

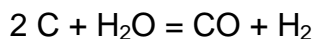
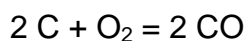
Entstehung und Reinigung von Abwässern bei der Holzvergasung

Die weltweite Klimadiskussion hat eine Rückbesinnung auf alte, fast vergessene Möglichkeiten in der Stoff- und Energiewirtschaft gebracht. Mit der Absicht, knapper werdende Ressourcen zu schonen, wendet man sich wieder erneuerbaren Energien und Rohstoffen zu und hofft, damit eine spürbare Entlastung der Umwelt durch schädliche Emissionen zu erreichen. Die Vorstellung aber, dass „grüne“ Einsatzstoffe eine umweltgerechte Produktion automatisch nach sich ziehen, ist leider eine Illusion.

Die Erkenntnis, dass die Verbrennung von Holz mit ähnlichen Emissionen verbunden ist wie die von Kohle, hat sehr schnell zur Entwicklungsaktivitäten zur Holzvergasung geführt. Mit dem Holzgas hat man tatsächlich einen Energieträger, der nach Reinigung umweltgerecht genutzt werden kann.

Leider fällt bei der Holzvergasung ein Abwasser an, das umweltgefährdend und schwer zu reinigen ist. Die befriedigende Lösung dieses Problems wird entscheiden, ob sich die Holzvergasung als umweltgerechtes Verfahren etablieren kann.

Bei der Vergasung werden häufig die Reaktionen



als die bestimmenden angesehen. Der Entstehung weiterer Produkte wird in der Regel wenig Beachtung geschenkt.

Der Gesamtprozess der Vergasung besteht aus den Teilen

- Trocknung
- Pyrolyse
- Vergasung

die nur formell nacheinander ablaufen.

Die Trocknung ist zum größten Teil bei einer Temperatur von 100 °C abgeschlossen. Der Beginn der Pyrolyse wird meistens zwischen 150 und 200 °C angesetzt. Sie beginnt aber wesentlich früher und ist für junge Braunkohlen schon ab 85°C durch Abspaltung von CO₂ nachweisbar.

Teerbildung

Der wichtigste Temperaturbereich für die Pyrolyse liegt zwischen 300°C und 500 °C. In diesem Temperaturbereich wird die Hauptmenge des Teeres gebildet. Der Teer ist ein Gemisch einer Vielzahl aliphatischer, zyklischer und heterozyklischer Kohlenwasserstoffe. Die Zusammensetzung der Teere ist von der Art der Einsatzstoffe und den Bedingungen während der Pyrolyse abhängig und ist damit in gewissen Grenzen beeinflussbar.


Die Zusammensetzung verschiedener Hölzer hinsichtlich der Stoffgruppen schwankt in weiten Grenzen (Tabelle 1)

Tabelle 1**Zusammensetzung verschiedener Holzarten (%)***nach Lissner / Thau*

| | Fichte | Kiefer | Buche | Birke |
|---------------|--------|--------|-------|-------|
| Zellulose | 57,84 | 54,25 | 53,46 | 45,3 |
| Hemizellulose | 14,3 | 13,25 | 25,88 | 27,91 |
| Pektine | 1,22 | 1,11 | 1,75 | 1,61 |
| Lignin | 28,29 | 26,35 | 22,46 | 19,56 |
| Wachse/Harze | 2,3 | 3,45 | 1,78 | 1,8 |
| Asche | 0,77 | 0,39 | 1,17 | 0,39 |

Die Einteilung in Stoffgruppen kann die Zusammensetzung des Holzes nur sehr grob wiedergeben, denn die Stoffgruppen umfassen eine große Anzahl verschiedener Stoffe, die wegen einiger gemeinsamer Eigenschaften den Stoffgruppen zugeordnet werden.

Tabelle 2**Elementaranalyse der wichtigsten Stoffgruppen von Holz**

| Stoffgruppe | C % | H % | O % | Chemische Konstitution |
|--------------------------|------|------|------|---|
| Wachse (Mittelwerte) | 79,2 | 13,4 | 6,4 | hochmolekulare (C ₂₄ -C ₃₀) ,aliphatische Alkohole, Säuren und deren Ester |
| Harze (Mittelwerte) | 76,4 | 9,3 | 11,3 | substituierte 4 -7-kernige aromatische Ringe; phenolische -OH , CH ,CH ₃ -gruppen |
| Lignin | 57,6 | 6,1 | 33,3 | Derivate des Phenylpropans |
| Fichte | 57,3 | 6 | 34,7 | mehrkernige aromatische Verb. , - OCH ₃ ; - OH , Baustein |
| Buche | | | | verschiedener Lignine unterscheiden sich! |
| Hemizellulosen | | | | Holzpolyosen ,Pektine , verschiedene Polysäuren |
| Zellulose | 44,7 | 5,6 | 49,7 | hochmolekulares Polysaccharid ,Baustein  -Glucose |

Teere auf der Basis von Stein- Und Braunkohlen waren über etwa hundert Jahre eine wichtige Grundlage der Stoffwirtschaft. Die Teerbildung bei der Holzvergasung ist ein unerwünschter Prozess. Die Teere aus der Holzpyrolyse unterscheiden sich in ihren wichtigsten Eigenschaften von den Kohleteeren gravierend. Für eine stoffwirtschaftliche Nutzung der Holzteere sind die Technologien der Kohleteerverarbeitung nur begrenzt geeignet. Außerdem ist das Know how für die

Teer gegenwärtig ein unerwünschtes Nebenprodukt , das aus dem Gas abgeschieden und entsorgt werden muss

Tabelle 3

Schwelausbeuten der Stoffgruppen von Holz

| | Teer % | Koks % | Gas % | Wasser % |
|-----------|--------|--------|-------|----------|
| Zellulose | 23 | 25 | 19 | 33 |
| Lignin | 12 | 57 | 18 | 13 |
| Wachs | 76,7 | 9,3 | 9,7 | 4,3 |
| Harz | 56,6 | 21,4 | 15,8 | 4,25 |

Tabelle 4

Charakteristik der Teere

| Zellulose | Lignin | Wachs | Harz |
|----------------------------------|---|-----------|--------------------------|
| neutrale Verbindungen überwiegen | saure Verbindungen überwiegen (60-64 %) | Neutralöl | Neutralöl |
| | wasserlösliche Säuren (Essigsäure u.a.) | Paraffine | mit sauren Bestandteilen |
| | Azeton | | Aromaten |
| | Methanol | | Phenol |
| | Phenol | | |
| | Kohlenwasserstoffe | | |

Neben der Ausgangssubstanz hat die Prozessführung während der Pyrolyse entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Teere und des Abwassers.

Tabelle 5

Einfluss der Prozessbedingungen auf die Teerbildung

| Aufheizgeschwindigkeit | Hoch: | Gering: |
|------------------------|---|---|
| | hohe Ausbeute, Teer ist reich an sauerstoffreichen | geringere Ausbeute, Teer ist relativ sauerstoffarm und |

| | | |
|----------------------|--|--|
| | ,wasserlösliche Verbindungen, Teer ist instabil | stabiler weniger wasserlösliche Bestandteile |
| Wasserdampfatosphäre | Begünstigt hohe Teerausbeute, Einfluß auf die Qualität wahrscheinlich ungünstig | |
| Vortrocknung | Vermindert die Teerausbeute, Teerqualität ist von den Trocknungsbedingungen abhängig | |
| Stückgröße | Groß : Vermindert die Teerausbeute, verbessert die Qualität | Klein: Steigert die Teerausbeute, verschlechtert die Qualität |

Abwasser

Gleichzeitig mit dem Teer fällt Abwasser an, in dem ein Teil der Teerinhaltstoffe gelöst sind:

- Phenole und andere heterozyklische Kohlenwasserstoffe
- Aromaten
- Säuren
- undefinierbare, huminartige Abbauprodukte der Holzsubstanz (wahrscheinlich Ligninabbauprodukte)

Allgemein gilt, dass mit einer Verschlechterung der Teerqualität der Anteil wasserlöslichen Anteilen im Teer zunimmt und sich das Abwasserproblem damit verschärft.

Die Abwasserbildung hat folgende Ursachen

- Die Feuchte des Holzes
- Abspaltung von –OH-Gruppen bei der Pyrolyse
- Nicht umgesetzter Wasserdampf aus dem Vergasungsmittel

Die Abwassermenge ist damit technologisch gut zu beeinflussen. Leider wird diesen Möglichkeiten zu wenig Beachtung geschenkt.

Die Abwässer aus der Holzvergasung haben Ähnlichkeit mit denen der Vergasung und Verschwelung von jungen Braunkohlen. Im Vergleich zur Braunkohlevergasung sind die Abwässer aus der Holzvergasung durch

- Eine größere Menge
- höherer Gehalt an gut wasserlöslichen Stoffen
- größere Anzahl chemischer Verbindungen
- schlechtere biologische Abbaubarkeit

gekennzeichnet. Besonders schwerwiegend ist die noch größere Anzahl chemischer Individuen, die die Reinigung dieser Abwässer noch schwieriger macht.

Für die effektive Reinigung dieser Wässer ist noch Entwicklungsarbeit zu leisten.

Für die Abwasserreinigung stehen aus der Braunkohleverarbeitung bewährte Lösungen zur Diskussion:

- Biologische Verfahren: Überwiegend aerobe Verfahren der klassischen Abwasserreinigung. Diese Verfahren erfordern eine vorherige Entfernung von Phenol.
- Extraktion- in der Regel zur Entfernung von Phenol
- Adsorption: Diese Verfahren sind nur für gering belastete Abwässer wirtschaftlich.

Auch neuere Verfahren sind prüfenswert:

- Chemische Verfahren: Das Abwasser wird mit starken Oxidationsmitteln (O_3 , H_2O_2) teilweise unter Zugabe von UV-Licht behandelt
- Thermische Verfahren: Bei diesen Verfahren wird das Abwasser verdampft und anschließend verbrannt. Diese Verfahren sind sehr sicher aber so energieaufwendig, dass die Wirtschaftlichkeit fraglich ist.

Verfahrensvergleich

Festbettvergasung nach Dr.Gatzke:

Das Unternehmen KIB hat unter der Verwendung der klassischen Drehrostgeneratoren ein sehr betriebssicheres Verfahren auf den Markt gebracht. Der Einsatzstoff wird ohne Vortrocknung mit einer Stückgröße von 50-80 mm eingesetzt.

Vorteile

- Die Abwärme des Vergasungsgas wird für die Vortrocknung genutzt.

- Im Bereich der Trocknung kondensieren hochsiedende Teerbestandteile, wobei gleichzeitig Staub zurückgehalten wird.
- Die großen Teilchen begünstigen eine tiefere Spaltung des Teeres.

Nachteile:

- Große Teilchen trocknen langsam. Während in den äußeren Regionen schon die Trocknung abgeschlossen ist und die Pyrolyse beginnt, läuft im Inneren der Teilchen noch die Trocknung ab. Der dabei austretende Wasserdampf erzeugt in den äußeren Regionen die Effekte der Wasserdampfschwelung.
- Der Stoffumsatz bei der Vergasung ist bei großen Teilchen geringer.
- Die Abwassermenge wird durch die Feuchte des Einsatzgutes gravierend vergrößert.

Fluid-Verfahren :

Modifizierte Wirbelschicht- und Flugstromverfahren setzen gut zerkleinerte Einsatzstoffe voraus. Trocknungsanlagen sind teilweise vorgeschaltet. Die meisten Anlagen sind noch im Pilotmaßstab.

Vorteile

- Fluidprozesse ermöglichen sehr hohe Stoffumsätze.
- Bei hinreichend **hohen Temperaturen** und **trockenen Einsatzstoffen** ist eine tiefe Spaltung der Teere möglich, wodurch der Anteil an wasserlöslichen Teerbestandteilen vermindert wird.

Nachteile

- Die Abwärme des Prozesses ist schwierig zu nutzen.
- Bei feuchten Einsatzstoffen treten die Effekte der Wasserdampfschwelung auf. Der Teer ist trotz höherer Temperaturen wenig tief gespalten.
- Es wird viel Staub ausgelesen.
- Die Abwassermenge ist bei feuchten Einsatzstoffen sehr hoch.

Die bisherigen Erfahrungen bei der Reinigung von Abwässern aus der Holzvergasung zeigen, dass die Abwässer aus Fluid-Verfahren generell schwieriger zu reinigen sind als die aus der Festbettvergasung.

Versuche zur Abwasserreinigung

Die Abwässer aus der Holzvergasung sind durch hohe CSB –Werte (4000-110000mg/l) und Phenolgehalte bis zu 2 g/l gekennzeichnet. Für die bewährte und kostengünstige biologische Reinigung sind maximale Phenolgehalte von 300 mg/l einzuhalten.

Umfangreiche Versuche ergaben:

- Durch Extraktion mit Pflanzenöl oder UV-Oxidation mit Luft kann der Phenolgehalt auf 180-300 mg /l vermindert werden.
- Mit einem Intensiv-Bio-Reaktor lassen sich nach Vorbehandlung durch Extraktion oder UV-Oxidation CSB- Werte von 1000- 1200 mg/l erreichen. Der Rest-CSB besteht vermutlich aus Huminsäuren, die schlecht abbaubar sind, aber keine wesentliche Umweltbelastung darstellen.

Keys:

- Holzvergasung
- Teer
- Teerbildung
- Holzteer
- Abwasser
- Abwasserextraktion
- Abwasserreinigung