

# **A r b e i t s b e r i c h t**

**Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes**

## **Energetische Nutzung von kontaminiertem Altholz mittels Flashpyrolyse**

**von**

**Rolf Strenziok, Ulf Hansen, Diana Achenbach und Dietrich Meier**



**Bundesforschungsanstalt  
für Forst- und Holzwirtschaft**

Arbeitsbericht 2002/2

# **Energetische Nutzung von kontaminiertem Altholz mittels Flashpyrolyse**

**AZ der Umweltstiftung 17650**

U. Hansen, H. Künstner, R. Strenziok  
Universität Rostock, Institut für Energie- und Umwelttechnik  
Albert- Einstein- Str. 2  
18051 Rostock, Germany

## **Projektkoordinator**

Dr.-Ing. Rolf Strenziok, Prof. Dr.-Ing. Ulf Hansen  
Universität Rostock, Institut für Energie- und Umwelttechnik

## **Partner**

BAV Verwaltungs- und Beteiligungsgesellschaft mbH  
Braunswerth 1-3  
D-51766 Engelskirchen  
Frau Achenbach

BFH Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie  
und chemische Technologie des Holzes  
Leuschnerstr. 91  
D-21031 Hamburg  
Dr. Dietrich Meier

Projektbeginn : 1.4.2001  
Laufzeit : 7 Monate

**Rostock im Januar 2002**

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	3
Verzeichnis der Abbildungen.....	4
Verzeichnis der Tabellen.....	5
Zusammenfassung .....	6
1. Anlass und Zielsetzung des Projektes .....	7
2. Arbeitsschritte, angewandte Methoden und Ergebnisse.....	9
2.1 Bereitstellung der Holzsorten, chemische Analyse .....	9
2.1.1 Bereitstellung der verschiedenen Holzsorten.....	9
2.1.2 Chemische Analyse des Holzes .....	12
2.2 Verflüssigung des Holzes, Analyse des Pyrolyseöls und der Asche.....	15
2.3 Verbrennungsversuche an der Universität Rostock.....	24
2.3.1 Entwicklung eines neuen Vielstoffbrenners.....	27
2.3.2 Zerstäubungs- und Brennversuche im offenen Verbrennungsrohr.....	31
2.3.3 Vorbereitung der VVA für die Verbrennung von Pyrolyseöl.....	33
2.3.4 Verbrennungsversuche in der VVA mit dem neuen Vielstoffbrenner ...	36
Aufbau der neuen Brenneranlage .....	36
Verbrennungsversuche- Messung der Emissionen.....	41
3. Bewertung der Ergebnisse, Diskussion .....	51

## Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1 Holz der Holzklasse H3 nach der Mischung und Vorsortierung .....	10
Abb. 2 Holz der Holzklasse H3 im Schreddervorgang.....	10
Abb. 3 Holz der Holzklasse H3 nach dem Schreddern.....	11
Abb. 4 Holz der Holzklasse H3, zerkleinert für die Pyrolyse .....	11
Abb. 5 Hauptelemente des Holzes .....	13
Abb. 6 Schwermetalle des Holzes.....	14
Abb. 7 Verfahrensschema der R-C-Pyrolyse [BTG] .....	16
Abb. 8 Viskosität von Pyrolyseöl in Abhängigkeit von der Lagerzeit .....	18
Abb. 9 pH-Wert von Pyrolyseöl in Abhängigkeit von der Lagerzeit .....	18
Abb. 10 Elementanalyse des Pyrolyseöls nach der Methode ICP.....	22
Abb. 11 Schwermetallgehalte von Holz und Pyrolyseöl .....	23
Abb. 12 Vergleich der Analysedaten von Holz, Pyrolyseöl und Asche .....	24
Abb. 13 VVA am Institut für Energie- und Umwelttechnik .....	25
Abb. 14 Gesamtansicht der VVA.....	26
Abb. 15 Der neue Vielstoffbrenner.....	28
Abb. 16 Düseneinsatz mit Sekundärluftrohr .....	29
Abb. 17 Düseneinsatz mit Sekundärluftdralleinrichtung.....	29
Abb. 18 In Vorversuchen getestete Brennerdüsen .....	30
Abb. 19 Düsenkörper sowie zusätzliche Düsenkappen .....	31
Abb. 20 Zerstäubungsversuche im offenen Verbrennungsrohr mit Wasser.....	32
Abb. 21 Verbrennungsversuche im offenen Verbrennungsrohr mit DK.....	33
Abb. 22 Anlagenschema des Verbrennungsversuchsstandes im Freien.....	33
Abb. 23 VVA nach dem Umbau für dieses Projekt .....	34
Abb. 24 Standardbrenner RZ 3.3 zum Vorwärmen der VVA.....	35
Abb. 25 Vorwärmen der VVA mit Dieseldieselkraftstoff (Aufheizkurve).....	35
Abb. 26 VVA mit Zuführungsleitungen für P-Öl, Primär- und Sekundärluft.....	36
Abb. 27 Gesamtschema der neuen Brenneranlage.....	37
Abb. 28 Fischbach-Lüfter mit Sekundärluftleitung .....	38
Abb. 29 Sekundärluftstrom als Funktion der Gebläsestufe .....	39
Abb. 30 Schwebekörper- Primärluftdurchflussmesser .....	40
Abb. 31 Brennstoffverbrauchsmesseinrichtung .....	41
Abb. 32 Messpunkte in der VVA.....	42
Abb. 33 Temperaturverlauf an den Messpunkten HT und T <sub>2</sub> .....	44
Abb. 34 Brennstoffverbrauchsmesserkurve.....	45
Abb. 35 Bereiche linearer Gewichtsabnahme mit Anstiegspolynomen .....	45
Abb. 36 Blick in die VVA von unten.....	46
Abb. 37 Verteilung der Schadstoffe in der Prozesskette .....	56

## **Verzeichnis der Tabellen**

Tab. 1 Analyse des Pyrolyseöls aus Altholz H3.....	19
Tab. 2 Messprotokoll (Ausschnitt).....	42
Tab. 3 Brennstoff-Verbrauchswerte.....	45
Tab. 4 Untersuchungsumfang der Emissionsmessungen durch Fa. ANECO....	47
Tab. 5 Massenkonzentrationen im Abgas.....	48

## **Zusammenfassung**

Die Pyrolyse von Altholz und anderen Biomassen ergibt ein Pyrolyseöl, welches stofflich und energetisch dezentral für die Erzeugung von Strom und Wärme genutzt werden kann.

Die Aufwendungen (Kosten oder Gutschrift) für den Rohstoff „Holz“ bestimmen die Wirtschaftlichkeit der Pyrolyseölherstellung und der energetischen Nutzung des Öls.

Die Problematik der stofflichen und energetischen Nutzung von Altholz liegt in der stark schwankenden Belastung durch Schadstoffe, wie Holzschutzmittel, Oberflächenbeschichtungen, Farbanstrichen und nutzungsbedingten Verunreinigungen.

Hier bietet die energetische Nutzung des Holzes über den Pyrolyseprozess einen wesentlichen Vorteil gegenüber der reinen Verbrennung von Altholz.

Bei dem Pyrolyseprozess wird die Vergasung und Kondensation von toxischem Material aus dem Holz unterdrückt und die gefährlichen Substanzen konzentrieren sich in der Asche.

In dem Projekt konnte nach der Auswertung der Verbrennungsversuche durch eine Analyse der Schadstoffkonzentrationen im Rohstoff Altholz, während der Pyrolyse (Pyrolyseöl, Sand und Asche) sowie nach der Verbrennung (Abgas) nachgewiesen werden, dass der Schadstoffgehalt im Pyrolyseöl niedriger ist als in dem Ausgangsstoff Holz.

Die Versuchsergebnisse erlauben im Rahmen dieses Kurzprojektes nur eine qualitative Aussage.

In weiteren Versuchen müssen die Resultate statistisch abgesichert werden.

## **1. Anlass und Zielsetzung des Projektes**

Die umweltschonende und kostengünstige Behandlung von kontaminiertem Altholz stellt nach der neuen Gesetzeslage ein ernsthaftes Problem dar. In diesem Projekt wird der Lösungsweg über die Pyrolyse des Holzes und die energetische Nutzung des Pyrolyseöls in einer thermischen Energieanlage experimentell untersucht.

In Europa fallen jährlich Millionen Tonnen von kontaminiertem Altholz an, davon entfallen etwa 8 Mio. t auf Deutschland. Etwa 3 - 10 % dieser Menge enthält toxisches Material wie Chrom, Kupfer etc. Es wird seit langem nach Möglichkeiten gesucht, kontaminiertes Altholz energetisch und umweltfreundlich zu nutzen.

In Deutschland wurde Altholz bisher überwiegend auf Deponien entsorgt, jedoch zeichnet sich in den letzten Jahren eine neue Entwicklung ab. Mit der Einführung des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes 1996 hat die Verwertung von Altholz Vorrang vor der Entsorgung bekommen. Das Deponieren von Holz ist nach der TA- Siedlungsabfall ab dem Jahre 2005 in Deutschland nicht mehr zulässig.

Altholz kann sowohl mit herkömmlichen Techniken verbrannt als auch in einen gasförmigen oder flüssigen Brennstoff umgewandelt werden. Während der Bearbeitungszeit des Projektes hat sich die Situation bei der Nutzung von Altholz wesentlich verändert. Im Juni 2001 erschien die Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse. Diese Verordnung regelt für den Anwendungsbereich des Erneuerbaren- Energien- Gesetzes, EEG, welche Stoffe als Biomasse gelten und welche technischen Verfahren zur Stromerzeugung aus Biomasse in den Anwendungsbereich des Gesetzes fallen. Altholz ist hiernach als Biomasse im Sinne der erneuerbaren Energien anerkannt. Altholz mit Rückständen an Holzschutzmitteln oder halogenorganischen Verbindungen kann nur in Anlagen nach dem 17. Bundesemissionsschutzgesetz, d.h. in Müllverbrennungsanlagen mit aufwendiger Rauchgasreinigung verbrannt werden. Altholz mit einem Gehalt an PCB oder PCT von mehr als 0,005 Gew.% und mit einem Quecksilbergehalt von mehr als 0,0001 Gew.% gilt nicht als Biomasse.

Das hier vorgestellte Verfahren der schnellen Pyrolyse, auch Flash-Pyrolyse genannt, ist eine neue, innovative Technik, die es erlaubt, Abfallholz zu einem flüssigen Energieträger mit wenig Verunreinigungen zu verarbeiten.

Das in zentral gelegenen Pyrolyseanlagen hergestellte Pyrolyseöl ist speicherbar und kann leicht transportiert und dezentral zur Energieversorgung eingesetzt werden. Der Verbleib der Schadstoffe im kontaminierten Altholz nach der Pyrolyse und der anschließenden Verbrennung ist unter Beachtung der Biomasseverordnung zu untersuchen.

Bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 500 °C wird die Vergasung von toxischem Material unterdrückt und die gefährlichen Substanzen konzentrieren sich in der Asche [1]. Es sind die Asche, das Abgas und das Pyrolyseöl zu analysieren und in einer Bilanz der Stoffströme zu zeigen, wo die Schadstoffe nach dem Pyrolyseprozess verbleiben.

Das gewonnene Pyrolyseöl ist ein Energieträger mit hohen Wasser- und Feststoffanteilen, das nur mit Schwierigkeiten verbrannt werden kann. Ein weiteres Ziel des Vorhabens ist es daher, eine Verbrennungstechnologie zu entwickeln und die daraus resultierenden Emissionen zu analysieren. In der Gesamtbilanz soll die energetische Nutzung von kontaminiertem Altholz über die Prozesskette: Holzaufbereitung, Pyrolyse und Verbrennung nach ökologischen Kriterien bewertet werden.

## **2. Arbeitsschritte, angewandte Methoden und Ergebnisse**

### **2.1 Bereitstellung der Holzsorten, chemische Analyse**

#### **2.1.1 Bereitstellung der verschiedenen Holzsorten**

Das für die Pyrolyse verwendete Holz wurde auf der Zentraldeponie in Engelskirchen von dem Projektpartner Bayrischer Abfallverband Engelskirchen bereitgestellt. Hier wurde das Holz nach Klassen sortiert, aufbereitet, gemischt und zerkleinert. Es wurden 2,5 t der Holzklasse H3 und 2 t der Holzklasse H2 zur Pyrolyse zum Unterauftragnehmer Biomass Technology Group (BTG) nach Holland verschickt.

Der gesamte Bericht der BAV Zentraldeponie Engelskirchen über diese Arbeitsschritte ist als Anlage 1 beigefügt.

Bei der Firma BTG in Enschede wurden aus Sicherheitsgründen in der Aufbewahrung von flüssigem Brennstoff jeweils nur 400 kg des Holzes verflüssigt. Für die Verbrennungsversuche an der Universität Rostock standen 130 l Pyrolyseöl aus der Holzklasse H3 und 200 l Pyrolyseöl aus Holzklasse H2 zur Verfügung. Das Pyrolyseöl aus H2 bestand aus zwei Fraktionen, die sich im Fass entmischten. Die niedrigviskose Fraktion hatte einen hohen Wasseranteil. Die hochviskose Fraktion hat sich am Fassboden abgesetzt. Im Rahmen des Projektes war es daher nur möglich, das Pyrolyseöl aus der Charge H3 zu verbrennen. Für diese Versuche wurden ca. 130 l Pyrolyseöl verbraucht. Im Rahmen des Kurzprojektes konnte dennoch eine qualitative Analyse über den Verbleib der im kontaminierten Altholz vorhandenen Schadstoffe in der Prozesskette: Holzaufbereitung, Pyrolyse und Verbrennung erreicht werden.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Vorbehandlungsstufen des Holzes auf der Deponie für die spätere Pyrolyse. Nach dem Wiegen wurde das Holz nach den gängigen Probenverteilungsverfahren gemischt. Siehe auch dazu den Bericht der BAV in der Anlage 1.



Abb. 1 Holz der Holzklasse H3 nach der Mischung und Vorsortierung

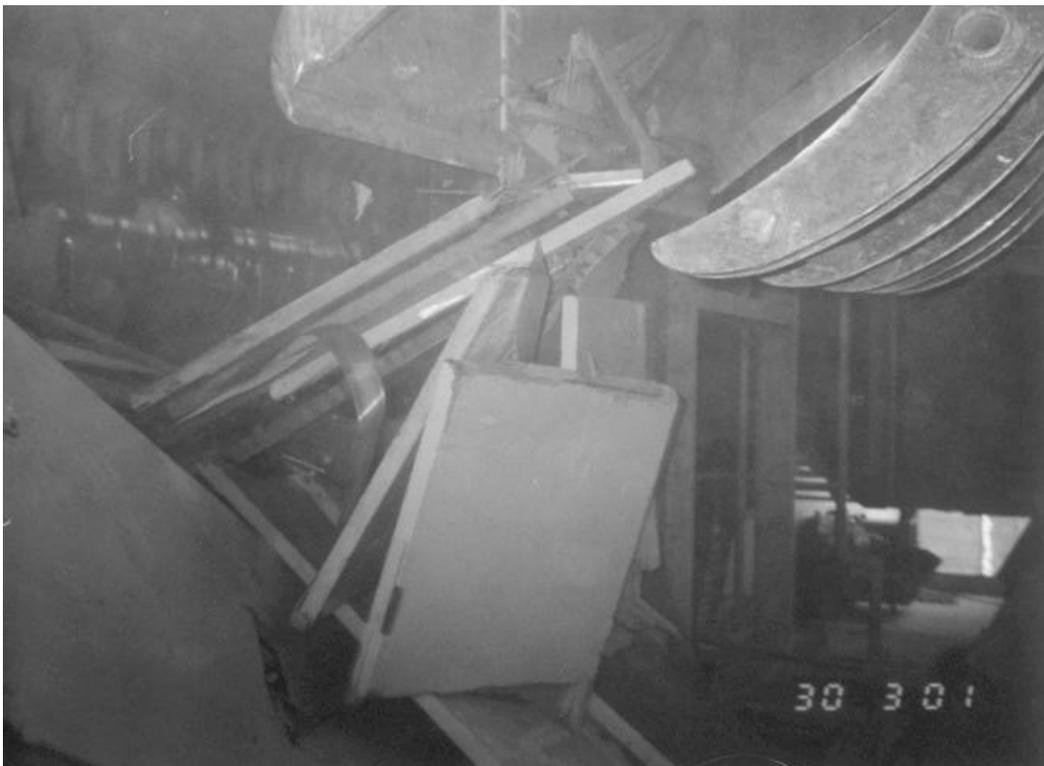


Abb. 2 Holz der Holzklasse H3 im Schreddervorgang



Abb. 3 Holz der Holzklasse H3 nach dem Schreddern



Abb. 4 Holz der Holzklasse H3, zerkleinert für die Pyrolyse

Das Holz ist in mehreren Stufen zerkleinert worden, wobei sich eine Teilchengröße bis 5 mm ergab. Für den Pyrolyseprozess sind möglichst kleine Holzpartikel von Vorteil. Je feiner die Korngröße desto einfacher ist die schnelle Aufheizung und Ausgasung im Pyrolysereaktor. Die Zerkleinerung ist eine wichtige Voraussetzung für die Pyrolyse und ist wegen des Energieaufwandes ein Parameter für die Beurteilung der energetischen Güte des Gesamtprozesses. Ab einer Teilchengröße unter 5 mm nimmt der Energieverbrauch für die Zerkleinerung stark zu.

Interessant ist, dass die Zuordnung der Holzabfälle nach der Verwendung des Holzes erfolgt. Aus der Zuordnung geht nicht hervor, welche Schadstoffe im Holz enthalten sind.

Die Problematik der stofflichen und energetischen Nutzung von Altholzsortimenten liegt in der stark schwankenden Belastung durch Holzschutzmittel, Oberflächenbeschichtungen, Farbanstrichen und nutzungsbedingten Verunreinigungen. Daher ist die chemische Analyse des Holzes gerade in Hinblick auf den Gehalt an Schwermetallen wichtig.

### **2.1.2 Chemische Analyse des Holzes**

Die Untersuchung der Altholzproben H2 und H3 erfolgte im Auftrag der BAV Engelskirchen im Hygiene- Institut des Ruhrgebiets Gelsenkirchen (siehe Anlage 2). In den folgenden Diagrammen werden die Hauptelemente des Holzes H2 und H3 sowie die Schwermetalle dargestellt. Die Ergebnisse werden verglichen mit Analyseergebnissen aus dem Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landwirtschaft aus der Schweiz [2] von 1996 für unbelastete Hölzer. Alle Angaben beziehen sich auf die Trockensubstanz der Probe.

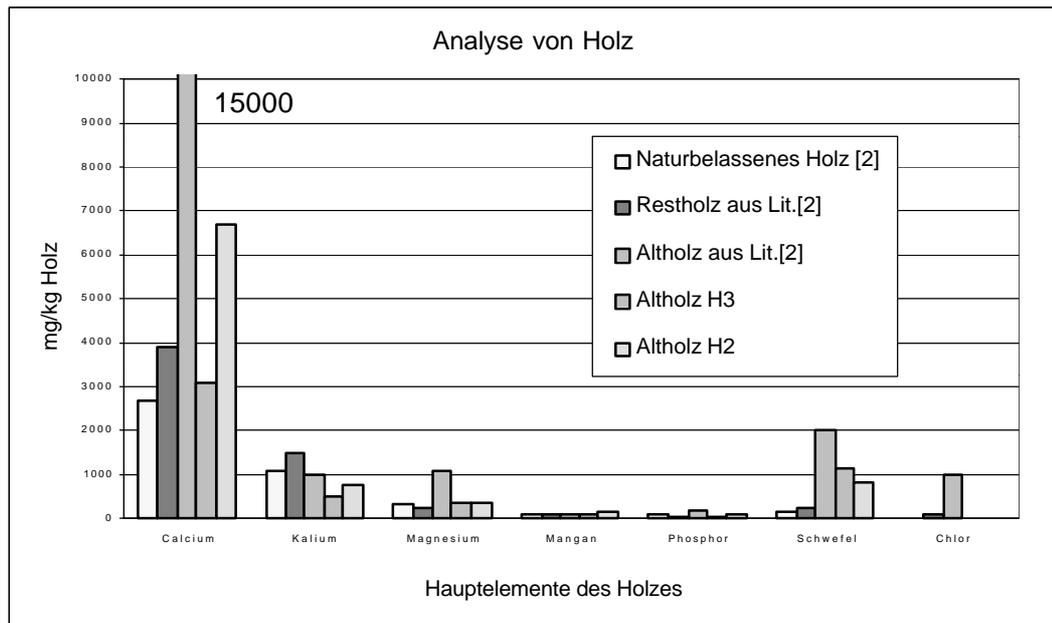


Abb. 5 Hauptelemente des Holzes

Die Gehalte der mengenmäßig bedeutendsten anorganischen Elemente Calcium, Kalium und Magnesium variieren stark. Es wurden daher innerhalb der einzelnen Holzsorten bis zu 7 Brennstoffproben für die Mittelwertbildung herangezogen.

In naturbelassenem Holz sind die Metalle und Schwermetalle nur als Spurenelemente < 1 mg/kg vorhanden, sodass in der folgenden Abb. 6 dieses Holz zum Vergleich nicht dargestellt wurde. Der Zinkgehalt liegt etwa in der Größenordnung wie beim Restholz.

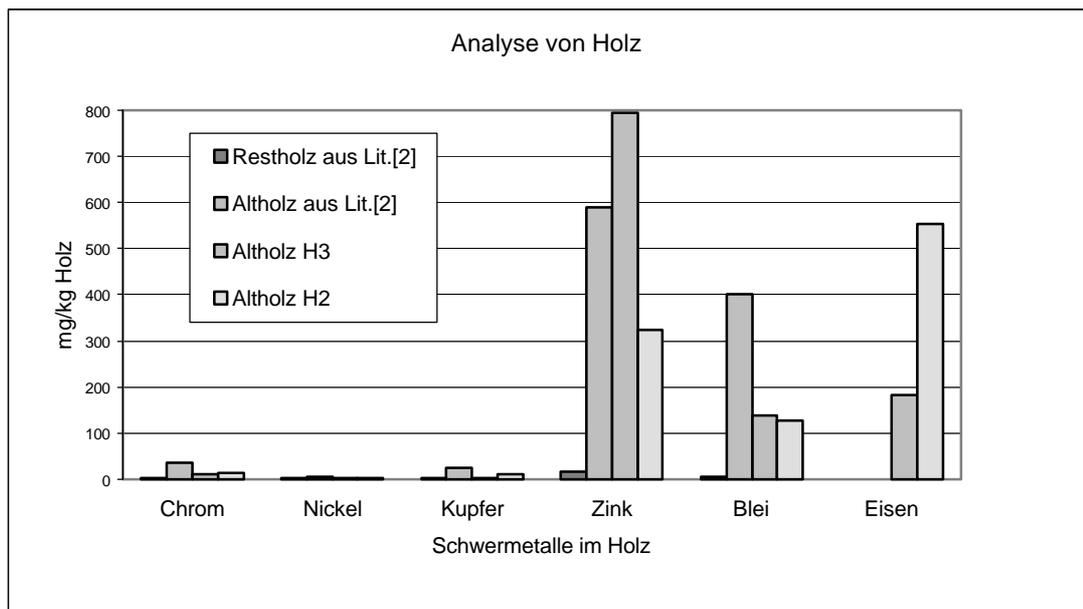


Abb. 6 Schwermetalle des Holzes

In der Abbildung 6 werden die Gehalte der Schwermetalle Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Blei und Eisen der aufgeführten Holzsorten verglichen. Die Gehalte an Kobalt, Molybdän und Cadmium sind meistens unterhalb der Nachweisgrenze und wurden deshalb nicht dargestellt. Für die Hölzer aus der Literaturquelle [2] liegt kein Ergebnis für Eisen vor.

Naturbelassenes Holz und Restholz haben die geringsten Gehalte an Schwermetallen. Altholz [2] einschließlich der verwendeten Holzsorten H2 und H3 weisen die höchsten Schwermetallgehalte auf. Der Bleigehalt von unserem Deponieholz H2 und H3 ist z. B. gegenüber naturbelassenem Holz etwa um einen Faktor 140, der Zinkgehalt etwa um den Faktor 70 erhöht.

Die mengenmäßig bedeutendsten Schwermetalle im Holz sind Zink, Blei und Eisen.

Altholz enthält auch geringe Mengen an Quecksilber, was auf eine Herkunft aus dem Weinanbau schließen lässt. Der Quecksilbergehalt beträgt für das Holz H3 0,23 mg/kg und für das Holz H2 0,17 mg/kg. Nach der Biomasseverordnung sind Stoffe mit einem Quecksilbergehalt von mehr als 0,0001 Gewichtsprozent ( 1 mg/kg ) nicht als Biomasse anerkannt. Die im Projekt genutzten Holzsorten sind bezüglich des Quecksilbergehaltes als Biomasse einzustufen, da die Werte unter 1 mg/kg liegen. Mit der Entfernung der Schadstoffe im Holz mittels der Pyrolyse können diese Althölzer einer späteren umweltfreundlichen energetischen Nutzung in Verbrennungseinrichtungen, Motoren oder Gasturbinen zugeführt werden.

## 2.2 Verflüssigung des Holzes, Analyse des Pyrolyseöls und der Asche

Die Verbrennung von Holz zur Wärmeerzeugung ist seit jeher die bevorzugte energetische Nutzung. Für die Umwandlung in mechanische Energie oder Elektroenergie sind jedoch andere Technologien erforderlich, vor allem die im kleinen Leistungsbereich eingesetzten Motoren und Gasturbinen benötigen einen flüssigen oder gasförmigen Energieträger. Genau für diesen Zweck wird eine Umwandlung des Rohstoffs Holz in einen universell einsetzbaren Energieträger wie Pyrolyseöl angestrebt.

Während die Vergasung mit einem Vergasungsmittel Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf abläuft, erfolgt die Pyrolyse unter Luftausschluss. Bei Wärmezufuhr werden höhermolekulare Kohlenwasserstoffverbindungen aufgebrochen und die entweichenden niedermolekularen Gase kondensieren nach Abkühlung zu einem flüssigen Energieträger, dem Pyrolyseöl. Als fester Reststoff bleibt Koks zurück. Die Pyrolyse als grundlegendes Verfahren ist zur Herstellung von Holzkohle und Koks sowie zur Stadtgaserzeugung seit langem bekannt. Das besondere an der Flash-Pyrolyse ist die sehr kurze Verweilzeit im Pyrolysereaktor und die sehr schnelle Abkühlung der Gase. Damit wird eine sehr hohe Ausbeute an flüssigen Bestandteilen erreicht.

Ein besonderer Vorteil der Verflüssigung von Holz ist, dass die Herstellung und Nutzung von Pyrolyseöl räumlich getrennt in größeren Anlagen stattfinden kann und dass mehrere potentielle Umwandlungsverfahren wie Feuerungen, Verbrennungsmotoren und Gasturbinen dezentral zur Anwendung kommen können.

Die schnelle Pyrolyse von festen biogenen Rohstoffen befindet sich in einer sehr intensiven Entwicklungsphase, die jedoch die kommerzielle Stufe noch nicht erreicht hat. Es existieren mehrere Verfahren für die Flash-Pyrolyse, wobei die Wirbelschichttechnologie in Pilotanlagen mit einem Durchsatz von 250 bis 650 kg/h dominieren. Ein neues Verfahren, das sogenannte „Rotating Cone Verfahren“ ist in den Niederlanden von der Universität Twente entwickelt worden und wird von der Biomass Technology Group (BTG) im Projekt angewendet.

Das Prinzip des „Rotating Cone“ Verfahrens ist in Abb. 7 dargestellt. In dem Spalt zwischen dem rotierenden Konus und den festen Wänden wird feingemahlene Biomasse intensiv mit einem auf etwa 550 °C vorgeheizten Sand vermischt, sehr schnell erwärmt und ausgegast.



Die Massenbilanz der Flash- Pyrolyse lautet:

Koks	5 - 10 %
Pyrolyseöl	ca. 60 %
Pyrolysegase	20 - 30 %

Bei der Flashpyrolyse wird die Biomasse in die Produkte Öl, Kohle und Gas umgewandelt. Die Pyrolyseversuche in Holland haben eine Bioölausbeute von 70 % bei der Holzsorte H2 und 60 % bei der Holzsorte H3 ergeben.

Das Gas als Beiprodukt mit einem Anteil von 15 % kann in einem Boiler verbrannt werden. Der restliche Anteil an Kohle wird für den Pyrolyseprozess in der Anlage verbrannt. Die verbleibende Asche mit einem Anteil von weniger als 1 % verlässt die Anlage als Abfallstrom.

Neben der Zusammensetzung des Rohmaterials sind die wichtigsten Verfahrensparameter die Temperatur und die Verweilzeit im Reaktor. Die Temperatur wird mit dem vorgewärmten Sand eingestellt und liegt im Bereich von 500 bis 550 °C. Das Massenverhältnis Sand zu Biomasse beträgt etwa 30 und stellt sicher, dass eine sehr schnelle Erwärmung der Biomasse stattfindet. Der Wärmeübergang zum Holz wird durch die intensive Vermischung und die kleine Partikelgröße der Biomasse unterstützt. Entscheidend ist die kurze Verweilzeit der Gase bis zur Kondensation. Es werden Zeiten von unter 2 Sekunden realisiert. Die kurze Reaktionszeit bedeutet, dass ein Reaktionsgleichgewicht sich noch nicht eingestellt hat; im gewissen Sinne ist die Reaktion eingefroren.

Unter ungünstigen Umständen erfolgt eine ungewollte Nachreaktion des Pyrolyseöls während der Lagerung. Pyrolyseöl „altert“. Dabei findet eine weitere Polymerisation und Polykondensation statt, die zu einer Erhöhung des Wasseranteils und einer Zunahme der Viskosität führen. Die Reaktion wird durch höhere Temperaturen begünstigt, so dass bei Lagerung von Pyrolyseöl die Temperatur nicht über Raumtemperatur steigen sollte. Umfangreiche chemische und physikalische Untersuchungen des Pyrolyseöls liegen am Institut vor [3].

Um Aussagen über die Eigenschaften des Pyrolyseöls bei längerer Lagerzeit treffen zu können, wurden in früheren Untersuchungen auch die dynamische Viskosität, die Neutralisationszahl und der pH-Wert von Pyrolyseölproben über einen Zeitraum von 80 Tagen gemessen, Abbildung 8 und 9.

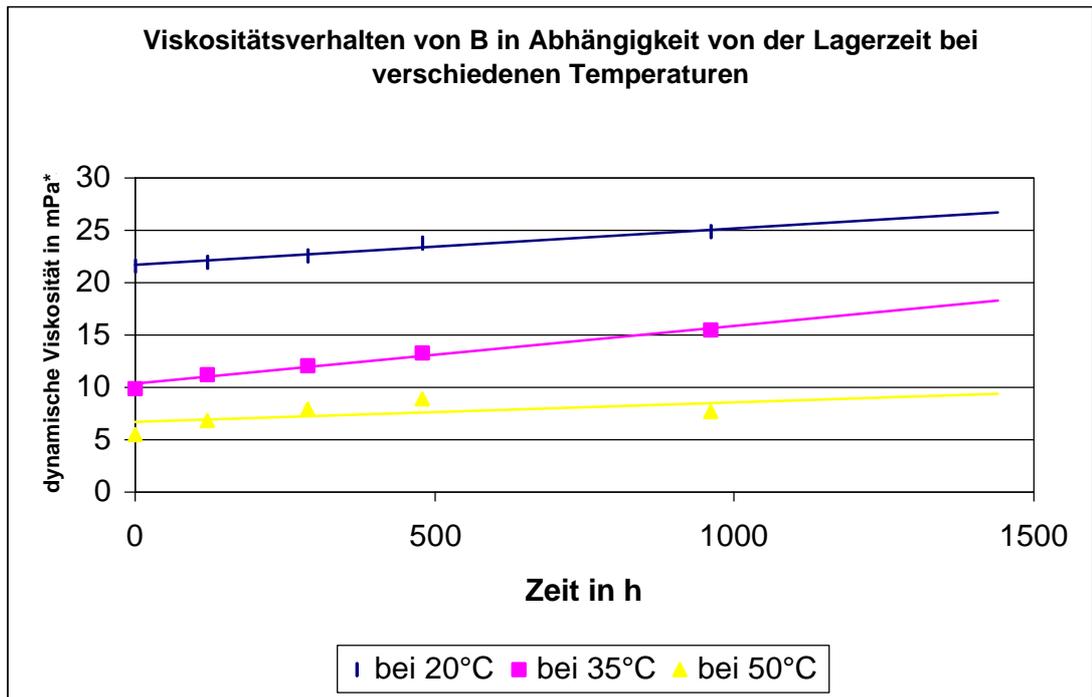


Abb. 8 Viskosität von Pyrolyseöl in Abhängigkeit von der Lagerzeit

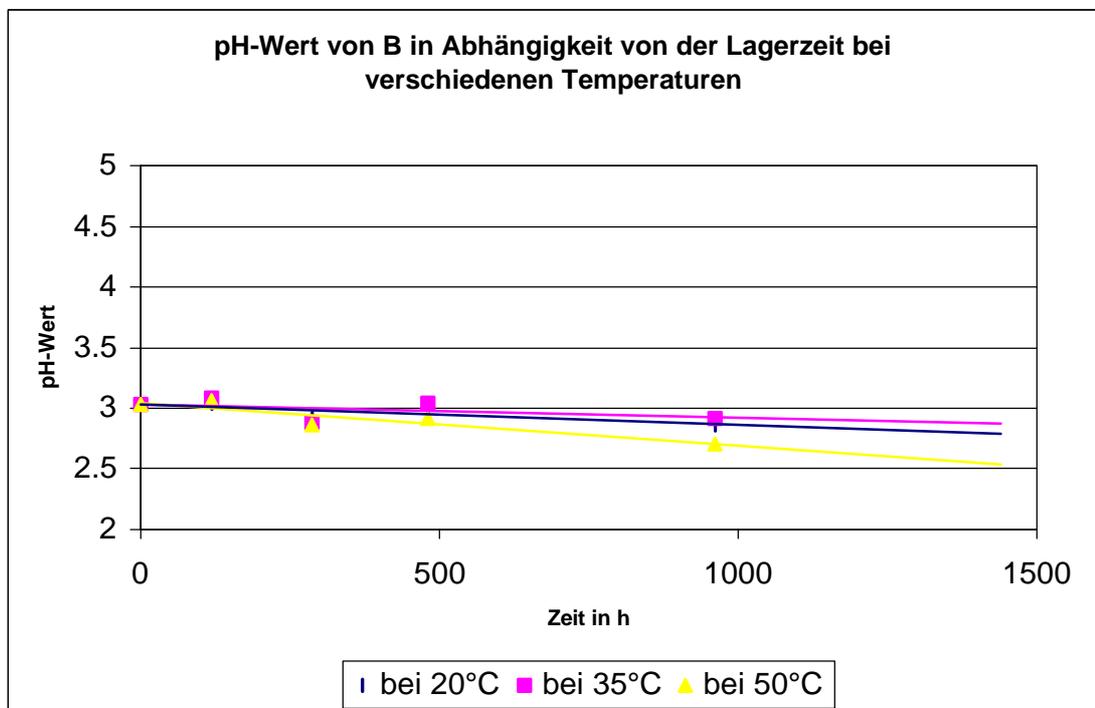


Abb. 9 pH-Wert von Pyrolyseöl in Abhängigkeit von der Lagerzeit

Die Abbildungen verdeutlichen, dass es durch die Lagerung zu Veränderungen der Zusammensetzung kommt. Während die Viskosität aufgrund von Polymerisation und Polykondensation in Abhängigkeit von der Zeit ansteigt, zeigt der pH-Wert keine signifikanten Veränderungen. Die abgelaufenen Reaktionen lassen sich auch durch die steigenden Wassergehalte in Abhängigkeit von der Temperatur nachweisen. Generell ist eine längere Lagerung von Pyrolyseöl ungünstig.

Im Vergleich zu konventionellen Energieträgern auf Mineralölbasis, wie beispielsweise Dieselkraftstoff, sind folgende Eigenschaften des Pyrolyseöls zu beachten, die Auswirkungen auf die auszuwählende Verbrennungstechnologie haben.

- Heizwert etwa 40% auf Gewichtsbasis und 60% auf Volumenbasis, als Folge sind Brennstoffsysteme für größere Volumenströme auszulegen
- Zähigkeit ist hoch, Pyrolyseöl muss vorgewärmt werden, um in der Brennerdüse gut zerstäubt zu werden
- pH-Wert ist niedrig, Korrosionserscheinungen an Stahl sind möglich

Pyrolyseöl lässt sich nicht mit mineralischen Kraftstoffen mischen. In mehreren Versuchen sind Mischungen mit Dieselkraftstoff, Methanol und Ethanol hergestellt worden, die nach kurzer Zeit zerfielen [3]. Jedoch konnten Verbrennungsversuche unmittelbar nach der Mischung durchgeführt werden, so dass die Möglichkeit besteht, direkt vor der Verbrennung eine entsprechende Mischung herzustellen.

Pyrolyseöl ist eine dunkle, schwarzbraune Flüssigkeit, die nach Rauch und Holzkohle riecht. Die Farbe wird sehr stark von den Feststoffpartikeln in der Flüssigkeit bestimmt. Nach mehrfacher Filtrierung geht die Färbung ins rötliche über. Der Feststoffanteil ist ein entscheidender Faktor bei der Nutzung von Pyrolyseöl in Verbrennungsmotoren. Die Größe der Feststoffpartikel sollte nicht über 8  $\mu\text{m}$  liegen.

Am Institut für Energie- und Umwelttechnik der Universität Rostock sind in den letzten Jahren unter anderem folgende Versuchsstände aufgebaut worden, um Verbrennungsversuche mit Pyrolyseöl durchzuführen.

- Filterversuchsstände
- Vorversuchsstand an offenen Flammen mit Druckzerstäubung und Lasermesstechnik
- Verbrennungsversuchsanlage bis 300 kW und Temperaturen > 1000 °C sowohl mit druckzerstäubenden als auch mit luftzerstäubenden Brennern
- Gasturbinenanlage im Zweistoffbetrieb, Feuerungsleistung 750 kW

Vor der Verbrennung des Pyrolyseöls in diesem Projekt an der Universität Rostock ist das Öl H3 beim Projektpartner „Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes“ in Hamburg analysiert worden, siehe dazu auch Anlage 3.

<b>Analyse des Pyrolyseöls aus Altholz H3</b>	
PH- Wert	3,83
Wassergehalt	38,1 %
Kinematische Viskosität	38,66 cSt @ 20 °C
	17,60 cSt @ 50 °C
Dichte	1,134 g/cm <sup>3</sup>
Feststoffgehalt	4,64 Porengröße 16 - 40 µm
Elementaranalyse	34,00 % C
	8,70 % H
	0,90 % N
	56,40 % O durch Differenzbildung
Heizwert rechnerisch	13,88 MJ/kg
Carbonylgruppengehalt	1,78 mol/kg

Tab. 1 Analyse des Pyrolyseöls aus Altholz H3

Der Wasseranteil des Pyrolyseöls aus dem Holz H3 ist prozessbedingt besonders hoch. Die Pyrolyse hat nach Aussagen der Fa. BTG, bei der das kontaminierte Altholz verflüssigt wurde, zu Verfahrensproblemen mit dem Rotating Cone Reactor geführt. Die Ursachen hierfür sind vor allem in der Altholzqualität zu suchen.

Durch Verklebungen und Brückenbildung im Rohstoffzufuhrsystem in der Förderschnecke wurde der Prozess unterbrochen und es konnte nur ein diskontinuierlicher Betrieb durchgeführt werden.

Ein Hauptproblem ist der hohe Wassergehalt und damit die Gefahr der Zweiphasenbildung im Tank und im Verbrauchsbehälter. Durch Erwärmen unter ständigem Rühren konnte das Pyrolyseöl H3 als eine Phase verbrannt werden. Wegen des hohen Wassergehaltes wurde die Verbrennung mit einer Propanflamme gestützt. Die kinematische Viskosität erfordert ein Vorwärmen auf ca. 50 °C, um eine ausreichende Zerstäubungsgüte im Brenner zu erhalten. Auf Grund des hohen Wassergehaltes ist ebenfalls der Heizwert niedrig. Das Pyrolyseöl aus dem kontaminierten Altholz H3 ist im Vergleich zu Pyrolyseölen aus unbelastetem Holz von schlechterer Qualität. Diese Aussage gilt zunächst nur für die im Projekt untersuchte Charge. Dass Altholz sich allgemein schlechter für die Pyrolyse eignet, kann daraus nicht geschlussfolgert werden.

Die folgende Abbildung 10 zeigt die aus drei Messreihen arithmetisch gemittelte Elementanalyse des Pyrolyseöls nach der Methode ICP. Die Messungen wurden beim Projektpartner Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes in Hamburg durchgeführt. In der Anlage 4 sind alle Messwerte in einer Tabelle dargestellt. Die Untersuchungsmethode ICP, aus dem Englischen "Inductively Coupled Plasma" abgeleitete Abkürzung, ist ein in der Emissionsspektroskopie verwendetes Verfahren, bei dem ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (z.B. Argon) als Atomisierungs- u. Anregungsmedium für die Probe dient.

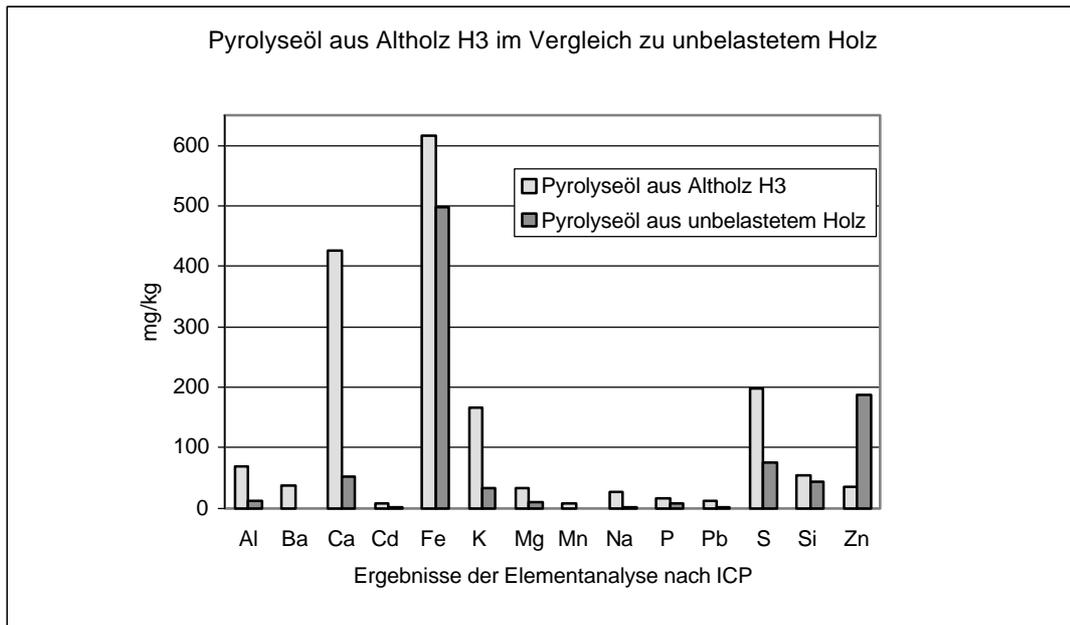


Abb. 10 Elementanalyse des Pyrolyseöls nach der Methode ICP

In der Abbildung 10 werden zwei Pyrolyseöle aus verschiedenen Holzklassen verglichen. Das Pyrolyseöl, aus Altholz H3 hergestellt, sowie auch aus unbelastetem Holz haben einen hohen Eisengehalt, der nicht aus dem Holz stammt. Der Eisengehalt des Pyrolyseöls ist mehr als viermal so hoch gegenüber dem Holz H3. Es muss prozessbedingt Eisen in das Pyrolyseöl gelangt sein. Für die Schadstoffbilanz hat das Eisen eine untergeordnete Bedeutung.

Die Elemente As, Co, Cr, Cu, Ni und Sr liegen als Spurenelemente im Bereich der Nachweisgrenze und wurden daher nicht ausgewertet.

Das zum Vergleich ausgewählte Pyrolyseöl aus unbelastetem Holz wurde 1999 im Rahmen eines EU- Projektes hergestellt. Der Rohstoff war Nadelholz. Das Pyrolyseöl war von guter Qualität und konnte ohne Probleme in dem Flammentunnel verbrannt werden. Für dieses Öl liegen für die Elemente Barium, Mangan, und Natrium keine Werte vor, der Gehalt an Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel Vanadium und Arsen liegt unter 1 mg/kg. Die Gegenüberstellung der beiden Pyrolyseöle zeigt, dass die Metallgehalte sowie der Schwefelgehalt bei dem Pyrolyseöl aus belastetem Holz höher liegen.

Die folgende Abbildung 11 vergleicht die Schwermetallgehalte von Holz und Pyrolyseöl.

Durch die Pyrolyse des kontaminierten Holzes nimmt der Gehalt an den Schwermetallen Blei und Zink im Pyrolyseöl ab. Die Eisengehalte steigen generell durch den Pyrolyseprozess.

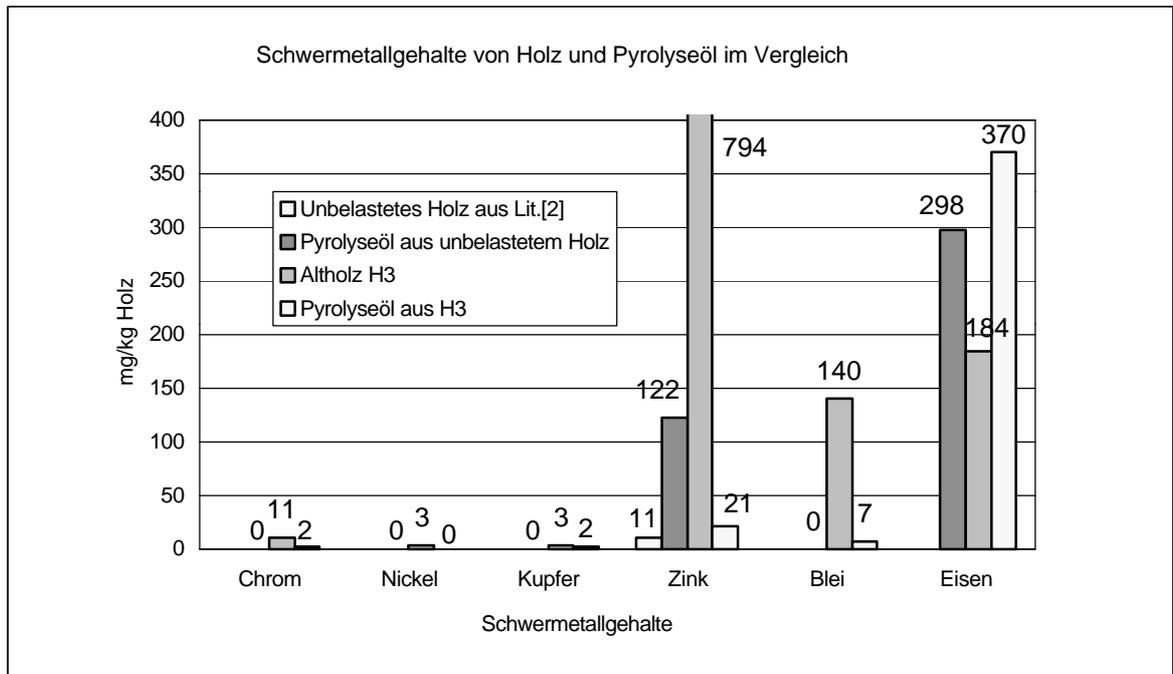


Abb. 11 Schwermetallgehalte von Holz und Pyrolyseöl

Nach der Auswertung der Verbrennungsversuche, bei denen auch die Emissionen gemessen werden, soll eine Analyse der Schadstoffkonzentrationen von Holz, Abgas, Asche und Öl Aufschluss darüber geben, wie sich die Schadstoffe aus dem kontaminierten Altholz der Sorte H3 nach dem Pyrolyseprozess und der Verbrennung verteilen.

Bei dem Pyrolyseprozess wird die Vergasung von toxischem Material unterdrückt und die gefährlichen Substanzen konzentrieren sich in der Asche. Der Ascheanteil bei der Pyrolyse beträgt ca. 1% in der Massebilanz. Die Asche wurde im Institut für Holzchemie in Hamburg analysiert. Die Analysedaten der Asche sind in Anlage 4 dargestellt. In der folgenden Abbildung 12 werden die Analysedaten von Holz, Pyrolyseöl und Asche gegenübergestellt.

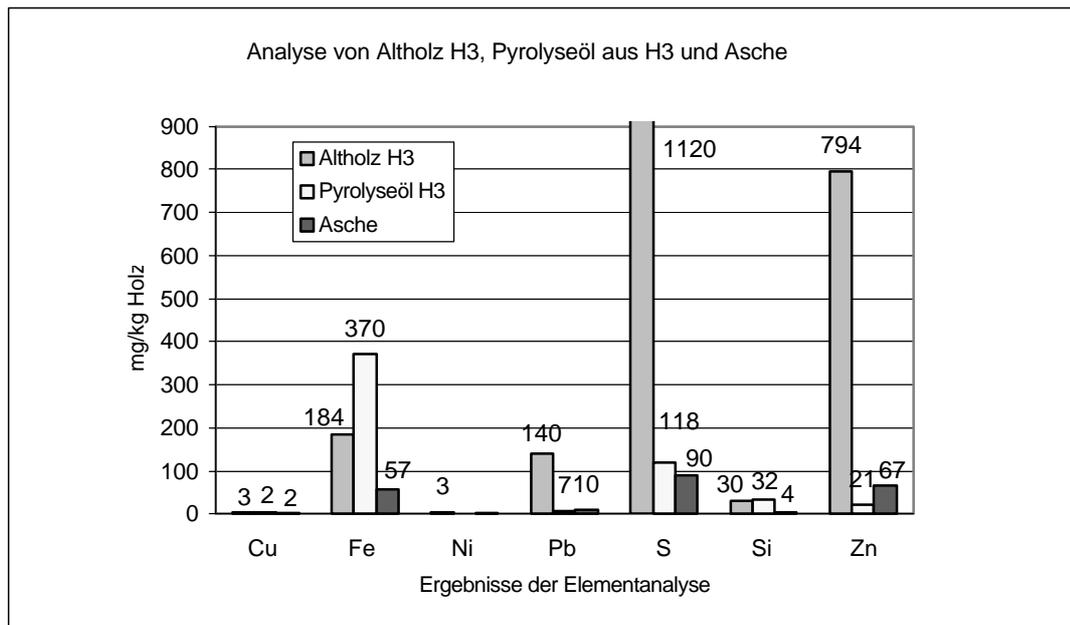


Abb. 12 Vergleich der Analysedaten von Holz, Pyrolyseöl und Asche

Es ist die Tendenz zu erkennen, dass sich die Schadstoffe im Holz bei der Pyrolyse in der Asche anreichern.

Im Rahmen dieses Projektes kann nur eine qualitative Aussage zur Anreicherung von Schadstoffen in der Asche gemacht werden. Der Grund liegt darin, dass die abgezogene Asche nicht eindeutig den pyrolysierten Holzmenen zugeordnet werden konnte.

### 2.3 Verbrennungsversuche an der Universität Rostock

Im Rahmen des Projektes wurde das von der Fa. BTG erzeugte Pyrolyseöl H3 in einer 300 kW- Verbrennungsversuchsanlage der Universität Rostock, Institut für Energie und Umwelttechnik, verbrannt. Die Verbrennungsversuchsanlage, VVA, ist speziell für die Untersuchung des Verbrennungsverhaltens von unkonventionellen flüssigen und gasförmigen Brennstoffen errichtet worden. Wie in der Abbildung 13 zu sehen ist, wird im vertikalen Flammentunnel nach unten gebrannt. Es schließt sich eine horizontale Versuchsstrecke von 3 m an, nach der die heißen Gase im aufsteigenden Rohr mit Kaltluft vermischt und auf ca. 150 °C abgekühlt werden. Ein Saugzuggebläse sorgt für einen ständigen Unterdruck im Flammentunnel von etwa 10 mm WS.



Abb. 13 VVA am Institut für Energie- und Umwelttechnik

Die Abbildung 14 gibt einen Gesamtüberblick über die VVA mit der in diesem Projekt genutzten Messtechnik. Die Flamme in der VVA kann visuell beobachtet und die Temperaturen und Drücke entlang des Strömungsweges gemessen werden.

Die Brennstoffversorgung besteht aus zwei getrennten Systemen, einem für DK und einem für den Versuchsbrennstoff. Der Brennstofftank für Pyrolyseöl ist heizbar und die Brennstoffleitungen sind mit einer Begleitheizung versehen. Die erforderliche Brennstoffviskosität bis maximal 20 cSt kann bei diesem Öl mit einer Vorwärmung auf 50 °C erreicht werden. Vor der Einspritzdüse befindet sich ein zusätzliches Filter. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, das Pyrolyseöl in einer getrennten Filteranlage vorzureinigen, um Partikel größer 40 µm zu entfernen.



### **2.3.1 Entwicklung eines neuen Vielstoffbrenners**

Bioöle aus der Pyrolyse sind von inhomogener Konsistenz mit einem hohen Wasseranteil und je nach Vorbehandlung mit einem nicht zu vernachlässigenden Feststoffanteil. Sie weisen auch eine hohe Viskosität auf. Um für die umfangreichen Emissionsmessungen genügend lange Brennzeiten zu erreichen, war es notwendig, ein spezielles Brennersystem zu entwickeln. Der bisher eingesetzte MAN- Brenner ist für den Dauerbetrieb mit Pyrolyseöl nicht geeignet, da das Brennstoffzerstäubungssystem für den leichtflüssigen Dieselmotorenstoff ausgelegt ist.

An den neuen Brenner wurden folgende Forderungen gestellt:

- Leichte Verunreinigungen oder Verklumpungen dürfen den Brennstoffstrom nicht unterbrechen, da beim Pyrolyseöl mit solchen Problemen zu rechnen ist.
- Der Brenner soll sowohl mit Dieselmotorenstoff als auch mit flüssigen Bio-Brennstoffen arbeiten
- Alle notwendigen Sicherheitsbestimmungen müssen erfüllt werden
- Das gesamte Brennstoffsystem muss regelbar sein
- Der Brenner soll aus kostengünstigen Standardbauteilen durch eigenes Personal des Institutes gebaut werden

Aus diesen Forderungen heraus wurde in diesem Projekt ein neuer Brenner entwickelt und an die VVA angepasst, Abb. 15.

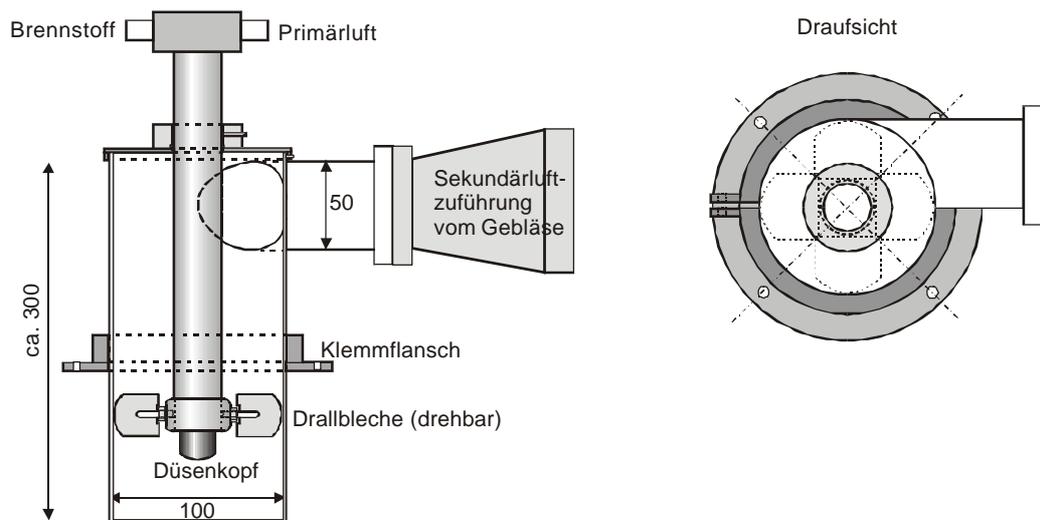


Abb. 15 Der neue Vielstoffbrenner

Die Abbildungen 16 und 17 zeigen den Brenner in verschiedenen Einbausituationen. Die in Abb. 17 gut zu erkennenden Flügel der Sekundärluftdralleinrichtung sind so angebracht, dass nach dem Lösen der Kontermuttern ihr Anstellwinkel variiert werden kann. Ein Anstellwinkel von etwa  $45^\circ$  hat sich bei den Versuchen als optimal herausgestellt, wobei die Optimierung des Gesamtsystems für die Pyrolyseölanwendung in diesem Projekt noch nicht abgeschlossen werden konnte. Es stand nicht genügend Pyrolyseöl mit guter Qualität zur Verfügung.



Abb. 16 Düseneinsatz mit Sekundärluftrohr



Abb. 17 Düseneinsatz mit Sekundärluftdralleinrichtung

Die Düsenköpfe nach Abbildung 17 sind Zerstäuberdüsen aus der Reinigungstechnik. Das Grundprinzip dieser Düsen besteht darin, dass bei relativ niedrigen Drücken und damit relativ großen Düsenöffnungen die Zerstäubung des Arbeitsmittels, in unserem Fall Pyrolyseöl, durch einen Primärluftstrom erreicht wird, d. h. ein luftzerstäubendes System. Damit wird das Düsensystem weniger empfindlich gegen Verunreinigungen im Brennstoff. Ein Vorfiltrern des Pyrolyseöls war nun nicht notwendig.

In den Vorversuchen wurden zwei verschiedene Düsentypen entsprechend der Abbildung 18 getestet. Bei den Düsen XA PR wird der Brennstoff mit der Primärluft in einer kleinen Kammer unmittelbar vor der Düsenöffnung gemischt. Hierbei beeinflussen sich die Volumenströme gegenseitig relativ stark. Wird der Primärluftdruck beispielsweise erhöht, so sinkt der Brennstoffdurchsatz, da der Gesamtmassenstrom durch die Austrittsöffnung begrenzt wird. Bei den Düsen XA SR wird dagegen das Siphon-Prinzip genutzt. Dadurch wird der Brennstoff durch den Luftstrom zusätzlich mit herausgerissen. Die Abbildung 18 zeigt die beiden verwendeten Düsen mit ihren wichtigsten Bauteilen und den Kanälen für die Brennstoff- und Luftströme.

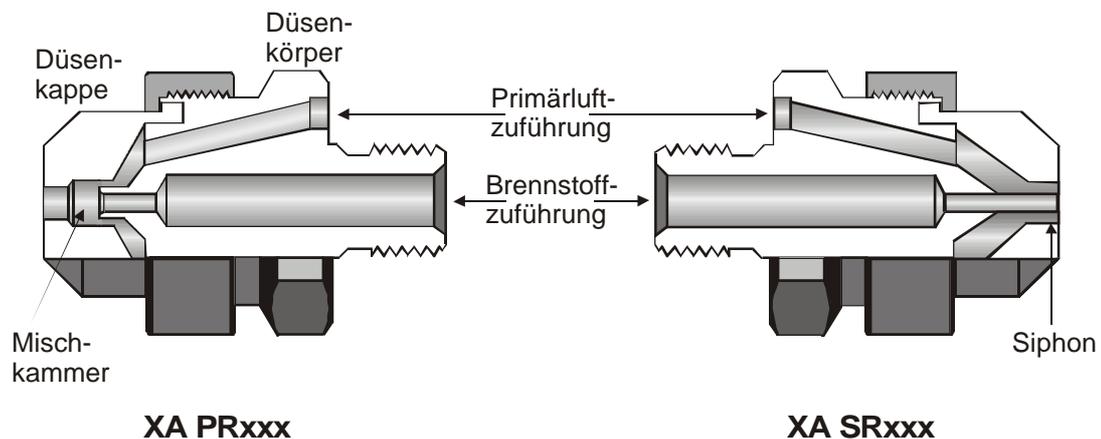


Abb. 18 In Vorversuchen getestete Brennerdüsen



Abb. 19 Düsenkörper sowie zusätzliche Düsenkappen

### **2.3.2 Zerstäubungs- und Brennversuche im offenen Verbrennungsrohr**

Zunächst wurden Versuche mit dem Vielstoffbrenner in einem offenen Verbrennungsrohr durchgeführt. Das Ziel war die Optimierung der Betriebsparameter des neuen Brenners. Es ergaben sich wichtige Erkenntnisse für die Wahl der Brennstoff- und Luftströme sowie der Drücke. Zunächst wurden die Düsen mit Wasser getestet (Abbildung 20), um eine möglichst optimale Zerstäubung für spätere Verbrennungsversuche zu ermitteln. Die ersten Brennversuche im offenen Verbrennungsrohr erfolgten dann mit Dieseldieselkraftstoff (Abbildung 21).



Abb. 20 Zerstäubungsversuche im offenen Verbrennungsrohr mit Wasser



Abb. 21 Verbrennungsversuche im offenen Verbrennungsrohr mit DK

In einer weiteren Versuchsreihe wurde danach mit einem längeren Brennrohr Pyrolyseöl verbrannt. Die folgende Abbildung 22 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. Mit diesem Versuchsaufbau konnte mit dem Pyrolyseöl eine zufriedenstellende Verbrennung erreicht werden. Später zeigte sich allerdings, dass die Pyrolyseölqualität in den Fässern sehr unterschiedlich war.

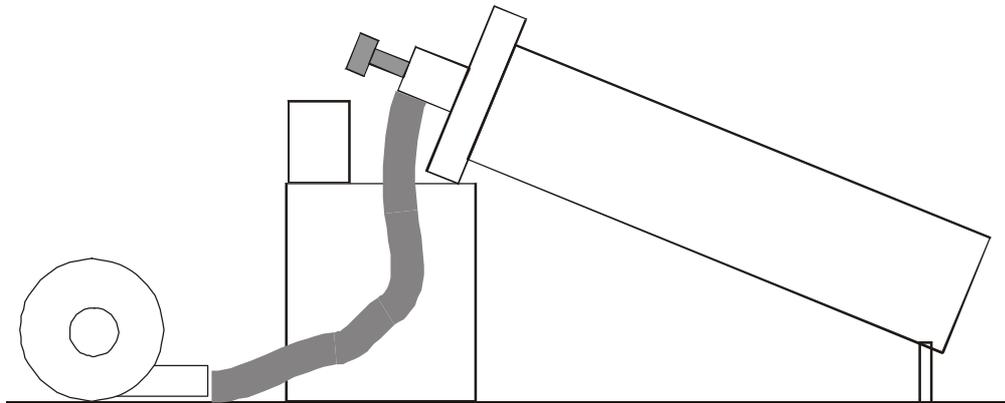


Abb. 22 Anlagenschema des Verbrennungsversuchsstandes im Freien

### 2.3.3 Vorbereitung der VVA für die Verbrennung von Pyrolyseöl

Die VVA wurde speziell für die Verbrennung von flüssigen Biobrennstoffen minderer Qualität konzipiert. Die nachfolgende Abbildung 23 zeigt den Versuchsstand nach dem projektgemäßen Umbau mit den Temperaturmessstellen und Probenentnahmeöffnungen.

Die VVA steht in der Maschinenhalle des Instituts für Energie- und Umwelttechnik. Sie erstreckt sich über zwei Ebenen. Auf der oberen Ebene befindet sich der Brenner, der in die ersten Schüsse des Flammentunnels senkrecht nach unten brennt. Der 1. Schuss enthält mehrere Schaugläser, durch welche die Flamme beobachtet werden kann. Am Ende des horizontalen Tunnelteils befinden sich Abgas- Probenentnahmeöffnungen. Das heiße Verbrennungsgas wird über einen Trichter (Quenche) mit Umgebungsluft verdünnt und abgekühlt. Nach dem Zyklon zur Staubreinigung folgt ein Sauggebläse, welches die auf unter 150 °C abgekühlten Abgase entweder direkt nach außen befördert oder sie durch ein Aktivkohlefilter leitet. Bei den durchgeführten Messungen wurde das Filter nicht eingesetzt, da die Emissionen vor dem Filter gemessen wurden.

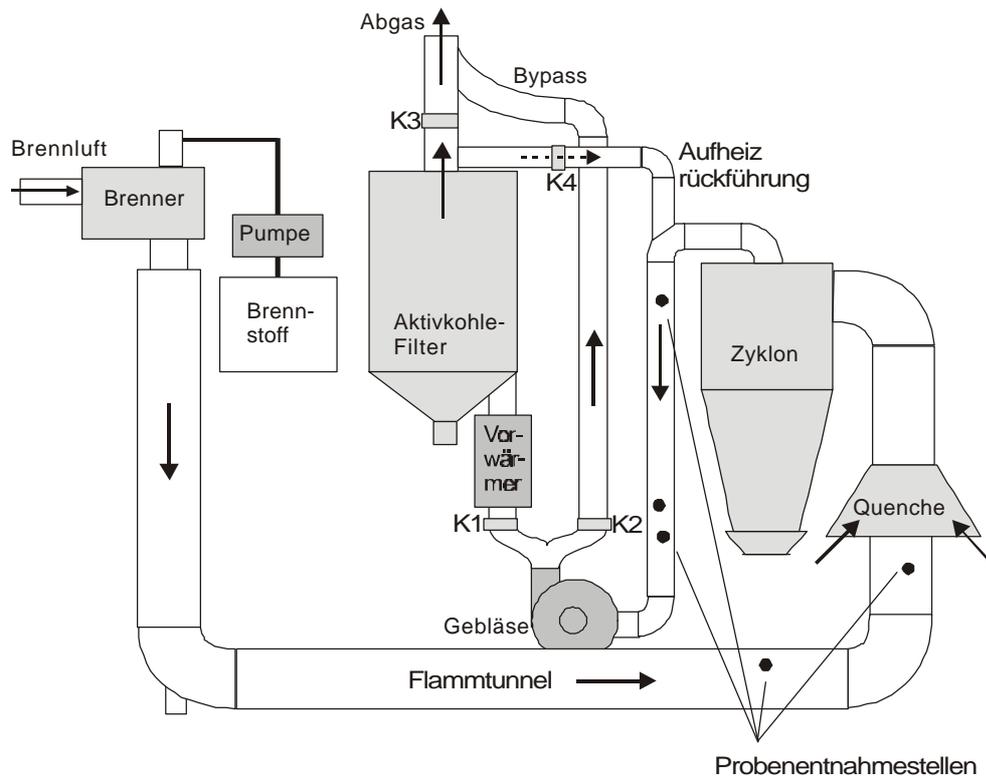


Abb. 23 VVA nach dem Umbau für dieses Projekt

Für das Vorheizen der Flammentunnelauskleidung auf Betriebstemperatur wurde der Brenner RZ 3.3 der FA. MAN eingesetzt. Der Brenner erreicht mit Dieselkraftstoff eine thermische Leistung von 300 kW. Nachfolgende Abbildung 24 zeigt diesen Brenner. Die Aufwärmung dauert ca. 1-2 Stunden.

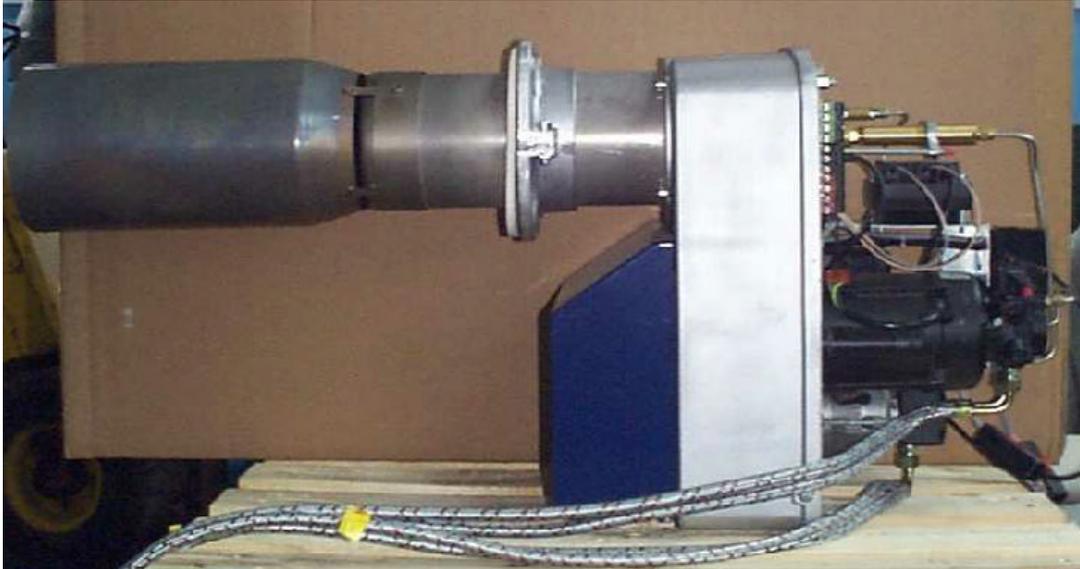


Abb. 24 Standardbrenner RZ 3.3 zum Vorwärmen der VVA

Die folgende Abbildung zeigt die Aufheizkurve beim Vorheizen des Flammentunnels mit Dieselkraftstoff.

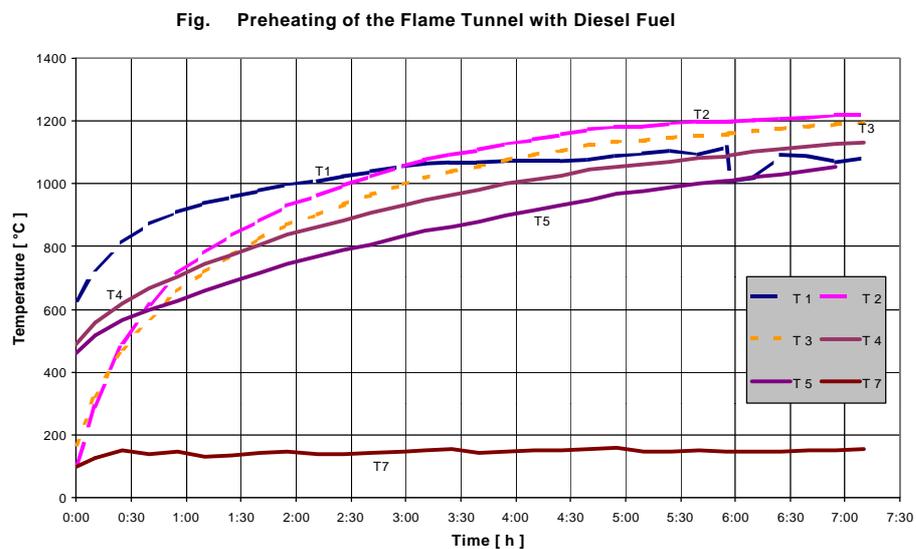


Abb. 25 Vorwärmen der VVA mit Dieselkraftstoff (Aufheizkurve)

Die Messstelle  $T_1$  liegt in der Mitte des Flammentunnels unmittelbar nach dem Brenner und zeigt die höchste Gastemperatur an. Wichtig für die Aufheizung des Flammentunnels ist die Messstelle  $T_2$ , welche die Oberflächentemperatur der Flammentunnelauskleidung in der heißen Zone anzeigt.

## 2.3.4 Verbrennungsversuche in der VVA mit dem neuen Vielstoffbrenner

### Aufbau der neuen Brenneranlage

Der neue Brenner wurde nach den Freiversuchen in die VVA mit den nötigen Förder-, Steuer- und Messeinrichtungen integriert. In den Abbildungen 26 und 27 sind die wesentlichen Komponenten im Bild und schematisch dargestellt.

Die chemische Analyse des Pyrolyseöls zeigte teilweise einen sehr hohen Wassergehalt in Verbindung mit einer Zweiphasentrennung im Öl. Es ergaben sich für eine kontinuierliche Verbrennung einige Probleme, die durch das Zumischen von kleinen Mengen Propan zur Primärluft weitgehend gelöst werden konnten. Die Möglichkeit der Zugabe von Propan zur Primärluft garantiert eine stabile Verbrennung auch mit schlechten Brennstoffen. Ein Abreißen der Flamme kann somit verhindert werden. Dies ist ein wichtiger sicherheitstechnischer Aspekt.



Abb. 26 VVA mit Zuführungsleitungen für P-Öl, Primär- und Sekundärluft

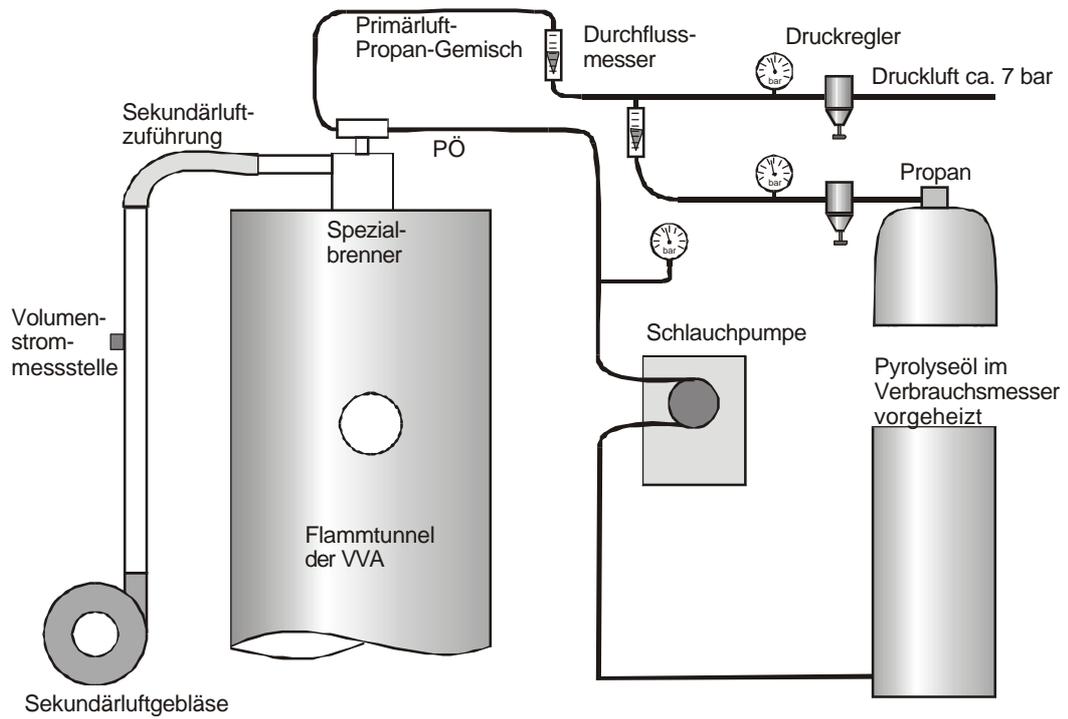


Abb. 27 Gesamtschema der neuen Brenneranlage.

Ergänzend zu den Brennversuchen wurden Durchflussmessungen durchgeführt, um die Stoffströme bei der Verbrennung zu ermitteln. Leider konnten wegen Lieferproblemen von Bauteilen einige dieser Messungen erst nach den Emissionsmessungen durchgeführt werden. Hier werden die Ergebnisse aber gemeinsam dargestellt.



Abb. 28 Fischbach-Lüfter mit Sekundärluftleitung

Für die Sekundärluftversorgung wurde ein Fischbach-Lüfter mit Stufenregelung eingesetzt, über eine gerade Messstrecke und ein Flexrohr an den Brenner angeschlossen. Die Volumenströme für die einzelnen Gebläsestufen sind aus Abbildung 29 ersichtlich. Es ist deutlich, dass ab Stufe 4 kaum noch eine Erhöhung des Volumenstromes erreicht wird. Die Versuche wurden mit Stufe 5 – 7 bei einem Sekundärluftstrom von  $175 \text{ m}^3/\text{h}$  durchgeführt. Auf den Heizwert des Pyrolyseöls bezogen entspricht dieser Luftdurchsatz etwa der Mindestluftmenge für die stöchiometrische Verbrennung

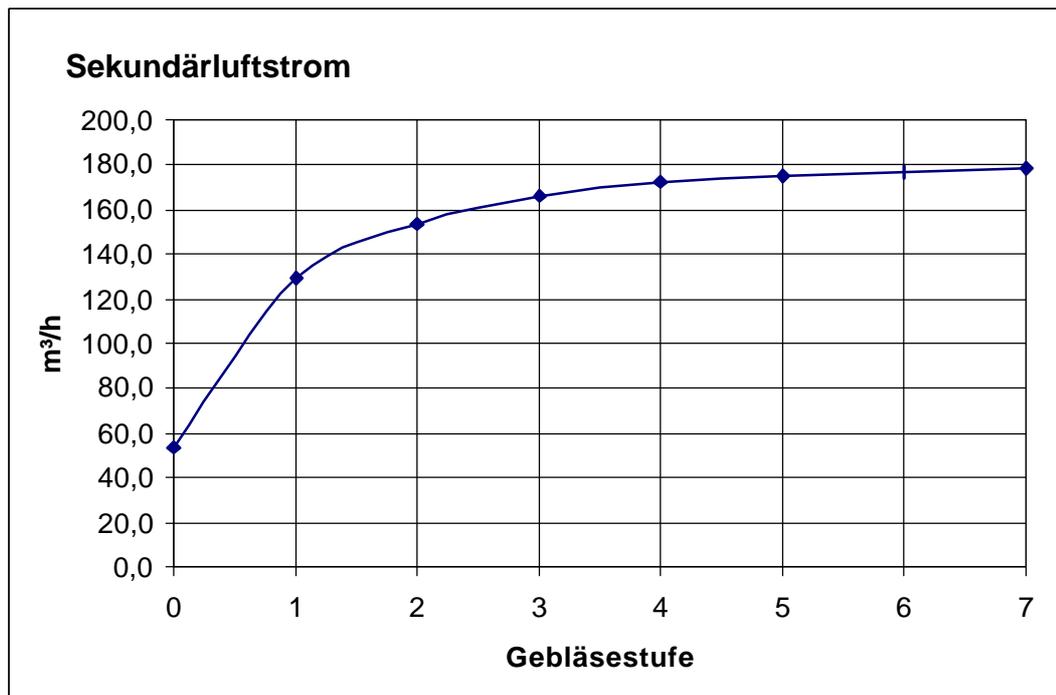


Abb. 29 Sekundärluftstrom als Funktion der Gebläsestufe

Die Bestimmung des Volumenstromes erfolgte über Luftgeschwindigkeitsmessungen im geraden Messrohr zwischen Sauggebläse und Brenner. Die Volumenströme von Propan und Propan-Luft-Gemisch wurden mit einem Volumenstrommesser nach dem Schwebkörperprinzip bestimmt.

Die folgende Abbildung 30 zeigt die Messeinrichtungen für den Primärluft- und Brennstoffdruck (oben), sowie den Primärluftstrommesser in der Bildmitte. Unten ist mittig das Primärluftreduzierventil mit Manometer zu erkennen. Im Hintergrund befindet sich das Ende der Sekundärluftmessstrecke mit dem Flexrohr zur Anbindung an den Brenner (hier nicht angeschlossen).



Abb. 30 Schwebekörper- Primärluftdurchflussmesser

### **Pyrolyseölvorbereitung**

Das Pyrolyseöl H3 wurde aus den gelieferten 30-Liter-Kunststoffkanistern zwecks Vorwärmung in ein Metallfass gepumpt. Die Durchmischung und Erwärmung des Pyrolyseöls erfolgte auf einer Drehvorrichtung. Damit wurde das Fass horizontal rotierend von außen erwärmt, bis das Pyrolyseöl eine Temperatur von etwa 60°C erreicht hatte. Nach dem Umfüllen einer ersten Charge in den Verbrauchsmesser an der VVA wurde das Pyrolyseöl in diesem weiter auf Temperatur gehalten.

Da sich in dem erwärmten Pyrolyseöl auch feste Bestandteile befanden (Phasentrennung, keine Partikel), musste es vor dem Einfüllen in den Verbrauchsmesser gefiltert werden. Beim weiteren Nachfüllen und Filtern stellte sich heraus, dass das Pyrolyseöl dickflüssiger wurde. Die Ursache lag hier offensichtlich in der beginnenden Phasentrennung im Fass. Die Verbrauchsmesseinrichtung für Pyrolyseöl wurde in einem früheren Pyrolyseprojekt aufgebaut. Die folgende Abbildung 31 zeigt die Verbrauchsmesseinrichtung

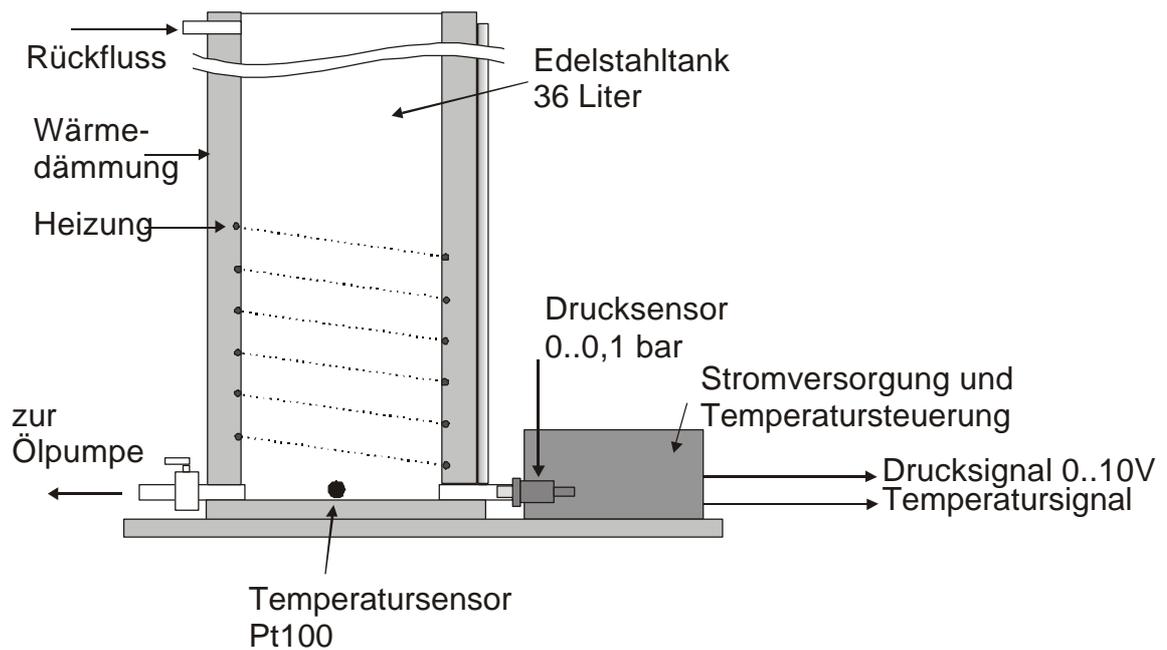


Abb. 31 Brennstoffverbrauchsmesseinrichtung

### Verbrennungsversuche- Messung der Emissionen

Bei der Nutzung des Pyrolyseöls steht neben der stofflichen Verwertung die energetische Verwertung im Vordergrund. Im Rahmen des Projektes sollte geklärt werden, wo die Schadstoffe aus dem Altholz in der Prozesskette „Pyrolyse- Verbrennung- Emissionen“ verbleiben. Daher war es notwendig, das Pyrolyseöl unter stabilen Prozessbedingungen zu verbrennen. Es wurden Emissionsmessungen im Abgas durchgeführt, deren Untersuchungsumfang sich an den Anforderungen der 17. BImSchV orientiert. Der Ergebnisbericht der Firma ANECO liegt als Anlage 5 vor. Begleitend zur Emissionsmessung durch die Fa. ANECO wurden gleichzeitig Temperaturen, Durchflüsse und Brennstoffverbrauch mit der eigenen Messtechnik gemessen. Die Messstellen sind in der nachfolgenden Abbildung 32 eingezeichnet.

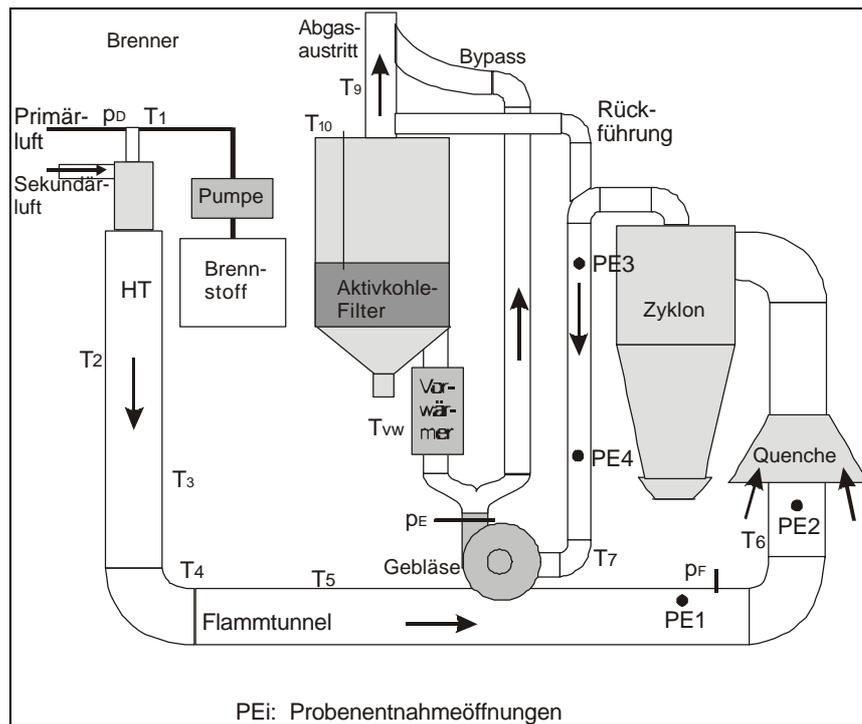


Abb. 32 Messpunkte in der VVA

Die Brennstofftemperatur wird mit der Messstelle  $T_1$  gemessen. Vor dem Gebläse wird die maximale Temperatur von  $150\text{ °C}$  mit der Messstelle  $T_7$  überwacht. An den Probenentnahmestellen PE1 bis PE4 wurden die Emissionen gemessen.

### Messdurchführung

Die Verbrennungsversuche und die Emissionsmessungen durch die Firma ANECO fanden am 1.8.01 in der Zeit von 8:00 bis 16:00 statt. Zur Vorbereitung der Pyrolyseölversuche wurde die VVA mit dem Standardbrenner im Dieselbetrieb vorgeheizt. Das Pyrolyseöl wurde auf eine Temperatur von  $60\text{ °C}$  vorgewärmt.

Die folgende Tabelle zeigt einen Messprotokollausschnitt.

HT: Hochtemperaturmessstelle im vertikalen Teil in Rohrmitte (Gastemperatur)

$T_2$ : Höchste Wandtemperatur im vertikalen Teil

<b>Zeit</b>	<b>HT °C</b>	<b>T2 °C</b>	<b>Brennerparameter</b>	<b>Bemerkungen</b>
9:20	850	750	p <sub>P</sub> = 0,5 bar p <sub>PL</sub> = 0,8 bar L2= S5, f <sub>G</sub> = 20 Hz	p <sub>P</sub> = Propandruck p <sub>PL</sub> = Primärluftdruck L2= Sekundärluft Stufe 5 f <sub>G</sub> = Sauggebläsefrequenz
9:30	975	786	f <sub>G</sub> = 30 Hz q <sub>v</sub> = 180 ml/min	q <sub>v</sub> = Durchflussanzeige der Brennstoffpumpe
9:35	1010			Sichtöffnung unten jetzt zu
9:36	1000		q <sub>v</sub> = 160 ml/min p <sub>P</sub> = 0,8 bar p <sub>PL</sub> = 1,0 bar	
10:00	1005		L2= S7	
10:05	1032			
10:10	1133	974	f <sub>G</sub> = 35 Hz	
10:15	1168	1020		
10:20	1154	1007		
10:33	1163	1033		Abgas sehr rußig
11:00				Brennerstop

Tab. 2 Messprotokoll (Ausschnitt)

### Auswertung der Verbrennungsparameter

Bei einer Wandtemperatur  $T_2$  von etwa 750 °C wurden die Versuche mit Pyrolyseöl gestartet. Das Pyrolyseöl brannte von 9:20 bis 11:00 Uhr. Ohne Propanzumischung zur Primärluft war keine stabile Verbrennung möglich. Die Verbrennung war durchweg sehr rußig mit einem hohen CO-Anteil von teilweise über 1900 mg/kg.

Abbildung 33 zeigt den Temperaturverlauf der Hochtemperaturmessstelle in der Flamme und an der Messstelle  $T_2$  in der Wand im Bereich der Flamme. Werte über 1000 °C mussten interpoliert werden, weil der Messbereich der AD- Karte überschritten wurde.

Der Sekundärluftstrom für die Verbrennung lag in den Stufen 5-7 im Bereich von 175 Nm<sup>3</sup>/h.

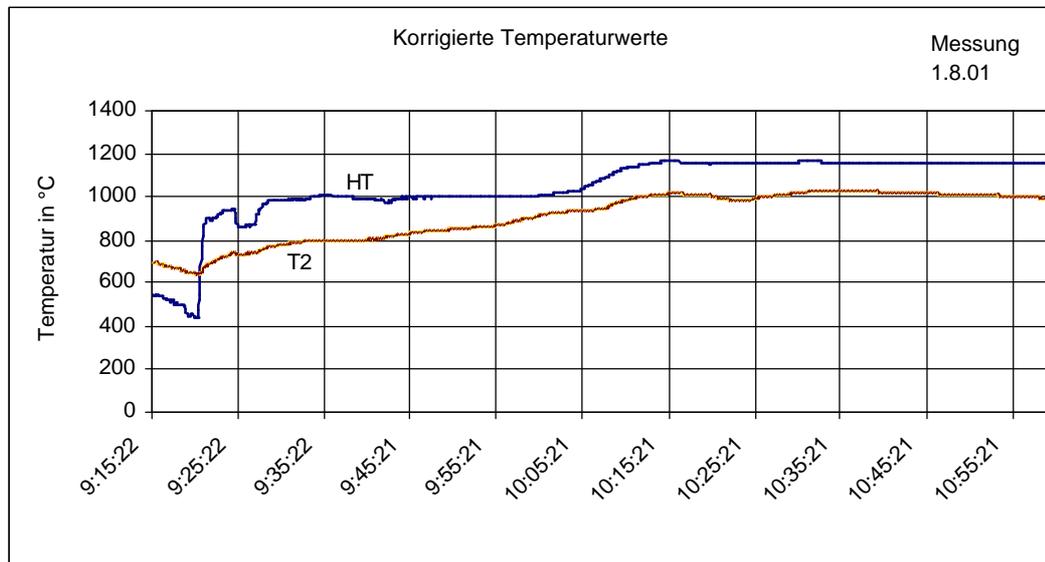


Abb. 33 Temperaturverlauf an den Messpunkten HT und T<sub>2</sub>

Die Temperaturwerte in der Hochtemperaturzone des Flammentunnels zeigen in zwei Zeitbereichen einen stabilen Verlauf, der für die Verbrennung des Pyrolyseöls und der Emissionsmessungen wichtig ist.

Während des Verbrennungsversuches wurde der Brennstoffverbrauch mit einem Verbrauchsmesser gemäß Abbildung 31 gemessen, dessen Inhalt bei maximaler Füllung etwa 38 kg Pyrolyseöl fasst. Deshalb musste in Abständen Öl nachgefüllt werden, was durch einen Anstieg der Verbrauchsmesserkurve in Abbildung 34 ersichtlich wird. Da die Nachfüllung gefiltert werden musste und die Viskosität des Öles mit der Zeit zunahm, ergeben sich ab 10:50 Uhr verschleifte Kurven.

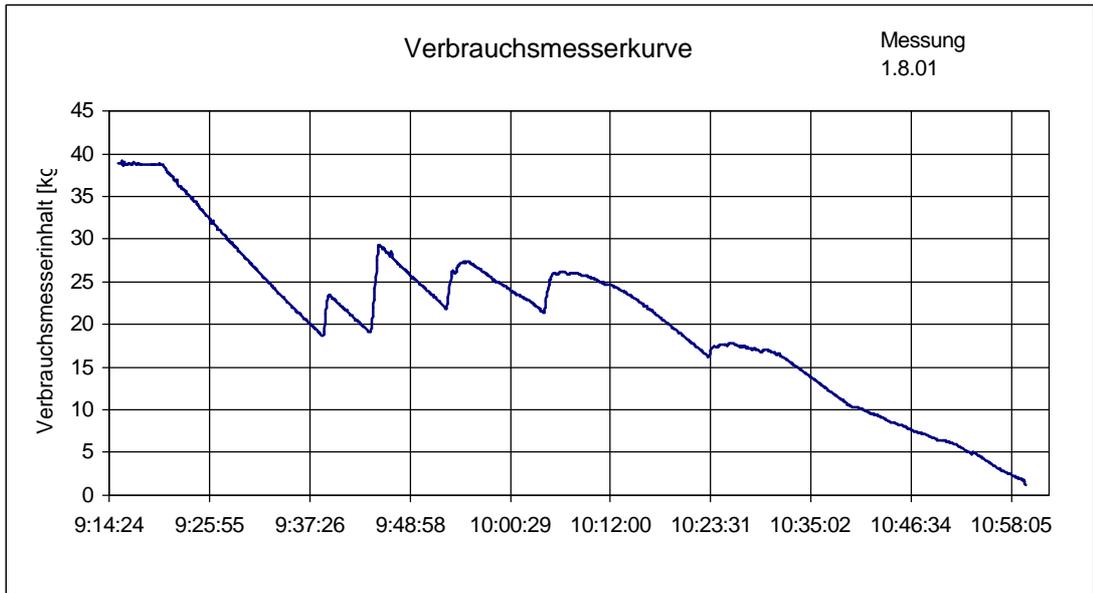


Abb. 34 Brennstoffverbrauchsmesserkurve

Die Bereiche mit linearer Gewichtsabnahme im Verbrauchsmesser werden in der folgenden Abbildung 35 ausgewertet.

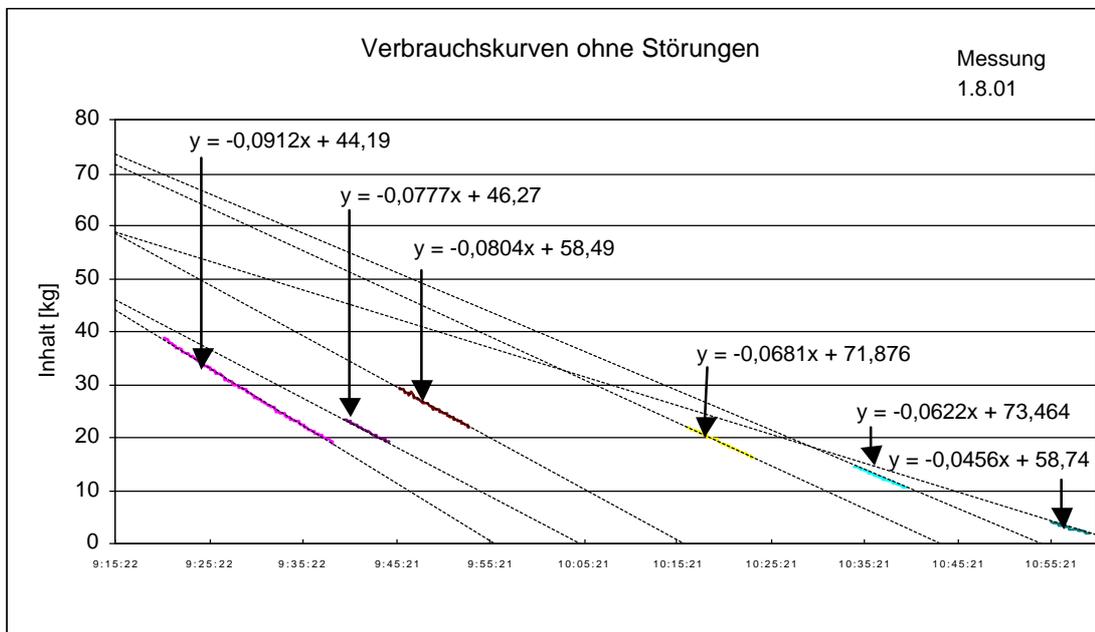


Abb. 35 Bereiche linearer Gewichtsabnahme mit Anstiegspolynomen

Die in der Abbildung 35 eingetragenen Anstiege beziehen sich auf eine Speicherschnittweite von 5s. Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die auf eine Stunde umgerechneten Verbrauchswerte.

<b>Zeitbereich</b>	<b>Verbrauch [kg/h]</b>
9:20 – 9:38	65,7
9:40 – 9:44	55,9
9:45 – 9:53	57,9
10:16 – 10:23	49,0
10:34 – 10:40	44,8
10:55 – 10:59	32,4

Tab. 3 Brennstoff-Verbrauchswerte

Die einzelnen Zeitbereiche weisen eine Abnahme des Pyrolyseöl-Verbrauches über der Zeit auf. Da das Pyrolyseöl zur Phasentrennung neigt, war es schwierig, eine konstante Viskosität während der Versuchsdauer zu erreichen. Mit der Brennstoffvorwärmung allein waren diese Viskositätsschwankungen während der Versuchsdauer nicht auszugleichen. Im mittleren Bereich (von 9:40 bis 10:20 Uhr) kann aber mit einem Durchsatz von ca. 54 kg/h gerechnet werden.

Während der Verbrennung des Pyrolyseöls wurde die Flamme von oben über ein Schau-glas und von unten mittels eines Spiegels beobachtet.

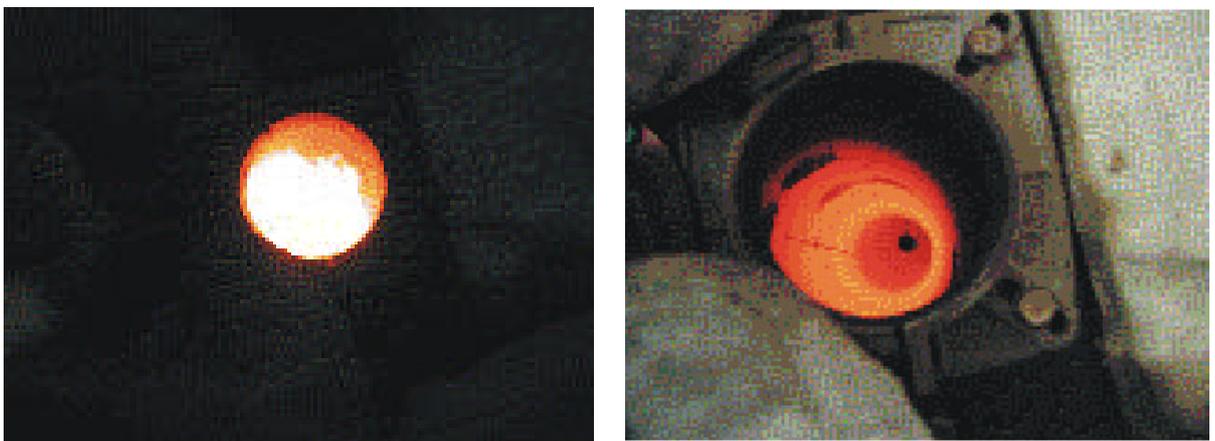


Abb. 36 Blick in die VVA von unten

Das Pyrolyseöl brannte mit einer dunkelroten Flamme ohne erkennbare Rückstände im Flammentunnel.

### Auswertung der Emissionsmessung

An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über die Messbedingungen und eine Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben werden. Die Einzelheiten können dem beigefügten Ergebnisbericht Anlage 5 entnommen werden.

Die Probenentnahme erfolgte an den Stellen PE3 und PE4 (siehe Abbildung 32).

#### Messtechnik/ Messverfahren

- Strömungsgeschwindigkeit: Prandtl- Staurohr mit elektronischem Mikromanometer
- Temperatur: Mantel- Thermoelement mit Messumformer
- Gasfeuchte: Psychrometrische Bestimmung nach dem 2- Thermometer- Verfahren mittels NiCr/Ni- Thermoelement

Die Messung der Abgaskomponenten erfolgte nach den entsprechenden VDI- Richtlinien, die im Ergebnisbericht Anlage 5 aufgeführt sind. Der in Tabelle 4 aufgeführte Untersuchungsumfang der Emissionsmessungen orientiert sich an den Anforderungen der 17. BImSchV.

Parameter	Einzelmessungen	Einzelprobenahmedauer
Gesamtstaub	1	30 Minuten
org. Stoffe als Gesamtkohlenstoff	kontinuierlich	30 Minuten
anorg. gasf. Chlorverbdg. als HCl	1	30 Minuten
anorg. gasf. Fluorverbdg. als HF	1	30 Minuten
Schwefeloxide als SO <sub>2</sub>	1	30 Minuten
Stickstoffoxide NO und NO <sub>2</sub> als NO <sub>2</sub>	kontinuierlich	30 Minuten
Schwermetalle gem. 17. BImSchV (Cd, Ti, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	1	30 Minuten
Kohlenmonoxid	kontinuierlich	30 Minuten
PCDD/PCDF (≲ 1200°C)	1	30 Min. oder wenn möglich länger

Tab. 4 Untersuchungsumfang der Emissionsmessungen durch Fa. ANECO

#### Zusammenfassung der Messergebnisse nach Anlage 5

In der Tabelle 5 sind neben den Messwerten für Pyrolyseöl die Grenzwerte gemäß 17. BImSchV zum Vergleich angegeben. Die Messwerte beziehen sich auf einen Mittelungszeitraum von einer halben Stunde bzw. die jeweilige Probenentnahmedauer bei den Schwermetallen. Der Sauerstoffgehalt lag während der Messungen bei 19.5 Vol.-%. Die Konzentrationen wurden auf den Bezugssauerstoffgehalt von 11 % umgerechnet.

Messkomponente	Massenkonzentration bei 19,5% O <sub>2</sub>	Massenkonzentration bei Standardbedin- gungen 11% O <sub>2</sub>	Grenzwerte nach 17. BImSchV
Schwermetalle			
Summe Cd, Tl [mg/m <sup>3</sup> ]	0,03	0,212	0,05
Hg [mg/m <sup>3</sup> ]	0,006	0,042	0,05
Summe Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn [mg/m <sup>3</sup> ]	0,46	3,25	0,5
Fluorwasserstoffe (HF) [mg/m <sup>3</sup> ]	< 0,4	2,83	4
Chlorwasserstoffe (HCl) [mg/m <sup>3</sup> ]	1,3	9,19	60
Schwefeloxide als SO <sub>2</sub> [g/m <sup>3</sup> ]	< 0,001	0,00707	0,2
Gesamtstaub [mg/m <sup>3</sup> ]	217	1534,2	30
Kohlenmonoxid [mg/m <sup>3</sup> ]	>1300	9191	100
Stickstoffoxid als NO <sub>2</sub> [g/m <sup>3</sup> ]	< 0,02	0,1414	0,4
Organische Stoffe als C <sub>1</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	< 4	28,28	20
Zink [mg/m <sup>3</sup> ]	0,5	3,54	-*
Eisen [mg/m <sup>3</sup> ]	7,3	51,6	-*

Die Konzentrationen sind bezogen auf 273 K, 1013 hPa, trockenes Abgas

\* in der 17. BImSchV nicht begrenzt

Tab. 5 Massenkonzentrationen im Abgas

Der gemessene Abgasvolumenstrom betrug  $2.960 \text{ m}^3/\text{h}$  (bez. auf Normbedingungen).

Unabhängig von dem Ausgangsstoff „Altholz“ mit den verschiedensten Schadstoffen in Form von Schwermetallen verlief die Verbrennung dieses Pyrolyseöls unvollständig, was an einem hohen CO- Gehalt zu erkennen ist. Die Neigung des Öls zur Zweiphasenbildung und die schwankende Viskosität während der Versuche sind die Ursachen. Die „eigentlichen“ Abgasschadstoffe wie Stickstoffoxide, organische Verbindungen als  $\text{C}_1$ , Schwefeloxide, HF und HCL- Verbindungen liegen im Bereich sowie unterhalb der Grenzwerte nach der 17. BImSchV. Die Schwermetallgehalte im Abgas liegen über den Grenzwerten nach der 17. BImSchV.

Im folgenden Abschnitt 3 werden die Ergebnisse zum Verbleib der Schadstoffe im Holz bei der Pyrolyse und Verbrennung des Pyrolyseöls dargestellt und bewertet.

### **3. Bewertung der Ergebnisse, Diskussion**

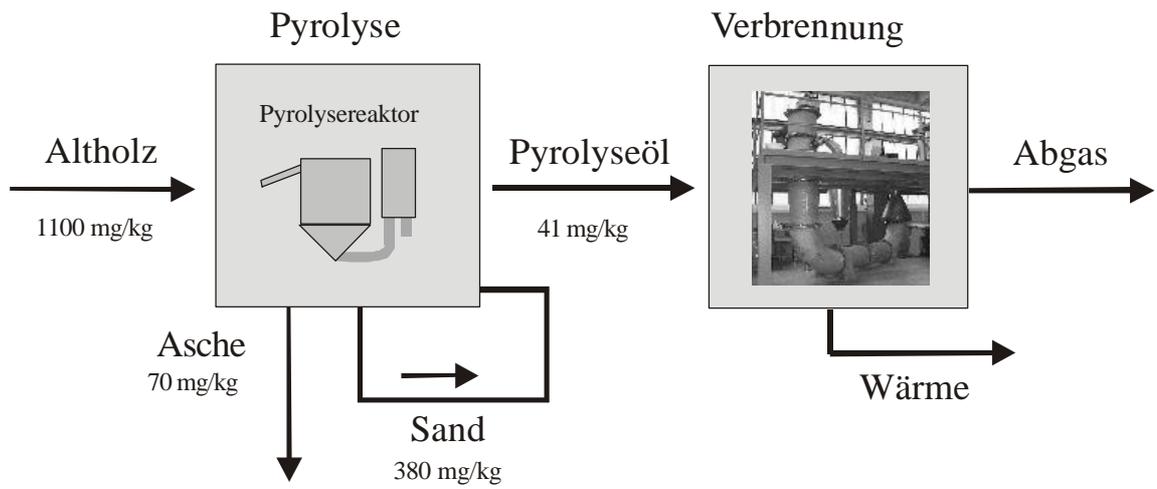
Die Problematik der stofflichen und energetischen Nutzung von Altholz liegt in der stark schwankenden Belastung durch Schadstoffe und nutzungsbedingten Verunreinigungen. Nach der Durchführung der Verbrennungsversuche und Emissionsmessungen soll eine qualitative Analyse der Schadstoffkonzentrationen im Holz, im Pyrolyseöl, in der Asche, im Sand, und im Abgas Aufschluss darüber geben, wie sich die Schadstoffe aus dem kontaminierten Altholz der Sorte H3 nach dem Pyrolyseprozess und der Verbrennung verteilen.

#### **Verteilung der Schadstoffe Al, Ba, Pb, Fe, Hg, Mn, S, Zn in der Prozesskette Holz-Pyrolyse- Verbrennung**

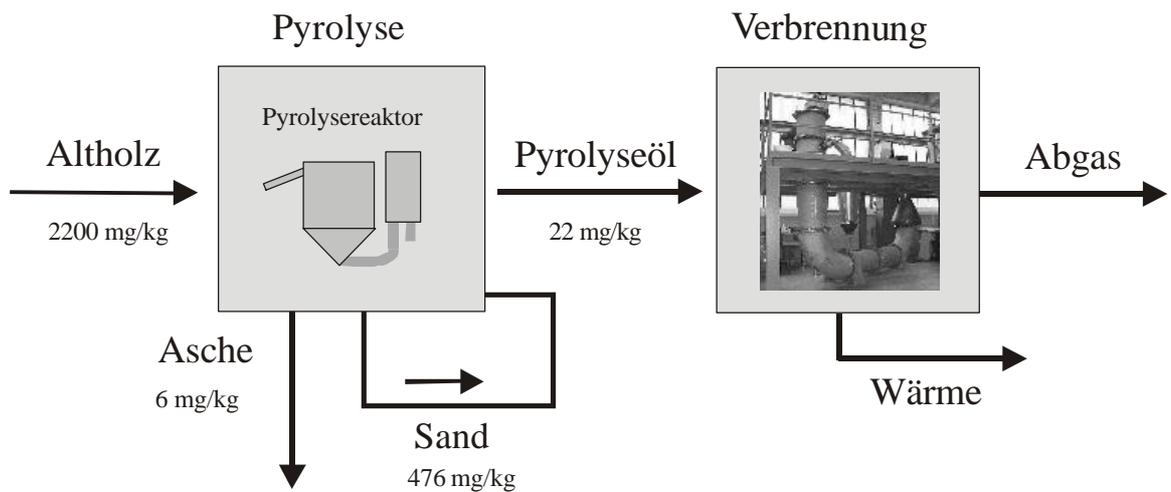
Für die Bewertung wurden einige wesentliche Schadstoffe im Altholz ausgewählt, für die ausreichend Analysewerte vorlagen. Die Schadstoffanteile im Sand entstammen nicht ausschließlich unseren Versuchsreihen. In der Gegenüberstellung in den folgenden Abbildungen wurde der Ascheanteil beim Pyrolyseprozess mit 1% in der Massebilanz berücksichtigt, der Pyrolyseölanteil mit 60%.

Die Angaben der Schadstoffgehalte beziehen sich alle auf 1 kg Altholz. Die gemessenen Konzentrationen in den Outputströmen der Pyrolyseanlage werden mit den jeweiligen Massenströmen gewichtet. Am Beispiel "Aluminium" soll die Bilanzierung erläutert werden. In 1 kg Altholz befinden sich 1100 mg Al. Im pyrolyseöl beträgt die Konzentration 68 mg. Da jedoch aus 1 kg Altholz 0,6 kg Pyrolyseöl hergestellt werden, gehen nur 41 mg Al in den Produktionsstrom "Pyrolyseöl" über. Die Asche enthält 7048 mg Al. Da aber nur 1 % Asche entsteht, gehen ca. 70 mg in den Aschestrom. Der Sand stellt bei der Beurteilung der Schadstoffe ein Problem dar. Im Pyrolysereaktor dient der Sand als Wärmeträger. Es werden nur die Verluste ersetzt. Eine zufriedenstellende Bilanzierung kann nicht aufgestellt werden. Es ist also im Rückschluss zu vermuten, dass sich hier die Senke für die Schadstoffe befindet, da in den Outputströmen die Mengen fehlen.

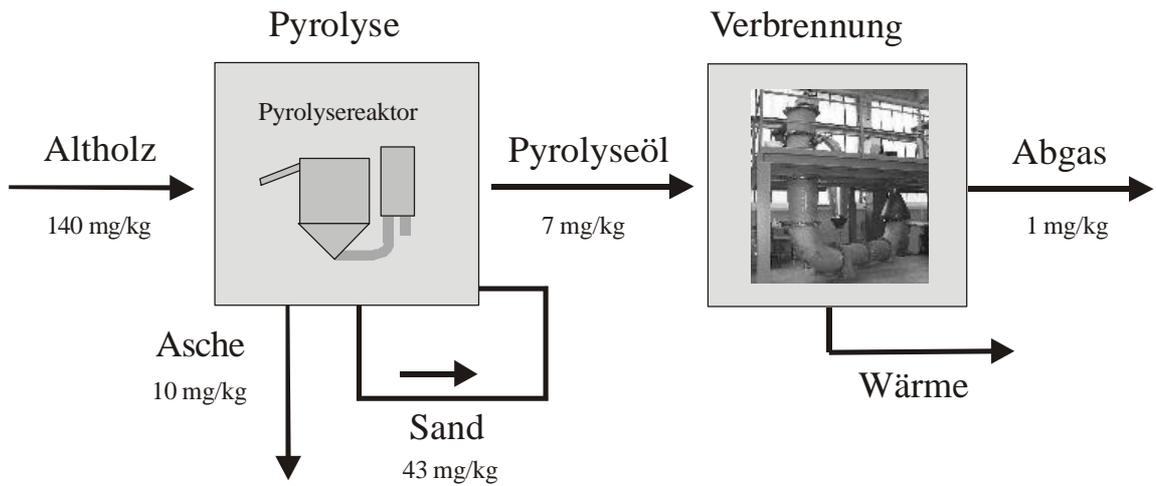
## Aluminium



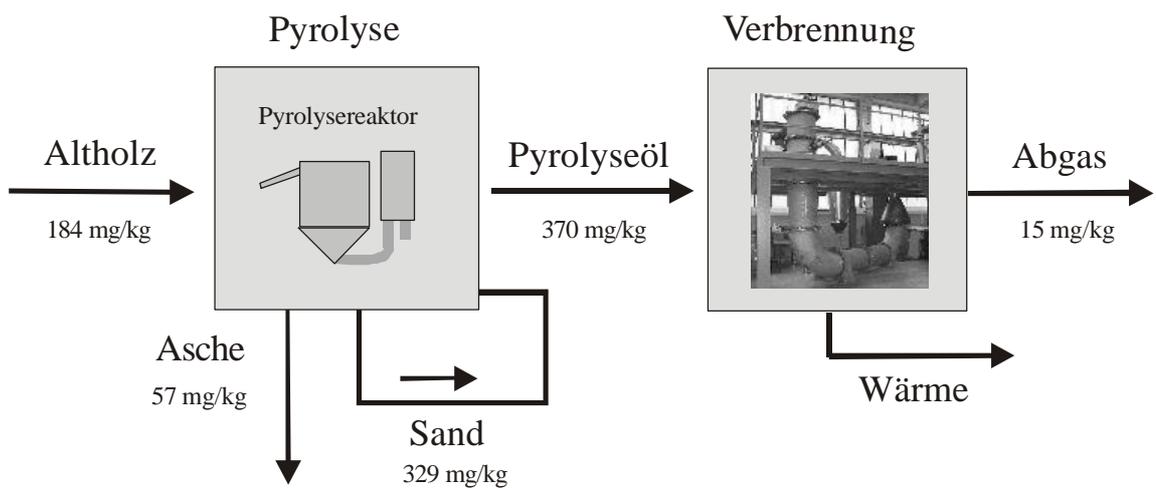
## Barium



## Blei

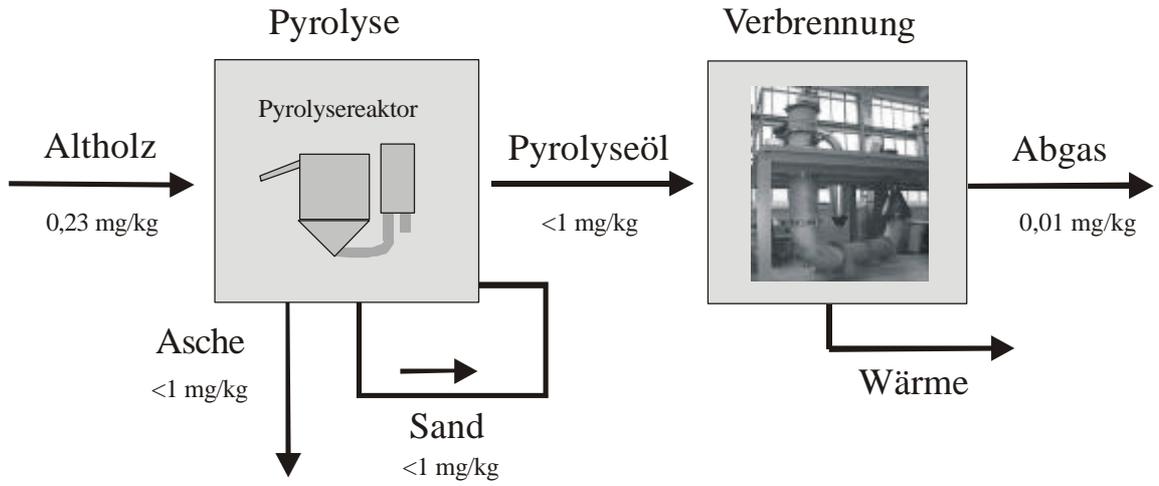


## Eisen

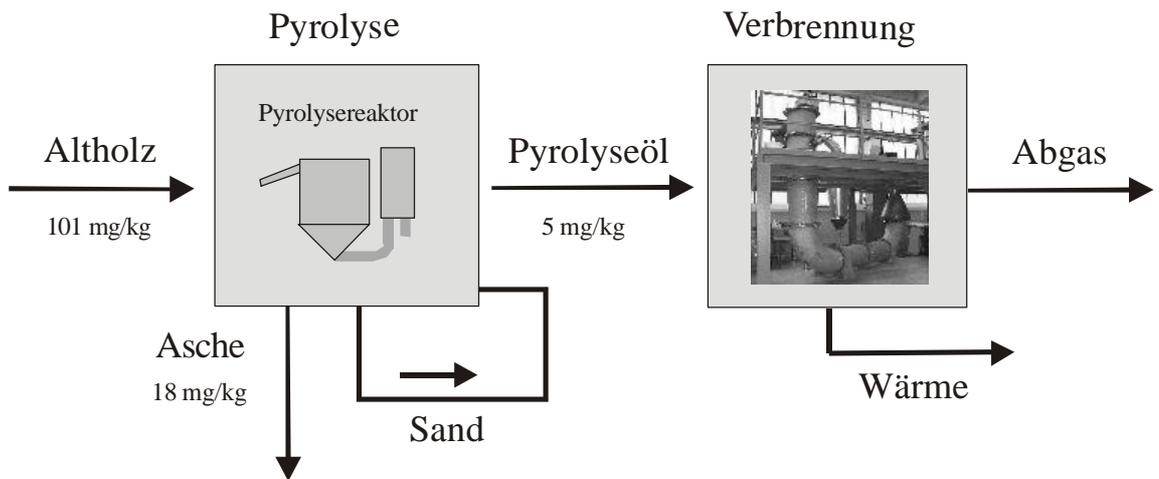


Der Eisengehalt ist im Pyrolyseöl prozessbedingt höher als im Altholz.

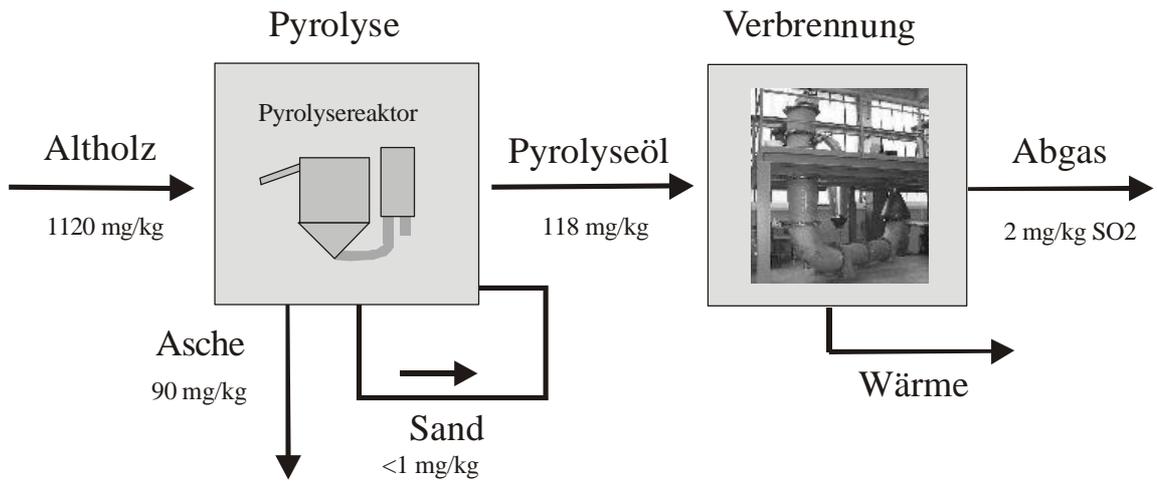
## Quecksilber



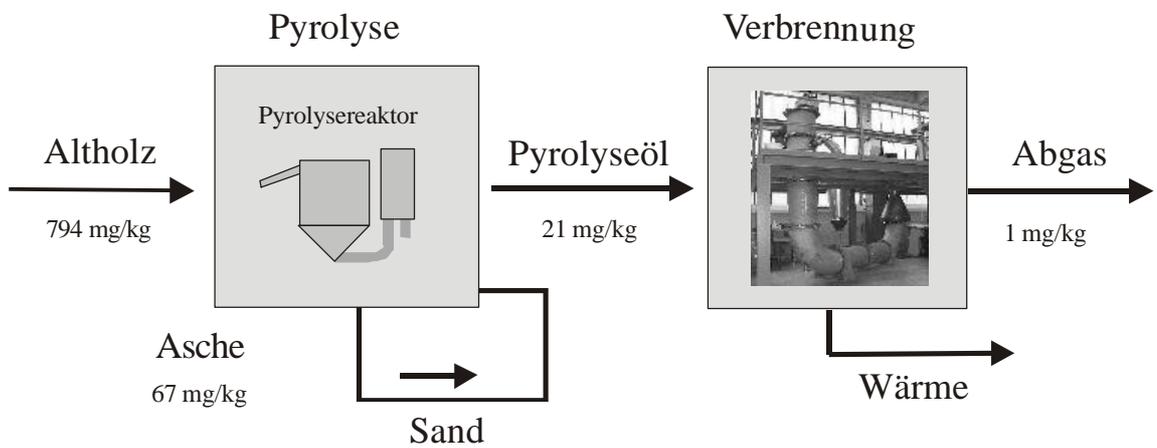
## Mangan



## Schwefel



## Zink



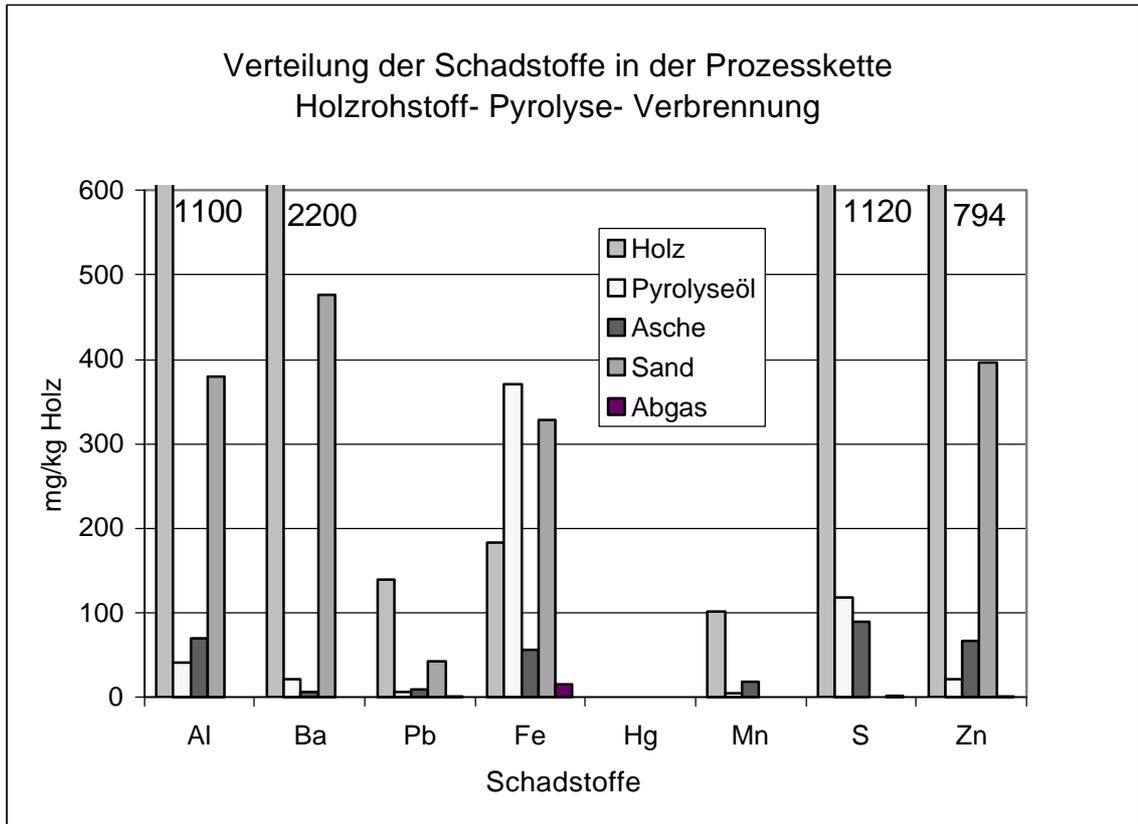


Abb. 37 Verteilung der Schadstoffe in der Prozesskette

Bei der Pyrolyse von kontaminiertem Altholz wird die Vergasung und Kondensation von toxischem Material aus dem Holz unterdrückt, was sich entsprechend der Abbildung 37 in einem sehr niedrigen Schadstoffgehalt im Pyrolyseöl widerspiegelt. Bei der Verbrennung von schadstoffarmen Pyrolyseöl sind somit auch im Abgas keine Schadstoffe, prozessbedingt mit Ausnahme von Eisen, aufgetreten. Die gefährlichen Substanzen konzentrieren sich in der Asche und im Sand. Die Ergebnisse für die Asche und vor allem für den Sand erlauben nur eine qualitative Aussage.

Das Ergebnis belegt die gute Eignung der Flashpyrolyse zur Reduktion der Schadstoffe und zur Umwandlung des Altholzes in den flüssigen Energieträger "Pyrolyseöl". Somit kann eine neue Alternative zur energetischen Nutzung von kontaminierten Hölzern aufgezeigt werden. Es ist zwar nicht gelungen, einen lückenlosen Nachweis über den Verbleib aller Schadstoffe zu führen. Dafür wäre es erforderlich gewesen, den pyrolyse-reaktor in einen sauberen Neuzustand zu versetzen und Langzeittests durchzuführen. Der hierfür notwendige Aufwand übersteigt bei weitem den Rahmen des vorliegenden Kurzprojektes. Trotzdem ist das vorrangige Ziel erreicht.

In zukünftigen Projekten wird es darum gehen, eine quantitative Schadstoffsbilanz beim Pyrolyseprozess unter Einbeziehung einer genauen Bilanz des Prozesssandes aufzustellen.

Mit einem Pyrolyseöl von guter Qualität können dann auch Langzeitmessungen in der Verbrennungsversuchsanlage durchgeführt werden.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] Meier, D.; T. Ollesch, O. Faix (2001) Fast pyrolysis of impregnated waste wood – the fate of hazardous components, in: Progress in Thermochemical Biomass Conversion Vol. 2 (ed. Bridgwater, A. V.) Blackwell Science, Abingdon, UK, 1405-1416.
  
- [2] Schriftenreihe Umwelt Nr. 269 : „Verwertung und Beseitigung von Holzaschen“. Bern 1996
  
- [3] S. Berndt, R. Strenziok : Methods and Problems of Pyrolysis oil analysis. “; PyNe- Workshop in Montpellier, April 1999