



PROTOKOLL UMWELTECHNIK

V1 - Thermische Abfallbehandlung

Gruppe 1.2 (BCUT3)

Teilnehmer:

Christoph Hecht
Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Protokollführer:

Roman oder Willy
email@stud.hs-merseburg.de

Datum der Versuchsdurchführung:

05.11.2019 & 19.11.2019

Abgabedatum:

00.00.2019

Merseburg den 29. Dezember 2019

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	2
Tabellenverzeichnis	3
1 Aufgabenstellung	4
2 Geräte und Chemikalien	5
3 Durchführung	6
4 Ergebnisse	8
4.1 Bestimmung des TIC-Gehaltes	9
4.2 Bestimmung des TC-Gehaltes	11
5 Diskussion	13
6 Fehlerbetrachtung	14
Literaturverzeichnis	15
Anhang	15

Abbildungsverzeichnis

4.1	Kalibrierkurve 1 für CaCO_3	10
4.2	Kalibrierkurve 1 für CaCO_3	10
4.3	Messkurve für Müllprobe 1	10
4.4	Messkurve für Müllprobe 2	10

Tabellenverzeichnis

4.1	Messwerttabelle für den Praktikumsversuch Thermische Abfallbe- handlung - Grundlagen	8
-----	---	---

1 Aufgabenstellung

Im Versuch 1 „Thermische Abfallbehandlung“ wird eine der vorliegenden Abfallproben gewählt und nach Asche-, Chlor- und insbesondere Kohlenstoffgehalt charakterisiert.

Der gesamte Versuch teilt sich dabei in zwei Versuchsteile. Im ersten Versuchsteil erfolgt die Kalibrierung des TIC-Moduls und die Bestimmung des Carbonatgehaltes in der Probe. Im zweiten Versuchsteil wird dann über Totalverbrennung in einer Brennkammer der thermisch vollständig zersetzte Abfall bilanziert.

Besonders im Fokus steht in diesem Versuch die Plausibilität der Messwerte mit deren Interpretation, sowie die Fehleranfälligkeit mit Vor- und Nachteilen der einzelnen Messmethoden.

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- TIC-Modul
- CO_2 -Detektor
- PC mit Detektorsoftware
- Magnetrührer mit Heizplatte
- Analysewaage
- Trockenschrank
- Brennkammer (EA4000 Analytik Jena AG)
- Erlenmeyerkolben (min. 50 mL, Schliff NS/29)
- Keramiktiegel (25 mL und 50 mL)
- Löffelspatel

Proben/Chemikalien:

- Müllprobe: Müll I
- destilliertes Wasser
- Schliff fett
- 30-40%ige Phosphorsäure
- Natronlauge ($c_{NaOH} = 11 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$)

3 Durchführung

Der Versuch 1 teilt sich in zwei Versuchsabschnitte bei denen eine Müllprobe anhand von Chlor-, Asche- und Kohlenstoffgehalt charakterisiert wird. In diesem Versuch wurde „Müll I“ als Abfallprobe gewählt.

Der erste Versuchsteil erfolgt am Arbeitsplatz des TIC-Moduls. Er beschäftigt sich lediglich mit der Kalibrierung des TIC-Moduls, sowie der Bestimmung des Carbonatgehaltes in der jeweiligen Müllprobe.

In diesem Versuchsabschnitt wird ca. 1g der Müllprobe im Erlenmeyerkolben abgewogen. Da die Probe „Müll I“ sehr grobes und trockenes Material enthält, wird mit das Substrat mit destilliertem Wasser benetzt um eine bessere Durchmischbarkeit der Probe zu garantieren. In Folge dessen wird der Rührfisch zugegeben und der Erlenmeyer am Hals mit etwas Schliff Fett versehen. Ist dies erfolgt so kann der Erlenmeyerkolben in das TIC-Modul eingespannt werden. Der Kolben steht dann auf einer auf 80°C vorgewärmten Rührheizplatte. Das Schliff Fett sollte an diesem Punkt ein entweichen des zugeführten Trägergases über den Erlenmeyerkolbenhals verhindern. Trägergas ist in diesem Versuch Sauerstoff, welcher einen konstanten Trägerfluss von $16 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ einzuhalten hat. Spätestens an diesem Punkt werden der mit dem Computer verbundene CO_2 -Detektor und Rührer eingeschaltet.

Nach diesen Vorbereitungen kann die Messung mittels CO_2 -Detektor über die Software am Computer gestartet werden. Es wird dabei den Anweisungen der Software folge geleistet und nach dem die Software die Basislinie gefunden hat, die Säure zum Austreiben der Carbonate zugesetzt. Dies erfolgt mit einer Hand-Dosier-Pumpe, welche über ein zwischengeschaltetes Ventil und einem Schlauch mit dem Erlenmeyerkolben und dem Phosphorsäurebehälter verbunden ist. Nach der Dosierung von zwei mal 5 mL Säure wird das zum Erlenmeyerkolben geöffnete Ventil sofort wieder geschlossen. Ab diesem Punkt wird nun gewartet bis die Software ihre Messung beendet und die Fläche unter dem erzeugten Graphen integriert hat. Start- und Endpunkt der Integration müssen möglicher Weise manuell korrigiert werden.

Diese Vorgehensweise bleibt für jegliche Müll- und Carbonatproben gleich und mit den erzeugten Ergebnissen kann dann ein Rückschluss auf den TIC-Gehalt in der jeweiligen Müllprobe gezogen werden. In diesem Fall erfolgte lediglich eine Dreifachbestimmung der reinen Carbonatproben, das sich schon nach dem zweiten Messen eine genaue Kalibrierung errechnen ließ.

Im Nachhinein wird die verbliebene Phosphorsäure in der TIC-Abfallprobe mit 15 mL Natronlauge neutralisiert.

Es wird das Leergewicht zweier Keramiktiegel bestimmt. Die zuvor analysierte Abfallprobe wird mitsamt der Flüssigkeit in einen der beiden Keramiktiegel umgefüllt. In den anderen werden ca. 3g der originalen Abfallprobe eingewogen. Beide Tiegel werden beschriftet und anschließend für 14 Tage in den Trockenschrank gestellt.

Der zweite Versuchsteil beginnt mit der Vorbereitung der Probenträger für das Verbrennungssystem EA4000. Die Kermikschiffchen werden einzeln gewogen, mit etwas gebranntem Kalk bedeckt um das Anhaften der Asche oder Schlacke beim Glühen zu unterbinden, erneut einzeln gewogen und im Anschluss vorsichtig entweder mit dem originalen Abfall oder mit der getrockneten Abfallprobe beladen welche aus dem ersten Versuchsteil überführt wurde. Ein Schiffchen wird nicht mit Abfall beladen und zur Ermittlung der Blindwertkorrektur nur mit dem gebrannten Kalk analysiert. Es stehen jetzt 3 fertige Probenträger zur Analyse bereit. Zur Vorbehandlung des Abgases werden zwei Waschflaschen mit je 80 mL einer 0,1 molaren Salpetersäure befüllt und an die Apparatur angeschlossen. Es ist auf den Dichtsitz der Dichtungen im Schraubdeckel Obacht zu geben.

Als erste Probe ist das Schiffchen mit dem gebrannten Kalk zur Blindwertkorrektur in das Probenrack einzulegen und die Messung am Computer zu starten. Die Waschflüssigkeit muss nach diesem Durchgang nicht getauscht werden, weil dem reinen Kalk kein Schwefel oder Chlor entweichen sein kann. Es folgt der zweite Durchgang mit einer Abfallprobe. Nach dieser sind die Waschflaschen in ein gemeinsames Gefäß zu entleeren und das Gefäß zur weiteren Analyse beschriftet zur Seite zu stellen. Die Waschflaschen werden wie beim ersten Mal mit je 80 mL einer 0,1 molaren Salpetersäure befüllt und wieder korrekt angeschlossen. Die letzte Abfallprobe kann dem Verbrennungssystem jetzt zugeführt werden. Die Messung wird gestartet und deren Verlauf abgewartet. Die Waschflüssigkeit wird wiederum entnommen. Sobald die Probenträger erkaltet sind kann das darauf befindliche Material entsorgt werden.

CHRISTOPH BITTE DIE TITRATION

4 Ergebnisse

Tabelle 4.1: Messwerttabelle für den Praktikumsversuch Thermische Abfallbehandlung - Grundlagen

Daten	Einheit	Vorher	Nachher
Masse Tiegel (TIC-Probe)	g	45,717	53,0574
Masse TIC-Probe	g	38,717	7,340
Masse Tiegel (original Abfall)	g	28,4613	29,0690
Masse original Abfall (zur Trocknung)	g	2,976	2,878
Trockensubstanz original Abfall	Ma.-%	96,71%	
Masse org. Abfall (zur Verbrennung)	g	2,878	0,609
org. Trockensubstanz original Abfall	Ma.-%	79,54%	
Messung TIC		Masse [g]	Messergebnis $\left[\frac{\mu V}{min}\right]$
Abfallprobe 1 für TIC-Messung		0,994	40329,7
Kalibrierpunkt 1 ($CaCO_3$)		0,0618	33472,8
Kalibrierpunkt 2 ($CaCO_3$)		0,073	37642,8
Abfallprobe 2 für TIC-Messung		0,999	55644,0
Messung TC & Cl		Masse [g]	Messergebnis $\left[\frac{g}{kg}\right]$
TC Blindwert (z.B. gebrannter Kalk)		0,2343	4,11
TC orig. Abfall (nach Trocknung)		0,0790	274,26
TC TIC-Mischprobe (nach Trocknung)		0,4749	43,85
Chlorgehalt orig. Abfall (80 mL aus 160 mL)		-	0,855 (0,085%)

4.1 Bestimmung des TIC-Gehaltes

Im folgenden Abschnitt sind die Messwerte für die Massen der Müll- und der Carbonatproben aufgeführt, sowie deren per Software berechnetes Messergebnis $\left[\frac{\mu V}{\min}\right]$. Alle Werte für den TIC-Gehalt in Tabelle 4.1 wurden vor der Trocknung der Proben aufgenommen.

Bestimmung des Carbonatgehaltes χ für Probe 1

$$\frac{m_{\text{Abfall-Carbonat}}}{e_{\text{Abfall-Carbonat}}} = \frac{m_{\text{Carbonat}}}{e_{\text{Carbonat}}} \quad (4.1)$$

$$m_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{e_{\text{Abfall-Carbonat}}}{e_{\text{Carbonat}}} \cdot m_{\text{Carbonat}} \quad (4.2)$$

$$m_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{40\,329,7 \frac{\mu V}{\min}}{33\,472,8 \frac{\mu V}{\min}} \cdot 0,0618 \text{ g} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{Abfall-Carbonat}} = 0,0745 \text{ g} \quad (4.4)$$

$$\chi_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{m_{\text{Abfall-Carbonat}}}{m_{\text{Abfall}}} \quad (4.5)$$

$$\chi_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{0,0745 \text{ g}}{0,9940 \text{ g}} \quad (4.6)$$

$$\chi_{\text{Abfall-Carbonat}} = \underline{\underline{0,07494 \approx 7,5\%}} \quad (4.7)$$

Bestimmung des Carbonatgehaltes χ für Probe 2

$$\frac{m_{\text{Abfall-Carbonat}}}{e_{\text{Abfall-Carbonat}}} = \frac{m_{\text{Carbonat}}}{e_{\text{Carbonat}}} \quad (4.8)$$

$$m_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{e_{\text{Abfall-Carbonat}}}{e_{\text{Carbonat}}} \cdot m_{\text{Carbonat}} \quad (4.9)$$

$$m_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{55\,644,0 \frac{\mu V}{\min}}{33\,472,8 \frac{\mu V}{\min}} \cdot 0,0618 \text{ g} \quad (4.10)$$

$$m_{\text{Abfall-Carbonat}} = 0,1027 \text{ g} \quad (4.11)$$

$$\chi_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{m_{\text{Abfall-Carbonat}}}{m_{\text{Abfall}}} \quad (4.12)$$

$$\chi_{\text{Abfall-Carbonat}} = \frac{0,1027 \text{ g}}{0,9990 \text{ g}} \quad (4.13)$$

$$\chi_{\text{Abfall-Carbonat}} = \underline{\underline{0,10284 \approx 10,3\%}} \quad (4.14)$$

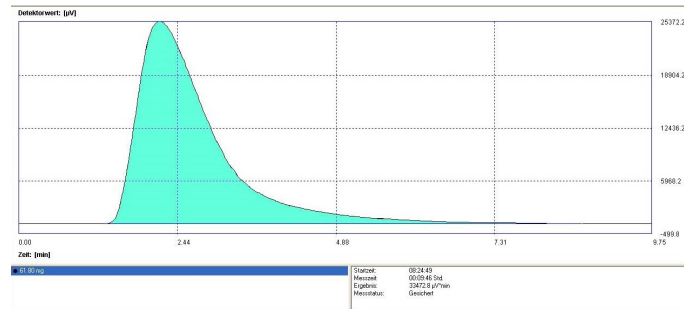


Abbildung 4.1: Kalibrierkurve 1 für CaCO_3

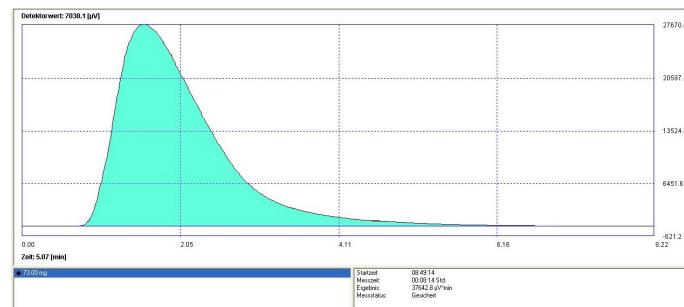


Abbildung 4.2: Kalibrierkurve 1 für CaCO_3

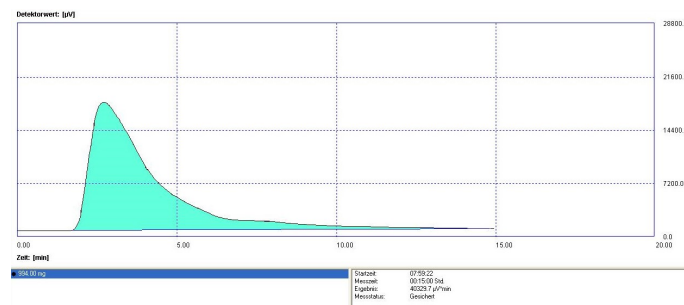


Abbildung 4.3: Messkurve für Müllprobe 1

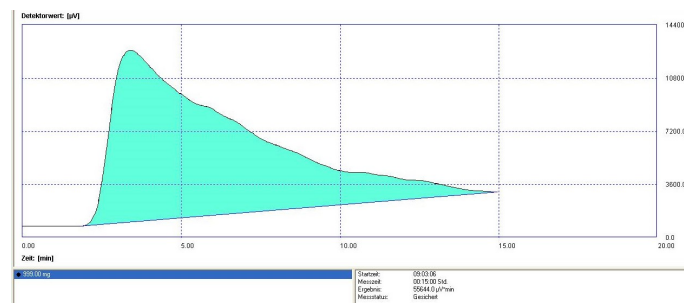
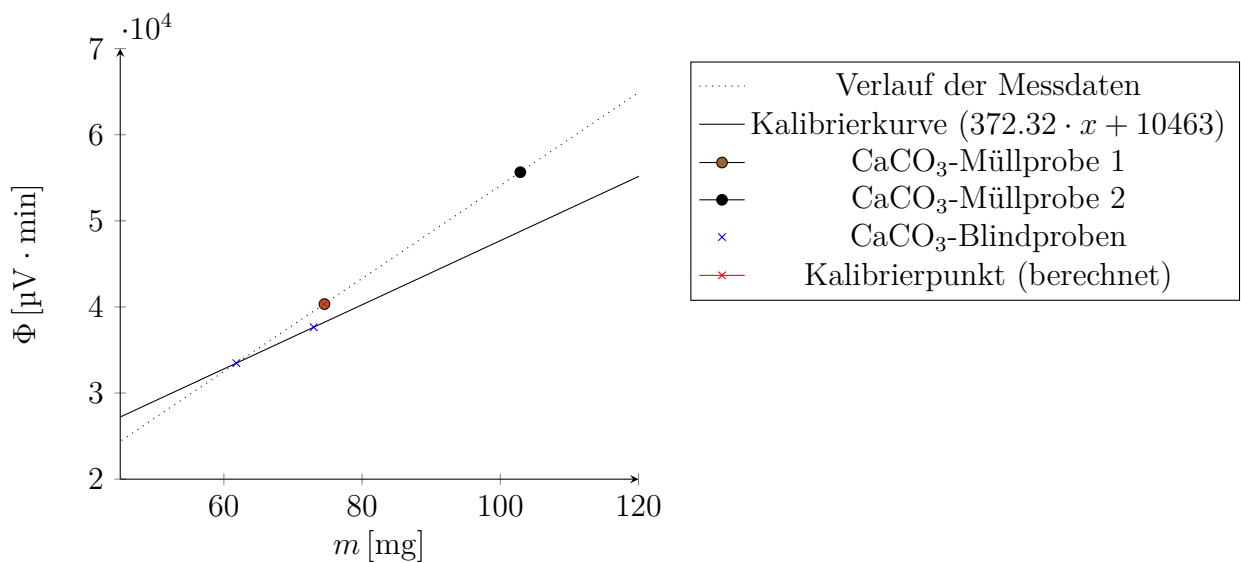


Abbildung 4.4: Messkurve für Müllprobe 2



Abweichung von Kalibrierkurve

$$a = \frac{\Phi_{Mess} - \Phi_{Kali}}{\Phi_{Kali}} \quad (4.15)$$

$$a_1 = \frac{40\,329,7 \mu\text{V} \cdot \text{min} - 38\,219,5 \mu\text{V} \cdot \text{min}}{38\,219,5 \mu\text{V} \cdot \text{min}} = \underline{\underline{5,5\%}} \quad (4.16)$$

$$a_2 = \frac{55\,644,0 \mu\text{V} \cdot \text{min} - 48\,773,6 \mu\text{V} \cdot \text{min}}{48\,773,6 \mu\text{V} \cdot \text{min}} = \underline{\underline{14,1\%}} \quad (4.17)$$

4.2 Bestimmung des TC-Gehaltes

Bestimmung des Trockensubstanzgehalt TS

$$TS [\%] = \frac{m_{\text{Trockensubstanz}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100\% \quad (4.18)$$

$$TS_{\text{TIC}} = \frac{7,340 \text{ g}}{38,717 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.19)$$

$$= \underline{\underline{18,96\%}} \quad (4.20)$$

$$TS_{\text{org.}} = \frac{2,878 \text{ g}}{2,976 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.21)$$

$$= \underline{\underline{96,71\%}} \quad (4.22)$$

Bestimmung des Wassergehaltes W

$$W [\%] = \frac{m_{\text{gesamt}} - m_{\text{Trockensubstanz}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100\% \quad (4.23)$$

$$W_{\text{TIC}} = \frac{38,717 \text{ g} - 7,340 \text{ g}}{38,717 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.24)$$

$$= 81,04\% \quad (4.25)$$

$$W_{\text{org.}} = \frac{2,976 \text{ g} - 2,878 \text{ g}}{2,976 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.26)$$

$$= 3,29\% \quad (4.27)$$

Bestimmung des Glühverlustes GV

$$GV [\%] = \frac{m_{\text{gesamt}} - m_{\text{Glührückstand}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100\% \quad (4.28)$$

$$GV_{\text{org.}} = \frac{2,976 \text{ g} - 0,609 \text{ g}}{2,976 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.29)$$

$$= 79,54\% \quad (4.30)$$

Bestimmung des Brennwertes H_s

$$H_s \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 523 \cdot GV^{0,77} \quad (4.31)$$

$$H_s(\text{org.}) = 523 \cdot 79,54\%^{0,77} \quad (4.32)$$

$$= 15\,203,82 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx 15,20 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \approx 4,2 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}} \quad (4.33)$$

Bestimmung des Heizwertes H_i

$$H_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = H_s \cdot \frac{TS}{100} - 25 \cdot (0,09 \cdot H \cdot TS + W) \quad (4.34)$$

$$= H_s \cdot \frac{TS}{100} - 25 \cdot \left(0,09 \cdot \frac{GV}{15} \cdot TS + W \right) \quad (4.35)$$

$$H_i(\text{org.}) = 15\,203,82 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{96,71\%}{100} - 25 \cdot \left(0,09 \cdot \frac{79,54\%}{15} \cdot 96,71\% + 3,29\% \right) \quad (4.36)$$

$$= 13\,467,52 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx 13,47 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \approx 3,7 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}} \quad (4.37)$$

5 Diskussion

Plausibilität Heizwert

Plausibilität Brennwert

Plausibilität TS

Plausibilität Wassergehalt

Plausibilität Glühverlust

Plausibilität Carbonatgehalt

Plausibilität TIC

Die wichtigste anorganische Kohlenstoffquelle in der Müllprobe sind vermutlich Carbonate. Carbonate sind wichtige Füll- und Zuschlagsstoffe für Papier, Pappe und diverse Kunststoffe. Herkömmliches Papier kann dabei einen Füllstoffanteil von bis zu 30 % aufweisen. In Kunststoffen dient Calciumcarbonat unter anderem zur Steigerung der Schlagfestigkeit.

Die unbekannte Zusammensetzung der Müllprobe und die uneinheitliche Anwendung von Zuschlag- und Füllstoffen lassen kaum einen Vergleich mit anderen Proben zu.

Wikipedia:: Wichtige Füllstoffe von thermoplastischen Kunststoffen sind:

Glasfasern, Glaskugeln und Glasbruch mineralische Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Talkum Kohlenstofffasern (Kurzfasern) Ruße

Bei der Papierherstellung werden vor allem Silikate, meist Kaolin, eine weiße Porzellanerde, als Füllstoff verwendet. Kaolin macht das Papier undurchsichtiger (opaker), weißer und erhöht die Rohdichte. Auch gibt der Füllstoff dem Papier eine glattere Oberfläche, da er die Hohlräume zwischen den Fasern auffüllt. Papier kann, abhängig von der Sorte, bis zu 30

Als Füllstoff werden oft Carbonate verwendet, meistens Kreide, aber ebenso Sulfate wie Gips oder Oxide, beispielsweise Titandioxid. Bariumsulfat kommt als Füllstoff zur Herstellung von Barytpapier in Betracht, das dadurch auffallend schwer ist.[3]

Heizwerte Plausibel siehe Quelle

In der Endkonsequenz könnte jeder Carbonatgehalt durch Füllstoffe erklärt werden. Ein weiterer Einflussfaktor sind Verunreinigungen. Teilweise werden anfallende Abfälle nicht korrekt getrennt. Ein wahrscheinliches Szenario wäre die Entsorgung nicht vollkommen restentleerter Kalksäcke. Die Säcke bestehen aus einer Kunststoffschicht und einer äußeren Papierhülle. Der enthaltene Kalk verfälscht die Messergebnisse. Ebenso könnte Kehrrecht im untersuchten Müll entsorgt worden sein. Quelle in der Bibliothek suchen

Plausibilität TC

Plausibilität Cl-Gehalt

6 Fehlerbetrachtung

Es ist zu bezweifeln, dass Alle im Müll enthaltenen Carbonate mit der Phosphorsäure reagieren konnten. Papier ist sehr porös und saugt sich mit der sauren Lösung voll. Die Füllstoffpartikel liegen zwischen den Fasern vor und können so bis auf wenige Ausnahmen von der Phosphorsäure erreicht werden. Probleme treten auf wenn polymerbeschichtete Zelluloseerzeugnisse oder Kunststoffe zu analysieren sind. Die Carbonate in der aller äußersten Schicht können reagieren, während alle restlichen Carbonatpartikel von der Kunststoffmatrix umhüllt und damit von der umgebenden Lösung getrennt sind. Um auch diese Anteile erreichen zu können müsste der Müll kleinstmöglich zerkleinert werden. Thermoplastische Kunststoffe können nur mit großem Aufwand so klein zerteilt werden. Ihr (visko-)elastisches Verhalten ist das größte Hindernis. Sie können dadurch nur geschnitten oder geschert werden. Mühlen die das Mahlgut auf Druck belasten oder die Teilchen durch Impulse und Prall brechen sind nicht geeignet. Alternativ zum Mahlen ließe sich vielleicht eine Veraschung bewerkstelligen, bei der die Carbonate keinen Temperaturen ausgesetzt sind, bei denen sie dissoziieren. Die Asche enthielte dann den gesamten anorganischen Kohlenstoff in leicht zu analysierender Form.

Der Stoffumsatz im Reaktor muss als nicht vollständig angenommen werden da die Messung aus Zeitgründen gestoppt wurden, als der gemessene emittierte Kohlenstoffdioxidstrom noch nicht null war. Obige Einschlüsse in inerte Matrizen begünstigen ebenso die Unvollständigkeit der Reaktion.

Der Detektor unterliegt zufälligen Messabweichungen. Eine Fehlerklasse zum verwendeten Gerät ist nicht bekannt.

Die Partikelgröße innerhalb der Müllprobe schwankte stark. Sichtbar war von Fasern mit vielleicht 5 mm bis zu Staub mit etwa 100 µm alles. Viel bedeutender ist das Verhältnis der enthaltenen Kunststoffe, dem Papier und der Pappe untereinander. Schon das Vorhandensein eines Polyvinylchloridpartikels kann den ermittelten Chlorgehalt stark vom wahren mittleren Chlorgehalt abweichen lassen. Ähnlich verhält es sich auch für Schwefel und Kohlenstoff.

Das zugegebene destillierte Wasser könnte durch Spuren von Kalk verunreinigt gewesen sein. Die eventuell enthaltenen Carbonate hätten dann den Messwert nach oben verschoben.

Die Dichtigkeit des Apparates könnte Mangelhaft gewesen sein. Das Vermögen des Behälters einen bestimmten Gasdruck über einen längeren Zeitraum zu halten wurde nicht geprüft. Ein großes Leck wäre aufgefallen. kleine Verluste sind allerdings nicht auszuschließen und hätten den bestimmten Carbonatgehalt gesenkt

Leider ging während des Versuches die „originale Abfallprobe“ verloren. Die anschließend analysierte Probe wurde der Ursprünglichen jedoch genauest-möglich Nachempfunden. Die gleiche Menge Abfall wurde mit der exakt gleichen Menge Phosphorsäure versetzt und anschließend getrocknet.

Hohe Abweichung zur Kalibrierkurve. keine Dreifachbestimmung, schwer einzuschätzen. Zwischen den Müllproben liegt Blindprobe auf der Gerade

Erste Probe mehr Textilfasern, Zweite Probe mehr Papier/Pappe und (vermutlich) plastik Stückchen -> Mehr Carbonate (in Papier bis zu 30%)-> quellen

Literaturverzeichnis

- [1] MICHAEL BECKMANN, MARTIN POHL UND SOKESIMBONE NCUBE: Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen – brennstofftechnische Eigenschaften. https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/ifvu/evt/ressourcen/dateien/Veroeffentlichungen/Beckmann_90-07/Be-110.pdf?lang=de, Abruf: 01.12.2019
- [2] POLYMER SERVICE GMBH MERSEBURG (Hrsg.): *Teilchengefüllte Kunststoffe – Lexikon der Kunststoffprüfung*. Version: 13.08.2019. https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Teilchengef%C3%BCllte_Kunststoffe, Abruf: 01.12.2019
- [3] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Füllstoff*. Version: 21.11.2019. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=186948324>, Abruf: 01.12.2019
- [4] PROF. DR.-ING. DIETMAR HEINZ, Prof. Dr.-Ing. Hilke W.: Praktikumsskript, Umwelttechnik, Versuch 1: Thermische Abfallbehandlung - Grundlagen.