtzuschlag kleben. In gleicher Weise führte die Zugabe von Zement oder Flugasche als

Pudermittel (siehe S. 240) ebenfalls zum teilweisen Anhaften an den Randschichten, wodurch die Rohdichtebestimmung ebenfalls beeinflusst würde. Die Auswertung erfolgte daher in erster Linie qualitativ über das Erscheinungsbild hinsichtlich des Bläh- und Sintergrades sowie der Brennfarbe, die ebenfalls deutliche Rückschlüsse auf eine Überhitzung bzw. zu geringe Temperaturen erlaubt.

Bild 6-15: Brennversuch im Rohrofen

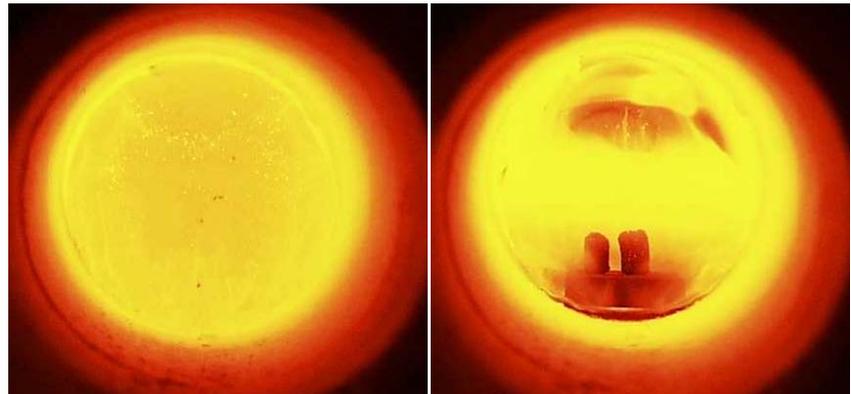
Probennr. 010011

100% Klärschlamm

Vimbuch

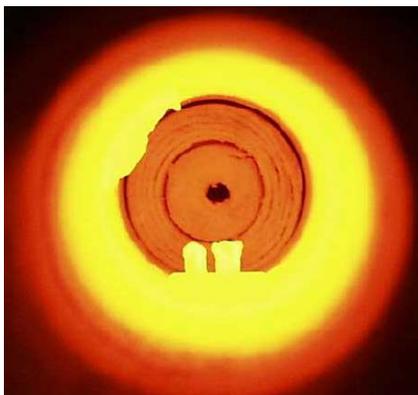
$T_B = 1.250^\circ\text{C}$

Direkteingabe ohne Vorheizen

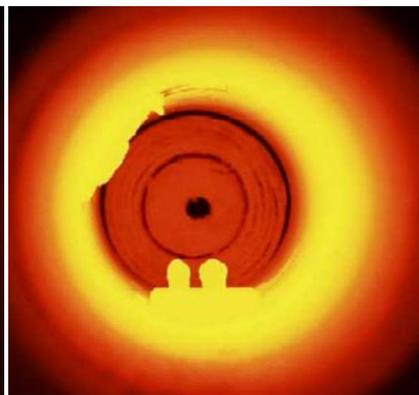


15 s

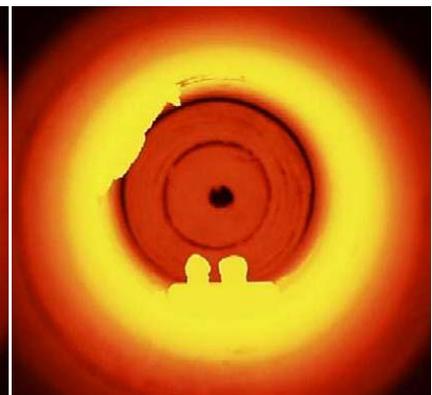
30 s



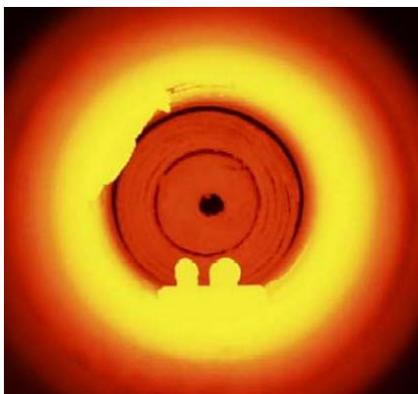
3 min



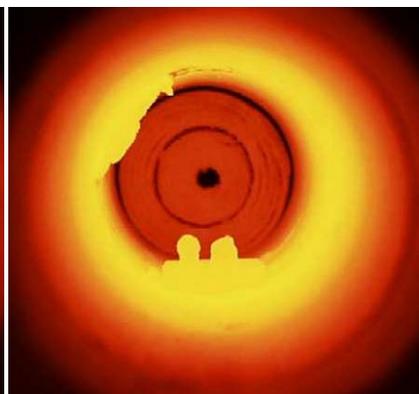
12 min



15 min



24 min



27 min



30 min
(an Luft schockgekühlt)

Die folgenden Untersuchungen bis Abschnitt 6.4.3.5 (*Einsatz verschiedener Klärschlämme*) wurden alle mit Klärschlamm aus der Anlage Vimbuch durchgeführt.

6.4.3.1 Brennkurven

Für die Leichtzuschlagherstellung elementar sind geeignete Brennkurven, damit sowohl Gasbildung und Erweichung zeitgleich ablaufen als auch die thermomechanischen Belastungen in vertretbaren Grenzen bleiben. Nach den Versuchen im Kammerofen mit der Eingabe in den kalten Brennraum, dem Hochzeiten auf die vorgegebene Blähtemperatur und dem 60 minütigen Halten bei T_B sollte das Brennregime im Rohrofen einer technischen Produktion angenähert werden: Kennzeichen hierfür sind deutlich kürzere Verweilzeiten bei der jeweiligen Brenntemperatur im Bereich um 10 min sowie schnelle Aufheizzyklen, die der direkten Eingabe der kalten oder vorgewärmten Pellets in das Ofensystem entsprechen.

Eine Auswahl der über 18 Brennkurven, die [LEISMANN, 1996] zur Blähgranulatherstellung aus Steinkohlebergematerial (taubes Gestein der Kohleförderung) und Rotschlamm (Abprodukt der Bauxitgewinnung nach dem Bayer-Verfahren) in einem Gradientenofen untersucht hat, ist in *Bild 6-16* dargestellt. Hierbei wurden Aufheizgradienten von 5 (G) bis 600 K/min (B) realisiert, wobei teilweise auch unterschiedliche Zwischenniveaus eingeschaltet wurden. Die nicht ausgefüllten Symbole bzw. durchbrochenen Linien zeigen Brennkurven, die zu ungenügenden Ergebnissen führen, sei es durch den frühzeitigen Austritt der Blähgase infolge zu langsamen (Brand G und H) oder durch Zerplatzen der Proben infolge zu schnellen Aufheizens (B und I). Für ein erfolgreiches Blähen, das zu geringen Rohdichten führt, seien demnach Temperaturgradienten > 80 K/min zu wählen, da bei niedrigeren Werten (Extrembeispiel Brand G) ein Großteil der entstehenden Gase ungenutzt aus den Probekörpern austritt, während zu starke Gradienten zu Rißbildungen oder zum Platzen führten. Verantwortlich hierfür sind zum einen thermische Spannungen, zum anderen aber auch Restwasser- oder Organikgehalte, die bei der Verdampfungs- oder jeweiligen Verschwelungstemperatur ausgasen. Diesen Effekten konnte durch die Aufteilung der Brennkurve in mehrere Stufen oder auch mit zwischengeschalteten Halteniveaus, vor allem im Bereich 400-600°C, während dessen sowohl mineralische Umwandlungen (Quarz und Kaolin) stattfinden als auch die Verbrennung organischen Kohlenstoffs beginnt, begegnet werden. Dabei kommt es jedoch auch sehr stark auf die Vorbehandlung der Proben an: So war der Brand P mit einem Aufheizgradienten von 80 K/min für trocken verpreßte Körper zu scharf, während feucht extrudierte Pellets (TR = 83-85%) problemlos zu brennen waren und eine ge-

ringe Dichte erreichten. Entsprechend der jeweiligen mechanischen Vorstufe wurden die Untersuchungen daher entweder nach Brennkurve *P* oder *J* (letztere mit 33 K/min im maßgeblichen Bereich zwischen 600 und 1.200°C), durchgeführt. Mit der schockartigen Erhitzung bei Brand *P* sollte eine industrielle Herstellung simuliert werden, wobei dort die Granulate je nach Verfahren auch erst nach einer Vorwärmung in den Blähofen gelangen.

Leismann folgert aus seinen Versuchen weiterhin, daß nicht anhand von Untersuchungen mit dem Erhitzungsmikroskop auf das Blähverhalten geschlossen werden könne: Im Allgemeinen lassen sich zwar das thermische Verhalten keramischer Stoffe und deren charakteristische Punkte (Sintern, Erweichen, Schmelzen, Fließen) gut im Erhitzungsmikroskop studieren, in dem in der Regel eine einzelne, geometrisch bestimmte Probe erhitzt und das jeweilige Ergebnis fotografisch festgehalten wird. Die Arbeiten zeigen jedoch, daß die dort gewonnenen Ergebnisse nicht auf die Verhältnisse im Gradientenofen und damit auf ein angenähert technisches System übertragbar sind. Grund hierfür ist u.a. ein Verhältnis von Heizfläche zu Pelletoberfläche, welches von einer technischen Anwendung weit entfernt ist.

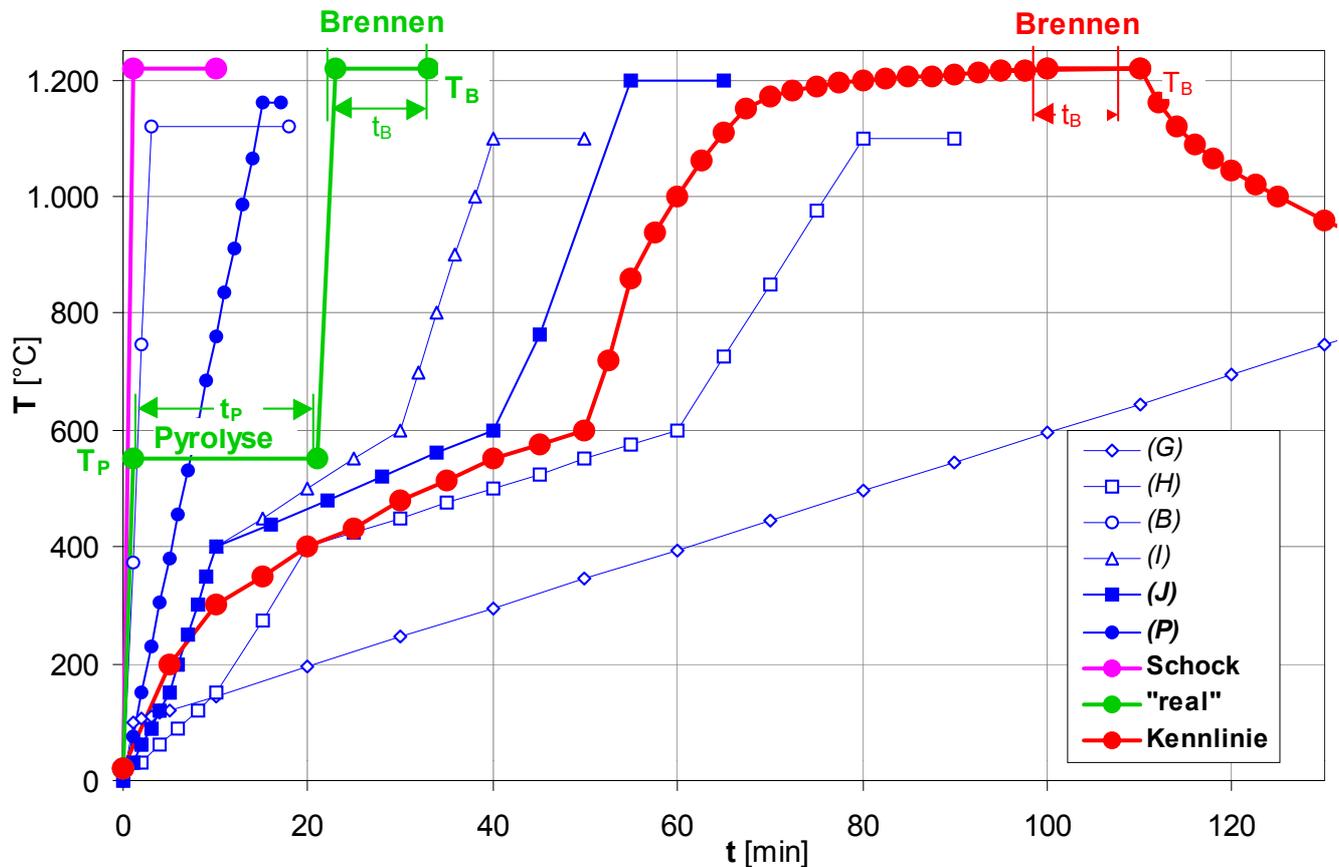
Für die konventionelle Blähtonherstellung zeigten [LEHMANN/DIETRICH, 1971], daß mit Aufheizgeschwindigkeiten zwischen 100 und 150 K/min optimale Blähwerte für verschiedene Tone erreicht werden.

Da sich die Verhältnisse zwischen Klärschlamm und Bergematerial/Rotschlamm bzw. Ton insbesondere im für die Blähgasentstehung maßgeblichen Organikgehalt unterscheiden - auch wenn der Klärschlamm vorher pyrolysiert wurde - waren diese Ergebnisse nicht ohne weiteres zu transferieren, sondern konnten nur als Grundlage für notwendige Untersuchungen dienen.

Ein weiteres deutliches Unterscheidungsmerkmal von Klärschlamm und keramischen Rohstoffen ist die unterschiedliche Phosphorausstattung: In der Regel wird das Element Phosphor bei der Analyse von Keramikrohstoffen für die Massengüterproduktion (Ziegel, Geschirr, etc.) vernachlässigt; im Klärschlamm ist er aber nach Einführung phosphatfreier Waschmittel in erster Linie als Folge menschlicher Ausscheidungen sowie aufgrund diffuser Einträge aus der Landwirtschaft in Größenordnungen von 2 - 23% berechnet als P_2O_5 (Aschebasis) zu finden (Datenbasis siehe Bild 6-2). [BRIDLE ET AL., 2000] fanden in ihren Untersuchungen zur Ölgewinnung aus Klärschlamm mittels Pyrolyse - wobei der entstehende Koks zur Bereitstellung eines Teils der Trocknungsenergie verbrannt wird -, daß Phosphorgehalte > 3% (Aschebasis) den Schmelzpunkt um bis zu 200°C gegenüber phosphorarmen Schlämmen absenken können; maßgeblich hierfür sei die Bildung von Kalkphos-

phat-/Titaneisen; gemäß den in *Tab. 10-4* (S. 301) dargestellten Literaturwerten errechnen sich aus den 2 - 23% Phosphoroxid etwa 0,4 - 5,0% P (im Mittel 2,7%). Über die Gefahr einer stärkeren Verschlackungsneigung infolge erhöhter Phosphorgehalte wird auch bei der Mitverbrennung von Tiermehl in Müllheizkraftwerken im Zuge der BSE-Krise berichtet [NOTTRODT ET AL., 2001]. [RIZZON, 1991] hingegen schreibt in seiner Arbeit: „Erfahrungsgemäß ergeben Klärschlämme mit höherem P_2O_5 -Gehalt höhere Schmelzpunkte“.

Bild 6-16: Brennkurven (Brände G...P nach [LEISMANN, 1996])



Im vorliegenden Fall war die im Prinzip einzig mögliche „Brennkurve“ durch die Kennwerte des Ofens vorgegeben. So zeigt die Kurve *Kennlinie* in *Bild 6-16* den Temperaturgang des Rohrofens, der auf die allein regelbare Größe $T_B = 1.220^\circ\text{C}$ eingestellt war; die Brennzeit wurde nach $t_B = 10$ min durch Ausschalten des Ofens beendet. Zu erkennen ist das eher gemächliche Aufheizen bis ungefähr 600°C , danach erfolgt eine deutliche Zunahme des Gradienten bis ca. 1.000°C , etwa in der Größenordnung des Leismann’schen Brandes J. Mit wachsender Annäherung an die eingestellte Solltemperatur flacht er jedoch zunehmend ab; Ursache hierfür ist

die Regelung, welche die Solltemperatur mit maximaler Leistung anpeilt und die letzten 50-100 K sehr langsam hochheizt, um ein Überspringen zu vermeiden. Die langsamere Temperatursteigerung zwischen 300 und 600°C ist aus Gründen des Materialschutzes des keramischen Mantelrohres notwendig: Der sogenannte Quarzsprung bei 573°C, bei dem eine Umwandlung der Kristallmodifikationen stattfindet, ist mit einer deutlichen Volumenzunahme verbunden, was die Gefahr der Reißbildung silikatischer Materialien mit sich bringt [HAMER, 1990]. Varianten der Aufheizcharakteristik konnten mit der vorhandenen Ausrüstung ausschließlich dadurch erzielt werden, daß man die Eingabe der Proben veränderte:

- 1) Direkteinschub der Pellets bei Nenntemperatur (*Schock*)
- 2) Direkteingabe der Pellets bei Nenntemperatur nach einer Vorwärmphase in einem separaten Ofen („*real*“); dies war der Regelfall.
- 3) Eingabe der Proben wie bisher (Kammerofen) bei Raumtemperatur und leistungsabhängiges Aufheizen (*Kennlinie*).

Beim Direkteinschub (**Schock**) der nicht vorgeheizten (d.h. auch nicht pyrolysierten) Proben führt die schlagartige Aufheizung zu einer unmittelbaren Flammenbildung durch leichtflüchtige, brennbare Komponenten und einer starken Rußbildung, da der vorhandene Sauerstoff in kürzester Zeit verbraucht wird und die Nachlieferung per Diffusion in dieser Reaktionsphase zu langsam erfolgt. Die Thermospannungen führen zum Aufreißen der Probe entlang von vorhandenen Trockenrissen o.ä. (siehe hierzu auch *Bild 6-15* nach 3 min); da die Probe aber während dieser Zeit keiner mechanischen Belastung ausgesetzt ist, verhindert die schnell einsetzende Schmelzbildung an der Oberfläche den Zerfall der Pellets.

Mittels einer 15-60 minütigen Vorwärmphase in einem zweiten Ofen bei 450-750°C und anschließender Eingabe bei Brenntemperatur wurde mit der bescheidenen vorhandenen Ausrüstung versucht, eine „**reale**“ Brennkurve zu simulieren, wie sie bei der technischen Herstellung zu erwarten wäre; d.h. eine schnelle Erhitzung auf das Niveau der Pyrolyse/Vorwärmung und nach einer vorgegebenen Verweilzeit die Förderung in den auf Brenntemperatur befindlichen Blähofen (den Einfluß unterschiedlicher Temperaturen bzw. Haltezeiten während der Vorwärmung, die qualitativ als Pyrolyse bezeichnet werden kann, schildert Abschnitt 6.4.3.3).

Obwohl beim Brennen gemäß Ofen-**Kennlinie** bis zum Erreichen der Endtemperatur von $T_B = 1.220^\circ\text{C}$ knapp 100 min verstreichen, führt auch dieses eher gemächliche Aufheizen nicht zum Verlust des Blähpotentials, was angesichts des im Vergleich zu Tonen außerordentlich hohen Organikgehalts im Klärschlamm auch nicht verwunderlich ist. Bei diesem Versuch war nach 15 min (350°C) ein leichter Geruch

nach verbrannten Haaren zu bemerken, welcher sich bei 375°C bzw. 17,5 min zu starkem Rauch entwickelte, der bis 24,5 min (430°C) anhielt. Nach 30 min (480°C) war erstmals ein leichtes Glühen der Pellets zu beobachten, während diese Erscheinung erst nach 40 min an der Rohrwandung auftrat, d.h. die Temperatur am bzw. im Pellet eilte aufgrund exothermer Reaktionen in diesem Bereich voraus. Bei 560°C und 43 min Aufenthaltszeit war das Pelletglühen beendet.

Den Vergleich dieser unterschiedlich behandelte Proben zeigt *Bild 6-17*. Die erste Spalte wurde bei identischen Temperaturen und Haltezeiten (1.220°C/10 min) gebrannt und doch ergaben sich deutliche Unterschiede im Blähverhalten, im Sintergrad und in der Brennfarbe: Den dunkelsten Farbton (grauschwarz) weist der Direkteinschub (*Schock*) auf, braunschwarz zeigt sich die allmählich erhitze Probe (*Kennlinie*), die vorgewärmte („*real*“) liegt in der Farbskala dazwischen; die gleiche Rangfolge gilt für die Oberflächenbeschaffenheit: vollkommen glatt, metallisch glänzend versintert bis mäßig rauh mit leichtem Glanz. Einzig beim Blähfaktor fällt die thermoschockbehandelte Probe aus dem Rahmen: Er zeigt hier - obwohl alle drei den gleichen Formgebungsbedingungen unterzogen waren (TR = 45%, Lochdurchmesser 10 mm) - qualitativ den geringsten Wert. Ursächlich hierfür dürfte die stärkere Schmelzbildung sein, die schon gebildete Poren wieder auffüllt. Zugleich kann aber auch nicht aus dem deutlich höheren Organikgehalt - da ja weder vorgewärmt noch langsam erhitzt wurde - auf ein Vielfach höheres Blähvermögen geschlossen werden; denn ein Großteil der Organik wird durch das schlagartige Erhitzen zu Beginn ausgetrieben oder entweicht über die gebildeten Risse. Letztlich verantwortlich für den Bläheffekt dürfte demnach auch hier der Restkohlenstoffgehalt sein.

An dieser Stelle sei auch auf die Problematik der Definition des Blähfaktors hingewiesen: In der Tonindustrie wird er als Volumenverhältnis *gebläht zu ungebläht* gebildet *Gl. (107)*.

$$(107) \text{ Blähfaktor} = \frac{V_{\text{gebläht}}}{V_{\text{ungebläht}}}$$

Im Falle von Klärschlamm kann sich dabei jedoch ein Wert kleiner 1 errechnen, obwohl die Probe eindeutig aufgebläht wurde (erkennbar an der Rohdichte). Grund ist das starke Schwinden durch den hohen Organikgehalt bis deutlich über 50%. Der Blähfaktor wird daher in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

Noch deutlicher zeigen sich die Unterschiede, wenn man sich das Ganze bei $T_B = 1.190^\circ\text{C}$ betrachtet: Hier befindet sich die gemäß Ofenkennlinie gebrannte Probe gerade an der Sintergrenze; die der Strahlung ausgesetzte Oberseite zeigt einen leichten Glanz, welcher auf die oberflächliche Erweichung der Aschebestandteile zu-

rückzuführen ist, bei einem insgesamt tiefdunklen Ziegelrot. Demgegenüber sind die thermoschockbehandelten Proben grauschwarz mit leichtem Rotstich und weisen eine „hirnartig“ zerrufte Struktur auf, welche bei der höher gebrannten Probe nunmehr im Ansatz zu erkennen war. Die Furchen sind auf Risse zurückzuführen, die sich durch die extreme Erhitzung und den daraus resultierenden schlagartigen Gasaustritt infolge von Verschmelungs- und Vergasungsvorgängen bilden. Im vorigen Fall ergab die höhere Temperatur einen größeren Schmelzeanteil an der Außenhaut, der diese Furchen wieder „verheilen“ ließ.

Bild 6-17: Vergleich der Auswirkung unterschiedlicher Ofeneingabe

<p>Eingabe nach Pyrolyse („real“)</p>		<p>Pyrolyse 550°C 20 min</p> 	<p>Grünpellet</p> 
<p>Eingabe bei T_U (Kennlinie)</p>			
<p>Eingabe bei T_B ohne Vorheizen (Schock)</p>			
	<p>1.220°C 10 min</p>	<p>1.190°C 10 min</p>	<p>1.150°C 15 min</p>

Am Auffallendsten wird dieser Kontrast bei den bei 1.150°C und 15 min gebrannten Beispielen: Während die nicht vorgewärmte Probe versintert ist, die Oberfläche eine sichtbare Erweichung aufweist und die Schockbehandlung zu einem Abplatzen von Material führte, reichten die Brennparameter im Fall der langsam erhitzten Pellets nur für eine mangelhafte Versinterung ohne Blähen aus; während die eine Probe wiederum die charakteristisch grauschwarze Färbung mit Rotstich zeigt, weist die andere nur ein dunkles Ziegelrot als Farbton auf, da ein Großteil der ursprünglich vorhandenen Organik durch den Aufheizvorgang lange vor Erreichen der Brenntemperatur ausgetrieben war.

Die tatsächlich auf und im Pellet wirkenden Temperaturen liegen demnach höher als die vorgegebene Ofentemperatur. Dieser zusätzliche und nicht genau zu quantifizierende Temperatureffekt muß jedoch vermieden werden, da zum einen der Brennprozeß nicht mehr exakt regelbar ist und zum anderen eine verstärkte Rißbildung auftritt. Außerdem bewahrt einzig die fehlende Gutbewegung der stehend gebrannten Pellets diese im Falle des Direkteinschubs vor dem Zerfall. Insbesondere bei höheren Temperaturen ist darüber hinaus auch eine verstärkte, oberflächennahe Blasenbildung zu verzeichnen, so daß nicht nur die gleichmäßige Form darunter leidet, sondern sich dort auch nur eine dünne, leicht brechende Schmelzhaut bildet. Dieses Phänomen äußerte sich auch in Knistergeräuschen, wenn diese Bläschen platzten; bei 1.275°C war die Blasenbildung so stark, daß sie auch optisch als oberflächliches „Kochen“ wahrnehmbar war.

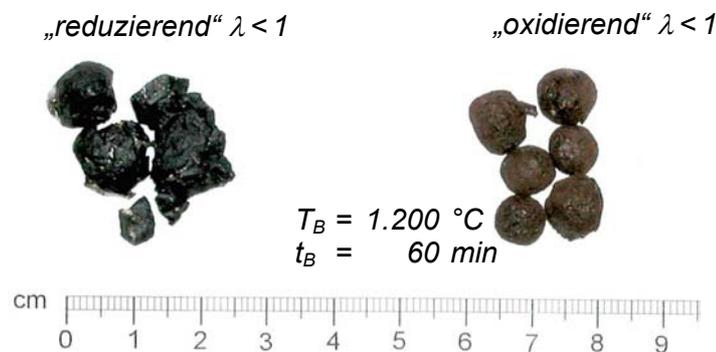
Die Aufteilung des Blähvorgangs in eine Vorwärm-/Pyrolyse- und eigentliche Brennphase liefert daher durch das Austreiben der Leichtflüchtigen im Vorfeld deutlich bessere Produktqualitäten ohne Ruß- oder Flammeneerscheinung; die Vorwärmstufe ist aufgrund des hohen Organikgehaltes von Klärschlamm um ein Vielfaches wichtiger als bei der konventionellen Blähtonherstellung, da der Brennprozeß durch diesen getrennten Schritt erst beherrschbar wird.

Neben exothermen Reaktionen dürfte der aufgrund ablaufender Oxidationsvorgänge verminderte Sauerstoffgehalt in der Pelletumgebung im Falle der Eingabe nicht vorgewärmter Proben der zweite Grund für die stärkere Schmelzebildung sein. Der Vergleich „real“ und nach Ofenkennlinie gebrannter Proben zeigt, daß diese Phänomene in abgeschwächter Form auch nach einer thermischen Vorbehandlung auftreten. Das Blähvermögen selbst wird durch eine langsame Erhitzung nicht aufgehoben, allerdings ist dann aus den genannten Gründen eine höhere Brenntemperatur als im Vergleichsfall notwendig.

Weitere Variationen wie unterschiedliche Brennkurven, die Simulation einer Gutbewegung oder die Einstellung definierter Ofenatmosphären waren leider nicht zu bewerkstelligen. Alles Punkte, welche sich sowohl in anderen Arbeiten als auch qualitativ hier mit der unzureichenden Ausrüstung als entscheidende Parameter herausstellten: So unterschieden sich die Brennergebnisse aus Vorversuchen im Kammerofen sehr deutlich voneinander, wenn statt einer mehrere Porzellanschalen mit Klärschlamm pellets gleichzeitig gebrannt wurden (*Bild 6-18*): Die im Klärschlamm enthaltene Organik verbrauchte dann soviel Sauerstoff, daß sich reduzierende Bedingungen einstellten. Um trotzdem vergleichbare Brennresultate zu erhalten, mußte dann beim Einzelbrand mit deutlich höheren Temperaturen (> 40 K) gearbeitet wer-

den, was den Erfahrungen aus der Keramikindustrie entspricht (siehe auch *Bild 4-4*, S. 103); den gleichen Effekt der Schmelzpunkterniedrigung durch eine reduzierende Brenn-atmosphäre beobachtete auch [LEISMANN, 1996], nach dessen Aussage sich dadurch auch geringere Rohdichten erreichen lassen, und auch [BEITINGER ET AL., 1985] berichten für die Versinterung von Flußsediment-/Ton-/Flugasche-Mischungen: „unter reduzierenden Bedingungen war das Blähverhalten generell besser und die Sinter- Bläh- und Schmelzpunkte lagen niedriger...“.

Bild 6-18: Einfluß der Ofenatmosphäre



6.4.3.2 Einfluß von Brenntemperatur und –dauer

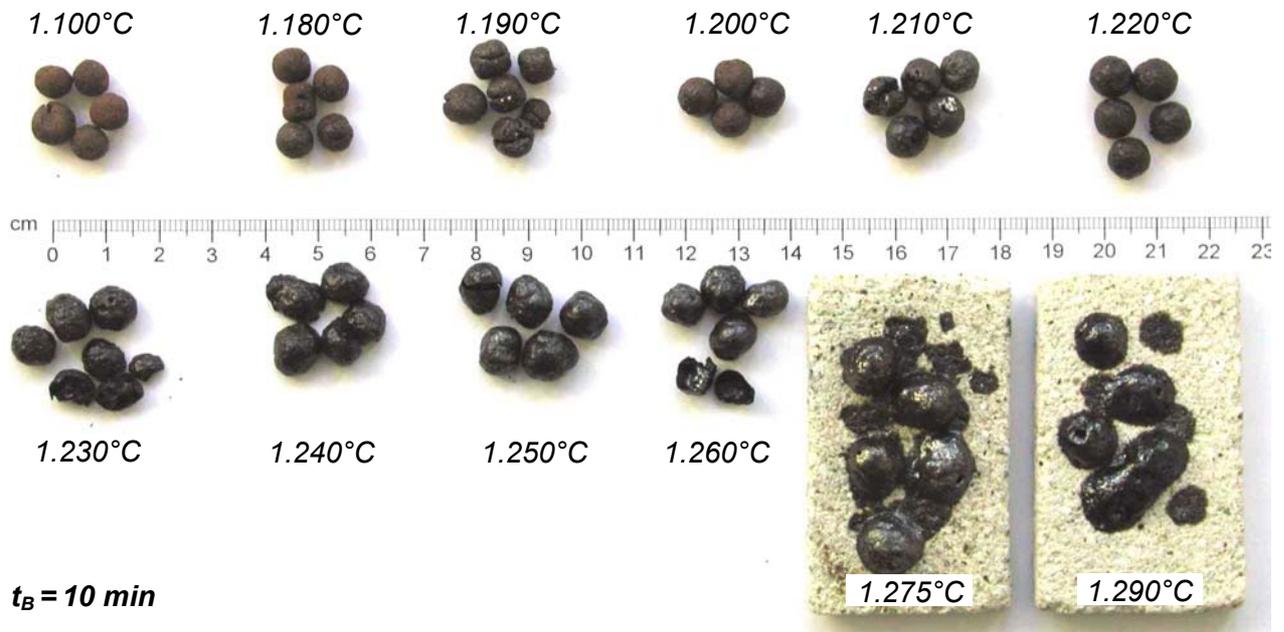
Von herausragender Bedeutung für den Brennprozess sind Temperatur und Verweilzeit im Blähofen. Auf ihren Einfluß alleine und in Kombination gilt es, ein besonderes Augenmerk zu richten, da in einem technischen System beide Größen sowohl zeitlich als auch räumlich einer Verteilung unterworfen sind. Ein zu enges Temperaturintervall oder Zeitfenster würde zumindest die Produktion in einem Drehrohrföfen, der eben kein Propfenströmungsverhalten aufweist, unmöglich machen; denn die Aufenthaltsdauer hängt von einer Vielzahl variabler Größen wie Länge und Neigung des Rohres, dessen Drehzahl, die Wandrauhigkeit, der Massedurchsatz sowie Schüttwinkel, Form und Gewicht des zu transportierenden Feststoffes etc. ab [WILBRAND, 1997]. Und zwangsläufig ist auch die Ofentemperatur nur in gewissen Grenzen als konstant anzusehen, wobei sowohl die lokale wie auch die temporäre Verteilung mit dem Feststofftransport gekoppelt ist.

a) Brenntemperatur

Bild 6-19 zeigt 12 Proben in nach der Brenntemperatur aufsteigender Reihenfolge von 1.100 bis 1.290°C. Alle Proben wurden bei 550°C 20 min lang vorerhitzt und dann 10 min bei T_B gebrannt. Zuerst einmal macht sich die schon aus der Ofenein-

gabe bekannte Farbänderung bemerkbar: Der anfängliche ziegelrotbraune Farbton wird mit wachsender Temperatur immer dunkler und ist ab 1.250°C dunkelgrauschwarz mit einem nur noch leichten Rotstich; bei 1.290°C verbleibt als Farbe ausschließlich anthrazit. Gleichzeitig steigt auch der Glanzeffekt: Während ein solcher bei 1.180°C nur schwach zu erkennen ist, nimmt auch er mit der Temperatur zu und ist ab 1.250°C als „metallisch glänzend“ zu bezeichnen; bei 1.275°C ist gar ein Goldbronze-Ton auszumachen. Verbunden mit der glänzenden Oberfläche ist naturgemäß auch ihre Glattheit: Infolge zunehmender Erweichung nimmt die Rauhgigkeit deutlich ab. Zwischen 1.275 und 1.290°C wird der Schmelzpunkt erreicht, der in der Keramikindustrie als sog. Halbkugelpunkt definiert ist.

Bild 6-19: Auswirkung der Brenntemperatur



Verbunden mit diesem äußeren Erscheinungsbild sind auch die physikalischen Eigenschaften wie Bläh- und Sintergrad. Während eine Versinterung schon bei 1.100°C festzustellen ist, setzt das Blähen erst ab etwa 1.200°C ein, erkennbar u.a. an dem feinen Porensystem, welches an der Auflagefläche z.T. offen zu Tage tritt; es wird mit anwachsender Temperatur immer größer, bis die Proben ab 1.260°C quasi hohl sind. Entsprechend der zunehmenden Versinterung bzw. Erweichung nimmt auch die Haftung an der Feuerfestunterlage zu. Aufgrund der Tatsache, daß das Brennen ohne Gutbewegung bzw. ohne Bepuderung, was ein Festsintern behindern würde, erfolgte, ist ab 1.190°C ein minimales Kleben zu beobachten, welches ab 1.230°C deutlich und bei 1.260°C stark ausgeprägt ist. Bei 1.275 und

1.290°C sind die Pellets unlösbar mit der Unterlage verbunden. Neben dem größer bis hohl werdenden Porensystem wird die Brauchbarkeit der Pellets also auch dadurch eingeschränkt, daß die Pellets mit der Unterlage bzw. bei Kontakt auch miteinander versintern. Als geeignetes Intervall für die Brenntemperatur ist daher der Bereich zwischen 1.190°C und 1.230°C anzusehen.

b) Brenndauer

Der Effekt der zweiten Haupteinflußgröße - die Brenndauer - ist in *Bild 6-20* dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe wurde die Brenntemperatur bei 1.220°C konstant gehalten und die Verweildauer zwischen 1 und 60 min variiert (die Pyrolyseparameter waren mit 550°C/20 min unverändert). Es ergibt sich ein im Vergleich zur Brenntemperatur sehr ähnliches Bild sowohl in Farbe, im Bläh- und Erweichungsverhalten sowie hinsichtlich der Klebeneigung: Die Farbe wechselt wiederum von einem in diesem Fall hellen, matten Ziegelrot (1 min) über braunschwarz, mattglänzend (12 min) bis dunkelgrau-schwarz mit Metallglanz (> 30 min). In gleicher Weise steigt auch wieder der Verschlackungsgrad und die Klebeneigung sowie auch die Blasenbildung; bei Verweilzeiten > 24 min sind die Pellets aus den o.g. Gründen unbrauchbar.

Bild 6-20: Auswirkung der Brennzeit



Interessant ist die Detailbetrachtung bei 1 bzw. 3 min aufgrund der Farbunterschiede am Pellet selbst: Die der Strahlungsseite zugewandte Fläche ist deutlich dunkler

schattiert als die Auflagefläche. Aus den bisherigen Betrachtungen ist bekannt, daß dies ein Zeichen stärkerer Wärmeeinwirkung ist, was auch logisch aus den Verhältnissen folgt, da die Unterseite der Pellets auf der Feuerfestunterlage liegt, welche sich zwar in den gezeigten Fällen immer schon vorher im Ofen befand, aber für die Platzierung der Pellets eben aus dem Ofen entnommen werden mußte und dabei etwas abkühlte. Die obere Seite dagegen war dem in diesen Temperaturbereichen dominierenden Strahlungseinfluß direkt ausgesetzt. Bei der Betrachtung der Bruchstücke hätte man zunächst erwarten können, daß die Bruchflächen ebenfalls heller gefärbt seien, da sie ja weder dem Strahlungseinfluß noch einem höheren Wärmetausch infolge Konduktion ausgesetzt waren. Sie sind in beiden Fällen jedoch dunkler und nach 3 min auch stärker versintert als die Außenschale, was ein weiterer Hinweis auf die postulierte Rolle exothermer Reaktionen bzw. stärker reduzierender Verhältnisse im Innern ist (aufgrund der Blähgasentstehung bildet sich ein nach außen gerichteter Druckgradient, so daß wenig Sauerstoff hineindiffundieren kann).

c) Komplementäreffekt von Brenntemperatur und -zeit

Die bisherigen Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß Brenntemperatur- und zeit in gewissen Grenzen parallel wirken, d.h. eine geringe Blähtemperatur kann durch längere Verweilzeiten kompensiert werden und umgekehrt. *Bild 6-21* führt die Ergebnisse dreier Versuche in dieser Richtung auf. Dargestellt sind Pellets, welche wiederum einheitlich bei 550°C/20 min vorgewärmt und dann bei Temperaturen von 1.180, 1.220°C und 1.250°C gebrannt wurden; die zugehörigen Verweilzeiten lauten: 20, 10 und 5 min. Alle drei sind sehr gleichmäßig gebläht, waren nach dem Brennen sehr leicht von der Unterlage zu lösen und weisen ähnliche Farbtöne und Oberflächeneigenschaften aus, wenn auch der dunklere Ton und die stärkere Erweichung der bei 1.250°C gebrannten Probe darauf hinweisen, daß die Brenndauer in diesem Fall noch etwas hätte verringert werden können.

Auch [*HANNIG/WACHTL, 1983*] berichten in ihren Laboruntersuchungen zum Brennen von Tonen, daß das Erreichen der endgültigen Rohdichte ihres Granulats bei 1.150°C 30 min benötigt, sich die Zeitspanne bei 1.200°C auf 10 min verkürzt und bei 1.250°C nur noch 5 min erfordert.

Die im Zuge der Vorversuche im Kammerofen bei niedrigeren Temperaturen von 1.120 bzw. 1.160°C (teilweise auch bis 1.080°C) erhaltenen guten Qualitäten sind also auf die deutlich höhere Brenndauer von 60 min zurückzuführen. Zur Angabe der Blähtemperatur gehört daher immer auch die Nennung der Verweilzeit als zweitwichtigstem Parameter (gleiche Aufheizcharakteristik vorausgesetzt). Die Er-

gebnisse beweisen, daß es durchaus möglich ist, Klärschlamm mit einer gewissen Verteilung von Temperatur und Verweildauer zu Leichtzuschlagstoffen zu brennen; demnach wäre man nicht auf Sonderverfahren wie beispielsweise das Saugzugsintern angewiesen, bei dem die Pellets auf einem wandernden Sinterband durch eine im Kreuzstrom befindliche Heißgas- oder Flammenzone mit engem Temperatur- und Zeitfenster geführt werden [VTI, 1995] (LZS aus MVA-Rostschlacken und -aschen, max. 5-20% Klärschlamm, Feinkoks, Braunkohlenfilterasche).

Bild 6-21: Komplementäreffekt von Brenntemperatur und -zeit



6.4.3.3 Pyrolyse

Wenn im Folgenden von „Pyrolyse“ gesprochen wird, ist dies streng genommen falsch, da dieser Prozeßschritt im Muffelofen durchgeführt wurde, der weder gasdicht ist noch mit einer Inertgaskomponente gespült wurde. Der Verschmelzung vergleichbare Verhältnisse lagen insofern trotzdem vor, als der vorhandene Sauerstoff teils unter Flammenbildung von den flüchtigen Bestandteilen sehr schnell verbraucht wurde (je höher die Temperatur, desto schneller die Abbrandreaktion und desto früher das Sauerstoffdefizit). Bei ausreichender Verweilzeit reichten aber Diffusionseffekte aus, um die relativ langsame Kohlenstoffoxidation zu ermöglichen. Trotzdem wird dieser Schritt, der eigentlich nur einer Vorwärmung entspricht, nachfolgend als Pyrolyse bezeichnet. Ob in der Praxis dann eine Vorwärmung unter vollständigem Sauerstoffabschluß oder eine teilweise Oxidation im Sinne einer Vergasung gewählt würde, hängt zunächst von der erzielbaren Stabilität der vorgewärmten Pellets und erst in zweiter Linie vom Blähergebnis ab, da - wie die Versuche zeigten - auch geringe Restorganikgehalte ein ausreichendes Blähen ermöglichen.

a) Pyrolyseschritt

Flammerscheinungen waren bei der Vorwärmung ab 550°C zu beobachten, bei 450°C kam es nur zu einer starken Rauchentwicklung. Flammenbildung und -

brenndauer waren abhängig von der Temperatur und sind in *Tab. 6-4* aufgeführt. Nur bei höheren Ofentemperaturen brannte der sich deutlich entwickelnde Ruß restlos ab. Die Unvollständigkeit der Verbrennungsreaktion war auch daran zu erkennen, daß Rauch entwich und beim Öffnen der Ofentür nach Erlöschen der Flamme diese sich erneut bildete.

Die eingestellte Ofentemperatur kann jedoch nur als Anhaltswert dienen, da es auch nach Erlöschen der Flammen durchaus noch zu exothermen Reaktionen in den Klärschlampelletts kam, was am sichtbaren Glühen bei Temperaturen über 600°C erkennbar war und das nach Herausnahme aus dem Ofen noch einige Sekunden anhielt. Das Glühen kann als Folge der Kohlenstoffoxidation gewertet werden: Während der Sauerstoff im Muffelofen für eine Verbrennung der Leichtflüchtigen nicht mehr ausreicht, wird durch Diffusionsprozesse zwar langsam, aber für die „träge“ Kohlenstoffverbrennung eine ausreichende Luftmenge zu Verfügung gestellt.

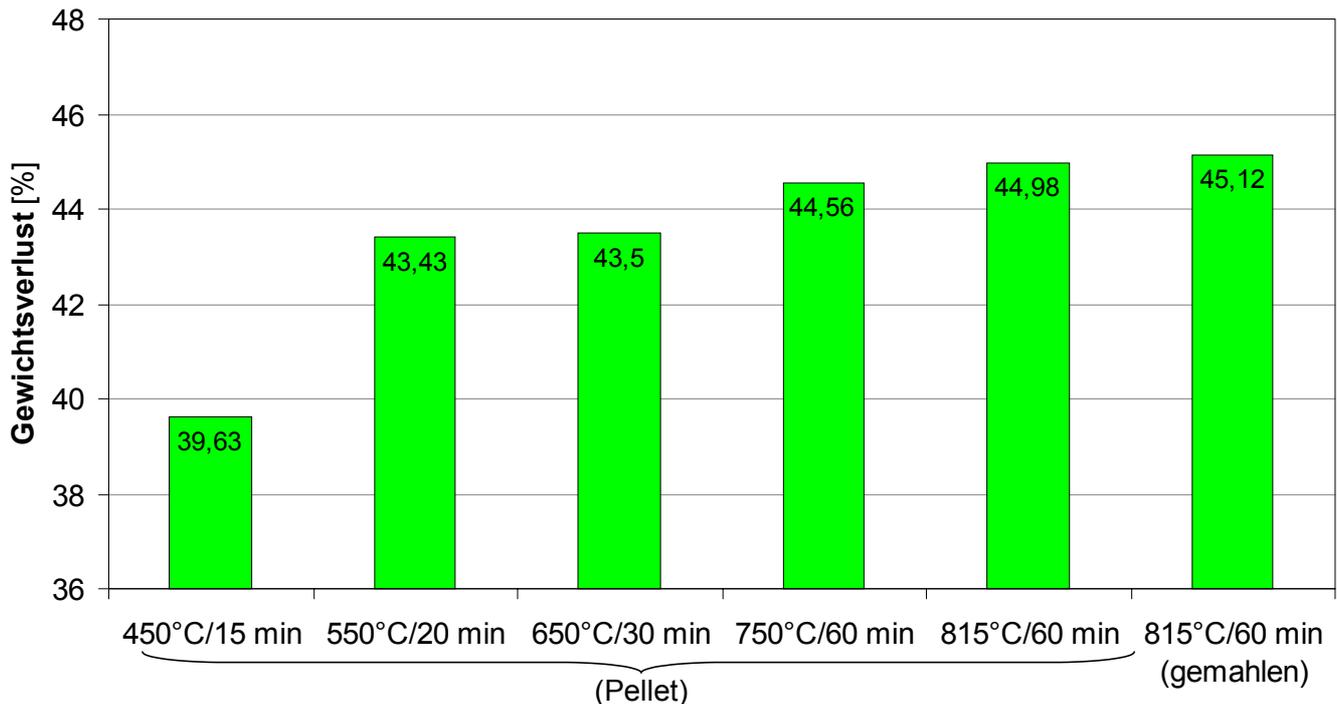
Tab. 6-4: Brennverhalten des Klärschlammes während der Vorwärmung

Temp.	Flamme	Proben.-Nr.
450°C	-	020122
550°C	60 - 195 s	020123
650°C	35 - 135 s	020124
750°C	22 - 112 s	020125
815°C	13 - 50 s	020140

Die Pyrolyse erfüllt zwei Funktionen: Erstens dient sie der Resttrocknung und Vorwärmung, zum Zweiten - und zwangsläufig mit dem Vorwärmvorgang verbunden - werden die flüchtigen Bestandteile ausgetrieben und dem Brennprozeß getrennt zugeführt. Diese Entkoppelung erst ermöglicht die Beherrschung des Gesamtverfahrens, denn die komplette Zugabe des getrockneten Klärschlammes würde durch schlagartige exotherme Reaktionen der Leichtflüchtigen am und im Pellet die erforderliche Einhaltung einer Solltemperatur unmöglich machen und als Regelmoment verbliebe einzig eine veränderliche Luftzugabe; die Einstellung einer bestimmten (konstanten) Ofenatmosphäre wäre damit jedoch hinfällig. Demgegenüber kann nach Austrieb eines Großteils der Organik diese je nach Erfordernis dem Blähofen oder der Nachverbrennung zugeführt werden. Die damit mögliche kombinierte Zugabe von Brennstoff und Luft läßt sich auch bei vorgegebenem Luftverhältnis realisieren.

Der Einfluß verschiedener Temperaturen bzw. Aufenthaltszeiten auf die Elimination der Organik läßt sich aus *Bild 6-22* in Gestalt des Gewichtverlustes und in *Bild 6-23* im Erscheinungsbild der Proben ablesen.

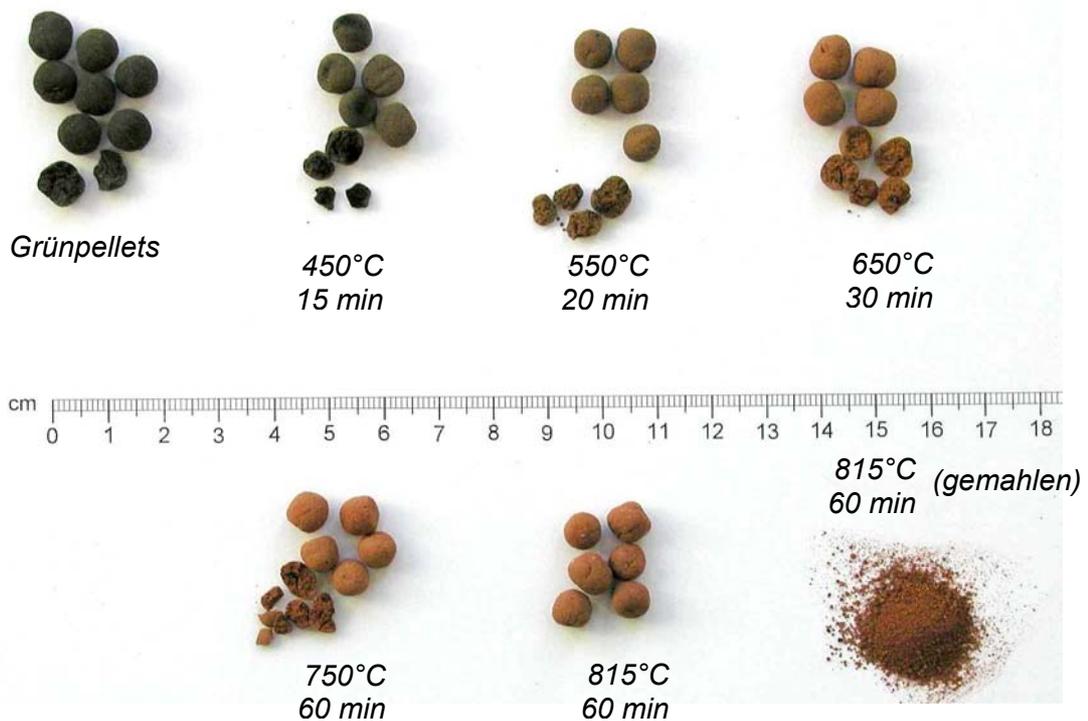
Bild 6-22: Auswirkung variabler Temperatur und Verweilzeit in der „Pyrolyse“ auf den Gewichtsverlust



Alle 6 Proben haben ihre Originalform behalten, sind jedoch geschwunden. Der Gewichtsverlust nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur bzw. Verweilzeit von ca. 40 auf 45% zu. Deutliche Unterschiede sind ebenfalls in der Färbung zu beobachten: Während die bei 450°C und 15 min behandelte Probe eine braune Farbe mit einigen schwarzen Stellen (insbesondere an der Auflagefläche) mit in manchen Fällen teerartigen Flecken aufweist und im Innern durchgängig schwarz ist, zeigt die zweite nur noch wenige schwarze Bereiche im Kern und ist ansonsten rotbraun. Eine weitere Temperatur- resp. Zeiterhöhung führt zu einer zunehmend ziegelroten Färbung, der schwarze Reduktionskern verschwindet vollständig. Dieses durch die fortschreitende Kohlenstoffoxidation verursachte Verhalten sowie die bei niedrigeren Temperaturen erkennbare dunklere Färbung an der Auflagefläche, die nur unzureichend mit der Ofenatmosphäre in Kontakt kommt, beweisen die ungenügenden Bedingungen einer Pyrolyse, welche eigentlich unter Luftabschluß stattfinden sollte. Der steigende Rotanteil dürfte mit der Oxidation von Eisen zusammenhängen; jedenfalls ist die Reaktion zu 3- bzw. 4-wertigem Eisen in der Grobkeramikindustrie

hauptverantwortlich für die typisch ziegelrote Farbe und auch die im Allgemeinen braune Schale von Blähtongranalien rührt daher [HANNIG/WACHTL, 1983], sofern sie nicht beispielsweise durch Bepuderung verändert wird. Berechnet als Fe_2O_3 liegen die Eisengehalte im Ascherückstand von Klärschlamm ca. 3 mal so hoch als bei Tonen (Anhang 10.1.1, Tab. 10-1 bzw. Tab. 10-4). Bei Herausnahme aus dem Ofen liegt zunächst eine Braunfärbung der Pellets vor; erst im Laufe von Minuten tritt bei den höher gebrannten Proben die Rotfärbung auf. Dies stützt die Vermutung, daß die Oxidation von Eisen verantwortlich für die Färbung ist. Die Veraschung der - im Gegensatz zur Pelletform vorliegenden - gemahlene Probe mit deutlich größerer Oberfläche steigert den Gewichtsverlust nur noch marginal, so daß davon ausgegangen werden kann, daß Reaktionen, die auf dem Organikgehalt beruhen weitgehend abgeschlossen sind.

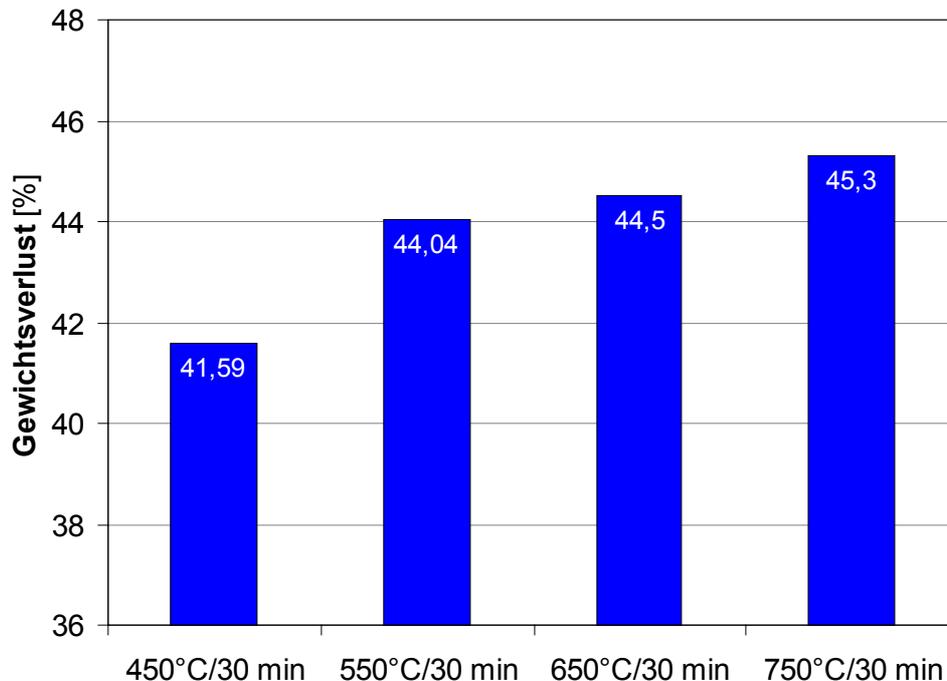
Bild 6-23: Form und Farbe der pyrolysierten Pellets



Die folgenden Abbildungen (Bild 6-24 und Bild 6-25) zeigen, daß sowohl Zeit als auch Temperatur eine gewichtige Rolle spielen. Beide Beispiele veranschaulichen, daß die größte Zunahme des Gewichtsverlusts im Falle der Temperaturvariation aufgrund der Steigerung von 450 auf 550°C und bei der Verweilzeit durch die Erhöhung von 15 auf 30 min erfolgt. Grundlage der einzelnen Darstellungen in Bild 6-22, Bild 6-24 und Bild 6-25 sind Pellets einer Charge, die jeweils derselben Formgebung

unterzogen wurde; unterschiedliche Werte bei Vergleich der Abbildungen untereinander (z.B. bei 550°C/30 min) sind daher in erster Linie Folge der mechanischen Vorbehandlung.

Bild 6-24: Einfluß der Vorwärmtemperatur auf den Gewichtsverlust



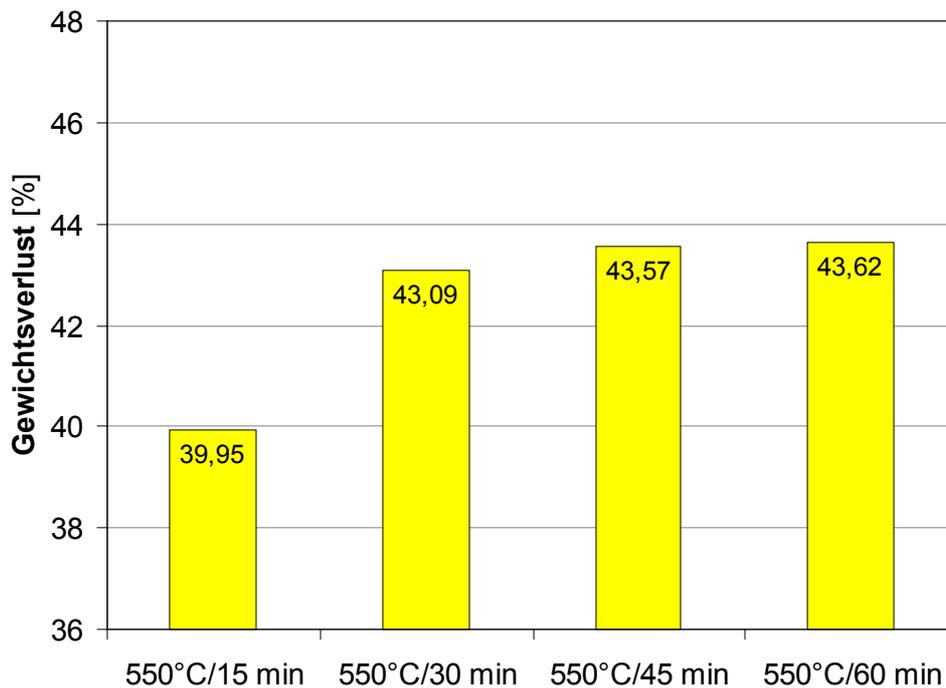
Insbesondere die Betrachtung des Sprunges im Gewichtsverlust bei Erhöhung der Pyrolysedauer von 15 auf 30 min in *Bild 6-25* macht auch deutlich, daß es nicht die Flammenbildung ist, welche laut *Tab. 6-4* bei 450°C noch nicht auftritt und die eine Temperaturerhöhung über den eingestellten Wert für die Pyrolyse bewirken dürfte, die sich für den Anstieg verantwortet.

Wie sich die Variation der Pyrolyseparameter auf die Stabilität der Pellets auswirkt, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gesagt werden. Wünschenswert wäre ein weitgehendes Austreiben der Organik durch lange Verweilzeiten und hohe Temperaturen; inwieweit dies die Festigkeit negativ beeinflusst, da eventuell teerartige Substanzen zersetzt werden, welche quasi als „Kleber“ wirken könnten, darüber läßt sich nur spekulieren. Möglicherweise tritt aber auch der gegenteilige Effekt auf, daß schon erste Sintervorgänge ablaufen (evtl. unterstützt durch den Zusatzstoff Altglas).

In jedem Fall beeinflusst aber die Pyrolysetemperatur den Blähofen sehr deutlich, wie Simulationsrechnungen zeigen: Im reduzierenden Betrieb könnte der Energiebedarf bei hohen Pyrolysetemperaturen nicht mehr durch die Rauchgasenthalpie gedeckt

werden, zumindest dann nicht wenn die Brenntemperatur unter 1.200°C liegt und der Rauchgasvolumenstrom deutlich geringer als beim oxidierenden Brand ausfällt; bei einer Begrenzung der Rauchgasrückführung müßte dann zwischen Blähofen und Pyrolyse eventuell noch ein zusätzlicher Brenner installiert werden, der - aufgrund der thermischen Stickoxidproblematik - immer noch reduzierend oder neutral, d.h. bei $\lambda = 1$, betrieben werden sollte.

Bild 6-25: Einfluß der Vorwärmdauer auf den Gewichtsverlust



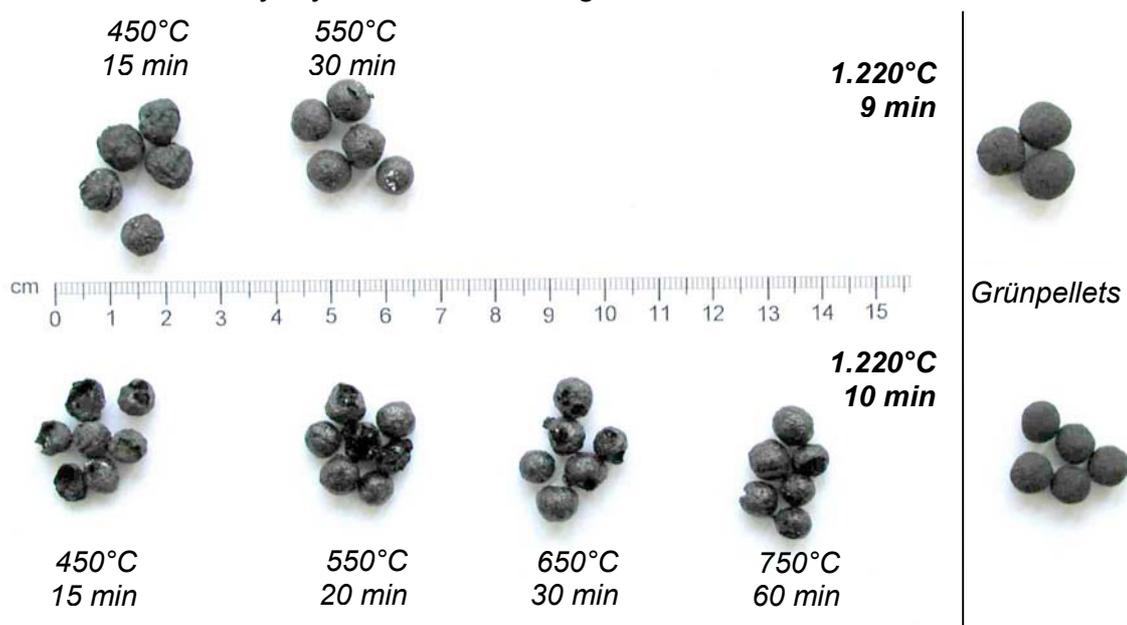
b) Auswirkung auf den Blähprozeß

Die Folgen unterschiedlicher Vorwärmung auf das Blähergebnis zeigt *Bild 6-26*. Hier wurde analog den Pyrolyseparametern in *Bild 6-22* vorgewärmt und dann bei 1.220°C 10 min gebrannt. Entsprechend dem geringen Eliminationsgrad an organischer Substanz weist die bei 450°C/20 min vorbehandelte Probe, den höchsten Verschlackungsgrad auf. Obwohl alle 4 Beispiele bei identischen Parametern gebrannt wurden, sind hier deutliche Effekte, wie sie bei höheren Temperaturen festgestellt werden, sichtbar: Sowohl die stärker ins Grauschwarz abweichende Farbe als auch die Oberflächeneigenschaften, mit beginnendem runzligen Einfallen der Randschicht weisen auf eine Erhöhung über die eingestellte Temperatur des Ofens hin. Dies wird auch durch die innere Struktur der Pellets deutlich: Anstatt eines erwünschten feinporigen Systems entstanden hier durch die starke Gasbildung blasi-

ge bis hohle Körper. Ein deutlich besseres Erscheinungsbild liefert die bei 550°C/20 min pyrolysierte Probe, wenngleich auch hier der Bläheeffekt aufgrund des immer noch hohen Organikanteils hinsichtlich eines zu groben Porensystems zu stark ausgefallen ist. In der erwünschten Weise gebläht sind die Proben 650°C/30 min und 750°C/60 min. Man erkennt folglich, daß das Potential gasbildender Substanzen (nach der Pyrolyse überwiegend in Form von Kohlenstoff) in jedem Fall ausreicht, um den Bläheeffekt zu ermöglichen. Dies wird auch an der Tatsache deutlich, daß selbst nach dem 100 minütigen Aufheizen auf Nenntemperatur, wie es in Abschnitt 6.4.3.1 (*Brennkurven*, S. 202) anhand der Ofenkennlinie gezeigt wurde, immer noch blähfähige Substanzen vorhanden sind. Und auch der Blick auf die konventionelle Blähtonherstellung (S. 91 *„Zusatzstoff zur Blähtonherstellung“*) offenbart, wie wenig organische Substanz für diesen Prozeß notwendig ist.

Eine unzureichende Pyrolyse läßt sich jedoch in gewissen Grenzen wieder durch das eigentliche Brennregime ausgleichen. So ist als Beispiel hierfür noch das Blähergebnis zweier Proben, welche bei 450°C/15 min und 550°C/30 min vorgewärmt und die ebenfalls bei 1.220°C - allerdings nur 9 min lang - gebrannt wurden, aufgeführt. Sie zeigen sowohl in der Form als auch im Porensystem gleichmäßigere Eigenschaften, wobei der Größenunterschied bei $t_B = 9$ bzw. 10 min darauf zurückzuführen ist, daß für die kürzer gebrannten Proben bei der Formgebung die 10 mm Lochmatrize, bei den anderen hingegen ein Bohrungsdurchmesser von 8 mm verwendet wurde.

Bild 6-26: *Einfluß der Pyrolyse auf das Blähergebnis*



Im Ergebnis bleibt festzuhalten: Je mehr Organik ausgetrieben ist, desto gleichmäßiger das Blähergebnis, allerdings muß bei langsamer Aufheizung resp. bei langer Pyrolysedauer bzw. -temperatur das Brennen eventuell bei erhöhter Temperatur oder Verweilzeit stattfinden. Ursächlich hierfür ist weniger das verzögerte Blähen, sondern die Tatsache, daß die exotherme Reaktion der (Rest)Organik im Pellet zu einer schnelleren Aufheizung führt, als es sonst durch den reinen Strahlungsaustausch mit dem Ofen der Fall wäre.

6.4.3.4 Einfluß der Grünlings-Geometrie

[DIETRICH, 1970] kommt in seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß „Rohlinge mit den Ausgangsvolumina $V_R = 0,4-0,7 \text{ cm}^3$ [trocken] die günstigsten Blähergebnisse zeigten“ (untersucht worden war der Bereich $0,06$ bis $2,7 \text{ cm}^3$). Umgerechnet auf die Kantenlänge der würfelförmigen Probekörper erhält man $7,4$ bis $8,9 \text{ mm}$ (Untersuchungsrahmen $3,9 - 14 \text{ mm}$). Dies entspricht auch in etwa - je nach Ausgangs-TR - dem Durchmesser, welchen man nach Trocknung der Pellets aus der 10 mm -Matrize erhält und mit dem die meisten Versuche durchgeführt wurden.

Den Einfluß von Größe und Form auf das Blähergebnis zeigt *Bild 6-27* (Ausgangsdaten in *Tab. 6-5*): Alle Versuchsbeispiele zeigen einen ausgeprägten Bläheeffekt. Erwartungsgemäß führt die sphärische Ausgangsform zu gleichmäßigeren Fertigprodukten. Aber auch die zylindrischen Proben weisen eine deutliche Wölbung auf, welche im Falle ähnlicher Verhältnisse von Durchmesser zu Länge ebenfalls zu kugeligen Aggregaten führt.

Tab. 6-5: Daten der Grünpellets zum Geometrieeinfluß

	1	2	3	4	5	6
Probennr.	020056	020055	020025 I	020025 II	020025 III	020057
Loch-Ø der Matrize	6	8	10	10	10	10
TR bei Formgebung	40	40	40	45	50	35
Form	Kugel	Kugel	Kugel	Zylinder	Kugel	Zylinder
KS Vimbuch vom	04.01.99					10.05.01

Die Brennparameter betragen einheitlich

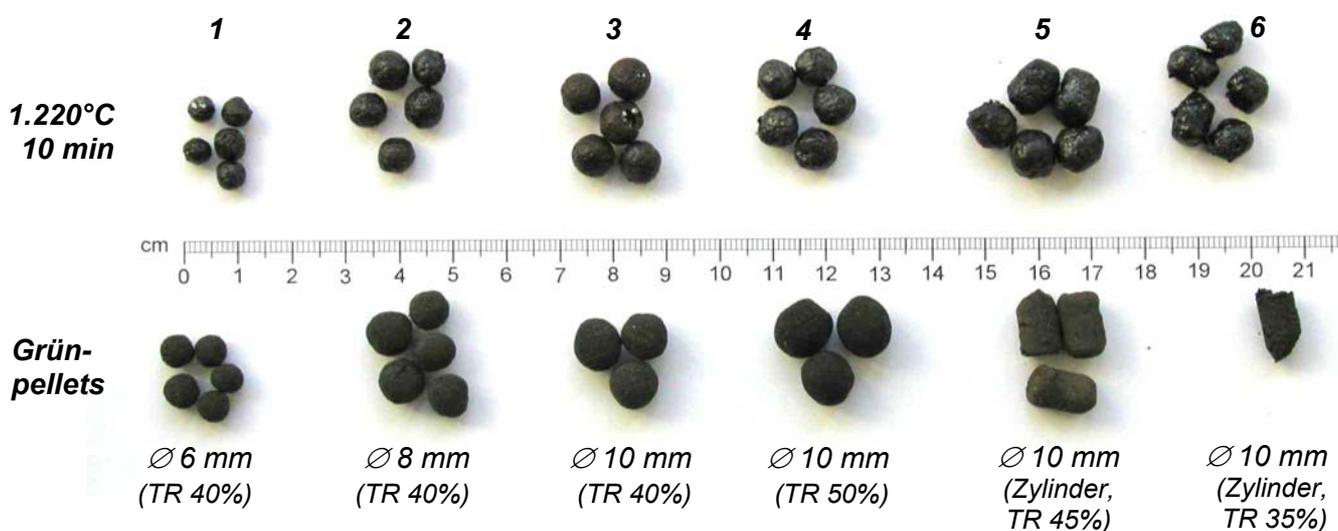
- Brennen $T_B = 1.220^\circ\text{C}$, $t_B = 10 \text{ min}$
- Pyrolyse $T_P = 550^\circ\text{C}$, $t_P = 20 \text{ min}$

Grenzen nach unten ergeben sich aus der Tatsache, daß je kleiner der zu brennende Körper ist, desto schneller können die entstehenden Gase entweichen, d.h. die

Bläheeffekte werden abnehmen. Während die dargestellte Probe noch im Bereich des Akzeptablen liegt, sind die zu 6 mm Feuchtedurchmesser verpreßten Pellets im Falle des Karlsruher Rohschlammes, dessen Brennschwindung deutlich stärker ausfällt, zweifellos schlechter zu bewerten.

Größere Aggregate reagieren hingegen empfindlicher auf hohe Aufheizgradienten, da die ungleiche Temperaturverteilung innen und außen zu verstärkten Thermospannungen führt.

Bild 6-27: Auswirkung von Größe und Form auf das Blähverhalten



6.4.3.5 Einsatz verschiedener Klärschlämme

Der Klärschlamm anhand dessen die meisten Untersuchungen durchgeführt wurden, stammt aus Bühl-Vimbuch. Hier wurden ebenfalls wie bei den Schlämmen aus Karlsruhe und Sasbachried zu verschiedenen Zeiten Proben geholt. Die Schlämme aus dem Jahr 1997 wurden überwiegend für die Vorversuche eingesetzt, teilweise aber auch, um die im Rohofen erhaltenen Parameter nochmals an den Ursprungsproben zu verifizieren. Schwankungen der Schlammqualität, die sich beispielsweise auf die Blähfähigkeit auswirken könnten, wurden dabei nicht festgestellt: So ließen sich bei den Vimbacher und Karlsruher Proben in jedem Fall Leichtzuschläge zu 100% aus Klärschlamm herstellen, beim Sasbachrieder jedoch in keinem.

In der Trocknungsanlage Offenburg (Sulzer-Escher Wyss) werden neben Klärschlammproben der Städte Offenburg und Lahr auch weitere aus dem Ortenaukreis mitbehandelt (u.a. auch teilweise der Schlamm aus Sasbachried, sofern eine Verwertung in der Landwirtschaft jahreszeitlich bedingt nicht möglich ist).

Tab. 6-6: Eingesetzte Klärschlämme

	Herkunft [-]	Art [-]	Datum [-]	TR [%]	oTR [%]	Größe [EW]	Schlamm [-]
Vimbuch	AZV ‚Bühl und Umgebung‘	entwässerter Schlamm	05.03.97	33	48	80.000	Faul-
			04.01.99	31	^{a)} 55		
			10.05.01	26	^{a)} 53		
Karlsruhe	Neureut	entwässerter Schlamm	01.04.97	25	61	600.000	Roh-
			30.06.00	25	^{a)} 66		
Sasbachried	AZV ‚Sasbach-tal‘	entwässerter Schlamm	03.02.97 31.05.00	20 17	60 ^{a)} 51	20.000	Faul-
Offenburg	Trocknungs-anlage	Trockengranulat 2-4 mm	01.08.96	92	^{a)} 46	-	Faul-
Fa. Swiss Combi	IFAT 99	Trockengranulat 2-5 mm	05/99	93	52	-	Faul-
Fa. Mozer	ATV-Bundesta-gung	Trockengranulat 2-3 mm	09/00	92	^{a)} 43	-	Faul-
Schwarzach	unbekannt	entwässerter Schlamm	06/96	^{b)} 93	^{a)} 45	-	?

^{a)} 60 min bei 815°C (die übrigen oTR-Angaben stammen von den Be-treibern und sollten demnach bei 550°C/60 min ermittelt worden sein)

^{b)} nach Trocknung

Das Granulat der Fa. *Swiss Combi* stammt von der IFAT 99 und stellt ebenso wie jenes der Fa. *Mozer*, welches anlässlich der Ausstellung bei der ATV-Bundestagung 2000 erhalten wurde, eine Beispielprobe eines indirekt betriebenen Trommeltrockners dar; diese beiden Trockengüter sind gleichmäßiger und mit einer etwas glatteren Oberfläche geformt als das Granulat aus der Offenburger Wibelschicht-trocknung.

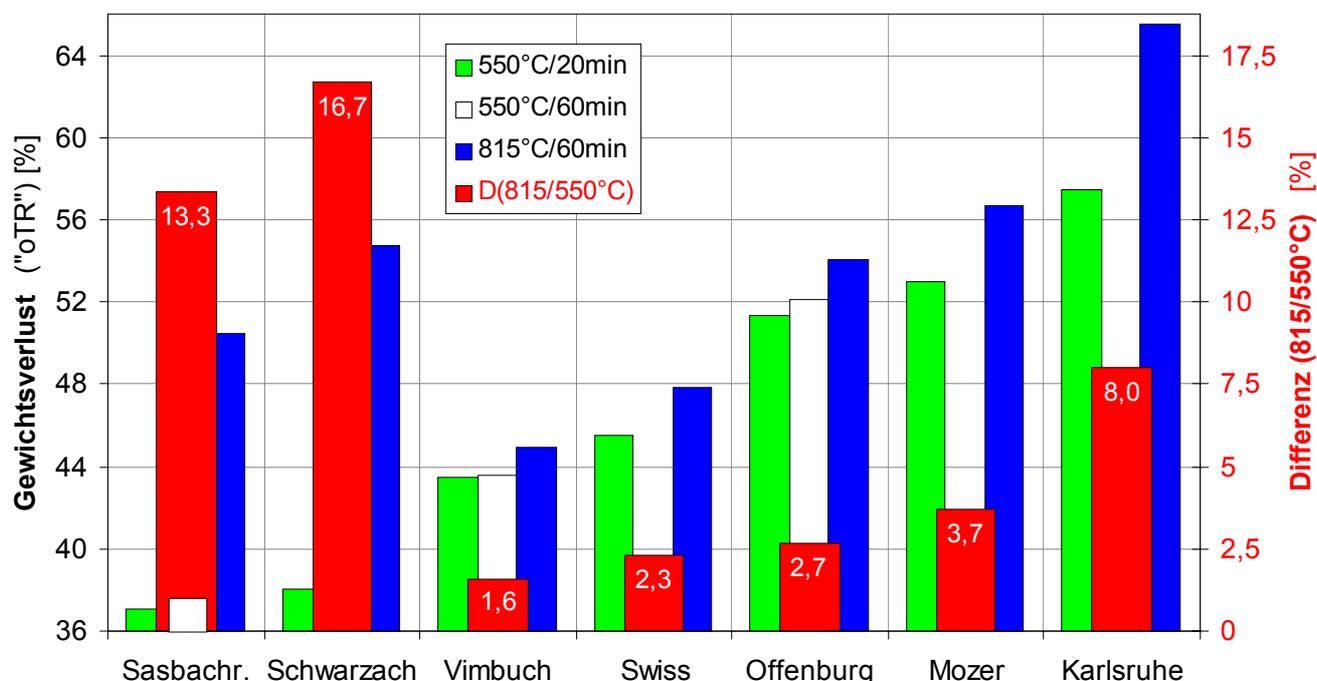
Der Klärschlamm aus *Schwarzach* wurde einem Schlamm-lagerplatz für die Land-wirtschaft entnommen; dessen genaue Herkunft ist jedoch ungewiß. Geruch und Farbe lassen auf einen schlecht ausgefaulten oder nur teilstabilisierten Schlamm schließen.

a) Pyrolyse

Bild 6-28 zeigt als Charakteristikmerkmal der eingesetzten Schlämme deren Ge-wichtsverlust beim Erhitzen: Dargestellt sind zum einen der Glühverlust bei 550°C und einer Haltezeit von 20 min, was bei den meisten Versuchen als Vorwärmstufe benutzt wurde; zum Vergleich hierzu die bei einer Haltezeit von 60 min erhaltenen Werte bei 550°C, was dem nach DIN 38414 S3 (DEV S3) bestimmten Glühverlust (oTR) entspricht und der in Anlehnung an DIN 51719 bestimmte Aschegehalt von

Brennstoffen bei 815°C und 60 min, allerdings ohne die vorige Aufheizung, sondern eine Direkteingabe in den Ofen.

Bild 6-28: Klärschlammcharakteristik hinsichtlich der thermischen Behandlung



Die Schlämme sind hierbei in aufsteigender Reihenfolge hinsichtlich des Gewichtsverlustes in der Pyrolysestufe (550°C/20 min) geordnet. Die parallel erhaltenen Werte nach 60 min für die Schlämme Sasbachried, Vimbuch und Offenburg liegen erwartungsgemäß geringfügig höher. Eine je nach Schlamm deutliche Steigerung zeigt die Erhöhung der Veraschungstemperatur auf 815°C. Die Differenz zum Basiswert (550°C/20min) ist auf der 2. Ordinate dargestellt. Demnach unterscheiden sich die Werte um relativ geringe 1,6% im Falle Vimbuch, bis 8% für den Karlsruher Klärschlamm; die Differenz nimmt dabei analog dem Gewichtsverlust zu (zu erwähnen bleibt in diesem Zusammenhang, daß sämtliche Bestimmungen in der Pellet- bzw. Granulatform stattfanden), d.h. der zunehmende Organikgehalt verlangt zur Veraschung höhere Temperaturen. Zu erklären ist dies wie folgt: Nach dem relativ schnellen Austreiben der flüchtigen Bestandteile - überwiegend zwischen 350 und 430°C - verbleibt als Rest noch ein Kohlenstoffgerüst (erkennbar an der schwarzen Färbung der Pellets bei den Pyrolyseversuchen); der nun erfolgende Feststoffabbrand läuft erheblich langsamer ab und ist insbesondere bei höheren Organikgehalten nicht unbedingt bei den von der DEV S3 geforderten Standards ab-

geschlossen, was insbesondere beim Karlsruher Rohschlamm besonders gut zu erkennen ist.

Aus der Reihe fallen die Werte für Sasbachried und Schwarzach: Beide weisen bei 550°C die geringsten bei 815°C dagegen die höchsten Gewichtsverluste auf; beide zeigen nach dem Glühen auch deutliche Farbunterschiede zu den übrigen Proben, wie aus *Bild 6-29* ersichtlich ist: Während jene je nach Temperatur eine deutlich braune bis ziegelrote Färbung aufweisen, sind diese grau bis beige gefärbt.

Bild 6-29: Pyrolyse verschiedener Schlämme



Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, daß es sich um kalkstabilisierte Schlämme handelt. Nach Betreiberangaben aus Sasbachried, werden die Schlämme zwar gekalkt, sofern sie zur landwirtschaftlichen Verwertung bestimmt sind, in diesem speziellen Fall, sollte es sich jedoch ausdrücklich um einen ungekalkten Schlamm handeln. Fakt ist weiterhin, daß es sich laut *Tab. 6-2* bzw. *Bild 6-2* um einen Schlamm mit äußerst niedrigem Siliziumgehalt handelt; da sich die Anlagen Vimbuch und Sasbachried in benachbarter Lage befinden und sich daher auch vom geologischen Background nicht unterscheiden, liegt auch insofern die Vermutung einer Kalkzugabe nahe. Der Kalkzerfall beginnt etwa bei 550°C und der Dissoziationsdruck des Kohlendioxids steigt bis 908°C exponentiell auf den Umgebungsdruck von 1 bar an [*RIEDEL, 1987*], d.h. er zerfällt bei dieser Temperatur in kürzester Zeit vollständig zu

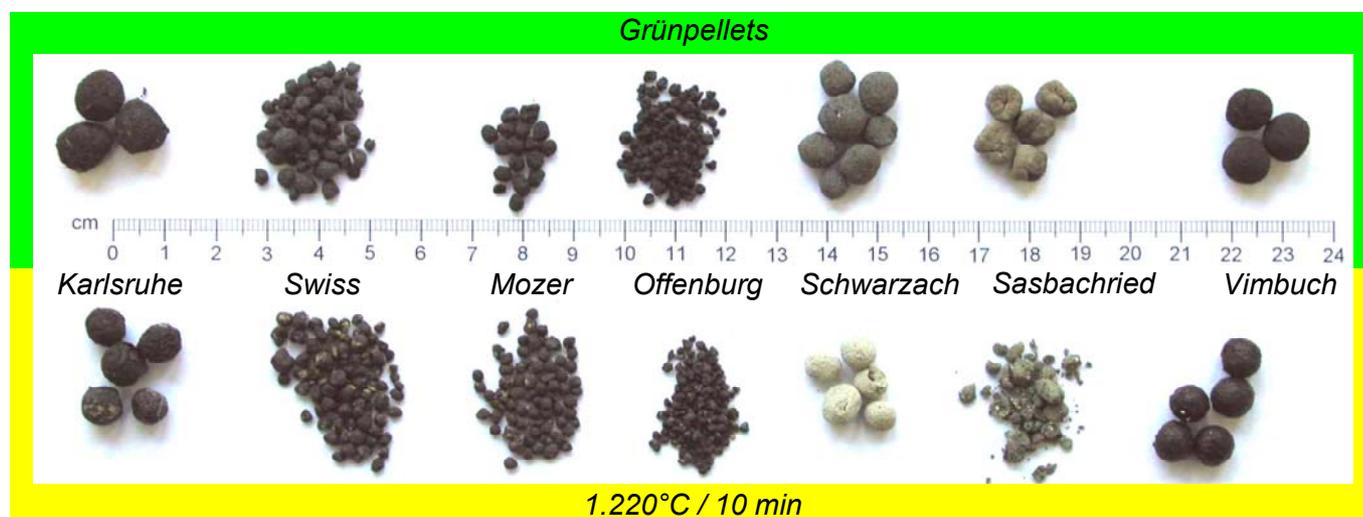
CaO und CO₂, was mit einem Masseverlust von knapp 44% verbunden ist (zur Erinnerung: dieser Vorgang entspricht dem Kalzinieren, d.h. Entsäuern bei der Zementherstellung bei etwa 850°C).

Aus *Bild 6-29* wird weiterhin die schon bekannte Tatsache ersichtlich, daß die Rotfärbung mit steigender Temperatur zunimmt bzw. eine Entfärbung der Graustufen eintritt. Dieser Farbwechsel von ‚braun‘ und ‚grau‘ ist in erster Linie auf die zunehmende Kohlenstoffentfernung zurückzuführen. Die Rotfärbung dürfte wie erwähnt durch die Aktivierung von Eisenoxiden hervorgerufen werden.

b) Brennen

Das Blähergebnis dieser Proben aus 100% Klärschlamm mit identischen thermischen Parametern, d.h. Pyrolyse bei 550°C/20 min (Karlsruhe als Rohschlamm 30 min) und Brennen 1.220°C/10min, zeigt *Bild 6-31*. Die schon mehrfach gezeigten Vimbacher Granulate weisen einen optimalen Bläheeffekt auf; vergleichbar hierzu sind die handgeformten Karlsruher Pellets, bei denen eine geringfügig stärkere Hitzeinwirkung an der freien Oberfläche zu beobachten ist, was die Folge des trotz längerer Vorwärmung höheren Organikgehaltes sein dürfte. Die Sasbachrieder Probe ist hingegen zerfallen, weder gebläht, noch gesintert, während die drei übrigen großtechnisch hergestellten Trockengranulate ebenfalls einen zufriedenstellenden Bläheeffekt zeigen. Die helleren Stellen rühren von anhaftendem Zement her, da die Granulate als Haufwerk in den Tiegel gegeben worden waren und ein Verkleben durch den Zusatz von Zement verhindert werden sollte (siehe hierzu 6.4.4 *Feuerfestmaterial*, Abschnitt b)).

Bild 6-30: Brennverhalten unterschiedlicher Schlämme



Das Offenburger Granulat weist hierbei die größte Schwindung auf, obwohl es im Organikgehalt zwischen den Proben ‚Swiss Combi‘ und ‚Mozer‘ liegt und im Kornband ebenfalls vergleichbare Werte annimmt. Vermutlich ist der unterschiedliche Trocknungsprozeß (Wirbelschicht, statt Trommeltrockner) Ursache für eine geringere Rohdichte, die sich dann in stärkerem Schwinden bemerkbar macht. Dadurch erhält man noch einmal einen Hinweis auf den Größeneinfluß: Ist aufgrund der Vorbehandlungsstufen oder eines höheren Organikgehaltes mit einer verstärkten Pyrolyse- bzw. Brennschwindung zu rechnen, sollte für die Grünpellets eher ein größerer Durchmesser gewählt werden, da ansonsten der Bläheffekt darunter leidet.

c) Schmelzverhalten

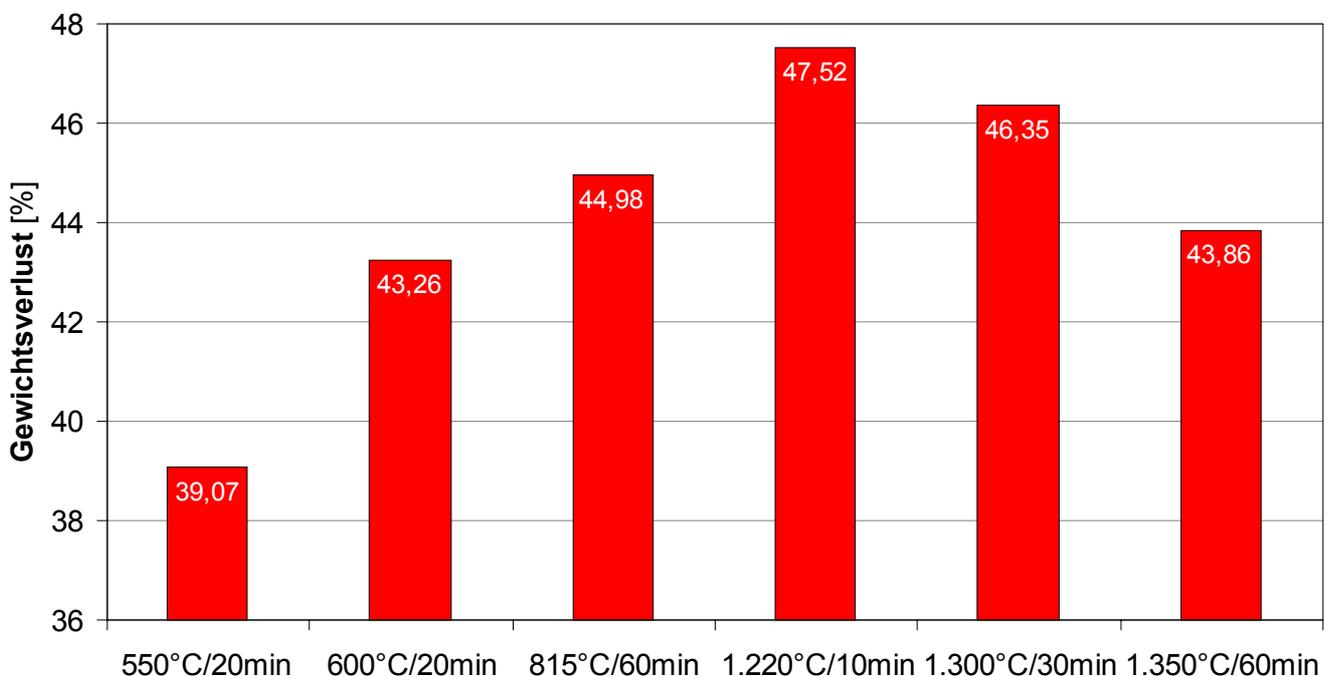
Wie schon aus den Versuchen zur Ermittlung der optimalen Brenntemperatur und -zeit ersichtlich liegt der Halbkugel- resp. Schmelzpunkt für den Vimbacher Schlamm im Bereich von 1.280°C. Es lag daher nahe, auch die nicht sinternden Schlämme aus Schwarzach und Sasbachried diesbezüglich genauer zu untersuchen.

Bild 6-31 führt für den Vimbacher Schlamm den Glühverlust über die beim Blähen angewendeten Temperaturen (1.220°C) hinaus auf: Er steigt mit zunehmender Temperatur über den bei 815°C ermittelten Aschegehalt (45%); eine weitere Temperaturerhöhung auf 1.300°C bzw. 1.350°C und 30 resp. 60 min Aufenthaltszeit führt dann jedoch zu einer Abnahme des Gewichtsverlusts. Offensichtlich ermöglicht die geringe Viskosität gepaart mit einer langen Verweildauer die Aufnahme von Sauerstoff auf dem Wege der Diffusion, so daß die verbliebene Aschematrix stärker oxidiert wird und das Gewicht daher zunimmt.

Bild 6-32a zeigt die Ergebnisse bei 1.300°C/30 min und 1.350°C/60 min: Bei 1.300°C hat man eine zähflüssige Schmelze; die eingebrachten Pellets sind zu einer stark glänzenden, braunschwarzen Masse zerflossen. An der Oberfläche sind bis zu 1 mm große Poren zu erkennen, die auf eine andauernden Gasbildung hinweisen, welche sich auch in deutlich vernehmbaren Knistergeräuschen bemerkbar machen. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Kohlenstoffreste, die aufgrund der schnellen Erhitzung quasi in der sich bildenden Schmelze fixiert wurden und erst im Zuge der sich erniedrigenden Viskosität wieder mobilisiert und oxidiert werden. Nicht auszuschließen sind aber auch mineralische Umwandlungsprozesse, welche bei dieser geringen Probenmenge aber wahrscheinlich nicht über 30 min Gase abspalten könnten. Mit einer weiteren Erhöhung um 50 K wird der Fließpunkt deutlich überschritten: Die Schmelze bedeckt die gesamte Tiegeloberfläche und „schwappte“ aufgrund der Düninflüssigkeit beim vorsichtigen Herausziehen aus dem Ofen fast

über. Farblich unterscheiden sich beide Proben kaum voneinander. In den ersten Minuten waren auch bei der höher gebrannten Schmelze Knistergeräusche zu vernehmen, im Gegensatz zur vorigen Probe ist die Oberfläche jetzt aber vollkommen glatt. Während die schwarze Farbe bei Schlackegranulat aus der (reinen) Steinkohlenschmelzfeuerung größtenteils auf - allerdings sehr geringe - C-Reste zurückzuführen ist und dies wohl auch mitverantwortlich für die braunschwarze Farbe der Klärschlampelletts sein dürfte, müssen im vorliegenden Fall andere Komponenten die Färbung hervorrufen, denn die ausreichend hohen Temperaturen verringern die Viskosität soweit, daß die Moleküle beweglich werden, und die hinreichende Verweildauer (60 min) gewährleistet den Sauerstofftransport durch Diffusion, so daß der färbende Kohlenstoff weitgehend entfernt sein sollte: Laut [SCHMIDT, 1994] verursachen Schwermetalle - und hier insbesondere Eisen-, Chrom- und Nickel-Oxide - die dunkelbraune bis schwarze Farbe von Klärschlamm-Schmelzgranulat. Als Beleg hierfür kann auch das Schmelzverhalten des Schwarzacher Schlammes dienen (Bild 6-32b). Aufgrund von Vorversuchen war bekannt, daß dieser Schlamm alleine keine Blähneigung zeigt und auch in seinem Sinterverhalten abweicht. Daher wurden von vornherein höhere Brennparameter gewählt (Tab. 6-7).

Bild 6-31: Gewichtsverlust beim Brennen (KS Vimbuch)



Bei 1.250°C sind die Proben nur geringfügig versintert ebenso bei 1.350°C. Aus der beige-grauen Färbung der Pyrolyse (siehe *Bild 6-29*) wurde eine ockerfarbene bis grün-ocker gesprenkelte. Erst bei 1.450°C erhält man harte versinterte Pellets, die gegenüber den vorigen Versuchen noch einmal deutlich geschrumpft sind; die Oberfläche weist eine braune Farbe auf, ein Bläheffekt ist nicht zu erkennen (hierzu ist zum einen die Oberfläche nicht dicht genug versintert, zum andern sind bei diesen Temperaturen keine nennenswerte Gasbildungsreaktionen mehr zu erwarten). Der selbe Schlamm ebenfalls bei 1.350°C/60 min gebrannt - allerdings bei der Saarstahl AG unter Stickstoffatmosphäre, nachdem er vorher bei 550°C/60 min verascht worden war, liefert ein völlig konträres Bild: Er ist wie das Vimbacher Material vollkommen zu einer gelblich klaren Flüssigkeit aufgeschmolzen. Offensichtlich verhindert die Sauerstofffreiheit der Ofenatmosphäre die Oxidation der o.g. Metalle, so daß es zu keiner Dunkelfärbung kommt und wie beschrieben führt eine reduzierende Atmosphäre zu einer deutlichen Erniedrigung der keramischen Temperaturen.

Tab. 6-7: Brennparameter des Schwarzacher und Sasbachrieder Klärschlammes

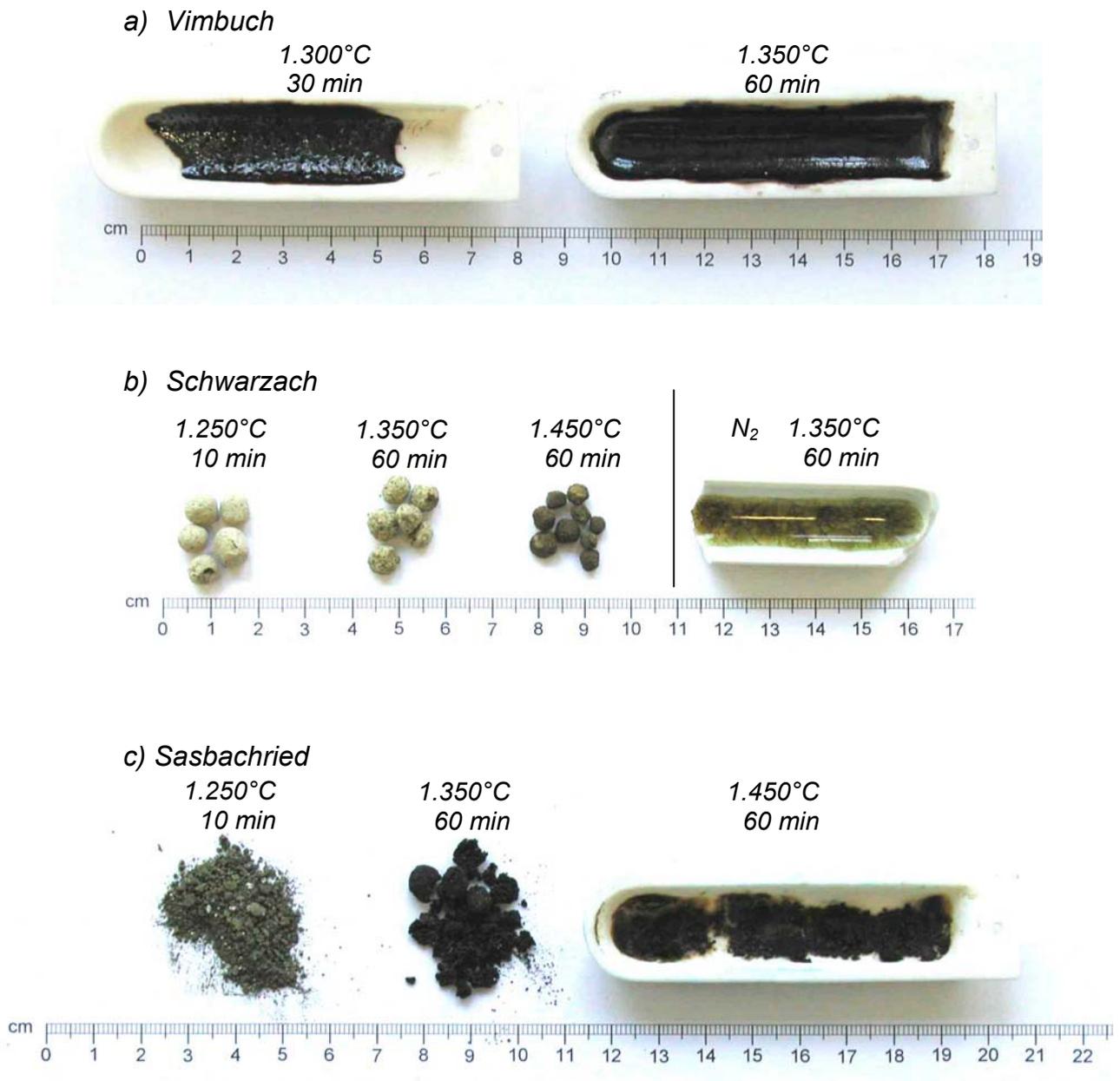
Pyrolyse		Brennen	
T _P [°C]	t _P [min]	T _B [°C]	t _B [min]
550	20	1.250	10
		1.350	60
		1.450	60

Ähnliche, für die Leichtzuschlagherstellung völlig unzureichende Ergebnisse liefert der Sasbachrieder Schlamm: Hier zerfallen die schon bei der Formgebung und nach der Pyrolyse hinsichtlich ihrer mechanischen Instabilität auffallenden Formlinge allein schon durch das statische Brennen; eine schwache Versinterung ist allenfalls im Ansatz bei 1.350°C zu erkennen, bei 1.450°C reagiert die Asche - anders als ‚Schwarzach‘ - mit der Al₂O₃-reichen Unterlage, ohne daß eine Schmelzbildung erkennbar wäre. Die Brennfarbe ändert sich von ‚grau‘ nach der Pyrolyse über einen Grüntich ins Braunschwarze.

Die ‚Japan Sewage Works Agency‘ hat die Schlackefließpunkte zahlreicher Klärschlämme in Abhängigkeit ihrer *Basizität B* ermittelt (*Bild 6-33*), wonach die Schlacken mit $B = 0,3-0,4$ ein Minimum bei etwa 1.200°C durchlaufen, was auch von [SCHMIDT, 1994] - allerdings ohne Angabe von eigenen Versuchen oder Literatur - bestätigt wird. Die in dieser Arbeit untersuchten Schlämme weisen jedoch einen deutlich höheren Fließpunkt auf. Für den Vimbacher Schlamm liegt er zwischen

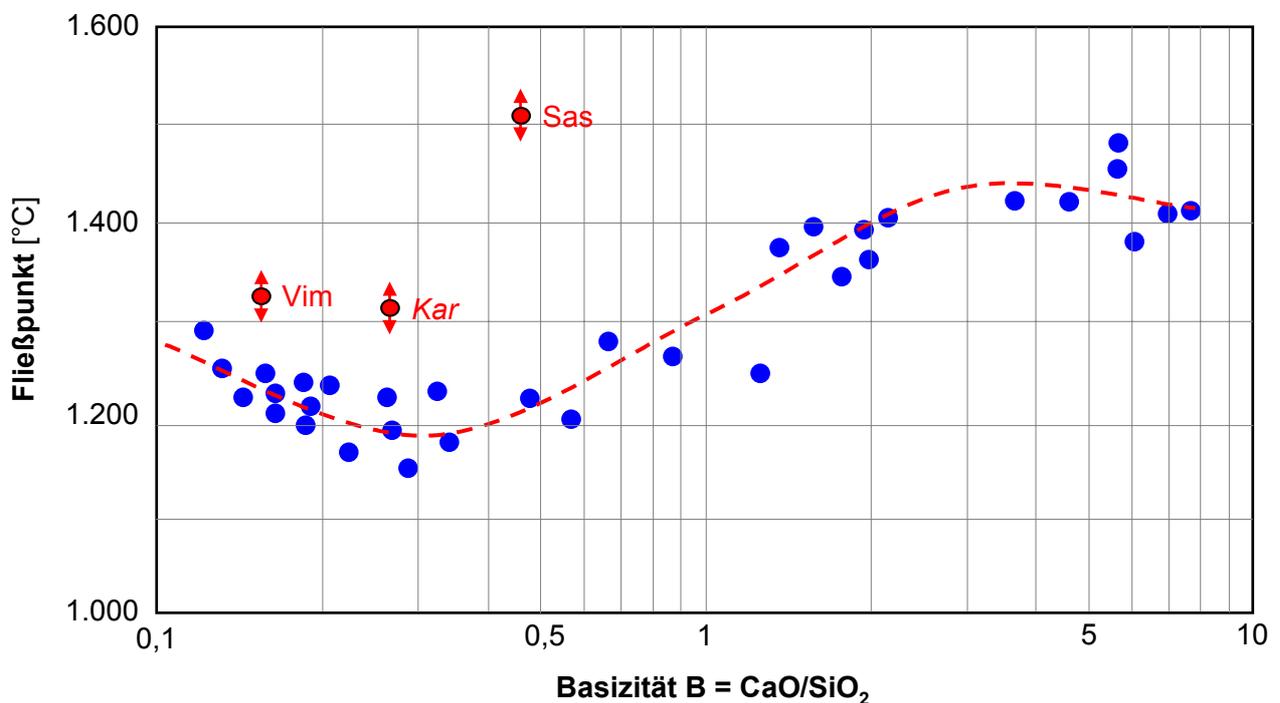
1.300 und 1.350°C, für Sasbachried und Schwarzach (hier nicht dargestellt, da keine Analyse vorliegt) deutlich über 1.450°C. Das Schmelzverhalten der Karlsruher Probe wurde zwar nicht untersucht, gleich aber - was die Sintereigenschaften beim Blähen anging - dem Vimbacher Schlamm bzw. zeigte beim qualitativ „reduzierenden Brand“, d.h. simultanes Brennen mehrerer Proben im Kammerofen bei 1.200°C/60 min eine eher stärkere Verschlackungstendenz, so daß der Fließpunkt sogar noch etwas darunter liegen dürfte.

Bild 6-32: Schmelzverhalten verschiedener Schlämme



In *Bild 6-34* sind die Auswirkungen aufgeführt, welche eine Kalkzugabe auf das Schmelzverhalten von Quarz bewirkt. Die Flußmittelwirkung, d.h. vereinfacht die Schmelzpunkterniedrigung, durch das Zumischen von CaO ist vergleichsweise bescheiden (siehe hierzu auch den Effekt von Soda im Kapitel *Feuerfestmaterial* (S. 235)). Erst ab Kalkanteilen von > 25% in der Mischung kommt es zu einer merklichen Verringerung der Schmelztemperatur, die bei etwa 36% ihr Minimum mit 1.436°C zeigt. Ab etwa 65% CaO ist jedoch wieder ein starker Anstieg der Schmelztemperatur zu beobachten. Oberhalb der Liquiduslinie (Erstarrungslinie) liegen alle Phasen als Schmelze vor (weißes Gebiet), unterhalb der Soliduslinie (Schmelzlinie) liegen alle Phasen in fester Form (schwarzer Bereich) mit wechselnden Kristallmodifikationen vor, welche durch die vertikalen und horizontalen Linien begrenzt werden; dazwischen koexistieren Schmelze und Festphase. Die Betrachtung dieses Systems - gepaart mit dem Gewichtsverlust der Proben Sasbachried und Schwarzach - stützt demnach die Vermutung, daß es sich um kalkstabilisierte Schlämme handelt.

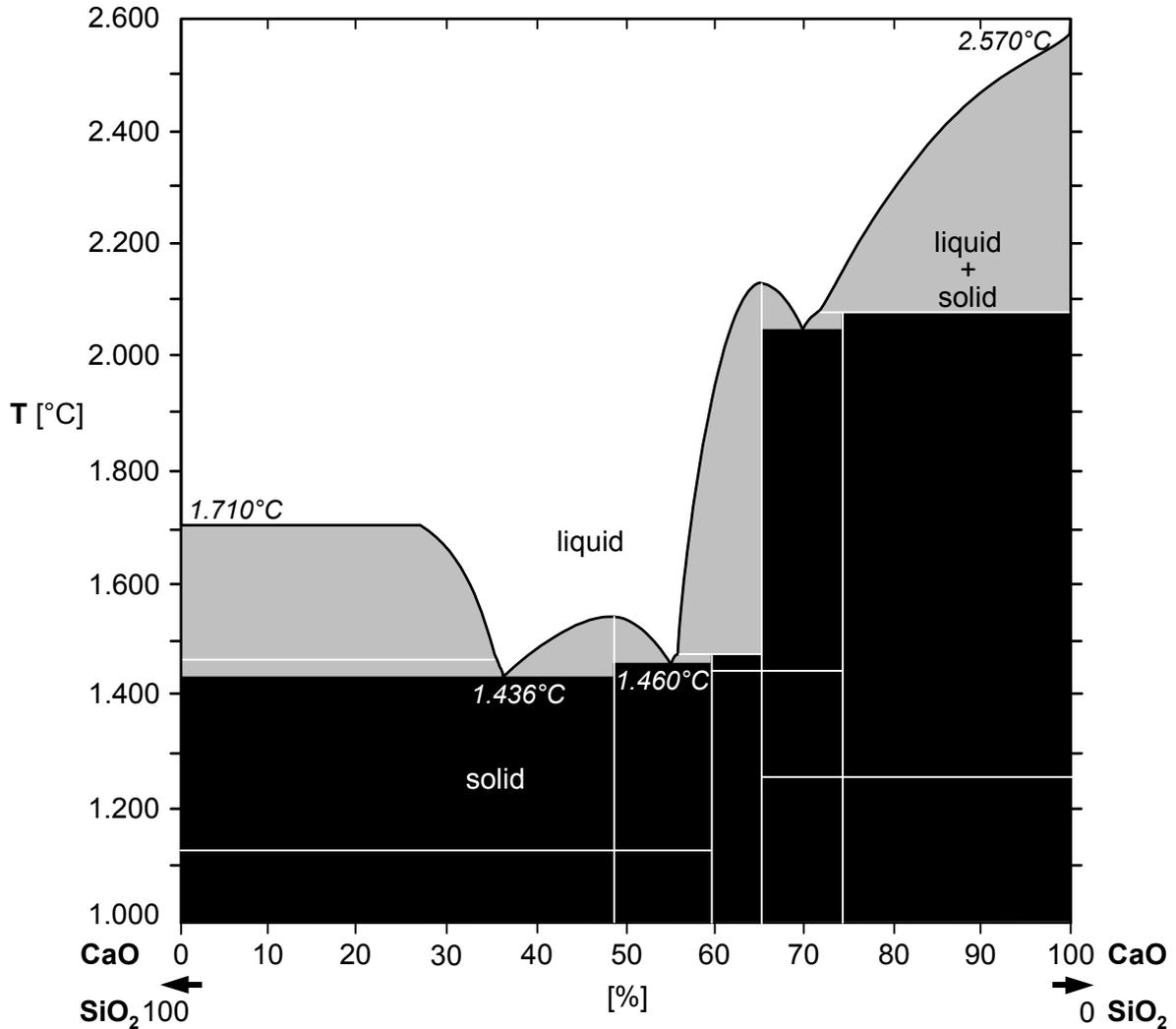
Bild 6-33: Schlackefließpunkt als Funktion der Basizität (nach [RIZZON, 1991])



Natürlich beschreibt diese Darstellung nur um ein grob vereinfachendes Modell des Vielstoffsystems Klärschlamm(asche); allein die Ausweitung auf 3 Spezies läßt das Ganze jedoch unanschaulich werden. Für eine erste Abschätzung der Auswirkun-

gen verschiedener Zugaben im Wechselspiel mit den dominierenden Komponenten eignet es sich aber dessen ungeachtet.

Bild 6-34: Binäres System SiO_2/CaO (nach [LEVIN ET AL., 1969])



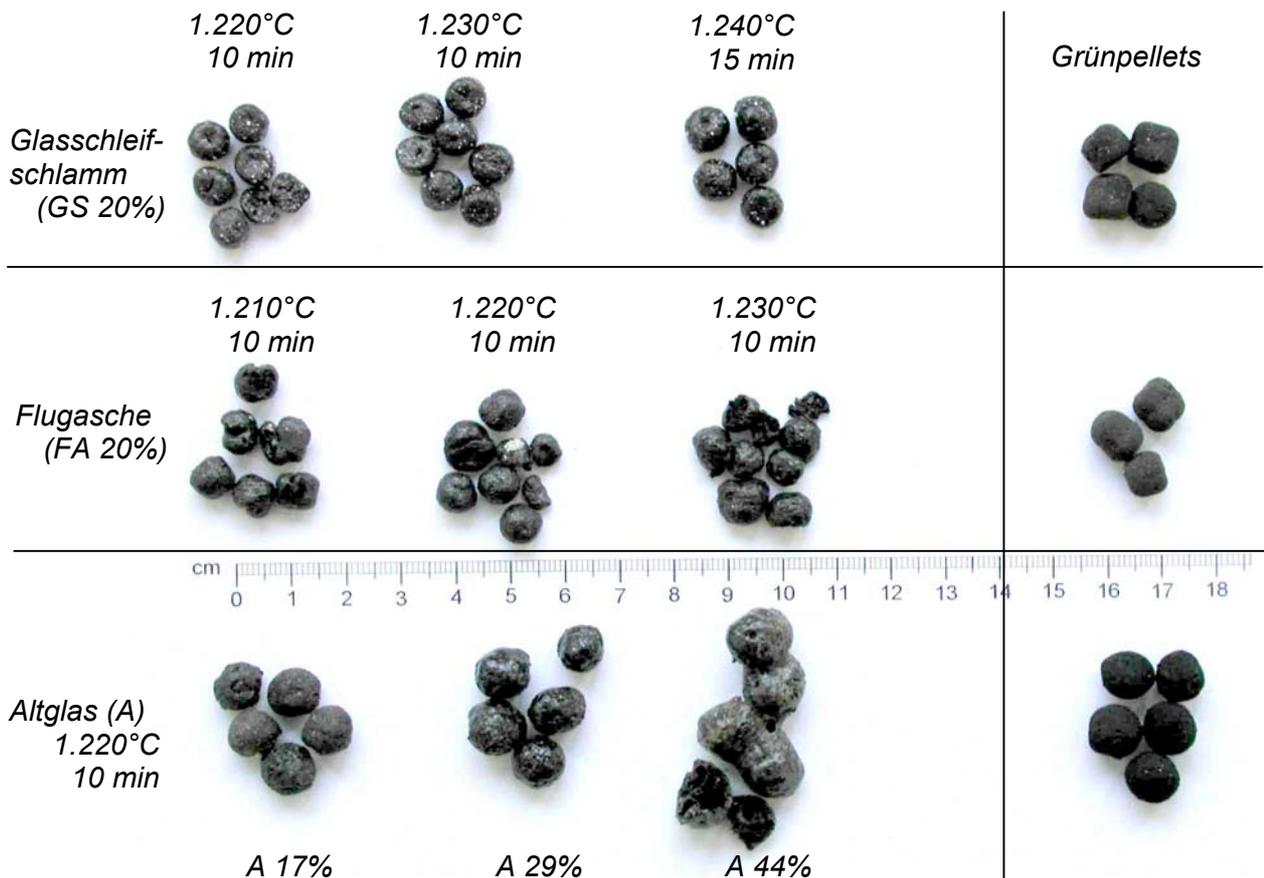
6.4.3.6 Auswirkung von Zusatzstoffen

Aus den Vorversuchen war bekannt, daß sich geringe Mengen von Altglas auf den allein nicht blähfähigen Schlamm aus Sasbachried sehr positiv auswirkten. In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, ob sich auch Steinkohlenflugasche oder Glasschleifschlamm, die den Vorteil hätten, nicht wie Altglas gemahlen oder wie Quarzpulver o.ä. teuer eingekauft werden müßten, für diese Aufgabe eignen; als Nebeneffekt sollte die Auswirkung auf die Formgebung untersucht werden: Ein Stabilitätseffekt auf die Grünlinge ließ sich jedoch weder im Guten noch im Schlechten

feststellen. Lediglich das Fließverhalten des Schlammes bei der Pelletierung verbesserte sich bei hohen TR-Gehalten in Folge der „Schmiermittelwirkung“ der kugligen Mikropartikel.

Die Anteile der *Zusatzstoffe* sind hierbei jeweils auf das gebrannte *Produkt bezogen*. Ihr Einfluß auf das Brennverhalten hingegen ist unterschiedlich: Während ein **Flugasche**zusatz (FA) von 11 (nicht dargestellt) bzw. 20% auf den Vimbucher Klärschlamm keine erkennbaren Auswirkungen auf das Blähergebnis bzw. das Sinterverhalten zu haben scheint (jeweils 10 min gebrannt bei $T_B = 1.210^\circ\text{C}$, 1.220°C und 1.230°C), wird die Festigkeit der vorgewärmten Pellets drastisch herabgesetzt, so daß sie zum anschließenden Brennen nur sehr vorsichtig auf die Feuerfestunterlage gesetzt werden konnten.

Bild 6-35: Einfluß von Zusatzstoffen I: KS Vimbuch



Der eingesetzte **Glasschleifschlamm** (GS) zeigt diesen festigkeitsmindernden Einfluß nicht; hinsichtlich des Blähverhaltens ist ebenfalls keine Verbesserung festzustellen, eher eine Tendenz zu höheren, erforderlichen Temperaturen, wie *Bild 6-35*

zeigt: Die bei 1220°C gebrannten Proben zeigen noch die Ursprungsform, bei 1.230°C ist ein geringes Blähen zu erkennen, das aber erst bei 1.240°C zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

Die hier nicht dargestellte Kombination 11% FA / 11% GS liegt in ihrem Erscheinungsbild zwischen den Einzelkomponenten und hebt die negative Wirkung der Flugasche bezüglich der Koksstabilität offensichtlich auf.

Mit zunehmendem **Altglasanteil** (A) von 17, 29 und 44% bildet sich an der Oberfläche (und im Innern) ein glasiger Überzug, der besonders im hochdosierten Fall bestimmend für das Schmelzverhalten wird und den Erweichungspunkt offensichtlich soweit herabsetzt, daß es auch schon bei 1.220°C/10 min zu Verbackungen untereinander kommt.

Der *Karlsruher* Schlamm - pyrolysiert jeweils bei 550°C/30 min - zeigt für den Altglaszusatz dieselbe Charakteristik wie zuvor Vimbuch. Dargestellt sind die Nullprobe sowie Mischungen mit 5, 29 und 44% Altglas (*Bild 6-36*). Wieder werden Oberfläche und Farbe bei der höchsten Zumischung durch den Glasanteil bestimmt. Zu erkennen ist in diesem Fall auch eine deutliche Zunahme des Bläheeffektes, was sich in der Volumenvergrößerung der Pellets ausdrückt. Ursache hierfür ist das frühere Schließen der Oberfläche infolge einer verstärkten Schmelzphasenbildung, wodurch die entstehenden Gase am Entweichen gehindert werden.

Bild 6-36: *Einfluß von Zusatzstoffen II: KS Karlsruhe*



Die 29%ige Zugabe von Ausgangsrohstoffen zur Glasherstellung (Quarz, Soda und Kalk (QKS) im Verhältnis 70, 20, 10%) zeigt sowohl gegenüber der Null- als auch

der Altglasreferenz-Probe ein schlechteres Verhalten: Offensichtlich muß aus den Rohstoffen erst eine Glasmasse erschmolzen werden, daß die Wirkung in der gezeigten Weise eintritt; der endotherme Glasbildungsprozeß verbraucht demnach Energie, welche damit nicht mehr zum Blähen genutzt werden kann. Dies scheint jedoch nur auf den ersten Blick jenen Erkenntnissen aus den Vorversuchen zu widersprechen, welche den Glasrohstoffen aufgrund der höheren Mahlfineinheit eine positive Beeinflussung hinsichtlich eines gleichmäßigeren Blähens bescheinigen; denn dort war die Verweildauer mit 60 min bei T_B ungleich höher, so daß die wärmezehrende Bildung der Glasmasse aus den Rohstoffen keine Benachteiligung des Blähprozesses bedeutete.

Versuche mit Quarzmehl (Q) als Zusatzkomponente wurden auch mit Schwarzacher Schlamm durchgeführt (*Bild 6-37*). Hier führt die Zugabe von 9 bzw. 44% Quarz zu einer geringen Versinterung bei 1.220°C, die umso stärker wird, je höher die Temperatur gewählt wird (1.250°C und 1275°C jeweils $t_B = 15$ min; alle Proben bei 550°C/20 min vorgewärmt). Festigkeitsbestimmend dürfte hier jedoch ausschließlich die insbesondere an der Oberfläche gebildete Glasschicht sein; ein Blähen ist in keinem Fall festzustellen. Um dies gleichsam „gewaltsam“ zu erreichen wurde abschließend, eine nicht vorgewärmte Probe direkt bei 1.275°C in den Ofen gegeben (44% Q) und 15 min bei dieser Temperatur belassen: Die Folge waren wie erwartet eine Ruß- und Flammenbildung (0-40 s) sowie Knistergeräusche nach 8 min bis zum Ende. Die Pellets selbst weisen wie gewohnt einen Glasüberzug auf, sind jedoch nicht mehr beige bis ockerfarben, sondern mit Ausnahme eines weißlichen Schleiers schwarz, was zweifellos auf Kohlenstoffreste zurückzuführen ist. Offensichtlich ist jedoch der Großteil der Organik im Sinne des Blähens ungenutzt entwichen, wie die fehlende Volumenvergrößerung beweist; Poren im Innern sind jedoch vorhanden. Wie die erst nach 8 min auftretenden Knistergeräusche, welche auf das Platzen kleiner Gasblasen an der angeschmolzenen Oberfläche zurückzuführen sind, nahelegen, laufen Erweichung und Gasbildung nicht konform: Die Verbrennung der Organik setzt unmittelbar ein, während die Glas- und damit Schmelzebildung vermutlich einige Zeit benötigt.

Abschließend sei noch bemerkt, daß sich ein Einfluß der Formgebung auf das Blähverhalten nicht erkennen ließ. Dies war aber auch angesichts der nur eingeschränkt zu variierenden Pelletiermöglichkeiten (Rollen per Hand, Pressen im Fleischwolf bei 35-50% TR) nicht zu erwarten. Interessant sind in diesem Zusammenhang insbesondere Auswirkungen hoher Preßdrucke bei der quasi trockenen Formgebung. Entscheidenden Einfluß könnten diese Parameter auf die thermomechanische Sta-

bilität der Pellets haben, was sich vorwiegend bei der Vorwärmung bemerkbar machen dürfte, da sich das rasche Erhitzen beim Blähen auch in einer schnellen Versinterung äußert, während zu erwarten ist, daß der überwiegende Teil der Haftungsmechanismen bei der Pyrolyse verlorengeht.

Bild 6-37: Einfluß von Zusatzstoffen III: KS Schwarzach



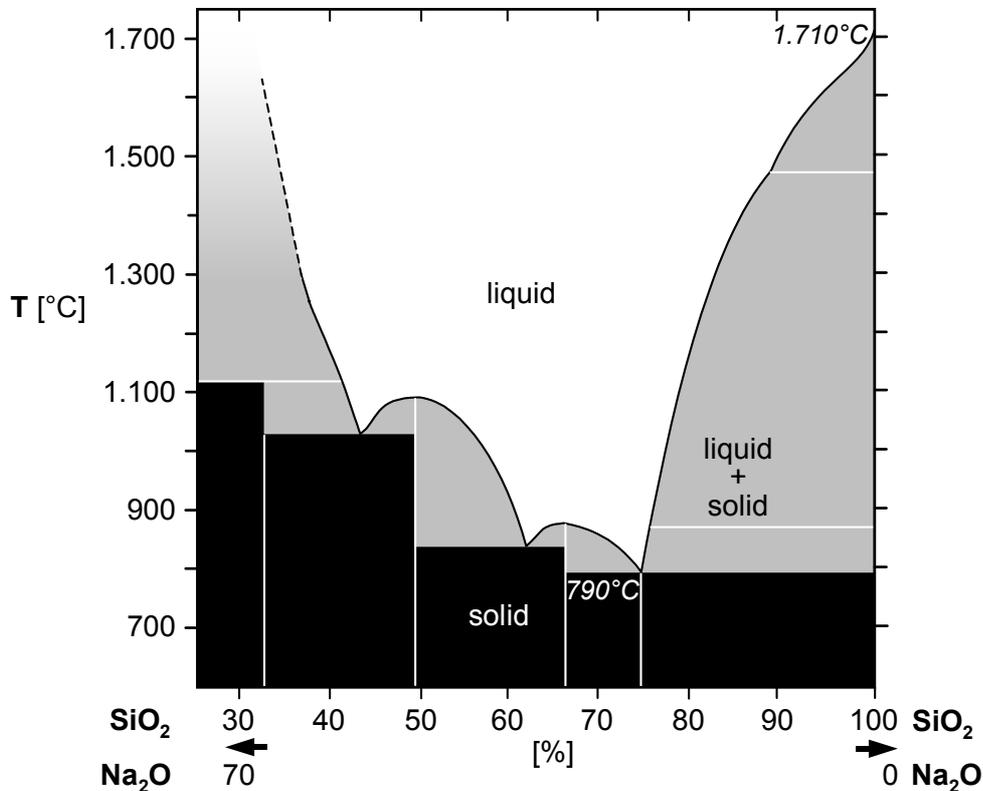
6.4.4 Feuerfestmaterial

a) Tiegelmateriale bzw. Ausmauerung

Probleme ergaben sich bei den Versuchen in der Wahl geeigneter Tiegelmateriale: Klärschlamm ist aufgrund seines hohen Flußmittelgehaltes in Form von (Erd)Alkali- und Eisenoxiden als korrosiv im Hochtemperaturbereich einzuschätzen. (Die in der F&E-Abteilung des Zementanlagenherstellers Fa. Krupp-Polysius angewandte Lösung mit Platintiegel [MAAS, 1995] ist zwar elegant, aber leider auch teuer). In der Glasindustrie werden diese Stoffe (mengenmäßig am bedeutendsten ist Soda - Na_2CO_3) als Netzwerkwandler für das SiO_2 -Kristallgitter eingesetzt, was dessen Schmelzpunkt von ca. 1.710°C auf eine Verarbeitungstemperatur (Schmelzen und Läutern) von ca. 1.500°C für Massenware wie Behälter- und Flachglas vermindert und eine wirtschaftliche Glasherstellung erst ermöglicht [ILLIG, 1991]. Bild 6-38 zeigt das Zustandsdiagramm für das binäre System Silizium-/Natriumoxid: Wie man aus der Darstellung erkennt, setzen Zugaben von Natriumoxid die Schmelztemperatur des Gemisches herab; das Feld der reinen Schmelze (= „Flüssigkeit“) ist weiß ge-

halten, der Bereich, in welchem Flüssigkeit und Mischkristalle koexistieren, grau und der Bereich der Feststoffe schwarz; entsprechend der dargestellten Gebiete bilden sich jeweils unterschiedliche Mischkristalle aus den Ursprungskomponenten. Das Eutektikum, d.h. die Zone niedrigster Schmelztemperatur, liegt bei einem Gehalt von ca. 74% SiO₂ bei knapp 790°C. Eine weitere Zugabe läßt die Schmelztemperatur - nach Durchlaufen weiterer eutektischer Punkte - zunächst ansteigen, um letztendlich auf den Wert des reinen Natriumoxides von 920°C [RIEDEL, 1987] wieder zu sinken; der dazwischenliegende Verlauf des Phasensystems ist jedoch im Bereich „Mischkristall und Schmelze“ für Na₂O-Gehalte > 65% unbestimmt.

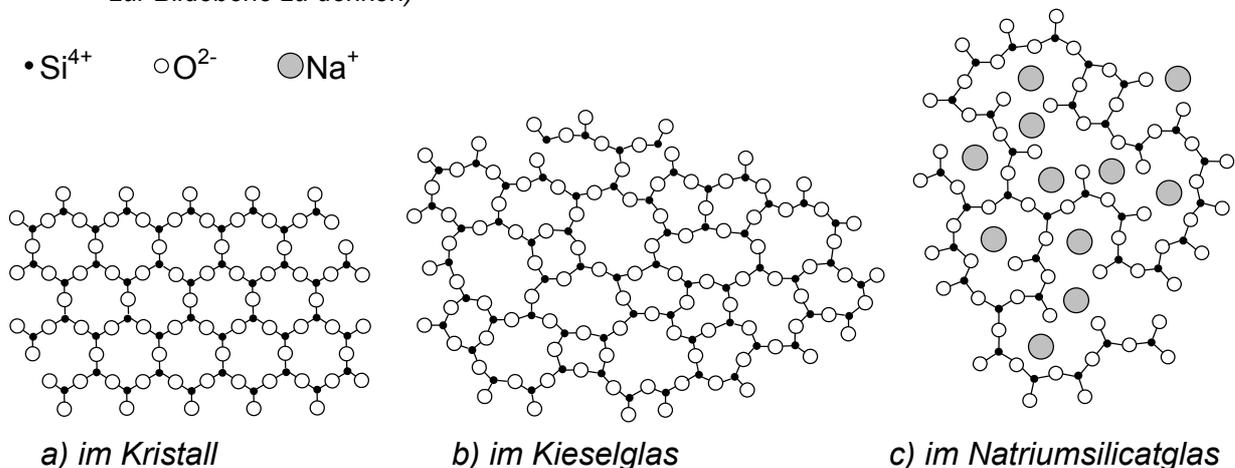
Bild 6-38: Phasendiagramm für das System SiO₂ / Na₂O (nach [LEVIN ET AL., 1969])



Auch wenn der Leichtzuschlag aus Klärschlamm bzw. die Feuerfestausmauerung - mit Ausnahme amorpher Phasen - weder mineralogisch noch chemisch mit „Gläsern“ übereinstimmen, kann die Betrachtung der Verhältnisse in Silikatgläsern Erklärungsmuster für die Wirkung von Aschebestandteilen als Flußmittel liefern. So zeigt Bild 6-39a die Gitterstruktur von kristallinem Siliziumdioxid mit einem konkreten Schmelzpunkt; die amorphe bzw. glasige Struktur in Bild 6-39b kommt durch rasches Abkühlen zustande, so daß den Atomen quasi keine Zeit bleibt, sich entsprechend der energetisch günstigsten Konfiguration zu ordnen. Gefördert wird dies

durch die mit wachsender Abkühlung zunehmende Viskosität der Schmelze, was die Beweglichkeit stark einschränkt; man spricht bei Gläsern daher auch von einer „eingefrorenen, unterkühlten Flüssigkeit“. Beeinflusst und technisch nutzbar gemacht werden kann dieser Effekt durch das Einbringen sog. Netzwerkwandler (*Bild 6-39c*): Im vorliegenden Fall behindern die zudotierten Natriumionen die Ausrichtung der SiO_4 -Tetraeder zum Kristall, so daß auch bei langsamer Abkühlung der glasige Zustand erhalten bleibt. In ähnlicher Weise wirken auch andere (Erd)Alkaliionen und je nach System auch Aluminium- bzw. Eisenoxide u.a. Da das Kristallgitter thermodynamisch den Zustand niedrigster Energie widerspiegelt, äußert sich eine Be- oder Verhinderung dieser Ordnung in einem höheren Energieniveau und damit in einem früheren Schmelz- bzw. Erweichungsverhalten. Der glasige Zustand ist auch im Altglas als Zusatzkomponente enthalten, so daß dort die positive Wirkung früher einsetzt als bei einem Gemisch aus Glasrohstoffen; aufgrund dessen ist es auch beispielsweise in der Glasindustrie möglich, den Energiebedarf durch Altglaseinsatz um 25 [HÄMMERLI, 1994] bis 40% zu senken [LEISMANN, 1996].

Bild 6-39: Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern [PFAENDER, 1989]
(zweidimensionale Darstellung; die 4. Sauerstoffecke der Tetraeder ist senkrecht zur Bildebene zu denken)



Die dargestellte Eutektika-Bildung ist ebenfalls dafür verantwortlich, daß sich neben reinem **Quarzglas** auch herkömmlich eingesetzte **Porzellanschalen** (sowohl glasiert als auch unglasiert) nur bedingt als Tiegelmateriale eignen, da sie bei Temperaturen im Schmelzbereich von Klärschlamm durch Bildung niedrigschmelzender Komponenten quasi angefressen werden und somit eine stoffschlüssige Verbindung entsteht.

Geringer, aber für die Praxis immer noch zu stark, ist dieser Flußmittel-Effekt auch bei hochtonerdehaltigen (Al_2O_3) Materialien (**Alsint**) zu beobachten; solches Material wird beispielsweise auch bei der Brennkammerauskleidung des Thermo-selectverfahrens eingesetzt, wobei Temperaturen bis etwa 2.000°C erreicht werden; die nur 25 mm starke Auskleidung muß jedoch jährlich erneuert werden [THERMO-SELECT, 2002].

Bei den durch die Fa. Wilhelm Tölke GmbH, Nürnberg, zur Verfügung gestellten Varietäten von **Andalusit** (Tonerdesilikat) **Ax55** und **A35T**, welche in der Praxis zur Ausmauerung der Drehrohre in Blähtonanlagen eingesetzt werden, erwies sich Ax55 als das für Klärschlamm geeignetere Material, während die Klebeneigung bei A35T ausgeprägter und zumindest für die durchgeführten Versuche insgesamt zu hoch lag. Von den gelieferten Feuerfeststeinen wurden - wie auch vom nachfolgend beschriebenen Korundchrom-Material passende Plättchen (ca. 40 x 60 x 8 mm) gesägt, um sie als Unterlage für die Pellets im Rohrofen zu nutzen.

Bild 6-40: Hochtemperatur-Beständigkeit verschiedener Feuerfestmaterialien

TWB^{a)}	++	+	+	+	-	-	++
Korr.^{b)}	+	+/0	+/0	0	0	-	-



a) Temperaturwechselbeständigkeit
b) Korrosionsbeständigkeit

Material	SiC	Ax55	KR85C	A35T	Alsint	Porzellan	Quarz
Schlamm	Vim	Vim	Vim	Vim	Vim	Kar (QSK 5%)	Vim
T_B	1.225°C	1.275°C	1.275°C	1.220°C	1.200°C	1.200°C	1.200°C
t_B	15 min	10 min	30 min	60 min	60 min	60 min	60 min

In der Praxis der Feuerfestausmauerung von Sondermüllverbrennungsanlagen - die bei ähnlich oder sogar noch stärker korrosiv wirkenden Aschebestandteilen mit flüs-

sigem Schmelzabzug arbeiten - wirkt sich der oben beschriebene Flußmitteleffekt deshalb nicht so gravierend aus, da sich durch die Rotation des Rohres ein sog. Schlackenpelz bildet, der die Wandung vor weiterer Korrosion bewahrt [MULCH ET AL., 1998]. Beim Blähen soll jedoch der Schmelzpunkt gerade eben nicht erreicht werden, sondern nur eine Plastifizierung, damit die im Innern entstehenden Gase nicht entweichen; eine derartige Autopassivierung kann daher nicht stattfinden. Bei der Trockenfeuerung, d.h. einer Feuerraumtemperatur unterhalb des Ascheerweichungspunktes, ist die Hochtemperaturkorrosion bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei einem schmelzflüssigen Angriff. Das eingesetzte **Korundchrom-Material KR85C** (Fa. RHI Dinaris GmbH, Wiesbaden) wird damit vollkommen anders angegriffen, als das bei üblichen Zwecken der Fall ist; es wurde zwar sichtlich weniger stark in Mitleidenschaft gezogen als Quarzglas oder Porzellan, die Pellets hafteten jedoch ebenfalls relativ stark an der Oberfläche.

Bessere Ergebnisse brachten Versuche mit Siliziumkarbid (**SiC**), das - wegen seiner Korrosions- und vor allem Temperaturwechselbeständigkeit - auch als Feuerfestzustellung in Müllverbrennungsanlagen dient: Die hier festklebenden Pellets waren nahezu rückstandsfrei abzulösen; allerdings war die Oberfläche des eingesetzten Materials auch wesentlich glatter als bei den Feuerfestmaterialien Andalusit und Korundchrom. Bei längeren Standzeiten besteht jedoch die Gefahr, daß beim oxidierenden Brand der Sauerstoff mit dem Silizium eine dichte SiO_2 -Schicht bildet, welche die Wandung zwar vor weiterem Sauerstoffangriff schützt; diese Schutzschicht würde aber durch die (Erd)Alkalien - analog den Vorgängen bei der Glasherstellung - aufgelöst. In reduzierender Atmosphäre sollte das Material hingegen eine höhere Beständigkeit aufweisen; ist jedoch gleichzeitig Eisen-III-Oxid in dem zu brennenden Material vorhanden, so wirkt dies als Sauerstoffdonator, wodurch der eben beschriebene Mechanismus (Glasbildung durch Oxidation des Siliziums und -auflösung durch die (Erdalkalien) in Gang kommt [ELSTNER ET AL., 1995]). Dies konnte während der Vorversuche auch beobachtet werden: Das abgebildete rekristallisierte SiC-Plättchen wurde in oxidierender Atmosphäre auf 1.300°C erhitzt; die liegende Seite zeigte hierbei keine Veränderung, während die nach oben gerichtete einen dünnen glasartigen Überzug aufwies. Auf der unbeeinflussten Seite wurden hernach Pellets in reduzierender Atmosphäre, d.h. unter gleichzeitiger Eingabe von Holzkohle, bei 1.250°C gebrannt. Die Pellets „klebten“ fest, ließen sich jedoch relativ leicht entfernen. An der Kontaktfläche war teilweise dieselbe glasige Veränderung zu beobachten, wie zuvor auf der Oberseite.

Ein weiter zu beachtender Punkt ist die **Temperaturwechselbeständigkeit** (TWB), welche sowohl in der Praxis beim An- und Abfahren einer Anlage als auch insbesondere für künftige Versuche zur Bestimmung von Brennkurven mit z.T. sehr extremen Gradienten und einer Vielzahl von Aufheiz- und Abkühlzyklen eine gewichtige Rolle spielt. Die besten Standzeiten ließen sich aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit, wodurch Thermospannungen im Gefüge gering bleiben, auch hier für Siliziumkarbid feststellen. Nach derzeitigem Kenntnisstand gilt für die überprüften Materialien daher folgende Rangfolge:

SiC > KR85C = Ax55 > A35T > Alsint > Porzellan (unglasiert) > Porzellan (glasiert) > Quarzglas

Die in *Bild 6-40* vermerkten jeweiligen Temperaturen und Verweilzeiten dienen nur zur Probenkennzeichnung. Die qualitative Beurteilung erfolgte anhand vergleichbarer Parameter: So waren die Pellets bei $T_B = 1.275^\circ\text{C}$ und $t_B = 30$ min vom SiC noch relativ leicht zu entfernen, beim Korundchrom war die Haftung sehr ausgeprägt, obwohl im Gegensatz zum Alsint-Schiffchen kein „Einfressen“ der Schlacke erkennbar war. Abschließend muß hierzu noch bemerkt werden, daß ein der Praxis angenähertes Brennen, bei dem die Proben nicht statisch auf einer Unterlage stehen, sondern bewegt werden und auf der Feuerfestunterlage somit abrollen, einen geringeren Klebeeffekt erwarten läßt.

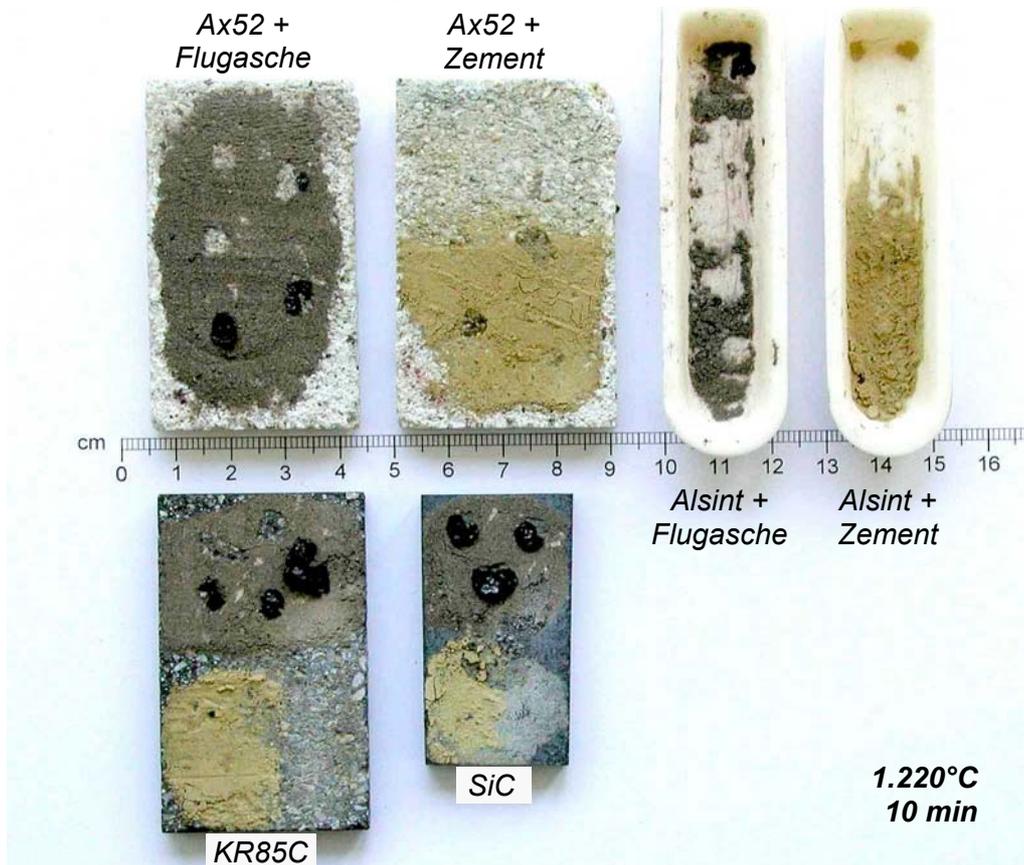
b) Bepuderung

Bei der technischen Umsetzung der Leichtzuschlagherstellung aus Klärschlamm würde man - analog der konventionellen Blähtonherstellung - nicht umhin kommen, die zu brennenden Pellets mit einer thermisch inerten Komponente zu bepudern, um sowohl die Klebeneigung der Pellets untereinander (Traubenbildung) als auch mit der Ausmauerung zu verringern.

Erste dahin gehende Versuche zeigen, daß sich - im Gegensatz zur versuchsweise eingesetzten Steinkohlenflugasche - Zement für diese Aufgabe eignen würde (*Bild 6-41*) Während sich die Pellets im Falle des verwendeten Puzzolanzements von allen 5 Unterlagen ohne Kraftaufwand rückstandsfrei lösen und auf der Unterlage haftende Reste mit Kunststoffbürsten entfernen ließen, versinterte die Steinkohlenflugasche untereinander und mit der Unterlage, ohne daß eine verringerte Klebeneigung der Pellets zu beobachten war. Auf der anderen Seite muß aber auch damit gerechnet werden, daß die „Rohstoff“-Qualität des Klärschlammes stärkeren Schwankungen unterliegt als üblich eingesetzte Tone; eine gewisse Sicherheit muß daher im Brennprozeß integriert sein. Mit Blick auf die beiden abweichenden

Schlämme aus Sasbachried und Schwarzach, bei denen eine Kalkzugabe vermutet wird, wäre in weiteren Versuchen auch der Einsatz von Kalk als Pudermittel zu prüfen.

Bild 6-41: Versuche zur Bepuderung



Zu erwähnen bleibt noch, daß die Farbänderung des Zementes von grau nach ocker und der Flugasche von grau nach graubraun nichts mit dem Klärschlamm zu tun hat, sondern auch bei der alleinigen Erhitzung auftritt.

6.5 Versuchsergebnisse

Ziel des Verfahrens ist es, aus dem Abprodukt der Abwasserreinigung hochwertiges Baumaterial zu erzeugen; hierzu muß das Granulat vergleichbare Eigenschaften wie herkömmliche Leichtzuschläge aufweisen. Darüber hinaus darf es nicht mehr an seiner Herkunft erkannt werden: Nicht aus Gründen der Produktverschleierung, sondern vielmehr wegen seiner ursprünglichen Konsistenz, die sowohl in realer wie auch psychologischer Sicht eine Vermarktung des Produktes behindern. Doch genausowenig wie gebrochener Ton gebrannten Ziegeln gleicht, so unterscheiden sich auch die geblähten Pellets vom Rohstoff Klärschlamm. Primär gilt es jedoch eine psychologische Barriere zu überwinden: Praktisch alle auf dieses Verfahren Angesprochenen waren überzeugt, das Material müsse doch noch anhand seines Geruches überführbar sein. Tatsächlich ließ sich die Herkunft von Blumenvasen, welche in Japan aus Klärschlamm hergestellt wurden, nicht immer gänzlich verleugnen; verantwortlich hierfür waren jedoch die erheblich geringeren Brenntemperaturen, welche sich an der üblichen Töpferkeramik orientierten, sowie die unzureichende Umspülung durch die Brennatosphäre der wie üblich im stehenden Besatz gebrannten Materialien. Nach Aufforderung zum Riechtest waren diese Bedenken dann beiseite geschoben. Die zweite Sorge galt der Wasserbeständigkeit. Eine häufig geäußerte Frage lautete: „Was passiert mit einem solchen Haus, wenn es regnet“. Die Antwort als Rückfrage: „Was passiert mit einem Haus aus Ziegeln, wenn es regnet“. Ein grundlegender Denkfehler steckt hinter dieser Frage, denn während des Prozesses finden irreversible Stoffumwandlungen und Zustandsänderungen statt: Aus dem brennbaren, im günstigsten Fall erdig riechenden, plastischen Schlamm wird durch die Oxidation der organischen Inhaltsstoffe sowie die Mineralum- und -neubildung ein hartes, poröses und inertes Material. Diese Tatsachen belegen die folgenden Betrachtungen einiger bauphysikalischer sowie chemisch-analytischer Ergebnisse.

6.5.1 Bauphysikalische Kenngrößen

In *Bild 6-42* sind die Rohdichte und die Wasseraufnahme nach 24 h verschiedener Leichtzuschlagstoffe aufgeführt. An dieser Stelle muß erneut betont werden, daß der Herstellungsprozeß für *PORODUR* noch nicht optimiert ist. Daß trotz dieses Mankos solche Ergebnisse erzielt wurden, spricht für das Verfahren. Neben zwei handelsüblichen Blähtonprodukten (Liapor und ein „no name“-Hydrokulturprodukt) ist als Vertreter der „Abfallfraktion“ das US-amerikanische Durolite aufgeführt, welches aus Flugasche aus der Kohleverbrennung und Klärschlamm hergestellt wird (S. 119).

Bild 6-42: Bauphysikalische Kenngrößen

Blähton	Liapor	Hydrokultur	Durolite (FA 43-97% KS 0-54% Bentonit 0-4%)
	 Korndichte [kg/m ³] 441 Wasseraufn. [%] (24h) 6,1	 Korndichte [kg/m ³] 597 Wasseraufn. [%] (24h) 6,9	 Korndichte [kg/m ³] 1.154 Wasseraufn. [%] (24h) 18,7

Klärschlamm	Vim 71% (29% Glas 970078)	Vim 100% (970037)	Kar 95% (5% Glas 970097)
	 Korndichte [kg/m ³] 556 Wasseraufn. [%] (24h) 1,5	 Korndichte [kg/m ³] 709 Wasseraufn. [%] (24h) 4,6	 Korndichte [kg/m ³] 751 Wasseraufn. [%] (24h) 1,3

Der Rohstoff für die *PORODUR*-Produkte war Faulschlamm aus Vimbuch sowie Rohschlamm aus Karlsruhe, wobei bei zweien mit einem Altglasanteil von 29 bzw. 5% - bezogen auf das Produkt - gearbeitet wurde. Die Korndichten liegen mit 560-750 kg/m³ im Bereich konventioneller Leichtzuschlagstoffe (440-600 kg/m³) und deutlich besser als bei Durolite mit 1.150 kg/m³, wobei die Werte auf eigenen Messungen beruhen (das in Europa nicht erhältliche Durolite-Granulat stammt hierbei von der Münchner IFAT-Messe 1996). Die Rohdichte kann in erster Näherung als Maß für die Wärmedämmfähigkeit verwendet werden, da mit abnehmender Rohdichte der Porenanteil zunimmt, was die Wärmeleitfähigkeit des Einzelkorns und damit auch des losen oder durch Beton gebundenen Haufwerks herabsetzt.

Die Wasseraufnahme innerhalb von 24 Stunden liegt bei allen drei Klärschlammgranulaten unter den Referenzproben. Sie ist sowohl bei der unerwünschten Durchfeuchtung des Mauerwerks infolge von Kapillareffekten als auch bei der Einstellung des Wasser/Zementwertes bei der Zubereitung von Leichtbetonen von Bedeutung. Die entsprechenden Werte lauten für *PORODUR* 1,3-4,6%, für Blähton 6,1-6,9% und für Durolite 18,7%. Eine geringe Wasseraufnahme wird durch eine geschlossene Oberfläche begünstigt. Bei Durolite sind jedoch an der Außenhülle Mikroporen

erkennbar, welche sich für die Wasseradsorption verantwortlich zeigen dürften. Die Blähtonprodukte weisen hingegen eine geschlossene, mäßig raue Oberfläche auf, während die gebrannten Klärschlamm pellets über eine noch glattere, z.T. leicht glänzende Außenhülle verfügen. Die höhere Wasseraufnahme beim reinen Schlammeinsatz (Vim 100%) ist jedoch weniger auf fehlende Altglasanteile zurückzuführen, sondern vielmehr darauf, daß in diesem Fall durch den Bläheeffekt aufgerissene Stellen auftraten, an denen rauhes, versintertes Material hervorquoll. Trotzdem liegen auch diese Pellets mit 4,6% Wasseraufnahme unterhalb von konventionellem Blähton.

Die im Muffelofen gebrannten Pellets zeigen damit ähnliche spezifische Eigenschaften (Festigkeiten, Wasseraufnahme, Dichte) wie herkömmlich hergestellte Blähtongranalien, wobei die Druckfestigkeiten wie erwähnt nur qualitativ in subjektiven Vergleichstests ermittelt werden konnten, da die erforderliche Probenmenge für den Zylinderdruckversuch nach DIN 4226 mit der bisherigen Versuchsausrüstung nicht zu erhalten war.

Tab. 6-8 enthält weitere Daten verschiedener, überwiegend mit Reststoffen hergestellter Leichtzuschlagstoffe: Bei **[1]** wurden sie aus Müllverbrennungssasche und Ton erzeugt. Die Autoren merken selbst an, daß sie mit den hohen Dichtewerten am oberen Ende der Leichtzuschlagskala angesiedelt sind.

Unter **[2]** sind Blähprodukte nach dem Züblin-Verfahren aufgeführt: Die Fa. Züblin hat in den 80er Jahren ein Verfahren entwickelt, um aus Fluß- und Seesedimenten, welche bei der Gewässerbewirtschaftung anfallen, sowie Ton und Additiven (Flugasche, Bentonit) Leichtzuschlagstoffe herzustellen, wobei die Sedimente selbst kaum zum Blähen neigen, sondern dies über den beigefügten Ton erfolgt [BEITINGER ET AL., 1985]. Dazu wird nach Absiebung des Baggergut-Überkorns der Siebunterlauf entwässert, mit den Additiven vermischt und auf Pelletiertellern geformt. Nach dem Bandtrockner gelangen die Granulate in den zweistufigen Ofen (Brenntemperatur 1.150°C) und den anschließenden Kühler. Die Brennzeiten im Labor lagen zwischen 5 und 6 min, Angaben über die Verweilzeiten in einer kleinen Blähtonanlage, in der die aufgeführten Versuche gefahren wurden, waren nicht angegeben. Aufgrund von Wirtschaftlichkeitserwägungen und genehmigungsrechtlicher Fragestellungen kam es seinerzeit jedoch zu keiner technischen Umsetzung des Projekts.

Bei **[3]** finden sich mit Ton und Klärschlamm hergestellte Leichtzuschläge: Dort werden 6-6,6% als Wasseraufnahme und 1.460-2.560 kg/m³ als Korndichte genannt, wobei der rückgerechnete Tonanteil am Produkt zwischen 40 und 80% beträgt; wie in der Fußnote 3) vermerkt, wurde bei derartigen Rückrechnungen von einem Glüh-

rückstand (aTR) des Tones von 92,1% ausgegangen, wie er auch im Anhang in *Tab. 10-1* (geometrisches Mittel) aufgeführt ist. Die hier deutlich schlechteren Werte insbesondere auf Seiten der Einzelkorndichte dürften im wesentlichen auf dem unzureichenden Bläheeffekt der bei 1.050 bis 1.080°C in einem Ziegelofen gebrannten Produkte beruhen (Brennzeit inkl. Vorwärmen und Kühlen 40 h).

[4] beinhaltet Daten des japanischen ALWA-Verfahrens zur Leichtzuschlagherstellung und vergleicht das erhaltene Material mit herkömmlichen Leichtzuschlägen auf Schieferbasis; auffallend sind zum einen die sehr kleinen Korngrößen, zum anderen die für beide Materialien geringen Werte der Festigkeit: Während die Angabe bisher entsprechend der DIN 4226-3 [*DIN 4226, 1983*] als Kraft im Zylinderdruckversuch gemessen wird, bei dem ein Stempel eine Leichtzuschlagschüttung (Zylinder mit Innendurchmesser von 113 mm, Schüttungshöhe 100 mm) 20 mm staucht, erfolgt die Bestimmung der Druckfestigkeit hier am Einzelkorn. Damit ist ein Vergleich mit den bei der Formgebung erhaltenen Ergebnissen für das *PORODUR*-Verfahren möglich (*Bild 6-10* auf S. 190), bei dem die Bruchkraft bei 10-45 N liegt: Die hier dargestellten, gebrannten Produkte weisen demnach die selbe Größenordnung auf, was im Wesentlichen Resultat der - bei den eigenen Versuchen als zu kurz ermittelten - Brennzeit von 2-3 min bei 1.050-1.150°C sein dürfte (allerdings verfügt der verwendete Wirbelofen über bessere Wärmeübergangseigenschaften, als sie beim unbewegten Brand im Rohrofen anzutreffen sind). Ob dies auch die alleinige Ursache für die mit 1.200 bis über 1.500 kg/m³ doppelt so hohe Korndichte wie bei den *PORODUR*-Granulaten ist, oder ob der merklich schwächere Bläheeffekt auch von der Verwendung von Asche statt des ursprünglichen Klärschlammes herrührt, kann nicht beantwortet werden.

In **[5]** sind Leichtzuschläge dargestellt, welche nach dem von Gumbmann patentierten Verfahren in einer Wirbelschicht produziert wurden; die dort vorherrschenden guten Wärmeübertragungseigenschaften erklären die relativ kurzen Brennzeiten. Der Kalkanteil in den Pellets wird als äußere Hülle aufgebracht, um ein Versintern untereinander zu verhindern und eine Neutralisation saurer Schadgase schon während des Blähvorganges zu ermöglichen. Der angegebene Bereich der Einzelkorndichte ist mit 1.500-1.700 kg/m³ jedoch ebenfalls deutlich höher als bei *PORODUR*.

[6] führt Produkte auf, wie sei beim CCBA-Verfahren (siehe ‚*Verfahrensvergleich*‘, S. 117) erhalten werden; die Brennparameter liegen hier bei 20-40 min und 1.070 bis 1.090°C.

Tab. 6-8: Charakteristik verschiedener Leichtzuschlagstoffe

Quelle	d [mm]	Zusammensetzung Produkt [%]	Dichte [kg/m ³]		Druckfestigk.	H ₂ O-24h [%]	Temp. [°C]	Zeit [min]
			Schütt-	Korn-				
[1] Edmonton	10	87/13 MV-Asche/Ton	909	2.180	36,5 kN	15,1	975	13,5
Rotterdam	10		1.059	2.290	72,7 kN	10,1		
NBG 75/1	4-8	75/21/4	520	-	9,5 kN	11,9	1.100-1.200	(5-6) Labor
NBG 75/2	4-8	NBG/Ton/Bentonit	645	-	20,1 kN	11,9		
[2] NBG 53/1	4-8	53/22/21/4	522	-	13,7 kN	17,5		
NBG 53/2	4-8	NBG/FA/Ton/ Bentonit	650	-	21,3 kN	17,5		
FL 60	4-8	60/36/4 NBG/FA/Bent.	498	-	24,5 kN	9,7		
Großvers.	4-8	75/23/2 NBG/Ton/Bent.	655	1.330	28,0 kN	-		
[3] 1	-	60/40 KTR ¹⁾ /Ton	622	1.460	-	6,58	1.050-1.080	2.400
2	-	40/60 KTR ¹⁾ /Ton	636	1.850	-	6,55		
3	-	28/72 KTR ¹⁾ /Ton	651	2.290	-	6,45		
4	-	20/80 KTR ¹⁾ /Ton	660	2.560	-	6,01		
[4] Asche	0,6-1,2	< 100 KS-Asche	944	1.570	17 N/Teil	8,4	1.050-1.150	2-3
Asche	2,5-3,5	< 100 KS-Asche	716	1.210	53 N/Teil	8,5		
konv. LZS	0,6-1,2	100 Schiefer	954	1.640	18 N/Teil	15,4	-	-
konv. LZS	2,5-3,5	100 Schiefer	902	1.600	97 N/Teil	11,1	-	-
[5] LZS	0,5-4	<38/10-50/5-50/10-40 ²⁾ KTR/FA/Ton/Kalk	700-82	1.500-1.700	29-42 kN	-	1.100-1.135	0,5-10
[6] CCBA	-	12/88 KTR/Ton	510-870	-	-	-	1.070-1.095	20-40
[7] Liapor	1-4	100 Schieferton	500	-	-	8,5	1.200	< 20
Liapor	4-8	100 Schieferton	325	³⁾ 440	-	³⁾ 6,1		
[8] Durolite	3-19	20/77/3 KTR/FA/Bent. ²⁾	725-825	³⁾ 1.154	-	³⁾ 18,7	800-1.200	-
970078	8-11	71/29 KTR/Altglas	-	556	-	1,5	1.120	-
[9] 970037	8-11	100 KTR	-	709	-	4,6	1.080	60
970097	8-11	95/5 KTR/Altglas	-	751	-	1,3	1.120	-

¹⁾ Faulschlamm, Ann.: aTR = 50%, Ton mit aTR = 92,1%

³⁾ eigene Messung

²⁾ Mittelwerte

[1] WAINWRIGHT/BONI, 1983

[4] MURAKAMI, 1986
OKUNO/YAMADA, 2000
KATO/TAKESUE, 1984

[7] LIAPOR, 1998

[2] BEITINGER ET AL., 1985

[5] GUMBANN, 1989

[8] WEPC, 1993

[3] TAY ET AL., 1991

[6] GEORGE, 1986

[9] PORODUR (Vorversuche)

Die letzten 3 Angaben [7-9] entsprechen den schon in Bild 6-42 gezeigten Leichtzuschlägen, wobei die Werte zum einen aus Firmenangaben, zum anderen aber auch von eigenen Messungen stammen. Die Brennzeiten für das Liaporverfahren wurden geschätzt: Nach Betreiberangaben beträgt die Gesamtverweilzeit im thermischen

Teil 60 min, wobei das Drehrohr des Blähofens deutlich kürzer und die Drehzahl höher ist als bei Vorwärmer und Kühler, so daß die Verweilzeit hier am geringsten sein wird. Für die *PORODUR*-Proben sei an dieser Stelle nochmals angemerkt, daß sie aus den Vorversuchen stammen, bei denen sie unter tendenziell reduzierenden Bedingungen (da gleichzeitiger Brand mehrerer Proben) relativ lange und bei geringeren Temperaturen gebläht wurden, als es die realistischeren Versuche im Rohrofen vorgeben. Die im Vergleich zu den mit Klärschlamm oder anderen Reststoffen geringe Einzelkorndichte weist auf gute Wärmeisolationseigenschaften hin. Reproduzierbare Festigkeitsuntersuchungen fehlen völlig: Die Stabilität ist aber in jedem Fall deutlich höher als vor dem Brand und läßt sich qualitativ mit der von konventionellen Blähprodukten vergleichen.

6.5.2 Chemisch-analytische Kenngrößen

Neben bauphysikalischen Parametern sind umweltrelevante Belange von gleicher Wichtigkeit. Immerhin entstehen hier aus einem als Abfall deklarierten Reststoff Produkte, welche sich wie aus konventionellen Rohstoffen hergestellte Vergleichsmaterialien einsetzen lassen sollen. Daher ist auf das Schadstoffverhalten ein besonderes Augenmerk zu richten.

6.5.2.1 Feststoffe

Der Gesetzgeber schreibt in der 17. BImSchV vor, welche Parameter bei der Abfallverbrennung einzuhalten sind, um eine sichere Oxidation organischer Substanzen zu gewährleisten. Die in *Tab. 3-8* auf S. 53 aufgeführten maßgeblichen Parameter seien hier nochmals genannt:

- Mindesttemperatur nach letzter Verbrennungsluftzuführung 850°C (bei Sonderabfall 1.100°C),
- Mindestverweilzeit in diesem Temperaturbereich 2 s,
- Mindestsauerstoffgehalt 6% bei festen Brennstoffen und 3% bei flüssigen bzw. festen nach einem vorhergehenden Pyrolyse- oder Vergasungsschritt, welcher die leichtflüchtigen Bestandteile schon entfernt hat.

Demgegenüber hat man beim *PORODUR*-Verfahren folgende Verfahrensparameter:

- Pyrolyse mit feststoffseitigen Aufenthaltszeiten von deutlich mehr als 15 min,
- Brennen bei Temperaturen über 1.100°C, feststoffseitig ebenfalls > 15 min (bei höheren Temperaturen entsprechend verringerte Haltezeiten),

- Nachverbrennung der Rauchgase gemäß oben genannten Vorgaben der 17. BImSchV.

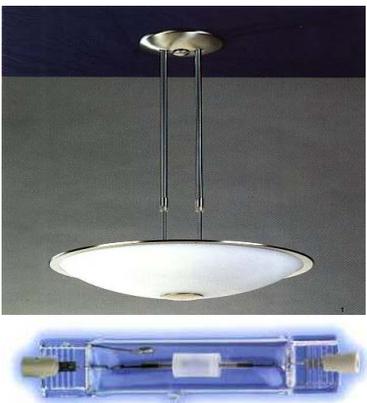
An dieser Stelle sei erneut darauf hingewiesen, daß es sich bei dem Verfahren nicht um eine thermische Abfallbehandlung, sondern um einen Produktionsprozeß handelt; die Prozeßparameter wie Temperatur, Verweilzeit u.ä. werden hierbei durch die geforderte Produktqualität bestimmt und sind dementsprechend auch zwingend einzuhalten; es besteht daher quasi eine inhärente Sicherheit im Normalbetrieb, da ansonsten nur Ausschuß produziert wird. Eine minutenlange thermische Behandlung in diesem Temperaturbereich zerstört die vorhandene Organik quantitativ; einzig Kohlenstoffreste, welche sich wie beim herkömmlichen Blähton für die dunkle Färbung der Sintermatrix mitverantwortlich zeigen, sind noch vorhanden. Sämtliche aus Sicht der Hygiene oder Rückstandsproblematik unerwünschten Begleitstoffe sind eliminiert. Damit sind Unabwägbarkeiten, wie sie bei der Diskussion über Arzneimittelrückstände, endokrin wirkende Stoffe, Prionen oder noch weitere Substanzen, deren Auswirkungen nicht oder nur unzureichend bekannt sind, bestehen, für die Verwertung des Schlammes belanglos. Des weiteren kann Unsicherheiten, welche bei der Diskussion um die Neuaufnahme zusätzlicher organischer Schadstoffe in die Europäische Klärschlammrichtlinie [BERGS, 2001] wie Lineare Alkylbenzosulfonate (LAS - Tensid), Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP - Weichmacher in Kunststoffen), Nonylphenol (Abbauprodukt von Tensiden), Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestehen, begegnet werden. Somit kommt man auch ohne Analysen zu der begründeten Aussage, daß die Organik durch den Prozeß quantitativ eliminiert wird.

Naturgemäß weisen die Schwermetallgehalte im Feststoff nach dem Brennprozeß Werte oberhalb der üblichen Konzentrationen von Klärschlämmen auf, da die Organik aufoxidiert wird, so daß - unter Vernachlässigung von Abdampfeffekten - eine Erhöhung der Gehalte etwa um den Faktor 2 zumindest bei den Schwerflüchtigen zu erwarten ist.

Dabei ist jedoch zu beachten:

- Die Schwermetalle sind weitgehend inertisiert, so daß - wie nachfolgendes Kapitel zeigt - eine geringe Auslaugung zu erwarten ist.
- Die organischen Schadstoffe sind weitestgehend zerstört (beides Punkte, die beispielsweise eine landwirtschaftliche Verwertung nicht bieten kann).

Bild 6-43: Schwermetalle in unserem Umfeld

<p>Esßbesteck 18/10</p> <p>Cr 180.000 mg/kg Ni 100.000 mg/kg</p> 	<p>Münzmetalle für 1- und 2-€ [BUNDESBANK, 2002]</p> <p>Cu 750.000 mg/kg Ni 150.000 mg/kg Zn 100.000 mg/kg</p> 	<p>Halogen-Metalldampflampe [TILTMANN, 1994]</p> <p>Hg 300 mg/kg Pb 3.000 mg/kg</p> 
<p>Mineralfutter [MIAVIT, 2003 \ SANO, 2003]</p> <p>Zn 12.000 mg/kg (Rind) Cu 4.000 mg/kg (Schwein)</p> 	<p>NiCd-Akkus [TILTMANN, 1994]</p> <p>Ni 200.000 mg/kg Cd 150.000 mg/kg</p> 	<p>Amalgam [WASSERMANN ET AL., 1997]</p> <p>Hg < 510.000 mg/kg Sn < 160.000 mg/kg Cu < 150.000 mg/kg Zn < 15.000 mg/kg Ag > 200.000 mg/kg</p> 
<p>Schuhe/Leder [SPUZIAK-SALZENBERG, 2001]</p> <p>Cr 3.610 mg/kg</p> 	<p>Autoreifen: Reifengummi ca. 3,4% ZnO [UBA, 1994]</p> <p>Zn 27.300 mg/kg</p> 	<p>Bildröhre/Fernsehgerät [EP, 2000]</p> <p>Pb 75.000 mg/kg</p> 

- Der Schwermetallgehalt in einigen Bereichen unseres täglichen Umgangs relativiert die auf den ersten Blick hohen Konzentrationen im Endprodukt, wie ein Blick auf *Bild 6-43* zeigt.
 - a) „Sola dosis facit venenum - Allein die Dosis macht das Gift“ (Paracelsus (1494 - 1541) - eigentlich Theophrastus Bombastus von Hohenheim - er gilt als Wegbereiter der pharmazeutischen Chemie): Niemand käme auf die Idee, sein Münzgeld wegzuworfen, nur weil darin vielfach höhere Werte an Cu, Ni, und Zn vorhanden sind, als je in einem aus Klärschlamm hergestellten Leichtgranulat zu finden sein werden (gleiches gilt für Eßbesteck aus Chromnickelstahl).
 - b) Entscheidend ist die Bioverfügbarkeit. Nimmt man als besonders krasses Beispiel das Amalgam als Dentalfüllstoff mit den eigentlich exorbitanten Hg- und anderen Schwermetallgehalten (wobei die einheitliche Normierung der Angaben auf mg pro kg zu beachten ist), die zudem auch noch direkt im Körper getragen werden, wird deutlich, daß die Feststoffbelastung nicht ausschlaggebend ist.
 - c) Mineralfutter enthalten teils sehr hohe Gehalte an Kupfer und Zink (die eben auch als Spurenelemente essentiell sind); so geben [JEROCH ET AL., 1999] als „praxisübliche“ Werte Gehalte für Mastbullen von 3.000 mg/kg Zn und 700 mg/kg Futter Cu an; im Handel sind jedoch auch deutlich höhere Gehalte zu finden, wie die aufgeführten Beispiele für die Schweinevor- (4.000 mg/kg Cu) und die intensive Bullenmast (12.000 mg/kg Zn) zeigen.

In *Tab. 6-9* sind zum Vergleich weitere Schadstoffgehalte ausgewählter Materialien aufgeführt:

- **Schlacken:** Müllverbrennung, Stahlwerksschlacken nach dem LD-Verfahren, Sonderabfallverbrennung (SAV), Sekundärstoffverwertungszentrum ‚Schwarze Pumpe‘ (SVZ) sowie Aschen aus der Klärschlamm- (Mittelwerte von 200 Proben), Stein- und Braunkohlenverbrennung.
- **Böden:** mittlere Gehalte in der Erdkruste, natürliche Dioxinbelastung in Böden sowie in der obersten Schicht von Waldböden, Sedimente (Hamburger Hafen, eine Talaue der Oker mit ehemaligem Erzbergbau, Neckarsediment bei Stuttgart, Mittelwerte sowie Schwankungsbereiche niedersächsischer Ton, Schwankungsbreite der Dioxingehalte von Tonen, welche in der Keramikindustrie eingesetzt werden, sowie Mittelwerte von 20 Bioabfall- und 5 Grüngutkompostwerken in Bayern).

- **Dünger:** Phosphatdünger sowie Wirtschaftsdünger von Rind und Schwein (das aus der Stahlerzeugung stammende Thomasphosphat mit den sehr hohen Cr-Werten wird in Deutschland nicht mehr als Düngemittel eingesetzt).
- **Aschen:** Tiermehlverbrennung sowie Waldholzaschen, wobei die Fraktionierung der letzteren eine deutliche Aufkonzentration im Feinbereich, welcher allerdings mengenmäßig unter 5% liegt, aufweist.
- **Baustoffe:** Zement sowie Kies und Sand, Steinwolle (Fa. Rockwool), 2 Ziegel, welche mit 2% des aufgeführten Galvanisierschlammes hergestellt wurden, Pellets aus Hamburger Hafenschlick, konventioneller Blähton sowie Leichtzuschläge nach dem Züblin-Verfahren (2 Mischungen jeweils gebrannt/ungebrannt mit 75% Neckarbaggergut, 21 bzw. 23% Ton sowie 4 bzw. 2% Bentonit; für Material ,III' existieren auch Eluatwerte (siehe *Tab. 6-10*).
- **Klärschlamm:** *PORODUR* (Originalschlamm sowie daraus gebrannte Pellets; zum Aufschlußverfahren siehe *Tab. 6-11*) sowie eine umfangreiche Literaturdatensammlung zum Schadstoffgehalt von Klärschlämmen; dargestellt sind die jeweilige Anzahl der Proben sowie das arithmetische und geometrische Mittel.

Es geht hier nicht darum, eine „Horrorliste“ aufzustellen. Beispielsweise sind bei den Sedimenten durchaus Angaben mit höheren Schwermetallgehalten (bei weitem jedoch nicht die höchsten!) ausgewählt worden, auch sind diese Angaben älteren Datums (Anfang der 80er Jahre), wobei in der Zwischenzeit - wie bei den Klärschlämmen auch - eine deutliche Reduzierung stattgefunden hat. Aber es sollen durchaus die Bandbreiten aufgezeigt werden, welche bestehen und bestanden. Werte, welche die Vorgaben der Klärschlammverordnung überschreiten, sind rot unterlegt. Erwartungsgemäß ist dies bei den Schlacken aus der Abfallentsorgung der Fall und auch die aufgeführten Klärschlammaschen weisen bei Kupfer überhöhte Gehalte auf, wobei diese Aufkonzentrierung aus der Verbrennung der Organik folgt. Böden sind naturgemäß deutlich geringer belastet. Jedoch können auch hier höhere Werte erreicht werden, wie die aufgeführten Beispiele des Erzbergbaus oder auch die Untersuchungen in der Keramikindustrie zeigen.

Auch bei eigentlich unbelasteten Stoffen wie der Asche aus der Tiermehlverbrennung oder auch aus Feuerungsanlagen mit Waldhölzern sind Überschreitungen bei Nickel bzw. beim Zink zu erkennen. Die aufgeführten Baustoffe zeigen keine Werte oberhalb der AbfKlärV. Der Galvanisierschlamm, der wie gesagt zur Ziegel- und auch Blähtonherstellung in Litauen verwendet wird, zeigt jedoch mit Ausnahme des Bleis mehrfache Überschreitungen aller übrigen Schwermetalle. Eine solche „Verwertung“ (O-Ton: „Unschädlichmachen des Galvanisierschlammes mit Ton“) wird

teilweise auch in Deutschland praktiziert; ehrlicherweise wird aber zumindest bei der entsprechenden Patentanmeldung das Kind beim Namen genannt: „Verfahren zur Inertisierung von in Schlämmen enthaltenen Schadstoffen und aus diesen Schlämmen hergestellte Formkörper“ [GREHL, 1991]. Daß die besagten Formkörper u.a. Mauerziegel sind, wird einem auf den ersten Blick nicht unbedingt offenbar. Für den Einsatz auch solch hochbelasteter Schlämme gibt es zwei Gründe: Einer davon ist tatsächlich förderlich für die Produktqualität: Der hohe Eisengehalt verstärkt die erwünschte rote Ziegelfarbe. Anscheinend verlangt der Bauherr bzw. Planer diesen Farbeffekt, der für die sonstige Qualität ohne Belang und zumindest im Bereich der Hintermauerziegel - anders als im Falle von Klinker als Sichtmauerwerk - völlig bedeutungslos ist. Diese Farbfixierung führt teilweise soweit, daß Hersteller von Mauersteinen auf Basis von Leichtzuschlagstoffen (Blähton, Bims) ihre aufgrund des Zementgehaltes naturgemäß grauen Steine mit roten Farbstoffen versetzen, damit der Bauherr für die Phase des Rohbaus, in der das Mauerwerk unverputzt dasteht, eine Illusion des üblichen roten Ziegels besitzt! Mehr als nur erwünschter Nebeneffekt sind jedoch die Einnahmen des sonst als Sonderabfall deklarierten Reststoffes.

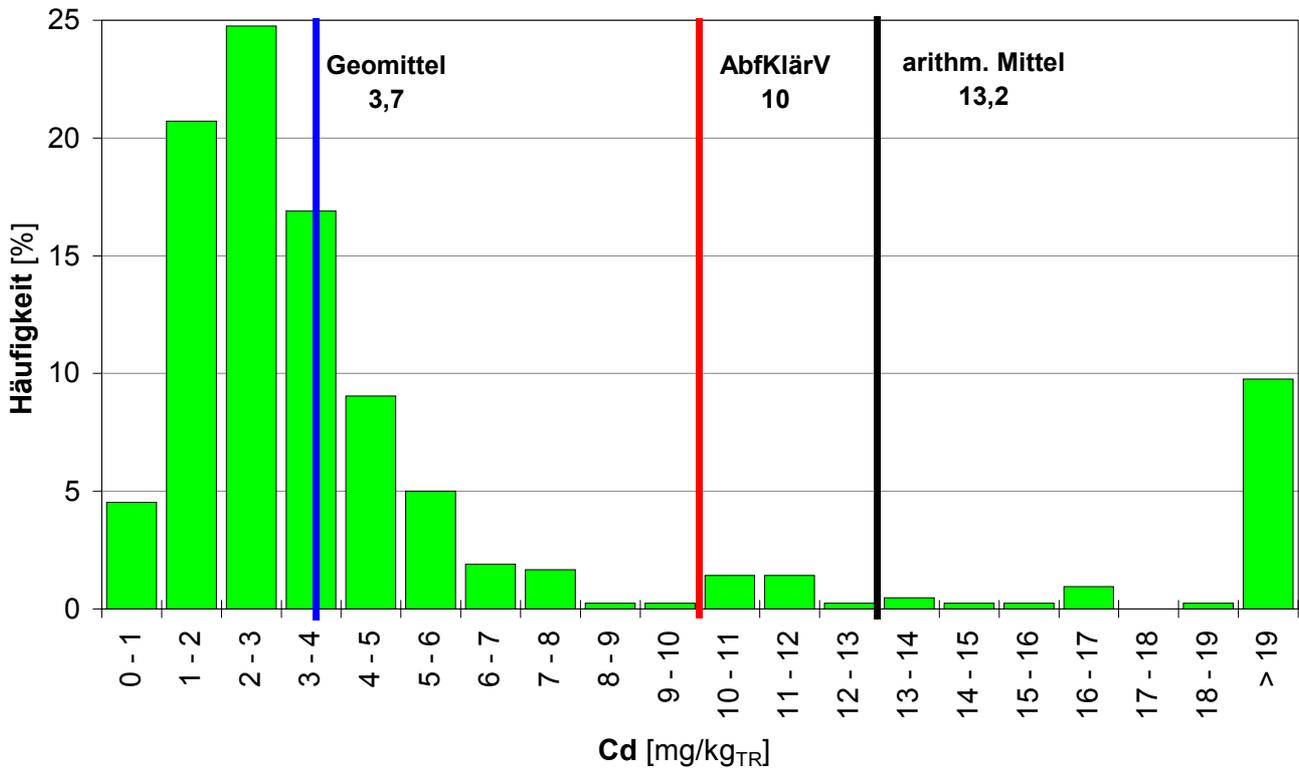
Beim Klärschlamm wurde eine Vielzahl von Literaturdaten ausgewertet und in die Darstellung übernommen. Dabei wurde nicht unterschieden, ob es sich um landwirtschaftlich verwertete Schlämme, die eben den entsprechenden Anforderungen genügen müssen, handelt oder nicht. Auch beinhalten die Daten sämtliche Werte unabhängig von ihrem Erhebungszeitraum. Eine Doppelzählung ist bei der Fülle der Daten nicht zu vermeiden, zumal sie auch nicht unbedingt bei den einzelnen Autoren so aufgeführt sind. Dem geometrischen Mittel kommt dabei eine größere Signifikanz zu als dem arithmetischen, da letzteres Ausreißer bzw. höhere Werte, welche vornehmlich in vergangenen Jahren zu beobachten waren, stärker gewichtet, wie *Bild 6-44* am Beispiel des Elements Cadmium besonders prägnant zeigt.

Daß es in den letzten Jahren durchaus zu einer erfolgreichen Verringerung der Schwermetall- bzw. Schadstoffgehalte im Schlamm und damit letztendlich auch im Zulauf zur Kläranlage gekommen ist, zeigt *Bild 6-45* (logarithmische Darstellung!). Sämtliche aufgeführten Schadstoffe zeigen eine deutliche Abnahme von 1977 bis 1997, angeführt von Cadmium mit 93% Reduktion bis Kupfer mit 28%.

Tab. 6-9: Schadstoffgehalte verschiedener Materialien

Quelle	mg/kg _{TR}										PCB	PCDD/F			
	As	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn	Cl	AOX	µg/kg _{TR}	ng _{TE} /kg _{TR}			
Schlacke	[Goetz, 1992]	Schlacke	MV	22	1.740	8,1	367	1.272	75	-	2.053	-	-	-	-
		LD-Stahl		0,8	5	< 0,16	1.380	29	5	-	251	-	-	-	-
	[Suchomel, 1994]	SAV	Biebesheim	4,8	280	< 0,5	3.210	4.240	910	< 0,05	1.620	300	-	-	-
	[Gammel, 1999]	SVZ	Schlacke	-	210	2,5	256	939	152	0,23	2.640	-	-	-	-
	[Wiebusch, 1999]	Klärschl.	Aschen	23	218	5,3	234	1.101	92	-	2.522	-	-	-	-
	[RDK-KA, 2000]	Steinkohle	Flugasche	20	160	< 3	140	180	140	1	250	-	-	-	-
[Liebmann, 1994]	Braunkohle	Niederlaus.	-	-	-	400	680	40	-	310	-	-	-	-	
Böden	[Depmeier, 1997]	Erdkruste		-	18	0,3	190	100	150	-	120	-	-	-	-
	[Hagenmaier, 1990]	Boden	Background	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
			Wald 0-2 cm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35
	[Margane, 1992]	Talae	Oker	-	372,4	60,6	87,6	558	43,2	-	4.362	-	-	-	-
		Hafenschl.	Hamburg	-	222,9	18,8	139,8	207,4	36,3	-	1.491	-	-	-	-
	[Heise, 1987]	Neckarsed.	Stuttgart	-	117	6,9	437	229	59	-	1.188	-	-	-	-
	[Wiebusch, 1998]	nieders.	Mittel	23	47	-	107	67	45	-	107	-	-	-	-
		Tone	min	10	10	-	15	10	7	-	7	-	-	-	-
			(n=1.500) max	38	909	-	261	3.325	236	-	3.577	-	-	-	-
	[Schomburg, 1999]	Tone	von bis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5
[Scheithauer, 2002]	bayer.	Bioabfall	-	42,7	0,45	27,2	67,9	18,5	0,23	196	-	-	77	15	
	Kompost	Grüngut	-	25,6	0,33	26,6	39,6	18,5	0,12	126	-	-	36	10,5	
Dünger	[Both, 2001]	Phosphate	Super-Single	3,7	1	6	181	22,5	14,6	0,021	138	-	-	-	-
			Super-Tripel	3,7	1	30,6	300	23	31	0,04	448	-	-	-	-
			Thomas-	3,2	5,6	0,1	1.759	33	6	0,04	57	-	-	-	-
	[Loll, 2001]	Gülle	Rind	-	7,7	0,28	7,3	44,5	5,9	0,06	270	-	-	-	-
		Schwein	-	6,2	0,4	9,4	309	10,3	0,02	858	-	-	-	-	
Asche	[Warnecke, 2001]	Asche	Tiermehl	73	241	1,31	180	159,5	244,5	-	1.464	-	-	-	-
	[Pohlandt, 1997]	Feuerraum-	Grob-	-	3	< 1	69	98	-	-	112	198	-	-	-
		asche	Mittel-	2	18	15	61	90	-	-	816	1.120	-	-	-
	Waldholz	Fein-	7	59	63	50	122	-	-	2.920	5.250	-	-	-	
Baustoffe	[Reich, 1998]	Zement		-	26	6	130	-	100	0,2	680	-	-	-	-
		Kies/Sand		-	20	1	70	-	10	0,1	50	-	-	-	-
	[Respondek, 1995]	Steinwolle	(Basalt)	-	-	-	889,5	55,9	-	-	80,3	-	-	-	-
	[Stanaitis, 1995]	Ziegel	1	-	19,5	2	114,2	197,1	45,1	-	57,4	-	-	-	-
			2	-	19,1	2,6	220,6	69,3	105,2	-	194,2	-	-	-	-
		Galv.schl.	bez. TR	-	600	300	26.100	11.000	8.300	-	54.300	-	-	-	-
	[Goetz, 1992]	Pellets	Hafenschlick	73	168	7,3	231	237	91	-	1.135	-	-	-	-
	[Leismann, 1996]	konv.	A	-	464	-	-	-	-	-	241	-	-	-	-
		Blähton	B	-	371	-	-	-	-	-	241	-	-	-	-
	[Beitinger, 1985]	Blähton	III (ungebr.)	-	161	28,5	345	148	105	0,6	645	-	-	-	-
	(Züblin)	III (LZS)	-	115	0,1	429	138	99	0,1	452	-	-	-	-	
		IV (ungebr.)	-	166	33	379	225	96	-	564	-	-	-	-	
		IV (LZS)	-	122	0,26	455	274	99	-	475	-	-	-	-	
Klärschlamm		PORODUR	original	-	49,4	2	41	511	12,7	1,2	1.860	-	-	-	-
			gebrannt	-	43,3	1,2	59	1.040	36,3	-	1.720	-	-	-	-
	[Literatur-	Anzahl	n	37	435	420	436	435	432	393	436	-	38	60	93
	sammlung]	Mittel	arithm.	15	284	13	303	449	95	4	1.882	-	326	387	116
			geom.	10	145	4	87	329	45	2	1.332	-	221	34	41
		AbfklärV	-	900	10	900	800	200	8	2.500	-	500	je 200	100	

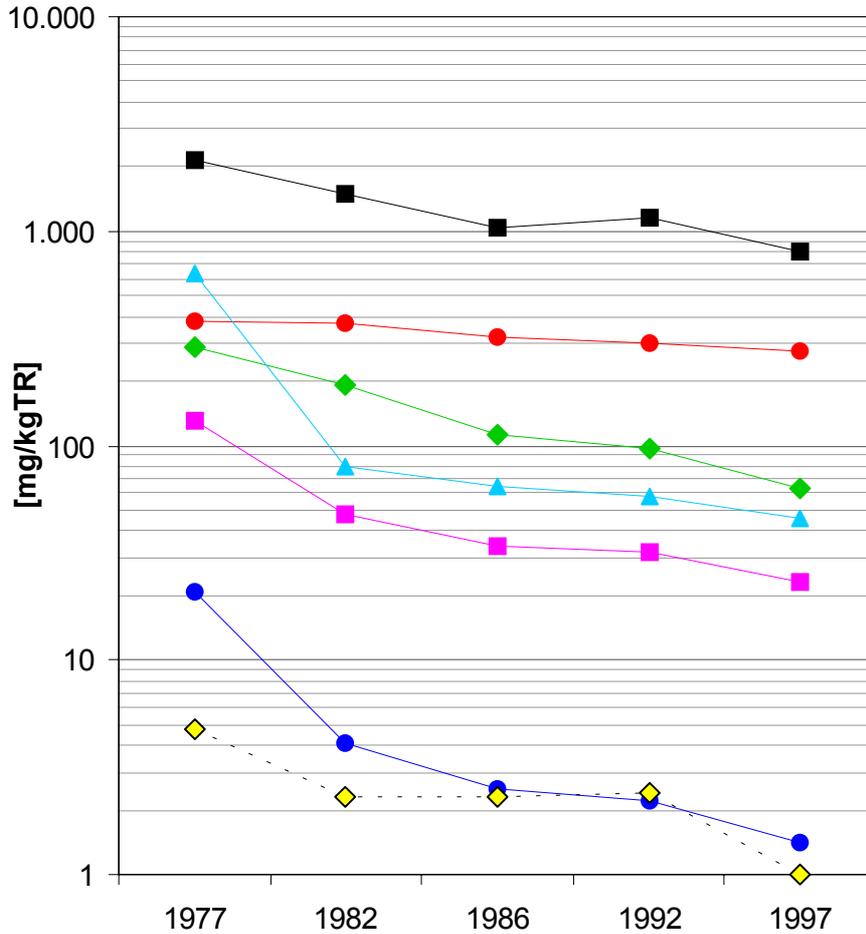
Bild 6-44: Mittelwertvergleich für Cadmium (Probenanzahl n = 420)



Man erkennt, daß der für die *PORODUR*-Analysen verwendete Originalschlamm durchaus im Bereich des üblichen liegt, wobei die Werte für Pb, Cd, Cr und Ni unterhalb für Kupfer und Zink dagegen oberhalb des Gesamtmittels liegen. Aufgrund seiner immer wieder vorkommenden Überschreitungen der AbfklärV durch Kupfer wird dieser Schlamm überwiegend nicht landwirtschaftlich sondern für Rekultivierungszwecke in den Neuen Bundesländern verwendet.

Aufgrund der in *Bild 6-43* und *Tab. 6-9* dargestellten Sachverhalte sowie der Tatsache, daß die Klärschlammverordnung eine Verwertung zur Lebensmittelerzeugung erlaubt, sofern die Werte unterschritten werden (natürlich verfügt Klärschlamm auch über positive Inhaltsstoffe wie Stickstoff und Phosphor, das sei an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben), sind bei einem Einsatz zur Leichtzuschlagproduktion, wie er in dieser Arbeit dargestellt wird, keine umweltrelevanten Nachteile zu befürchten.

Bild 6-45: Entwicklung der Schwermetallgehalte im Klärschlamm



		Loll	Melsa/Linssen				Δ (77-97)
		1995	2000				
		1977	1982	1986/90	1992	1997	
		[mg/kg _{TR}]					[%]
Zn	■	2.140	1.480	1.045	1.147	809	62
Cu	●	378	370	322	301	274	28
Pb	◆	290	190	113	97	63	78
Cr	▲	630	80	65	58	46	93
Ni	■	131	48	34	32	23	82
Cd	●	20,7	4,1	2,5	2,2	1,4	93
Hg	◆	4,8	2,3	2,3	2,4	1	79

6.5.2.2 Eluat

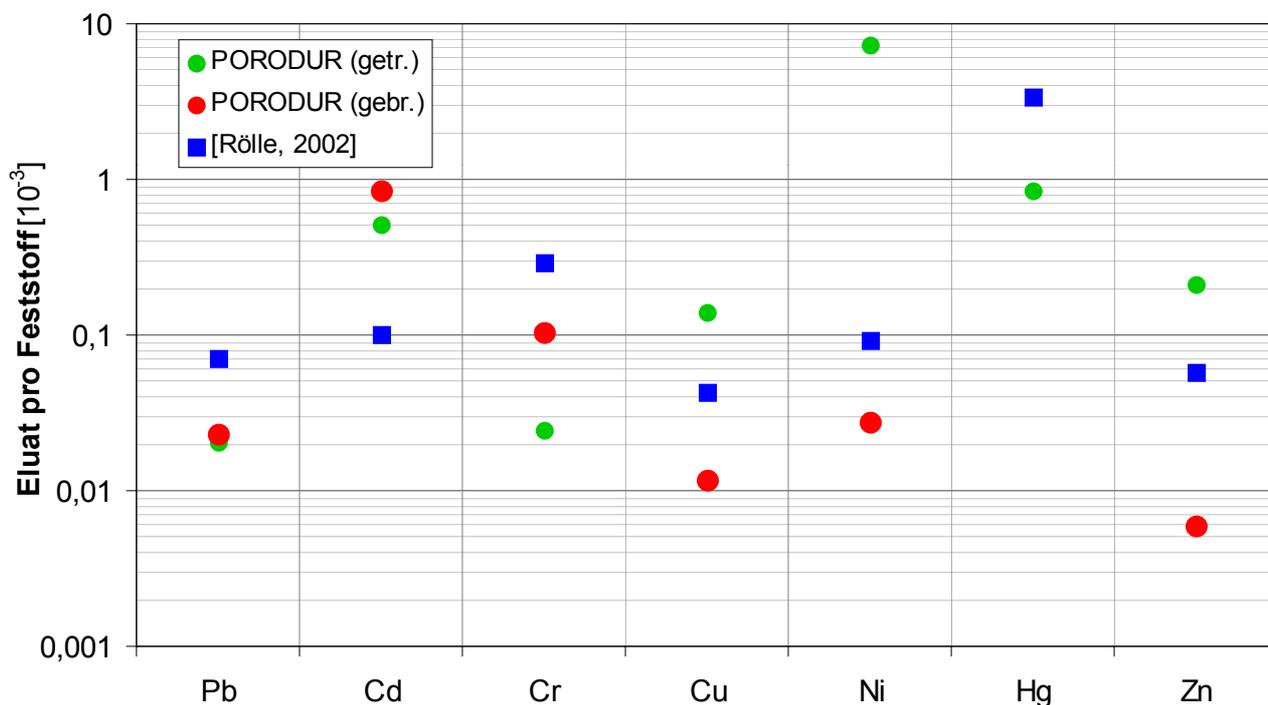
Entscheidend für die Bewertung der ökologischen Relevanz sind daher nicht so sehr die Feststoffgehalte, sondern vielmehr diejenigen Anteile, welche als mobilisierbar gelten. Hier ist in der Regel das Eluatverhalten nach DIN 38414 S4 Mittel der Wahl.

Bild 6-46 stellt die Werte des *PORODUR*-Verfahrens denen einer im Pilotbetrieb befindlichen Klärschlammvergasungsanlage gegenüber. Um die Analysen miteinander vergleichen zu können, wurden die gemessenen Eluate jeweils auf das Feststoffinventar bezogen. Es fällt auf, daß mit Ausnahme des Cadmiums alle Werte für das *PORODUR*-Verfahren deutlich unter den Ergebnissen der Klärschlammvergasung, wie sie von [RÖLLE, 2002] auf der Kläranlage Balingen beschrieben werden, liegen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß im Falle von *PORODUR* die analytischen Nachweisgrenzen des Eluats als Meßwert gewählt wurden. Die Überschreitung bei Cd ist daher Spekulation.

Das bei *PORODUR* hergestellte Granulat soll in der Bauindustrie eingesetzt werden; daher sind herkömmliche oder gegebenenfalls unter Zusatz von Klärschlamm produzierte Materialien für einen Vergleich ausschlaggebend. Da konventionelle Baustoffe keiner Reglementierung unterliegen, wurden die LAGA-Zuordnungswerte für die Verwertung von Bauschutt/Recyclingbaustoffen als Referenzwerte gewählt [LAGA, 1995], welche u.a. auch für Fehlchargen aus der Ziegel- und Zementproduktion gelten. Die Verwertung von Bauschutt ist demnach so hochwertig wie möglich anzustreben. Ihren Einsatz im Hoch-, Erd- und Straßenbau regeln die Zuordnungswerte Z 0 bis Z 2 (siehe auch Beschreibung in Kapitel 5.1).

Dargestellt sind zum einen Produkte aus Klärschlamm: Für das *PORODUR*-Verfahren ein Leichtzuschlagstoff (LZS) aus 100% Klärschlamm sowie der Originalschlamm entwässert bzw. getrocknet. Vom VFIK (siehe Abschnitt 5.3 ‚Verfahrensvergleich‘, S. 117) wird ebenfalls ein bei 1.120°C gebranntes LZS-Produkt mit 62% Klärschlamm in der ungebrannten Probe sowie Wärmedämmplatten (WP), welche aus bis zu 70% Klärschlamm hergestellt wurden, vorgestellt. Die beiden letzteren Eluate wurden gemäß Perkolationsverfahren nach DIN 51100 gewonnen, welche eine Zerkleinerung der Probe auf <200 µm vorsieht; als Elutionsmittel kommt destilliertes Wasser im Verhältnis 10:1 (Wasser:Feststoff) zur Anwendung. Die Auslaugung erfolgt durch einen Säulentest. Alle übrigen Proben wurden nach den Richtlinien der LAGA behandelt: Sie schreibt die Eluierung anhand DIN 38414 S4 vor, welche ebenfalls destilliertes Wasser im Verhältnis 10:1 fordert, allerdings bleibt hierbei die Probe unzerkleinert; die Auslaugung findet hierbei während eines 24stündigen Schüttelversuches statt.

Bild 6-46: Vergleich der Eluierbarkeit von Vergasungsschlacke und PORODUR-Granulat



	PORODUR getrocknet			PORODUR gebrannt (1.200°C)			[RÖLLE, 2002] Vergasung (1.000°C)		
	<i>Eluat</i>	<i>Festst.</i>	<i>*El./F.</i>	<i>Eluat</i>	<i>Festst.</i>	<i>*El./F.</i>	<i>Eluat</i>	<i>Festst.</i>	<i>El./F.</i>
	[mg/l]	[mg/kg]	[10 ⁻³]	[mg/l]	[mg/kg]	[10 ⁻³]	[mg/l]	[mg/kg]	[10 ⁻³]
Pb	< 0,001	49,4	0,0202	< 0,001	43,3	0,0231	0,003	42,5	0,0706
Cd	< 0,001	2,0	0,5000	< 0,001	1,2	0,8333	0,0001	1,0	0,1000
Cr	< 0,001	41,0	0,0244	0,006	59,0	0,1017	0,021	72,5	0,2897
Cu	0,07	511,0	0,1370	0,012	1.040	0,0115	0,015	350,0	0,0429
Ni	0,092	12,7	7,2441	< 0,001	36,3	0,0275	0,003	32,5	0,9230
Hg	< 0,001	1,2	0,8333	< 0,001	-	-	0,0001	0,03	3,3333
Zn	0,392	1.860	0,2108	< 0,01	1.720	0,0058	0,04	695	0,0576

*Bei Berechnung der Werte wurde die Nachweisgrenze als Meßwert verwendet

Überschreitungen des jeweiligen Zuordnungswertes sind in *Tab. 6-10* in der entsprechenden Farbe dargestellt. Die Daten wurden dabei entweder aus den (un)gebrannten Pellets oder im Trogversuch, d.h. aus dem gesamten Stein oder Bruchstücken ≥ 10 mm ermittelt. Demnach weisen die geblähten **PORODUR**-Pellets gegenüber dem Z 0-Wert lediglich eine leicht erhöhte Leitfähigkeit auf; alle übrigen Parameter liegen darunter, während die nur getrockneten Granulate desselben Schlammes zwar immer noch unter Z 2, aber - mit Ausnahme des Chroms - deutlich

höher beim gebrannten Material liegen (Z 1.2-Überschreitungen in der Leitfähigkeit und den Zinkanalysen sowie Werte oberhalb Z 1.1 bei Kupfer und Nickel). Der getrocknete Schlamm weist hierbei höhere Werte als der nur entwässerte auf, was auf die Freisetzung von Schwermetallen hinweist, welche zuvor in der biologischen Matrix fixiert vorlagen.

Tab. 6-10: Eluatvergleich

	LAGA- Bauschutt				Pellet					Trogrversuch			
					Klärschlamm		konventionelle Baustoffe			Blähbetonstein		Klinker	
					PORODUR		VFIK						
	Z 0	Z 1.1	Z 1.2	Z 2	original	getrock.	LZS (100%)	LZS (62%)	WP (<70%)	a	b	a	b
					-	-	1.200°C	1.120°C	1.050°C	-	-	-	-
pH [-]	7-12,5	7-12,5	7-12,5	7-12,5	7,81	7,31	9,7	-	-	11,1	10,6	8,8	7,1
K [μ S/cm]	500	1.500	2.500	3.000	985	2.640	562	-	-	420	800	5	8
Pb [mg/l]	0,02	0,04	0,1	0,1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,05	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cd [mg/l]	0,002	0,002	0,005	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cr [mg/l]	0,015	0,03	0,075	0,1	<0,001	<0,001	0,006	0,07	0,09	0,15	0,15	<0,01	<0,01
Cu [mg/l]	0,05	0,05	0,15	0,2	0,002	0,07	0,012	0,03	0,04	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Ni [mg/l]	0,04	0,05	0,1	0,1	0,042	0,092	<0,001	0,05	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Hg [mg/l]	0,0002	0,0002	0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Zn [mg/l]	0,1	0,1	0,3	0,4	0,274	0,392	<0,01	0,03	0,03	0,02	<0,01	<0,01	<0,01

Perkolations DIN 51100

	Pellet				Trogrversuch								TVO 2001	Blut 1992
	Flußsediment				konventionelle Baustoffe									
	Züblin 1985				Mauerziegel									
	LZS III	LZS V	LZS VI	Stein VI	a	b	c	d	e	f	g			
pH [-]	-	10,2	8,8	10,6	7,1	8,9	8,3	10	7,7	8,3	7,3	6,5-9,5	-	
K [μ S/cm]	-	-	-	-	16	80	100	150	810	1.070	1.190	2.500	-	
Pb [mg/l]	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,04	0,0045	
Cd [mg/l]	0,001	<0,02	<0,02	<0,02	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005	0,0004	
Cr [mg/l]	0,01	<0,1	0,4	<0,1	<0,02	0,034	0,01	0,06	0,02	0,09	0,15	0,05	-	
Cu [mg/l]	0,01	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	<0,01	2,00	-	
Ni [mg/l]	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	-	
Hg [mg/l]	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,001	0,0005	
Zn [mg/l]	0,01	0,16	0,13	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	-	-	

NBG	75%	76%	75%	1.300 kg LZS
Ton	21%	20%	23%	200 kg Zement
Add.	4%	4%	2%	50 kg Bims

a) bis 30.11.03: 0,040 mg/l
 01.12.03 - 01.11.13: 0,025 mg/l
 ab 01.12.13: 0,010 mg/l

Die vom VFIK ermittelten Werte liegen tendenziell höher als bei PORODUR, obwohl dort neben Klärschlamm auch Ton und Glasmehl (30 und 8% bei LZS [RUMP, 1998]) sowie im Fall der Wärmedämmplatten [RUMP, 1997] auch noch zusätzlich Wasser-glas als Rohstoffe verwendet werden, die im Allgemeinen niedrige Schwermetallgehalte aufweisen dürften. Einer der Gründe für die trotzdem höheren Gehalte im Eluat könnte in der niedrigeren Brenntemperatur begründet sein; die unterschiedlichen Schwermetallgehalte der Klärschlämme scheiden jedenfalls als Erklärung aus: Laut

Tab. 6-11 liegen die für die Wärmedämmplatten (D₁-D₃) bzw. den Leichtzuschlagstoff (D₃) eingesetzten Schlämme eines Großklärwerkes in Sachsen mit Ausnahme des Bleis deutlich unterhalb jener der Kläranlage Vimbuch (1. Spalte). Ob die unterschiedlichen Hauptelementgehalte in der Asche und die damit möglicherweise andersgearteten Mineral- und Glasphasen eine weitere Rolle spielen, muß an dieser Stelle Spekulation bleiben; zur besseren Einordnung der Schlammqualitäten sind hier nochmals die Mittelwerte der Literatursammlung ‚Klärschlamm‘ mit aufgeführt.

Vergleicht man unterschiedliche **Aufschlußmethoden** zur Bestimmung der Schwermetallgehalte, so zeigen sich durchaus erhebliche elementspezifische Unterschiede (Bild 6-47 bzw. die rotumrandeten Spalten in Tab. 6-11).

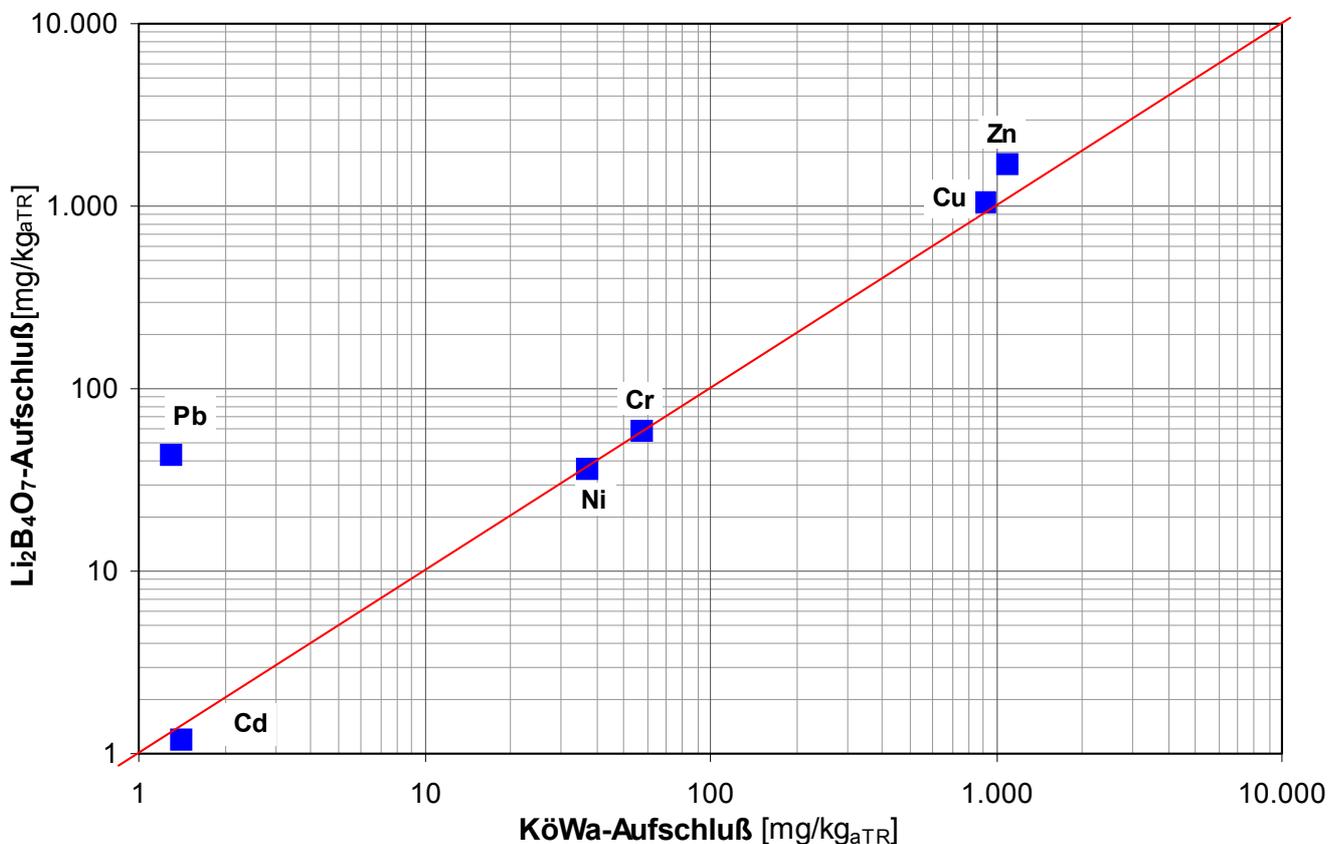
Tab. 6-11: Schwermetallgehalte der bei den Eluat aufgeführten Klärschlämme

	Großklärwerk Sachsen			Vimbuch			Klärschlamm		
	D ₁	D ₂	D ₃	getrock.	KöWa	Li ₂ B ₄ O ₇	Literaturdaten		
	(1.120°C LZS / 1.050°C WP)			-	(1.200°C)		n	geom.	arithm.
	[mg/kg _{TR}]			[mg/kg _{TR}]	[mg/kg _{aTR}]		[-]	[mg/kg _{TR}]	
Pb	< 1	76	61	49,4	1,3	43,3	435	145	284
Cd	< 1	< 1	< 1	2	1,4	1,2	420	4	13
Cr	19	33	21	41	57,2	59	436	87	303
Cu	88	88	86	511	909	1.040	435	329	449
Ni	9	32	26	12,7	37,2	36,3	432	45	95
Hg	< 1	< 1	< 1	1,2	2,9	-	393	2	4
Zn	215	505	421	1.860	1.090	1.720	436	1.332	1.882

Während bei Nickel, Chrom und mit Abstrichen auch bei Kupfer sowohl mit dem Königswasser- als auch mit dem Schmelzaufschluß mittels Lithiumtetraborat (Li₂B₄O₇) nahezu identische Werte erhalten werden, liefert der Schmelzaufschluß bei Zink und vor allem bei dem Element Blei sehr viel höhere Werte. Ursächlich hierfür ist der silikatisch gebundene Anteil, welcher sich mit Königswasser nur unvollständig lösen läßt [MARGANE, 1992]. Diese ausgeprägte Eigenschaft der silikatischen Bindung von Pb und Zn macht man sich in der keramischen Industrie für die Herstellung von Glasuren zunutze, wo die Oxide als Flußmittel für die Kieselsäure wirken, welche bei herkömmlichen keramischen Temperaturen allein nicht schmelzen würde [REUTER, 1988]. Somit erklärt sich auch die sehr starke Abnahme der im Eluat gelösten Zink-

gehalte vom Original- bzw. getrockneten Schlamm auf die gebrannten Pellets von 0,27 bzw. 0,39 unter die Nachweisgrenze von 0,01 mg/l. Cadmium hingegen weist mit 1,2 statt 1,4 einen geringfügig niedrigeren Wert beim Schmelzaufschluß auf; ob es sich dabei um eine Streuung der Analytik handelt oder ob es die höhere Flüchtigkeit des Elements widerspiegelt - beim Schmelzaufschluß wird das Material feingemahlen mit Lithiumtetraborat vermischt und über mehrere Stunden im Platintiegel aufgeschmolzen, weshalb auch Quecksilber nicht analysiert wurde -, sei dahingestellt.

Bild 6-47: Schwermetallfixierung



Der in Tab. 6-10 dargestellte Vergleich mit den auf dem Markt befindlichen **Hintermauerziegeln** und **Blähbetonsteinen** sowie den in einem Forschungsvorhaben der Fa. **Züblin** hergestellten Materialien aus Neckarbaggergut (NBG), dem Ton und Additive (Bentonit) beigemischt und aus dem gebrannten Leichtzuschlag mit Zement und Bims entsprechende Mauersteine hergestellt wurden, belegt die Eignung des Materials als Baustoff. So zeigen konventionelle Produkte teilweise Überschreitungen bis über Z 2; insbesondere das Schwermetall **Chrom** fällt durch seine hohen

Eluatgehalte auf. Ursache hierfür ist die Bildung leichter löslicher Dichromatverbindungen, was bei keramischen Prozessen allgemein Probleme mit sich bringen kann (siehe chromatenarme Zemente in Abschnitt 3.3.3.1 *Zementindustrie*). Unterstützt wird die Bildung leichtlöslicher Cr^{VI} -Verbindungen durch die Gegenwart von Alkalien insbesondere Natrium. Dies wird auch so im metallurgischen Aufschluß von Chromerzen praktiziert, indem Soda zugegeben, das Gemisch auf 1.000-1.200°C erhitzt und das entstehende Natriumchromat anschließend in Wasser gelöst wird [RIEDEL, 1987], was ein Grund für die erhöhten Cr^{VI} -Gehalte der Wärmedämmplatten (VFIK) im Vergleich zum Leichtzuschlag sein könnte, da dort zusätzlich Wasserglas zum Einsatz kommt, das einen erhöhten Alkaliengehalt verursacht. Z.T. noch deutlich höhere Gehalte weisen auch die beiden Blähbetonsteine sowie mehrere Ziegel und ein Leichtzuschlag des Züblin-Verfahrens auf. Neben dem Gehalt an Hauptbestandteilen und Akzessorien dürfte aber auch die Prozeßführung mit einer Rolle spielen: Ein hoher Luftüberschuß während des Brennens sollte die Oxidation des Chroms ebenfalls unterstützen, während sich die vorgesehene reduzierende Fahrweise des *PORODUR*-Prozesses auch diesbezüglich positiv auswirken könnte. Für diese These sprechen auch Untersuchungen von [BRILL ET AL., 2003], welche die thermische Nachbehandlung von Holzaschen mit dem Ziel der Minimierung der problematischen Cr^{VI} -Eluierbarkeit zum Inhalt hatten: Die bei 650°C und 20 min nachgeglühten Proben zeigten eine Verringerung der Cr^{VI} -Eluate bei Zugabe von Holzkohle oder unter CO-Atmosphäre um den Faktor 40 gegenüber der unbehandelten Probe, wohingegen im Stickstoffstrom nur eine Verminderung auf ein Viertel zu beobachten war.

Die beiden aufgeführten **Klinker** weisen aufgrund ihrer im Gegensatz zum Ziegelbrennen höhere Keramisierungstemperatur eine geringe Eluierbarkeit auf.

Zum Vergleich sind hier noch die nach der Trinkwasserverordnung [Tvo, 2001] maximal zulässigen Grenzwerte im Trinkwasser aufgeführt: Mit Ausnahme des pH- und Ni-Wertes überschreiten sämtliche aufgeführten Parameter die Z 1.1-Werte, Kupfer als verbreitetes Rohrleitungsmaterial gar Z 2 um das 10-fache, während Zink als Beschichtungsmetall erst gar nicht reglementiert ist; für Blei ist bis zum Jahr 2013 eine deutliche Absenkung vorgesehen.

Ergänzend sind auch noch **Blutwerte** von Erwachsenen (25-69 Jahre) dargestellt, welche im Rahmen eines Umweltsurveys des Umweltbundesamtes Ende der 80er/Anfang der 90er Jahre erhoben wurden. Gegenstand der Untersuchung waren die Gehalte an Blei, Cadmium und Quecksilber, wobei das geometrische Mittel bei

den jeweils ca. 4.000 Analysen sowohl im Falle des Bleis als auch des Quecksilbers Überschreitungen des LAGA-Z 1.1-Werts zeigt [UBA, 1997].

Dieser Vergleich soll nicht die uneingeschränkte Einschleusung verschiedenster Abfallstoffe in den Lebenszyklus des Menschen propagieren und verharmlosen, sondern dem Betrachter das strenge Reglement und die Verhältnismäßigkeit solcher Werte (wie bei den Feststoffgehalten übrigens auch) vor Augen führen, da die Grenzwerte isoliert betrachtet nur unvollständige Aussagen liefern.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß durch den Einsatz von derartigen Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm weder höhere Belastungen als bei der landwirtschaftlichen Verwertung zu erwarten sind, noch daß sich Nachteile gegenüber konventionellen Bauprodukten ergeben.

7 Ausblick

7.1 Steinherstellung

Mit dieser Arbeit wurden die Grundlagen für die Herstellung von Leichtzuschlagstoffen (LZS) aus Klärschlamm gelegt. Was noch aussteht, ist die Quantifizierung der qualitativ ermittelten Einflußgrößen sowie die Validierung dieser Ergebnisse anhand von Versuchen im Technikumsmaßstab, die in der Lage sein sollten, einen realen Produktionsprozeß zu simulieren. Dadurch wäre dann auch eine ausreichende Pelletmenge zur Herstellung von Leichtbetonen vorhanden. Während der Transfer vom Labor- auf den (halb)technischen Maßstab sicherlich noch einen erheblichen Knackpunkt darstellt, ist bei der reinen Steinherstellung kaum noch mit Überraschungen zu rechnen. Mit daraus hergestellten Massivwänden lassen sich bei hervorragender Wärmedämmung Nachteile, wie sie beispielsweise bei geschäumten Kunststoffen hinsichtlich Brennbarkeit, Schallschutz und Festigkeit auftreten können, vermeiden. Aufgrund der ausschließlich mineralogischen Zusammensetzung sind auch beim Abbruch von Bauwerken hinsichtlich Umweltbelastung bzw. Verwertungs- und Deponiefähigkeit keine Grenzen gesetzt.

In *Tab. 7-1* sind die **Primärenergiegehalte (PEI)** mehrerer Wärmedämmsysteme auf Ziegel-, Beton-, Kalksandstein- und Blähtonbasis mit vergleichbaren Wärmedurchgangskoeffizienten (k -Wert = 0,44-0,57 W/(m²·K)) aufgeführt. Der PEI-Wert gibt dabei an, welche Primärenergie (thermisch und - rückgerechnet - elektrisch) zur Herstellung eines Quadratmeters einer solchen Wandkonstruktion aufgewendet werden muß. Wie man sieht, lassen sich die besten Wärmedämmeigenschaften resp. die niedrigsten k -Werte bei mehrschaligen Wänden unter Einsatz von separaten Dämmmaterialien erreichen. Allerdings weisen solche Systeme dann aufgrund hoher erforderlicher Produktionstemperaturen (z.B. Glas-/Mineralwolle) bzw. der Rohstoffcharakteristik (Erdölprodukte wie Polystyrolämmstoffe) auch entsprechend hohe Energiegehalte auf. Im Bereich der Energieerzeugung aus regenerativen Quellen, beispielsweise der Stromerzeugung mittels Photovoltaikanlagen, spricht man vom sogenannten Erntefaktor, der angibt, nach wieviel Nutzzahren ein Nettoenergieertrag zu erwarten ist, da die Herstellung von amorphem und noch mehr von kristallinem Silizium aufgrund der geforderten Reinheit sehr energieintensiv ist. Auch für den Baubereich existieren solche Überlegungen: Wieviel Jahre muß die Bausubstanz genutzt werden, um soviel Heizenergie einzusparen, wie zur Herstellung der Baustoffe, insbesondere auch im Hinblick auf Dämmmaterialien auf Kunststoffbasis, benötigt werden? Die Herstellung mineralischer Baustoffe wie Ziegel, Zement und -

über den gebrannten Kalk auch indirekt Kalksandsteine - erfordert aufgrund der hohen Temperaturen im Herstellungsprozeß ebenfalls enorme Energiemengen und verursacht dadurch auch erhebliche CO₂-Emissionen. Dementsprechend niedrig fällt daher der PEI-Inhalt für ein verputztes Mauerwerk aus Bimsbeton aus, da dort der natürlich vorkommende Bims als Leichtzuschlag verwendet wird, so daß keine thermische, sondern nur elektrische Energie zum Brechen, Klassieren etc. des Minerals sowie die Aufwendungen für das Bindemittel Beton bzw. Zement anfallen.

Tab. 7-1: Wärmedämmung und Primärenergieinhalt (PEI) verschiedener Mauersysteme (nach [MARME, 1990 \ MARME/SEEBERGER, 1982])

Wandkonstruktion		k-Wert	PEI	Wandkonstruktion		k-Wert	PEI	
[cm]		[W/m ² K]	[MJ/m ²]	[cm]		[W/m ² K]	[MJ/m ²]	
Ziegel	Vormauerziegel {1,8}	12	0,46	1.274	Kalksandstein VKSV ⁴⁾ {2}	12	0,47	583
	Luft	4			Luft	4		
	PS-Dämmstoff ¹⁾	6			PS-Dämmstoff ¹⁾	6		
	Mauerziegel Hlz ²⁾ {1,2}	24			Kalksandstein KSV ⁵⁾ {1,8}	18		
	Innenputz	1,5	Innenputz	1,5				
	Vormauerziegel {1,8}	12	0,46	1.192	Kalksandstein VKSV ⁴⁾ {2}	12	0,52	540
Luft	4	Perlite-Schüttung {0,1}			8			
Mineralfasermatte	6	Kalksandstein KSV ⁵⁾ {1,8}			18			
Mauerziegel Hlz ²⁾ {1,2}	24	Innenputz			1,5			
Innenputz	1,5							
Beton	Außenputz	2	0,53	590	Kalksandstein VKSV {2}	12	0,47	497
	Leichtziegel (Abf.-Ausbr.) ³⁾ {0,7}	37			Luft	4		
	Innenputz	1,5			Mineralfasermatte	6		
					Kalksandstein KSV {1,8}	18		
					Innenputz	1,5		
Beton	Beton	8	0,44	835	Außenputz	2	0,51	608
	Kerndämmung	10			Blähton-Vbl ⁶⁾ {0,7}	36,5		
	Beton	12			Innenputz	1,5		
	Innenputz	1,5						
Beton	Außenputz	2	0,55	450	Außenputz	2,5	0,57	277
	Holzwoleplatte	10			Bimsbeton Hbl ⁷⁾ {0,5}	36,5		
	Kernbeton	15			Innenputz	1,5		
	Holzwoleplatte	5						
Innenputz	1,5							
Gasbeton	Außenputz	2	0,55	508	Außenputz	2	0,51	342
	Gasbeton-Blocksteine {0,5}	30			PORODUR-Vbl ⁶⁾ {0,7}	36,5		
	Innenputz	1,5			Innenputz	1,5		

Werte in {Klammer}: Steinrohichte [t/m³]
 1) Polystyrol
 2) Hochlochziegel
 3) Abfall-Ausbrennstoff

4) Vormauerkalksandsteinverband
 5) Kalksandsteinverband
 6) Vollblock
 7) Hohlblock

Für eine Wandkonstruktion aus *PORODUR*-Vollblöcken ergeben sich unter Zugrundelegung analoger Wandstärken (36,5 cm) und Putzdicken (außen 2 cm, innen 1,5 cm; PEI-Werte ebenfalls bei [MARME/SEEGER, 1982]) wie bei einer Blähton-Vollblockwand sowie demselben k-Wert ein Primärenergieinhalt von 342 MJ/m² und damit lediglich etwa 24% mehr als für den natürlichen Leichtzuschlag Bims, während er deutlich unter den Werten der übrigen Mauersysteme und 44% unter einer aus konventionellem Blähton hergestellten Wand liegt. Folgende Annahmen liegen dieser Darstellung zu Grunde:

- Der Bedarf an elektrischer Energie sei aufgrund der Mehraufwendungen (schwierigere Pelletierung, Abgasreinigung) doppelt so hoch wie bei der herkömmlichen Blähtonherstellung, für die sich aus dem 10,7%igen Anteil des PEI von 3.416 MJ pro Tonne Blähton und dem Umwandlungswirkungsgrad von 39% der Stromerzeugung [MARME, 1982] knapp 40 kWh_{el}/t errechnen.
- Der deutliche Strombedarf der Klärschlamm-Trocknung - im Mittel 79 Wh je kg verdampftes Wasser (*Bild 5-15*, S.166) - bleibt unberücksichtigt, da er nicht zur Leichtzuschlagherstellung, sondern zur Klärschlammbehandlung zählt.
- Der PEI von Bimsbetonsteinen (abz. 25% Dampfhärtung) entspreche - unter Vernachlässigung des geringen Wertes für Bims bei dessen Abbau - dem der Zusatzstoffe (Zement etc.).

7.2 Wirtschaftlichkeit

Energetische und ökologische Vorteile eines Verwertungsverfahrens mögen noch so eminent sein, sie sind zum Scheitern verurteilt, wenn nicht auch die wirtschaftliche Komponente ausreichend beachtet wird. Dabei ist jedoch zu bemängeln, daß reale Kosten der Umweltgüter Wasser, Luft und Boden, welche man als postkapitalistische Produktionsfaktoren bezeichnen könnte, leider nicht den gebührenden Niederschlag in einer Gesamtkostenrechnung finden, obgleich mit der ökologischen Steuerreform erste Ansätze hierzu erkennbar sind. Natürlich ist es in einem solchen Forschungs- bzw. Entwicklungsstadium zu früh, Aussagen über die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens zu treffen. Gleichwohl soll die folgende Zusammenstellung zeigen, daß eine derartige Verwertungsalternative durchaus ihre ökonomische Berechtigung hat, wenngleich sie natürlich noch mit vielen Unabwägbarkeiten behaftet ist und daher mit einigen Fragezeichen versehen werden muß, die derzeit nicht genauer quantifizierbar sind.

Basisdaten für die Aufstellung in *Tab. 7-2* sind Angaben für eine **Ziegelei**, wie sie in *[GREHL/VONIER, 1996]* für den Neubau eines Ziegelwerkes mit und ohne Reststoffeinsatz aufgeführt sind. Von den Werten für Verzinsung, Aufwendungen für Abschreibungen (**Afa**) sowie **Wartung, Steuern, Sonstiges** (in Prozent der Investitionskosten) und **Personal** (Kosten je Mitarbeiter 40.000 € p.a.) ausgehend, wurde die entsprechende Rechnung für das *PORODUR*-Verfahren durchgeführt, wobei - soweit möglich - auf Firmenangaben zurückgegriffen wurde. Folgende Annahmen wurden getroffen:

a) Investitionen

Laut Fa. ‚IBU-tec‘ sind für den thermischen Teil, d.h. Drehrohrofen, und -kühler samt Filteranlage, einer 1999 errichteten, mittelgroßen Blähtonanlage zur Herstellung von Pflanzgranulat (Hydroton) 2,25 Mio. € zu veranschlagen *[IBU-TEC, 1999]*. Gemäß der Fa. ‚Pyrolyse Kraft Anlagen‘ betragen die **spezifischen Investitionskosten** für eine mittelgroße thermische Abfallbehandlungsanlage 800 - 1.000 €/jato (konkret wurden in deren Fall für eine Abfallpyrolyse mit vorgeschalteter Aufbereitung (Zerkleinerung/Metallabscheidung/Trocknung) samt Schmelzzyklon für den erzeugten Koks, Gasreinigung und Blockheizkraftwerk 25 Mio. € für eine Anlage mit 25.000 jato Durchsatz kalkuliert) *[PKA, 1999]*.

Für die Verwertung von Klärschlamm wurde mit mittleren spez. Investkosten von 900 €/jato(TR) gerechnet. In Anbetracht der Tatsache, daß im Gegensatz zur o.g. Abfallbehandlungsanlage kein Blockheizkraftwerk zu Buche schlägt und sich für einen Anlagendurchsatz (bez. Input) von 28.000 jato ein Volumen von 25,2 Mio € errechnet und damit mehr als das Elffache des thermischen Teils einer Blähtonanlage, ist diese Annahme konservativ.

b) Durchsatz

Für den Klärschlammeinsatz ist in der ersten Zeile der *Tab. 7-2* der für die vorgesehene Anlagengröße erforderliche Anschlußwert bei einem spez. KS-Anfall von 90 g_{TR}/EW/d aufgeführt (795.000 EW). Als **Input** werden im Falle einer *PORODUR*-Anlage, deren **Produktion** 15.000 jato LZS betragen soll, 28.000 jato TR benötigt; davon sind 26.100 jato ausgefauter Klärschlamm mit einem Glührückstand (aTR) von 50%, für die der Betreiber 160 € **Entsorgungskosten** erhält. Der Klärschlammmasche- bzw. Reststoffanteil am Produkt betrage 87%, der Rest (2.000 t) ist Altglas.

Tab. 7-2: Abschätzende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

				Kläranlagengröße				
				795.000 EW		393.000 EW		
(etwaige Differenzen durch Rundung der Werte)								
	Inputdaten	Ziegelei	PORODUR	KEU				
		ohne Reststoffe	Klärschlamm	Klärschlamm				
Input (ges.)	[t _{TR} /a]	100.000	28.000	21.450				
Input Reststoffe	[t _{TR} /a]	0	26.100	12.900				
ATR Reststoff	-	-	50%	50%				
Output	[t/a]	100.000	15.000	15.000				
Reststoff-Anteil	am Produkt	0%	87%	43%				
Reststoff-Einn.	[€/t _{TR}]	0	160	160				
Investition	[€]	15.000.000	25.200.000	19.300.000				
Verzinsung	7,0%	7,0%	7,0%	7,0%				
Afa (Jahre)	10	10	10	10				
Personal	[Mann]	38	25	19				
		Ausgaben	€/t _{Prod.}	€/a	€/t _{Prod.}	€/a	€/t _{Prod.}	€/a
Rohstoff	-	5,00	500.000	0,65	9.800	2,85	42.800	
Energie	-	10,00	1.000.000	28,08	421.200	19,66	294.800	
Chemikalien	inkl. Entsorg.	0,00	0	12,65	189.800	6,25	93.800	
Personal	40 T€/Mann/a	15,20	1.520.000	66,67	1.000.000	50,67	760.000	
Wartung	1,67% v. Inv.	2,51	250.500	28,05	420.800	21,49	322.300	
Steuern, Vers.	0,83% v. Inv.	1,25	124.500	13,95	209.200	10,68	160.200	
Sonstiges	1,16% v. Inv.	1,74	174.000	19,49	292.300	14,93	223.900	
Afa (Kapit.kost.)	-	20,25	2.025.000	226,80	3.402.000	173,70	2.605.500	
Vertrieb	-	2,00	200.000	2,00	30.000	2,00	30.000	
Σ Ausg.		57,94	5.794.000	398,33	5.975.100	302,22	4.533.300	
		Einnahmen	€/t _{Prod.}	€/a	€/t _{Prod.}	€/a	€/t _{Prod.}	€/a
Rohstoff	-	0,00	0,00	278,40	4.176.000	137,60	2.064.000	
Verkauf	-	60,00	6.000.000	123,75	1.856.300	123,75	1.856.300	
Σ Einn.		60,00	6.000.000	401,08	6.032.300	261,35	3.920.300	
Gewinn		2,06	206.000	3,82	57.200	-40,87	-613.000	

c) Ausgaben

Den Löwenanteil der Ausgaben verschlingen die Aufwendungen für Abschreibungen (**Afa**); hier wurde analog den Angaben für die Ziegelei mit 7% Kapitalverzinsung und einem durchschnittlichen Abschreibungszeitraum von 10 Jahren gerechnet.

Die Kosten für Wartung, Steuern/Versicherung sowie Sonstigem werden prozentual von den Investausgaben berechnet (die entsprechenden Sätze sowie die Vertriebskosten wurden ebenfalls von der Ziegelei übernommen). An **Rohstoffkosten** für das Sinterhilfsmittel Altglas fallen $5 \text{ €/t}_{\text{Altglas}}$ bzw. $0,65 \text{ €/t}_{\text{LZS}}$ an, entsprechend den Tonkosten von 5 € je Tonne; die Sortenreinheit des Glases spielt im Gegensatz zum Wiedereinschmelzen keine Rolle.

Für den **Energieeinsatz** wird ein deutlich höherer Satz als bei der Ziegelei berechnet, obwohl sich das Verfahren aufgrund des Energiegehaltes des Klärschlammes an der Grenze zur Autothermie befindet und daher keine Aufwendungen zur Wärmebereitstellung anfallen. Nach [ERME/LUX, 2001] beträgt der Strombedarf einer kleinen Klärschlammverbrennungsanlage, bestehend aus Bandtrockner, Rostfeuerung mit Thermoöl- und Wassererhitzung sowie einer Rauchgasreinigung nach 17. BImSchV, $166 \text{ kWh/t}_{\text{TR}}$. Auf Basis der Verbrauchsdaten bez. der elektrischen Energie bei der Klärschlamm-trocknung (79 Wh/kg verdampftes Wasser, Tab. 5-11, S. 167), errechnen sich von 32 auf 88% TR $157 \text{ kWh/t}_{\text{TR}}$. Ein Hauptunterschied des **PORODUR**-Konzepts zu Verbrennungsverfahren besteht in der Pelletierstufe: Für eine Pelletpresse werden in [THOME-KOZMIENSKY, 1998a] 22 kWh pro Tonne Pellets mit einem TR-Gehalt von 88% angeführt (25 kWh je Tonne TR). Diese beiden Werte addiert und auf die Ausbeute von $0,59 \text{ t}_{\text{LZS}}$ je t_{KTR} bezogen, ergeben $311 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{t}_{\text{LZS}}$. Zusammen mit den $40 \text{ kWh}_{\text{el}}$ für die Erzeugung von 1 Tonne Blähton, in denen bereits die Formgebung enthalten ist und die daher auch zur Berücksichtigung der Aufwendungen für die Rauchgasreinigung herangezogen werden, sowie Stomkosten von $0,08 \text{ €}$ je kWh erhält man schließlich die zu Grunde gelegten $28,08 \text{ €}$ pro Tonne Produkt.

An **Chemikalien** sind die Adsorbenskosten für die (trockene) Rauchgasreinigung zu verbuchen. Für den analogen Fall der Müllverbrennung beziffert [AUKSUTAT, 1998] die Kosten bei einem Verbrauch von 12 kg (90% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 10% Aktivkohle) auf 160 €/t . Mit einem durchschnittlichen TR-Gehalt von Hausmüll von 65% [THOME-KOZMIENSKY, 1998] ergeben sich somit $18,5 \text{ kg}$ Adsorbens je Tonne TR. Unterstellt man die gleiche Menge für den hier dargestellten Prozeß und berücksichtigt darüber hinaus die Entsorgung der anfallenden Reststoffe im Bergversatz als vorherrschende Methode [LAB, 1996 \ SCHÜTTENHELM ET AL., 2001] zu 120 €/t (ebenfalls

[*AUKSUTAT, 1998*]) - wobei sich die zu entsorgende Menge durch Reaktionsprodukte verdoppeln soll - ergeben sich die veranschlagten 12,65 € je Tonne Leichtzuschlag.

Personal schlägt mit 40.000 € pro Mitarbeiter zu Buche; die Mitarbeiterzahl wurde auf 25 festgelegt.

d) Einnahmen

Auf der Einnahmeseite stehen zum einen Gutschriften aus der Abnahme des Klärschlammes (bezogen auf die Tonne Produkt ergeben sich über den Glührückstand (50%) und den Reststoffanteil am Produkt (87%) aus den 160 € je Tonne Schlamm-TR 278,40 € pro Tonne LZS), zum anderen Erlöse aus dem Verkauf des Produktes. Hier werden 90% (123,75 €) des Wertes für Liapor (137,50 € [*LIAPOR, 2000*]) veranschlagt.

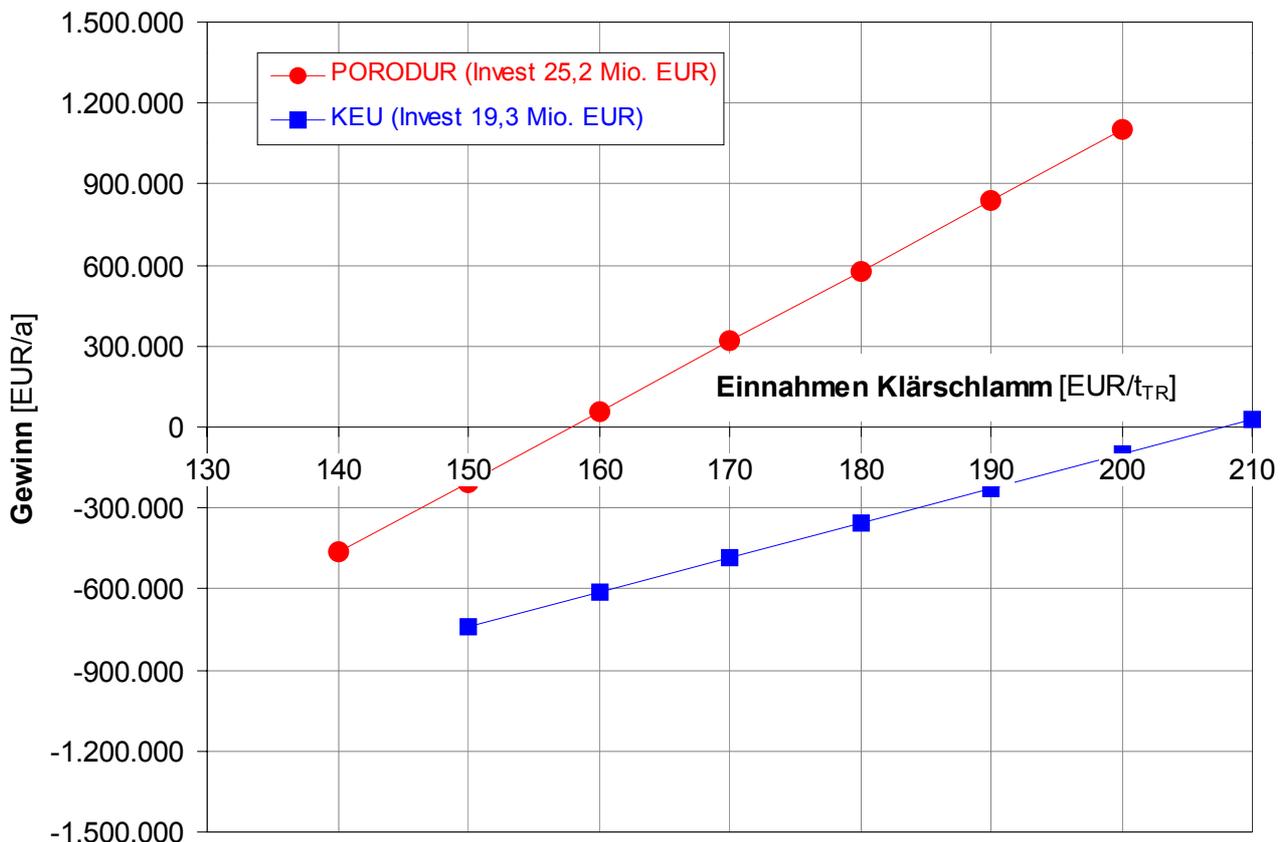
Als Vergleichsprozess dient das **KEU**-Verfahren (*Tab. 5-2* auf S. 121), welches je Tonne Produkt 670-860 kg Klärschlamm einsetzt, was nach dem Brennprozess einen Anteil von 33-43% Klärschlamm am Produkt ergibt. Für die Bilanz gelten dieselben Kennwerte wie für den *PORODUR*-Prozess, wobei hier mit dem maximalen Klärschlammanteil gerechnet wurde. Dies erfordert jedoch bei gleichem Produktausstoß einen niedrigeren Input (statt 28.000 nur 21.450 jato), so daß der Investitions- und Personalbedarf entsprechend verringert wurde; als Energiekosten wurden 70% des *PORODUR*-Wertes zu Grunde gelegt: Zwar dürfte sich u.a. die Formgebung durch den hohen Tonanteil weniger energieintensiv gestalten, jedoch bedingt dies gleichzeitig eine Zufeuerung externer Brennstoffe.

Die Gesamtrechnung in *Tab. 7-2* zeigt, daß sich bei *PORODUR* im Vergleich zu den im Abschnitt 5.3 aufgeführten Verfahren mit KEU als deren Stellvertreter eindeutige Kostenvorteile ergeben, da bei vergleichbarer Verfahrensführung erheblich mehr Klärschlamm pro Tonne Leichtzuschlag eingesetzt werden kann. [*SEYFRIED, 2000*] berichtet, daß die Herstellung von Pflanzgranulat aus Klärschlammmasche (Hama Soil, S. 120) - laut japanischen Angaben - wirtschaftlicher als die aus Ton sei.

Welche Änderungen durch die Variation der Klärschlamm-Entsorgungskosten folgen, die noch vor dem Verkauf der Produkte mit mehr als 2/3 die Haupteinnahmequelle darstellen, zeigt *Bild 7-1*: Mit den in *Tab. 7-2* aufgeführten Werten ergeben sich im Falle des *PORODUR*-Prozesses Gewinne ab Klärschlamm-Annahmekosten von unter 160 €, beim KEU-Verfahren wird diese Schwelle erst ab ca. 210 € erreicht, wobei der Anstieg der Gewinnlinie hier flacher erfolgt, da auch der Schlammeinsatz niedriger liegt.

Mit welchen Kosten zur Klärschlamm Entsorgung gerechnet werden kann, zeigt *Tab. 7-3*. Wie die Aufstellung belegt, handelt es sich bei den 160 €/t_{TR}, ab denen die Wirtschaftlichkeitsgrenze erreicht wird, durchaus um einen Preis, der mit den übrigen Verfahren konkurrieren kann. Von Interesse sind hierbei insbesondere die Verwertungskosten für den entwässerten Schlamm, wie er in dem Verfahren eingesetzt wird; laut mündlicher Auskunft zweier Klärschlamm Entsorger auf der IFAT 2002 liegen die Entsorgungskosten - umgerechnet von entwässertem Schlamm mit etwa 30% TR auf die Trockenmasse - derzeit zwischen 160-235 [WOLF, 2002] bzw. 250 €/t_{TR} [FICHEL, 2002]; ein definierter Entsorgungsweg wurde nicht genannt, jedoch sind beide Dienstleister Töchter von Energiekonzernen mit entsprechenden Mitverbrennungskapazitäten.

Bild 7-1: Einfluß der Klärschlamm Entsorgungskosten auf die Wirtschaftlichkeit



Mit den hier gewählten Daten befindet sich das *PORODUR*-Verfahren gerade an der Gewinnschwelle, während beim *KEU*-Prozeß noch deutliche Verluste festzustellen sind, welche insbesondere aus den geringer zu verarbeitenden Schlamm mengen

resultieren. Der 57%ige Toneinsatz (bezogen auf das Produkt) reduziert die Rohstoffmenge auf 12.900 jato, wofür im vorliegenden Fall eine lineare Abnahme der Investitionskosten auf 19,3 Mio. € unterstellt wurde, was sich im identischen spezifischen Investitionsbedarf von 900 €/jato niederschlägt.

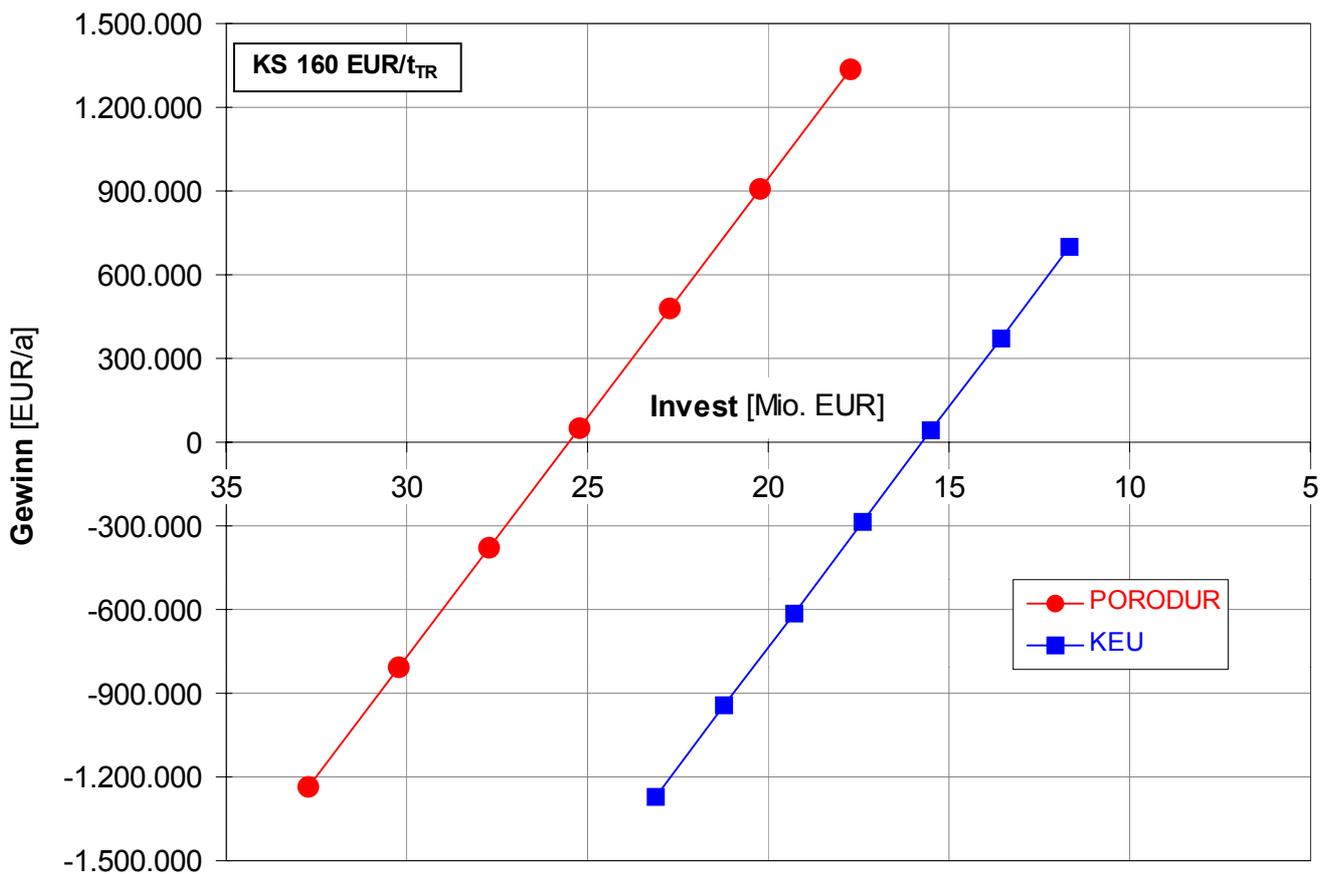
Besonders sensitiv reagiert diese Wirtschaftlichkeitsbetrachtung auf Veränderungen der Einnahmen aus dem Klärschlammeneinsatz - wie gezeigt - sowie der Investitionskosten. Für letztere sind die Kapitalkosten, welche bei sämtlichen Kostenschätzungen das Gros darstellen, verantwortlich. Entsprechend stark wirken sich daher Änderungen in diesem Punkt aus, wie anhand der Darstellung in *Bild 7-2* ersichtlich wird.

Tab. 7-3: Kosten der Klärschlamm Entsorgung

		Sintic/Drees 2001			Hahn 2002		Beurer/Geering 2002			Röle 2002
€/t _{TR}		von	bis	Mittel	von	bis	von	bis	Mittel	
Entwässerung		165	280	225	-	-	90	180	150	-
Trocknung		-	-	455	-	-	250	350	300	-
Verwertung										
a) flüssig	Landwirtschaft	110	445	278	-	-	100	300	250	-
b) entwässert	Rekultivierung	115	215	165	-	-	-	-	-	-
	Kompost	-	-	275	-	-	150	280	200	-
	Landwirtschaft	15	65	40	-	-	150	250	200	-
	Kraftwerk	175	335	255	-	-	180	320	260	-
	Zement	245	325	285	-	-	-	-	-	-
	Müllverbrenn.	-	-	-	220	320	150	300	260	-
	Deponie	145	570	358	-	-	150	400	360	-
	Monoverbrenn.	315	500	408	300	500	220	300	260	265
c) getrocknet	Vergasung	-	-	-	a) 120		-	-	-	90-120
	Landwirtschaft	65	110	88	-	-	50	100	80	-
	Zement	108	145	127	-	-	90	140	120	-
	Kraftwerk	45	85	65	-	-	-	-	-	-
	Müllverbrenn.	85	280	183	-	-	90	280	180	-
	Deponie	295-437			-	-	150	250	200	-
versch. Autoren 1994-97					a) nur Verwert.					

Die Kapital- bzw. Investitionskosten weisen bei diesen Klärschlammeinnahmen von 160 € je Tonne Trockenrückstand ab 25 Mio. bzw. 16 Mio. € Investitionsbedarf Gewinne aus. Hier wirken sich jedoch schon relativ geringe Änderungen sehr stark aus. Direkt meßbare Einsparungen gegenüber der „energetischen“ Verwertung ergeben sich durch den Verzicht auf externe Wärmenutzung bzw. Stromerzeugung, so daß Verdampfer, Überhitzer (Ausnahme: Die Klärschlamm-trocknung erfolgt nicht mittels Rauchgas, sondern über bereitgestellten Dampf), Generatoren etc. wegfallen. Der Fokus der Bemühungen ist damit durch den Investbedarf vorgegeben: Einsparungen wirken sich hier am deutlichsten aus. Auf der anderen Seite zeigt ein mangelhaftes Kostenmanagement, daß man schnell in die Verlustzone geraten kann, wobei die hier anvisierten Investitionskosten von knapp 25 Mio. € wie gesagt eine konservative Schätzung darstellen.

Bild 7-2: *Einfluß der Investitions-Kosten auf die Wirtschaftlichkeit*



8 Zusammenfassung

Die Notwendigkeit, unsere Gewässer und damit unser wichtigstes Lebensmittel - das Wasser - zu schützen, erfordert eine aufwendige Reinigung unserer Abwässer. Als unvermeidliches Nebenprodukt fallen dabei Klärschlämme an, deren Menge zumindest in Europa und der Welt weiter ansteigen wird. Gleichzeitig entfällt aufgrund der gesetzlichen Bestimmungen der in Deutschland bisher wichtige Entsorgungsweg der Deponierung und eventuell auch die landwirtschaftliche Verwertung. Es gilt daher, nach Wegen zu suchen, die sowohl der ökonomischen wie ökologischen Vernunft Rechnung tragen können.

Der hier vorgestellte Prozeß „*PORODUR* - Leichtzuschlagstoffe aus Klärschlamm“ bietet eine solche Alternative zu den derzeit praktizierten Verfahren der Klärschlammbehandlung. Die Produktion eines geblähten Granulats, das durch das Brennen weitaus günstigere Eigenschaften aufweist als die landwirtschaftliche Aufbringung der Schlämme, ist als echte Verwertung zu betrachten, da die übrigen thermischen Verfahren vorwiegend der Inertisierung dienen und die entstehenden Reststoffe eher entsorgt als verwertet werden. Darüber hinaus bietet es die Gelegenheit, bei Schonung natürlicher Ressourcen qualitativ hochwertige Baustoffe günstig bereitzustellen, die gegenüber herkömmlichen Erzeugnissen auch bei Berücksichtigung der Recyclingmöglichkeiten beim Abbruch von Bauwerken aus solchen Stoffen keinerlei Nachteile aufweisen. Die erforderliche Energie kann ohne Umwandlungsverluste direkt aus dem Klärschlamm gewonnen und in den Produktionsprozeß integriert werden und liefert damit einen Beitrag zur Energieeinsparung und zur Senkung der CO₂-Emissionen.

Eine Orientierung der zu verarbeitenden Schlämme bezüglich der Schadstoffpotentiale an die Anforderungen der AbfKlärV ist wünschenswert und könnte bei entsprechenden wirtschaftlichen Vorteilen anderen Verfahren gegenüber gleichsam als zusätzlicher Ansporn für die Einhaltung bzw. Erreichung dieser Werte dienen.

Hinsichtlich ökologischer Wechselwirkungen ist zu beachten, daß die Aschen herkömmlicher Verbrennung sowohl von Klärschlamm als auch von Kohlen, die je nach Provenienz ebenfalls Schwermetallkontaminationen aufweisen, heute schon in die Zementproduktion gehen. Zwar werden durch die Verbrennung vor allem die weniger flüchtigen Schwermetalle im Brenngut aufkonzentriert, doch werden sie durch die Versinterung bei *PORODUR* ungleich eluatsicherer eingebunden als durch eine bloße Veraschung wie beispielsweise bei der Wirbelschichtverbrennung oder gar bei der landwirtschaftlichen Verwertung, bei der immerhin Lebensmittel erzeugt werden.

Somit werden die in der LAGA-Richtlinie geforderten Sicherungsmaßnahmen zur Verwertung in Einbauklassen höher als Z 0 durch das Verfahren selbst schon erfüllt. Entscheidend für die Realisierung des Konzepts ist der ökologische wie ökonomische Nutzen. Unter umweltrelevanten Gesichtspunkten bietet das Konzept gegenüber der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm den Vorteil des Abbaus persistenter organischer Schadstoffe, wie z.B. (chlor)organischer Verbindungen, die sichere Zerstörung von Keimen und endokrin wirkender Stoffe sowie die erheblich verminderte Eluierbarkeit von Schwermetallen durch die keramische Einbindung in die mineralogische Matrix und die Zementierung, was durch den Eluatvergleich belegt wird. Aus diesem Grund sind bei *PORODUR* eher geringere umweltrelevante Belastungen zu erwarten, so daß sie sich weder im Endprodukt noch im Herstellungsverfahren von herkömmlichen Baumaterialien unterscheiden. Sofern die ökologisch entscheidenden Kriterien eingehalten werden, sollte auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegeben sein, da die Investitionskosten durch die echte Verwertungsmöglichkeit und der damit verbundenen Gewinnspanne aus Entsorgungskosten seitens der Klärschlammherzeuger und den Aufwendungen für die Produktion der Granulate bzw. Betonsteine aufgewogen werden. Mit der Konversion unvermeidlicher Reststoffe in ein hochwertiges Wirtschaftsgut gelänge der Sprung in eine echte Kreislaufwirtschaft, wodurch sich gleichzeitig externe Energie einsparen ließe und natürliche Tonressourcen geschont werden könnten.

Die hier aufgeführten Versuche im Labormaßstab haben die grundsätzliche Eignung von Klärschlamm als Rohstoff zur Leichtzuschlagherstellung bewiesen. Die mit einfachen technischen Ausrüstungen erhaltenen Ergebnisse liefern folgendes:

- Es ist möglich, **Leichtzuschläge aus bis zu 100% Klärschlamm** herzustellen; dies zeigten Versuche mit 11 Klärschlämmen aus 7 unterschiedlichen Anlagen (Tab. 6-6, S. 222)
- Das Gesamtverfahren läßt sich bei Entwässerungsgraden, wie sie heute technisch erreicht werden, **autotherm** betreiben. Damit können qualitativ hochwertige Baumaterialien hergestellt werden, deren Primärenergieinhalt für künstlich hergestellte Baustoffe unerreicht niedrig sein dürfte.
- **Bauphysikalische** Untersuchungen (Rohdichte, Wasseraufnahme) unterstreichen die Eignung des Materials als Baustoff; gesicherte quantitative Festigkeitsprüfungen lassen sich nur mit größeren Probemengen durchführen; die mit der vorhandenen Ausrüstung pro Brand erhaltenen Mengen reichen hierzu nicht aus.

- **Eluat**untersuchungen belegen die Unbedenklichkeit des Produktes: Die gelösten Schwermetallgehalte liegen im Bereich derzeit auf dem Markt befindlicher Bauprodukte.
- Die Erfahrung lehrt, daß **organische Schadstoffe** durch den mehrstufigen Brennprozeß mit garantierten Temperaturen und Verweilzeiten zerstört werden, wobei die Prozeßparameter für die Produktqualität unabdingbar sind: Eine Unterschreitung führt automatisch zu Ausschuß.
- Erste **Wirtschaftlichkeits**betrachtungen zeigen, daß man sich mit derzeit am Markt bezahlten Entsorgungspreisen an der Gewinnschwelle bewegt.

Brennen:

- Geeignete Brenntemperaturen im Bereich 1.190 - 1.230°C bei Aufenthaltszeiten von 10 min.
- Geeignete Verweilzeiten 7 - 24 min bei 1.220°C.
- Es gibt einen komplementären Einfluß von Zeit und Temperatur, d.h. eine höhere Temperatur erfordert geringere Verweilzeiten und umgekehrt.
- Je höher die Temperatur (resp. Verweilzeit), desto dunkler die Farbe und desto stärker ausgeprägt der Metallglanz; außerdem ist eine verstärkte Blasenbildung im Innern zu beobachten (ohne Vorheizen oder bei zu geringer Aufenthaltszeit bzw. Temperatur in der Vorwärmung verstärken die exotherme Reaktion diesen Effekt, da die Pellettemperatur dann über der des Ofens liegen kann).

Pyrolyse:

- Der Restkohlenstoffgehalt nach einer pyrolytischen Vorwärmung ist selbst bei 750°C und 60 min Aufenthaltszeit in jedem Fall noch ausreichend für den Bläheffekt.
- Die Vorwärmtemperatur sollte 500°C nicht unterschreiten und als Verweildauer sind Zeiten > 30 min von Vorteil.
- Temperatur und Zeit sind entsprechend dem oTR-Gehalt des Schlammes anzupassen: So ist ein schlecht oder gar nicht ausgefauter Schlamm bei höherer Temperatur bzw. länger zu pyrolysieren, will man einen gleichmäßigen (und jeder Zeit regelbaren) Bläheffekt erreichen.

Zusammengefaßt ergeben sich folgende Vorteile bei dieser Art der Klärschlammverwertung:

- Abbau chlororganischer und anderer, unerwünschter organischer Verbindungen durch Pyrolyse, geeignete Verbrennungsführung und Rauchgasreinigung
- irreversible Hygienisierung
- Keramisierung der Schwermetalle durch den Brennprozeß
- zusätzliche Eluatsicherheit durch Zementeinbindung
- Produktion hochwertiger Materialien aus unvermeidbaren Reststoffen und damit vollintegrierte Kreislaufwirtschaft
- Maßhaltigkeit des Produkts im Gegensatz zu Ziegeln bedeutungslos
- Schonung energetischer und rohstofflicher Ressourcen.

Offene Fragen

In dieser Arbeit konnten die qualitativen Grundlagen für die Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm gelegt werden. Weitergehende Anstrengungen erfordern eine Annäherung an den technischen Prozeß zur Klärung folgender Fragen:

- 1) Wie wirkt sich die mechanische Belastung infolge der Gutbewegung auf den Brennprozeß aus?
 - a) Positiv: gleichmäßigere Form durch Abrollen, geringere Klebetendenz, besserer Wärmeübergang mit gleichförmigerem Blähverhalten
 - b) Negativ: gelingt es, die Festigkeitslücke, welche sich beim Brennen daraus ergibt, daß die Bindungskräfte aufgrund Adhäsions- und Kohäsionseffekten verloren gehen, während die Sinterung und Schmelzhaftung erst ab ausreichend hohen Temperaturen zum Tragen kommen, hinreichend schnell zu überbrücken?

(Hier kann nur die Beobachtung geschildert werden, daß, falls bei Einschub der Feuerfestunterlage Pellets herunterrollten, diese ohne Zerfallen aus dem Rohofen entfernt werden konnten).
- 2) Welche Änderungen bringen verschiedene Brennkurven, d.h. Temperatur/Zeit-Programme?
- 3) Welchen Einfluß hat die Einstellung unterschiedlicher Ofenatmosphären auf die Produktcharakteristik hinsichtlich
 - Farbe?

- Blähgasbildung und damit Dichte bzw. Wärmeleitfähigkeit?
- Mineralaufbau und damit Festigkeit bzw. Eluatverhalten?

a) Vorteile einer reduzierenden Atmosphäre:

- Verringerte Stickoxidbildung
- Frühere Schmelzbildung, daher Absenkung der Temperatur möglich
- Evtl. Erweiterung des Blähintervalls, wie es bei Tonen beobachtet wird.

b) Nachteile (bei vorgeschlagener Anlagenkonfiguration): Je nach Pyrolysetemperatur reicht aufgrund der verringerten Rauchgasvolumina der Wärmehalt nicht zur Beheizung der Vorwärmstufe aus.

Für diese Untersuchungen bleibt ein thermisch flexibel regelbarer Ofen mit mechanischer Vorschubeinrichtung, wie er in Abschnitt 6.4 (*Brennregime*, S. 193) beschrieben ist, unverzichtbar.

4) Formgebung: Wie läßt sich der Schlamm (bzw. ein Gemisch qualitativ unterschiedlicher Schlämme) großtechnisch in eine Form bringen, welche folgenden Anforderungen genügt:

- mechanische Belastung infolge Förderung und Gutumwälzung
- thermische Beanspruchung durch Pyrolyse und Brennen, wobei insbesondere bei der Vorwärmung die anfänglichen Haftmechanismen abgebaut werden, während Sinter- und Schmelzvorgänge noch nicht zum Tragen kommen.

Sollten diese notwendigen Versuche die berechtigten Hoffnungen auf Umsetzbarkeit bestätigen, stünde diesem Konzept aus technischer Sicht nichts mehr im Wege. Abzuklären wären dann noch administrative Hemmnisse, mit Sicherheit auch von Seiten der bisherigen Klärschlamm-„Verwerter“ bzw. Baustoffhersteller. Betrachtet man jedoch die heutige Klärschlamm Entsorgung bzw. die teilweisen Ausgangsprodukte für Baumaterialien näher, wird offensichtlich, daß der hier vorgestellte Leichtzuschlag aus wissenschaftlicher Sicht keinen Vergleich scheuen muß. Was fraglich bleibt, sind allerdings psychologische Gründe...

9 Literatur

ABFABLV (20.02.2001): „Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung - AbfAbIV)“; Bundesgesetzblatt I, S. 305-317.

ABFKLÄRV (15.04.1992): „Klärschlammverordnung“; Bundesgesetzblatt I, S. 912.

ABWV (2002): „Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“; Neufassung vom 15.10.2002, BGBl. I, S. 4047.

ACHTERNBOSCH, M.; BRÄUTIGAM, K. (12/2000): „Herstellung von Zementklinker - Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen“; Forschungszentrum Karlsruhe Wissenschaftliche Berichte FZKA 6508.

ALLEMANN, J.; ASCE, M.; BERMAN, N. (04/1984): „Constructive Sludge Management: Biobrick“; Journal of Environmental Engineering Vol. 110, pp. 301-311.

ASANO, T. (03/1998): „Sludge Reuse as Construction Material in Nagoya-City“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.

ATV (02/1992): „Vorsicht Trinkwasser“; Korrespondenz Abwasser, S. 121.

ATV (01/1998): „Klärschlammumfrage der ATV ermöglicht Kostentransparenz in der Abfallwirtschaft“; Presseinformationen.

AUGUSTIN, T.; KAMINSKY, W.; KRÜGER-BETZ, M. (01/1984): „Verwertung von Klärschlamm durch Pyrolyse in der Wirbelschicht“; Chemie-Ingenieur-Technik, S. 47-48.

AUKSUTAT, M. (1998): „Neue Daten zur Kostenstruktur der thermischen Abfallbehandlung“; in ‚Thermische Abfallbehandlung‘: Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 82-514.

AZAHARI, H. (1996): „Untersuchungen zur Brikettierbarkeit indonesischer Braunkohle und deren Umweltauswirkungen beim Einsatz als Energieträger im Haushaltssektor und in gewerblichen Feuerungen“; Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften - RWTH Aachen.

BAADER, I.; ZUM HEBEL, P. (2000): „KREPRO - ein innovatives Schlammrecyclingverfahren - vorgestellt am Beispiel der Stadt Malmö, Schweden“, aus ‚Projektmanagement, Maschinenteknik und gesetzliche Vorgaben‘, Tagungsband der 14. Karlsruher Flockungstage; ISWW - Uni Karlsruhe, Heft 103, S. 127-129.

BAEHR, H.D.; HARTMANN, H.; POHL, H.; SCHOMÄCKER, H. (1968): „Thermodynamische Funktionen idealer Gase“; Springer-Verlag.

- BARIN, I.; GELFORT, E.; HENGSEN, H.; MEGERLE, H.; MELCHER, H.; POOK, H.; WALDECKER, H.; WUTH, W. (1989): „Verbrennung und Verschlackung von Klärschlamm“ in ‚Recycling von Klärschlamm 2‘ (Thome-Kozmiensky, K.; Loll, U.); EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik Berlin, S. 331-343.
- BARTUSCH, R. (01/2002): „Energieeinsparungspotentiale in der Keramik“; Keramische Zeitschrift, S. 6-10.
- BATEN, R. (02/1996): „Verfahrenstechnische Aspekte der Verarbeitung von Klärschlamm“; Abwassertechnik, S. 56-62.
- BAYER, E.; KUTUBUDDIN, M. (06/1982): „Öl aus Klärschlamm“; Korrespondenz Abwasser, S. 377-381.
- BAUBERATUNG ZEMENT (2001): „Zemente und ihre Herstellung“; Beton, S. 619-625.
- BEITINGER E.; MERKLEIN-LEMP, I.; MEYER-HÜBNER, V. (1985): „Pilotentwicklung eines Verfahrens zur Herstellung eines Leichtbaustoffes aus feinkörnigen Fluß- und Seesedimenten“; BMFT-Forschungsbericht T 85-012 (Fa. Züblin).
- BERGER, I.; KNOTT, P. (1992): „Glas - Struktur und Eigenschaften“; Handbuch der Keramik.
- BERGHOFF, R. (06/1994): „Bedeutung und Bewertung alter und neuer thermischer Verfahren für die Klärschlammbehandlung“; awt - Abwassertechnik, S. 46-48.
- BERGS, C. (05/2001): „Stand der Überlegungen zur Änderung der EU-Klärschlammrichtlinie“; in ‚Klärschlamm aktuell 1‘, 2. ATV-DVWK-Klärschlammstage, 7.-10. Mai 2001, Würzburg, S. 9-18.
- BEURER, P., GEERING, F. (02/2002): „Klärschlamm - wohin?“; gwa - Gas, Wasser, Abwasser, S. 177-183.
- BILLMEIER, W.; LUDWIG, U.; PÖHLMANN, R. (9,10/1985): „Automatisierung von Brennprozessen mit exakt definierten Temperatur-Zeit-Programmen im Labor“; cfi - Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 445-449.
- BIMSCHG (1990): „Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge, Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG“, Fassung vom 14. Mai 1990, BGBl. I, S. 880 ff.
- BIMSCHV (2001): „Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnlich brennbare Stoffe - 17. BImSchV)“, Fassung vom 23. November 1990, zuletzt geändert am 27.07.2001, BGBl. I, S. 2545 ff.
- BILITEWSKI, B.; HÄRDLE, G.; MAREK, K. (1994): „Abfallwirtschaft“; Springer-Verlag.

- BISCHOFBERGER, W.; BORN, R. (1989):* „Verfahrens- und umwelttechnische Analyse neuer thermischer Prozesse in der Abfallwirtschaft; Phase 1: Pyrolyse“; Berichte aus Wasser-
gütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen TU München.
- BONGERT, H. (01/1987):* „Die ‚Blähton-Wand‘ - eine Alternative für den ‚individuell-mechanisiert‘ herstellbaren Rohbau“; Bauplan, S. 47.
- BORN, R.; WÖLFERER, B.; HASSEBRAUCK, A. (04/1994):* „Thermische Klärschlammbehandlung, aber wie?“; Wasser & Boden, S. 40-56.
- BOSSI, A.; GHEZZI, U.; GIUGLIANO, M.; ORTOLANI, C.; ROLLA, A. (1987):* „Die Verwendung von Klär- und Industrieschlamm in der Blähtonproduktion“; aus ‚Recycling von Klärschlamm 1‘ (Thome-Kozmiensky, K.; Loll, U.); EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik Berlin, S. 84-92.
- BOTH, G.; FRIEDRICH, H.; FEHRENBACH, H.; GIEGRICH, J.; KNAPPE, F. (05/2001):* „Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen“; Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Berichte zur Umwelt, Bereich Abfall, Band 5.
- BRIDLE, T.; MOLINARI, L.; SKRYPSE-MANTELE, S.; YE, P.; MILLS, J. (2000):* „Start-up of the Subiaco Enersludge™ plant“; Water Science and Technology: ‚Sludge Management for the 21st century‘, Vol. 41, No. 8, pp. 31-36.
- BRILL, S.; SCHLOTHMANN, V.; HERBELL, J. (01/2003):* „Im Fegefeuer - Die thermische Nachbehandlung bietet einen Lösungsansatz für die Entsorgung von schwermetallbelasteten Holzaschen; Müllmagazin, S. 29-32.
- BRÖKER, G. (1987):* „Maßnahmen zur Verminderung der Dioxinmissionen an MVA“; VDI-Berichte Nr. 637, Essen.
- BUNDESBANK (11.01.02):* „Legierungsbestandteile von 1- und 2-€-Münzen - vereinfachte Angaben“; persönliche Mitteilung.
- BURBACH, R.; HABERHAUER, R. (03/1990):* „Versuch zur Klärschlamm-trocknung in Heidenheim an der Brenz und Möglichkeiten der Verwertung des erhaltenen Granulats“; Korrespondenz Abwasser, S. 275-278.
- BUTTKER, B.; OBERMAIER, T. (02/2001):* „Methanol aus Klärschlamm - Das Konzept der SVZ Schwarze Pumpe GmbH“; in ‚Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung‘ (Thome-Kozmiensky, K.) , S. 667-684.
- BUTZKAMM, R. (06/1991):* „Entsorgung von Fäkalien und Klärschlamm in den neuen Ländern“; Korrespondenz Abwasser, S. 786-789.

- CAPITAINE, P.; ENGWEILER, J. (1998):* „Von Roll RCP-Verfahren; erste Erfahrungen“; aus ‚Thermische Abfallbehandlung‘: Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 282-296.
- CHRISTOPH, N. (1997):* „Planung und Realisierung einer BIRD HUMBOLDT Klärschlamm-Trocknungsanlage mit Trommeltrockner am Beispiel der SET-Anlage Waßmannsdorf“; aus ‚Recycling von Klärschlamm 4‘ (Thome-Kozmiensky, K.); TK-Verlag Neuruppin, S. 269-283.
- COBURG, R.; STADTFELD, R.; OEHMICHEN, U.; LOHAUS, J.; WILLMS M. (04/2003):* „Marktdaten Abwasser 2002“; Korrespondenz Abwasser, S. 491-495.
- DAIDO, H. (03/1998):* „Manufacturing bricks from Ash in Tokyo“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- DEIKE, R.; FREUDENBERG, A.; KLEY, G.; KÖCHER, P.; SCHOMMER, R. (12/2001):* „Verwertung von Klärschlammasche in der Metallurgie“; Müll und Abfall, S. 672-676.
- DEMAG (06/1997):* „VerTech - Ein neues, umweltverträgliches und wirtschaftliches Verfahren zur Klärschlammaufbereitung“; Firmenprospekt der Mannesmann Demag Energie- und Umwelttechnik, Düsseldorf.
- DEMMICH, J.; REIMANN, D. (05/1996):* „Rauchgasreinigung und Reststoffe“; Umwelt, S. 40-45.
- DEPMEIER, L.; TOMSCHI, U.; VETTER, G. (09/1997):* „Elutionsverhalten von Reststoffen aus der thermischen Abfallbehandlung“; Müll und Abfall, S. 528-533.
- DIETRICH, H. (12/1970):* „Beitrag zur Bestimmung der Bläheigenschaften keramischer Rohstoffe“; Dissertation TU Clausthal.
- DIJEN, F. (30.03.1995):* „Verfahren zur Verarbeitung von Klärschlamm“; DE 195 11 750 A1, Offenlegungsschrift; Anmelder und Erfinder: Dijen, F.
- DIN 105 (05/1984):* „Mauerziegel“.
- DIN EN 450 (03/2002):* „Flugasche für Beton, Teil 1: Definitionen, Anforderungen und Konformitätskriterien, Anhang A (Entwurf)“.
- DIN 4226 (04/1983):* „Leichtzuschlagstoffe für Beton“.
- DIN 38414 S3 (11/1985):* „Schlamm und Sedimente: Bestimmung des Glühverlustes“.
- DIN 38414 S4 (10/84):* „Schlamm und Sedimente: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser“.

- DIN 51100 (04/1957)*: „Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe: Bestimmung der löslichen Salze (Perkolatorverfahren)“.
- DIN 51719 (07/1997)*: „Prüfung fester Brennstoffe: Bestimmung des Aschegehalts“.
- DOHMANN, M.; DAUBER, S.; TRÄNKLER, J. (1992)*: „Naßoxidation von Klärschlämmen nach dem Vertech-Verfahren“; in ‚Konzepte und Methoden der Klärschlammverwertung‘: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 69-94.
- ECKER, P. (1992)*: „Bewertung der Emissionspfade bei der Klärschlamm-trocknung; in ‚Konzepte und Methoden der Klärschlammverwertung‘: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 113-144.
- EHLERS, E. (02/1958)*: „The Mechanism of Lightweight Aggregate Formation“; American Ceramic Society Bulletin 37; pp. 95-99.
- EHM, H. (05/1996)*: „Energieeinsparung im Gebäude - Ziel 2000 ist für Planer jetzt schon wichtig“; Deutsches Ingenieurblatt, S. 18-26.
- EIRICH (1999)*: „Technologien für den Umweltschutz“; Firmenprospekt, IFAT München 1999.
- ELINO (1999)*: „Thermische Entsorgung in Drehrohrreaktoren“; Firmenprospekt, IFAT München 1999.
- ELKINS, B.; WILSON, G.; GERSBERG, R. (1985)*: „Complete Reclamation of Wastewater and Sludge“; Water Science Technology 17, pp. 1453-1454.
- ELSTNER, I.; GRIMM, D.; KINNE, H.; MULCH, S. (11/12-1995)*: „Korrosionsvorgänge an feuerfesten Werkstoffen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen“; cfi - Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 717-723.
- ERMEL, G.; LUX, J. (2001)*: „Mono- und Mitverbrennung von Klärschlamm - Planungsrandbedingungen und Kostenaspekte“; in ‚Aktuelle Ansätze bei der Klärschlammbehandlung und -entsorgung‘, 12. Gemeinsames Seminar -Abwassertechnik-, Institut WAR, TU Darmstadt, S. 159-181.
- ESCH, B.; KRÜGER, G. (06/1999)*: „Entsorgung von Kläranlagenrückständen in Deutschland“; Korrespondenz Abwasser, S. 943-952.
- ESCHERLE, A.; WITTHAUER, K.; MOTTITSCHKA, W. (4.Q./2001)*: „Aus Schlamm wird Glas und Gas“; Müllmagazin, S. 75-79.
- EP (13.06.2000)*: „Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Elektro- und Elektronikaltgeräte“; 2000/0158 (COD).

- EU (04.12.2000): „Richtlinie 2000/76/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 4. Dezember 2000 über der Verbrennung von Abfällen“; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften.
- FAHLENKAMP, H.; MITTELBACH, G.; HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H. (1990): „Katalytische Oxidation: Eine Technik zur Verminderung der PCDD/F-Emission aus Müllverbrennungsanlagen auf kleiner 0,1 ng TE/m³ (i.N.tr.)“; in ‚Thermische Abfallverwertung 1990‘, VGB Fachtagung.
- FAHLKE, J. (1993): „Spurenelementbilanzierungen bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer Schmelzfeuerung unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen“; Dissertation GWK Mannheim.
- FAULSTICH, M.; RABUS, J.; URBAN, A.; FRIEDEL, M. (1998): „Klärschlamm: Mengen, Zusammensetzung, Entsorgungskapazitäten“; in ‚Thermische Abfallbehandlung‘: Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 298-319.
- FECK, G. (1984): „In vitro-Untersuchungen zur Löslichkeit von Glasfasern und einigen Mineralfasern in schwach alkalischer wäßriger Lösung“; Dissertation RWTH Aachen.
- FEHLAU, M.; SPECHT, E. (07/2001): „Rheologisches Verhalten von Klärschlämmen und Charakterisierung der Leimphase“; Korrespondenz Abwasser, S. 950-960.
- FEIGE, F. (02/1992): „Zur wirtschaftlichen Verwertung des Ölschiefers bei Rohrbach Zement“; Zement-Kalk-Gips, S. 53-62.
- FIBOEXCLAY (2002): Internetpräsentation der Fa. ‚Fibo ExClay Deutschland GmbH‘, Lamstedt; <http://www.fiboexclay.de/Pages/Blaehton.html>.
- FICHTEL (05/2002): Fa. ‚MSE - Mobile Schlammentwässerungs GmbH‘ (EnBW-Konzern); persönliche Mitteilung auf der IFAT 13.-17.5.02 in München.
- GAMMELIN, C. (10/1999): „Methanol und Energie aus Abfall: Klärschlammverwertung in Schwarze Pumpe“; Wasser, Luft und Boden, S. 72-74.
- GALLENKEMPER, B.; DOHMANN, M. (1994): „Klärschlamm-Entsorgung“; Economica-Verlag.
- GEIGER, T.; HAGENMAIER, H.; HARTMANN, E.; RÖMER, R.; SEIFERT, H. (02/1992): „Einfluß des Schwefels auf die Dioxin- und Furanbildung bei der Klärschlammverbrennung“; VGB Kraftwerkstechnik, S. 159-165.
- GEORGE, M. (11/1986): „Concrete aggregate from wastewater sludge“; Concrete International, pp. 27-30.
- GERHARDT, T.; REBMANN, M.; SPLIETHOFF, H.; HEIN, K. (05/1996): „Untersuchungen zur Mitverbrennung von kommunalen Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungsanlagen“; VGB Kraftwerkstechnik, S. 403-413.

- GERHARDT, T.; SPLIETHOFF, H.; HEIN, K. (03/1997): „Thermische Nutzung von Klärschläm-
men in Kraftwerksfeuerungsanlagen“; Entsorgungspraxis, S. 50-58.
- GOETZ, D. (1991): „Prüfung der Umweltverträglichkeit von Baustoffen“; UBA Forschungsbe-
richt FB 92006.
- GRAMSCH, J. (05/1987): „Leichtbeton - Anwendungsbeispiele für den Einsatz von Blähton“;
Element und Fertigbau, S. 13-16.
- GRANDIN, F.; WINCKLER, T. (09/1994): „Klärschlamm brikettieren oder granulieren“; Umwelt,
S. 452-454.
- GREENGROVE (15.10.1993): PCT-Patentanmeldung WO 95/10489 „Process for forming ag-
gregate; and product“; Anmelder: Greengrove Corporation; Erfinder: Meade, W.
- GREHL, A. (10.04.91): „Verfahren zur Inertisierung von in Schlämmen enthaltenen Schad-
stoffen und aus diesen Schlämmen hergestellte Formkörper“; Offenlegungsschrift DE 41
11 725 A1; Anmelder und Erfinder: Grehl, A.
- GREHL, A. (11/1995): „Ermittlung des durchschnittlichen Energiebedarfs zum Herstellen von
Mauerziegeln unter Einsatz von Reststoffen“; persönliche Mitteilung.
- GREHL, A.; MÜLLER, M. (03/1998): „Großtechnische Erfahrungen beim Einsatz von Klär-
schlammasche zur Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse“; Veröffentlichungen des
Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft
107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus
der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- GREHL, A.; VONIER, B. (1996): „Entwicklung eines keramischen Verfahrens zur Verarbeitung
von energiehaltigen Erdmaterialien und energiehaltigen Reststoffen als Zuschlag zur
Ziegelherstellung“; BMFT-Forschungsbericht 144 058 812.
- GUMBMAN, A. (13.03.1989): „Poröses mineralisches Leichtzuschlagstoffgranulat sowie
Verfahren zu seiner Herstellung“; DE 39 08 172 C2, Patentschrift; Anmelder:
Gumbmann, A.; Erfinder: Gumbmann, A. / Mörtel, H.
- GÜNTHER, R. (1974): „Verbrennung und Feuerungen“; Springer-Verlag.
- HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H.; HAAG, E.; KRAFT, M. (1987): „Die Bedeutung katalytischer
Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und poly-
chlorierten Dibenzofuranen“; VDI-Berichte Nr. 634.
- HAGENMAIER, H.; BRUNNER, H. (1990): „Belastung der Umwelt mit Dioxinen - Versuch einer
Wichtung der verschiedenen Eintragsquellen“; in ‚Thermische Abfallverwertung 1990‘
VGB Fachtagung.

- HAHN, J. (2002):* „Klärschlammverwertung mit dem Ziel der Schadstoff-Wertstofftrennung“; in Bio- und Restabfallbehandlung VI; Witzhausen-Institut (Hrsg. Wiener/Kern), S. 506-538.
- HAMER, F. (1990):* „Lexikon der Keramik und Töpferei“; Augustus Verlag, Augsburg.
- HÄMMERLI, H. (1994):* „Theorie und Mechanismen der Verglasung von Rückständen“; in ‚Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen‘, Beihefte zu Müll und Abfall, S. 136-145.
- HANNIG, H.; WACHTL, K. (1983):* „Beitrag zur Ermittlung von Apparatekennlinien an Drehrohröfen für die Herstellung von Blähton“; Dissertation an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar.
- HANSEN, H. (1998):* „Ascheinsatz im Schwebeschmelzofen einer Kupferhütte“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- HAUCK, D.; KRÜTZNER-BREZYNSKI, B.; RUPPIK, M. (01/1995):* „Unterschiedliche Brennraum-atmosphäre zur Verbesserung der Produkteigenschaften“; Ziegelindustrie International, S. 851-859.
- HAUCK, D.; RUPPIK, M. (03/1998):* „Einsatzmöglichkeiten von Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Zuschlagstoff in der Ziegelindustrie“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- HEINTZ, A.; REINHARDT, G. (1991):* „Chemie und Umwelt“; Vieweg-Verlag, 2. Auflage.
- HEINZE, G. (2000):* „Handbuch der Agglomerationstechnik“; Wiley-VCH Verlag.
- HEISE, T. (1987):* „Inhaltsstoffe von Flußsedimenten“; in ‚Informationen zu Baggergut‘ Kurzinformationsblätter des Umweltbundesamtes, S. 21-22.
- HENNICKE, H. (02/1985):* „Zum theoretischen Energieaufwand beim keramischen Brand“; cfi - Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 92-94.
- HERRMANN, R. (1988):* „Der feinkeramische Brand“; Handbuch der Keramik, Beilage zur ‚Keramischen Zeitschrift‘, Bd. 40.
- HINZ, W. (1985):* „Silikat Lexikon. Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe, vorwiegend silikatische Mineralien und Gesteine“; Akademie-Verlag.

- HOFFMANN, E. (1994): „Niederthermische Verfahren - Gemeinsame Vergärung von Biomüll und Klärschlamm“, in ‚Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall?‘, Tagungsband der 8. Karlsruher Flockungstage; ISWW - Uni Karlsruhe, Heft 71, S. 105-121.
- HOFFMANN, H. (06/1971): „Einfluß der organischen Substanz auf das Blähvermögen von Tongesteinen“; Ziegelindustrie, S. 261-264.
- HUSMANN, M.; BIEGERT, R. (05/2001): „Erfahrungen bei Planung und Betrieb von Klärschlamm-trocknungsanlagen“; in ‚Klärschlamm aktuell 1‘, 2. ATV-DVWK-Klärschlamm-tage, 7.-10. Mai 2001, Würzburg, S. 308-325.
- IBU-TEC (07/1999): Persönliche Mitteilung der Firma „Institut für Baustoff- und Umweltschutz-Technologie GmbH“, Weimar.
- ILLIG, M. (1991): „ABC Glas“; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- IMHOFF, K. (1972): „Taschenbuch der Stadtentwässerung“; 23. Auflage.
- JAEGER, M.; MAYER, M. (03/1998): „Einsatzmöglichkeiten von Schmelzgranulat aus dem NOELL-Konversionsverfahren als Baustoff“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- JEROCH, H.; DROCHNER, W.; SIMON, O. (1999): „Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere“; Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- JUNGE, K. (05/1991): „Energieeinsparung bei Tunnelofenprozessen am Beispiel der Ziegelindustrie“; cfi - Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 195-199.
- JUNGE, K. (1999): „Grenzen der thermischen Nutzung organischer Rohstoffzusätze“; ZI-Jahrbuch (Jahrbuch der Ziegelindustrie, Wiesbaden), S. 71-75.
- JUNGHÄNEL, A. (08/1996): „Energieeinsatz bei der Herstellung von Asphalt in den letzten 20 Jahren“; Asphalt, S. 25-32.
- KAMINSKY, W.; AUGUSTIN, T.; BELLMANN, U.; KRÜGER-BETZ, M. (1987): „Pyrolyse industrieller und kommunaler Klärschlämme“; aus ‚Recycling von Klärschlamm 1‘ (Thome-Kozmiensky, K.; Loll, U.); EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik Berlin, S. 309-316.
- KATO, H.; TAKESUE, M. (1984): „Herstellung künstlicher, feiner, leichtgewichtiger Feststoffe aus Klärschlamm in einem Mehrstufen-Verbrennungsofen“; aus ‚Materialrecycling durch Abfallaufbereitung‘ (Thome-Kozmiensky, K.), S. 512-518.
- KEHL, P.; SCUR, P.; WIRTHWEIN, R. (01/1997): „Neubau und erste Betriebsergebnisse der Ofenlinie 5 im Werk Rüdersdorf der Ready mix Zement GmbH“; Zement-Kalk-Gips, S. 20-34.

- KEU, Kraftanlagen Energie- und Umwelttechnik GmbH (05/1999): „Klärschlammbehandlung - Pyrolyseverfahren zur Baustoffherstellung“; Firmenprospekt.*
- KEU, Kraftanlagen Energie- und Umwelttechnik GmbH + Kettenbauer GmbH & Co. (02/1996): „Klärschlamm - Pyrolyseverfahren zur Herstellung von Baustoff“; Firmenprospekt.*
- KISTLER, R. (1986): „Das Verhalten der Schwermetalle bei der Pyrolyse von Klärschlamm“; Dissertation ETH Zürich.*
- KLEY, G.; KÖCHER, P.; FAULSTICH, M.; FREUDENBERG, A. (1,2/1993): „Möglichkeiten der thermochemischen Stoffumwandlung bei schadstoffbelasteten festen Rückständen sowie zur Wiederverwertung bzw. Verwertung der Inhaltsstoffe“; TIZ Powder&Bulk Magazine, S. 31-39.*
- KNAPPE, F.; FRIEDRICH, H.; FEHRENBACH, H. (1.Q./2002): „Schadenspotential auf dem Prüfstand“; Müllmagazin, S. 45-52.*
- KNOCHE, R.; STEGEMAN, B. (1992): „Emissionsminderung in der thermischen Abfallverwertung - Verfahren und Möglichkeiten der Rauchgasreinigung und Rückstandsbehandlung“; aus ‚Abfallwirtschaft und Recycling‘ (Keller, E.; Schenkel, W.); Vulkan-Verlag Essen, S. 163-174.*
- KOCH, G. (02/1994): „Die Ökobilanz des Ziegels“; Keramische Zeitschrift, S. 80-84.*
- KORF, P. (2/1999): „Umweltschutz beim Einsatz von Sekundärroh- und Sekundärbrennstoffen in Zementwerken aus der Sicht des Betreibers“; aus ‚Technische Mitteilungen‘, Haus der Technik, Essen, S. 83-93.*
- KÖRNIG, M. (03/1998): „Einsatz von Aschen aus der Klärschlammverbrennung in Asphaltmischwerken“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.*
- KRAUS, J. (17.05.1997): Deutsche Patentanmeldung DE 197 20 889 C1 „Verfahren zur Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm“; Anmelder und Erfinder: Kraus, J.*
- KREFT, W. (09/1988): „Entsorgung im Zementwerk“; Entsorgungspraxis, S. 360-368.*
- KREFT, W. (05/1993): „Thermische Abfallbehandlung“; Entsorgungspraxis, S. 318-326.*
- KRÖGER, C. (07/1953): „Theoretischer Wärmebedarf der Glasschmelzprozesse“; Glastechnische Berichte, S. 202-214.*
- KROMER, H.; POTSCHIGMANN, W. (1977): „Blähton“; Handbuch der Keramik, S. 1-14.*

- KRW-/ABFG (27.9.1994)*: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und zur Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen“; BGBl. I, S. 2705 ff.
- KUMMER, A. (1989)*: „Pyrolyse von ausgefaultem Klärschlamm in der Wirbelschicht - Eine Entsorgungsalternative“; Dissertation TH Hamburg-Harburg.
- KUNZ, P.; MANDEL, S.; THEUNERT, B.; WAGNER, S. (1994)*: „Desintegration von Klärschlamm“; aus ‚Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall?‘, Tagungsband der 8. Karlsruher Flockungstage; ISWW - Uni Karlsruhe, Heft 71, S. 139-167.
- LAB - LÄNDERAUSSCHUSS BERGBAU (1996)*: „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen als Versatz unter Tage“; Technische Regeln für den Einsatz von bergbaufremden Abfällen als Versatz“.
- LAGA (05.09.1995)*: „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen“; Technische Vorschriften zur Abfallbehandlung, Länderarbeitsgemeinschaft Abfall.
- LAHL, U.; ZESCHMAR-LAHL, B.; WEILER, C. (12/2000)*: „Anforderungen an Ersatzbrennstoffe in der Zementindustrie“; Umweltpraxis, S. 18-20.
- LAMBERTZ, J.; RÖPER, B.; THOMAS, G. (02/1997)*: „Unter Dampf gesetzt - Die Klärschlammverbrennung im Kohlekraftwerk stellt eine preiswerte und umweltverträgliche Alternative dar“; Müllmagazin, S. 60-62.
- LANGER, G. (06/1998)*: „Kostenstrukturen in der Klärschlammverwertung und -beseitigung“; Diplomarbeit ISWW, Uni Karlsruhe.
- LEHMANN, H.; DIETRICH, H. (09/1971)*: „Beitrag zur Bestimmung der Bläheigenschaften keramischer Rohstoffe“; Tonindustrie Zeitung 95, S. 244-251.
- LEICHTBETON (1995)*: LB - Fachvereinigung Leichtbeton e.V.; telefonische Auskunft (Dr. Lange) am 02.05.2002.
- LEISMANN, A. (1996)*: „Verwertung der industriellen Reststoffe Steinkohlenbergematerial und Rotschlamm zur Herstellung von Blähton-Granulat“; Dissertation am Institut für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen.
- LEUCKEL, W. (1993)*: „Verbrennung und Umwelt“; Vorlesung, Uni Karlsruhe.
- LEVIN, E.; ROBBINS, C.; MCMURDIE H. (Ed.) (1969)*: „Phase Diagrams for Ceramists - Vol. I“; American Ceramic Society, S. 94.
- LEVLIN, E.; LÖWEN, M.; STARK, K.; HULTMAN, B. (10/2001)*: „Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge Management“; IWA 2nd World Water Congress, Berlin 15.-19. Oktober 2001.

- LEZENIK, B. (1994): „Inertisierung und Wertstoffgewinnung mit dem Schwel-Brenn-Verfahren“; in ‚Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung‘, 17. Mülltechnisches Seminar: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 71-87.
- LIAPOR (1998): „Liapor - Planung, Konstruktion, Anwendung“; Firmeninformation.
- LIAPOR (2000): Persönliche Mitteilung.
- LICHTENSTEIGER, T. (02/1997): „Produkte der thermischen Abfallbehandlung als mineralische Zusatzstoffe in Zement und Beton“; Müll und Abfall, S. 80-84.
- LIEBMANN, H. (09/1994): „Verschlissene feuerfeste Zustellmaterialien aus Braunkohle-Kraftwerksanlagen in Ziegelmassen“; cfi - Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 538-543.
- LIMUS (1999): „Klärschlamm-Trocknung“; Firmenprospekt, IFAT München 1999.
- LINDNER, K. (01/1993): „Anforderungen an die Klärschlamm Entsorgung in Europa“; Korrespondenz Abwasser, S. 80-83.
- LÖFFLER, F. (1988): „Staubabscheiden“; Thieme-Verlag Stuttgart.
- LOHSE, U. (05/1996): „Klärschlamm pelletieren und vergasen“; Umwelt, S. 34-35.
- LOLL, U.; LESCHBER, R. (1995): „ATV Handbuch Klärschlamm“; Ernst & Sohn Verlag.
- LOLL, U. (10/2001): „Messen mit zweierlei Maß - Ist das UBA auf dem ‚Kompost-Auge‘ blind?“; Umweltpraxis, S. 24-26.
- LÜCKE, K.; HARTGE, E.; WERTHER, J.; AMAND, L.; LECKNER, B. (11/2001): „Neue Luftstufungstechniken für die Mitverbrennung in Wirbelschichtfeuerungen“; VGB PowerTec, S. 55-63.
- MAAS, U. (1995): „Erstellung von Auslegungskriterien für Drehöfen zum Brennen von weitestgehend entsäuertem Zement-Rohmehl“; Dissertation TU Clausthal.
- MARB, C.; RIEDEL, H. (08/1994): „Thermische Verfahren zur Behandlung von Klärschlämmen“; Korrespondenz Abwasser, S. 1360-1371.
- MARGANE, J. (1992): „Änderung der Schwermetallbindungsformen in thermisch behandeltem Bodenmaterial“; Dissertation am Geologischen Institut der Universität Köln.
- MARME, W. (05,06/1990): „Energiebedarf bei der Baustoffherstellung“; Wohnbeton, S. 4-6.
- MARME, W.; SEEBERGER, J. (05/1982): „Der Primärenergiegehalt von Baustoffen - Teil 1“; Bauphysik, S. 55-60.
- MARME, W.; SEEBERGER, J. (06/1982): „Der Primärenergiegehalt von Baustoffen - Teil 2“; Bauphysik, S. 208-214.

- MÄRTENS, A. (1989): „Alfelder Modell: Klärschlammgranulat/Asphalt“; aus ‚Klärschlamm-ent-sorgung - Beihefte zu Müll und Abfall‘, S. 62-68.
- MEDERER, J. (03/1998): „Bewertung der Spurenelement- bzw. Schwermetallgehalte von mi-neralischen Reststoffen im Vergleich zu natürlichen Gesteinen“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- MEIßNER, W. (03/1996): „Verwertbare Produkte aus Klärschlamm“; WLB - Wasser, Luft und Boden, S. 80-83.
- MEIßNER, W.; STEGER, M. (12/1995): „Trocknung und Konvertierung - Eine Verfahrenskom-bination zur Verwertung von Raffinerie-Klärschlamm“; Korrespondenz Abwasser, S. 2232-2237.
- MELSA, A. (05/2001): „Trocknung von Klärschlamm - Grundlagen, Möglichkeiten und Pro-bleme verschiedener Verfahren“; in ‚Klärschlamm aktuell 1‘, 2. ATV-DVWK-Klär-schlammstage, 7.-10. Mai 2001, Würzburg, S. 275-307.
- MELSA, A.; LINSSEN, K. (06/2000): „Auswirkungen diverser gesetzlicher Bestimmungen auf die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung“; Korrespondenz Abwasser, S. 840-853.
- METALL (1999): Tabellenbuch Metall; Europa Lehrmittel, 41. Auflage.
- MIAVIT (2003): „Vormischungen für alle Tierarten. Mineralfutter, Spezialfuttermittel und Er-gänzungsfuttermittel“; Dr. Hans W. Niemeyer MIAVIT GmbH & Co. KG, Essen (Oldb.); <http://www.miavit.de>.
- MINERGY (02.08.1993): US-Patentanmeldung US Re. 34 775 „Lightweight Aggregate from Flyash and Sewage Sludge“; Anmelder: Minergy Corporation, Milwaukee; Erfinder: Nechvatal, T. / Heian, G.
- MINERGY (1996): „Here's the solution to your sludge and ash problems“; Firmenprospekt der ‚Minergy Corporation‘, Milwaukee, Wisconsin (USA) auf der IFAT 1996 in München.
- MÖBIUS, H.; HANDLER, T. (11/1998): „Regelung der Gaszusammensetzung beim Brennpro-zeß zur Gewährleistung der Färbung von Keramiken“; Keramische Zeitschrift, S. 918-933.
- MÖLLER, U. (1994): „Anfall, Eigenschaften und Beschaffenheit von Rohschlämmen und biologisch stabilisierten Klärschlämmen“; aus ‚Klärschlamm - Ressource oder kostenin-tensiver Abfall?‘; Tagungsband der 8. Karlsruher Flockungstage; ISWW - Uni Karlsruhe, Heft 71, S. 9-27.

- MÖRTEL, H. (1998): Persönliche Mitteilung auf dem BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff in Hannover am 30. und 31.03.1998.
- MÖRTEL, H.; KREBS, S.; GUMBANN, A. (03/1998): „Herstellung eines Leichtzuschlages aus Flugasche und Klärschlamm“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- MÖRTEL, H.; MENZLER, N. (1994): „Baustofferzeugung durch Keramisierung von Rückständen aus Müllverbrennungsanlagen“; in ‚Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung‘, 17. Mülltechnisches Seminar: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 137-153.
- MÜLLER, L. (02/2001): „Verfahren zur thermischen Klärschlammbehandlung“; aus ‚Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung‘ (Thome-Kozmiensky, K), S. 515-528.
- MULCH, S.; ELSTNER, I.; GRIMM, D.; KINNE, H. (03/1998): „Korrosionsvorgänge an feuerfesten Werkstoffen in kommunalen Müllverbrennungsanlagen“; VGB Kraftwerkstechnik, S. 70-74.
- MURAKAMI, K. (1986): „Neue Technologien der Schlammbehandlung und -verwertung in Japan“; 19. Essener Tagung vom 12.-14.02.1986, S. 233-250.
- NAKAMURA, E. (03/1998): „Sludge Reuse as Construction Material in Yokohama-City“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- NESTLE, H. (1992): „Fachkunde Bau“; Verlag Europa-Lehrmittel.
- N.N. (1992): „Handbuch der Keramik“; Auszug ‚Ziegelrohstoffe‘, S. 4-5, Verlag Schmid GmbH.
- NOTTRODT, A.; CHIBIORZ, J.; WANDSCHNEIDER, J.; GUTJAHR, M. (06/2001): „Tiermehl - Entsorgung und Nutzung in thermischen Anlagen“; in ‚Thermische Abfallbehandlung‘ (6. Fachtagung): Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 207-263.
- OBERMEIER, T.; HENSEL, J.; POHLMANN, H. (11/1997): „Energetische Verwertung als Baustein einer modernen Abfallwirtschaft“; Abfallwirtschaftsjournal, S. 9-16.
- OBERS, H. (1992): „Thermische Verwertung kommunaler Klärschlämme“; aus ‚Abfallwirtschaft und Recycling‘ (Keller, E.; Schenkel, W.), Vulkan-Verlag Essen.

- OBRIST, A.; LANG, T. (1987): „Verbrennung von Klärschlamm in Zementdrehöfen“; in ‚Recycling von Klärschlamm 1‘ (Thome-Kozmiensky, K.; Loll, U.), EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik Berlin, S. 284-291.
- OKUNO, N.; YAMADA, A. (2000): „Evaluation of full scale thermal solidification processes implemented in Tokyo lightweight aggregate, slag and brick“; Water Science and Technology: ‚Sludge Management for the 21st century‘, Vol. 41, No. 8, pp. 69-76.
- PESCHEN, N. (01-02/1999): „Stoffliche Verwertung von entwässertem Klärschlamm“; Umwelt, S. 48-51.
- PESCHEN, N.; ARNSWALD, M. (03/1998): „Herstellung von Sekundärrohstoffen auf Klärschlamm-basis für die Zementindustrie“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- PFAENDER, H. (1989): „Schott-Glaslexikon“; mvg-Verlag, 4. Auflage 1989.
- PFLIPSEN, K.; HAFKE, J.; REICHEL, H.; SAUER, S.; STICHER, W. (08/2002): „Primärmaßnahmen zur NO_x-armen Verbrennung von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen“; VGB PowerTec, S. 68-71.
- PFRANG-STOTZ, G.; REICHEL, J. (05/1999): „Charakterisierung und Bewertung von Müllverbrennungsschlacken aus 15 Müllverbrennungsanlagen unterschiedlicher Verfahrenstechnik“; Müll und Abfall, S. 262-268.
- PKA (1999): Persönliche Mitteilung von A. Schieber, Geschäftsführer der PKA Umwelttechnik GmbH & Co KG Aalen, auf der IFAT München 1999. (Insolvenz 05/2002)
- POHLANDT, K.; BOCKELMANN, C.; MARUTZKA, R. (1,2/1997): „Mineralische Rückstände aus Holz- und Biomassefeuerungen“; Umwelt, S. 42-44.
- PORSCHKE, T.; SCHOLZ, G.; HEIDAN, G. (09/2000): „Mitverbrennung von Mischbrennstoffen aus Teerrückständen in den Braunkohlekraftwerken Schwarze Pumpe“; VGB Kraftwerkstechnik S. 66-70.
- POTT, F. (28.2.97): „Müllverbrennung mit zweierlei Maß“; VDI-Nachrichten.
- PÜSCHEL, M.; WITTICH, F.; TELLER, M. (03/1995): „Klärschlammverwertung und -behandlung - Teil 3: Alternativen“; Abfallwirtschaftsjournal, S.137-149.
- RAASK, E. (1982): „Flugasche-Charakteristiken in Bezug auf Förderung und Verwertung“; in ‚Verwertung von Verbrennungsrückständen‘, VGB Konferenz, S. 35-41.

- RACZECK, H. (1993):* „Experimentelle Untersuchung des Emissions- und Abbrandverhaltens von Klärschlamm in einer halbtechnischen Wirbelschichtfeuerung“; VDI-Verlag Düsseldorf, VDI Fortschritt-Berichte Reihe 6, Nr. 281.
- RDK-KA (2000):* Flugascheanalyse des Rheinhafendampfkraftwerks Karlsruhe vom 08.03.2000.
- REICH, J.; HERBEL, J.; PASEL, C. (1998):* „Untersuchung zur Herstellung einer Schlacke mit Baustoffqualität aus Sondermüllverbrennungsanlagen“; in ‚Thermische Abfallbehandlung‘: Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 440-449.
- REIMANN, D. (1989):* „Klärschlamm-situation“; Seminar des VDI-Bildungswerkes ‚Klärschlamm-sorgung‘.
- REIMANN, D. (1994):* „Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke - Gesamtübersicht“; Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen', Beihefte zu Müll und Abfall, S. 30-37.
- REINTJES, R. (04/1986):* „Thermische Behandlung kontaminierter Böden in der Praxis“; in ‚Altlasten und kontaminierte Standorte - Erkundung und Sanierung‘ (Jessberger, H.), Seminar an der Ruhr-Universität Bochum, S. 265-278.
- RESPONDEK, M; WIETHEGE, T.; MÜLLER, K. (1995):* „Pulmonale Reaktionsmuster auf künstlichen Mineralfasern“; Berichte Umweltforschung Baden-Württemberg.
- REUTER, E. (1988):* „Keramische Technologie für Praktiker“; Verlag Eike Reute, Baden-Baden.
- RIEDEL, E. (1987):* „Anorganische Chemie“; De Gruyter.
- RILEY, C. (04/1951):* „Relation of Chemical Properties to the Bloating of Clays“; Journal of the American Ceramic Society, pp. 121-128.
- RIZZON, J. (1991):* „Untersuchungen zur Mineralisierung von Klärschlamm in einem Schmelzzyklon nach dem CORMIN-Verfahren“; Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften - RWTH Aachen.
- RIZZON, J. (03/1995):* „Betriebserfahrungen mit der KSMF-Klärschlamm-Einschmelztechnik“; Abfallwirtschaftsjournal, S. 151-154.
- RÖLLE, R. (11/2002):* „Stoffliche Verwertung von Klärschlamm durch Vergasung“; 6. AWL Tech (Kongreß-Fachmesse für Abwasser-, Wasser- und Entsorgungstechnologie), Sinsheim 14.11.02, S. 269-290.
- RÜDERSDORF (1998):* „Ofenlinie 5 mit Zirkulierender Wirbelschicht“; Firmeninformationen der Rüdersdorfer Zement GmbH, Rüdersdorf.

- RUMP, H. (03/1998): „Klärschlamm als Hauptkomponente für Baustoffe“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- RUMP, H. (04/1997): „Klärschlamm als Hauptbestandteil eines Leichtzuschlagstoffes“; Wasser Abwasser Praxis, S. 50-53.
- SAMPA, H. (1999): „Carbonization Technology of Biosolids“; Japan Sewage Works Association, pp. 42-48.
- SANO (2003): „Sano Futter ist einer der größten und modernsten Hersteller für Mineralfutter, Premixe und Milchaustauscher“; Sano Futter GmbH / Grafenwald
<http://www.sano-grafenwald.com>.
- SCHÄFER, E.; MENG, B. (10/2001): „Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkaliangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion“; Beton, S. 577-584.
- SCHEITHAUER, M.; MARB, C. (02/2002): „Schadstoffgehalte von Bio- und Grünabfallkomponenten“; Müll und Abfall, S. 60-68.
- SCHELLMANN, W. (17,18/1968): „Blähton - Das Blähvermögen von Tonen und seine Ursachen“; Sprechsaal 101, S. 721-730.
- SCHELLMANN, W.; FASTABEND, H. (02/1972): „Laboratoriumsuntersuchungen zur Beurteilung von Blähtonen“; Ziegelindustrie 25, S. 79-86.
- SCHINGNITZ, M. (1994): „Verwertung von Restmüll und Klärschlamm durch Flugstromvergasung“; in ‚Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung‘, 17. Mülltechnisches Seminar: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 89-110.
- SCHMIDT, H. (1973): „Rohstoff-Untersuchungsverfahren in der Grobkeramik. XVIII: Untersuchung auf Eignung zur Blähtonherstellung“; Sprechsaal Nr. 14, S. 589-592.
- SCHMIDT, H. (1984): „Blähton - stoffliche Voraussetzungen, Eignungsuntersuchungen und keramische Bindung“; Handbuch der Keramik, S. 1-12.
- SCHMIDT, H.; PILTZ, G. (05/1975): „Ermittlung der Blähbedingungen von Tongranulat und Hinweise zur Steuerung des Blähprozesses bei der Erzeugung von Blähton“; Ziegelindustrie 28, S. 165-180.
- SCHMIDT, R. (1994): „Einschmelzverfahren zur Entsorgung von Klärschlamm“; in ‚Thermische Klärschlammbehandlung - Planung, Technologie und Erfahrungen‘, Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (Nr. 13), Universität - Gesamthochschule Kassel, S. 460-480.

- SCHNEIDER, M. (1989): „Klärschlamm-trocknung im Niedertemperaturbereich“; in ‚Recycling von Klärschlamm 2‘ (Thome-Kozmiensky, K.; Loll, U.); EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik Berlin, S. 259-270.
- SCHNEIDER, K.; SCHUBERT, P.; WORMUTH, R. (1999): „Mauerwerksbau: Gestaltung, Baustoffe, Konstruktion, Berechnung, Ausführung“; 6. Auflage; Werner-Verlag, Düsseldorf.
- SCHOMBURG, J. (12/1999): „Produkthaftung und Anwendung von Tonmineral-Rohstoffen mit erhöhten Dioxingehalten“; Keramische Zeitschrift, S. 1076-1077.
- SCHRADER, R.; ZUBER, T. (05/1997): „Zusammenspiel von Logistik und Verwertung bei der Klärschlamm-Mitverbrennung“; Entsorgungspraxis, S. 36-39.
- SCHROTH, H. (1994): „Verbrennung von Klärschlamm in der Wirbelschicht - Erfahrungen“; in ‚Thermische Klärschlammbehandlung - Planung, Technologie und Erfahrungen‘, Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (Nr. 13), Universität - Gesamthochschule Kassel, S. 319-344.
- SCHÜTTENHELM, W. (7-8/2002): „Perspektive der Rauchgasreinigung für neue MVA“; Umweltpraxis, S. 16-21.
- SCHÜTTENHEIM, W.; HOSTE, R.; REISSNER, H. (06/2001): „Perspektiven der Rauchgasreinigung für neue Müllverbrennungsanlagen“, in ‚Thermische Abfallbehandlung‘ (6. Fachtagung): Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 387-414.
- SCHUMACHER, W.; GUGAT, J. (10/1996): „Konzepte zur thermischen Inertisierung von Verbrennungsrückständen“; Umwelt-Spezial, S. 13-17.
- SCUR, P.; ROTT, A. (10/1997): „Die Verwertung von Reststoffen in Zementanlagen“; Umwelt-Spezial, S. 24-31.
- SEYFRIED, C. (2000): Diskussionsbeitrag auf der ATV-DVWK-Bundestagung am 25.-27.09.2000 zum Thema Klärschlamm-entsorgung (mündliche Auskunft).
- SINTIC, A.; DREES, K. (08/2001): „Entwicklung der Klärschlamm-entsorgung im europäischen Raum“; Korrespondenz Abwasser, S. 1106-1113.
- SKRYPSI-MÄNTELE, S.; BRIDLE, T.; FREEMAN, P.; LUCEKS, A.; YE, P. (2000): „Production of high quality fuels using the enhanced Enersludge™ process“; Water Science and Technology ‚Sludge Management for the 21st century‘, Vol. 41, No. 8, pp. 45-51.
- SPUZIAK-SALZENBERG, D. (12/2001): „Potentiale und Grenzen beim Einsatz von Abfällen in einem Müllheizkraftwerk nach der Ablagerungsverordnung“, Umweltpraxis, S. 10-15.
- STAHLBERG, R.; CALAMINUS, B. (03/1998): „Eigenschaftsverbesserung von festen Rückständen thermischer Abfallbehandlungsverfahren“; Abfallwirtschaftsjournal, S. 24-29.

- STANAITYS, V.; JARULAITIS, V.; LASYS, A. (10/1995): „Nutzung von Abfällen der metallverarbeitenden Industrie für keramische Erzeugnisse“; *Keramische Zeitschrift*, S. 769-772.
- STBA - Bundesamt für Statistik (1996 und 1997): „Statistisches Jahrbuch für die Bundesrepublik Deutschland und für das Ausland“; Verlag Metzler-Poeschel, Stuttgart.
- STEGER, M. (1992): „Klärschlamm-Pyrolyse“; in ‚Konzepte und Methoden der Klärschlammverwertung‘, 22. Abwassertechnisches Seminar: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 145-167.
- STEGER, M. (1994a): „Rückstandsfreie Klärschlammbehandlung durch Pyrolyse und Verglasung“; in ‚Inertisierung durch thermische Abfallbehandlung‘, 17. Mülltechnisches Seminar: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 111-135.
- STEGER, M. (1994b): „Untersuchung zum Abbau halogenorganischer Verbindungen bei der Niedertemperatur-Konvertierung von Klärschlamm“; Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München.
- STEGER, M.; CHINON, W. (1992): „Einsatz von Wirbelschichtfeuerung und Entgasung für die thermische Behandlung und Verwertung von Klärschlamm“; in ‚Abfallwirtschaft und Recycling‘ (Keller, E.; Schenkel, W.); Vulkan-Verlag Essen, S. 131-148.
- STEIER, K. (06/2001): „Maßnahmen in Kohlekraftwerken zur Mitverbrennung von Klärschlamm“; in ‚Thermische Abfallbehandlung‘ (6. Fachtagung): Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München, S. 275-300.
- SUCHOMEL, H. (1994): „Schlackemengen und -merkmale aus der Sonderabfallverbrennung mit Drehrohrofen bei flüssigem Schlackeabzug“; in ‚Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen‘, Beihefte zu Müll und Abfall, S. 26-29.
- SVZ (1996): „Aus Reststoffen werden Wertstoffe“; Sekundärstoffverwertungszentrum ‚Schwarze Pumpe‘, Firmenprospekt.
- TA ABFALL (12.03.1991): „Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen, biologischen Behandlung, Verbrennung und Ablagerung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen“; Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall); GMBI. I S. 139, ber. S. 467.
- TA LUFT (27.02.1986): „Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft)“; Bundesgesetzblatt S. 95.
- TA SI (14.05.1993): „Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen“; Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall); Bundesanzeiger S. 4967 und Beilage.

- TAY, J. (04/1987): „Bricks manufactured from sludge“; Journal of Environmental Engineering, pp. 278-284.
- TAY, J.; YIP, W.; SHOW, K. (11,12/1991): „Clay-Blended Sludge as Lightweight Aggregate Concrete Material“; Journal of Environmental Engineering, Vol. 117, No. 6, pp. 834-844.
- THERMOSELECT (13.09.2002): Persönliche Mitteilung anlässlich einer Führung durch die Karlsruher Thermoselectanlage.
- THIEDE, D.; ERDMANN, D. (06/1995): „Einsatz von Klärschlamm zur Herstellung von keramischen Leichtbaustoffen“; Entsorgungspraxis, S. 44-47.
- THOME-KOZMIENSKY, K. (1998): „Mitverbrennung von Klärschlamm“; in ‚Thermische Abfallbehandlung‘: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft TU München.
- THOME-KOZMIENSKY, K. (Hrsg.) (1998a): „Klärschlammentsorgung“; TK-Verlag.
- TILTMANN, K. (1994): „Recyclingpraxis Elektronik“; Verlag TÜV Rheinland.
- TOUSSAINT, A. (1989): „Verwertung von Aschen aus der Abfallverbrennung“; Vortrag auf dem Envitec-Kongreß, Düsseldorf.
- TRÄNKLER, J.; DAUBER, S.; WANKA, H. (03/1993): „Alternative Klärschlammentsorgung - Naßoxidation statt Verbrennung“; Entsorgungspraxis, S. 339-347.
- TRAUNER, E. (05,06/93): „Sludge Ash Bricks fired to above and below Ash-Vitrifying Temperature“; Journal of Environmental Engineering 119, pp. 506-519.
- TRGS 613 (1999): „Ersatzstoffe, Ersatzverfahren und Verwendungsbeschränkungen für chromathaltige Zemente und chromathaltige zementhaltige Zubereitungen“; ‚Technische Regeln für Gefahrstoffe‘ mit Änderungen und Ergänzungen BArbBl. Heft 7-8/2000.
- TVO (2001): „Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung“; 21.05.2001. BGBl. Teil, Nr. 24.
- UBA - Umweltbundesamt (1992): „Daten zur Umwelt 1990/91“; Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- UBA - Umweltbundesamt (1994): „Was Sie schon immer über Abfall und Umwelt wissen wollten“; Kohlhammer-Verlag, Berlin.
- UBA - Umweltbundesamt (1997): „Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland“.
- VEHLOW, J.; BERGFELDT, B.; HUNSINGER, H.; JAY, K.; SEIFERT, H.; MARK, F. (1,2/2003): „Auswirkungen verschiedener Kunststoffabfälle auf die Hausmüllverbrennung“; Umweltpraxis, S. 18-21.

- VERHULST, D.; BUEKENS, A.; SPENCER, P.; ERIKSSON G. (01/1996): „Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnace“; Environmental Science & Technology, Vol. 30, pp. 50-56.
- VDI-WÄRMEATLAS (1988): 8. Auflage, Springer-Verlag.
- VDZ (1998): „Durchführung von Energie- und Stoffbilanzen bei Einsatz von mineralischen Reststoffen am Ofen 5 der Rüdersdorfer Zement GmbH“, Technischer Bericht Zt-TB-91/1998, Forschungsinstitut der Zementindustrie Düsseldorf.
- VTI (16.02.1995): Deutsche Patentanmeldung DE 195 05 147 A1 „Verfahren zu einer beispielsweise einen Einsatz als Baustoff ermöglichenden Verwertung von Reststoffen“; Anmelder: Verfahrenstechnisches Institut Saalfeld; Erfinder: Ebert, R. / Richter, M. / Fritsche, H.
- WAINWRIGHT, P.; BONI, S. (06/1983): „Some properties of concrete containing sintered domestic refuse as a coarse aggregate“; Magazine of Concrete Research, Vol. 35, No. 123, pp. 75-85.
- WASSERMANN, O.; WEITZ, M.; ALSEN-HINRICHS, C. (1997): „Kieler Amalgam-Gutachten 1997: Medizinische, insbesondere toxikologische Feststellungen im Zusammenhang mit einer rechtlichen Beurteilung der Herstellung und des Vertriebs von Amalgam als Material für Zahnfüllungen“; Institut für Toxikologie im Klinikum der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- WARNECKE, R. (4,5/2001): „Mitverbrennung von Tiermehl“; Umwelt, S. 10-11.
- WEINGARTZ, R.; BORMANN, U.; HOFMANN, M. (03/1998): „Einsatzmöglichkeiten von Klärschlammmaschen in der Steinzeugrohrproduktion“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- WEPC - Wisconsin Electric Power Company (11.01.1991): US-Patentanmeldung US 5 057 009 „Lightweight Aggregate from Flyash and Sewage Sludge“; Anmelder: Wisconsin Electric Power Company, Milwaukee; Erfinder: Nechvatal, T. / Heian, G.
- WEPC - Wisconsin Electric Power Company (02.02.1993): US-Patentanmeldung US 5 342 442 „Lightweight Aggregate from Flyash and Sewage Sludge“; Anmelder: Wisconsin Electric Power Company, Milwaukee; Erfinder: Nechvatal, T. / Heian, G.
- WESSEL, M. (05/2001): „Betriebserfahrungen mit Trommeltrocknern am Beispiel der Klärschlamm-trocknung Hattingen des Ruhrverbandes“; in ‚Klärschlamm aktuell 1‘, 2. ATV-DVWK-Klärschlamm-tage, 7.-10. Mai 2001, Würzburg, S. 364-387.

- WHG (2002): „Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts“; Neufassung vom 19.08.2002, BGBl. I, S. 3245.
- WIEBUSCH, B. (1999): „Stoffliche Verwertung von Wirbelschichtaschen aus der Klärschlammverbrennung in der grobkeramischen Industrie“; Dissertation ISAH - Hannover.
- WIEBUSCH, B., SEYFRIED, C. (03/1998): „Umweltverträglichkeit von Ziegeln aus Klärschlammmasche und Ton“; Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107; BMBF-Statusseminar ‚Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff‘.
- WILBRAND, K. (1997): „Thermische Bodenbehandlung in Drehrohr-Verbrennungsanlagen - Simulation und Messung“; Dissertation am Institut für Wärmekraftanlagen und Schiffsmaschinen, Hamburg-Harburg.
- WILSON, H. (1953): „Lightweight Aggregates for the Construction Industry“; Journal of the Canadian Ceramic Society 22, pp. 44-50.
- WISCHNIEWSKI, M. (1992): „Die Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm“; in ‚Recycling von Klärschlamm 3‘ (Loll, U.), EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik Berlin, S. 241-261.
- WITTE, H. (06/2000): „Zukunft der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung unter Einbeziehung der europäischen Entwicklung“; Korrespondenz Abwasser, S. 822-831.
- WOLF, S. (05/2002): Fa. ‚Filtratec - Mobile Schlammentwässerung GmbH‘, Tochter der RWE Umwelt; persönliche Mitteilung auf der IFAT 13.-17.5.02 in München.
- WÜSTENROT - Bausparkasse (04/1997): „Hiermit können Sie bauen“; Mein Eigenheim, S. 22-23.
- ZELDOVICH, Y. (1946): „The oxidation of nitrogen in combustion and explosions“; Acta Physicochim. USSR 22:577.
- ZHANG, J.; OBERMAIER, T. (01/1996): „Zu Staub und Asche“; Müllmagazin, S. 52-54.
- ZTV bit-Stb 84 (Ausgabe 1986, ergänzte Fassung 1990): „Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Asphalt“; Der Bundesminister für Verkehr.

10 Anhang

10.1 Keramische Rohstoffe und Klärschlamm

In den folgenden Tabellen sind jeweils die aus Literaturdaten zusammengestellten Werte aufgeführt. *n* bezeichnet hierbei die Anzahl ausgewerteter Angaben; der *Bereich* ergibt sich aus dem Mittelwert (*Mittel*) \pm Standardabweichung (*S-Abw*). Neben den jeweiligen Extremwerten (*Max/Min*) ist auch das geometrische Mittel (*Geomitt.*) dargestellt. Die Daten stammen von den unter *Bild 6-2* (S. 177) aufgeführten Autorenen

10.1.1 Keramische Rohstoffe

Tab. 10-1: Ton

%	<i>n</i>	<i>Mittel</i>	<i>Geomitt.</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>S-Abw</i>	<i>Bereich</i>	
							<i>von</i>	<i>bis</i>
SiO ₂	61	65,88	65,46	88,08	52,94	7,48	58,41	73,36
P ₂ O ₅	9	0,14	0,10	0,51	0,03	0,14	0,00	0,27
Al ₂ O ₃	61	23,29	22,06	44,36	9,00	7,83	15,46	31,12
Fe ₂ O ₃	61	3,76	2,68	11,12	0,31	2,70	1,06	6,46
TiO ₂	39	1,11	0,98	2,22	0,15	0,46	0,65	1,57
CaO	60	1,84	0,57	16,56	0,04	3,24	-1,39	5,08
MgO	53	1,11	0,68	6,10	0,10	1,22	-0,11	2,34
Na ₂ O	54	0,75	0,40	4,09	0,01	0,87	-0,13	1,62
K ₂ O	49	2,23	1,70	7,06	0,11	1,35	0,88	3,57
GV	48	8,45	7,89	18,30	2,30	3,04	5,41	11,50

Tab. 10-2: Blähton

%	<i>n</i>	<i>Mittel</i>	<i>Geomitt.</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>S-Abw</i>	<i>Bereich</i>	
							<i>von</i>	<i>bis</i>
SiO ₂	55	63,68	63,26	75,51	46,81	6,02	57,66	69,70
P ₂ O ₅	2	0,18	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	55	19,32	18,67	32,06	14,18	4,01	15,31	23,33
Fe ₂ O ₃	55	7,02	6,64	12,15	4,65	1,63	5,39	8,65
TiO ₂	49	0,88	0,83	1,21	0,23	0,30	0,59	1,18
CaO	55	3,19	1,49	13,71	0,11	2,77	0,00	5,96
MgO	55	2,21	1,88	4,38	0,24	1,11	1,10	3,32
Na ₂ O	54	0,76	0,55	6,16	0,14	1,46	0,00	2,22
K ₂ O	54	3,09	2,96	6,38	1,59	1,06	2,04	4,15
GV	21	7,96	7,00	15,05	1,00	3,51	4,45	11,47

Tab. 10-3: Lehm

%	n	Mittel	Geomitt.	Max	Min	S-Abw	Bereich	
							von	bis
SiO ₂	8	67,31	66,48	75,71	43,21	9,44	57,87	76,75
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	8	17,86	17,22	32,00	12,98	5,52	12,34	23,37
Fe ₂ O ₃	8	7,44	6,49	20,72	4,57	5,06	2,38	12,50
TiO ₂	5	1,19	1,18	1,36	1,02	0,12	1,07	1,31
CaO	7	2,52	1,73	4,70	0,38	1,76	0,76	4,27
MgO	8	1,54	1,49	2,46	0,93	0,43	1,12	1,97
Na ₂ O	8	0,92	0,75	2,04	0,38	0,63	0,29	1,55
K ₂ O	8	1,66	1,35	2,01	0,13	0,58	1,08	2,25
GV	8	8,60	8,13	17,60	6,75	3,47	5,13	12,06

10.1.2 Klärschlamm

Tab. 10-4: KS-Anorganik

%	n	Mittel	Geomitt.	Max	Min	S-Abw	Bereich	
							von	bis
SiO ₂	74	40,02	39,99	60,84	19,80	8,73	31,29	48,75
P ₂ O ₅	68	12,66	12,49	23,40	1,74	5,36	7,29	18,02
Al ₂ O ₃	74	15,58	14,96	28,17	9,30	4,00	11,58	19,58
Fe ₂ O ₃	71	12,05	10,65	28,87	2,78	6,83	5,23	18,88
TiO ₂	41	1,02	0,79	5,73	0,21	0,92	0,10	1,94
CaO	74	16,72	15,14	48,00	6,26	6,97	9,75	23,69
MgO	63	2,44	2,22	6,84	0,80	0,96	0,00	3,39
Na ₂ O	54	1,26	0,78	9,15	0,10	1,60	-0,34	2,86
K ₂ O	49	2,29	1,97	8,32	0,35	1,41	0,88	3,69

Tab. 10-5: KS-Organik

	waf	n	Mittel	Geomitt.	Max	Min	S-Abw	Bereich	
								von	bis
Asche	%	62	44,53	42,78	60,00	10,00	9,94	34,59	54,47
H _u	MJ/kg	52	22,80	22,34	35,00	15,00	4,69	18,11	27,48
C	%	44	52,25	51,79	70,45	33,00	6,92	45,33	59,17
H	%	44	7,26	7,14	9,50	4,00	1,21	6,04	8,47
O	%	36	30,13	28,85	38,00	8,85	6,90	23,23	37,03
N	%	43	5,38	5,04	9,09	2,00	1,79	3,59	7,17
S	%	43	1,66	1,49	3,10	0,18	0,66	1,00	2,31

Tab. 10-6: KS-Schadstoffe

		n	Mittel	Geomitt.	Max	Min	S-Abw	Bereich	
								von	bis
As	mg/kg TR	36	15	10	43	0,8	11	3	26
Pb	mg/kg TR	427	285	145	14.840	1,0	943	-658	1.228
Cd	mg/kg TR	412	13,4	3,8	1.500,0	0,1	77,9	-64,5	91,3
Cr(VI)	mg/kg TR	428	306	87	25.800	1,0	1.824	-1.518	2.131
Cu	mg/kg TR	427	450	329	9.221	2,0	754	-304	1.204
Ni	mg/kg TR	424	95	45	5.300	1,0	373	-278	469
Hg	mg/kg TR	385	3,6	2,4	144,0	0,1	9,8	-6,2	13,5
Zn	mg/kg TR	428	1.881	1.332	60.000	11,0	3.515	-1.634	5.396
AOX	mg/kg TR	37	325	218	3.000	10,0	486	-161	811
PCB(6)	µg/kg TR	58	393	33	10.000	0,1	1.311	-918	1.704
PCP	µg/kg TR	1	80	80	80	80,0	0	80	80
PAK	µg/kg TR	5	14.430	138	70.000	0,6	27.797	-13.367	42.227
PCDD/F	ng TE/kg TR	89	116	40	1.560	0,5	242	-127	358

10.2 Klärschlammzusatz bei der Ziegelproduktion

Bild 10-1: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Rohdichte

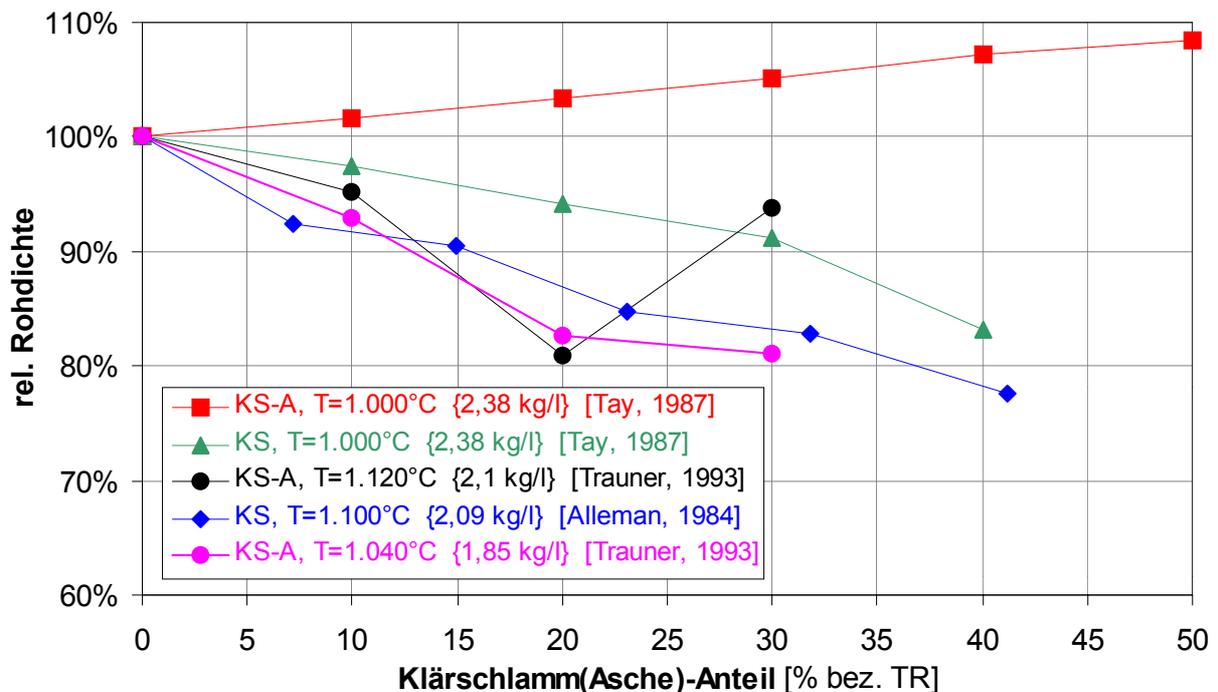
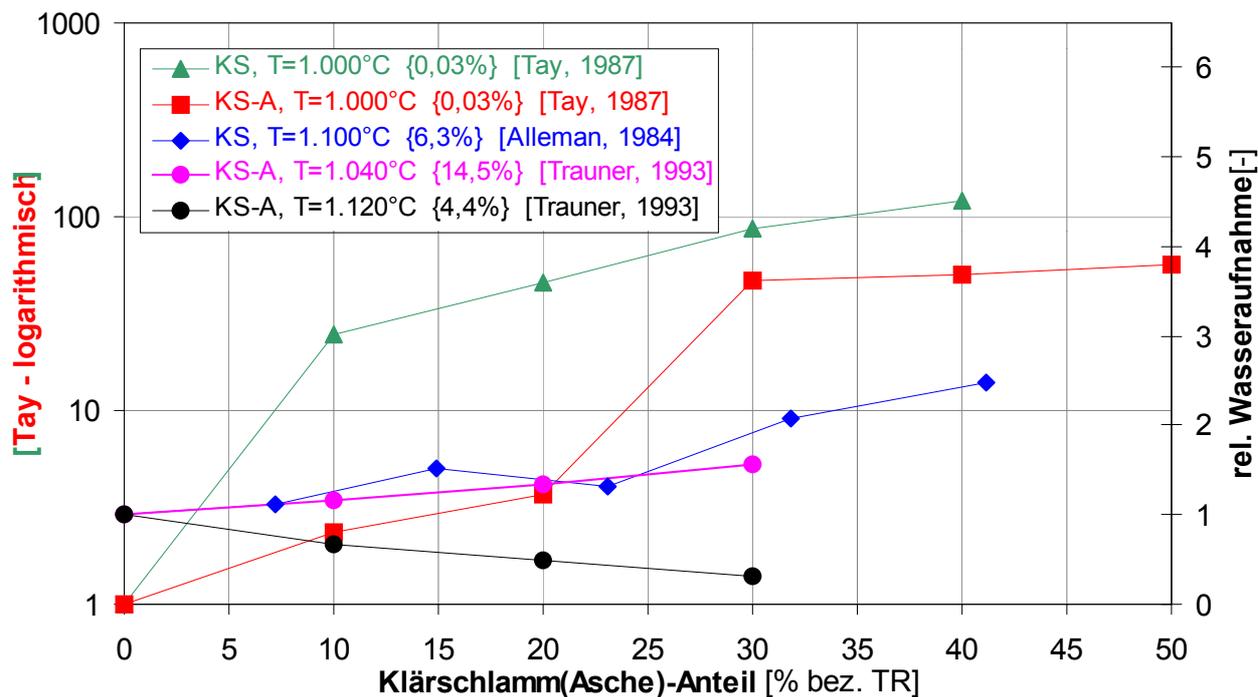


Bild 10-2: Einfluß des Klärschlammzusatzes auf die Wasseraufnahme



10.3 Ergänzungen zur Simulation

10.3.1 c_p -Werte

Bild 10-3: spez. Wärmen der Kohlenwasserstoffe des Pyrolysegases

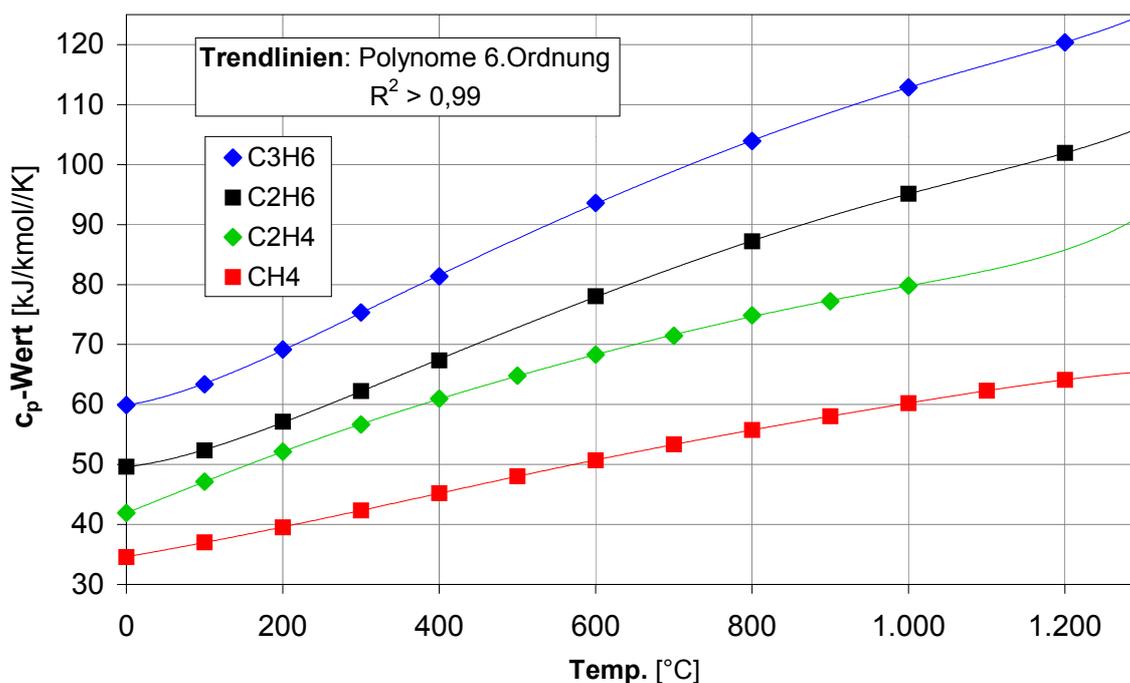


Bild 10-4: spez. Wärmen verschiedener Gase I

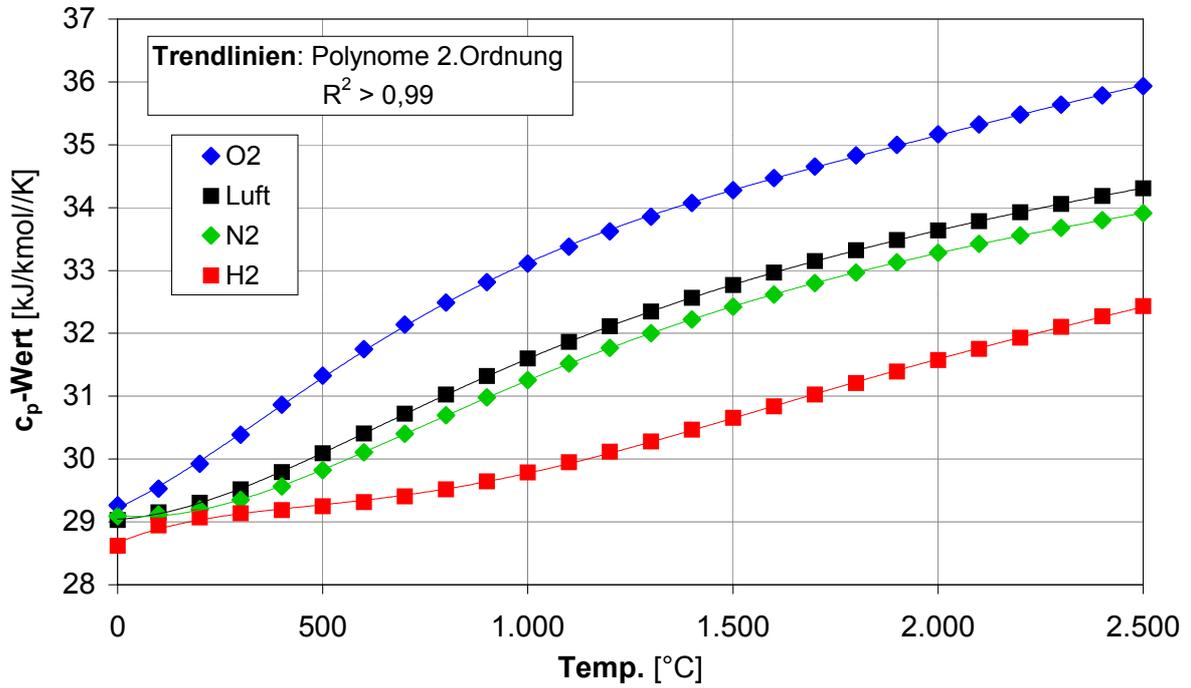
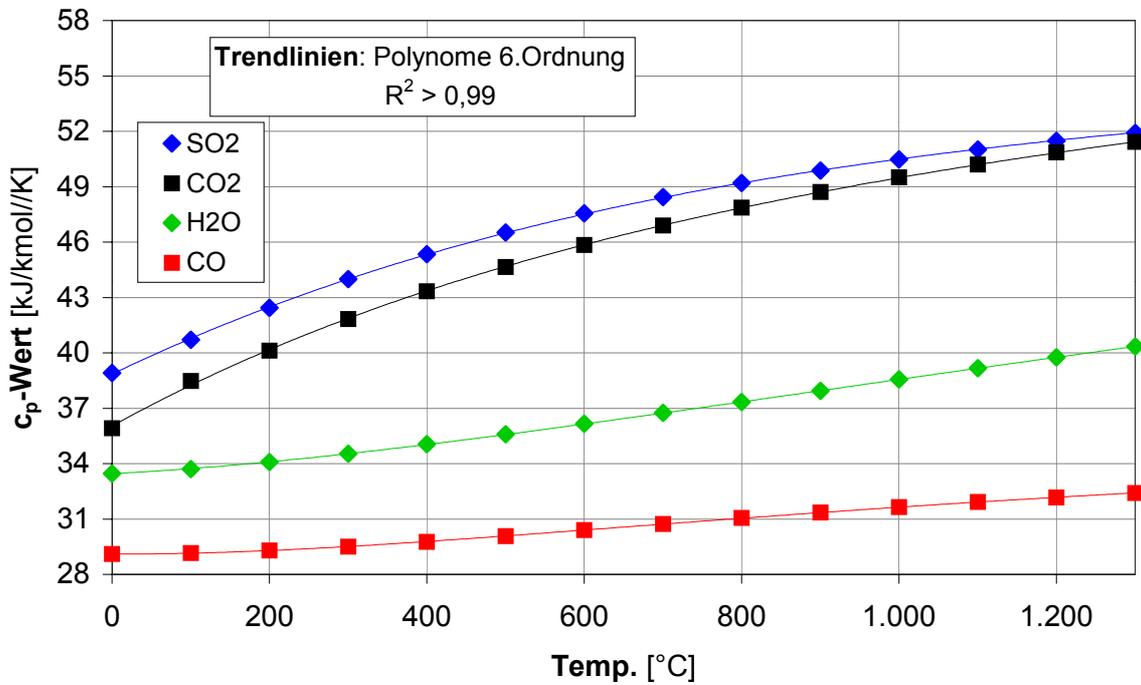


Bild 10-5: spez. Wärmen verschiedener Gase II



Tab. 10-7: Werte zur Berechnung der spez. Wärmen

$c_p(T) = \sum_{i=0}^6 p_i \cdot T^i = p_0 + p_1 \cdot T_P + \dots + p_6 \cdot T_P^6$											
	SO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
p ₀	3,885E+01	2,910E+01	2,922E+01	3,345E+01	3,603E+01	2,912E+01	2,867E+01	3,460E+01	4,193E+01	4,959E+01	5,989E+01
p ₁	2,045E-02	-6,561E-04	3,029E-03	2,231E-03	2,362E-02	-2,305E-04	2,634E-03	2,306E-02	5,118E-02	1,556E-02	2,052E-02
p ₂	-1,201E-05	6,423E-06	4,785E-06	5,563E-06	-1,623E-05	6,937E-06	-5,275E-06	6,516E-06	2,088E-05	1,629E-04	1,950E-04
p ₃	3,467E-09	-5,348E-09	-6,620E-09	-3,768E-09	8,490E-09	-6,370E-09	6,255E-09	2,702E-08	-1,545E-07	-3,501E-07	-4,334E-07
p ₄	-1,371E-13	2,114E-12	3,468E-12	1,197E-12	-2,980E-12	2,730E-12	-3,202E-12	-7,871E-11	2,768E-10	4,082E-10	5,012E-10
p ₅	-1,428E-16	-4,172E-16	-8,335E-16	-1,992E-16	5,947E-16	-5,799E-16	7,619E-16	6,749E-14	-2,265E-13	-2,574E-13	-3,066E-13
p ₆	2,201E-20	3,293E-20	7,633E-20	1,394E-20	-4,974E-20	4,899E-20	-6,930E-20	-1,974E-17	6,993E-17	6,633E-17	7,620E-17
R ²	1	1	0,9999	1	0,9999	0,9999	0,9998	1	0,9999	1	1

10.3.2 Simulationsergebnisse

1) PORODUR - für den Fall $\lambda > 1$ (unter ansonsten identischen Bedingungen)

Tab. 10-8: Unterschiede in den Eingangsgrößen

Betrieb				
λ_B	1,1-1,2	-	Stöchiometrie beim Brennen: oxidierend	Vorgabe aus Vorversuchen
Pyrolyse				
Pyrolyseöl				
B _{PÖ}	45	%	Pyrolyseölanteil zum Brennen	errechnet
N _{PÖ}	55	%	Pyrolyseölanteil zur Nachverbrennung	errechnet

Die Unterschiede zwischen oxidierendem (Tab. 10-9 und Tab. 10-10) sowie reduzierendem Brand (Tab. 5-9 bzw. Tab. 5-10, S. 165) sind bei den gewählten Verhältnissen nur marginal:

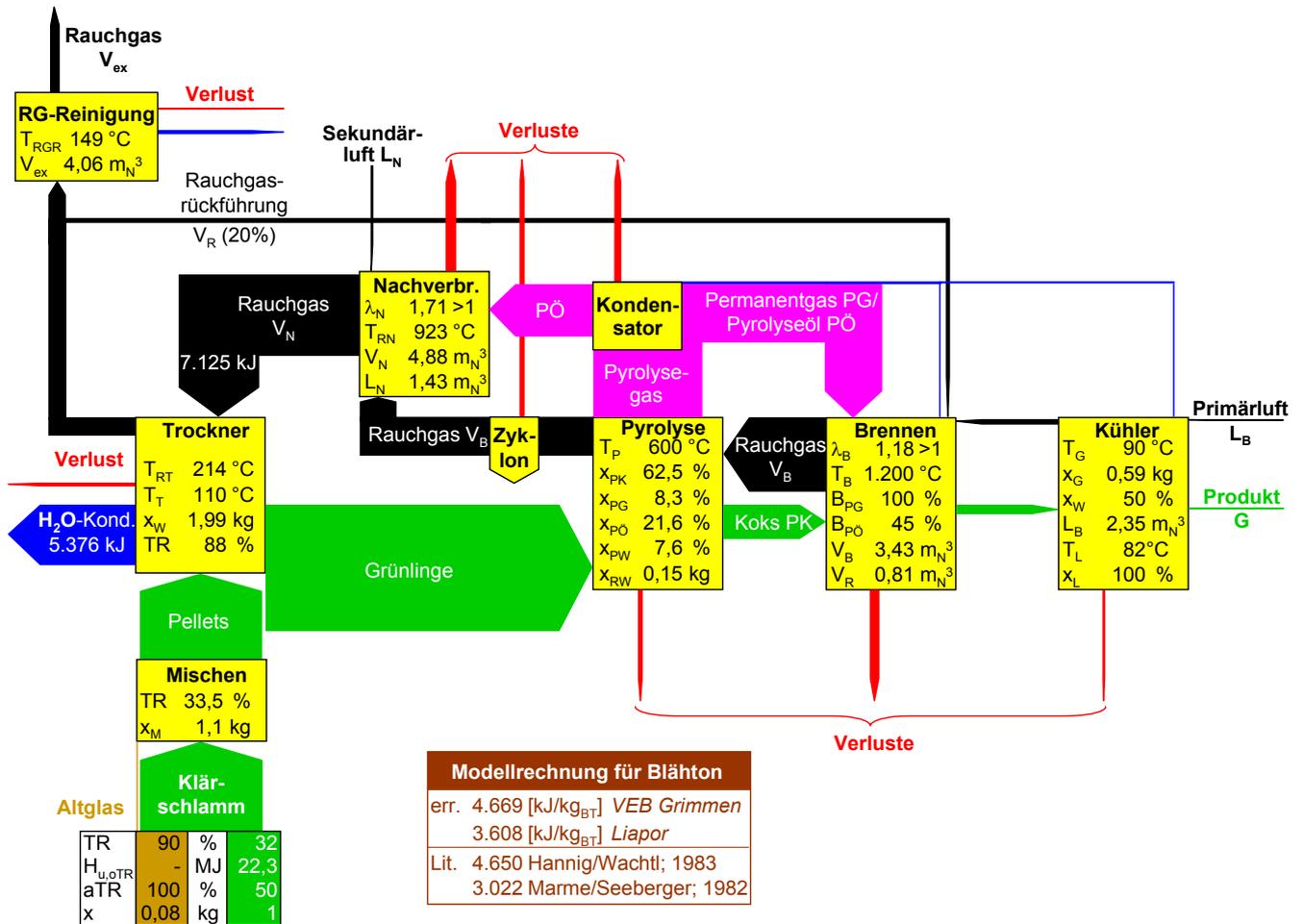
Aufgrund der höheren Luft- bzw. Rauchgasmenge als beim reduzierenden Brand steht mehr Energie für die Beheizung der Pyrolyse zu Verfügung, so daß der Anteil des rezirkulierten Rauchgases mit 20 gegenüber 23% (bezogen auf den Exstrom) geringer ausfällt. Auch ändert sich durch die unterschiedlichen Anforderungen des Brennprozesses die Verteilung der Pyrolyseprodukte: Es werden nicht mehr 60% des Pyrolyseöles zur Aufrechterhaltung der Brenntemperatur im Blähofen benötigt, sondern nur noch 45%, der Rest wird in die Nachverbrennung gegeben, was dann eine entsprechend höhere Temperatur (923 statt 912°C) zur Folge hat; das nicht kondensierbare Permanentgas wird nach wie vor zu 100% zum Brennen eingesetzt.

Als Strahlungs- und Konvektionsverluste errechnen sich 18,5% des Gesamtinputs; die Abgastemperatur im Kamin beträgt 149 statt 153°C im reduzierenden Fall.

Tab. 10-9: Ergebnisse für die Simulation des oxidierenden Brandes (Teil I)

λ_B	1,18	-	Stöchiometrie-Brennen	λ_V	-	Vergas.
λ_N	1,71	-	Stöchiometrie-Nachverbrennung	λ_{ges}	1,15	gesamt
α	29,92	mol _{H₂O} /kg _{KTR}	Wasseranteil-Brennen	H ₂ O(ex)	31,31	mol/kg _{KTR}
β	0	mol _{H₂} /kg _{KTR}	Wasserstoffanteil-Brennen			
γ	0	mol _{CO} /kg _{KTR}	Kohlenmonoxidanteil-Brennen			
δ	20,50	mol _{CO₂} /kg _{KTR}	Kohlendioxidanteil-Brennen	CO ₂ (ex)	23,67	mol/kg _{KTR}
$T_L(\eta_A)$	82	°C	reale Lufttemp./Produktkühler	T_L	120	°C
$T_B(\eta_A)$	1.200	°C	reale Brenntemperatur/Drehrohr	T_{RB}	1.255	°C
$T_{RP}(\eta_A)$	627	°C	reale RG-Temp./Pyrolyse	T_{RP}	656	°C
$T_{RE}(\eta_A)$	582	°C	reale RG-Temp./Entstaubung	T_{RE}	609	°C
$T_{RN}(\eta_A)$	923	°C	reale RG-Temp./Nachverbrennung	T_{RN}	965	°C
$T_{RT}(\eta_A)$	214	°C	reale RG-Temperatur/Trockner	T_{RT}	224	°C
$T_{RGR}(\eta)$	149	°C	reale RG-Temperatur/Kamin	T_{RGR}	207	°C
V_B	3,43	m _N ³ /kg _{KTR}	RG-Volumen/Brennen	kg _{RG} /kg _{KTR}	4,61	m ³ /kg _{KTR} 19,17
V_N	4,88	m _N ³ /kg _{KTR}	RG-Volumen/Nachverbrennung	kg _{RG} /kg _{KTR}	6,58	m ³ /kg _{KTR} 21,36
V_{Rez}	0,81	m _N ³ /kg _{KTR}	RG-Volumen/Rezirkulation	kg _{RG} /kg _{KTR}	1,10	m ³ /kg _{KTR} 1,45
$V_{ges}(ex)$	4,06	m _N ³ /kg _{KTR}	RG-Volumen/Kamin	kg _{RG} /kg _{KTR}	5,48	m ³ /kg _{KTR} 7,24
L_B	2,35	m _N ³ /kg _{KTR}	Luftvolumen/Brennen	kg _{RG} /kg _{KTR}	3,02	m ³ /kg _{KTR} 3,06
L_N	1,43	m _N ³ /kg _{KTR}	Luftvolumen/Nachverbrennung	kg _{RG} /kg _{KTR}	1,83	m ³ /kg _{KTR} 1,48
X_G	0,59	kg/kg _{KTR}	Produktmenge			

Bild 10-6: Energieflußbild (oxidierender Brand)



Tab. 10-10: Ergebnisse für die Simulation des oxidierenden Brandes (Teil II)

Energie							
Input	11.321	kJ/kg _{KTR}	Klärschl. + Luft + Zusatzstoffe	Klärschl.	11.272	Luft	49
BS	0	kJ/kg _{KTR}	Zusatz-Brennstoff	BS _B	0	BS _N	0
Strahlungs- und Konvekti- onsverluste	134	kJ/kg _{KTR}	Produktkühler	1,2	%		
	565	kJ/kg _{KTR}	Brennen	5,0	%		
	276	kJ/kg _{KTR}	Pyrolyse	2,4	%		
	255	kJ/kg _{KTR}	Entstaubung	2,3	%		
	594	kJ/kg _{KTR}	Nachverbrennung	5,3	%		
	126	kJ/kg _{KTR}	Trockner	1,1	%		
	80	kJ/kg _{KTR}	RG-Rezirkulation	0,7	%		
	61	kJ/kg _{KTR}	RG-Reinigung	0,5	%		
	2.091	kJ/kg _{KTR}	Summe	18,5	%		
Ausfahr- verluste	197	kJ/kg _{KTR}	Formgebung (T _T → T _U)	ΔH _{V,H₂O}	2.707	kJ/kg _{H₂O}	
	53	kJ/kg _{KTR}	Kühler	x _W	1,99	kg _{H₂O} /kg _{KTR}	
	5.376	kJ/kg _{KTR}	Brüdenkondensation/Trockner	Q _{H₂O,Kap.}	76	kJ/kg _{KTR}	
	1.218	kJ/kg _{KTR}	Kondensation/Pyrolysegas				
	895	kJ/kg _{KTR}	Abgas/Kamin				
	570	kJ/kg _{KTR}	latente RG-Wärme				
	298	kJ/kg _{KTR}	Rauchgas-Reinigung				
	286	kJ/kg _{KTR}	unverbrannter Anteil im Produkt				
262	kJ/kg _{KTR}	Reaktion Blähprodukt (H _G)					
	9.231	kJ/kg _{KTR}	Summe (inkl. Q _{H₂O,Kap.})	81,5	%		
Output	11.321	kJ/kg _{KTR}	Kontrolle				

2) Blähton

a) Ergebnisse für VEB Grimmen

Ausgangspunkt sind die Daten aus [HANNIG/WACHTL, 1983] für einen Massedurchsatz von ca. 5 t Rohton pro Stunde. Die Anlage bestand nur aus dem Blähofen, in dem gleichzeitig vorgewärmt und gebrannt wurde, sowie einem weiteren Drehrohr als Kühler. Hinter der zweistraßig ausgeführten Ofenanlage war eine gemeinsam genutzte Rauchgasentstaubung und ein Dampferzeuger angeordnet, die bei den Messungen jedoch nicht erfaßt wurden und auf deren Berücksichtigung somit auch hier verzichtet wird (d.h. die entsprechenden Wirkungsgrade werden zu 100% gesetzt und der TR-Gehalt des Tones am Trocknerein- und -austritt bleibt unverändert, so daß keine Wasserverdampfung stattfindet). Die Pyrolyse ist nur virtuell: Die entstehenden Gase werden direkt im Brennofen eingesetzt; ein Energieverlust über die Rauchgasleitung zwischen Blähofen und Vorwärmung entfällt naturgemäß.

Über den Kühler wurde ein 46%iger Anteil der Verbrennungsluft auf 453°C vorerhitzt und das Gut dabei auf 185°C gekühlt.

Tab. 10-11: Charakteristika des VEB Grimmen

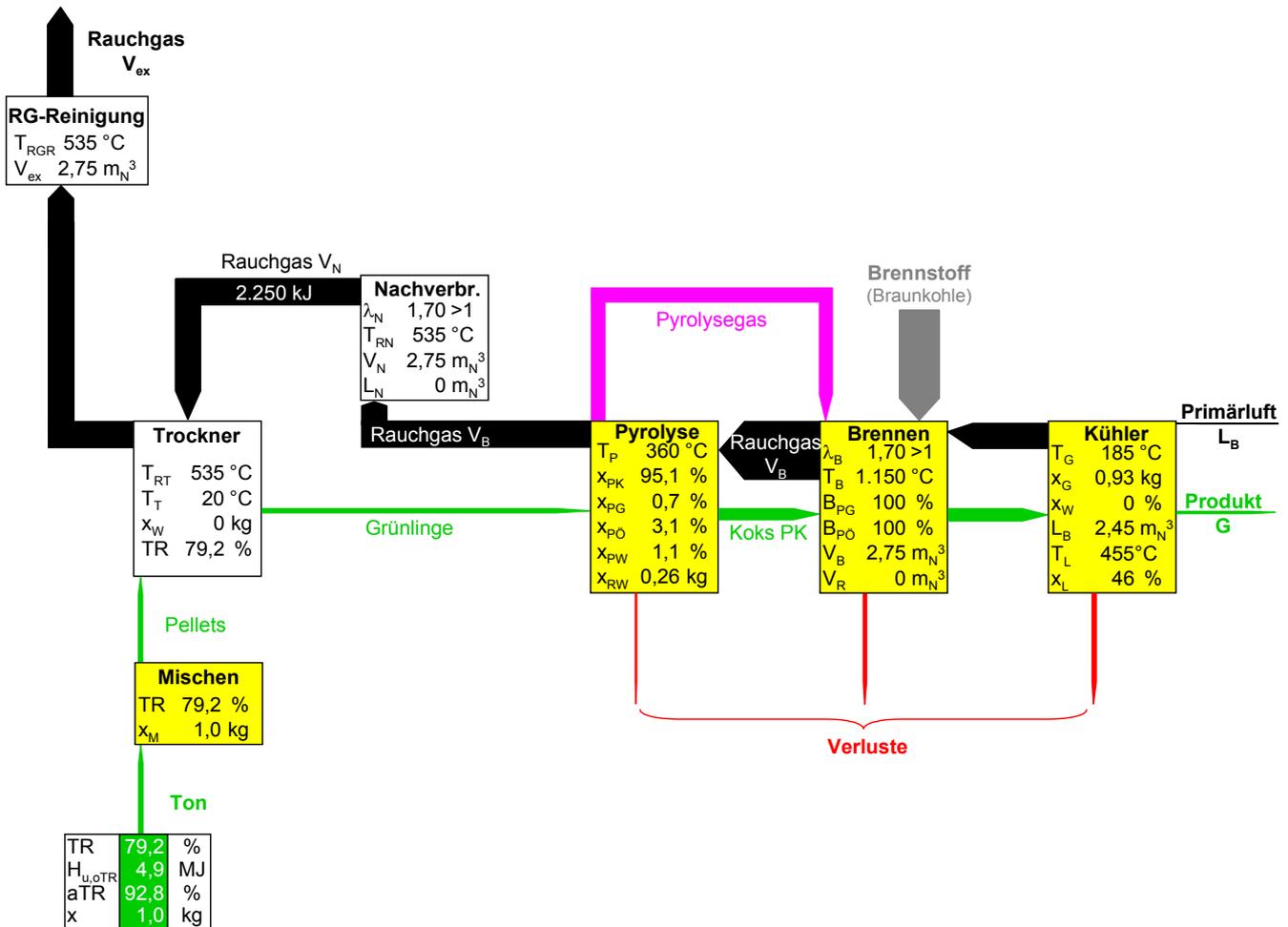
					Quelle ³⁾	
spez. Brennstoffverbrauch ¹⁾			4.650	kJ/kg _{BT}	Brennstoff + Ton + Luft	S. 78, Bild 25
Wandwärmeverluste	Kühler	$\eta_{K,VEB}$ ²⁾	72,3	%	bezogen auf jeweiligen Energieinput	Tafel A 5-15 (A 7-1 B 3)
	Ofen	$\eta_{B,VEB}$ ²⁾	93,2			
Luftvorwärmung (anteilig)		x_L	46	%	der Verbrennungsluft	Tafel A 5-21
Luftverhältnis		λ	1,7	-		S. 149, Bild 76
O ₂ -Gehalt im Abgas		O _{2(%tr)}	9	%	trocken	S. 148, Bild 75
Brenntemperatur		T _B	1.150	°C		S. 33, Bild 14, Tafel A 5-9
Produkttemperatur		T _G	185	°C	nach Kühlung	Tafel A 5-17, B 5
Abgastemperatur		T _{RA}	535	°C		Tafel A 5-17, B 5
Primärlufttemperatur		T _L	453	°C	nach Luvo (Kühler)	Tafel A 5-17, B 5
Trockengehalt des Tones		TR _{Ton}	79,2	%		Tafel A 5-22, B 2
Glührückstand des Tones		aTR _{Ton}	92,8	%		Tafel A 2-1, B 7/8
spezifische Wärme des Gutes		c _{p,G}	1,1	kJ/kg/K		Tafel A 7-1
Reaktionsenthalpie		H _G	418	kJ/kg _{BT}		Tab. 5-7, S. 161

¹⁾ BT = Blähton

²⁾ siehe Erklärung auf S. 159

³⁾ kursiv: Daten in [HANNIG/WACHTL, 1983]

Bild 10-7: Energieflußbild VEB Grimmen



Vergleicht man die errechneten Ergebnisse mit den vorhandenen Meßdaten, zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem λ -Wert, der Abgastemperatur (welche sich in den auf die Pyrolyse folgenden Stufen nicht mehr verändert) sowie dem Gesamtinput an Energie, welcher die Bereiche Brennstoff (im Beispiel Braunkohlenstaub mit der in Tab. 10-12 aufgeführten Charakteristik: Literaturdaten erkennbar ehemalige DDR), Wärmetönung des Tones und die Eingabe über die Luft widerspiegelt. Als Enthalpie von Rohlingsmassen für die Ziegelherstellung werden +892 (exo-) bis -243 (endotherm) kJ/kg_{Produkt} genannt [JUNGE, 1991], je nachdem welche Zusammensetzung der Ton aufweist: So ergeben organische Begleitsubstanzen naturgemäß exotherme Reaktionen, während z.B. ein erhöhter Kalkanteil durch die Entsäuerungsreaktion stark energiezehrend wirkt. Als Mittel führt der Autor +377 kJ/kg auf, aus denen sich dann mit dem vorhandenen Glühverlust ein Heizwert der organischen Substanz von 4,86 MJ/kg_{0TR} errechnet.

Mit dem Energiegehalt der Verbrennungsluft werden damit insgesamt 4.333 kJ eingebracht; bezieht man sich auf 1 kg Blähton, so ergeben sich 4.669 kJ (statt der von den Autoren angegebenen 4.650).

Tab. 10-12: Charakteristik von Braunkohle [VDZ, 1998 \ PORSCHÉ ET AL., 2000]

Asche	6,47	%
wasser-/aschefrei (waf)		
H _u	23,11	MJ/kg
C	64,95	%
H	5,75	%
O	24,07	%
N	0,96	%
S	1,21	%

Tab. 10-13: Ergebnisliste (Bezugspunkt 1 kg Ton (trocken) = TTR)

Meßwert	errechnet						
1,705	λ_B	1,70	-	Stöchiometrie-Brennen			
9,0	O ₂	9,28		im Abgas			
	λ_N	1,70	-	Stöchiometrie-Nachverbrenn.	λ_{ges}	1,70	Gesamt
	α	23,31	mol _{H2O} /kg _{TTR}	Wasseranteil-Brennen	H _{2O(ex)}	23,31	mol/kg _{TTR}
	β	0	mol _{H2} /kg _{TTR}	Wasserstoffanteil-Brennen			
	γ	0	mol _{CO} /kg _{TTR}	Kohlenmonoxidanteil-Brennen			
	δ	11,79	mol _{CO2} /kg _{TTR}	Kohlendioxidanteil-Brennen	CO _{2(ex)}	11,79	mol/kg _{TTR}
453	T _L (η_A)	455	°C	reale Lufttemp./Produktkühler	T _L	654	°C
1.150	T _B (η_A)	1.150	°C	reale Brenntemperatur/Drehrohr	T _{RB}	1.202	°C
	T _{RP} (η_A)	550	°C	reale RG-Temp./Pyrolyse	T _{RP}	566	°C
	T _{RE} (η_A)	535	°C	reale RG-Temp./Entstaubung	T _{RE}	535	°C
	T _{RN} (η_A)	535	°C	reale RG-Temp./Nachverbrenn.	T _{RN}	535	°C
	T _{RT} (η_A)	535	°C	reale RG-Temperatur/Trockner	T _{RT}	535	°C
535	T _{RGR} (η)	535	°C	reale RG-Temperatur/Kamin	T _{RGR}	535	°C
	V _B	2,75	m _N ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Brennen	kg _{RG} /kg _{TTR}	3,62	m ³ /kg _{TTR} 14,85
	V _N	2,75	m _N ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Nachverbrennung	kg _{RG} /kg _{TTR}	3,62	m ³ /kg _{TTR} 8,13
	V _{Rez}	0	m _N ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Rezirkulation	kg _{RG} /kg _{TTR}	0	m ³ /kg _{TTR} 0
	V _{ges(ex)}	2,7	m _N ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Kamin	kg _{RG} /kg _{TTR}	3,62	m ³ /kg _{TTR} 8,13
	L _B	2,45	m _N ³ /kg _{TTR}	Luftvolumen/Brennen	kg _{RG} /kg _{TTR}	3,14	m ³ /kg _{TTR} 6,53
	L _N	0	m _N ³ /kg _{TTR}	Luftvolumen/Nachverbrennung	kg _{RG} /kg _{TTR}	0	m ³ /kg _{TTR} 0
	x _G	0,93	kg/kg _{TTR}	Produktmenge			

Energie							
4.315	Input	4.333	kJ/kg _{TTR}	Ton. + Luft + Zusatzstoffe	Ton	394	Luft 64
	BS	3.875	kJ/kg _{TTR}	Zusatz-Brennstoff	BS _B	3.875	BS _N 0
	Strahlungs- und Konvekti- onsverluste	343	kJ/kg _{TTR}	Produktkühler		7,9	%
		265	kJ/kg _{TTR}	Brennen		6,1	%
		142	kJ/kg _{TTR}	Pyrolyse		3,3	%
		0	kJ/kg _{TTR}	Entstaubung		0	%
		0	kJ/kg _{TTR}	Nachverbrennung		0	%
		0	kJ/kg _{TTR}	Trockner		0	%
		0	kJ/kg _{TTR}	RG-Rezirkulation		0	%
		0	kJ/kg _{TTR}	RG-Reinigung		0	%
¹⁾ 14%		751	kJ/kg _{TTR}	Summe		17,3	%
	Ausfahr- verluste	0	kJ/kg _{TTR}	Formgebung (T _T → T _U)			
		189	kJ/kg _{TTR}	Kühler	x _w	0	kg _{H2O} /kg _{TTR}
		0	kJ/kg _{TTR}	Brüdenkondensation/Trockner	Q _{H2O,Kap.}	70	kJ/kg _{TTR}
		0	kJ/kg _{TTR}	Kondensation/Pyrolysegas			
		2.250	kJ/kg _{TTR}	Abgas/Kamin			
		685	kJ/kg _{TTR}	latente RG-Wärme			
		0	kJ/kg _{TTR}	Rauchgas-Reinigung			
		0	kJ/kg _{TTR}	unverbrannter Anteil im Produkt			
		388	kJ/kg _{TTR}	Reaktion Blähprodukt (H _G)			
		3.582	kJ/kg _{TTR}	Summe (inkl. Q _{H2O,Kap.})		82,7	%
	Output	4.333	kJ/kg _{TTR}	Kontrolle			

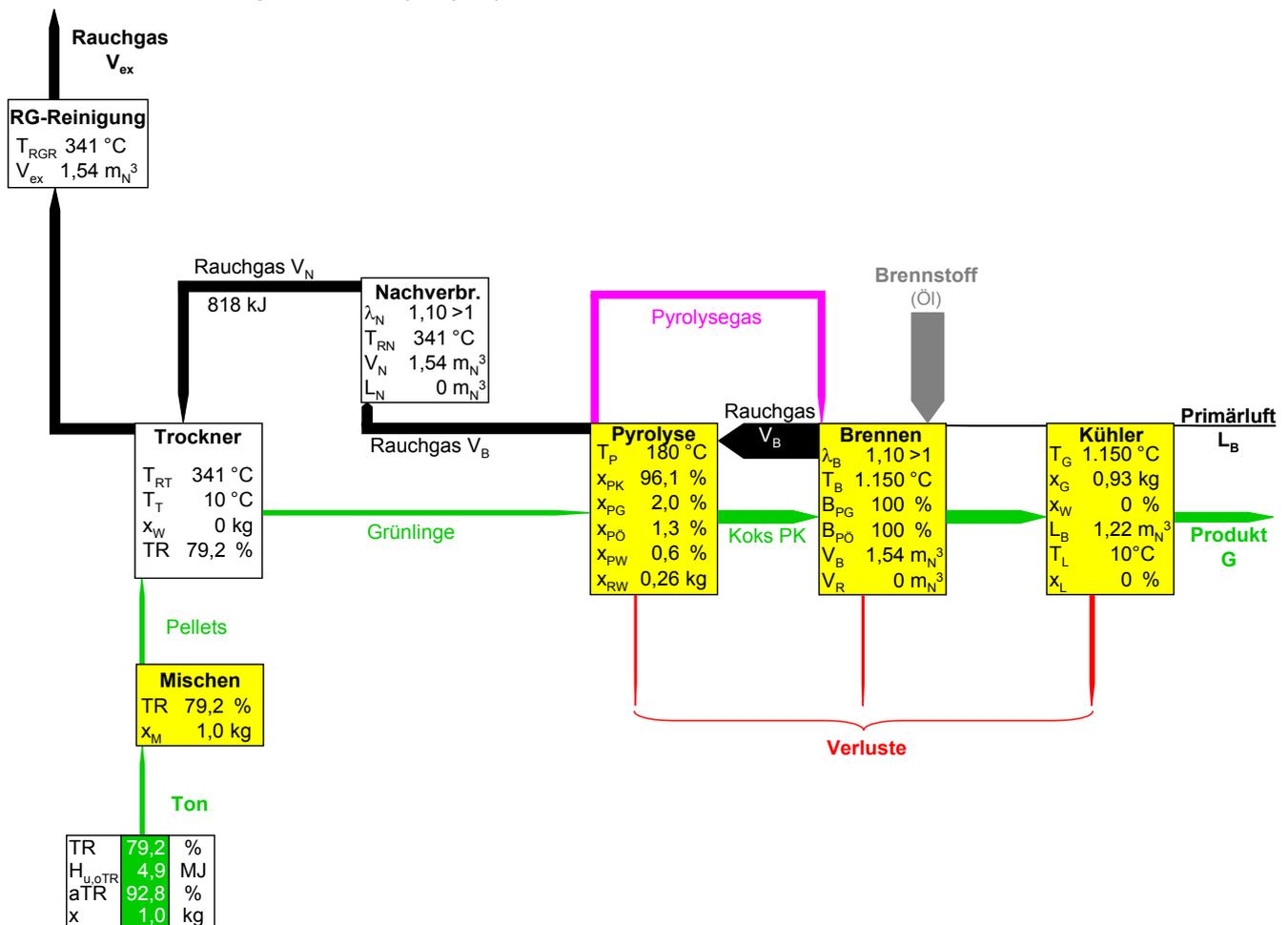
¹⁾ nur Kühler und Blähofen ohne Leitungen

Da keine separate Trocknung stattfindet ($x_w = 0$), sondern diese während der Vorwärmung erfolgt, ergibt sich ein höherer Restwassergehalt und damit auch ein größerer Wert für die latente Rauchgaswärme als bei *PORODUR*. Der Hauptteil der Energie wird über die Rauchgase ausgeschleust und daraus in einem sich anschließenden Abhitzekessel Dampf erzeugt.

b) Ergebnisse für Liapor

Ergänzend wurde die Berechnung auch noch für den Liapor-Prozeß durchgeführt. Vom Betreiber genannte Daten sind unten aufgeführt, ansonsten wurden ebenfalls diejenigen des ‚VEB Grimmen‘ benutzt. Die Anlage besteht - wie in *Bild 4-3* (S. 99) dargestellt - aus 3 hintereinander angeordneten Öfen: Im ersten findet die Trocknung und Vorwärmung bei Guttemperaturen von 180°C mit heißen Rauchgasen statt; die Pellets werden anschließend bei 1.150°C geblät und das Gut im folgenden Drehrohr auf 90°C heruntergekühlt, wobei allerdings ausschließlich Fremdluft bzw. z.T. auch Wasser eingesetzt wird; eine Luftvorwärmung findet demnach nicht statt. Von [MARME/SEEGER, 1982] werden 3.022 kJ/kg „für einen mit modernen, energiesparenden Technologien ausgestatteten Produktionsprozeß“ genannt (mit kompletter Luftvorwärmung ergäben sich laut Simulation 2.662 kJ/kg_{BT}).

Bild 10-8: Energieflußbild (Liapor)



Tab. 10-14: Charakteristika Liapor

			Quelle
Luftvorwärmung	keine		[LIAPOR, 2000]
Luftverhältnis	λ	1,1-1,3 -	Annahme
Brenntemperatur	T_B	1.150 °C	[LIAPOR, 2000]
Produkttemperatur	T_G	90 °C	[LIAPOR, 2000]

Neben der Luftvorwärmung spielt auch der Luftüberschuß eine herausragende Rolle für den Energieverbrauch, da bei hohen λ -Werten entsprechend viel Luftballast mit aufgeheizt werden muß (was der Grund für den hohen spezifischen Energieaufwand bei ‚VEB Grimmen‘ ist); es waren jedoch weder über die Einstellung der Brenner noch über den Energieverbrauch Daten zu erhalten. Als Brennstoff kann wahlweise Erdgas bzw. Öl eingesetzt werden, wobei mit letzterem gerechnet wurde.

Tab. 10-15: Ergebnisliste (Bezugspunkt 1 kg Ton (trocken) = TTR)

λ_B	1,10	-	Stöchiometrie-Brennen				
O ₂	2,08		im Abgas				
λ_N	1,10	-	Stöchiometrie-Nachverbrennung	λ_{ges}	1,10	gesamt	
α	21,08	mol _{H₂O} /kg _{TTR}	Wasseranteil-Brennen	H ₂ O(ex)	21,08	mol/kg _{TTR}	
β	0	mol _{H₂} /kg _{TTR}	Wasserstoffanteil-Brennen				
γ	0	mol _{CO} /kg _{TTR}	Kohlenmonoxidanteil-Brennen				
δ	8,35	mol _{CO₂} /kg _{TTR}	Kohlendioxidanteil-Brennen	CO ₂ (ex)	8,35	mol/kg _{TTR}	
$T_L(\eta_A)$	10	°C	reale Lufttemp./Produktkühler	T_L	10	°C	
$T_B(\eta_A)$	1.150	°C	reale Brenntemperatur/Drehrohr	T_{RB}	1.202	°C	
$T_{RP}(\eta_A)$	351	°C	Reale RG-Temp./Pyrolyse	T_{RP}	368	°C	
$T_{RE}(\eta_A)$	341	°C	reale RG-Temp./Entstäubung	T_{RE}	341	°C	
$T_{RN}(\eta_A)$	341	°C	reale RG-Temp./Nachverbrennung	T_{RN}	341	°C	
$T_{RT}(\eta_A)$	341	°C	reale RG-Temperatur/Trockner	T_{RT}	341	°C	
$T_{RGR}(\eta)$	341	°C	reale RG-Temperatur/Kamin	T_{RGR}	341	°C	
V_B	1,54	m ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Brennen	kg _{RG} /kg _{TTR}	2,00	m ³ /kg _{TTR}	8,30
V_N	1,54	m ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Nachverbrennung	kg _{RG} /kg _{TTR}	2,00	m ³ /kg _{TTR}	3,45
V_{Rez}	0	m ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Rezirkulation	kg _{RG} /kg _{TTR}	0	m ³ /kg _{TTR}	0
$V_{ges}(ex)$	1,54	m ³ /kg _{TTR}	RG-Volumen/Kamin	kg _{RG} /kg _{TTR}	2,00	m ³ /kg _{TTR}	3,45
L_B	1,22	m ³ /kg _{TTR}	Luftvolumen/Brennen	kg _{RG} /kg _{TTR}	1,60	m ³ /kg _{TTR}	1,26
L_N	0	m ³ /kg _{TTR}	Luftvolumen/Nachverbrennung	kg _{RG} /kg _{TTR}	0	m ³ /kg _{TTR}	0
x_G	0,93	kg/kg _{TTR}	Produktmenge				

Energie						
Input	3.348 kJ/kg _{TTR}	Ton. + Luft + Zusatzstoffe	Ton	372	Luft	16
BS	2.960 kJ/kg _{TTR}	Zusatz-Brennstoff	BS _B	2.960	BS _N	0
Strahlungs- und Konvekti- onsverluste	315 kJ/kg _{TTR}	Produktkühler		9,4 %		
	156 kJ/kg _{TTR}	Brennen		2,0 %		
	68 kJ/kg _{TTR}	Pyrolyse		4,7 %		
	0 kJ/kg _{TTR}	Entstaubung		0 %		
	0 kJ/kg _{TTR}	Nachverbrennung		0 %		
	0 kJ/kg _{TTR}	Trockner		0 %		
	0 kJ/kg _{TTR}	RG-Rezirkulation		0 %		
	0 kJ/kg _{TTR}	RG-Reinigung		0 %		
	539 kJ/kg _{TTR}	Summe		16,1 %		
Ausfahr- verluste	0 kJ/kg _{TTR}	Formgebung (T _T → T _U)				
	859 kJ/kg _{TTR}	Kühler	x _W	0 kg _{H2O} /kg _{TTR}		
	0 kJ/kg _{TTR}	Brüdenkondensation/Trockner	Q _{H2O,Kap.}	70 kJ/kg _{TTR}		
	0 kJ/kg _{TTR}	Kondensation/Pyrolysegas				
	818 kJ/kg _{TTR}	Abgas/Kamin				
	673 kJ/kg _{TTR}	latente RG-Wärme				
	0 kJ/kg _{TTR}	Rauchgas-Reinigung				
	0 kJ/kg _{TTR}	unverbrannter Anteil im Produkt				
	388 kJ/kg _{TTR}	Reaktion Blähprodukt (H _G)				
	2.808 kJ/kg _{TTR}	Summe (inkl. Q _{H2O,Kap.})		83,9 %		
Output	3.348 kJ/kg _{TTR}	Kontrolle				

Schriftenreihe

Bisher aus der Arbeit am Institut erschienen

- [1] **KARPE, H.-J.:** Zur Wirtschaftlichkeit bei der Planung von Fernwasserversorgungen. Karlsruhe 1969 (Eigenverlag des Verfassers).
- [2] **PÖPEL, J.:** Schwankungen von Kläranlagenabläufen und ihre Folgen für Grenzwerte und Gewässerschutz. GWF, Schriftenreihe Wasser - Abwasser, 16. Oldenbourg Verlag, München 1971.
- [3] **MEIER, P.M.:** Möglichkeiten zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung von Zweckverbänden. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 4. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [4] **ABENDT, R.; AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; HAHN, H.H.; KNOBLAUCH, A.; ORTH, H.:** Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft I. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 5. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [5] **NOLL, K.:** Untersuchungen zur Grundwasserentnahme aus den pleistozänen Sedimenten des Rheintalgrabens im Rhein-Neckar-Raum. Karlsruhe 1972 (Eigenverlag des Verfassers).
- [6] **NEIS, U.:** Experimentelle Bestimmung der Stabilität anorganischer Schwebstoffe in natürlichen Gewässern. Karlsruhe 1974 (Eigenverlag des Verfassers).
- [7] **AHRENS, W.:** Optimierungsverfahren zur Lösung nichtlinearer Investitionsprobleme - angewandt auf das Problem der Planung regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Quantitative Methoden der Unternehmensplanung, Bd. 4. Verlag Meisenheim/Glahn 1975.
- [8] **ORTH, H.:** Verfahren zur Planung kostenminimaler regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 9. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [9] **MOSEBACH, K.G.:** Phosphatrücklösung bei der Ausfällung von Simultanschlamm. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 11. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [10] **AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; DEHNERT, G.; HEISS, H.-J.; HAHN, H.H.; HENSELEIT, H.J.; ORTH, H.; SENG, H.J.:** Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft II. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 12. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [11] **DEHNERT, G.:** Regionale Planung der Standorte für Abwasserbehandlungsanlagen mit Hilfe graphentheoretischer Algorithmen. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 1. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [12] **HAHN, H.H. (Hrsg.):** Umweltschutz im Bereich des Wasserbaus. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 14. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [13] **JØRGENSEN, S.E.:** Reinigung häuslicher Abwässer durch Kombination eines chemischen Fällungs- und Ionenaustauschverfahrens. Karlsruhe 1976 (Eigenverlags des Verfassers).
- [14] **RUF, J.:** Gewässergütesimulation unter Berücksichtigung meteorologischer Einflüsse. Prognostisches Modell Neckar, Bericht 16. Dornier System. Friedrichshafen 1977.

- [15] **AHRENS, W.; DEHNERT, G.; DURST, F.; GERBER, J.; HAHN, H.H.; PAESSENS, H.; WEUTHEN, H.K.:** Tourenplanung bei der Abfallbeseitigung. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 3. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1977.
- [16] **KLUTE, R.:** Adsorption von Polymeren an Silikaoberflächen bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen. Karlsruhe 1977 (Eigenverlag des Verfassers).
- [17] **KNOBLAUCH, A.:** Mathematische Simulation des Phosphorkreislaufs in einem gestauten Gewässer. GWF, Schriftenreihe Wasser- Abwasser, Bd. 17. Oldenbourg Verlag, München 1978.
- [18] **ABENDT, R.:** Aussagefähigkeit von Sauerstoffhaushaltsrechnungen. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Wasserwirtschaft, Bd. 1. Hochschulverlag, Stuttgart 1978.
- [19] **SENG, H.J.:** Systematische Beurteilung der Umweltverträglichkeit bei Abfalldeponiestandorten. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Abfallwirtschaft, Bd. 2. Hochschulverlag, Stuttgart 1979.
- [20] **INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT:** Fortschritte bei der Anwendung von Flockungsverfahren in der Abwassertechnologie. 2. Verfahrensstechnisches Seminar. Karlsruhe 1979 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [21] **HAHN, H.H. (Hrsg.):** Von der Abfallbeseitigung zur Abfallwirtschaft, Fachkolloquium zu Ehren von Prof. Dr.-Ing. Hans Straub, Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [22] **INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT:** Planung und Organisation von Einzelkläranlagen und Gruppenkläranlagen, 6. Planungstechnisches Seminar. Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts).
- [23] **KÄSER, F.:** Transport suspendierter Feststoffe in Fließgewässern. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [24] **EPPLER, B.:** Aggregation von Mikroorganismen. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [25] **INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT:** Fortschritte bei der Anwendung des Flotationsverfahrens in der kommunalen Abwasserreinigung, 3. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [26] **PAESSENS, H.:** Tourenplanung bei der regionalen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [27] **KIEFHABER, K.P.:** Versuchsanlagen zur Entspannungsflotation von Abwasser - Vergleich von Versuchsergebnissen. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [28] **HAHN, H.H.; SENG, H.J. (Hrsg.):** Wirtschaftlichkeit in der Abfallwirtschaft. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [29] **HAHN, H.H.; PAESSENS, H. (Hrsg.):** Tourenplanung in der Abfallwirtschaft II. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [30] **DICKGIESSER, G.:** Betriebssichere und wirtschaftliche Klärschlamm Entsorgung. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [31] **HAHN, H.H. (Hrsg.):** Wasserversorgung und Abwasserbehandlung in Entwicklungsländern. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).

- [32] **HAHN, H.H.** (Hrsg.): Schlämme aus der Abwasserfällung/ flockung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [33] **v. FALKENHAUSEN, K.**: Planung eines Entsorgungssystems für die Klärschlammbehandlung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [34] **HEISS, H.-J.**: Stabilität kostenminimaler Lösungen bei der Planung von Abwasserentsorgungssystemen. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [35] **HAHN, H.H.** (Hrsg.): Planung im Gewässerschutz unter besonderer Berücksichtigung von Flußgebietsmodellen. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [36] **BANTZ, I.**: Ein Rechenverfahren zur Darstellung der Auswirkungen von Stoßbelastungen auf die Qualität von Fließgewässern. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [37] **LÖHR, J.**: Einfluß der Tiefendurchmischung auf die Entwicklung von Phytoplankton - dargestellt am Beispiel des Maines. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts).
- [38] **TROUBOUNIS, G.**: Strukturorientierte Simulation des Kohlenstoff, Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoffhaushaltes flacher Gewässer. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [39] **DITTRICH, A.**: Transport und Sedimentation organischer Stoffe in Abwasserteichen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [40] **GROHMANN, A.; HAHN, H.H.; KLUTE, R.** (Hrsg.): Chemical Water and Wastewater Treatment. Practical Experience and New Concepts. Proceedings from the 1st Gothenburg Symposium, 1984. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1985 (vergriffen).
- [41] **HAHN, H.H.; NEIS, U.** (Hrsg.): Belastungsschwankungen auf Kläranlagen: Auswirkungen und Möglichkeiten zur Reduktion, insbesondere durch Chemikalieneinsatz. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts).
- [42] **SCHMITT, T.G.**: Der instationäre Kanalabfluß in der Schmutzfrachtmodellierung. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [43] **IOSSIFIDIS, V.**: Die Rolle der Ablagerungen bei der Schmutzfrachtberechnung in Kanalisationsnetzen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [44] **SCHMITT, T.G.; HAHN, H.H.** (Hrsg.): Schmutzfrachtberechnung für Kanalisationsnetze. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [45] **DÖLL, B.**: Die Kompensation der Oberflächenladung kolloidaler Silika-Suspensionen durch die Adsorption kationischer Polymere in turbulent durchströmten Rohrreaktoren. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [46] **MERTSCH, V.**: Sedimentation, Eindickung und Entwässerung von Fällungs-/Flockungsschlämmen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [47] **KORDES, B.**: Berechnung der Energiebilanz von Kläranlagen unter Berücksichtigung zeitlicher Schwankungen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [48] **GEPPERT, B.**: Tourenplanung bei der innenstädtischen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts).
- [49] **GUTEKUNST, B.**: Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen. Karlsruhe 1988 (Eigenverlag des Instituts).

- [50] **HAHN, H.H.; KLUTE, R.; BALMER, P.** (Hrsg.): Recycling in Chemical Water and Wastewater Treatment. Proceedings from the 2nd international Gothenburg Symposium. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [51] **HAHN, H.H.; PFEIFER, R.** (Hrsg.): Abwasserreinigung in Entwicklungsländern mit besonderer Berücksichtigung der Industrie. Karlsruhe 1987 (Eigenverlags des Instituts).
- [52] **HOFFMANN, E.**: Strömungsstrukturen in Flockungsreaktoren. (in Vorbereitung).
- [53] **HAHN, H.H.; PFEIFER, R.** (Hrsg.): Fällung/Flockung - Erfahrungen aus Labor und Praxis. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [54] **KRÜGER, E.M.**: Stabilität mineralischer Basisabdichtungen von Hausmülldeponien bezüglich des Ausbreitungsverhaltens anorganischer Schadstoffe. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [55] **SISKOS, D.**: Kläranlagenauslegung für stehende Vorfluter. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [56] **HOU, R.**: Kontrollstrategien für Fällung und Flockung auf Kläranlagen mit einem Vorhersagemodell der Zu- und Abflauracht. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [57] **XANTHOPOULOS, C.**: Methode für die Entwicklung von Modellregenspektren für die Schmutzfrachtberechnung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [58] **HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C.** (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluß aus städtischen Gebieten - Präsentation eines BMFT - Verbundprojektes. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [59] **LEE, C.-M.**: Tone zur physikalisch-chemischen Abwasserreinigung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [60] **HARTMANN, K.-H.**: Anaerobe Behandlung von Sickerwässern aus Hausmülldeponien. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [61] **HAHN, H.H.; PFEIFER, R.** (Hrsg.): Vor-, Simultan- oder Nachfällung? - Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [62] **LEONHARD, D.**: Eindickung und Entwässerung als Konsolidierungsvorgang. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [63] **WEISSER, M.**: Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe - Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 02 WS 464/8. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [64] **HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C.** (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluß II. Präsentation des BMFT-Verbundprojektes. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [65] **HAHN, H.H.; PFEIFER, R.** (Hrsg.): Sanierung von Kläranlagen. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [66] **DÜRETH-JONECK, S.**: Entwicklung eines naturnahen, praxisorientierten. Mobilitätstests für Schwermetalle und Arsen in kontaminierten Böden. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [67] **HAHN, H.H.; TRAUTH, R.** (Hrsg.): Fällungs-/Flockungschemikalien. Anforderungen, Angebot, Auswahl und Qualität. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).

- [68] **HAHN, H.H.; TRAUTH, R.** (Hrsg.): Wechselwirkungen der biologischen und chemischen Phosphorelimination. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [69] **LANGER, S.J.:** Struktur und Entwässerungsverhalten polymergeflockter Klärschlämme. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [70] **MÜLLER, N.:** Gewässergütemodellierung von Fließgewässern unter Berücksichtigung qualitativer, quantitativer, flächenhafter und sozioökonomischer Informationen. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [71] **HAHN; H.H.; TRAUTH, R.** (Hrsg.): Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall? Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [72] **MIHOPULOS, J.:** Wechselwirkung Flockenbildung - Flockenabtrennung unter Berücksichtigung der Durchströmungsmuster in Sedimentations- und Flotationsbecken. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [73] **XANTHOPOULOS, C.; HAHN, H.H.** (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluß III. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [74] **HAHN, H.H.; TRAUTH, R.** (Hrsg.): Wirtschaftlichkeitsfragen in der Abwasserreinigung. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [75] **SCHMID, K.:** Tensidunterstützte und biologische Sanierung der Feinkornfraktion aus der Bodenwäsche bei kohlenwasserstoffhaltigen Altlasten. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [76] **HÖLZER, D.:** EDV-gestützte Planung von Belebtschlammanlagen unter Berücksichtigung betrieblicher Aspekte. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [77] **HARITOPULOU, T.:** Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen - Aufkommen, Transport und Verbleib. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [78] **HAHN, H.H.; TRAUTH, R.:** Wechselwirkung zwischen Einzugsgebiet und Kläranlage. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [79] **FUCHS, S.:** Wasserwirtschaftliche Konzepte und ihre Bedeutung für die Ökologie kleiner Fließgewässer - Aufgezeigt am Beispiel der Mischwasserbehandlung. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [80] **BEUDERT, G.:** Gewässerbelastung und Stoffaustrag von befestigten Flächen in einem kleinen ländlichen Einzugsgebiet. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [81] **WITT, P.CH.:** Untersuchungen und Modellierungen der biologischen Phosphatelimination in Kläranlagen. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [82] **PSCHERA, S.:** Abwasserbehandlung mit Ozon: Klassifizierung von Abwasser zur optimierten Verfahrensgestaltung in der Kreislaufwirtschaft. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [83] **TRAUTH, R.:** Lokalisierung von Grundwasserschadstoffquellen in urbanen Räumen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [84] **JAKOBS, J.:** Quantifizierung der Wirkung von Kanalnetzbewirtschaftungsmaßnahmen mit Hilfe des detailliert hydrodynamischen Schmutzfrachtmodells HAuSS. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [85] **XANTHOPOULOS, C.:** Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 1 - Oberfläche. München 1998 (Oldenbourg-Verlag).

- [86] **SCHMITT, T.G.:** Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 2 - Kanalisaton. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [87] **SEYFRIED, C.F.:** Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 3 – Kläranlage. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [88] **HAHN, H.H.; SCHÄFER, M.** (Hrsg.): Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 4 - Emission/Immission. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [89] **HAHN, H.H.; WILHELMI, M.:** Abwasserreinigung - Reststoffproblem oder Sekundärrohstoffquelle. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [90] **SCHULZ, ST.:** Der Kanal als Reaktor: Neubildung von AOX durch Wirkstoffe in Reinigungsmitteln. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [91] **WOLTER, CH.:** Steuer- und Regelkonzepte der Vorklärung unter Einbeziehung der Vorfällung/Flockung und Schlammhydrolyse. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [92] **PFEIFER, R.:** Schmutzstoffrückhalt durch chemisch/physikalische Regenwasserbehandlung im Trennsystem. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [93] **LIN, L.Q.:** Entstabilisierung und Aggregation von Silika und Huminsäure mit Aluminiumsalzen in turbulenten Rohrströmungen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [94] **HAHN, H.H.; WILHELMI, M.** (Hrsg.): Abwasserfällung- und Flockung. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [95] **HUPPERT, N.:** Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [96] **FUCHS, S.; HAHN, H.H.** (Hrsg.): Schadstoffstoffe im Regenabfluß IV. Abschlußpräsentation des BMBF-Verbundprojektes NIEDERSCHLAG. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [97] **SCHÄFER, M.:** Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten - Möglichkeiten, Probleme und Schlußfolgerungen.
- [98] **HAHN, H.H.; KRAUS, J.** (Hrsg.): Technologische Aspekte der Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung. Karlsruhe 1999 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [99] **KISHI, R.T.:** Einzugsgebietseigenschaften und Fließgewässergüte (Modellierung stofflicher Parameter mit Hilfe raumbezogener Daten). Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [100] **NAUDASCHER, I.:** Kompostierung menschlicher Ausscheidungen durch Verwendung biologischer Trockentoiletten - mit besonderer Berücksichtigung des Kleingartenbereichs. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [101] **ANDERS, G.:** Der Einsatz von Scheibentauchkörpern zur Güllebehandlung mit dem Ziel der weitergehenden Nährstoffreduktion. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [102] **WITTLAND, C.:** Angepasste Verfahren zur Industrieabwasserreinigung - Modell zur Verfahrensauswahl. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [103] **HAHN, H.H.; KRAUS, J.** (Hrsg.): Projektmanagement, Maschinentechnik und gesetzliche Vorgaben. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- [104] **SCHMID-SCHMIEDER, V.:** Vergleich der Leistungsfähigkeit von Biofilmverfahren bei Sanierungen bzw. Erweiterungen von kommunalen Kläranlagen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [105] **HAHN, H.H.; KRAUS, J.:** Geruchsemissionen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [106] **ANTUSCH, E.:** Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen durch Sichelhautuntersuchungen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [107] **OBERACKER, F.E.:** Verwendung und Entsorgung arsenhaltiger Wasserwerksschlämme. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [108] **HAHN, H.H.; KRAUS, J.:** Bläh- und Schwimmschlamm. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [109] **HITZLER, A.:** Beurteilung und Optimierung von Sandwaschanlagen auf Kläranlagen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [110] **KLINGEL, M.:** Prozess-Simulation in der Abwasser- und Abfallbehandlung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [111] **SONG, Y.:** Precipitation Chemistry of Calcium Phosphate for Phosphorous Recovery. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [112] **KRAUS, J.:** Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).