



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



MASTERARBEIT

Thema:

**Holzkohleherstellung sowie deren
Charakterisierung hinsichtlich Ersatz-
reduktionsmittel in metallurgischen Prozessen**



Ersteller:

Gernot Rösler, BSc

Betreuer:

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Antrekowitsch

Dipl.-Ing. Thomas Griessacher

Leoben, Dezember 2011

Holzkohleherstellung sowie deren Charakterisierung hinsichtlich Ersatzreduktionsmittel in metallurgischen Prozessen

Stetig steigende Metallverbräuche führten zu einer zunehmenden Metallproduktion in den letzten Jahren, welche zugleich einen Anstieg der Reststoffmengen zur Folge haben. Diese oft schwermetallhaltigen Rückstände müssen aufgrund des teilweise eluierbaren Verhaltens der Schwermetalle einer speziellen Nachbehandlung unterzogen werden um eine Deponierung zu ermöglichen. Zusätzlich besitzen diese Schlacken, Stäube und Schlämme zum Teil hohe Gehalte an wertvollen Metallen, welche eine Rückgewinnung dementsprechend interessant gestalten. Die Verfahren zur Aufarbeitung derartiger Reststoffe sind üblicherweise pyrometallurgische Prozesse, welche durch einen hohen Bedarf an Kohlenstoff gekennzeichnet sind. Üblicherweise wird dieser Bedarf über fossile Kohlenstoffträger, wie Petrolkoks, gedeckt. Dies führt natürlich zu hohen Emissionen an anthropogenem CO₂, welches als Treibhausgas zur Klimaerwärmung beiträgt. Die Umweltauflagen der letzten Jahre zwingen die Firmen jedoch zu einer schrittweisen Substitution der fossilen Einsatzstoffe durch CO₂-neutrale Materialien wie Biomasse oder Holzkohle.

Aus diesem Grund ist es die Aufgabe dieser Arbeit die technische Machbarkeit der Herstellung von Holzkohle aus Biomassen aus der Land- und Forstwirtschaft für den Einsatz in einem metallurgischen Aggregat, wie dem Wälzrohr, zu untersuchen. Neben einer ausführlichen Studie der in der Literatur bereits vorhandenen Daten hinsichtlich des Biomasseaufbaus, deren Potenzial sowie Möglichkeiten zur thermochemischen Umwandlung, sollen Biomassen bei unterschiedlichen Bedingungen in Holzkohle umgewandelt und anschließend auf deren Eignung als Ersatzreduktionsmittel bewertet werden. Dazu ist neben der chemischen Analyse auch eine detaillierte Charakterisierung mit Hilfe von Reaktivitätsuntersuchungen sowie der Bestimmung der Oberfläche und Porosität durchzuführen. Die dadurch erhaltenen Informationen sind mit jenen von fossilen Kohlenstoffträgern, welche bisher Anwendung fanden, zu vergleichen und zu bewerten.

Leoben, im April 2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume

30.11.2011

Datum

Gernot Rösler

Danksagung

Ich möchte mich zuallererst bei meinen beiden Betreuern, Dipl.-Ing. Thomas Griessacher und Priv.-Doz. Jürgen Antrekowitsch, ganz herzlich für ihre ungebrochene Geduld sowie für den unermüdlichen Einsatz bei der Korrektur dieser Zeilen bedanken. Nicht vergessen möchte ich die Mitarbeiter des CD-Labors für Optimierung und Biomasseeinsatz beim Recycling von Schwermetallen und dem Institut für Nichteisenmetallurgie, die mir bei technischen Fragen immer geholfen haben.

Meinen Eltern Sylvia und Karl Rösler danke ich für ihre finanzielle Unterstützung, ohne die mein Studium unmöglich gewesen wäre und die mich auch bei schwierigen Lebenssituationen stets unterstützt haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Schwester Elke, die immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatte sowie bei allen anderen Verwandten, die mir während meiner Studienzeit teilweise auch finanziell sehr geholfen haben.

Dank aussprechen möchte ich natürlich auch meinen Freunden, die mich erstens zum studieren verleiteten und zweitens mich immer zu Prüfungen motivierten und mir deshalb eine schöne Zeit auf der Universität bereiteten.

Kurzfassung

Steigende Mengen an schwermetallhaltigen Reststoffen aus metallurgischen Betrieben veranlassen die Politik, Deponiekosten zu erhöhen oder die Deponie dieser Problemstoffe zu verbieten. Da mit der Entsorgung entsprechender Reststoffe auch erhebliche Mengen an wertvollen Metallen wie z. B. Zink verloren gehen, wurden verschiedene Aufarbeitsverfahren entwickelt. Beispielsweise stellt das Wälzrohr heute das führende Aggregat für das Recycling von Elektro-Lichtbogenofen-Stäuben, ein typischer schwermetallhaltiger Reststoff, dar. Durch seinen einfachen Aufbau und den vergleichsweise geringen Investitionskosten hat sich dieses Verfahren gegenüber anderen konkurrierenden pyrometallurgischen sowie auch teilweise vorhandenen hydrometallurgischen Aufarbeitsverfahren durchgesetzt. Aufgrund der Verwendung fossiler Einsatzstoffe entstehen beim Wälzverfahren erhebliche Mengen an anthropogenem CO₂, welches als Treibhausgas zur globalen Erwärmung beiträgt. Um das Verfahren auf einen CO₂-neutralen Betrieb umzustellen, ist ein Einsatz von aus Biomasse hergestellter Holzkohle als Ersatzreduktionsmittel angedacht. Diese Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung der aus Schnittabfällen hergestellten Holzkohle, um daraus für den Wälzrohrprozess den am besten geeigneten Pyrolysekoks zu bestimmen, welcher den bisher verwendeten fossilen Petrolkoks ersetzen soll. Deshalb erfolgte eine Herstellung von Holzkohlen aus unterschiedlichen Biomassen in einem Doppelschneckenpyrolysereaktor, welche im Anschluss auf ihre spezifische Oberfläche und Porosität als wesentliche Einflussparameter auf die Reaktivität des Ersatzreduktionsmittels im Wälzrohr untersucht wurden.

Abstract

Increasing amounts of heavy metal containing wastes from metallurgical plants force the legislation to increase landfill costs or even ban the disposal of these hazardous materials. However, with the removal of these wastes significant amounts of important metals such as zinc are lost. This is why several recycling methods for such materials have been developed. For example, the waelz kiln is the leading technology for the recycling of electric-arc-furnace-dusts, a typical heavy metal containing residue. Due to its simple design and relatively low investment costs, this method has become the established method in comparison to other pyrometallurgical and also partly available hydrometallurgical processes. Due to the use of fossil input materials in the waelz kiln process, significant amounts of anthropogenic CO₂ occur. Since this gas is one of the greenhouse gases, it leads to global warming. To change the process into a CO₂-neutral one, the use of charcoal produced of biomass is being considered as alternative reducing agent. This work deals with the characterization of the produced charcoal from cutting wastes, in order to determine the most appropriate pyrolysis coke for this recycling process, which should replace the previously used fossil petroleum coke. For that reason, biomasses were converted into charcoals in a twin-screw-pyrolysis reactor, which were then investigated concerning their specific surface area and porosity as main parameters which influence the reactivity of such alternative reducing agents in the waelz kiln.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	RESTSTOFFE AUS DER PYROMETALLURGIE.....	5
2.1	Stäube aus der Eisen- und Stahlindustrie.....	5
2.1.1	Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen.....	6
2.1.2	Kupolofenstäube.....	8
2.2	Stäube aus der Kupfermetallurgie.....	9
3.	WÄLZPROZESS	11
4.	BIOMASSE.....	13
4.1	Aufbau, Zusammensetzung und Bestandteile von Biomasse.....	13
4.1.1	Zellulose	13
4.1.2	Hemizellulose	14
4.1.3	Lignin.....	14
4.1.4	Sonstige Inhaltsstoffe	14
4.2	Pflanzen- und Holzanatomie.....	15
4.3	Definition und Einteilung von Biomasse	18
4.4	Biomassepotenzial.....	19
4.5	Wandlungs- und Verwendungsmöglichkeiten von Biomasse	23
4.5.1	Thermochemische Umwandlung.....	23
4.5.2	Physikalisch-chemische Umwandlung	24
4.5.3	Biochemische Umwandlung.....	24
5.	HOLZKOHLEHERSTELLUNG BZW. PYROLYSE.....	25
5.1	Vorgänge bei der Pyrolyse.....	25
5.2	Vergleich von Holzkohle und fossilem Koks.....	29
5.3	Verfahren zur Herstellung von Holzkohle.....	31
5.3.1	Meilerverfahren.....	31
5.3.2	Retortenverfahren.....	33
5.3.3	Spülgasverfahren	34
5.3.4	Weitere kontinuierlich arbeitende Reaktoren.....	35
6.	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE UND POROSITÄT VON KOHLENSTOFFTRÄGERN.....	40
6.1	Messung poröser Oberflächen mittels Gasadsorption.....	40
6.2	Einflussmöglichkeiten auf die spezifische Oberfläche von Holzkohle	42

7.	EXPERIMENTELLES	47
7.1	Pyrolysereaktor.....	47
7.1.1	Versuchsaufbau.....	47
7.1.2	Versuchsdurchführung.....	48
7.2	Oberflächen- und Porositätenbestimmung	52
7.2.1	Versuchsaufbau.....	52
7.2.2	Versuchsdurchführung.....	54
7.2.3	Auswertung der Oberflächen- und Porositätsmessung	55
8.	VERSUCHSERGEBNISSE.....	60
8.1	Optische Charakterisierung der Schnittabfälle und der Holzkohle.....	60
8.2	Resultate der Verkokungsversuche	62
8.3	Prüfungsergebnisse der Reaktivitätsversuche	65
8.4	Ergebnisse der Oberflächenmessung	66
8.5	Ergebnisse der Porositätenmessung in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.....	70
8.6	Ergebnisse der Porositätenmessungen in Abhängigkeit der Verweilzeit	74
9.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	79
10.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	82
11.	LITERATUR	84
12.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A – Z	88
13.	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	89

1. Einleitung

Die aus Holzkohle entstandenen Höhlenmalereien in der Chauvet-Höhle in Südfrankreich belegen, dass der Cro-Magnon-Mensch vor 38.000 Jahren in der Lage war, Holzkohle herzustellen. Somit ist die Holzkohle das erste von Menschenhand hergestellte synthetische Produkt, mit dem es möglich war, Bronze zu schmelzen und zu kochen. Selbst heutzutage findet Holzkohle noch Anwendung in speziellen technischen Bereichen. So wurde im Jahre 1998 in Norwegen beispielsweise noch ungefähr 100.000 t Holzkohle zur Siliziumherstellung verwendet [1].

Auch im Mittelalter und in Zeiten der industriellen Revolution war dieses Produkt noch bekannt. So wurde um 1880 sämtliches Roheisen mit Hilfe von Holzkohle hergestellt. Obwohl dieser Kohlenstoffträger schon sehr früh bekannt war, ist er doch mit dem Aufkommen der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas in Vergessenheit geraten, da diese bessere chemische und mechanische Eigenschaften aufweisen. Vor allem die Erfindung der Koksproduktion in Kokereien verdrängte die bisher verwendete Holzkohle aus metallurgischen Anwendungen. Da in den letzten Jahren die Metallproduktion aufgrund des wirtschaftlichen Wachstums von Ländern wie China und Indien ständig anstieg, ist auch der Anfall von Reststoffen stetig gewachsen. Die Deponierung dieser oft schwermetallhaltigen Rückstände stellt bezüglich ihrer Eluierbarkeit ein Problem dar, weshalb die Deponierung zu vermeiden bzw. großteils von den Behörden bereits verboten ist. Die Aufarbeitung dieser Reststoffe ist jedoch aufgrund ihrer hohen Metallgehalte, vor allem von Zink, durchaus sinnvoll. Recycling benötigt jedoch Kohlenstoff als Reduktionsmittel, wodurch zum Teil große Mengen an CO_2 emittiert werden. Die Emission von CO_2 , einem Treibhausgas, stellt aber ein Problem dar, da der vermehrte Ausstoß von CO_2 vor allem in Zukunft aufgrund der Umweltgesetzgebung mit erheblichen Kosten verbunden sein wird. Da die Verwendung von Biomasse bzw. daraus hergestellte Holzkohle CO_2 -neutral ist, ist es möglich den CO_2 -Fußabdruck zu senken und somit den Prozess umweltfreundlich zu betreiben. Zusätzlich erfolgt eine Einsparung der Kosten aufgrund der CO_2 -Emissionen. Das ursächliche Problem bei der Emittierung von Kohlendioxid ist die Verstärkung des Treibhauseffektes, das heißt durch die Umstellung von Petrolkoks auf Holzkohle sollte eine klimaschonende Prozessführung bei metallurgischen Prozessen durchaus möglich sein [2]. An dieser Stelle soll der Treibhauseffekt erwähnt werden, da durch den vom Menschen bzw. dessen Industrie verursachten zusätzlichen Ausstoß von strahlungsaktiven Spurengasen die Erwärmung der Erde voranschreitet. Ohne Atmosphäre und somit ohne Treibhauseffekt hätte die Erde eine mittlere Oberflächentemperatur von -18 °C . Die ungefähre tatsächliche Temperatur beträgt allerdings $+15\text{ °C}$, die sich dank des Wasserdampfes als wichtigstes und natürliches Treibhausgas eingestellt hat. Der erste Wissenschaftler, der die Vermutung anstellte, dass

CO₂ einen Einfluss auf den Wärmehaushalt der Erde hat, war Arrhenius. Das CO₂-Molekül hat mit CH₄ und N₂O gemein, dass diese strahlungsaktiv sind. Das heißt, sie lassen zuerst das Sonnenlicht ungehindert auf den Erdboden durch, der sich durch die auftreffende Strahlungsenergie erwärmt. Die von der Erde emittierte Infrarotstrahlung wird dann allerdings von den Treibhausgasen absorbiert, wobei diese Strahlung in Wärmeenergie umgewandelt wird. Es kommt zwangsläufig zu einer stetigen Erwärmung der unteren Luftschichten und somit zu einer Veränderung des Weltklimas, da die anthropogenen Treibhausgasemissionen das atmosphärische Gleichgewicht zerstören. In Abbildung 1-1 ist dieses Phänomen schematisch dargestellt [3].

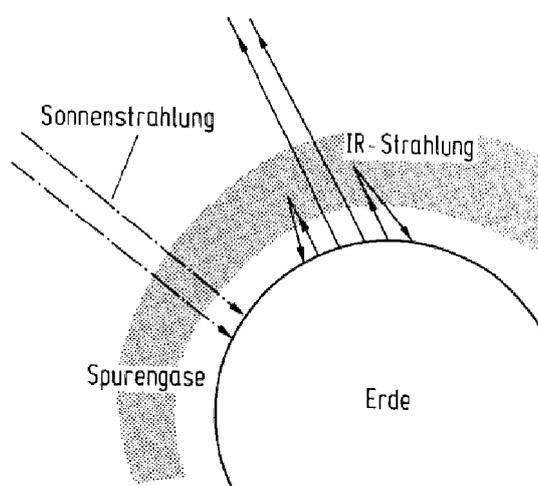


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Treibhauseffektes [3]

Durch die zusätzlichen, vom Menschen erzeugten, CO₂-Emissionen ist in weiterer Folge auch der Kohlenstoffkreislauf gestört, wie dies auch in Abbildung 1-2 grafisch zu sehen ist. Das in den Pflanzen vorhandene Chlorophyll wandelt das aus dem Erdreich stammende Wasser und das atmosphärische CO₂ mit Hilfe von Sonnenlicht in organische Substanzen, welche für das Wachstum sorgen, und Sauerstoff, der in die Umgebung gelangt, um. Der Kreislauf schließt sich, da die Pflanze ungefähr die Hälfte der Biomasse für Lebensprozesse benötigt und somit wieder verbraucht. Der andere Teil gelangt durch Fäulnis- und Verwesungsprozesse wieder in die Atmosphäre. Durch die Verwendung fossiler Energieträger sowie durch Brandrodungen gelangt mehr CO₂ in die Atmosphäre als von den Pflanzen durch die Photosynthese wieder in organische Substanz und O₂ umgewandelt werden kann [3].

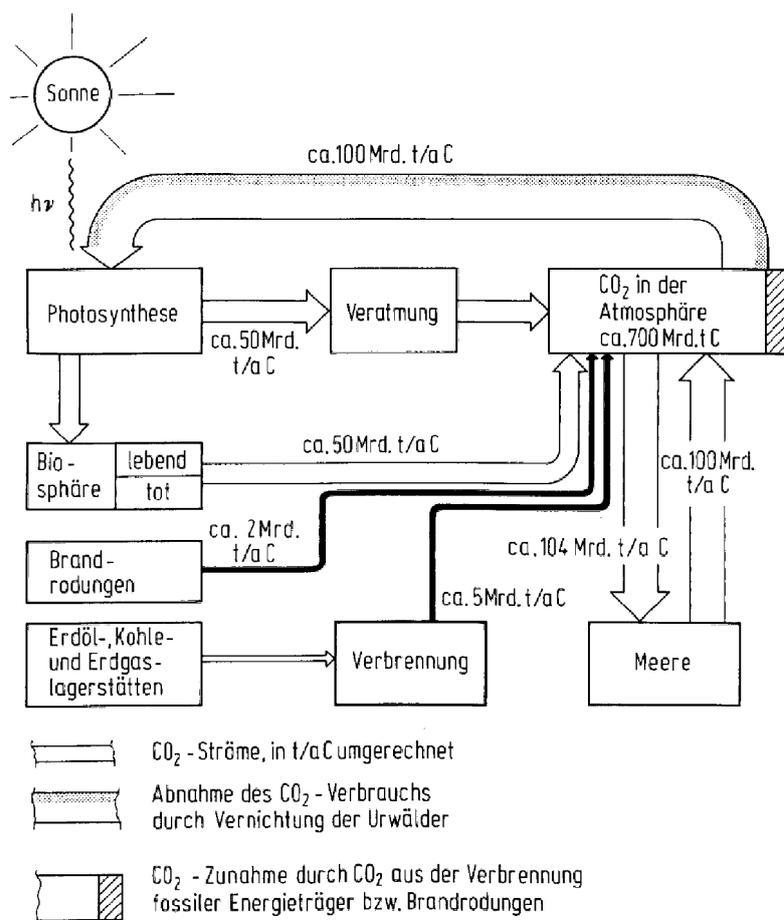


Abbildung 1-2: Veranschaulichung der Störung des natürlichen Kohlenstoffkreislaufes durch die Emission von fossilen Energieträgern [3]

Aufgrund der stetigen Klimaerwärmung verursacht durch den Treibhauseffekt, sahen sich viele Regierungen gezwungen ihre Umweltgesetzgebung hinsichtlich CO_2 -Emissionen zu verschärfen. Es wurden CO_2 -Steuern bzw. ein Zertifikatehandel eingeführt. Aus diesem Grund entstand die Idee, ein CO_2 -neutrales Reduktionsmittel für die Aufarbeitung schwermetallhaltiger Reststoffe aus der Metallurgie zu finden. Da in der Land- und Forstwirtschaft jährlich große Mengen an Schnittabfällen entstehen, ist es naheliegend, diese bisher ungenutzten Materialien für einen Einsatz in metallurgischen Aggregaten, im Speziellen in einem Wälzrohr, zu untersuchen. Für einen direkten Einsatz in einem Wälzrohr zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben ist diese Biomasse noch nicht geeignet, weshalb sie durch eine Pyrolyse veredelt werden muss. Um die geeignetsten Parameter für die Verkokung zu finden, stehen mehrere Verfahren zur Charakterisierung zur Verfügung. Hauptvoraussetzung für das Ersatzreduktionsmittel ist eine niedrige Reaktivität, das heißt eine niedrige Reaktionsfähigkeit im Wälzprozess. Eine wichtige Eigenschaft diesbezüglich ist die spezifische Oberfläche und Porosität der Holzkohle, da mit steigender Oberfläche die Reaktionsfähigkeit steigt. Da eine frühzeitige Reaktion im Wälzrohr zu unterbinden ist, soll

das Reduktionsmittel eine möglichst geringe spezifische Oberfläche und Porosität aufweisen. Diese Arbeit untersucht mehrere, mit unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten hergestellte Holzkohlen auf ihre Reaktionsfähigkeit und Oberfläche, um eine Aussage zu treffen, welche Herstellungsparameter am besten für die Erzeugung eines reaktionsträgen Ersatzreduktionsmittels geeignet sind.

2. Reststoffe aus der Pyrometallurgie

Die in dieser Versuchsreihe hergestellte und charakterisierte Holzkohle soll Petrolkoks bei der Aufarbeitung von schwermetallhaltigen Reststoffen aus der Pyrometallurgie substituieren. Dafür sind Kenntnisse zu den anfallenden Reststoffarten sowie deren Mengen absolut notwendig. Typische Reststoffe sind Schlacken und Stäube aus der Eisen- und Stahlindustrie sowie aus der Kupfermetallurgie. Diese enthalten zum Teil hohe Inhalte an Zink sowie gesundheitsschädliche und teilweise eluierbare Schwermetalle wie Blei und Kadmium. Aus diesen Gründen ist eine Deponierung dieser Reststoffe verboten. Die hohen Metallinhalte machen jedoch eine Aufarbeitung dieser Reststoffe interessant. Deswegen ist zu klären, welches Verfahren am besten für die Aufarbeitung entsprechender Materialien geeignet ist.

2.1 Stäube aus der Eisen- und Stahlindustrie

Die Produktionsmengen von Rohstahl von 1998-2010 sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Dabei ist der kontinuierliche Anstieg seit 1998, abgesehen von den Einbrüchen 2008 und 2009 aufgrund der Wirtschaftskrise, ungebrochen. Daraus folgt, dass auch die anfallenden Reststoffmengen, die bei der Stahlproduktion entstehen, angestiegen sind bzw. in den nächsten Jahren weiter ansteigen werden [4].

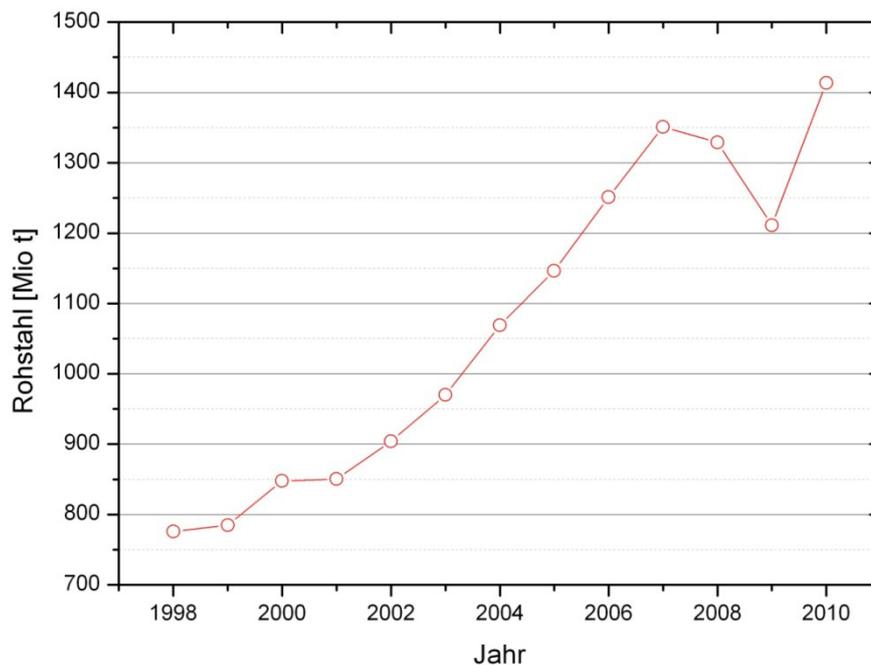


Abbildung 2-1: Menge an hergestelltem Rohstahl zwischen 1998 und 2010 [4]

Die Rohstahlerzeugung betrug im Jahr 2010 1,41 Mrd. t, wie in Abbildung 2-1 grafisch dargestellt. Die bei der Produktion des Stahles anfallenden Stäube stammen vorwiegend aus dem LD-Konverter und dem Elektrolichtbogenofen. Weiters fallen in der Gießereiindustrie Stäube im Kupolofen an. In Tabelle 2-1 ist eine beispielhafte chemische Zusammensetzung dieser in den jeweiligen Aggregaten entstehenden Stäube angegeben [5].

Tabelle 2-1: Chemische Zusammensetzung von LD-, EAF-, und Kupolofenstäuben [5]

Ursprung	Fe	Zn	Pb	Cu	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃	K	Na	Cd	F	Cl	C	S
EAF	16,9	38,7	4,5	0,42	7,4	2,9	1,9	1,1	1,5	1,8	2,1	0,09	0,3	5,38	0,74	0,51
LD	43,3	17,2	0,16	0,02	1,7	11,2	2,7	1	0,3	0,3	0,24	<0,02	0,03	<0,1	0,76	0,12
Kupolofen	13,8	29,2	0,02	0,05	23,8	8,5	1,4	0,9	3	1	0,47	<0,02	0,03	<0,1	5,17	0,47

Wie in Tabelle 2-1 dargestellt, kann die Menge an Zn im EAF durchaus bei bis zu 40 % liegen. Der Zn-Gehalt bei Stäuben aus dem Kupolofen beträgt ungefähr 30 %. Aufgrund des geringeren Schrottsatzes im LD-Konverter ist auch der Zn-Gehalt im resultierenden Staub geringer. Deshalb ist eine Aufarbeitung dieser Stäube weniger wirtschaftlich. Daraus folgt, dass in weiterer Folge nur mehr die Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen und dem Kupolofen betrachtet werden sollen.

2.1.1 Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen

Die Elektrostahlwerke produzierten im Jahre 2009 eine Stahlmenge von rund 29 Mio. t [4], wobei eine Staubmenge von ca. 5,8 Mio. t angefallen ist. Davon wurden aber nur ca. 2,6 Mio. t Staub aufgearbeitet. Der Rest gelangte auf Deponien und ist somit für eine Aufarbeitung verloren. Daraus ist zu sehen, dass hier noch ein starkes Potenzial für zusätzliche Aufbereitungsanlagen besteht [6].

Die Reststoffe aus dem Elektrolichtbogenofen stellen bezüglich ihrer Deponierbarkeit ein Problem dar, weil durch ihre Halogenverbindungen mit Schwermetallen eine Gefährdung für die Verunreinigung des Grundwassers gegeben ist.

Die Stäube entstehen im Stahlherstellungsprozess einerseits durch das schnelle Aufsteigen von CO-Blasen aus der Schlacke, wobei diese an der Badoberfläche aufplatzen und kleine Filmtröpfchen mitreißen, die dann mit dem Abgasstrom ausgetragen werden. Andererseits verdampfen durch die hohen Temperaturen des Lichtbogens das gesamte Zink sowie sämtliche anderen Schwermetalle wie z. B. Pb und Cd, sowohl in metallischer wie auch teilweise in oxidischer Form. Über die Abgasfilteranlage gelangen die Stäube zur Aufbereitung, wo das Zink zurückgewonnen werden soll [7]. In Abbildung 2-2 ist der Entstehungsmechanismus der Filmtropfen zu sehen. Die ebenfalls entstehenden Jettropfen

spielen eine untergeordnete Rolle, da sie viel größer sind, wodurch sie durch die Schwerkraft auf die Badoberfläche zurückfallen [8].

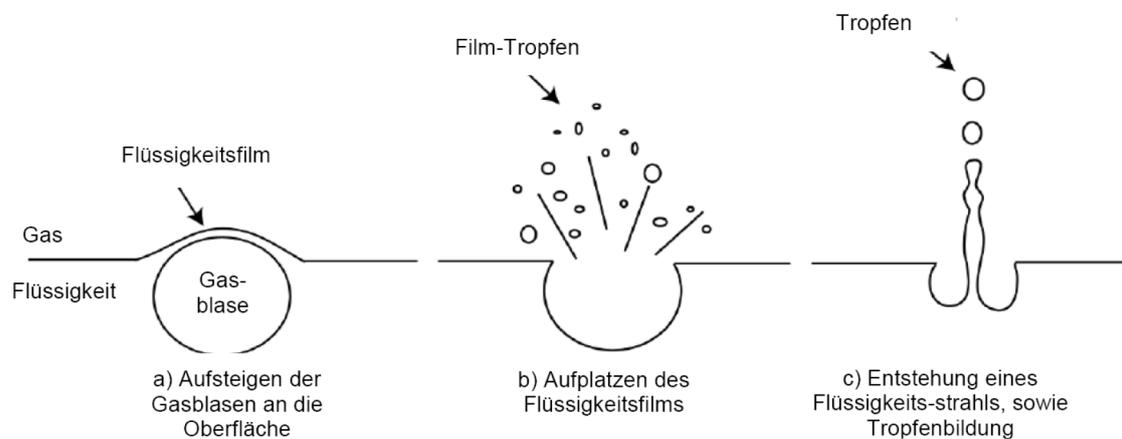


Abbildung 2-2: Mechanismus der Filmtröpfchenentstehung [8]

Die Zusammensetzung von Elektrolichtbogenofenstäuben variiert sehr stark, da diese in erheblichem Maß von den Einsatzmaterialien abhängt. In der Literatur sind unterschiedliche Konzentrationen der Elemente angegeben, welche in Tabelle 2-2 zusammengefasst sind [9].

Tabelle 2-2: Elementverteilung von EAF-Stäuben [9]

Element	%	Element	%	Element	%
Fe	10-45	Mn	1-5	Al	0,10-1,50
Zn	2-46	Cu	< 3	C	0,11-2,36
Pb	0,40-15,14	Si	1-5	S	1,50-2,50
Cr	0,2-11,0	Ca	1-25	Na	0,50-1,80
Cd	0,01-0,30	Mg	1-12	K	0,35-2,30

Der bei der Stahlherstellung entstehende Staub ist in zwei Gruppen zu unterteilen. Feine, kleine Staubpartikel (< 20 µm), die den Großteil des Staubes ausmachen und auch fast sämtliches Zink enthalten, sowie 20-1000 µm große Teilchen, deren chemische Zusammensetzung jener der Schlacke, den Legierungselementen oder des fertigen Stahles entspricht [8]. Der Staub ist sehr komplex aufgebaut und besteht hauptsächlich aus Oxiden, Silikaten und Sulfiden. Einen großen Teil nehmen die Oxide Fe_3O_4 , ZnFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ und ZnO ein. Weiters sind im Staub Mischformen der Oxide in Form von Spinellen zu finden [7], [10].

2.1.2 Kupolofenstäube

Der Kupolofen ist das am häufigsten anzutreffende Schmelzaggregat in Gießereien. Auch hier können Schrotte, wie z. B. Stahlschrott, Produktionsabfälle, Gussbruch, Späne und Kreislaufmaterial, eingesetzt werden. Der im oberen Bereich des Kupolofens entstehende Gichtstaub enthält aufgrund des eingesetzten Schrottes wiederum Zink. Wie bereits in Tabelle 2-1 erläutert, beläuft sich der Fe-Anteil auf ungefähr 8-15 % und der Zn-Gehalt kann bis zu 30 % betragen, wodurch sich eine Aufarbeitung dieser Reststoffe lohnt. Der ungefähre Staubanfall pro Tonne Gusseisen beträgt zwischen 6 und 15 kg und wird ebenfalls durch eine entsprechende Abgasnachbehandlung gesammelt wird [11]. Bei einer produzierten Menge von 94,9 Mio. t Gusseisen und bei einer Annahme, dass 70 % davon aus dem Kupolofen stammen [12], beläuft sich die Staubmenge aus der Gießereiindustrie auf 0,40-1,00 Mio. t. Eine chemische Zusammensetzung von Kupolofenstäuben eines japanischen Gusseisenproduzenten kann der Tabelle 2-3 entnommen werden [13].

Tabelle 2-3: Chemische Zusammensetzung mehrerer Kupolofenstaub-Proben aus der Gießereiindustrie [13]

Gew-%	Charge 1	Charge 2	Charge 3
O	39,5	42,6	42,8
Mg	0,5	0,7	0,7
Al	2,2	1,7	1,4
Si	15,5	17,8	14,8
P	0,1	0,1	0,1
S	0,3	0,3	0,4
K	1,3	1,1	0,9
Ca	4,1	3	2,1
Mn	7,8	6,9	5,3
Fe	11,8	12,6	11,7
Zn	15,3	11,9	18,1
Sn	0,1	0,1	0,1
Pb	> 0,4	0,3	0,3

Wie in Tabelle 2-3 zu sehen, weicht die chemische Zusammensetzung der Staubproben etwas voneinander ab, was auf mehrere Faktoren, wie das Einsatzmaterial, den Kokssatz, die Schlackenbildnern sowie andere Verbrennungsrückständen zurückzuführen ist. Das im Staub enthaltene Zink stammt vollständig von eingesetzten Schrotten [13].

2.2 Stäube aus der Kupfermetallurgie

Die produzierte Menge an Kupfer steigt ebenfalls wie die Stahlproduktion seit 1998 an. Allerdings ist hier der Anstieg nicht dermaßen stark. In Abbildung 2-3 ist der Verlauf der primären, sekundären und der gesamten hergestellten Kupfermenge dargestellt [14].

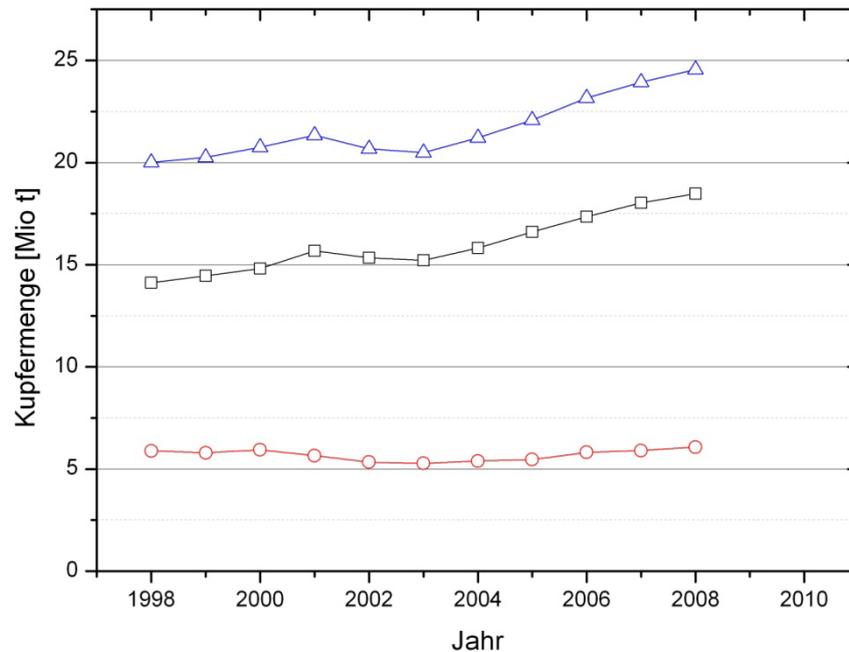


Abbildung 2-3: Verlauf der Kupferproduktion; Schwarz: Primärkupfer, Rot: Sekundärkupfer, Blau: Summe [14]

Die eingesetzten Materialien im Schachtofen bzw. Alternativaggregaten sind Kupferschrotte, die teilweise Verunreinigungen enthalten sowie Bronzen. Durch letztgenannteren Einsatzstoff ist ein Zinkeintrag in den Schachtofen vorhanden. Deshalb ist auch die Aufarbeitung dieser Stäube ein wichtiges Thema in der Sekundärmetallurgie. [15]

Die Stäube aus der Sekundärmetallurgie belaufen sich auf ca. 5-10 % des eingesetzten Materials. Im Jahr 2008 betrug die hergestellte Menge an sekundärem Kupfer 6,076 Mio. t [14], [15]. Da davon ungefähr 29 % aus dem Kupferschachtofen stammen und pro Tonne sekundär hergestelltem Kupfer rund 3 t Kupferschrott eingesetzt wird, ergibt sich somit ein jährlicher Anfall von 0,3-0,6 Mio. t an zinkhaltigem Staub aus dem Schachtofen, der einer Aufarbeitung zuzuführen ist [15], [16], [17].

In nachfolgender Tabelle 2-4 sind jene Elemente aufgelistet, die den Großteil des Staubes darstellen. Neben ZnO tritt auch ZnO.SnO₂ auf. Daneben ist noch reines SnO₂, PbClBr, SiO₂, PbSO₄, CuBr, FeCl₂ sowie 2FeO.SiO₂ im Filterstaub anzutreffen [15].

Tabelle 2-4: Durchschnittliche Verteilung der Elemente bzw. Verbindungen von Stäuben aus der Kupfersekundärmetallurgie [15]

Element/Verbindung	Zn	Pb	Fe	Cu	MnO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	F	Cl	Na	K	S	Br	Sn
Gew-%	40,4	15,6	1,6	5,09	0,08	0,4	1,5	0,51	0,55	0,87	5,46	0,43	0,69	1,98	1,59	2,75

3. Wälzprozess

Das dominierende Verfahren zur Aufarbeitung von zinkhaltigen Reststoffen wie Stäuben aus der Stahlmetallurgie ist das Wälzrohr. Weltweit beträgt der Anteil dieses pyrometallurgischen Verfahrens ungefähr 80 %. Den Rest umfassen Drehherd-, Etagen- und Elektroniederschachtföfen sowie Plasmaverfahren und hydrometallurgische Verfahren. Deshalb soll die Prozessroute von der Anlieferung bis zu den Produkten dieses metallurgischen Aggregats hier näher erläutert werden [6]. Eine grafische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 3-1 zu finden.

Nach der Anlieferung der zinkhaltigen Reststoffe erfolgt eine chemische Analyse dieser Stäube. Nach Zugabe des Reduktionsmittels und der Schlackenbildner sowie einer bestimmten Wassermenge für die Einstellung der Pelletgröße folgt das eigentliche Pelletieren. Die so hergestellten Pellets werden dann sogleich im Wälzrohr eingesetzt. Ein großes Problem bei der Prozessführung ist die Gewährleistung einer konstanten Pelletmischung. Aufgrund mehrerer Lieferanten von Reststoffen aus der Stahlindustrie ist es schwierig, immer dieselbe chemische Zusammensetzung der Aufgabemischung in das Wälzrohr zu erreichen [18].

Die Abmessungen eines Wälzrohres können sehr unterschiedlich sein. Übliche Längen liegen in einem Bereich von 40-65 m. Dabei variieren die Durchmesser zwischen 3 und 4,5 m bei einer durchschnittlichen Umdrehung von 1,2 U/min. Da das Rohr leicht geneigt ist, bewegen sich die Pellets in einer Zeit von 4 bis 6 h durch dieses Aggregat. Nach der Aufgabe der Reststoffe erfolgt eine Vorwärmung dieser Materialien durch die heißen Gase, die im Gegenstrom den Ofen verlassen [18].

Im mittleren Bereich des Rohres befindet sich bei einer Temperatur von 1100-1200 °C die Reduktionszone. Zuerst reagiert der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu CO, welcher dann die Oxide von Zn, Pb sowie teilweise Fe reduziert. Durch diese hohen Temperaturen verdampfen das Zn und das Pb (teils als PbO) zusammen mit allen Chloriden und Fluoriden, die sodann im Gegensatz zum Eisen in die Gasphase gelangen. Aufgrund des Gegenstromprinzips des Wälzrohres ist Sauerstoff durch angesaugte Luft im oberen Bereich vorhanden, wodurch das Zn zu ZnO oxidiert, welches anschließend den Ofen in Richtung Abgasreinigungsanlage als Staub verlässt. Die Schlacke gelangt danach über das untere Ende des Rohres zu einer Kühlanlage. Diese kann als Konstruktionswerkstoff im Straßenbau verwertet werden, was aber nur in bestimmten Ländern erlaubt ist. Großteils gelangt die Wälzschlacke auf Deponien [18].

Vor der Abgaskühlung durchläuft das staubhaltige Abgas einen Grobabscheider, in dem die schwereren Partikel gesammelt und dem Prozess wieder rückgeführt werden. Danach erfolgt die Feinentstaubung in Tuchfiltern, in denen sich auch das Produkt Wälzoxid (ZnO und

Verunreinigungen) findet. Um noch leicht flüchtige Bestandteile wie Quecksilber, Arsen und Cadmium sowie auch Dioxine und Furane zu beseitigen, ist die Reinigung des verbliebenen Abgases mit Hilfe von Aktivkohle unumgänglich [18].

Das mengenmäßig größte Produkt des Wälzprozesses ist die Wälzschlacke mit ungefähr 680 kg/t Stahlwerkstaub. Diese enthält weniger als 5 % Zn. Der Hauptbestandteil ist Eisenoxid und die zugesetzten Schlackenbildner. Die Schlacke ist soweit inertisiert, dass sie für den Straßenbau eingesetzt werden kann, was allerdings nur in wenigen Ländern erlaubt ist. Desweiteren entsteht noch eine quantitativ große Menge an Abgas von ca. 600 kg/t Stahlwerksstaub, welches, wie schon zuvor erläutert, einer Reinigung zu unterziehen ist und schließlich in die Atmosphäre gelangt. Das Wälzoxid ist mengenmäßig am geringsten (ungefähr 375 kg/t), enthält aber bis zu 70 % Zn, und ist somit unter gewissen Voraussetzungen für die Produktion von metallischem Zink in der Zinkprimärindustrie geeignet [18].

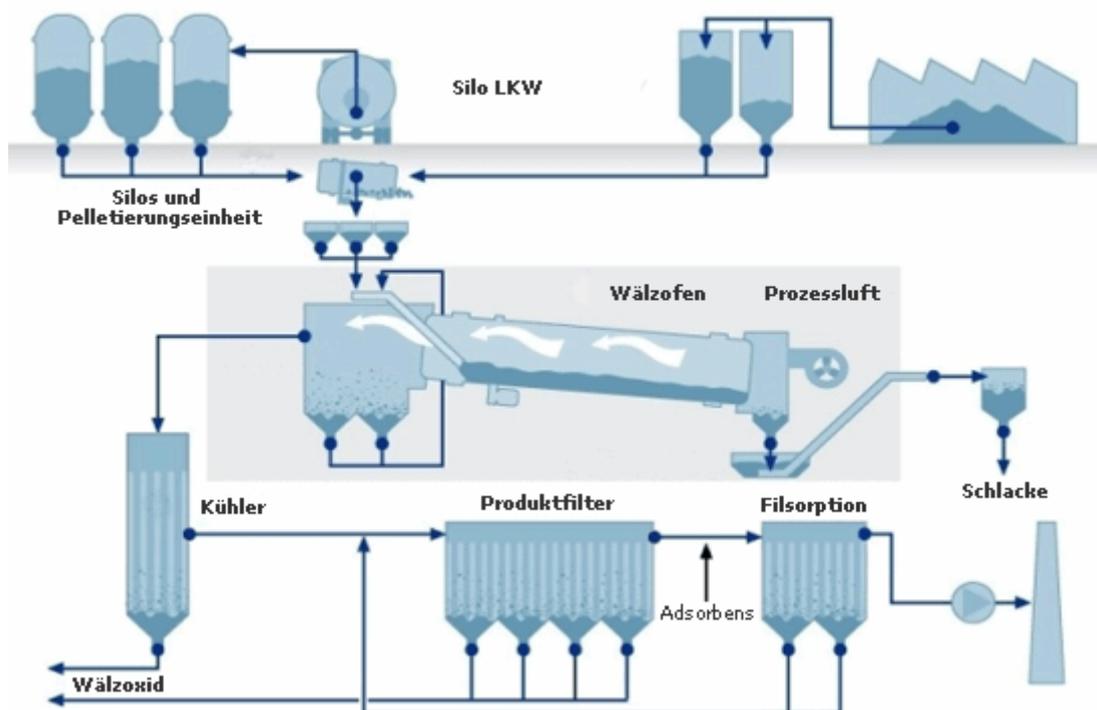


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Wälzprozesses [19]

4. Biomasse

In diesem Kapitel erfolgt eine kurze Einführung in die Entstehung und die Einteilung der Biomasse nach ihrer Entstehungsart und ihrer Bereitstellung für eine Nutzung als Energiequelle bzw. als Reduktionsmittel. In weiterer Folge soll ein Überblick über die Wandlungsmöglichkeiten gegeben werden. Desweiteren gibt dieser Abschnitt einen Einblick in die Anwendungsgebiete von Biomasse im Anschluss an eine thermische, physikalische oder biologische Umwandlung.

4.1 Aufbau, Zusammensetzung und Bestandteile von Biomasse

Die chemischen Hauptgruppen umfassen die Zellulose, Hemizellulose (Polyose) und das Lignin. Weiters enthalten Pflanzen und Bäume noch andere Inhaltstoffe wie z. B. Mineralstoffe und Fette.

Grundsätzlich besteht Biomasse aus folgenden Bestandteilen, die pflanzenspezifisch variieren (z. B. zwischen Nadel- und Laubhölzern) und dadurch die physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen können [20]:

- 50 % Kohlenstoff
- 43 % Sauerstoff
- 6 % Wasserstoff
- < 1 % Stickstoff
- < 1 % Mineralstoffe

4.1.1 Zellulose

Das am häufigsten anzutreffende Makromolekül auf der Erde ist die Zellulose, bei der es sich chemisch gesehen um ein hochpolymeres Polysaccharid mit einer unverzweigten, kettenförmigen Molekülstruktur handelt. Es hat die Aufgabe, die Formstabilität und Biegefestigkeit in der Zelle als Zellwand zu garantieren. Das Molekül hat eine fadenförmige bzw. lang gestreckte Struktur und ist kettenförmig miteinander verknüpft. Die einzelnen Ketten sind mit den OH-Gruppen über eine Wasserstoffbrückenbindung verbunden. Die Zelluloseketten sind makroskopisch gesehen zu Mikrofibrillen zusammengefasst, die

wiederum eine Makrofibrille bilden. Diese vorhin beschriebene Makrofibrille ist in der Sekundärwand einer Zelle zu finden und gewährleistet die Zugfestigkeit eines Baumes [20].

4.1.2 Hemizellulose

Im Gegensatz zur Zellulose besteht die Hemizellulose nicht aus einem Makromolekül, sondern aus verzweigten Polysacchariden, die aus fünf verschiedenen Zuckermolekülen bestehen. Die auch oft als Polyose bezeichnete Hemizellulose kommt in pflanzlichen Zellwänden und als Reservestoff in Knollen, Samen und Früchten vor. Die gebildeten Ketten sind wesentlich kürzer als bei der Zellulose, zeigen aber eine hohe Anzahl funktioneller Gruppen. Weitere Funktionen sind außer als Unterstützung der Zellulose in der Zellwand noch die Quellfähigkeit zur Steuerung der Membranen und die Sicherstellung der Verklebung der Zellmembran. Die fünf Hauptgruppen bestehen aus Hexosen und Polyosen, deren funktionelle Gruppen durchwegs hydrophil sind, woraus die Quellbarkeit resultiert. Die Konzentration der Hemizellulose ist je nach Baumart unterschiedlich, sie kommt allerdings in allen Wandschichten vor [20].

4.1.3 Lignin

Die Sicherung der Druckfestigkeit ist durch das Lignin garantiert, das nach der Zellulose am zweithäufigsten vorkommt. Dieses dreidimensionale Makromolekül ist hauptsächlich in den verholzten Zellwänden zu finden. Es tritt nur in Verbindung mit Zellulose auf, wo es die Räume zwischen den Fibrillen füllt und verklebt. Der Ligningehalt schwankt über die Dicke und Höhe des Holzes und ist wiederum von der Baumart abhängig. Ein Großteil ist jedoch in der Mittellamelle zu finden. Lignin ist hydrophob und hat keine einheitliche Struktur. Es sind jedoch immer drei verschiedene aromatische Grundbausteine anzutreffen. Die wichtigste Aufgabe des Lignins ist jedoch die Verholzung, da deren Einlagerung in die vorher beschriebenen Polysaccharide den Unterschied zu einer gewöhnlichen Zellwand darstellt [20].

4.1.4 Sonstige Inhaltsstoffe

Alle nachfolgend erwähnten Elemente zählen zu den essentiellen Nährstoffen, die für das Wachstum, für das Überleben und für die Fortpflanzung einer Pflanze notwendig sind. Nicht aufgezählt werden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff [21].

- Stickstoff, als NO_3^- und als NH_4^+
- Kalium, als K^+
- Kalzium, als Ca^{2+}
- Magnesium, als Mg^{2+}
- Schwefel, als SO_4^-
- Chlor, als Cl^-
- weitere wesentliche Spurenelemente wie Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Blei und Zink

Alle Elemente, die hier aufgezählt sind, bewirken hauptsächlich eine Veränderung der Aschequalität und -quantität. Der Gehalt der erwähnten Elemente hängt stark von der Bodenqualität ab und wird auch wesentlich durch Düngung und eventuelle Schwermetallbelastung des Bodens beeinflusst [22].

4.2 Pflanzen- und Holzanatomie

Bei Hölzern kann nicht nur zwischen den einzelnen Baumarten, sondern auch zwischen Hart- und Weichhölzern differenziert werden. Bei Begutachtung eines Schnittes durch den Stamm ist rein visuell ein Unterschied zwischen Splint- und Kernholz, sowie Jahresringen, Früh und Spätholz und vielen weiteren Merkmalen zu erkennen. Diese Besonderheiten, die direkt aus den Umwelteinflüssen (z. B. Schwermetallbelastung des Bodens) beim Wachstum des Baumes hervorgehen, haben in weiterer Folge wesentliche Auswirkungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes. Sei es als Ausgangsstoff für die Möbelindustrie oder aber als Ausgangsstoff für die Verwendung als Reduktionsmittel in metallurgischen Aggregaten [23].

Die Struktur des Holzes besteht im Wesentlichen aus Verstärkungs-, Leitungs- und Speicherzellen. Die Verteilung dieser Zellen hängt davon ab, ob das Holz von Nadelbäumen (Weichholz) oder von Laubbäumen (Hartholz) stammt. Durch den radialen, tangentialen und axialen Schnitt durch das Holz in Abbildung 4-1 sind die Anordnung, der Verlauf und der Unterschied zwischen den Zellen der zwei Holzarten deutlich zu erkennen [23].

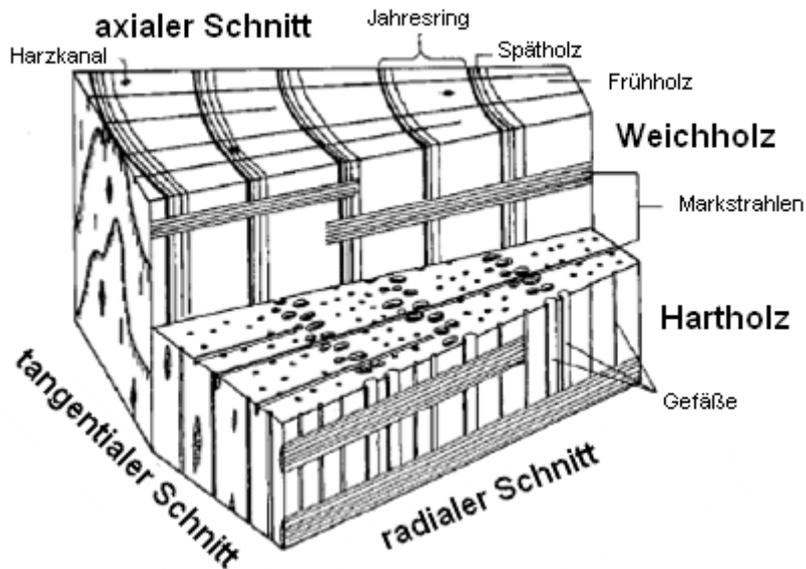


Abbildung 4-1: Radialer, tangentialer und axialer Schnitt durch einen Hart- bzw. Weichholzstamm [23]

Unter Zuhilfenahme eines Rasterelektronenmikroskops (REM) sind die Abgrenzungen zwischen den einzelnen Schichten in der Holz-Zellwand zu erkennen [23].

Die konzentrische Anordnung der Zellwandschichten wird durch die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und durch unterschiedliche Orientierungen der Strukturelemente verursacht. In dieser Größenordnung müssen die Komponenten in ein Bauelement, der Cellulose, und in eine Unterkomponente, der Polyose und dem Lignin, unterteilt werden. Wenn die Polyosen- und Ligninschichten entfernt sind, ist die Textur der Cellulose-Elemente, genannt Fibrillen, zu erkennen. Diese hier beschriebene Einteilung der unterschiedlichen Komponenten des Holzes ist in Abbildung 4-2 wiedergegeben [23].

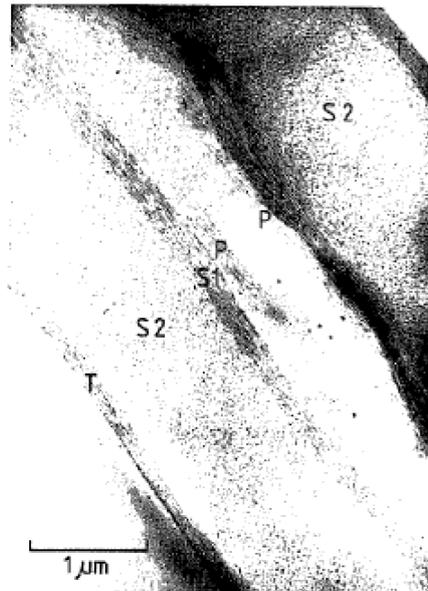


Abbildung 4-2: TEM-Aufnahme des Zellulose-Skelettes eines Weichholzes mit den einzelnen Schichten; P=primäre Wand, S1=sekundäre Wand 1, S2=sekundäre Wand 2, T=tertiäre Wand [23]

Verschiedene elektronenmikroskopische Beobachtungen führten zu einem Modell der Zellwandstruktur, wie es in Abbildung 4-3 zu sehen ist [23].

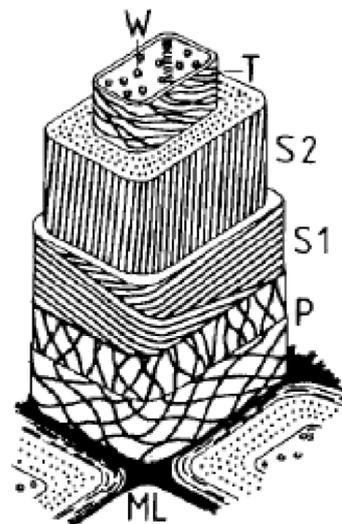


Abbildung 4-3: Modell der Zellwandstruktur eines Weichholzes; ML=mittlere Lamelle, P=primäre Wand, S1=sekundäre Wand 1, S2=sekundäre Wand 2, T=tertiäre Wand, W=Warzenschicht [23]

Zwischen den einzelnen Zellen befindet sich eine dünne Schicht, die mittlere Lamelle, welche die Zellen zusammenklebt, um das Gewebe zu bilden. Obwohl einzelne Fibrillen die Mittellamelle überqueren können, ist diese Schicht in der Regel frei von Cellulose [23].

4.3 Definition und Einteilung von Biomasse

Definitionsgemäß beinhaltet der Begriff Biomasse folgende organischen Stoffe [22]:

- Lebende Pflanzen (Phytomasse) und Tiere (Zoomasse),
- deren Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle,
- sowie abgestorbene Pflanzen und Tiere, die allerdings noch nicht fossil sind und
- organische Stoffe mit einer vorgeschalteten technischen Anwendung oder Nutzung.

Einen Grenzfall stellt Torf dar, der sich am Ende der Verrottung und am Beginn der fossilen Umwandlung befindet. Eigentlich fällt dieser, rein definitionsgemäß, nicht mehr unter den Begriff „Biomasse“. In einigen Ländern, wie z. B. Schweden oder Finnland, zählt Torf allerdings noch zu den Biomassen [22].

Desweiteren kann eine zusätzliche Einteilung nach der Entstehungsgeschichte erfolgen [22]:

- Primäre Biomasse entsteht durch die direkte Umwandlung von Sonnenenergie mit Hilfe der Photosynthese. Die gesamte Phytomasse und deren Rückstände fallen somit in diesen Bereich.
- Sekundäre Biomasse nimmt Energie nur indirekt über das Sonnenlicht auf. Nur höhere Organismen (Zoomasse) sind dazu in der Lage. Auch die Exkremente der Tierwelt zählen zu den Sekundärprodukten.

In einer sogenannten Bereitstellungskette für Biomasse kann der Lebensweg von ihrer Herkunft bis hin zu ihrer vollständigen Umwandlung zu thermischer oder elektrischer Energie und in weiterer Folge als Kraft oder Wärme abgelesen werden. In jeder Bereitstellungskette ist der Ablauf der folgende: Zu Beginn des Lebensabschnittes steht die Produktion, an der sich die Bereitstellung anschließt. Am Schluss der Kette muss die Nutzung, Verwertung und die Entsorgung der Rückstände gewährleistet sein. Jede Kette wird wiederum von Randbedingungen, wie z. B. ökonomische, technische und administrative Faktoren wesentlich beeinflusst, die für die Umsetzung des Prozesses notwendig sind. In Abbildung 4-4 ist eine typische Bereitstellungskette zur End- bzw. Nutzenergiebereitstellung für Biomasse zu sehen [22].

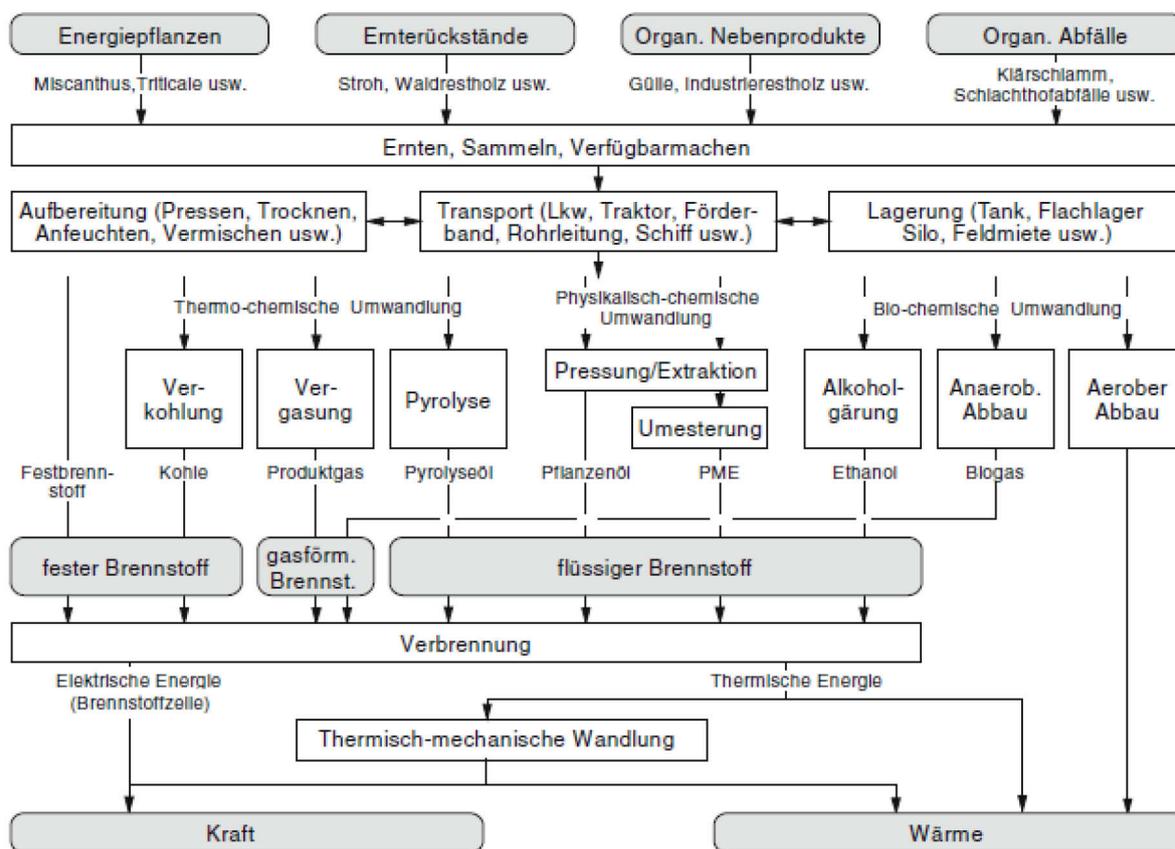


Abbildung 4-4: Möglichkeiten zur Bereitstellung von Energie aus Biomasse [22]

4.4 Biomassepotenzial

Dieser Abschnitt befasst sich mit den jährlich anfallenden Mengen an Biomasse weltweit und in der Bundesrepublik Deutschland. Für die Bundesrepublik ist der jährliche Anfall von Biomasse statistisch sehr gut erfasst, wohingegen für das globale Biomassepotenzial nur grobe Schätzungen vorhanden sind.

Eine Einteilung der Biomasse nach ihrer Verwendung als Energieträger erfolgt im Kapitel 4.5. Eine weitere Möglichkeit zur Klassifizierung kann nach ihrem Ursprung oder nach ihrem Aufbau erfolgen. In Abbildung 4-5 ist ein Flussbild dargestellt, nachdem die anfallende Biomasse folgendermaßen gegliedert ist [24]:

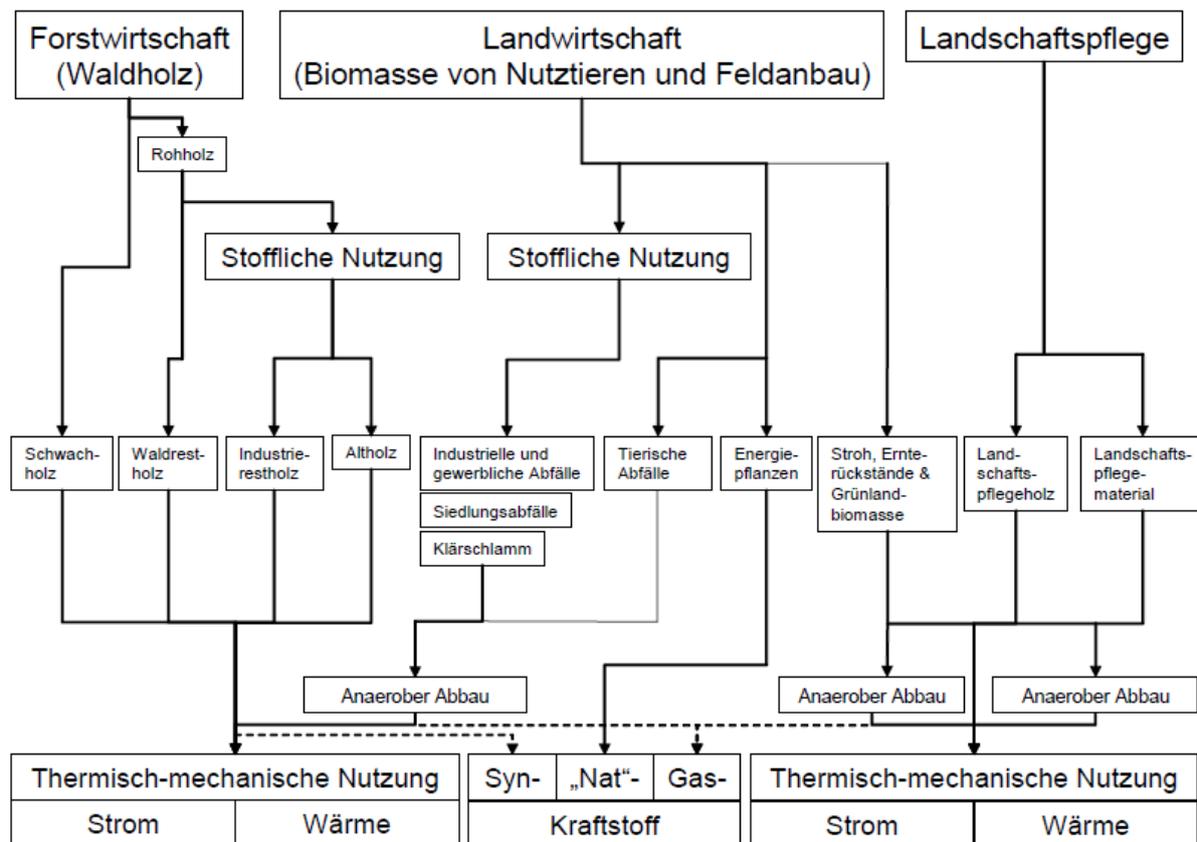


Abbildung 4-5: Einteilung von Biomasse nach ihrem Ursprung [24]

Der erste große Teil der anfallenden Biomasse stammt aus der Forstwirtschaft. Aufgrund einer sehr guten statistischen Erfassung sind hier sehr genaue Mengen bekannt. Waldholz, das nicht stofflich genutzt wird, fällt unter die Kategorie Schwachholz und Waldrestholz, welche auf eine Menge von 4-7 bzw. 4,6-9,6 Mio. t/a Trockensubstanz geschätzt wird. Die mögliche energetische Nutzung beläuft sich dabei auf 80-180 bzw. 110-130 PJ/a [24].

Das Industriestholz ist ein weiterer Bestandteil aus der Forstwirtschaft, welcher hauptsächlich aus Sägewerken sowie aus der Holz-, Bau-, und Möbelindustrie stammt. Die jährlich in Deutschland anfallenden Mengen belaufen sich auf 8,1-9,8 Mio. t Frischmasse (ungefähr 30 % Wassergehalt), wobei zwischen 3,65 und 4 Mio. t Frischmasse, das entspricht 55-57 PJ, energetisch nutzbar sind [24].

Das Alt- oder Gebrauchtholz ist das Material mit der geringsten Anfallmenge. Nur maximal 8 Mio. t Frischmasse, von denen ungefähr 6 Mio. t für eine energetische Nutzung zur Verfügung stehen, fallen hier an. Dies entspricht einer Energie von 80 PJ/a, welche allerdings höher ist als bei Industriestholz [24].

Der zweite große Teil an Biomasse entstammt der Landwirtschaft. Diese lässt sich unterteilen in strohartige Biomasse, tierische Abfälle sowie in Ernterückstände und Gras. Insgesamt beläuft sich der Anfall dieser Reststoffe auf 258,8 Mio. t Frischmasse pro Jahr.

Davon sind zwischen 21,8 und 26,6 Mio. t Trockensubstanz energetisch nutzbar. Das heißt, das Potenzial dieser Biomasse entspricht einer ungefähren Energie von 156,1-262 PJ/a [24]. Den letzten Punkt betreffen die Reste aus der Landschaftspflege. Diese stammen aus Schnittabfällen und Gräsern von Parks, Straßenrandpflege, Friedhöfen sowie auch Landschaftspflegematerial. Die hier aufgezählten Biomassen machen den geringsten Anteil mit ungefähr 3,1 Mio t Frischmasse der jährlich anfallenden Menge aus. Die dafür nutzbare Menge für die Umsetzung zu Energie beläuft sich auf ca. 0,45-0,9 Mio t Trockensubstanz, was etwa 9,8-22 PJ entspricht [24].

Es ist hier sehr deutlich zu erkennen, dass die jährlich anfallenden Mengen an Biomasse in Deutschland gut erfasst sind. Jedoch sind für den globalen Biomasseanfall nur Schätzungen vorhanden.

Weltweit stehen ungefähr 240 bis 500 Mio. Hektar an Anbaufläche zur Verfügung, abhängig vom Nahrungsmittelbedarf der Weltbevölkerung. Werden nun sämtliche Reststoffe aus der Landwirtschaft miteinbezogen, steht eine Energiemenge von 80-170 EJ zur Verfügung. Diese ergibt sich aber ohne Umwandlungsverluste, sodass die tatsächlich verfügbare Energiemenge deutlich geringer ist. Ein weiteres Problem ist die Verfügbarkeit der Biomasse. Nur ca. 50 % der genannten Menge sind aufgrund wirtschaftlicher und politischer Faktoren direkt zugänglich [25].

In Abbildung 4-6 ist beispielsweise das technische Potenzial von halmgutartigen Rückständen (Begasse, Reisspelzen, Stroh und Sonstige) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass vor allem in Asien, im Gegensatz zum Rest der Welt, noch beträchtliche Potenziale vorhanden sind [22].



Abbildung 4-6: Biomassepotenzial von Bagasse, Reisspelzen, Stroh und sonstiger halmgutartiger Rückstände [22]

In weiterer Folge sollen auch die holzartigen Rückstände erwähnt werden. Eine Grafik davon ist in Abbildung 4-7 gegeben, wonach in Nordamerika und Asien deutliche Potenziale zu erkennen sind [22].

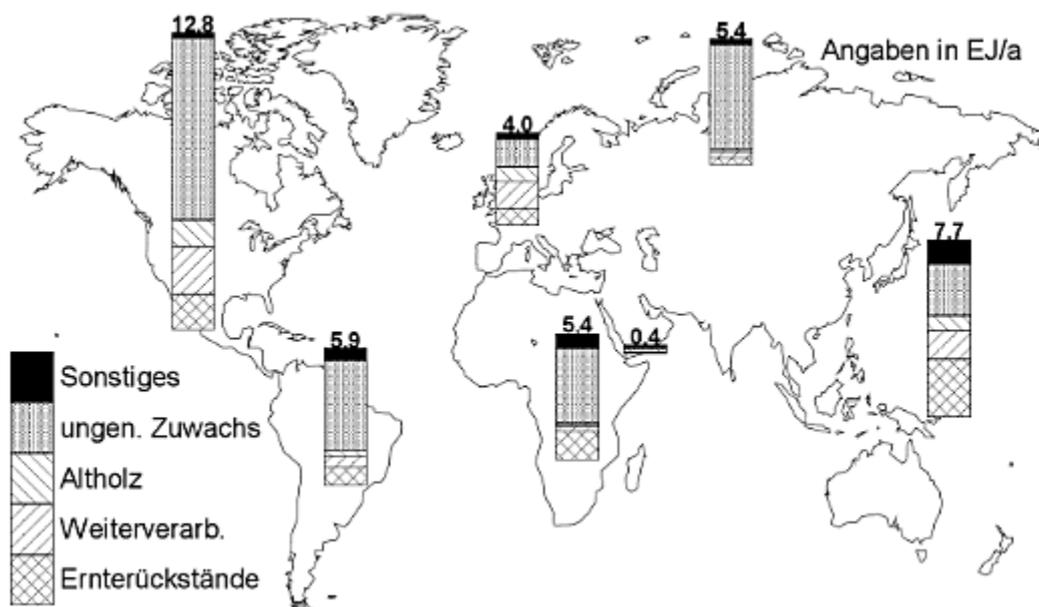


Abbildung 4-7: Biomassepotenzial von ungenutzten Holzzuwächsen, Altholz sowie Ernte- und Weiterverarbeitungsrückständen [22]

Im Anschluss gibt Tabelle 4-1 einen Überblick der möglichen Biomassepotenziale in den verschiedenen Regionen der Welt. Bei genauerer Betrachtung ist zu sehen, dass auf jedem Kontinent in Summe ungefähr die gleiche nutzbare Energiemenge vorhanden ist, die für eine Verwertung zur Verfügung steht [22].

Tabelle 4-1: Regionaler Anfall der Biomasse pro Jahr [22]

in EJ/a	Europa und Eurasien	Nordamerika	Lateinamerika und Karibik	Afrika	Asien	Mittlerer Osten	Summe
Holz	9,4	12,8	5,9	5,4	7,7	0,4	41,6
Halmgut	2,3	2,2	1,7	0,9	9,9	0,2	17,2
Dung	1	0,8	1,8	1,2	2,7	0,1	7,6
Biogas	0,4	0,3	0,6	0,4	0,9	0	2,6
Energiepflanzen	6,2	4,1	12,1	13,9	1,1	0	37,4
Summe	18,9	19,9	21,5	21,4	21,4	0,7	103,8

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nur ein geringer Teil, der hier erwähnten anfallenden Mengen, bis jetzt energetisch verwertet wird. Desweiteren ist die statistische Reichweite der anfallenden Biomassen weitestgehend unbekannt. Ausschließlich für die Forstwirtschaft sind sehr genaue Zahlen vorhanden. Somit kann die nicht verwertete Biomasse und der bislang unbekannte Rest, welcher sonst oftmals verrottet, für einen Pyrolyseprozess herangezogen werden und einem Einsatz in einem metallurgischen Reaktor zur Aufarbeitung von schwermetallhaltigen Reststoffen, wie dem Wälzrohr, zugeführt werden.

4.5 Wandlungs- und Verwendungsmöglichkeiten von Biomasse

Die Umwandlung der Biomasse in einen geeigneten Energieträger kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, die hier kurz erläutert werden sollen.

4.5.1 Thermochemische Umwandlung

Zu den thermochemischen Verfahren zählen die Vergasung, Verkohlung und die Verflüssigung von festen Einsatzstoffen. Dabei ist der Einfluss von Wärme bei der Transformation in einen Sekundärenergieträger am wesentlichsten [22].

Die Vergasung ist ein unterstöchiometrischer Prozess (Sauerstoffmangel), bei dem die Entstehung von gasförmigen Produkten die oberste Priorität hat. Der Kohlenstoff und das eingesetzte Vergasungsmittel bilden größtenteils CO und H₂. Gleichzeitig liefert das Einsatzmaterial die notwendige Prozesswärme durch Verbrennung. Das Produktgas ist in Gasmotoren (z. B. in Blockheizkraftwerken) oder für die weitere Herstellung von Methanol, Synthesegas, usw. verwendbar [22].

Bei der Verflüssigung steht die maximale Umsetzung der Biomasse zu einem flüssigen Produkt im Vordergrund. Bei hohen Temperaturen und unter Sauerstoffabschluss entsteht im Reaktor ein flüssiger Sekundärenergieträger, der für einen Einsatz in Feuerungsanlagen oder in Motoren für die Kraft- und/oder Wärmeenergieerzeugung geeignet ist [22].

Die Voraussetzungen bei der Verkohlung sind sehr ähnlich der Verflüssigung. Auch hier ist eine Umwandlung unter Ausschluss von Sauerstoff notwendig. Der Unterschied zur Verflüssigung sind geänderte Prozessparameter, die einen Austrag als Feststoff fördern. Die so hergestellte Holzkohle hat vielseitige Anwendungsbereiche – vom Einsatz für die Wärmebereitstellung bis zur stofflichen Nutzung als Aktivkohle [22].

4.5.2 Physikalisch-chemische Umwandlung

Die Ausgangsmaterialien für diese Verfahren sind immer ölhaltige Biomassen, wie z. B. Körner aus Raps oder Sonnenblumen. Dabei ist zu beachten, dass die Ölphase immer von der Festphase mit einer Presse oder mittels einer Extraktion getrennt werden muss. Die Produkte sind das Reinöl und nach einer chemischen Umwandlung der Pflanzenmethylester, die als Heiz- oder Brennstoff verwertbar sind [22].

4.5.3 Biochemische Umwandlung

Bei diesem Verfahren wandelt zucker-, stärke- und cellulosehaltige Biomasse mit Mikroorganismen und somit biologisch durch alkoholische Gärung in Ethanol um. Nach einer Reinigung bzw. Destillation ist dieser als Brennstoff für Verbrennungsmotoren geeignet. Es sind zwei unterschiedliche Arten der biochemischen Umwandlung möglich [22]:

- **Aerob (mit Sauerstoff):** Abbau von Biomasse mit Bakterien zu Kompost und Wärme.
- **Anaerob (ohne Sauerstoff):** Umwandlung zu einem wasserdampfhältigen Mischgas, welches aus zwei Drittel Methan besteht.

5. Holzkohleherstellung bzw. Pyrolyse

In diesem Kapitel werden einige Gründe für die Verwendung von Holzkohle anstatt des üblicherweise verwendeten Koks als Reduktionsmittel angeführt. Zu diesem Zweck sollen diese beiden Kohlenstoffträger miteinander verglichen werden. Der Einsatz von Holzkohle ist, wie in Abbildung 5-1 zu sehen, sehr vielfältig, weshalb der Prozess der Holzkohleherstellung und dessen Produkte in diesem Abschnitt näher erläutert werden sollen. Für den Begriff der Pyrolyse sind auch noch Begriffe wie Holzkohleherstellung, Verkohlung und Verkokung in Gebrauch.

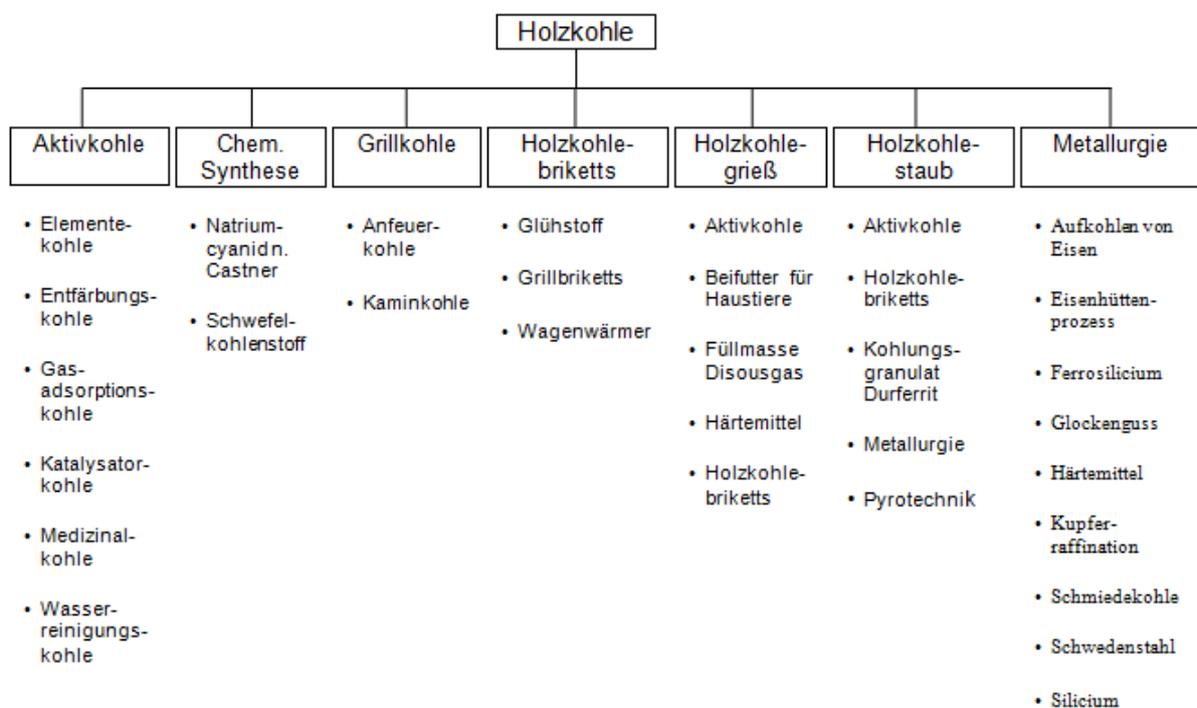


Abbildung 5-1: Möglichkeiten für den Einsatz von Biomasse in Form von Holzkohle [20]

5.1 Vorgänge bei der Pyrolyse

Grundsätzlich ist es möglich, jede Art von Biomasse einem Pyrolyseverfahren zu unterziehen. Eine mögliche Klassifizierung ist im Folgenden angeführt [26]:

- Holz- sowie holzartige Reststoffe
- Gräser und Sträucher
- Wasserpflanzen
- Klärschlamm

Diese Materialien fallen zum größten Teil in der Land-, Forst-, Zucker-, Baumwoll- und Nahrungsmittelindustrie an [26].

Die Umwandlung von Biomasse durch Karbonisierung in Holzkohle gehört zur Pyrolyse, bei der eine Veränderung von kohlenstoffhaltigen Materialien unter Luftabschluss stattfindet. Grundsätzlich ist der Verlust des Wassers bei Temperaturen um 100 °C der erste Schritt der Pyrolyse. Dieser endotherme Prozessschritt umfasst auch die erste Entstehung von gasförmigen Bestandteilen, die höchst flüchtig sind und endet bei ungefähr 230 °C. Bei weiterer Erwärmung starten exotherme chemische Abläufe. Diese sind in der Lage, den Pyrolysevorgang selbstständig aufrecht zu erhalten [26]. Die in Abbildung 5-3 wiedergegebene Darstellung des Verlaufes der Wärmespeicherzahl von drei verschiedenen Rohstoffen über den Temperaturbereich von 0-600 °C stellt die beiden Prozessschritte beispielhaft dar. Der exotherme Bereich ist sehr komplex, da dieser durch die vielen auftretenden Minima und Maxima sehr unregelmäßig ist [27]. Um diesen Kurvenverlauf genauer untersuchen zu können, ist die Biomasse in ihre drei Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin zu zerlegen. Hierfür wurden diese drei Bestandteile getrennt pyrolysiert. Das endotherme Verhalten, welches bis ungefähr 200 °C zu erkennen ist, findet sich auch bei diesen Versuchen wieder. Der Abbau der Hemizellulose endet bei ca. 320 °C, jener von Zellulose und Lignin bei 400 °C bzw. bei 470 °C. Hemizellulose und Lignin zeigen bei ihrem Zersetzungsende exothermes Verhalten, wobei Zellulose bei 330 °C zuerst ein endothermes Verhalten und danach ein starkes exothermes Reaktionsverhalten an den Tag legt. Die Summe dieser drei Kurven soll das Reaktionsverhalten von Biomasse während der Pyrolyse wiedergeben. Natürlich ist dies mit beträchtlichen Abweichungen verbunden, da jeder Rohstoff unterschiedlich aufgebaut ist und somit anders in der Pyrolyse reagiert. Es wurde belegt, dass die gesamte thermische Zersetzung endotherm ist. Danach folgen exotherme Teilschritte. Diese kommen durch die Abspaltung des Teeres und dessen Cracken zustande. Das erste Maximum in diesen Graphen wird durch die Verdampfung des Wassers verursacht. Die primäre Gasentstehung ist als zweites Maximum in Abbildung 5-2 zu erkennen, für die der Abbau von Hemizellulose und Lignin hauptsächlich verantwortlich ist. Der exotherme Peak der Hemizellulose bei ungefähr 250 °C ist auf das vorher beschriebene Cracken und somit einer sekundären Pyrolyse zurückzuführen. Der selbe Effekt tritt auch bei Lignin und Zellulose, allerdings bei höheren Temperaturen, auf. Zuletzt ist noch zu bemerken, dass bei einer Abnahme der Teerentwicklung durch die Pyrolyse der Zellulose hauptsächlich sauerstoffhaltige Gase produziert werden, die einen exothermen Peak verursachen [28].

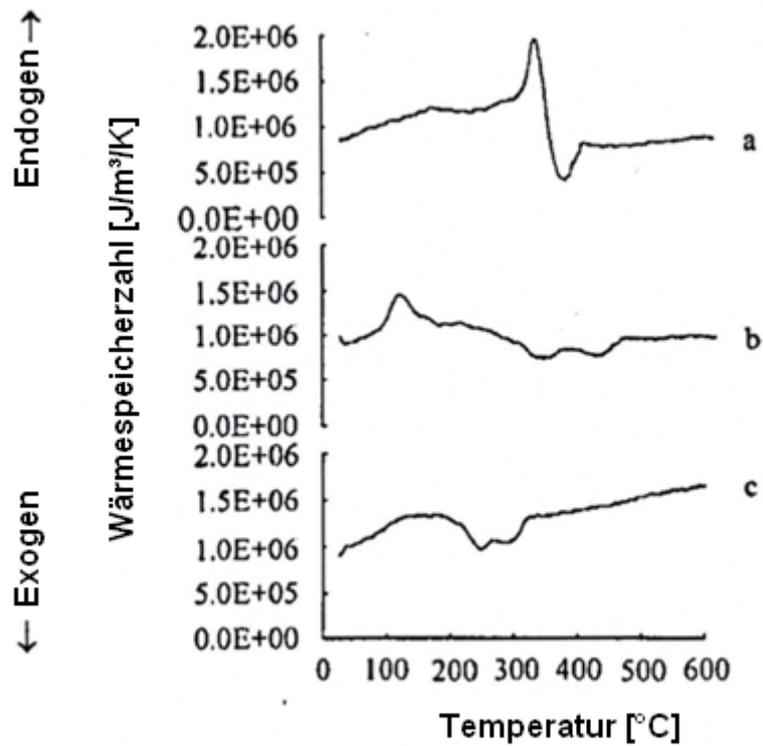


Abbildung 5-2: Darstellung der Wärmespeicherzahl der Biomasse-Hauptkomponenten über der Temperatur; a) Zellulose, b) Lignin, c) Hemizellulose [28]

In Abbildung 5-3 ist der Einfluss der Temperatur auf die Wärmespeicherzahl für Zuckerrohr, Kiefer und Makadamia-Nussschalen zu sehen [27].

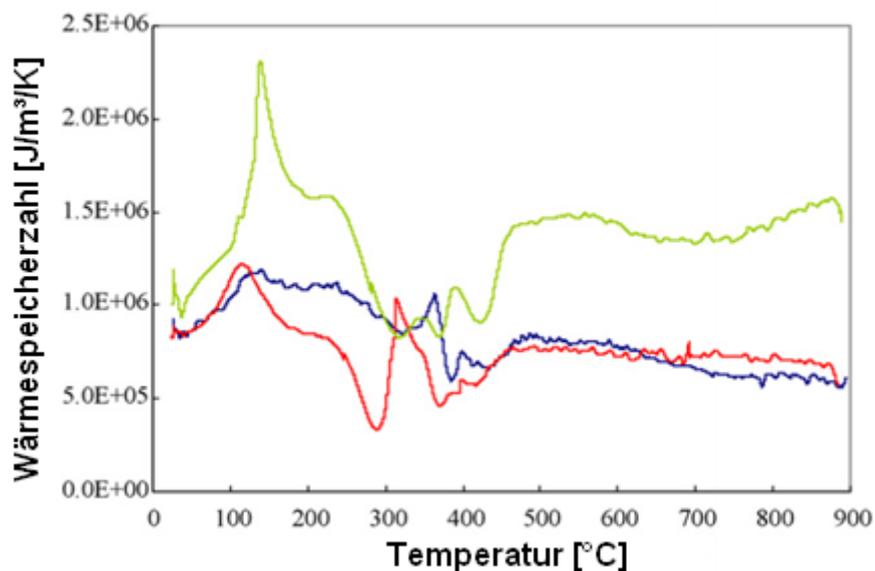


Abbildung 5-3: Verlauf der Wärmespeicherzahl bei der Pyrolyse unterschiedlicher Biomassen bei einer Heizrate von 10 °C/min (Rot: Zuckerrohr, Blau: Zucker-Kiefer, Grün: Makadamia-Nussschalen) [27]

Die Herstellung von Holzkohle ist immer mit einer primären Gasentwicklung und einer bestimmten Menge an Teer verbunden. Diese können bei höheren Temperaturen gecrackt werden und zu einer sekundären Gaserzeugung sowie zu einem sekundären Pyrolysekoks führen. Da dieser Vorgang, wie bereits erwähnt, sehr komplex ist, kann angenommen werden, dass die primäre Zersetzung endothermes Verhalten zeigt, während der Abbau von Öl bzw. Teer exotherm ist. Wie in Abbildung 5-3 zu sehen, hängt der Temperaturbereich des Auftretens der exothermen Region hauptsächlich von dem Einsatzmaterial ab [26].

Einen Überblick über die bei der Pyrolyse entstehenden Produkte und ihrer Verwendungsmöglichkeiten gibt Abbildung 5-4. Hier ist ebenfalls zu beachten, dass die flüssigen und gasförmigen Bestandteile unter anderem dazu zu verwenden sind, den eigentlichen Pyrolysevorgang mit Energie zu versorgen [26].

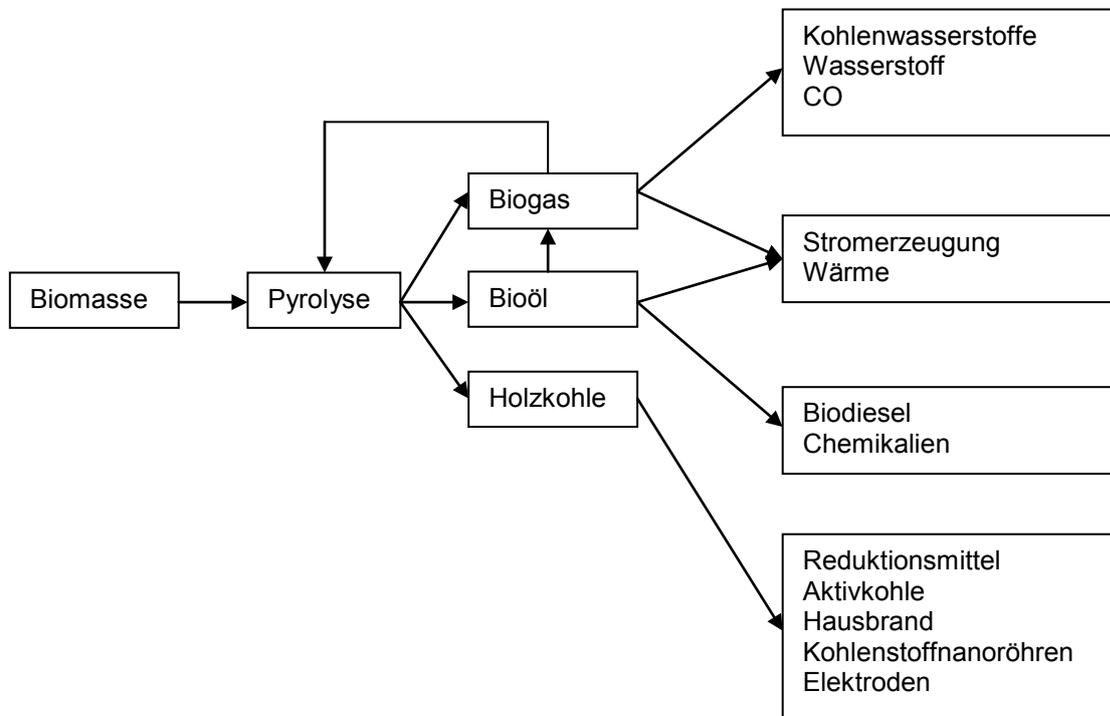


Abbildung 5-4: Verwendungsmöglichkeiten der aus der Pyrolyse hergestellten Produkte [26]

Das bei der Holzkohleherstellung entstehende Pyrolysegas stammt aus der, wie bereits angeführt, primären und sekundären Zersetzung der Biomasse bzw. der längerkettigen Kohlenwasserstoffe beim Cracken. Bei diesem Gas besteht die Möglichkeit, es zu speichern und als Exportgas zu verwenden bzw. dem Pyrolyseprozess zuzuführen und diesen mit Energie zu versorgen. Die Bestandteile dieses Gases sind CO , CO_2 , H_2 , CH_4 und H_2O sowie höherwertige Kohlenwasserstoffe [26].

Die Verwendung der bei der Pyrolyse entstehenden Öle und Teere als Alternative für fossile Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel ist möglich und auch schon mehrmals angedacht worden. Allerdings hängt die Menge dieser flüssigen Bestandteile wiederum stark vom

Einsatzmaterial und den Verfahrensparametern wie Temperatur, Druck, Atmosphäre und Heizrate ab. Die Bestandteile dieses Flüssigkeitsgemisches können in zwei Hauptkomponenten unterteilt werden. Einerseits in eine wässrige, unerwünschte Phase und andererseits in eine viskose, erwünschte Öl-Mischung [26].

Letztgenannte Flüssigkeit ist sehr schwierig zu charakterisieren, da sie häufig aus über 100 verschiedenen Kohlenwasserstoffketten besteht. Diese können aber in sechs Hauptgruppen zusammengefasst werden [26]:

- lang- und kurzkettige Kohlenwasserstoffe
- Furane
- Phenole
- Guajakole
- Syringol

5.2 Vergleich von Holzkohle und fossilem Koks

Der Einsatz von Biomasse bzw. daraus hergestellter Holzkohle als Ersatz für fossile Kohlenstoffträger in metallurgischen Prozessen muss technisch wie auch ökonomisch vertretbar sein. Aus diesem Grund sind in diesem Abschnitt Argumente angeführt, die gewisse Vorteile der Holzkohle gegenüber dem bisher verwendeten Petrolkoks aufzeigen. In der nachfolgenden Tabelle 5-1 ist ein Überblick der Vor- und Nachteile der Verwendung von Biomasse im Gegensatz zu fossilen Kohlenstoffträgern angegeben [26]:

Tabelle 5-1: Vor- und Nachteile einer Verwendung von Biomasse [26]

Vorteile	Nachteile
erneuerbar	geringe Dichte
hoher Heizwert	hoher Feuchtigkeitsgehalt
CO ₂ -neutral	hohe Transportkosten
hohe Verfügbarkeit	mögliche zusätzliche Abholzung notwendig
kann als Nebenprodukt anfallen	hohes O/C-Verhältnis
günstig, wenn Biomasse als Reststoff zur Verfügung steht	kann zur globalen Erwärmung beitragen, wenn die Biomasse unsachgemäß abgebaut wird
niedriger N- und S-Gehalt	Feinstaubemissionen
geringer Aschegehalt	schwer zu zerkleinern und zu mahlen
geringer Metallgehalt	saisonabhängig
Möglichkeit der Nutzung schnellwachsender Pflanzen	

Einigen hier aufgelisteten Nachteilen kann mithilfe der Durchführung einer Pyrolyse vor einem möglichen Einsatz der Biomasse als Reduktionsmittel entgegengewirkt werden. Der daraus resultierende Vorteil ist in Tabelle 5-2 anhand zweier Beispiele klar ersichtlich. Hier ist ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Holz und der daraus hergestellten Holzkohle zu sehen.

Tabelle 5-2: Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Akazie sowie Eukalyptus und der daraus hergestellten Holzkohle [2]

	Akazie		Eukalyptus	
	Holz	Holzkohle	Holz	Holzkohle
Flüchtige Bestandteile [Gew-%]	84	6,9	82,4	6,6
Asche [Gew-%]	1	4,5	1,2	4,4
Fixer Kohlenstoff [Gew-%]	15	88,6	16,4	89
C [Gew-%]	50,2	90	57,2	91,5
H [Gew-%]	5,9	0	5,2	0
O [Gew-%]	43	5,48	36,4	4,1
Energieinhalt [MJ/kg]	19,20	30,00	20,31	30,75

Vor allem der signifikante Anstieg des Kohlenstoffgehaltes und die geringe Menge der flüchtigen Bestandteile verbessern die Nutzungsmöglichkeiten von Holzkohle gegenüber dem unverkokten Holz. Die Unterschiede zwischen Holzkohle und fossilem Koks sind in der nachfolgenden Tabelle 5-3 und Tabelle 5-4 dargestellt [2].

Tabelle 5-3: Vergleich der verschiedenen Eigenschaften von Holzkohle und Koks [2]

Eigenschaften	Holzkohle	Koks
Chemische Analyse [%]		
Fixer Kohlenstoff	> 70	85-88
Flüchtige Bestandteile	~ 20-25	1-3
Asche	~ 3	> 10
Feuchtigkeit	~ 10	~ 2-4
Schwefel	~ 0	0,7-1,2
P ₂ O ₅	~ 0,08	0,01-0,03
Heizwert [MJ/kg]	28,4-30,2	27,2-30,2
Schüttgewicht [kg/m ³]	230-260	400-500
Druckfestigkeit [kg/cm ²]	30-40	100-150

Tabelle 5-4: Vergleich der Aschebestandteile von Holzkohle und Koks [2]

Eigenschaften	Holzkohle	Koks
Aschebestandteile [%]		
SiO ₂	25-50	40-50
CaO	25-35	2-10
Al ₂ O ₃	2-4	30-35
Fe ₂ O ₃	3-5	8-13
MgO	6-7	1-2
Alkalien	10-15	0,6
Na ₂ O	1-2	0,4
CaO/SiO ₂	1,3-1,5	0-0,25

Aus den obigen Tabellen ist zu erkennen, dass die Verwendung von Holzkohle als Reduktionsmittel in metallurgischen Prozessen einige Vorteile bringt. So sind die Gehalte an Schwefel und Asche in der Holzkohle sehr gering, wodurch auch das bei der Reduktion entstehende Schlackenvolumen sowie der Anteil von SO₂ im Abgas reduziert werden. Der wichtigste Vorteil ist jedoch die CO₂-Neutralität von Holzkohle, wodurch enorme Mengen an CO₂-Emissionen eingespart werden können. Dies ist der Fall, da jenes CO₂, welches bei der Verwendung von Holzkohle entsteht beim Pflanzenwachstum wieder in neue Biomasse eingebunden wird, und somit der Kohlenstoffkreislauf geschlossen ist [2].

5.3 Verfahren zur Herstellung von Holzkohle

Im Grunde sind die Verfahren nach der Art der Bereitstellung der Biomasse, der Erwärmung und der benötigten Wärmeenergie zu unterscheiden. Der größte Anteil der weltweit hergestellten Holzkohle entstammt den Meiler- und Retortenverfahren. Weiters gibt es noch die Möglichkeit, mit Hilfe von Spülgasverfahren sowie mit Wander- oder Wirbelbetten eine Pyrolyse durchzuführen.

5.3.1 Meilerverfahren

Der in Abbildung 5-5 zu sehende Erdmeiler ist das erste bekannte Verfahren zur Herstellung von Holzkohle und ist immer noch in Entwicklungsländern anzutreffen. Diese Methode hat ein relativ geringes Ausbringen, da ein beträchtlicher Teil des Holzes intern verbrennt, um den Verkokungsvorgang mit Wärmeenergie zu versorgen. Abgesehen davon, dass das Ausbringen sehr gering ist, gelangt sämtliches Holzgas unverbrannt und ungefiltert in die Atmosphäre. Desweiteren ist der Aufwand für die Herstellung eines Erdmeilers sehr hoch

und mit der Abkühl- und Abbauphase unrentabel, sodass immer mehrere Meiler nebeneinander betrieben werden müssen [22].

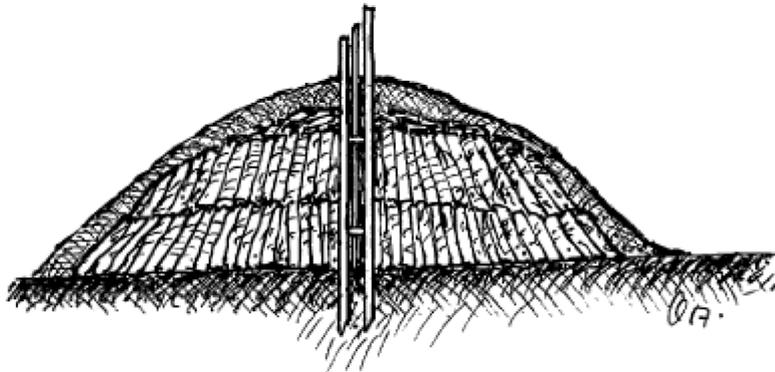


Abbildung 5-5: Erdmeiler mit kreisförmiger Holzschichtung sowie mit Erde, Reisig und Laub bedeckt [3]

Eine Weiterentwicklung ist die Pyrolyse in einem gemauerten Meiler. Diese haben eine längere Lebensdauer von ca. 5 Jahren. Sie sind meistens rund ausgeführt und haben ein halbrundes Gewölbe, da eine solche Bauform den ständigen Temperaturwechseln besser widersteht. Die gemauerten Meiler haben ein Fassungsvermögen von teilweise 20 t Holz. Die Gesamtzeit eines Chargenwechsels ist wesentlich geringer als der Auf- und Abbau eines Erdmeilers. Eine Zeichnung eines Bienenkorb-Meilers, wie er oftmals in Brasilien anzutreffen ist, ist in Abbildung 5-6 dargestellt. Eine Abwandlung ist der transportierbare metallische Meiler, der die Vorteile des Erdmeilers und des gemauerten Meilers kombiniert [22].

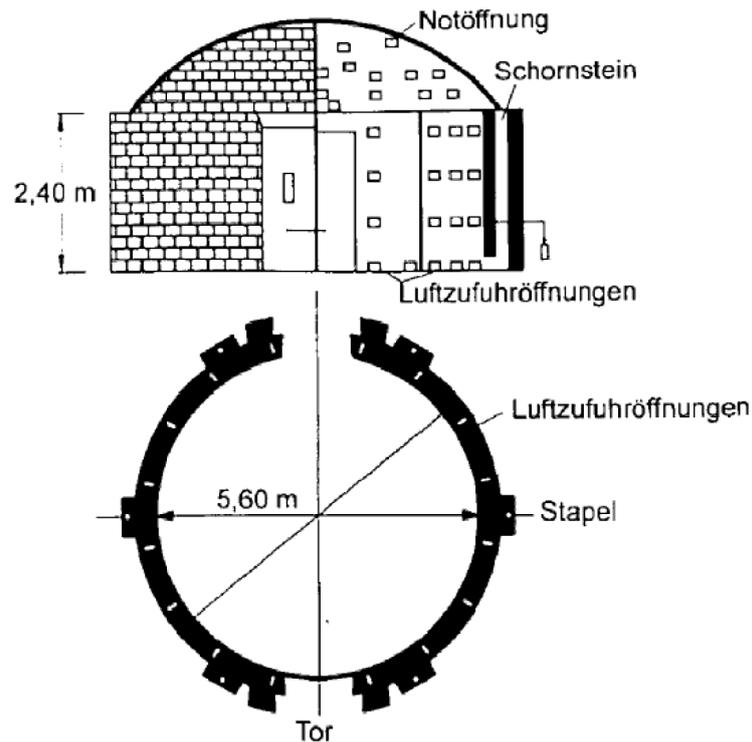


Abbildung 5-6: Darstellung eines gemauerten Meilers (Bienenkorb-Meiler) [22]

5.3.2 Retortenverfahren

Der wesentliche Unterschied zwischen dem Retorten- und dem Meilverfahren ist die Art der Beheizung. Im Gegensatz zum Meilverfahren verfügt eine Retorte über eine indirekte Beheizung des Pyrolysereaktors. Oftmals dienen das entweichende Gas und die bei der Verkokung entstehenden Teere und Öle als Brennstoff. Da es hier keine Teilverbrennung gibt, erreicht die Ausbeute der umgewandelten Biomasse viel höhere Werte. Diese Verfahrensart kann in zwei Unterkategorien unterteilt werden, der chargenweisen und der kontinuierlichen Retortenverkohlung, wobei letztgenannte öfter anzutreffen ist. Das entstehende Abgas hat beim kontinuierlichen Prozess nach dem Anfahren der Anlage immer dieselbe Qualität, wodurch keine zusätzlichen Brennstoffe für die Pyrolyse vonnöten sind. Das Fließbild einer solchen Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Holzkohle ist in Abbildung 5-7 zu sehen [22].

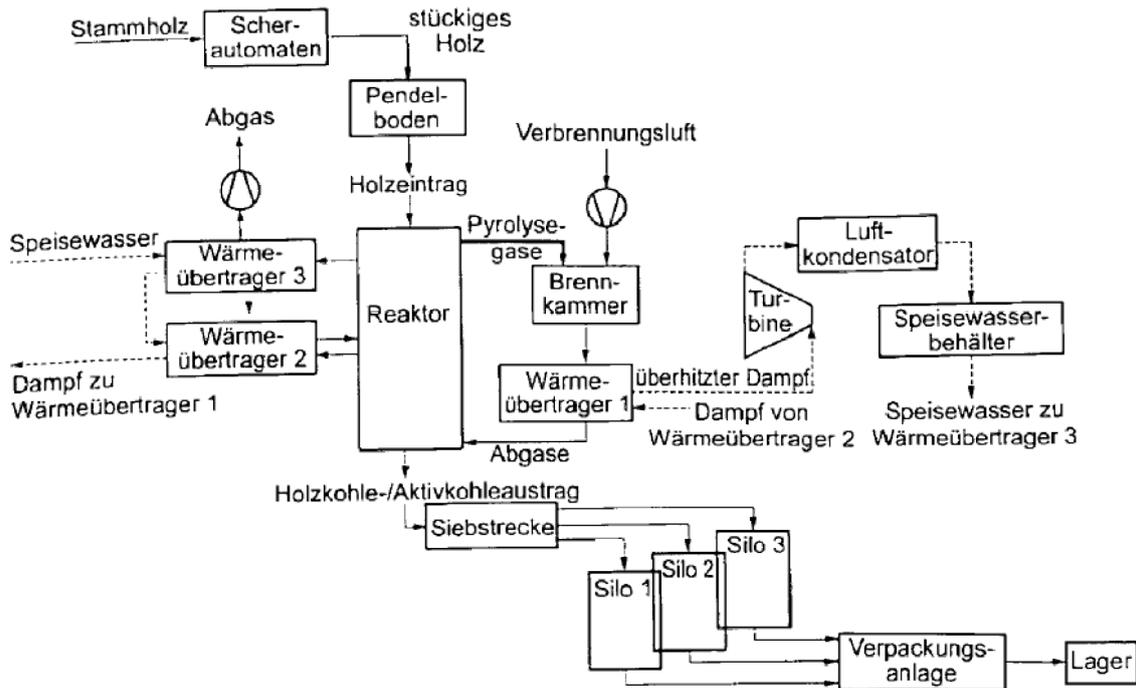


Abbildung 5-7: Fließbild eines kontinuierlichen Retortenverfahrens zur Holzkohleherstellung [22]

5.3.3 Spülgasverfahren

Das Spülgasverfahren, dessen Verfahrensschema in Abbildung 5-8 zu sehen ist, arbeitet ebenfalls kontinuierlich. Hierbei wird das bei der Pyrolyse hergestellte Gas, bei dem die organischen Bestandteile zur Inertisierung des Gases entfernt werden, zur Verkokung herangezogen. Oftmals arbeiten mehrere Retorten im Verbund, in einem Batch-Prozess, um eine kontinuierliche Versorgung mit Pyrolysegas gleicher Qualität zu erreichen. Die in Abbildung 5-8 dargestellte Verkokungsanlage wird auch als Reichert-Retorte bezeichnet [22].

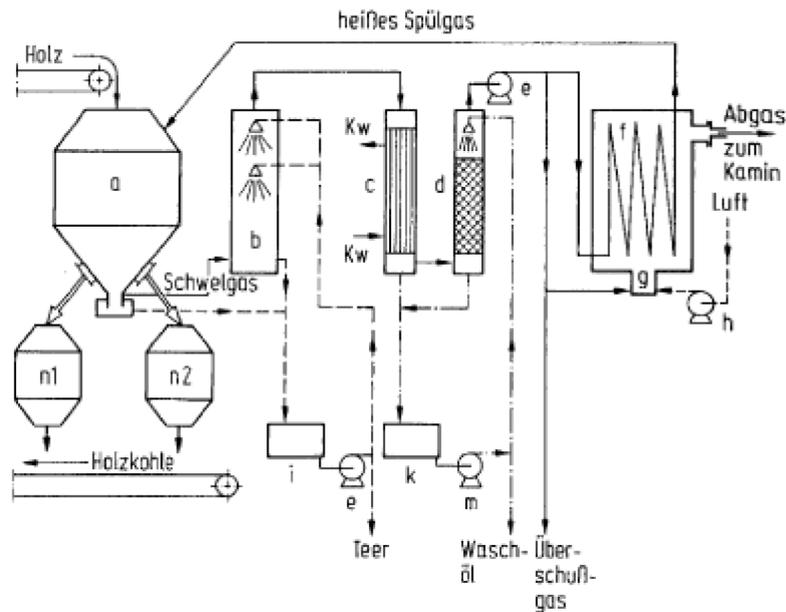


Abbildung 5-8: Großindustrielle Anlage zur Herstellung von Holzkohle nach dem Spülgasverfahren; a Retorte, b Teerwäscher, c Kondensator, d „Skrubber“ (Füllkörperkolonne), e Gebläse für Schwelgas bzw. Spülgas, f Gaserhitzer, g Brenner, h Gebläse für Luft, i Sammelbehälter für Teer, k Sammelbehälter für Waschöl, m Pumpe für Waschöl, n Kühlbunker [3]

5.3.4 Weitere kontinuierlich arbeitende Reaktoren

Großindustriell erfolgt die Holzkohleherstellung hauptsächlich durch das kontinuierliche Retortenverfahren in Abbildung 5-7 oder das Spülgasverfahren, welches in Abbildung 5-8 zu sehen ist. Allerdings sind immer noch, vor allem in Entwicklungs- und Schwellenländern, das diskontinuierliche Meilerverfahren anzutreffen. Daneben haben sich weitere kontinuierliche Verfahren entwickelt, die hier nachfolgend angeführt werden.

Ein möglicher kontinuierlich arbeitender Pyrolysereaktor ist das Drehrohr, wie Abbildung 5-9 zeigt. Diese Art der Holzkohleherstellung befindet sich jedoch noch meist im Labor- bzw. Pilotmaßstab. Die Biomasse gelangt über ein Fördersystem in ein leicht geneigtes Drehrohr, in dem die Pyrolyse erfolgt. Das Pyrolysegas wandert über einen Verdichter in eine Gasturbine, die elektrischen Strom erzeugt. Die erzeugte Holzkohle dient zur Beheizung des Drehrohres, wo sie mit dem entspannten und verbrannten Gas aus der Turbine zur Erhöhung des Wirkungsgrades nachverbrannt wird. Das Abgas gelangt über einen Rekuperator in eine Abgasreinigungsanlage, an die ein Kamin anschließt [29].

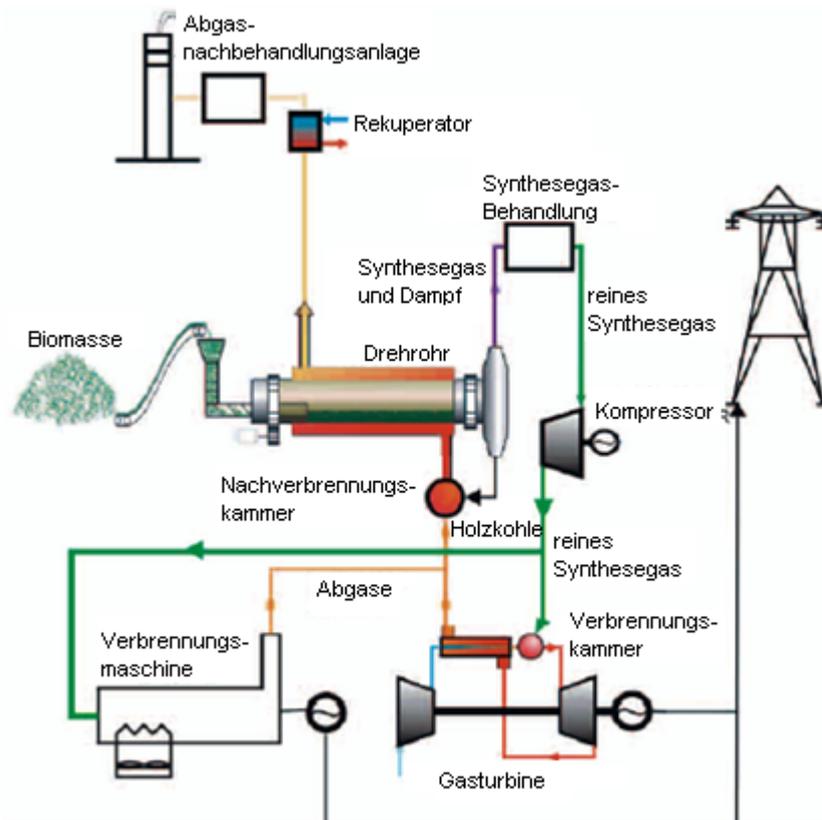


Abbildung 5-9: Fließbild einer Drehrohranlage zur Pyrolyse [29]

Die hier beschriebene Anlage ist als Kleinkraftwerk ausgelegt und sehr platzsparend konstruiert. So beträgt die Kapazität zwischen 200 und 320 kg/h, welche in eine Wärmeenergie von ungefähr 420-450 MWh umgewandelt wird, da die ebenfalls erzeugte Holzkohle zur Beheizung dient. Jedoch besteht die Möglichkeit, die Holzkohle abzuführen und anderweitig zu nutzen [29].

In Abbildung 5-10 ist ein weiteres Drehrohr zur Herstellung von Holzkohle aus verschiedenen Biomassen und Sekundärbrennstoffen dargestellt. Dieses im Labormaßstab arbeitende Aggregat kann bis zu einer Temperatur von 1000 °C betrieben werden. Um den Sauerstoff im Reaktor zu verdrängen und so die Pyrolyse zu gewährleisten, strömt Stickstoff vom oberen Ende des Drehrohres über das Einsatzgut. Da dies, wie erläutert, eine Versuchsanlage zur Herstellung von Holzkohle ist, strömt ein Teil des Pyrolysegases über eine Abgasanalyseanlage, wobei dem Gas vorher die leicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffe über eine Kühlfalle entfernt werden. Nach der Reinigung erfolgt die eigentliche Analyse des gereinigten Pyrolysegases, welches danach in einer Brennkammer aufgrund der explosiven Bestandteile zu verbrennen ist. Aufgrund der Konstruktion der Anlage ist eine kontinuierliche Beschickung nicht möglich. Es ist jeweils eine Menge von ca. 100 g in das Drehrohr zuführbar, wodurch die Simulation eines kontinuierlichen Prozesses schwer möglich ist [30].

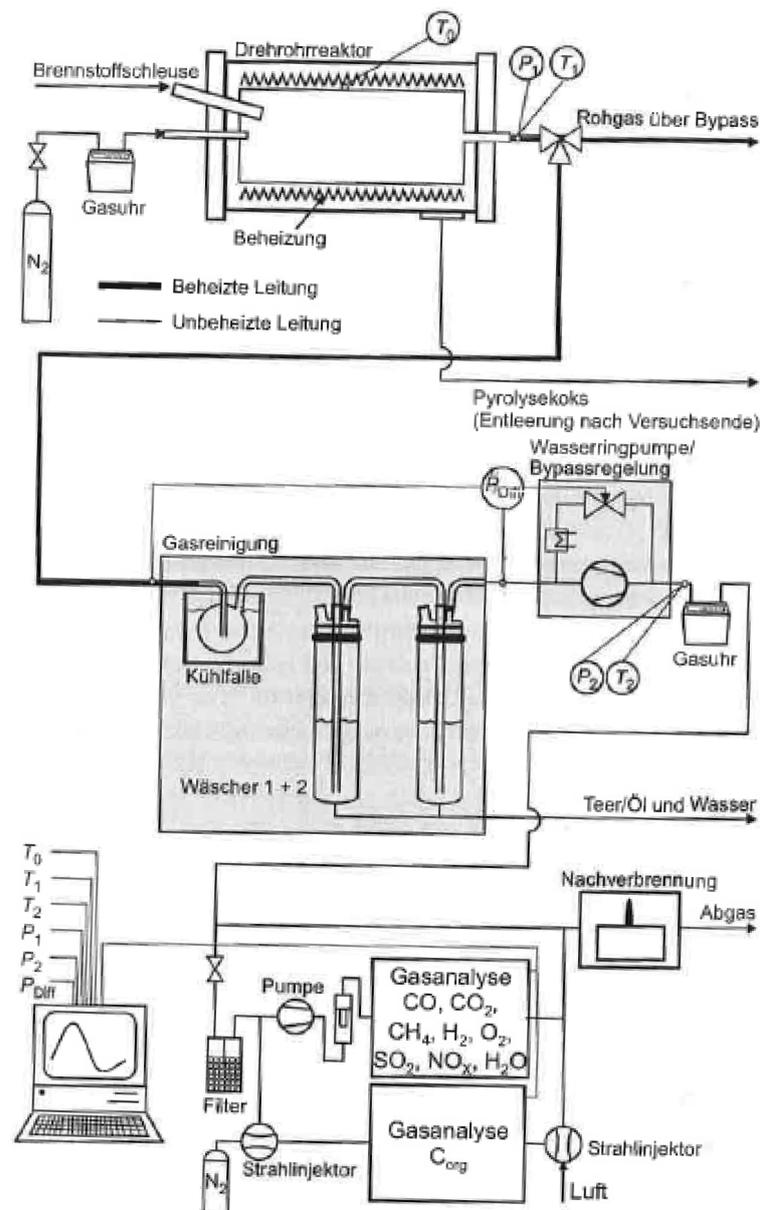


Abbildung 5-10: Aufbau einer Versuchsanlage zur Erzeugung von Holzkohle im Drehrohr [30]

Eine weitere Variante, Biomasse in Holzkohle zu konvertieren, ist mit Hilfe einer von außen beheizten Förderschnecke. Eine Versuchsanlage zur Herstellung von Holzkohle mittels einer Förderschnecke ist in Abbildung 5-11 zu sehen. Pyrolysetemperaturen bis zu 750 °C bei unterschiedlichen Durchlaufzeiten sind in dieser Anlage realisierbar. Die Aufgabe von Biomasse erfolgt mit Hilfe einer Förderschnecke, um eine kontinuierliche Produktion zu ermöglichen. Die hergestellte Holzkohle fällt am Ende der Verkokungsschnecke in einen Behälter, welcher nach dem Versuchsende zu leeren ist. Ähnlich wie zuvor bei der Drehrohr-Versuchsanlage gelangt ein Teil des entstehenden Pyrolysegases über einen Filter zu einem Kondensator, der die leicht kondensierbaren Gase abscheidet, die dann mit einem

Hochdruckflüssigkeitschromatografen analysiert werden können. Über einen Durchflussmesser und weiteren Filtern gelangt das verbliebene Gas zu einem Gaschromatografen, um die restlichen Gasbestandteile näher bestimmen zu können. Die hier gezeigte Anlage ist Bestandteil einer zweistufigen Vergasungsanlage. Die produzierte Holzkohle soll in weiterer Folge über eine Transporteinrichtung in einen Vergaser gelangen [31].

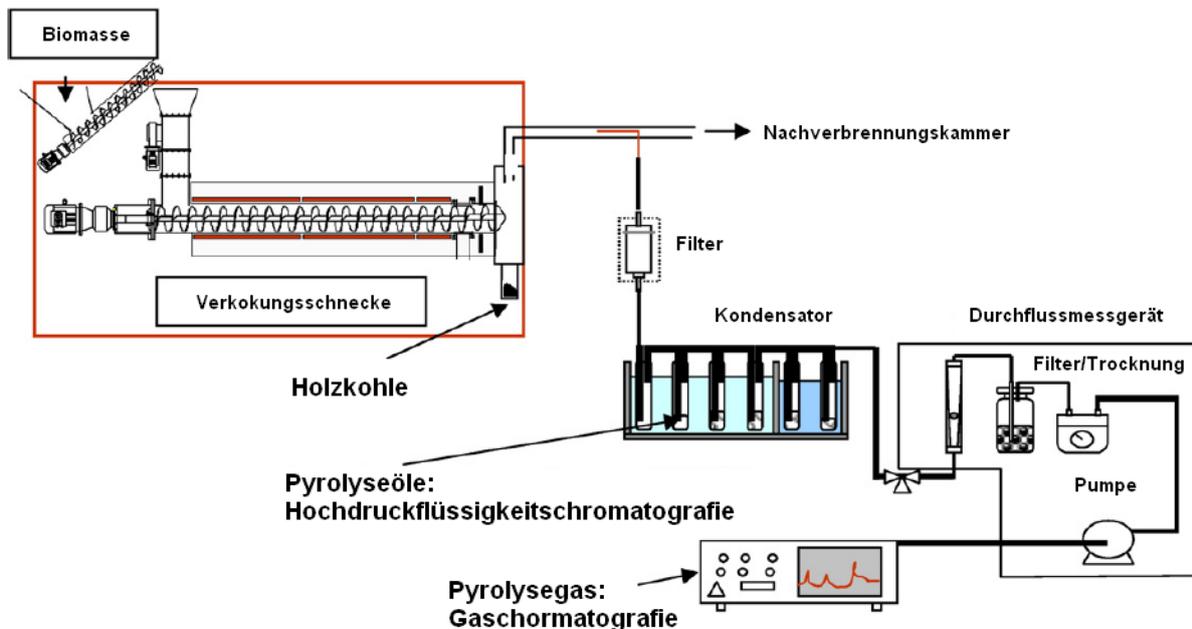


Abbildung 5-11: Versuchsanlage zur Herstellung von Holzkohle mit einer beheizten Förderschnecke [31]

Wirbelschichten haben den Vorteil einer guten Temperaturverteilung sowie eines guten Wärmeüberganges und Massenflusses. Ein Beispiel zur Verwendung einer Wirbelschicht als Versuchsanlage ist in Abbildung 5-12 zu sehen. Die Einsatzstoffe haben eine Korngröße von ca. 2 mm, sodass sie innerhalb von Sekunden auf die Pyrolysetemperatur gebracht werden. Als Wärmeübertragungsmedium findet oft SiO_2 Einsatz, welches durch heißen Stickstoff ein fluides Bett bildet, in dem die Biomasse verkocht. Die so gebildete Holzkohle gelangt mit den Pyrolyseölen und -gasen in einen heißen Zyklon, wo eine Trennung der Öle und Gase von der Holzkohle erfolgt. Über einen Wärmeübertrager gelangt das Öl/Gasgemisch in eine Kühlfalle, wo sich die leicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffe von den leicht flüchtigen Bestandteilen separieren lassen. Anschließend wird das Gas in einen Elektrofilter und über eine optionale Kryo-Kühlfalle sowie über einen Filter aus Glaswolle gereinigt. Schließlich ist es möglich, das gereinigte Pyrolysegas einer weiteren Verwertung zuzuführen [32].

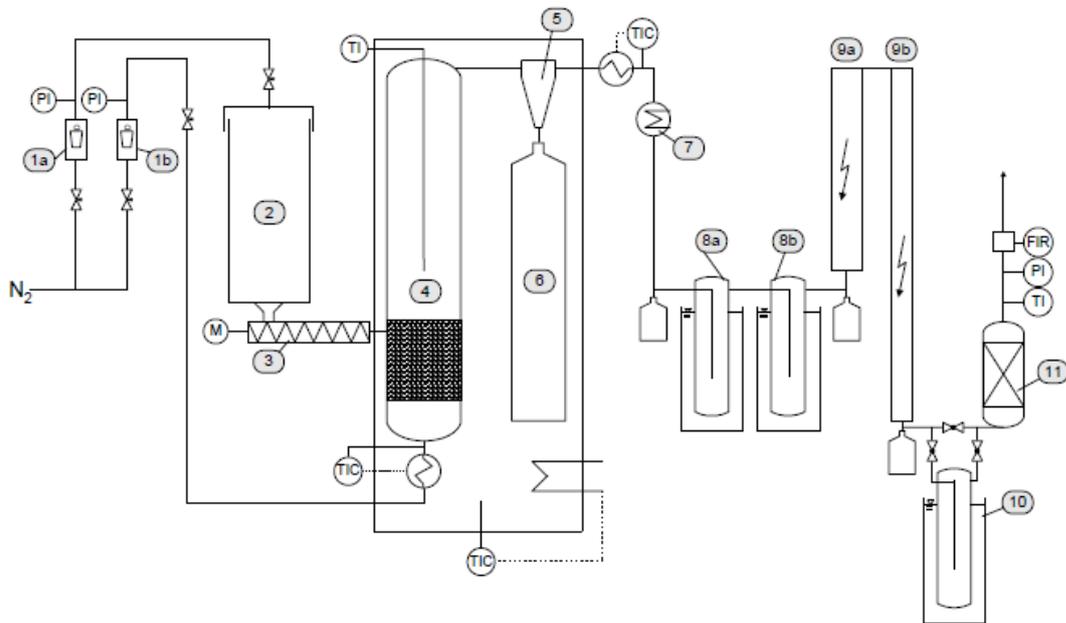


Abbildung 5-12: Wirbelschichtanlage zur Erzeugung von Holzkohle; 1a, b) Durchflussmesser, 2) Vorratsbehälter, 3) Schneckenförderer, 4) Wirbelschichtreaktor, 5) Heißzyklon, 6) Holzkohlebehälter, 7) Wärmeübertrager, 8a, b) Kühlfallen, 9a, b) Elektrofilter, 10) optionale Kryo-Kühlfalle, 11) Glaswollenfilter [32]

Grundsätzlich ist anzumerken, dass die hier erwähnten Verfahren das Ziel haben, elektrische Energie oder höherwertige Energieträger herzustellen. In diesem Prozess fällt die Holzkohle hauptsächlich nur als Neben- oder Vorprodukt an. Daraus folgt, dass die Prozessparameter so gewählt sind, um das gewünschte Produkt, in diesem Fall z. B. das Pyrolysegas zu maximieren. Es besteht durchaus die Möglichkeit diese hier vorgestellten Verfahren zur Herstellung von Holzkohle zur Aufarbeitung von schwermetallhaltigen Reststoffen zu verwenden, allerdings sind diese Anlagen entsprechend zu adaptieren.

6. Spezifische Oberfläche und Porosität von Kohlenstoffträgern

In diesem Kapitel erfolgt eine Einführung in die Theorie der Adsorption, mit Hilfe derer die Messung des Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche erfolgt. Danach sollen mit Hilfe von Daten aus der Literatur Einflussmöglichkeiten auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche während der Verkokung angegeben werden.

6.1 Messung poröser Oberflächen mittels Gasadsorption

Im Normalfall lagern sich an einer Oberfläche (Adsorbens) immer eine gewisse Menge an Gasmolekülen an, die als Adsorbat bezeichnet werden. Die Bezeichnung für das Gas, das für die Messung fungiert, lautet Adsorptiv. Vereinfacht lagert sich bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur immer eine diesen physikalischen Größen äquivalente Menge an Adsorptiv an (das Gas kondensiert an der Oberfläche), wobei sich im Gegenzug auch immer ein Teil des adsorbierten Gases (Desorption) löst. Das dynamische Gleichgewicht dieser beiden Vorgänge beschreibt die Adsorptionsisotherme, bei der gleich viel Gas adsorbiert wie desorbiert wird. Diese ist nur vom Druck abhängig [33]. Bei weiterer Erhöhung des Druckes füllen sich auch die Poren mit Adsorbens. Das heißt, das Adsorptiv kondensiert in den Kapillaren. Auch die Anzahl der an die Oberfläche angelagerten Gasmoleküle nimmt zu bzw. es lagern sich weitere Gasmoleküle auf der anfänglichen Deckschicht an. Eine sogenannte Mehrschichtenadsorption tritt ein [33].

Nach Brunauer, Emmett und Teller (B.E.T.) berechnet sich die für eine Mehrschichtenadsorption notwendige Gasmenge V_a nach Glg. 6-1 [34]:

$$V_a = V_m \cdot \frac{C \cdot \frac{p}{p_0}}{1 - \frac{p}{p_0} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Glg. 6-1}$$

Für die Auswertung der jeweils gemessenen Adsorptionsisotherme ist die Form in Glg. 6-2 vorzuziehen, da diese der Geradengleichung $y = d + kx$ entspricht [34]:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Glg. 6-2}$$

Hierbei beschreibt die Variable V_a das adsorbierte Volumen. Der unbekannte Wert ist V_m , welcher der Monolage des entsprechenden adsorbierbaren Gasvolumens entspricht. Dieser Wert ist aus dem Ordinatenabstand und der Steigung abzulesen. Der Wert „ p “ ist der als variabel anzunehmende Druck, der zusammen mit p_0 , dem Dampfdruck über der Monolage, als Relativdruck p/p_0 auf der Abszisse bei der Bestimmung der Adsorptionsisotherme aufgetragen wird. Auf der Ordinate ist bei der grafischen Darstellung der Adsorption der Term links neben dem Gleichheitszeichen aufzutragen [33], [35].

Die Annahmen für die Verwendung der obenstehenden Gleichungen sind [33], [34]:

- lokalisierte Adsorption
- Mehrschichtenadsorption
- Homogenität der Feststoffoberfläche
- Unabhängigkeit der Adsorptionswärme der ersten Schicht vom Bedeckungsgrad
- Adsorptionswärmen sind gleich der Kondensationswärme des Adsorptivs sowie aller weiteren Schichten
- Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle werden vernachlässigt

Die B.E.T-Konstante C ist für jedes Messgas unterschiedlich und wird nach Glg. 6-3 berechnet [34]:

$$C = \exp \frac{E_1 - E_L}{R \cdot T} \quad \text{Glg. 6-3}$$

Bei dieser Gleichung ist E_1 die Adsorptionsenthalpie der Monolage und E_L die Enthalpie jeder weiteren Schicht. Somit ist E_L gleich der Kondensationsenthalpie des Gases auf der Oberfläche. In weiterer Folge ist noch die ideale Gaskonstante R und die Temperatur T , bei der die Messung stattfindet, enthalten [34].

Typische Messgase, die für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Materialien verwendet werden, sind N_2 , CO_2 , Ar, He, CH_4 , C_6H_6 und C_9H_{20} [36].

Für die Messungen der hergestellten Holzkohlen aus den Versuchsreihen wurde CO_2 gewählt, da dieses Gas im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten N_2 wesentliche

Vorteile bietet. Im Gegensatz zu N_2 , bei dem die Messungen bei 77 K durchgeführt werden müssen, kann die Messung mit CO_2 bei 273 K erfolgen. Die Gefahr eines falschen Messergebnisses der Mikroporositäten aufgrund einer zu geringen Diffusionsgeschwindigkeit in die Poren, wie dies bei einer N_2 -Messung der Fall sein kann, fällt somit weg. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften des CO_2 ist es weiters möglich, sehr geringe Relativdrücke zu erreichen und somit das Porenvolumen und die Mikroporenverteilung zu erfassen [36].

CO_2 hat eine höhere Affinität zu kohlenstoffhaltigen Oberflächen als N_2 oder He, was auf die van-der-Waals-Bindung zwischen CO_2 und des Kohlenstoffes der Probe zurückzuführen ist. Trotzdem findet keine Modifikation der obersten Schicht statt. Das heißt, dass nach der Desorption die Kohlenstoffprobe dieselbe Beschaffenheit der Oberfläche aufweist wie vorher, sodass eine weitere Messung ohne Beeinträchtigung dieser (z. B. bei der Aufzeichnung einer Adsorptionsisotherme) möglich ist [37].

6.2 Einflussmöglichkeiten auf die spezifische Oberfläche von Holzkohle

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Möglichkeiten zur Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften von Holzkohle über die Pyrolysebedingungen.

Laut Definition lassen sich die Poren in folgende Gruppen einteilen [38], [39]:

- Nanoporen (< 0,9 nm)
- Mikroporen (0,9-2 nm)
- Mesoporen (2-50 nm)
- Makroporen (> 50 nm)

Grundsätzlich ist durch die Variation des Einsatzmaterials die erste Einflussmöglichkeit auf die spezifische Oberfläche gegeben. In weiterer Folge lässt sich auch eine wesentliche Auswirkung des Pyrolysevorganges selbst auf die Ausbildung von Poren unterschiedlichster Größe zeigen, wobei die Vorbehandlung (z. B. Trocknung) und Nachbehandlung (Kühlung) der Biomasse bzw. des Pyrolysekoks nicht vergessen werden darf. Die chemische Zusammensetzung der Biomasse hat einen direkten Einfluss auf das Ergebnis der Pyrolyse, wie bereits erwähnt, da ab ca. 120 °C die organischen Gruppen beginnen, sich umzuwandeln. Der Ablauf des chemischen Zerfalls der Hauptbestandteile in der Biomasse geht folgendermaßen vonstatten [40]:

- Hemizellulose von 200 bis 260 °C
- Zellulose von 240 bis 350 °C
- Lignin von 280 bis 500 °C

Anhand der Menge dieser Bestandteile ist ein wesentlicher Einfluss auf die spezifische Oberfläche und in weiterer Folge auf das Reaktionsverhalten der Holzkohle, gegeben. Zusätzlich ist auch die Heizrate ein ausschlaggebender Punkt, da die Pyrolyse an einem Biomasseteilchen an der Oberfläche startet und so durch unterschiedliche physikalische Eigenschaften bei bereits pyrolysierten und noch zu pyrolysierenden Teilen zusätzlich Risse entstehen, die eine Vergrößerung der Oberfläche als Resultat haben [40].

Allgemein lässt sich sagen, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur auch die spezifische Oberfläche der Holzkohle erhöht wird [41].

Die Variation der Heizrate ist ein weiterer möglicher Einflussfaktor auf die spezifische Oberfläche, die hier diskutiert werden soll.

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse basieren alle auf demselben Ausgangsmaterial, der Schale von Pistazien. Das Ziel dieser Versuchsreihen war, jene Parameter zu finden, welche die Herstellung einer Holzkohle mit möglichst großer Oberfläche ermöglichen, die nach einer weiteren Behandlung mit CO₂ als Aktivkohle zu verwenden ist [42].

Die Ergebnisse der Pyrolyseversuche sind in Abbildung 6-1 gezeigt. Einerseits ist zu erkennen, dass nicht die Verweildauer der Pistazienschalen ausschlaggebend ist, sondern vielmehr die Heizraten. Die Haltezeit hat auf die Holzkohlausbeute fast keinen Einfluss. Im Gegensatz dazu nimmt die Ausbeute mit steigender Heizrate, im rechten Teil von Abbildung 6-1 zu erkennen, ab. Durch die schnellere Temperaturzunahme entsteht eine höhere Reaktionsrate, wodurch mehr flüchtige Bestandteile während der Pyrolyse entstehen und diese das Ausbringen der Holzkohle nach unten verschieben [42].

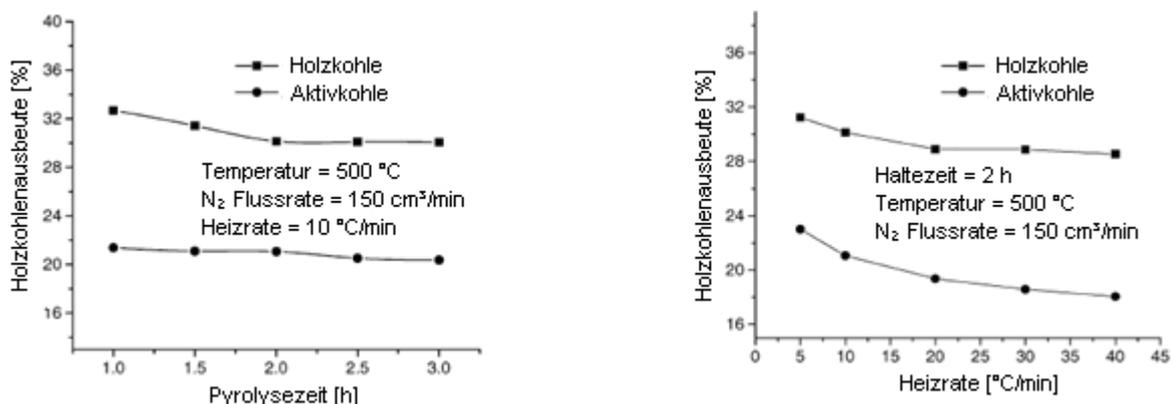


Abbildung 6-1: Auswirkungen der Haltezeit (links) und der Heizrate (rechts) auf das Holzkohleausbringen bei der Pyrolyse [42]

Grundsätzlich bewirkt eine Erhöhung der Endtemperatur von 250 auf 1000 °C, dass immer mehr flüchtige Bestandteile aus der Biomasse ausgetrieben werden, was schließlich zur Bildung von Poren führt. Gleichzeitig findet eine Erhöhung des fixen Kohlenstoffgehaltes sowie des Aschegehaltes und eine Verringerung der flüchtigen Bestandteile statt. Zwischen 250 und 400 °C ist dieser Prozess am stärksten. Mit weiterer Steigerung der Temperatur verläuft dieser Vorgang immer langsamer, bis bei einer Endtemperatur von 1000 °C keine flüchtigen Bestandteile in der Holzkohle mehr vorhanden sind. Dieser Prozess hat auch Einfluss auf die spezifische Oberfläche der verkokten Biomasse. Durch die schnelle Abnahme der flüchtigen Bestandteile zwischen 250 und 500 °C nimmt hier die Oberfläche stark zu. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 500-800 °C nimmt die spezifische Oberfläche wieder leicht ab. Hier kann eine Erweichung oder eine Verflüssigung der schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe stattfinden [42].

Die flüssigen Nebenprodukte können die Ausbildung einer hohen spezifischen Oberfläche unterdrücken, wie die Untersuchungen an Chinaschilf zeigen. Die bei der Pyrolyse entstehenden Öle und Teere schlagen sich auf der Oberfläche nieder und bilden eine bläschenartige Oberfläche aus, wie in Abbildung 6-2 zu sehen. Ein solcher glasartiger Überzug kann die Oberfläche und somit Reaktionsfähigkeit mit Gasen stark herabsetzen, da dieser die Poren schließt. Voraussetzung für entsprechende Teere bzw. Öle ist, dass diese flüssigen Bestandteile nur bei sehr hohen Temperaturen thermisch stabil sind [43].

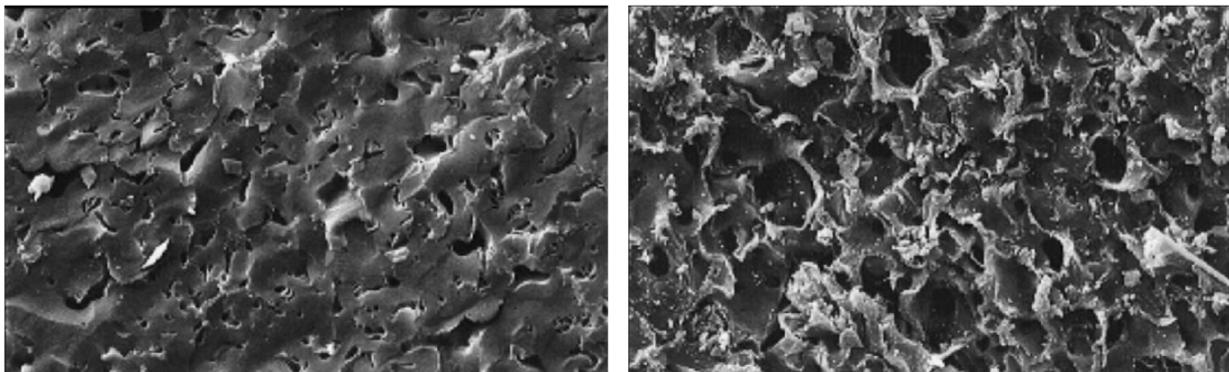


Abbildung 6-2: Vergleich von zwei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Holzkohlen aus Pistazienschalen; Links: Pyrolysetemperatur 600 °C, Rechts: Pyrolysetemperatur 900 °C [42]

Trotzdem erfolgt in diesem Temperaturintervall eine sekundäre Pyrolyse. Ab 900 °C verflüchtigen diese vorher erwähnten Bestandteile und es bilden sich neue Poren, welche die Oberfläche wieder erhöhen. Eine Pyrolyse über 1000 °C ruft wieder eine Verringerung der B.E.T.-Oberfläche hervor, da durch diese hohen Temperaturen teilweise die verbliebene Zellstruktur zerstört wird [42].

Diese Beobachtungen bestätigen sich in einem Vergleich mit einer anderen Studie zur Verkokung von Strohhalmen aus Raps. Diese zeigt, dass die vorhin beschriebenen Maxima

der spezifischen Oberfläche bei ungefähr denselben Temperaturen auftreten. Allerdings sind die beobachteten Werte dieser Oberflächen um mehr als eine Zehnerpotenz geringer, was auf den Aschegehalt der beiden Einsatzstoffe zurückzuführen ist [42], [44]. Dieser liegt bei den Pistazienschalen um eine Zehnerpotenz niedriger als bei den Strohhalmen, wodurch der Schluss gezogen werden kann, dass strohartige Rohstoffe mit einem hohen Aschegehalt tendenziell bei einer Pyrolyse niedrigere B.E.T.-Oberflächen als holzartige Biomassen aufweisen, da sie die Poren verschließen [42], [44].

Diese Theorie lässt sich auch durch die Untersuchungen von strohartigen Rückständen aus der Sojabohnenherstellung belegen. Die Studie befasst sich unter anderem mit der Auswirkung einer Dampfbehandlung auf die spezifische Oberfläche aufgrund des Aschegehaltes. So ergibt eine normale Pyrolyse in einer Wirbelschicht eine Oberfläche der Holzkohle von wenigen m^2/g . Eine Aktivierung mit Wasserdampf steigert das Ergebnis um das 570fache [45]. Wie auch in Abbildung 6-1 zu sehen, kann eine Aktivierung mit CO_2 eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche zur Folge haben [42].

Der Einfluss des Druckes auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche ist ebenfalls nicht von der Hand zu weisen. Dies gilt sowohl für die Verkokung von Kohle als auch von Biomasserückständen. So verringert sich die Oberfläche mit zunehmendem Druck zusehends, da die Vergasungsreaktivität durch den ansteigenden Druck abnimmt. Allerdings ist die Abnahme der Reaktivität viel stärker als die Abnahme der spezifischen Oberfläche, was auf innere Reaktionen infolge des höheren Druckes schließen lässt [46]. Dieser Prozess müsste sich aber aufgrund einer höheren Endtemperatur umkehren lassen, da hier unter Umständen durch den Einfluss der Temperatur und des Druckes das thermische Cracken insofern zu begünstigen wäre, als sich die Cracktemperatur zu tieferen Werten verschiebt und zusätzlich schwerflüchtige Bestandteile ebenfalls gecrackt würden [47].

Die Auswirkungen des Druckes auf das Ergebnis der Oberflächenbeschaffenheit soll hier nur peripher erwähnt werden, da die dafür nötigen Drücke nur im Labormaßstab zu verwirklichen sind.

Nachfolgend soll noch kurz auf den Einfluss der Dehydroxylierung, des Verlustes von OH-Gruppen, während der Pyrolyse eingegangen werden. Während der Pyrolyse lösen sich Wassermoleküle von der Oberfläche ab, wobei sich Mikroporen bilden und somit die spezifische Oberfläche steigt. Da das Wasser für die Bildung der Mikroporen verantwortlich ist, ist somit auf eine möglichst wasserfreie Biomasse zu achten, da ansonsten die spezifische Oberfläche zu stark zunimmt und so die Reaktivität ansteigt [38].

Die Mesoporen dürften ihren Ursprung im anorganischen Material der Biomasse haben, wie z. B. SiO_2 , Al_2O_3 und Eisenoxiden [39].

Die Aufteilung des Gesamtvolumens auf Meso- und Mikroporen ist in Abbildung 6-3 zu sehen, wobei die hergestellte Holzkohle aus Klärschlamm produziert wurde. Es ist zu

erkennen, dass das Volumen nicht linear zunimmt, sondern in einer Hyperbelform ansteigt. Desweiteren lässt sich zeigen, dass bei niedrigen Pyrolysetemperaturen keine Mikroporen entstehen, sondern erst bei zunehmenden Temperaturen eine Bildung dieser eintritt. Es ist weiters zu erwähnen, dass bei der Pyrolyse von Klärschlamm gezeigt werden konnte, dass ungefähr 30 % des Porenvolumens in Mikroporositäten auftritt [39].

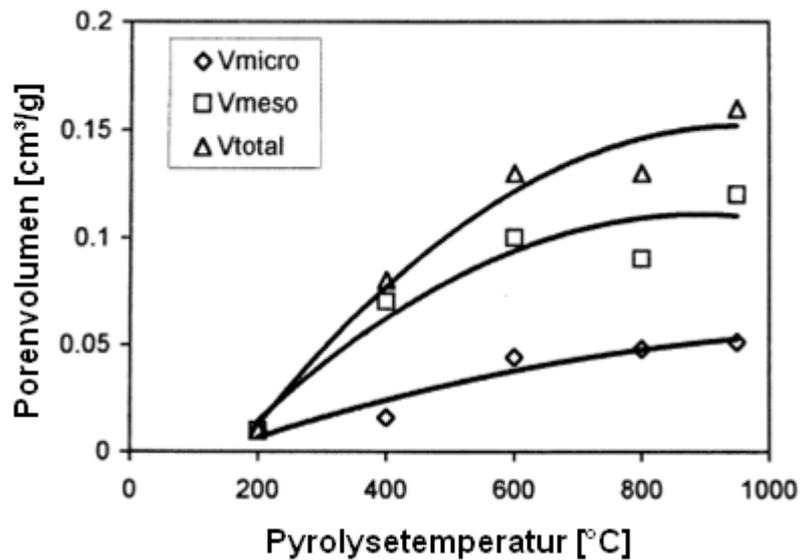


Abbildung 6-3: Anteil der unterschiedlichen Porendimensionen am Gesamtporenvolumen [39]

Zum Schluss sollen die wesentlichsten Einflussparameter der Pyrolyse auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche zusammenfassend aufgelistet werden:

- Temperatur
- Heizrate
- Aschegehalt
- Druck
- Gase wie z. B. CO₂ und H₂O, welche die Oberfläche modifizieren können.

7. Experimentelles

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Reaktoren und Geräte für die Herstellung der Holzkohle und der Charakterisierung derselben. Als Ausgangsmaterial für die Holzkohleherstellung dienten zwei Materialien aus dem Weinbau, Rebschnitt sowie Weinstöcke selbst. In Tabelle 7-1 sind die Elementverteilungen der beiden Schnittabfälle zu sehen.

Tabelle 7-1: Chemische Zusammensetzung der Biomassen vor der Pyrolyse [48]

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Flüchtige [%]	Asche [%]	C _{Fix} [%]	H ₂ O [%]
Weinstock	47,70	6,28	0,38	0,08	77,70	2,35	20,00	14,00
Rebschnitt	46,50	6,23	0,59	0,08	74,30	4,60	21,10	11,00

7.1 Pyrolysereaktor

Als Holzkohleherstellungsaggregat diente ein Doppelschneckenreaktor, mit dessen Hilfe die für die weiteren Untersuchungen herangezogene Holzkohle hergestellt wurde. In weiterer Folge sollen der Verkokungsprozess und dessen Auswertung näher beschrieben werden.

7.1.1 Versuchsaufbau

Die wesentlichen Bestandteile des für diese Versuchsreihen verwendeten Pyrolysereaktors sind der Vorratsbehälter, die Verkokungsdoppelschnecke und der Koksbehälter, welche in Abbildung 7-1 zu sehen sind. Alle beschriebenen Teile sind aus hochtemperaturbeständigem Edelstahl gefertigt und wie die Steuersysteme auf eine Temperatur > 900 °C ausgelegt. Die beheizte Länge des Troges, in dem sich die Doppelschnecke befindet und in dem die Verkohlung stattfindet, beträgt 2011 mm. Dieser Bereich wird von drei mit Feuerfestmatten abgedeckten Heizleitern beheizt, welche individuell anzusteuern sind. Der Motor des Schneckenantriebes lässt sich mittels eines lokalen Drehzahlreglers stufenlos regeln. Über dem Koksbehälter befindet sich eine Abgasdüse, bei der auch die Möglichkeit besteht, kontinuierlich Gas für einen Abgasanalysator zu entnehmen. Diesem vorgeschaltet sind eine Gaswaschflasche sowie ein beheizter Keramikfilter, welche Teerpartikel und feine Teilchen aus dem Abgasstrom entfernen sollen. Desweiteren wird das Gas noch mithilfe einer Kühleinrichtung und zwei Papierfiltern gereinigt. Der Großteil der bei der Verkohlung

entstehenden flüchtigen Bestandteile muss jedoch nachverbrannt werden, da dieser zum Teil aus hochentzündlichen Gasen besteht [48].

Die Anlage steht im Betrieb unter einem leichten Überdruck, damit der Zutritt von Luftsaauerstoff, der einen Verbrennungsprozess initiieren würde, auszuschließen ist [48].

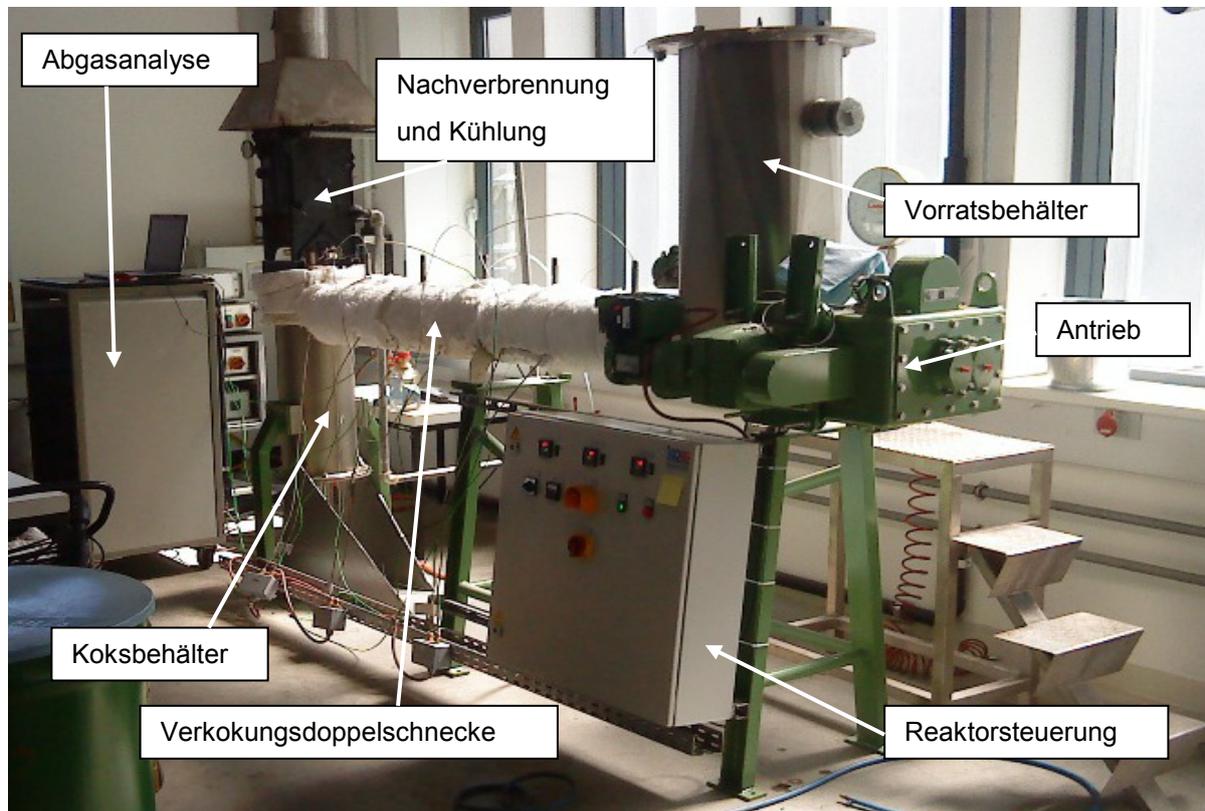


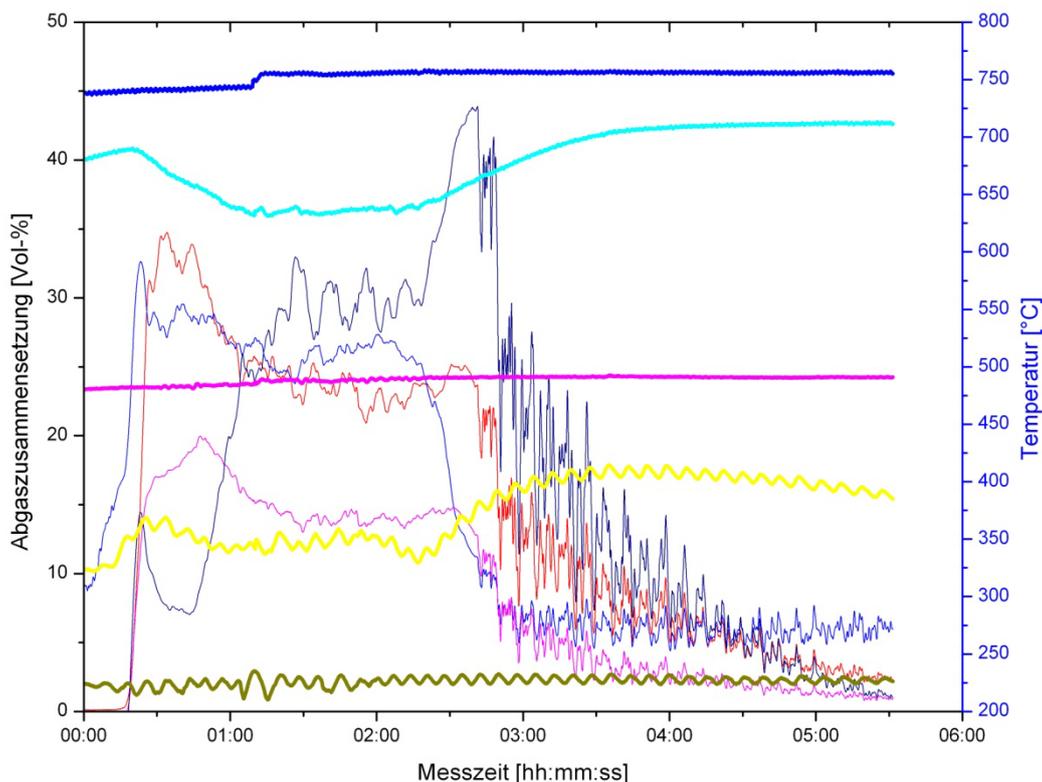
Abbildung 7-1: Foto des Pyrolysereaktors mit der Ofensteuerung und der Abgasanalyse [49]

7.1.2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn eines Versuches ist zu gewährleisten, dass alle für den Versuch notwendigen Geräte (Mess-PC, Abgasanalyse, Hallenabsaugung) in Betrieb sind und die Verkokungsschnecke auf Betriebstemperatur gebracht ist. Durch den Start des Schneckenantriebes beginnt der Pyrolysevorgang und somit der Transport der eingesetzten Biomasse in den Reaktor. In weiterer Folge durchwandert das eingesetzte Material die einzelnen Temperaturbereiche und verkohlt somit. Am Anfang des Pyrolysevorganges entsteht hauptsächlich CO_2 , da durch den im Vorratsbehälter befindlichen Sauerstoff eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffes stattfinden kann. Die nachfolgenden gasförmigen Produkte, die durch die Erwärmung der Biomasse entstehen, sind CO , CH_4 und H_2 sowie auch weitere Kohlenwasserstoffe, die aber mit der vorhandenen Abgasanalysenanlage nicht messbar sind. Nach Erreichen eines Maximums der Gase CO_2 , CO und CH_4 , bereits kurz

nach dem Einschalten des Schneckenantriebes, fallen diese Werte wieder ab, während der Anteil an H_2 gleichzeitig mit der Temperatur zunimmt. Nach Erreichen des zweiten Heizbereiches beginnen die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe infolge der steigenden Temperaturen zu cracken, wodurch sich der H_2 -Gehalt im Abgas gegen Ende des Versuches nochmals erhöht. Ein weiterer Grund für die Zunahme des Wasserstoffgehaltes ist, dass kein weiteres Material mehr in die Schnecke gelangt, welches durch die Produktion von CO , CO_2 und CH_4 die prozentuelle Zusammensetzung des Abgases verändern könnte, da der Vorratsbehälter bereits leer ist. Eine grafische Darstellung der beschriebenen Vorgänge ist in Abbildung 7-2 zu finden [48].

Visuell kann die Dauer des Pyrolysevorganges durch die Entstehung von brennbaren Gasen, wie z. B. H_2 , CO und CH_4 , die bei ihrem Austritt über der Koks-kammer abgefackelt werden müssen, abgeschätzt werden. Es ist desweiteren zu beachten, dass die Pyrolyse zwar kontinuierlich erfolgt, der Gesamtprozess aber als semikontinuierlich zu bezeichnen ist, da zu Beginn des Verkokungsvorganges die Schnecke mit Material zu befüllen und nach Beendigung des Versuches der Reaktor wieder zu entleeren ist, was sich natürlich, wie bereits erwähnt, auf die Abgaszusammensetzung auswirkt [48].



— O ₂	— CO	— CO ₂	— CH ₄	— SO ₂	— H ₂
— Temperatur1	— Temperatur2	— Temperatur3	— Temperatur4	— Temperatur5	

Abbildung 7-2: Darstellung eines Versuchsablaufes mit gemessener Gaszusammensetzung und Temperaturen; (Material: Weinstöcke, max. Temperatur: 750 °C, Versuchszeit: 3 h) [48]

Die chemische Zusammensetzung der mit dem beschriebenen Pyrolysereaktor hergestellten Holzkohle wurde in einem externen Analyselabor bestimmt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Kapitel 8 angeführt und näher erläutert [48].

Eine weitere Charakterisierung der Holzkohle erfolgte durch Reaktivitätstests in einem Röhrenofen, der in Abbildung 7-3 zu sehen ist. Hierzu ist die Holzkohle bei 1000 °C für 15 Minuten einer CO₂-Atmosphäre auszusetzen. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 7-4 zu sehen. Die Holzkohleprobe gelangt über die linke Seite des Ofens in einem Keramikschieffchen in den mittleren Bereich des heißen Ofens und verbleibt in dieser Position für 15 Minuten in der bereits erwähnten CO₂-Atmosphäre. Im Anschluss daran ist für eine Abkühlung in einer inerten Atmosphäre zu sorgen, da unter Luft die Probe verbrennen würde und somit die Messung unbrauchbar wäre. Zu diesem Zweck ist das Schieffchen in den rechten, etwas kühleren Bereich, zu schieben und die Ofenröhre mit Stickstoff zu fluten. Da während des Versuches der Kohlenstoff der Holzkohle mit dem darüberströmenden CO₂ laut der Boudouard-Reaktion in Glg. 7-1 reagiert, stellt sich ein CO₂-CO Gemisch ein.



Durch die Reaktion des Kohlenstoffs mit CO₂ findet auch eine Gewichtsabnahme statt. Das Abgas wird mit der Abgasanalysenanlage, welche auch für die Pyrolyse verwendet wurde detektiert. Über die Gaszusammensetzung und den Gewichtsverlust sind die ausgewählten Proben zu charakterisieren. Dafür stehen jeweils zwei standardisierte Test zur Verfügung: Zum Ersten der CRI-Test (Coke Reactivity Index), beschrieben in Glg. 7-2, nach ASTM D 5341-93a, der einen Verhältniswert zwischen dem Gewichtsverlust während des Tests zum Ausgangsgewicht angibt [50]. Hierbei ist zu beachten, dass ein hoher CRI-Wert einen hohen Gewichtsverlust bedeutet, was auf eine vermehrte Reaktion des Kohlenstoffes in der Probe mit CO₂ laut Boudouard zu Kohlenmonoxid deutet und somit eine hohe Reaktivität darstellt.

$$\text{CRI} [\%] = \frac{\text{Einwaage [g]} - \text{Auswaage [g]}}{\text{Einwaage [g]}} \cdot 100 \qquad \text{Glg. 7-2}$$

Das zweite Testverfahren ermittelt den R-Wert der Probe, welcher mit Hilfe nachstehender Glg. 7-3 errechenbar ist. Die Holzkohle setzt sich nach der Boudouard-Gleichung mit dem eingeleiteten CO₂ um. Laut Thermodynamik liegt das Gleichgewicht von CO₂ und CO bei 1000 °C auf der Seite von CO. Da jede Probe unterschiedliches Reaktionsvermögen aufweist, entsteht ein zu messendes Mischgas [51]. Daraus resultiert bei einer höheren Reaktivität ein höherer CO-Gehalt im Abgas, woraus sich ein höherer R-Wert ergibt.

$$R [\%] = \frac{\sum_{t=1}^n \text{CO} [\text{Vol} - \%]}{\sum_{t=1}^n \text{CO}_2 [\text{Vol} - \%] + \left[\frac{1}{2} \sum_{t=1}^n \text{CO} [\text{Vol} - \%] \right]} \cdot 100 \quad \text{Glg. 7-3}$$

Ein Foto des für die Reaktivitätstests verwendeten Röhrenofens findet sich in Abbildung 7-3.

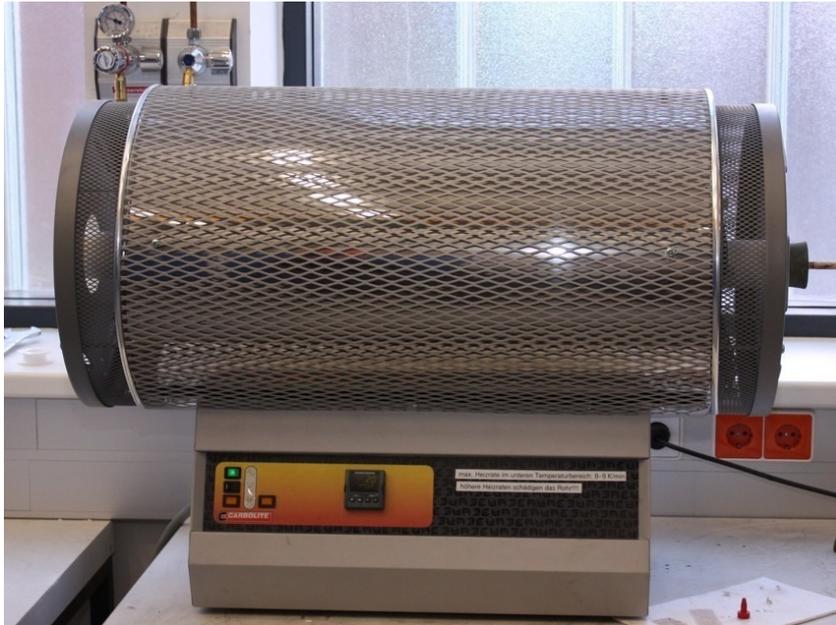


Abbildung 7-3: Carbolite Rohrofen STF 15 450 für die Durchführung der Reaktivitätstests [49]

In der nachfolgenden Abbildung 7-4 ist der schematische Aufbau der Testeinrichtung ersichtlich. Das CO_2 strömt von der rechten Seite kommend in den $1000\text{ }^\circ\text{C}$ heißen Rohrofen und in weiterer Folge über ein mit Holzkohle befülltes Keramikschiffchen. Das daraus laut vorhin erwähnter Boudouardreaktion entstehende CO_2 - CO -Gasgemisch gelangt über eine zwischengeschaltete Gaswaschflasche zur Abgasanalyse.

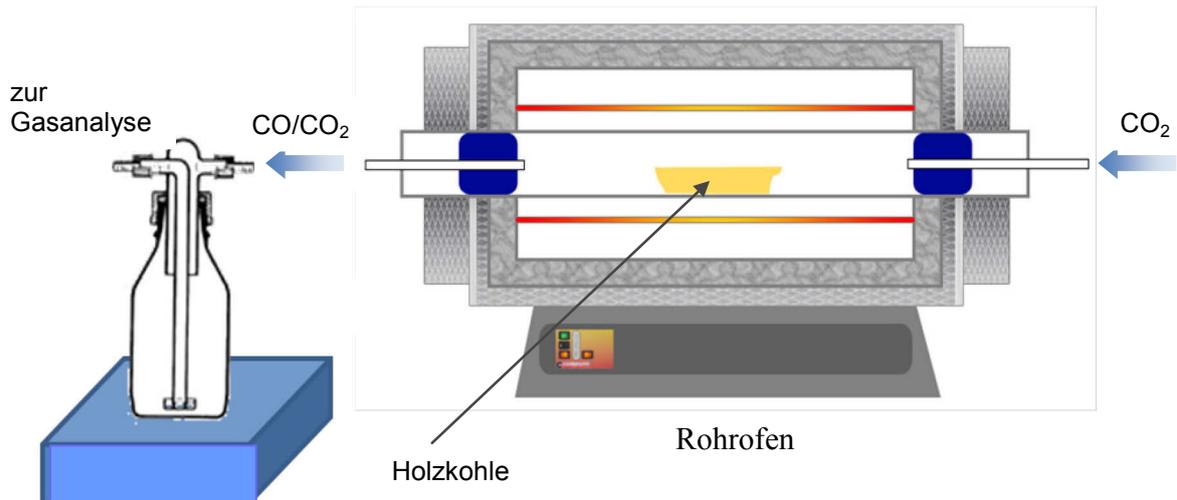


Abbildung 7-4: Schematischer Aufbau der Versuchseinrichtung zur Messung der Reaktivität [49]

Ein sehr wichtiger Punkt ist, dass die Ergebnisse der zwei beschriebenen Tests nicht ohne weiteres vergleichbar bzw. individuell reproduzierbar sind. So ist innerhalb einer Versuchsreihe immer derselbe Ofen zu verwenden, da ein veränderter Versuchsaufbau zu anderen Ergebnissen führen könnte. Demzufolge sind die Reaktivitäten dieser Untersuchungen nur innerhalb dieser Versuchsreihen vergleichbar [50], [51].

7.2 Oberflächen- und Porositätenbestimmung

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über den Versuchsaufbau und -ablauf sowie deren Auswertung erfolgen, mit dem eine Charakterisierung hinsichtlich der Oberfläche und Porosität der zuvor hergestellten Holzkohle möglich ist.

7.2.1 Versuchsaufbau

Das für die Messungen der spezifischen Oberfläche und der Porosität herangezogene Messgerät ist das NOVA 2000e der Firma Quantachrome, welches in Abbildung 7-5 zu sehen ist. Dieses besteht im Wesentlichen aus einer Ausheiz- und einer Messstation, auf der jeweils zwei verschiedene Proben ausgeheizt werden können sowie bei zwei weiteren Proben gleichzeitig eine Bestimmung der Adsorptionsisotherme erfolgen kann. Als Messgase, die als Adsorbat fungieren, dienen CO₂ oder N₂, für welche auch ein geeigneter Anschluss vorgesehen ist. Als Spülgas nach dem Ausheizen und nach einer Isothermenbestimmung kommt Helium zur Anwendung. Für die Temperierung der Proben

können zwei verschiedene Dewargefäße verwendet werden. Für die Messung mit N_2 dient ein vollständig wärmeisolierter Behälter, welcher mit Flüssigstickstoff zu befüllen ist, um die Messtemperatur von 77 K zu erreichen. Das Dewargefäß für die CO_2 -Messungen ist mit gewöhnlicher Kühlflüssigkeit zu betreiben. Im Kühlbehälter integriert ist ein elektromagnetischer Rührer mit dessen Hilfe ein Rührknochen die Temperatur im Kühlgefäß homogenisiert. Die Kühlung selbst gewährleistet ein Umwälzthermostat, welcher die Kühlflüssigkeit über Schläuche zum und vom Dewargefäß fördert und damit eine Temperatur von 273 K einstellt. Neben dem Umwälzthermostaten kommt weiters eine Vakuumpumpe zum Einsatz, die für den Aufbau eines Unterdrucks während der Messung bzw. des Ausheizens zuständig ist. In Abbildung 7-6 ist die beschriebene Pumpe neben dem Umwälzthermostaten zu sehen.



Abbildung 7-5: Oberflächen- und Porositätenmessgerät NOVA 2000e der Firma Quantachrome



Abbildung 7-6: Ansicht der Vakuumpumpe (links) und des Umwälzthermostaten (rechts)

7.2.2 Versuchsdurchführung

Die bei der Pyrolyse hergestellte Holzkohle hat eine, aufgrund des Zustandes des Ausgangsmaterials (Rückstände aus dem Weinbau), inhomogene Stückgröße. Zur Homogenisierung ist die hergestellte Holzkohle mit einer Reibschale und Pistille grob zu zerkleinern. Die zuvor gewogenen Messbehälter (Manifold/Schlenkrohr) werden mit einem geeigneten Trichter mit Holzkohle befüllt, ohne dass diese am oberen Bereich des Manifolds anhaftet. Vor der Messung der spezifischen Oberfläche sind durch Anlegen eines Vakuums und einer Temperatur von 350 °C die anlagernde Feuchtigkeit und die adsorbierten Gasmoleküle der jeweiligen Probe in der Ausheizstation zu entfernen. Die Ausheizdauer beträgt ungefähr 3 h. Zur Verhinderung eines Luftzutrittes wird das Schlenkrohr am Ende der Heizperiode mit Helium rückgefüllt. Nach einer Rückwaage des Behälters samt Probe kann der eigentliche Messvorgang starten.

Wie bereits erwähnt, erfolgt die Messung mit CO₂ bei 273,15 K. Es können zwei unterschiedliche Proben auf einmal gemessen werden. Nach dem Starten des Messprogrammes fährt der Kühlbehälter nach oben, bis die Probenbehälter zu einem bestimmten Teil in der Kühlflüssigkeit eintauchen. Die richtige Eintauchtiefe gewährleistet ein Schwimmer, der neben den Schlenkrohren befestigt ist. Bevor die einzelnen Messpunkte anzufahren sind, sind die Behälter auf die zuvor angegebene Temperatur zu bringen, was

einige Minuten in Anspruch nimmt. Zu Beginn des Messvorganges befüllt das Porositätenmessgerät ein Manifold mit CO₂ mit einem vorgegebenen Druck aus einer Messpunktdatenbank.

Da die Messmethode der Quantachrome NOVA 2000e statisch-volumetrisch ist, gelangt eine genau definierte Menge an Messgas in den Messbehälter, wobei eine für das Einsatzmaterial charakteristische Gasmenge an der Oberfläche adsorbiert. Durch den Einsatz der Gasgleichung ist aufgrund der Druckdifferenz vor und nach der Adsorption auf die adsorbierten Mole Gas rückzuschließen [33].

Die Messung von zwei Proben erfolgt immer wechselweise. Durch die Verwendung eines Messcomputers ist die grafische Darstellung zur Verfolgung des Messvorganges möglich. Die Messpunktdatenbank beinhaltet 40 Punkte, die nacheinander vom Messgerät abgefahren werden. Durch die Verbindung dieser entsteht die sogenannte Adsorptionsisotherme mit der eine Analyse der spezifischen Oberfläche, der Verteilung der Porengröße und der Fläche dieser möglich ist. Ein Versuch ist beendet, wenn das Gerät alle Messpunkte abgefahren hat und der Dewar sich wieder in der Ausgangsposition befindet. Ab diesem Zeitpunkt kann eine Auswertung der erfolgten Messung durchgeführt werden.

7.2.3 Auswertung der Oberflächen- und Porositätsmessung

Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist es notwendig, die letzten fünf bis acht Messpunkte mit den höchsten Relativdrücken heranzuziehen, da diese eine Gerade ergeben sollen, durch die über eine Korrelationsgerade die Oberflächenbestimmung nach B.E.T. möglich ist. Für die Bestimmung der Porosität ist allerdings die gesamte Adsorptionsisotherme für die Auswertung notwendig [33].

Für die Auswertung einer gemessenen Adsorptionsisotherme steht ein Messcomputer zur Verfügung, der mit der Software „Nova WIN“ ausgestattet ist, wodurch unter anderem eine B.E.T.- und eine Porenanalyse möglich ist. In Abbildung 7-7 ist beispielhaft eine Adsorptionsisotherme dargestellt. Diese gibt das spezifische adsorbierte Volumen über dem angelegten Relativdruck an. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche sind nur jene Messpunkte notwendig, die einen hohen Relativdruck aufweisen. Diese sind dann über „Nova WIN“ auszuwählen und über Glg. 6-2 auszuwerten. Es ist dabei zu beachten, dass der Korrelationskoeffizient, der in der Auswertung ebenfalls angegeben ist, nahe dem Wert 1 sein soll, da zu starke Abweichungen zu einem falschen Messergebnis führen.

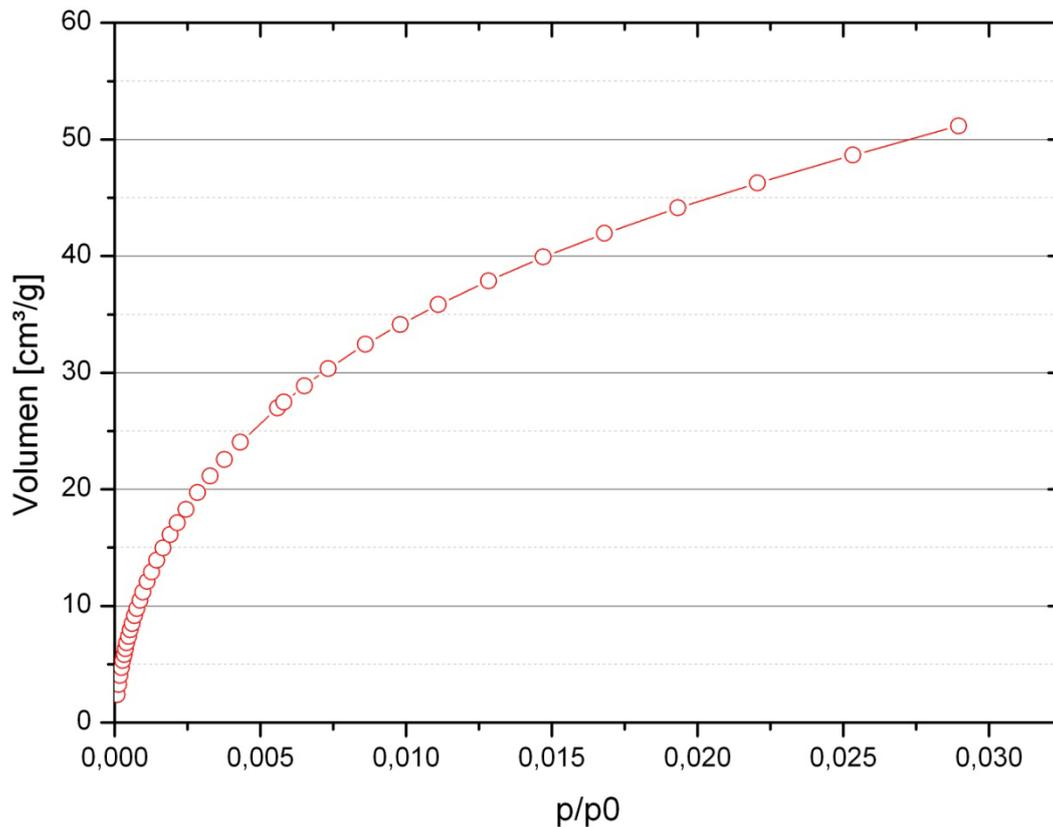


Abbildung 7-7: Darstellung einer Adsorptionsisotherme; Material: Weinstock; Temperaturverlauf: 300-600-900 °C; Verweilzeit: 1 h

In Abbildung 7-8 ist jener Teil der Isotherme zu sehen, mit deren Hilfe die spezifische Oberfläche berechnet wurde. Aus den grafisch erhaltenen Daten für die Steigung (k) und den Ordinatenabstand (d) lässt sich mithilfe von Glg. 6-2 das adsorbierte Volumen für die Monolage (V_m , Glg. 7-4) und die B.E.T.-Konstante C nach Glg. 7-5 errechnen [33]:

$$V_m = \frac{1}{d+k} \quad \text{Glg. 7-4}$$

$$C = \frac{k}{d} + 1 \quad \text{Glg. 7-5}$$

Um schlussendlich zur spezifischen Oberfläche zu gelangen, ist die Kenntnis des Flächenbedarfs eines CO_2 -Moleküls, $0,210 \text{ nm}^2$ bei 273 K , notwendig. Glg. 7-6 liefert somit das Ergebnis der spezifischen Oberfläche [33]:

$$O_{\text{SP}} = V_m \cdot N_A \cdot a_m \quad \text{Glg. 7-6}$$

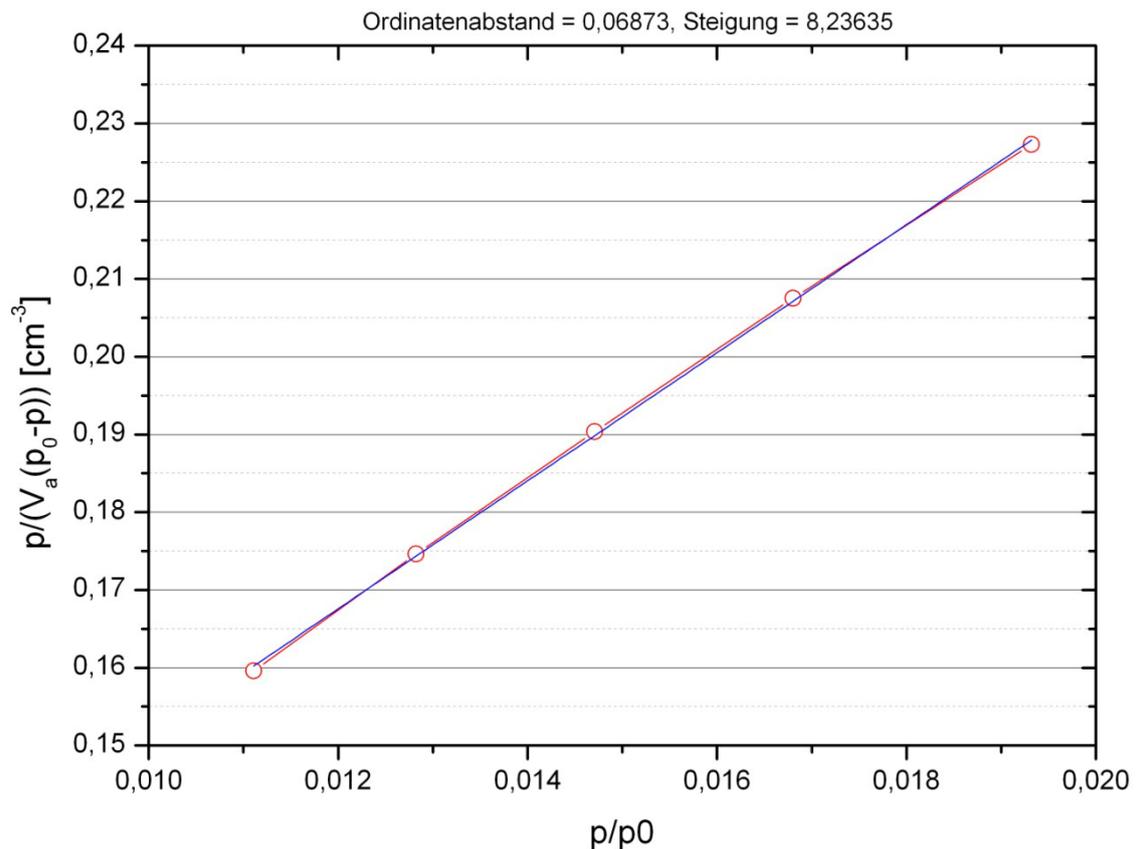


Abbildung 7-8: B.E.T.-Gerade für Weinstock; Temperaturverlauf bei der Pyrolyse: 300-600-900 °C; Verweilzeit: 1 h.

In Tabelle 7-2 sind beispielhaft die Ergebnisse einer B.E.T.-Bestimmung angegeben.

Tabelle 7-2: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung

Steigung [cm^{-3}]	Ordinatenabstand [cm^{-3}]	Korrelationskoeffizient	B.E.T.- Konstante	spez. Oberfläche [cm^2/g]
8,236	6,874 E-02	0,999785	120,809	346,010

Neben der Bestimmung der Oberfläche kann mit Hilfe der Adsorptionsisotherme auch die Ermittlung des Porenvolumens erfolgen. Dafür stellt das Programm „Nova WIN“ folgende zwei statistische Verfahren zur Auswertung zur Verfügung:

- DFT (Dichte Funktional Theorie)
- Monte Carlo Simulation

Beim Vergleich dieser beiden Theorien stellte sich heraus, dass die Methode nach Monte Carlo besser mit den Ergebnissen der Versuche korreliert. Folgerichtig wurde dieses

Verfahren zur Auswertung herangezogen. Beide Methoden haben sogenannte „Kernel“ als Grundlage, die nur für ein bestimmtes Material gültig sind. Dieser „Kernel“ besteht aus mehreren berechneten Kurven, die jeweils für eine bestimmte Porengröße gültig sind. In Abbildung 7-9 ist ein solcher Kernel zu sehen. Dieser ist nur für eine spezielle Porengeometrie und ein bestimmtes Messgas gültig [52].

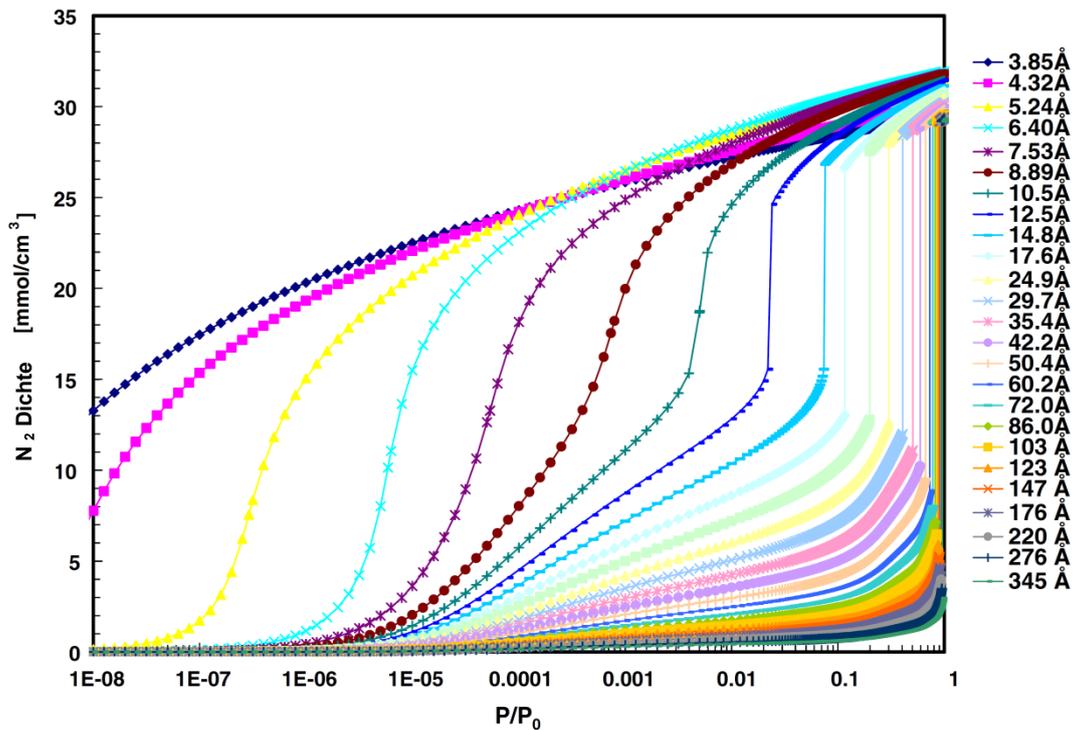


Abbildung 7-9: DFT-Kernel für unterschiedliche Größen einer Schlitzporengeometrie für N_2 bei 77 K [53]

Da eine reale Probe unterschiedlich große Poren besitzt, berechnet das Programm über einen Kurvenfit aus dem „Kernel“ eine mögliche Porenverteilung, die dann grafisch ausgegeben wird. Anzumerken ist, dass die erhaltene Grafik nur so gut ist, wie das Berechnungsmodell selbst bzw. die theoretisch errechneten Kurven im „Kernel“. In der nachfolgenden Abbildung 7-10 ist noch einmal das Prinzip der Auswertung zu sehen [52].

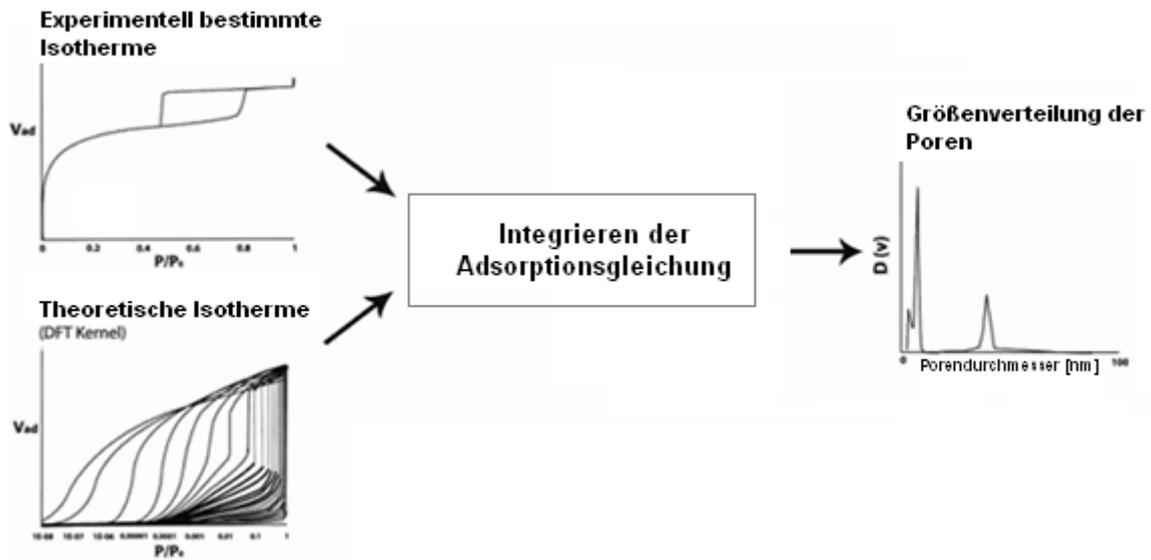


Abbildung 7-10: Ermittlung der Porenverteilung über die Messkurve und einen DFT-Kernel [52]

Über dieses beschriebene Schema wurden auch die Holzkohlen dieser Messreihen ausgewertet worden. So ergibt sich beispielsweise folgende in Abbildung 7-11 zu erkennende Verteilung der Poren.

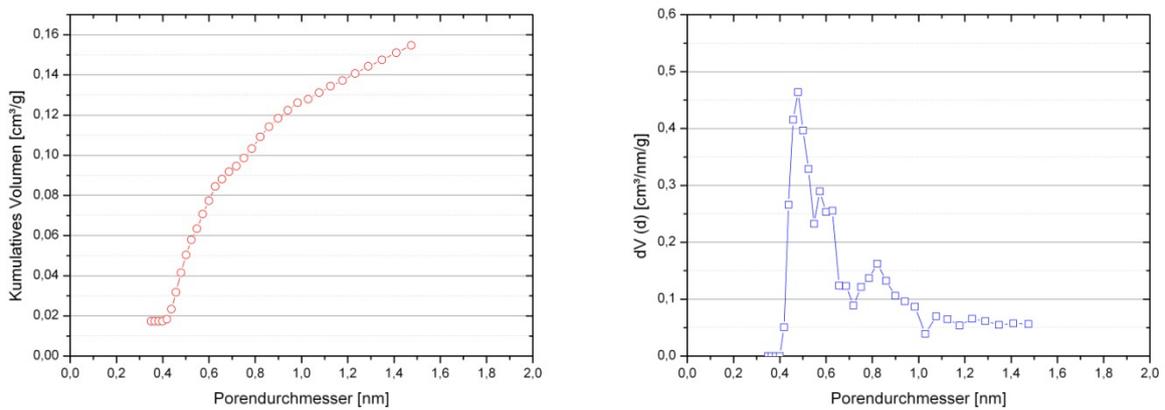


Abbildung 7-11: Darstellung des kumulativen Volumens und der Porenverteilung für Rebschnitt. (Temperaturverlauf: 300-600-900 °C, Verweilzeit: 1 h)

8. Versuchsergebnisse

Dieses Kapitel fasst die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche zur Holzkohleherstellung sowie deren Charakterisierung zusammen. Rein chronologisch erfolgte zuerst die Pyrolyse der beiden Einsatzstoffe Rebschnitt und Weinstock. Die hergestellten Holzkohlen wurden einer chemischen Analyse unterzogen, um den Pyrolyseprozess zu bewerten. In weiterer Folge erfolgte die Untersuchung hinsichtlich der Reaktivität der Holzkohlen. Zuletzt wurde eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der dazugehörigen Porosität durchgeführt. Alle Ergebnisse, welche in den nachfolgenden Abschnitten wiedergegeben sind, wurden auch mit Petrolkoks als Referenzmaterial verglichen.

8.1 Optische Charakterisierung der Schnittabfälle und der Holzkohle

Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2 zeigen die Schnittreste des Weinstockes bzw. des Rebschnittes.



Abbildung 8-1: Fotografie des Ausgangsstoffes Weinstock [49]



Abbildung 8-2: Bild des Rebschnittes vor der Pyrolyse [49]

Der Rebschnitt weist bei seiner Begutachtung eine weniger gleichmäßige Partikelgrößenverteilung im Vergleich zum Weinstock auf. Es fanden sich teilweise Blätter und Zapfen im Ausgangsstoff, die das Ergebnis der Pyrolyse und der weiteren Untersuchungen sicher ein wenig beeinflussen.

Nach der Pyrolyse erfolgte wieder eine Begutachtung des Materials. Die Aufnahme in Abbildung 8-3 zeigt, dass die Holzkohle aus Weinstock ihre Ausgangsform einigermaßen behielt, das heißt, sie ist immer noch relativ homogen in ihrer Größenverteilung.



Abbildung 8-3: Darstellung des verkokten Weinstocks [49]

In Abbildung 8-4 ist das Ergebnis der Verkokung des Rebschnittes zu sehen. Wie auch schon beim Ausgangsmaterial ist auch beim Pyrolyseprodukt die Korngrößenverteilung inhomogener, wodurch Abweichungen bei der Charakterisierung dieser Holzkohle möglich sind.



Abbildung 8-4: Fotoaufnahme des verkokten Rebschnittes [49]

8.2 Resultate der Verkokungsversuche

Die Ergebnisse der Pyrolyse beinhalten sowohl die erhaltenen Werte der Holzkohleausbeute als auch der chemischen Untersuchungen. Der Verlauf der Ausbeute über der Verkokungstemperatur ist in Abbildung 8-5 zu sehen. Allgemein ist hier zu erkennen, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur die Menge an Holzkohle abnimmt. Dies ist auch nachvollziehbar, da sich bei höheren Temperaturen mehr flüchtige Bestandteile von der eingesetzten Biomasse ablösen und vom Abgasstrom weggetragen werden. Gleichzeitig bedeutet dieses Verhalten einen höheren Masseverlust und somit eine geringere Ausbeute im Vergleich zum eingesetzten Material. Desweiteren ist zu sehen, dass nicht die Verweilzeit ein entscheidendes Kriterium ist, sondern die höchste im Aggregat eingestellte Pyrolysetemperatur und das verwendete Einsatzmaterial [48].

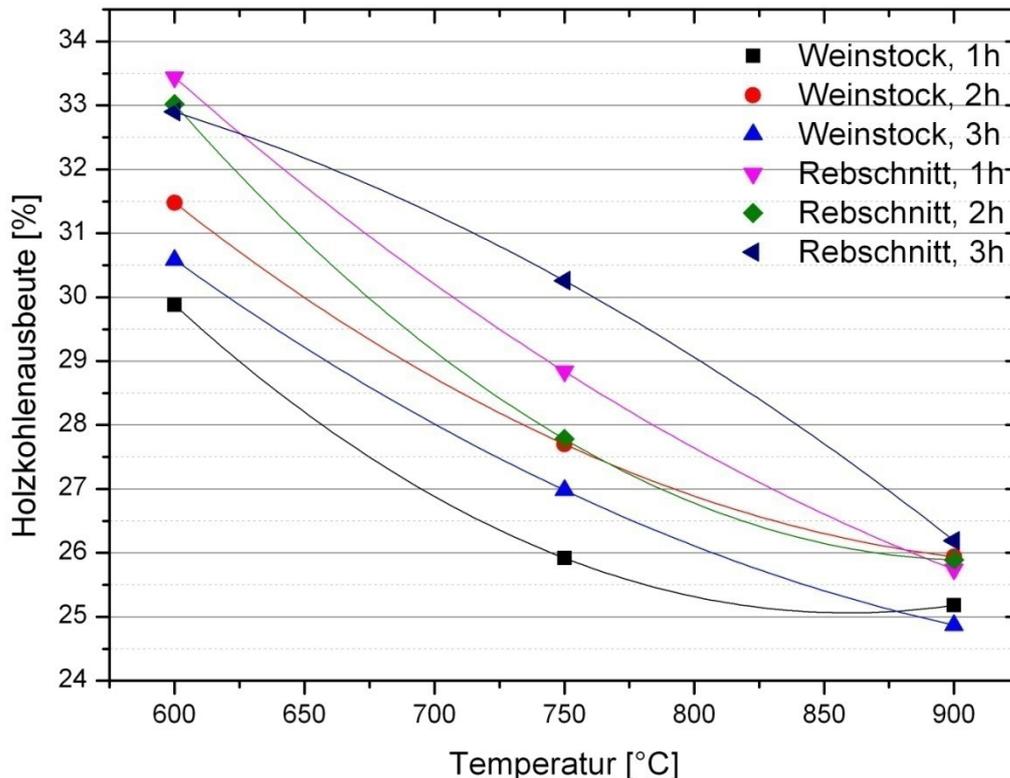


Abbildung 8-5: Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Holzkohlenausbeute [48]

Die chemische Analyse der Holzkohlen (zusammengefasst in Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2) ergab, dass mit zunehmender Pyrolysetemperatur der Anteil an flüchtigen Bestandteilen in der Holzkohle abnimmt. Diese schon vorhin getätigte Annahme konnte durch die chemische Untersuchung bestätigt werden. Ein weiteres Charakteristikum ist der fixe Kohlenstoffgehalt, kurz C_{Fix} , des Pyrolysekokes. In der Theorie sollte dieser aufgrund der Abnahme der flüchtigen Bestandteile zunehmen und somit eine Aufkonzentration des Kohlenstoffs in der Holzkohle erfolgen. Tatsächlich ist dies bis auf zwei Proben der Fall. Da bei diesen zwei Ausreißern Rebschnitt als Ausgangsmaterial vorlag und dieser, wie schon zuvor erklärt, starke Inhomogenität aufwies, ist die Abweichung der zwei Ergebnisse durchaus nachvollziehbar. Abbildung 8-6 zeigt den Verlauf des fixen Kohlenstoffs (links) und den der flüchtigen Bestandteile (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur. Zu diesen zwei Diagrammen ist anzumerken, dass die C_{Fix} -Werte der verkokten Weinstöcke höher liegen und somit in einer nachfolgenden Nutzung zu bevorzugen sind. Die prozentuelle Zusammensetzung zeigt auch, dass der Anteil flüchtiger Bestandteile geringer ist und somit das Resultat für den Weinstock spricht [48].

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der beiden Einsatzstoffe sind in nachfolgender Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2 zu sehen.

Tabelle 8-1: Ergebnisse der chemischen Analyse bei unterschiedlichen Versuchsparametern für die Weinstöcke [49]

Temperatur [°C]	Zeit [h]	C[%]	H[%]	N[%]	S[%]	Flüchtige[%]	Asche[%]	C _{Fix} [%]	H ₂ O[%]
600	1	79,00	2,90	0,82	0,05	11,55	6,05	82,40	5,80
	2	82,20	2,73	0,68	0,05	8,45	6,05	85,50	4,00
	3	79,00	2,68	0,64	0,05	12,15	8,95	78,90	5,90
750	1	83,20	1,70	0,59	0,05	4,80	8,10	87,10	2,80
	2	83,20	1,72	0,62	0,05	8,00	6,30	85,70	5,20
	3	84,30	1,66	0,61	0,05	6,65	6,15	87,20	4,80
900	1	78,70	0,92	0,57	0,03	1,40	15,00	83,60	2,30
	2	83,50	0,80	0,59	0,03	1,80	9,60	88,60	4,40
	3	83,80	0,80	0,52	0,03	1,70	10,30	88,00	4,00

Tabelle 8-2: Ergebnisse der chemischen Analyse bei unterschiedlichen Versuchsparametern für die Rebschnitte [49]

Temperatur [°C]	Zeit [h]	C[%]	H[%]	N[%]	S[%]	Flüchtige[%]	Asche[%]	C _{Fix} [%]	H ₂ O[%]
600	1	76,20	2,85	0,84	0,06	14,15	10,85	75,00	7,00
	2	77,50	2,72	0,96	0,06	14,20	9,30	76,50	8,30
	3	72,90	2,58	0,92	0,05	15,20	10,90	73,90	12,80
750	1	63,70	1,57	0,64	0,08	7,80	25,60	66,60	5,30
	2	79,60	0,71	0,78	0,09	9,45	9,15	81,40	6,70
	3	70,40	1,60	0,77	0,09	10,60	17,80	71,60	7,70
900	1	87,70	0,87	0,96	0,09	1,75	19,70	78,55	3,60
	2	75,90	0,78	0,69	0,03	2,50	17,60	79,90	5,00
	3	74,40	0,73	0,68	0,09	2,35	17,80	79,85	4,80

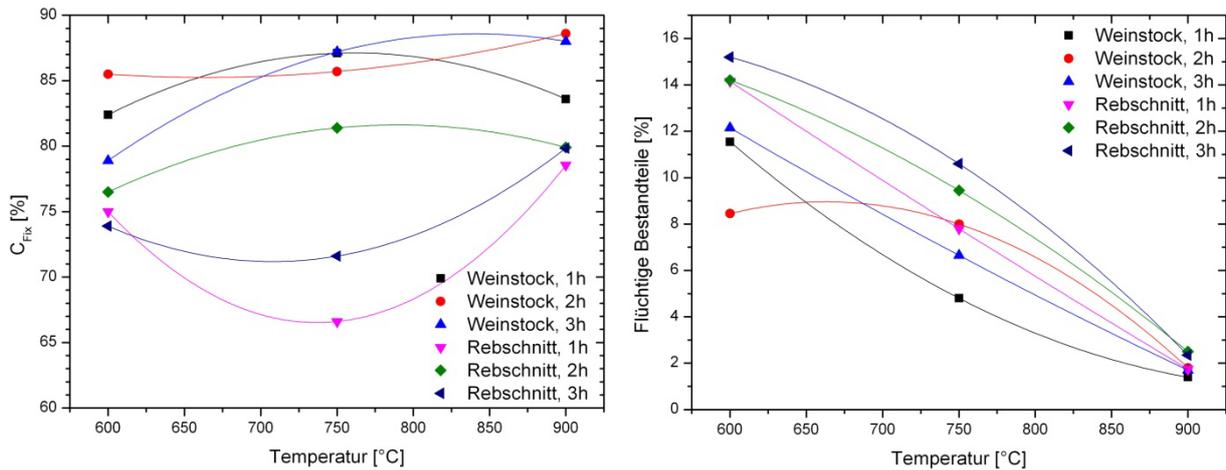


Abbildung 8-6: Verlauf des fixen Kohlenstoffes (links) und der flüchtigen Bestandteile (rechts) bei unterschiedlichen Verkokungstemperaturen [48]

8.3 Prüfungsergebnisse der Reaktivitätsversuche

Die Reaktivität dient zur Ermittlung der Reaktionsfreudigkeit der hergestellten Holzkohle. In der im Anschluss wiedergegebenen Abbildung 8-7 sind die Ergebnisse der Reaktivitätstests erkennbar. Für diese Untersuchungen wurden zwei Kennwerte herangezogen, der CRI-Wert und der R-Wert. Da mit zunehmender Reaktivität der CRI-Wert (Glg. 7-2) ebenfalls zunimmt und für den Wälzprozess Kohlenstoffträger mit geringer Reaktivität benötigt werden, sind möglichst geringe Werte vorzuziehen. Durch eine hohe Umsetzung des Kohlenstoffträgers in der CO_2 -Atmosphäre zu CO , laut der Boudouardgleichung resultiert eine hohe Gewichtsabnahme der Probe, wodurch der CRI-Wert hoch wird. Das gleiche gilt auch für den R-Wert (Glg. 7-3). Hier sind geringe Werte zu bevorzugen, da hohe Werte eine stark CO -haltige Atmosphäre bedeuten, was auf eine hohe Umsetzung des Kohlenstoffes der Probe mit dem darüberstömenden CO_2 zurückzuführen ist. In Abbildung 8-7 ist zu erkennen, dass sowohl Holzkohle aus Weinstock, als auch aus Rebschnitt mit zunehmender Pyrolysetemperatur niedrigere R- und CRI-Werte haben. Verantwortlich dafür ist unter anderem die Abnahme der flüchtigen Bestandteile bei der Herstellung der Holzkohle bei hohen Temperaturen. Gleichzeitig verändert sich die Struktur des Kohlenstoffträgers bei einer gleichzeitigen Steigerung der Grafitisierung des Kohlenstoffes [48].

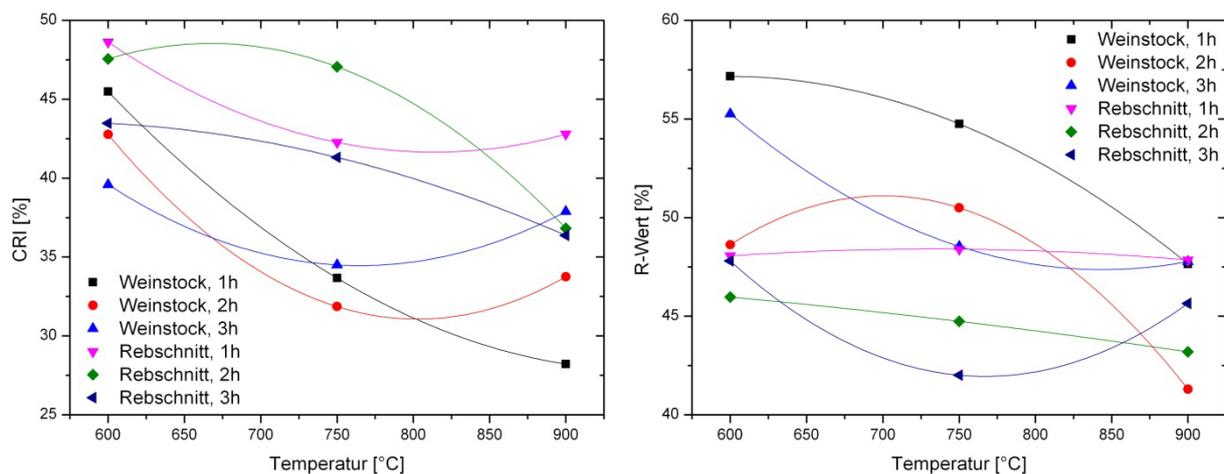


Abbildung 8-7: Ergebnisse der Reaktivitätsmessungen der Holzkohlen [48]

In Tabelle 8-3 ist der Vergleich der CRI- und der R-Werte der Holzkohlen, hergestellt aus Weinstöcken und Rebschnitten sowie des Petrolkokeses zu sehen. Der CRI- und R-Wert des Petrolkokeses hebt sich deutlich von den Ergebnissen der Holzkohlen ab, da er besonders niedrige Werte hat. Dies lässt auf ein deutlich geringeres Reaktivitätsverhalten gegenüber den Holzkohlen schließen.

Tabelle 8-3: Vergleich der CRI- und R-Werte zwischen den Holzkohlen und Petrolkoks

Holzkohle hergestellt aus:	CRI-Wert	R-Wert
Weinstock	78,90-88,60	41,30-57,17
Rebschnitt	66,60-81,40	42,01-48,40
Petrolkoks	9,61	11,02

8.4 Ergebnisse der Oberflächenmessung

Abbildung 8-8 zeigt die Ergebnisse der B.E.T.-Messungen der verkohlten Weinstöcke bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen. Wie hier zu sehen, weisen die Resultate eine starke Streuung auf, was auf eine Inhomogenität des Probenmaterials zurückzuführen ist. Es ist jedoch zu erkennen, dass von 600-750 °C die Oberfläche der Proben zunimmt und von 750-900 °C die spezifische Oberfläche wieder abnimmt. Eine Erklärung dafür findet sich in einigen Literaturstellen. So nimmt mit zunehmender Pyrolysetemperatur der Anteil der flüchtigen Bestandteile in der erzeugten Holzkohle ab. Durch diese Ablösung von der Koksoberfläche vergrößert sich auch die spezifische Oberfläche bis zu einem Maximum bei einer bestimmten Temperatur, abhängig vom Einsatzmaterial. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur nimmt die Oberfläche aufgrund der teilweisen Auflösung der Zellwandstruktur, was mit einer Porenvergrößerung einhergeht, wieder ab [42], [44].

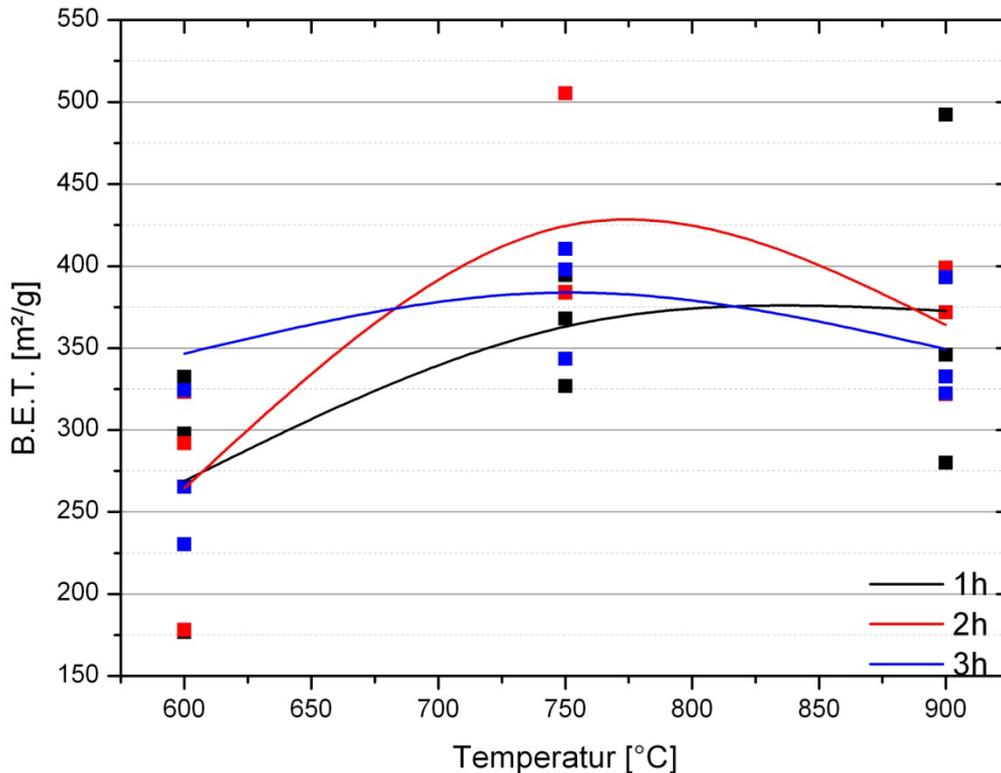


Abbildung 8-8: Ergebnis der Oberflächenmessungen der Holzkohlen aus Weinstock für verschiedene Pyrolysetemperaturen und Verweilzeiten

Die Ergebnisse der B.E.T.-Messungen der Holzkohlen aus Rebschnitt ist in Abbildung 8-9 zu sehen. Auch hier ist eine ähnliche Tendenz, wie bereits ausgeführt, zu erkennen. Allerdings ist diese nicht so deutlich ausgeprägt, da das Ausgangsmaterial eine starke Inhomogenität aufweist. So wurden beispielsweise auch Blätter und Zapfen im Probenmaterial gefunden, die nicht zum Rebschnitt zu zählen sind. Jedoch folgt auch hier nach einer Zunahme der Oberfläche mit steigender Temperatur ein Rückgang dieser. Wiederum kommt es nach einem Ablösen der flüchtigen Kohlenwasserstoffe zu einer Zerstörung der Porenstruktur aufgrund der hohen Pyrolysetemperatur. Allerdings ist hier die Streuung der Ergebnisse viel größer als bei jenen des Weinstockes. Beim direkten Vergleich der beiden Einsatzmaterialien ist zu sehen, dass sich durch die Verkokung des Rebschnittes eine tendenziell geringere Oberfläche einstellt als bei dem Weinstock. Eine Möglichkeit dafür liefert die Erklärung in [42] und [44]. Mit Zunahme der flüchtigen Bestandteile in bzw. auf der Oberfläche sowie mit höherem Aschegehalt verringert sich die spezifische Oberfläche, da diese Bestandteile die Oberfläche verkleben und deshalb die Ausbildung einer großen spezifischen Oberfläche unterdrücken.

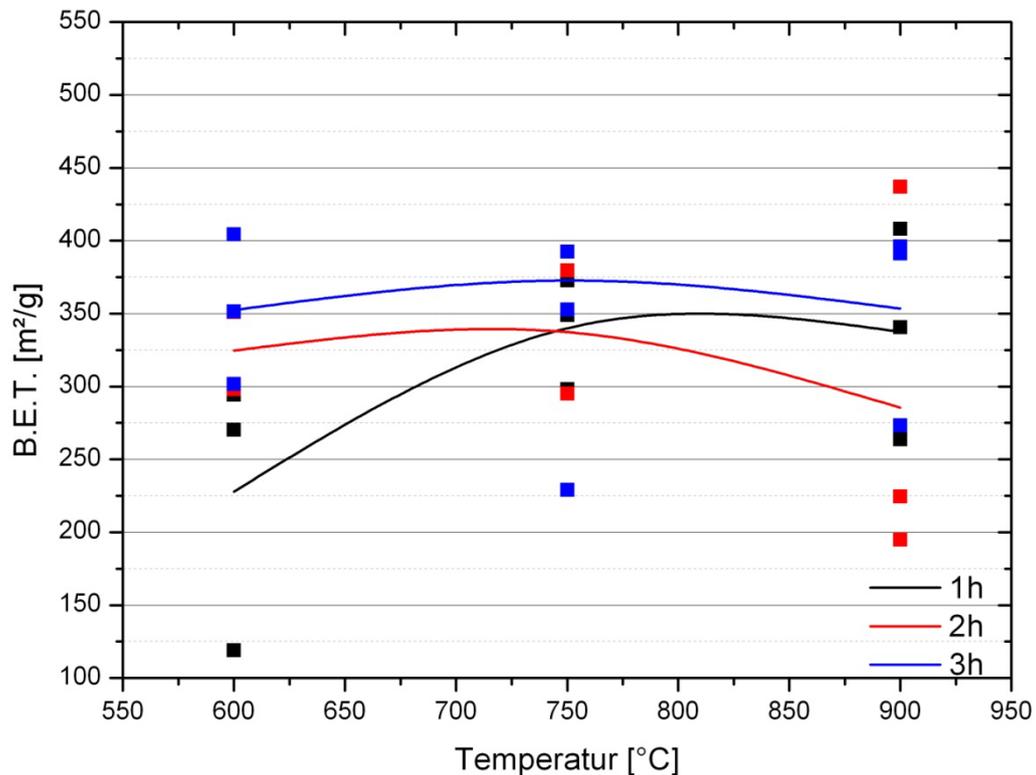


Abbildung 8-9: Resultate der B.E.T.-Messungen des pyrolysierten Rebschnittes in Abhängigkeit der Verkokungstemperatur und Verweilzeit

In Tabelle 8-4 sind die Ergebnisse der B.E.T.-Messungen der hergestellten Holzkohlen nochmals zusammengefasst. Weiters ist noch zum Vergleich das Ergebnis einer B.E.T.-Messung eines Petrolkokes angegeben. Dieser hat im Vergleich zu den Holzkohlen eine sehr viel kleinere spezifische Oberfläche, wodurch ein anderes Reaktionsverhalten sehr wahrscheinlich ist.

Tabelle 8-4: Übersicht auf die Ergebnisse der B.E.T. Messung der Holzkohlen sowie des Petrolkokes [49]

	Weinstock [m²/g]			Rebschnitt [m²/g]			Petrolkoks	
	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h	grob	fein
600 °C	268,94	264,43	346,73	227,81	324,74	352,53	0,37	4,68
750 °C	363,05	424,41	383,90	340,01	337,37	372,71		
900 °C	372,77	364,15	349,43	337,58	285,46	353,56		

Bei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit einer 800fachen Vergrößerung ist sehr gut zu erkennen, dass im Vergleich zu Petrolkoks die Holzkohle eine wesentlich höhere Porosität und damit auch Oberfläche besitzt. Diese stark unterschiedlichen Beschaffenheiten lassen auf ein ungleiches Reaktionsverhalten im metallurgischen Prozess schließen. Bei der

Pyrolyse bleibt nur mehr die Zellwand über, was die spezifische Oberfläche stark vergrößert, da es zu einer Verflüchtigung der Kohlenwasserstoffe innerhalb der Zellen kommt. Bei Betrachtung der unterschiedlichen Bilder in Abbildung 8-10 der Holzkohle aus Rebstocks ist zu erkennen, dass mit steigender Verkokungstemperatur die Anzahl der Partikel auf der Oberfläche der Zellwände abnimmt. Dabei handelt es sich um ein Gemenge aus Aschebestandteile und schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen. Diese sind bei 600 °C noch flüssig und erstarren bei der Abkühlung, sodass sie sich an der Oberfläche der Holzkohle anlegen. Je höher die Pyrolysetemperatur, desto eher cracken diese und gelangen durch ihren erniedrigten Siedepunkt gasförmig in das Abgas. Deshalb sind bei einer Verkokungstemperatur von 900 °C keine Partikel mehr zu sehen.

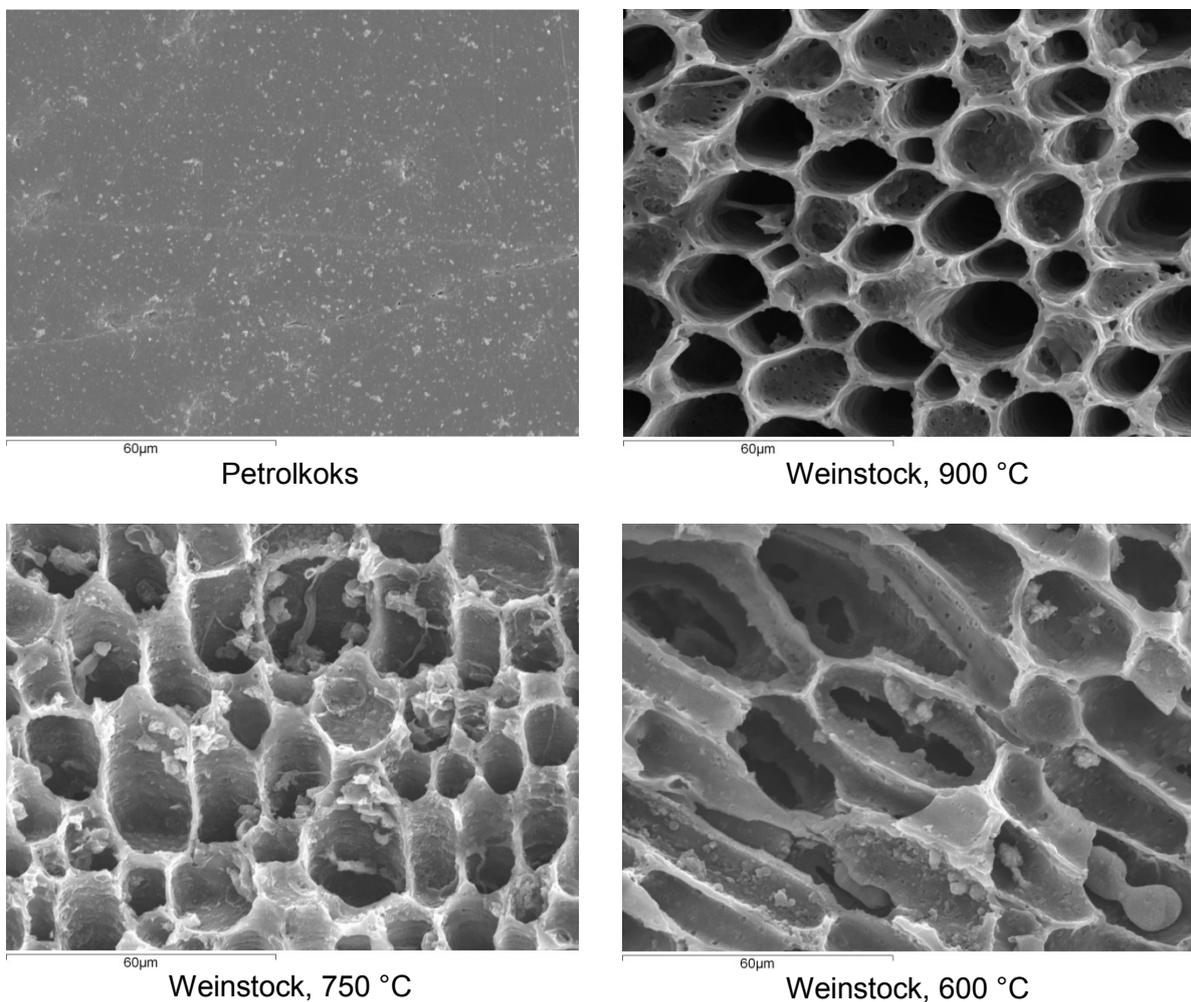


Abbildung 8-10: Vergleich der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Petrolkoks und bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellter Holzkohle [49]

Die Ergebnisse der berechneten Porenvolumina für die Holzkohlen aus Weinstock und Rebschnitt sind in Tabelle 8-5 zu sehen.

Tabelle 8-5: Resultate der berechneten Porenvolumina

	Weinstock [cm ³ /g]			Rebschnitt [cm ³ /g]		
	1 h	2 h	3 h	1 h	2 h	3 h
600 °C	0,119	0,120	0,153	0,107	0,146	0,157
750 °C	0,168	0,192	0,160	0,159	0,168	0,146
900 °C	0,174	0,157	0,157	0,154	0,124	0,165

Bei Tabelle 8-5 ist anzumerken, dass eine Porenanalyse von Petrolkoks nicht möglich ist, da dieser kaum bis gar keine Poren besitzt. Die nachfolgenden Kapitel befassen sich genauer mit den in Tabelle 8-5 wiedergegebenen Ergebnissen der Porenanalyse.

8.5 Ergebnisse der Porositätenmessung in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

Mit der Bestimmung der spezifischen Oberfläche ist gleichzeitig auch eine Porenanalyse möglich. Ein repräsentativer Vergleich des aus dem Rebstock hergestellten Pyrolysekoks für eine konstante Verweilzeit (1 h) ist in Abbildung 8-11 zu sehen. Auf der Ordinate ist das errechnete Volumen für einen bestimmten, auf der Abszisse aufgetragenen, Porendurchmesser dargestellt. Zuvor wurde bereits erwähnt, dass die Endtemperatur einen höheren Einfluss auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche und der daraus resultierenden Porosität hat als die Verweilzeit. Wie in Abbildung 8-8 zu sehen, steigt die Oberfläche zuerst bis 750 °C an, um danach einen Abfall zu erfahren. Demzufolge sollten die Maxima der Volumina der Porengrößen bei 750 °C Pyrolysetemperatur höher sein als bei 600 und 900 °C. Der Verlauf der Porengrößenverteilung ist, wie in Abbildung 8-11 erkennbar, äquivalent. Jedoch weist der Kurvenverlauf bei 750 °C höhere Maxima auf, was ein höheres Porenvolumen bedeutet. Die Porengrößenverteilung der Proben von 600 bzw. 900 °C sind nahezu ident. Der Großteil der Poren befindet sich laut den Messungen in einem Größenbereich zwischen 0,4 und 0,6 nm. Desweiteren sind viele Poren in der Größenordnung von 0,8-1,5 nm zu finden, welche die spezifische Oberfläche weiter vergrößern.

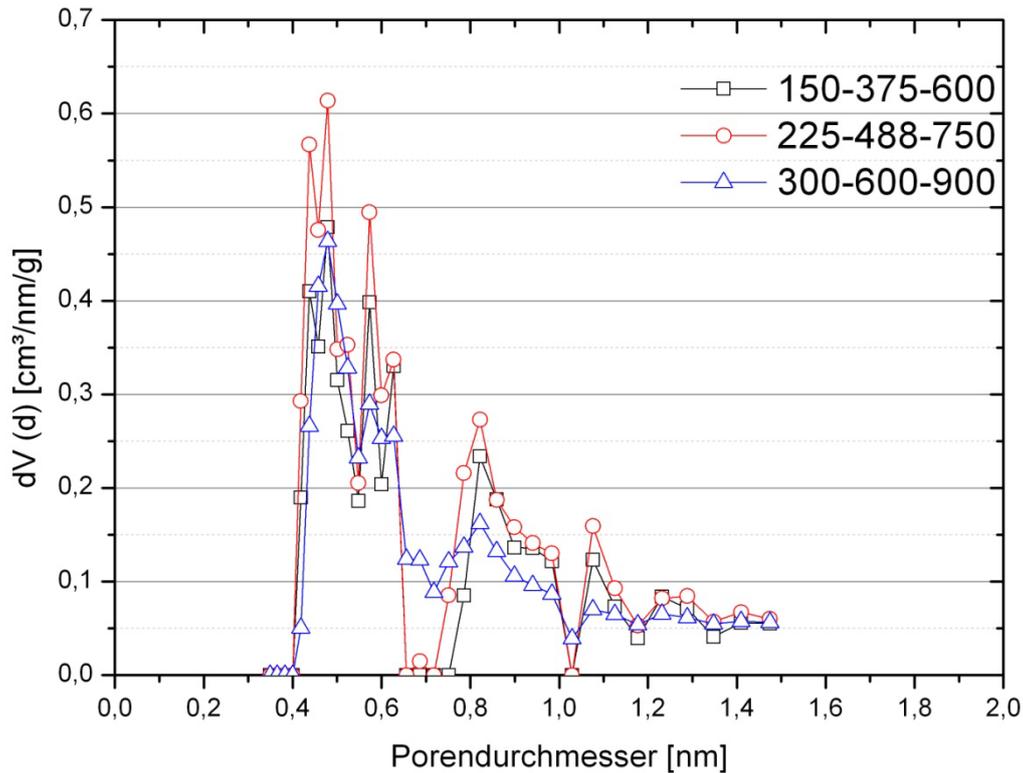


Abbildung 8-11: Vergleich des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers für Holzkohlen aus Weinstock bei einer Verweilzeit von 1 h

Das kumulative Porenvolumen beschreibt die Volumszunahme bei steigendem Porendurchmesser. Dieses Volumen hängt mit vom jeweiligen Porenvolumen ab, das in jeder Pore, abhängig von ihrem Durchmesser, vorhanden ist. In Abbildung 8-12 ist eine entsprechende Darstellung zu sehen, welche für Holzkohlen aus Rebstock bei einer Verweilzeit von 1 h in der Doppelschnecke bei unterschiedlichen Temperaturverläufen gilt. Es ist zu erkennen, dass trotz der hohen Anzahl von kleinen Poren (0,4-0,6 nm) das kumulative Volumen nicht wesentlich steigt. Hier haben die größeren Poren, obwohl weniger vorhanden sind, einen größeren Anteil am gesamten Volumen. Die Resultate zeigen, dass gleich wie bei der B.E.T.-Messung das Volumen bei geringen Pyrolysetemperaturen niedrig ist, dann bei 750 °C ansteigt, um bei der höchsten Verkokungstemperatur wieder abzunehmen.

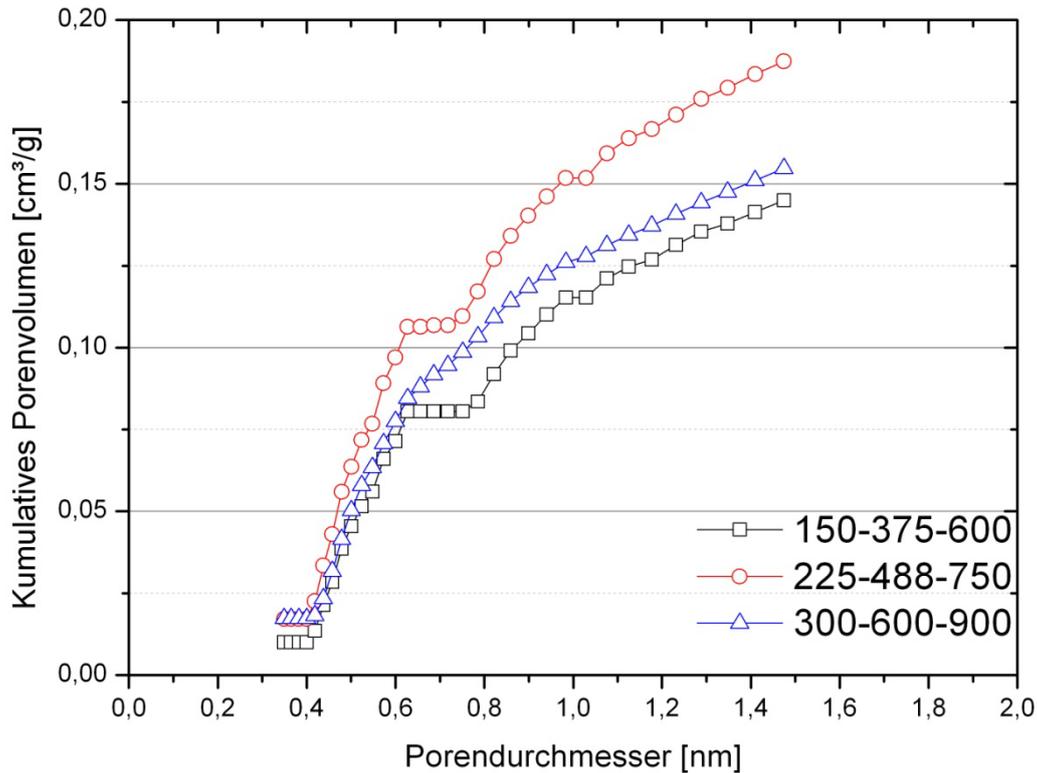


Abbildung 8-12: Darstellung des kumulativen Porenvolumens in Abhängigkeit des Durchmessers für Holzkohle aus Weinstöcken (1 h Verweilzeit)

Zum Vergleich ist in Abbildung 8-13 die Porenvolumenverteilung des verkokten Rebschnittes bei 2 h Verweilzeit im Pyrolysereaktor dargestellt. Auch hier zeigt sich eine ähnliche Verteilung wie bei der Holzkohle aus Weinstöcken. Im Bereich von 0,4-0,6 nm ist die Anzahl der Poren sehr hoch, der einzige Unterschied ist, dass die Poren > 0,6 nm eine gleichmäßige Verteilung aufweisen. Auch hier sind die Ergebnisse der Porenverteilung der unterschiedlichen Temperaturen sehr ähnlich. Aufgrund der starken Inhomogenität im Ausgangsmaterial ist auch bei diesem Charakterisierungsverfahren keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Als Beispiel sei hier der Verlauf der Verteilung der 600 und 900 °C-Linien genannt. Diese sind fast deckungsgleich, haben also das gleiche Porenvolumen. Tatsächlich ist aber laut Abbildung 8-9 der Mittelwert der gemessenen spezifischen Oberflächen sehr unterschiedlich, was auf eine hohe Schwankungsbreite der Ergebnisse schließen lässt.

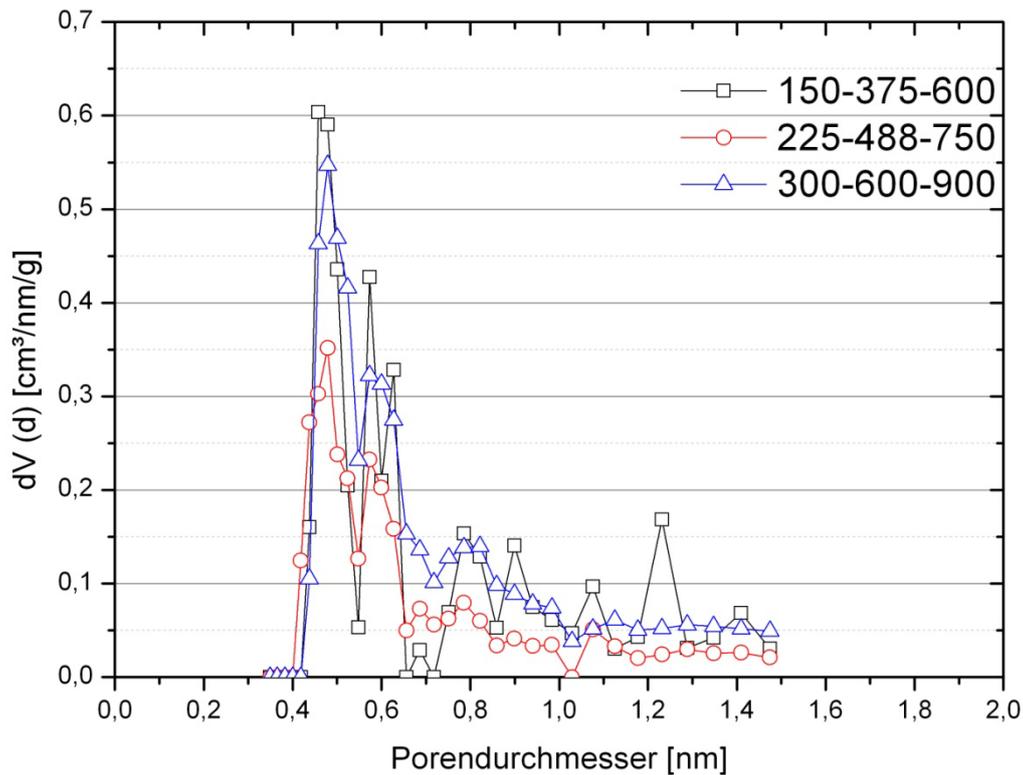


Abbildung 8-13: Darstellung des Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers von Rebschnitt bei einer Verweildauer von 2 h

In Abbildung 8-14 ist das kumulative Porenvolumen der Holzkohle aus Rebschnitt bei einer konstanten Pyrolysedauer von 2 h zu sehen. Dieses zeigt das größte Volumen bei einer Temperatur von 900 °C und das geringste Volumen bei einer Höchsttemperatur von 750 °C. Dieser Verlauf der Messkurven ist ebenfalls sehr ähnlich wie bei der Holzkohle aus Weinstöcken in Abbildung 8-12. Es besteht wiederum ein geringer Einfluss der großen Anzahl von kleinen Poren im Bereich von 0,4-0,6 nm. Den Großteil des Porenvolumens machen die Poren mit größeren Durchmessern aus, die aber in geringerer Anzahl vorhanden sind. Auch hier ist wieder auf Ungleichmäßigkeit der verwendeten Biomasse hinzuweisen, die auch die großen Schwankungen der Messungen verursacht.

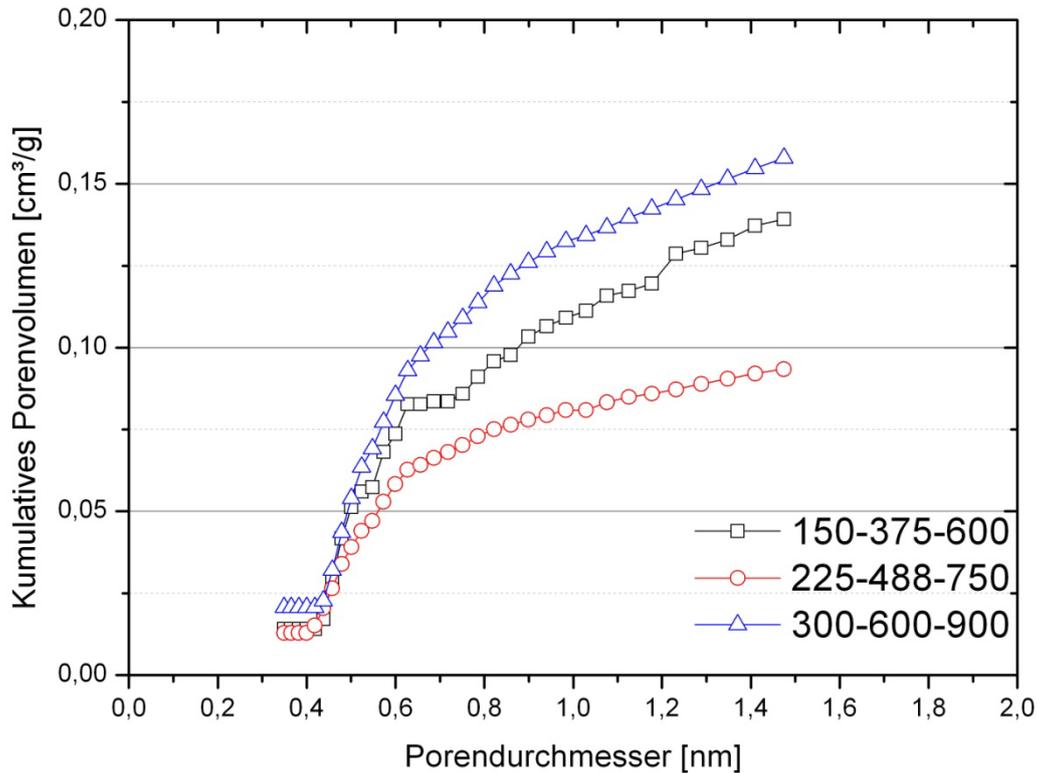


Abbildung 8-14: Einfluss der Pyrolysetemperatur auf das kumulative Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (Material: Holzkohle aus Rebschnitt, Verweilzeit: 2 h)

8.6 Ergebnisse der Porositätenmessungen in Abhängigkeit der Verweilzeit

Nach den Ergebnissen der Auswertungen in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur erfolgen hier die Vergleiche der Ergebnisse mit unterschiedlichen Pyrolysezeiten. Da, wie eingangs erwähnt, die Pyrolysetemperatur einen größeren Einfluss auf die spezifische Oberfläche bzw. auf die Porosität hat als die Verweilzeit, ist anzunehmen, dass die Resultate dieser Messungen sehr ähnlich sind. Wie in Abbildung 8-15 zu sehen, kann dieses Verhalten für Holzkohlen aus Weinstöcken bis auf ein paar geringe Abweichungen bestätigt werden. In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass wieder, wie schon bei den vorherigen Ergebnissen für konstante Verweilzeiten, eine große Anzahl von Poren in einem Bereich zwischen 0,4-0,6 nm zu finden ist. Größere Poren zeigen sich ebenfalls wieder, allerdings sind diese in geringerer Menge vorhanden.

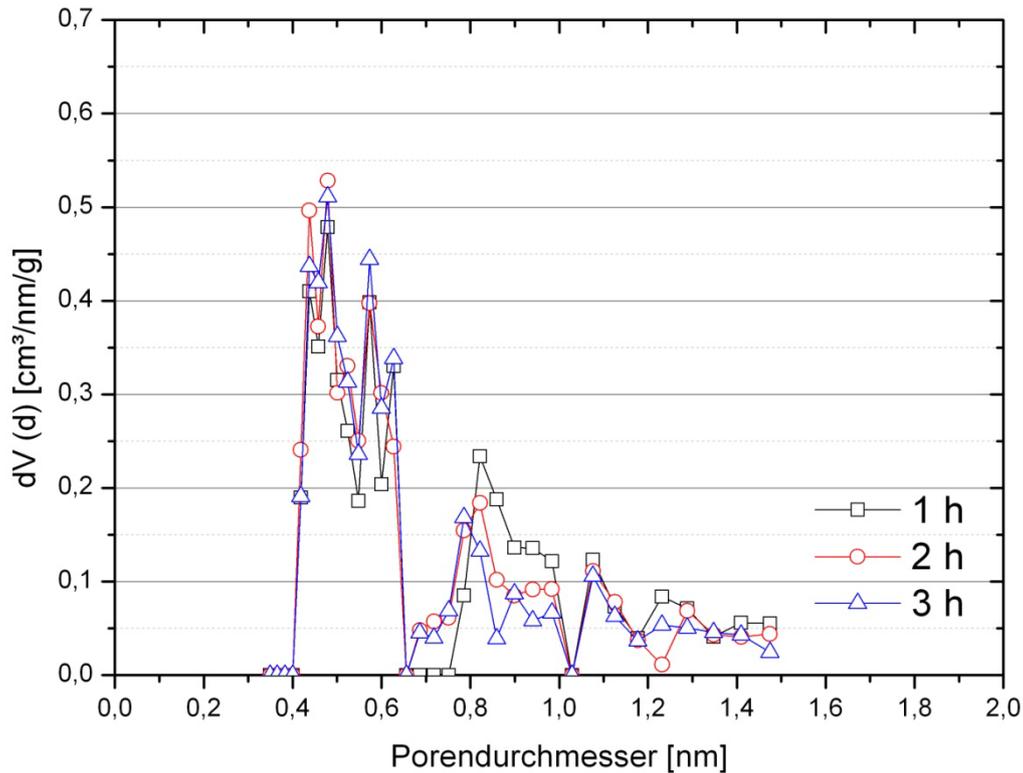


Abbildung 8-15: Resultate der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit des Porenvolumens für Weinstock bei 600 °C Höchsttemperatur

Das kumulative Volumen des verkockten Weinstockes ist wie bereits angemerkt von der Porenvolumenverteilung abhängig. Je höher das Volumen für einen bestimmten Durchmesser ist, desto stärker ist der Anstieg des kumulativen Volumens. In Abbildung 8-16 sind die Resultate von pyrolysierten Weinstöcken bei einer maximalen Pyrolysetemperatur von 600 °C gezeigt. Da schon vorhin der Einfluss der Verweilzeit als gering eingestuft wurde, sind zur Vervollständigung in der unteren Darstellung die Messergebnisse nochmals zu sehen. Der Einfluss der kleinen Poren auf das Gesamtvolumen ist als gering zu beziffern, obwohl diese in großer Anzahl vorhanden sind. Erst durch die größeren Poren erfolgt ein signifikanter Anstieg des Porenvolumens. In Abbildung 8-16 ist zu sehen, dass bei der Holzkohle aus Weinstöcken die Ergebnisse der Porenanalyse wirklich nur sehr geringfügig voneinander abweichen.

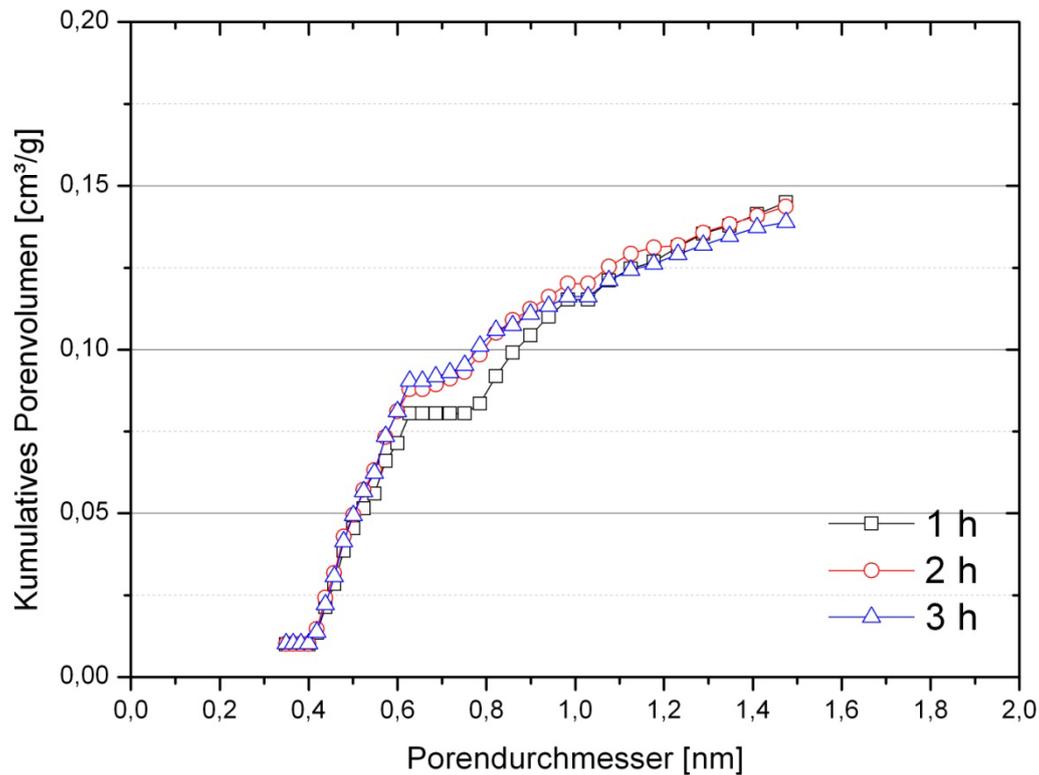


Abbildung 8-16: Darstellung des kumulativen Volumens der Holzkohle aus Weinstöcken bei einer höchsten Verkokungstemperatur von 600 °C

Abbildung 8-17 gibt die Verteilung des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers für den pyrolysierten Rebschnitt wieder. Durch die Unstetigkeiten in der Zusammensetzung des Rebstockes wurden auch hier keine eindeutigen Ergebnisse bei der Porenanalyse erzielt. So ist in dieser Darstellung die Unabhängigkeit der Verweilzeit im Pyrolysereaktor nicht gegeben. Es resultieren durch eine Verkokungszeit von 3 h sehr viele Mikroporen im Bereich von 0,4-0,6 nm, was bei den anderen zwei Versuchszeiten nicht zu bestätigen war. Auch ist das Volumen bei größeren Durchmessern ein wenig höher. Bei einer Versuchszeit von 2 h fällt auf, dass fast keine Poren > 6 nm vorhanden sind. Diese Ergebnisse zeigen wieder deutlich auf, dass bei Holzkohlen aus Rebstöcken aufgrund ihrer Inhomogenität bei den Ergebnissen der Porositätsmessung eine hohe Streuung auftritt.

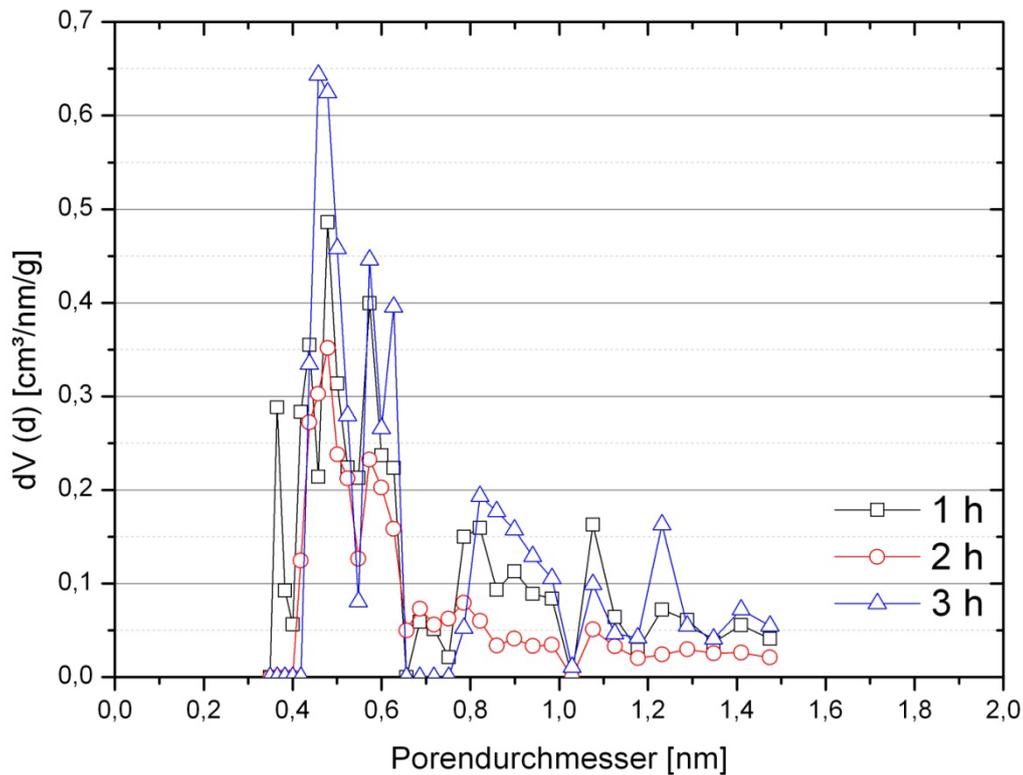


Abbildung 8-17: Abhängigkeit der Porenvolumenverteilung vom Porendurchmesser für verkohlten Rebschnitt (Pyrolysetemperatur: 750 °C)

Der letzte Vergleich erfolgt durch die Darstellung des kumulativen Porenvolumens des verkohlten Rebschnittes bei einer höchsten Pyrolysetemperatur von 750 °C. Hier in Abbildung 8-18 ist zu erkennen, dass aufgrund des hohen Porenvolumens bei 3 h Verweilzeit in der Verkokungsschnecke, vor allem durch die vielen Poren im Bereich von 0,4-0,6 nm, die Steigung dieser Geraden im Vergleich zu den anderen Kurven schon am Anfang sehr hoch ist.. Die rote Linie, die dem kumulativen Porenvolumen bei Pyrolysedauern von 2 h entspricht, hat aufgrund ihrer fehlenden Porendurchmesser (Abbildung 8-17) > 0,6 nm eine sehr schwache Steigung. Da auch hier laut den Ergebnissen aus der Pyrolyse und der anschließenden chemischen Untersuchung der Holzkohle nur geringe Unterschiede in der Porenanalyse auftreten sollten, ist auch dieses Ergebnis auf die starke Schwankung der Zusammensetzung der Holzkohle aus Rebschnitten zurückzuführen.

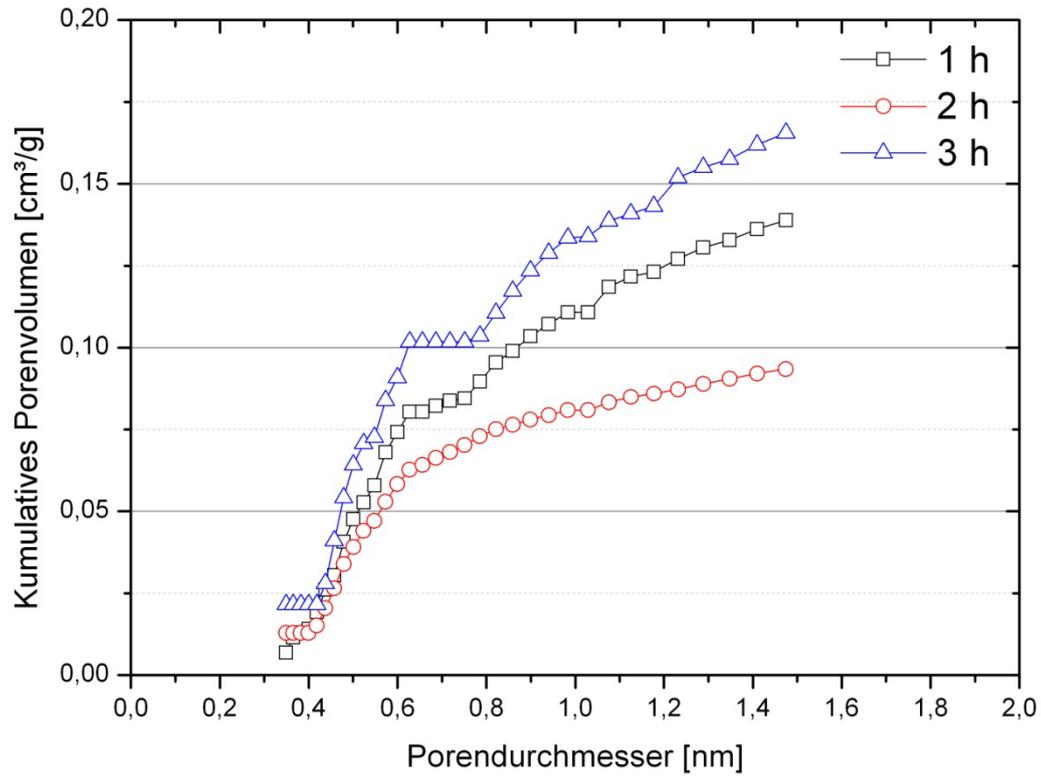


Abbildung 8-18: Kumulatives Porenvolumen von pyrolysiertem Rebschnitt in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (höchste Verkohlungstemperatur: 750 °C)

9. Diskussion der Ergebnisse

Das grundsätzliche Ziel ist, dass die hergestellte Holzkohle aus Rückständen aus dem Weinbau den Petrolkoks im Wälzrohr zur Aufarbeitung schwermetallhaltiger Reststoffe substituieren soll. Deshalb muss aufgrund der Prozesstechnik das Reduktionsmittel möglichst reaktionsträge sein, um erst im mittleren bis hinteren Bereich des Aggregats zu reagieren. Wenn die Holzkohle zu früh reagiert, findet keine oder nur eingeschränkte Reduktion des pelletierten Stahlwerkstaubes statt. Durch einen zu frühen Abbrand steht die Holzkohle nicht mehr in der eigentlichen Reduktionszone zur Verfügung und es kann so keine Reduktion mehr erfolgen. Weiters kommt es durch eine zu frühe Reaktion zu starker Gasbildung mit folgender Temperaturerhöhung des Abgases, wodurch ein Filterbrand und somit ein Betriebsstillstand verursacht werden kann.

Die Ergebnisse der Pyrolyse zeigten, dass die Menge der hergestellten Holzkohle zur Verwendung als Ersatzreduktionsmittel mit zunehmender Temperatur abnahm. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Temperatur der Anteil der flüchtigen Bestandteile in der Holzkohle reduziert wird. Dabei zeigten die Untersuchungen, dass die Verkokungstemperatur einen wesentlich höheren Einfluss auf das Ergebnis hat als die Verweilzeit im Reaktor. Weiters konnte ermittelt werden, dass die Holzkohle aus den Weinstöcken höhere Masseverluste aufweist als jene der Rebschnitte. Das heißt, die Ausbeute bei der Umsetzung zu Holzkohle war bei letztgenannten besser. Deshalb wären die Rebschnitte rein aus Sicht der Ausbeute etwas besser geeignet als die Weinstöcke.

Die chemische Analyse der Holzkohlen ergab, dass der Anteil der flüchtigen Bestandteile mit zunehmender Temperatur abnimmt. Wie schon zuvor erklärt, nimmt mit zunehmender Pyrolysetemperatur der Anteil an flüchtigen Bestandteilen im Abgas zu, weshalb bei hohen Temperaturen nur ein geringer Teil dieser Komponenten in der Holzkohle verbleibt. Bei niedrigeren Verkokungstemperaturen ist ein eindeutiger Vorteil des Rebstockes zu erkennen, da er weniger Flüchtige enthält, die bei einem Einsatz im Wälzrohr entweichen und aufgrund deren Abbrand ein Anstieg der Temperatur im Abgas erfolgen würde. Dieser Vorteil schwindet aber mit zunehmender Pyrolysetemperatur. Es ist also zu erkennen, dass eine zu geringe Pyrolysetemperatur von Nachteil ist, da zu wenige flüchtige Bestandteile bei der Verkokung die Biomasse verlassen. Bei hohen Temperaturen ist fast kein Unterschied zwischen den beiden untersuchten Materialien zu erkennen. Auch ist eine Abhängigkeit von der Verweilzeit bei diesen Temperaturen nur sehr gering.

Der fixe Kohlenstoffgehalt (C_{Fix}) der Holzkohlen ist ebenfalls ein wichtiges Charakteristikum. Hohe Werte sind anzustreben, da dies bedeutet, dass der Kohlenstoffträger bis zu hohen Temperaturen thermisch stabil ist, da er keine flüchtigen Bestandteile enthält, die vorher im Wälzrohr verdampfen. Mit steigender Pyrolysetemperatur ist eine Zunahme des fixen

Kohlenstoffgehaltes zu erkennen, mit einem leichten Vorteil für den Weinstock. Der Einfluss der Verweilzeit ist nur marginal, da die Ergebnisse nur in einem Bereich von fünf Prozent schwanken.

Eine wichtige Eigenschaft hinsichtlich Eignung als Ersatzreduktionsmittel ist eine geringe Reaktivität des Kohlenstoffträgers. Hierfür wurden die CRI- und R-Werte bestimmt, die Vergleichsgrößen untereinander lieferten. Tendenziell nimmt mit zunehmender Pyrolysetemperatur die Reaktivität ab. Dies ist wiederum auf den verbliebenen Anteil der flüchtigen Bestandteile sowie auf die Struktur und die Grafitisierung in der Holzkohle zurückzuführen. Bei beiden Versuchsreihen war jeweils das Ergebnis der Holzkohle aus dem Weinstock besser. Desweiteren bestand nur eine geringe Abhängigkeit von der Verweilzeit. Der wesentliche Einflussfaktor ist auch hier wieder die Pyrolysetemperatur.

Im Vergleich zu Petrolkoks sind die CRI- und R-Werte der Holzkohle sehr hoch. Das heißt, die Reaktionsfreudigkeit der Holzkohle ist viel höher, was bei einem Einsatz im Wälzrohr aber von Nachteil ist, da dadurch die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass die Holzkohle zu früh im Wälzrohr abbrennt.

Der Vergleich der Oberflächenmessungen zeigte zuerst eine Zunahme der Oberfläche der hergestellten Holzkohle bei Zunahme der Pyrolysetemperatur von 600 auf 750 °C und danach wieder einen Abfall bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C. Dieser Verlauf hängt mit dem gegenläufigen Mechanismus der Porenbildung und dem Verdampfen der flüchtigen Bestandteile während der Pyrolyse zusammen. Diese setzen sich trotz dem Ablauf der sekundären Pyrolyse (also dem Cracken) bei tiefen Pyrolysetemperaturen an der porösen Oberfläche der Holzkohle ab. Bei steigender Verkokungstemperatur bis 750 °C sinkt die Menge der flüchtigen Bestandteile aufgrund deren Verdampfung, wodurch sich wieder die Oberfläche vergrößert. Bei weiterer Steigerung der Temperatur von 750 °C auf 900 °C sinkt die spezifische Oberfläche aufgrund der thermischen Zerstörung der Oberflächenstruktur der Holzkohle. Hierbei löst sich die Zellwand auf und vergrößert somit die Pore. Die spezifische Oberfläche sinkt aufgrund der fehlenden Zellwand. Die Ergebnisse zeigen, dass obwohl der Rebschnitt inhomogen ist, dieser geringere Oberflächenwerte, vor allem bei 600 und 900 °C, aufweist. Da bereits erwähnt wurde, dass aufgrund der leichter flüchtigen Bestandteile eher Holzkohle bei höherer Temperatur hergestellt werden sollte, ist das Minimum der Oberfläche bei 900 °C vorzuziehen. Die Verweilzeit hat einen sehr geringen Einfluss auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche, allerdings ist die Streuung bei den Versuchsergebnissen so stark, dass es nicht möglich ist, eine eindeutige Aussage über deren Einfluss zu tätigen.

Beim Vergleich der spezifischen Oberfläche der Holzkohle unter jener des Petrolkokes ist zu erkennen, dass sich die Ergebnisse um fast das 100fache unterscheiden. Diese große Differenz basiert auf der Porenstruktur der Holzkohle. Aufgrund der fehlenden Porosität des Petrolkokes ist ein Vergleich der Porenstruktur mit demselben Verfahren nicht möglich.

Die Resultate der Messung der Porosität der Holzkohle zeigen ähnliches Verhalten wie die Ergebnisse der B.E.T.-Messungen. Aufgrund des bei der Berechnung der Porenverteilung verwendeten Modells ergeben ähnlich aussehende Messkurven auch annähernde gleiche Porengrößenverteilungen, auch wenn diese nicht mit der tatsächlichen Verteilung der Porenweite übereinstimmen. Trotzdem ist ein Vergleich der Verteilungen möglich. Es ist bei allen Untersuchungen zu sehen, dass sich eine große Anzahl von Mikroporen im Bereich von 0,4-0,6 nm und eine geringere Anzahl von etwas größeren Poren detektieren lässt. Bei konstanter Verweilzeit ist ein großer Unterschied zwischen den kumulativen Volumina zu sehen, da nicht die Verweilzeit, sondern die höchste Pyrolysetemperatur ausschlaggebend ist. Bei der Darstellung der Ergebnisse mit variabler Verweilzeit sind bei den Weinstöcken fast deckungsgleiche Verteilungen aufgetreten, wohingegen aufgrund der starken Inhomogenität der Rebschnitte hier abweichende Ergebnisse gefunden wurden.

Zuletzt ist noch zu erwähnen, dass die verschiedenen Untersuchungen teilweise zu schwer interpretierbaren Ergebnissen führten. So konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden, welche Biomasse besser für einen Einsatz im Wälzrohr geeignet ist. Somit ist noch durch weitere Versuchsreihen zu klären, welche Eigenschaft (Reaktivität, spezifische Oberfläche) die Eignung im Wälzrohr am wesentlichsten beeinflusst, um gezielt reaktionsträge Holzkohle herstellen zu können.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Steigende Produktionen in den metallherstellenden Betrieben führen auch zu einem vermehrten Recycling von Schrotten. Da diese oft wie in der Eisen- und Stahlmetallurgie, verzinkt sind, fällt auch in gleichem Maße eine erhöhte Menge an zinkhaltigen Stahlwerksstaub an. Eine Aufarbeitung dieser Stäube auf Zink bzw. Zinkoxid ist aufgrund der Schonung der natürlichen Ressourcen sinnvoll. Das weltweit verbreitetste Verfahren für das Recycling von Stahlwerkstäuben ist der Wälzprozess. Dieses pyrometallurgische Aggregat zeichnet sich durch seine moderaten Investitionskosten und seinem unkomplizierten Aufbau aus. Da für die Reduktion des Zinkoxids im pelletierten Stahlwerksstaub ein Kohlenstoffträger nötig ist, entstehen jedoch erhebliche Mengen an CO₂. Für einen möglichst klimafreundlichen Betrieb ist es notwendig, den bisher verwendeten Petrolkoks durch ein CO₂-neutrales aber auch kostengünstiges Ersatzreduktionsmittel zu substituieren. Aufgrund des hohen Potenzials der Biomasse, im Speziellen Abfälle aus der Land- und Forstwirtschaft, erscheint es als logisch, diese Art von Einsatzstoff für den Wälzprozess zu verwenden. Da die Anforderungen dieses Prozesses, wie z. B. Reaktionsträgheit nicht erfüllt werden, ist die Biomasse vor dem Einsatz als Reduktionsmittel zu modifizieren. Diese thermochemische Umwandlung von Biomasse zu Holzkohle wird als Pyrolyse bezeichnet. Da die Eigenschaften der hergestellten Holzkohle möglichst jenen des Petrolkokes entsprechen sollten, ist eine Charakterisierung des Pyrolysekokes für einen besseren Vergleich untereinander und mit dem im Moment verwendeten Kohlenstoffträger unumgänglich.

Diese Arbeit beinhaltet mehrere Charakterisierungsmethoden, die auf zwei verkockte Biomassen aus dem Weinbau angewandt wurden. Dies ist zuallererst die Umsetzungsrate bei der Pyrolyse sowie die chemische Zusammensetzung, welche auch die flüchtigen Bestandteile und den Aschegehalt lieferten. Um ebenso die Reaktionsfähigkeit zu bestimmen, wurden Reaktivitätstests im Röhrenofen durchgeführt. Desweiteren lieferte ein Oberflächen- und Porositätsmessgerät Vergleichswerte, da die Reaktivität stark von der spezifischen Oberfläche und der Porosität abhängt. Da die Holzkohlen aus den unterschiedlichen Ausgangsmaterialien, Weinstock und Rebschnitt, bei den verschiedensten Prüfmethoden unterschiedliche Ergebnisse lieferten, ist eine Charakterisierung sehr schwierig. Um diesen Unsicherheitsfaktor zu beseitigen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Ein großes Problem ist aber weiterhin die hohe spezifische Oberfläche der Holzkohle gegenüber dem Petrolkoks. Durch Prozessänderungen ist es möglich, dem entgegenzuwirken. Eine mögliche Verbesserung der Oberfläche und deren Beschaffenheit ist durch eine Veränderung der Heizrate zu erzielen. Durch eine nichtlineare Form der

Heizkurve ist eine Beeinflussung der Ausbildung der Oberfläche möglich. Auch ist eine Modifizierung der Oberfläche durch geänderte Luftzahlen, unterschiedliche Feuchtegehalte sowie Korngrößen während der Pyrolyse vorstellbar. Ein Petrolkoks/Holzkohle-Gemisch ist eine weitere Lösung, die den Wälzprozess in Richtung CO₂-Neutralität zu bringen vermag. Grundsätzlich sind Versuche in einem Drehrohr für eine erste Einschätzung des Reaktionsverhaltens absolut notwendig.

Der Einsatz von Biomasse zur Erzeugung von Holzkohle hat in weiterer Zukunft sicher noch großes Potenzial, da durch den Einsatz von fossilen Reduktionsmitteln der CO₂-Gehalt in der Atmosphäre sicherlich steigt. Da diese nicht in unendlicher Menge vorhanden sind, ist eine Verteuerung des Petrolkoks absehbar. Wenn Biomasse kostengünstig verfügbar ist, vor allem als Abfallstoff, sollte ein wirtschaftlicher Pyrolyseprozess möglich sein. Weiters ist das bei der Pyrolyse entstehende Gas ebenfalls verwertbar und könnte den Pyrolyseprozess entweder mit Wärme versorgen oder über Verbrennung zur Erzeugung von Energie dienen. Dadurch müsste es möglich sein, einen Beitrag zur Vermeidung der globalen Erwärmung zu leisten und das Stahlwerksstaubrecycling im Wälzrohr für die Zukunft umweltfreundlich darzustellen.

11. Literatur

- [1] Antal, M. J., M. Grønli, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), 8, 1619-1640.
- [2] Vaish, A. K., S. D. Singh, M. M. Humane und N. G. Goswami, Woodchar – A sustainable reductant and renewable source of thermal energy for tribal iron making, *Journal of Metallurgy and Material Science* 48 (2006), 1, 51-58.
- [3] Osteroth, D., *Biomasse - Rückkehr zum ökologischen Gleichgewicht*, Springer Verlag, Berlin - Heidelberg, 1992.
- [4] World Steel Association, Crude Steel Production, worldsteel.org, abgerufen am 4.11.2011.
- [5] Schneeberger, G., J. Antrekowitsch, Characterisation of Typical Dusts from Foundry and Steel Industry, 3.Seminar Networking between Zinc and Steel, Leoben (2011), 21-29.
- [6] Rütten, J., Various Concepts for the Recycling of EAFD and Dust from Integrated Steel Mills, 3.Seminar Networking between Zinc and Steel, Leoben (2011), 77-90.
- [7] Antrekowitsch, J., T. Griessacher, D. Offenthaler und H. Schnideritsch, Charakterisierung und Verhalten von Zink-, Blei- und Halogenverbindungen beim Recycling von Elektrolichtbogenofenstäuben, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 153 (2008), 5, 182-188.
- [8] Guézennec, A. G., J. C. Huber, F. Patisson, P. Sessiecq, J. P. Birat und D. Ablitzer, Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles, *Powder Technology* 157 (2005), 1-3, 2-11.
- [9] Sofilic, T., A. Rastovcan-Mioc, S. Cerjan-Stefanovic, V. Novosel-Radovic und M. Jenko, Characterization of steel mill electric-arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials* 109 (2004), 1-3, 59-70.
- [10] Machado, J. G. M. S., F. A. Brehm, C. A. M. Moraes, C. A. d. Santos, A. C. F. Vilela und J. B. M. d. Cunha, Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006), 3, 953-960.
- [11] Hafkesbrink, J., R. Enders, *Kostenwirkungen unterschiedlicher Definitionen des Abfallbegriffes am Beispiel von Produkt-/Stoffströmen der Gießereiindustrie*, Stiftung Industrieforschung e.V., Düsseldorf/Bonn, 2002.
- [12] Metalworld, Cupola - For cost effective iron casting, metalworld.co.in, abgerufen am 1.1.2011.
- [13] Hattori, T., M. Matsuda und M. Miyake, Resource recovery of cupola dust: Study on sorptive property and mechanism for hydrogen sulfide, *Journal of Material Science* 41 (2006), 12, 3701-3706.
- [14] *Metal Statistics 1998-2008*, 96, World Bureau of Metal Statistics, Ware, 2009.

-
- [15] Antrekowitsch, J., S. Steinlechner und H. Schnideritsch, Charakterisierung von komplexen Reststoffen der Kupfer- und Zinkmetallurgie, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 154 (2009), 7, 320-327.
- [16] Antrekowitsch, H., Skriptum zur Sekundärmetallurgie, Montanuniversität, Leoben, 2010.
- [17] Persönliche Mitteilung der Firma Montanwerke Brixlegg, 2010.
- [18] Ruh, A., T. Krause, The Waelz Process in Europe, 3.Seminar Networking between Zinc and Steel, Leoben (2011), 35-46.
- [19] Befesa Steel, Wälzverfahren im Drehrohrofen, befesa-steel.com, abgerufen am 14.11.2011.
- [20] Pöhler-Rotach, E., E. Seubert-Hunziker, Holzkunde II - Holzchemie, ETH Zürich, 2002.
- [21] Campbell N.A.(Hrsg.), Biology, 4.Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford, 1996.
- [22] Kaltschmitt, M., H. H. Hartmann, Energie aus Biomasse, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2001.
- [23] Fengel, D., G. Wegener, Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, 1983.
- [24] Aretz, A., B. Hirschl, Biomassepotentiale in Deutschland - Übersicht maßgeblicher Studienergebnisse und Gegenüberstellung der Methoden, 2007.
- [25] Pieprzyk, B., Kurzstudie Globale Bioenergienutzung - Potenziale und Nutzungspfade, Agentur für Erneuerbare Energien, Berlin, 2009.
- [26] Strezov, V., T. J. Evans und P. Nelson, In: Biomass and bioenergy : new research, Nova Science Publishers, Inc, New York, 2006.
- [27] Strezov, V., M. Patterson, V. Zymla, K. Fisher, T. J. Evans und P. F. Nelson, Fundamental aspects of biomass carbonisation, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79 (2007), 1-2, 91-100.
- [28] Strezov, V., B. Moghtaderi und J. A. Lucas, Thermal study of decomposition of selected biomass samples, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72 (2003), 3, 1041-1048.
- [29] Fantozzi, F., Biomass Gasification Research in Italy, Gasification 2009, Stockholm (2009).
- [30] Gummersbach, J., Experimentelle Untersuchung der Pyrolyse in einem Drehrohr als Bestandteil einer Vergasungsanlage mit Restkoksverbrennung, Dissertation, Fachbereich Maschinentechnik, Siegen, 2005.
- [31] Fassinou, W. F., L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle und P. Girard, Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar, Fuel Processing Technology 90 (2009), 1, 75-90.
- [32] Stahl, R., A. B. Ramadan, Fuels and Chemicals from Rice Straw in Egypt-Wissenschaftliche Berichte, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 2007.

-
- [33] Klank, D., In: Produktgestaltung in der Partikeltechnologie, Fraunhofer-IRB-Verlag, Stuttgart, 2006.
- [34] Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller, Adsorption of Gases on Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), 2, 309-319.
- [35] Atkins, P. W., J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley VCH Verlag & Co, Weinheim, 2006.
- [36] Lozano-Castello, D., D. Cazorla-Amoros und A. Linares-Solano, Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons, *Carbon* 42 (2004), 7, 1233-1242.
- [37] Rodrigues, C. F., M. J. Lemos de Sousa, The measurement of coal porosity with different gases, *International Journal of Coal Geology* 48 (2002), 3-4, 245-251.
- [38] Atkinson, C., J. Fitzgerald und N. Hipps, Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review, *Plant and Soil* 337 (2010), 1, 1-18.
- [39] Bagreev, A., T. J. Bandosz und D. C. Locke, Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer, *Carbon* 39 (2001), 13, 1971-1979.
- [40] Lehmann, J., S. Joseph, *Biochar for environmental management: science and technology*, Earthscan, 2009.
- [41] Sohi, S. P., E. Krull, E. Lopez-Capel und R. Bol, A review of biochar and its use and function in soil, *Advances in Agronomy* 105 (2010), 47-82.
- [42] Lua, A. C., T. Yang und J. Guo, Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72 (2004), 2, 279-287.
- [43] Boateng, A. A., Characterization and Thermal Conversion of Charcoal Derived from Fluidized-Bed Fast Pyrolysis Oil Production of Switchgrass, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007), 26, 8857-8862.
- [44] Karaosmanoglu, F., A. Isigigür-Ergüdenler und A. Sever, Biochar from the Straw-Stalk of Rapeseed Plant, *Energy & Fuels* 14 (2000), 2, 336-339.
- [45] Boateng, A. A., C. A. Mullen, N. M. Goldberg, K. B. Hicks, T. E. Devine, I. M. Lima und a. J. McMurtrey, Sustainable production of bioenergy and biochar from the straw of high-biomass soybean lines via fast pyrolysis, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 29 (2010), 2, 175-183.
- [46] Cetin, E., B. Moghtaderi, R. Gupta und T. F. Wall, Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, *Fuel* 83 (2004), 16, 2139-2150.
- [47] Yang, H., H. Chen, F. Ju, R. Yan und S. Zhang, Influence of Pressure on Coal Pyrolysis and Char Gasification, *Energy & Fuels* 21 (2007), 6, 3165-3170.
- [48] Rösler, G., A. Unger und P. Stuhlpfarrer, Optimierungspotential des Wälzprozesses, Bakkalaureatsarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011.

- [49] Griessacher, T., Einsatzmöglichkeiten alternativer Reduktionsmittel in der Metallurgie, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011.
- [50] ASTM D 5341-93a, Standard Test Methode for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR), 1993.
- [51] Bodmer, G., Über das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht und die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe, Promotionsarbeit, ETH Zürich, 1926.
- [52] Lohmeier, S. J., Oberflächen und poröse Strukturen, Charakterisierung von Dispersionen, Pulvern und porösen Stoffen, Wien (2011).
- [53] Neimark, A. V., Y. Lin, P. I. Ravikovitch und M. Thommes, Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons, Carbon 47 (2009), 7, 1617-1628.

12. Abkürzungsverzeichnis von A – Z

a	Jahr
a_m	Flächenbedarf eines Moleküls [nm]
B.E.T	Brunauer Emmet Teller
C	B.E.T.-Konstante
CRI	Coke Reactivity Index (Koksreaktivitätsindex)
d	Steigung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E_1	Adsorptionsenthalpie der Monolage [J]
EAF	(Elektrisch Arc Furnace) Elektrolichtbogenofen
EJ/PJ/MJ/J	Exa-, Peta-, Megajoule, Joule
E_L	Kondensationsenthalpie [J]
Gew.-%	Gewichtsprozent
Glg.	Gleichung
h	Stunde
k	Steigung
K	Kelvin
kg/g	Kilogramm, Gramm
LD-Konverter	Linz-Donawitz-Konverter
nm/cm/m	Nano-, Zentimeter, Meter
N_A	Avogadrokonstante ($6,022E23 \text{ mol}^{-1}$)
p	Druck [Pa]
p_0	Dampfdruck über Monolage [Pa]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
t	Tonne
V_a	adsorbiertes Volumen [cm^3]
V_m	Volumen der Monolage [cm^3]
W	Watt

13. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 2-1: Chemische Zusammensetzung von LD-, EAF-, und Kupolofenstäuben [5]	6
Tabelle 2-2: Elementverteilung von EAF-Stäuben [9]	7
Tabelle 2-3: Chemische Zusammensetzung mehrerer Kupolofenstaub-Proben aus der Gießereiindustrie [13].....	8
Tabelle 2-4: Durchschnittliche Verteilung der Elemente bzw. Verbindungen von Stäuben aus der Kupfersekundärmetallurgie [15].....	10
Tabelle 4-1: Regionaler Anfall der Biomasse pro Jahr [21]	22
Tabelle 5-1: Vor- und Nachteile einer Verwendung von Biomasse [25]	29
Tabelle 5-2: Vergleich der chemischen Zusammensetzung von Akazie sowie Eukalyptus und der daraus hergestellten Holzkohle [2]	30
Tabelle 5-3: Vergleich der verschiedenen Eigenschaften von Holzkohle und Koks [2]	30
Tabelle 5-4: Vergleich der Aschebestandteile von Holzkohle und Koks [2]	31
Tabelle 7-1: Chemische Zusammensetzung der Biomassen vor der Pyrolyse [47].....	47
Tabelle 7-2: Ergebnisse der Oberflächenbestimmung	57
Tabelle 8-1: Ergebnisse der chemischen Analyse bei unterschiedlichen Versuchsparametern für die Weinstöcke [48].....	64
Tabelle 8-2: Ergebnisse der chemischen Analyse bei unterschiedlichen Versuchsparametern für die Rebschnitte [48]	64
Tabelle 8-3: Vergleich der CRI- und R-Werte zwischen den Holzkohlen und Petrolkoks	66
Tabelle 8-4: Übersicht auf die Ergebnisse der B.E.T. Messung der Holzkohlen sowie des Petrolkokes [48]	68
Tabelle 8-5: Resultate der berechneten Porenvolumina	70
Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Treibhauseffektes[3].....	2
Abbildung 1-2: Veranschaulichung der Störung des natürlichen Kohlenstoffkreislaufes durch die Emission von fossilen Energieträgern [3]	3
Abbildung 2-1: Menge an hergestelltem Rohstahl zwischen 1998 und 2010 [4]	5
Abbildung 2-2: Mechanismus der Filmtröpfchenentstehung [8].....	7
Abbildung 2-3: Verlauf der Kupferproduktion; Schwarz: Primärkupfer, Rot: Sekundärkupfer, Blau: Summe [14].....	9
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Wälzprozesses [18].....	12
Abbildung 4-1: Radialer, tangentialer und axialer Schnitt durch einen Hart- bzw. Weichholzstamm [22]	16

Abbildung 4-2: TEM-Aufnahme des Zellulose-Skelettes eines Weichholzes mit den einzelnen Schichten; P=primäre Wand, S1=sekundäre Wand 1, S2=sekundäre Wand 2, T=tertiäre Wand [22].....	17
Abbildung 4-3: Modell der Zellwandstruktur eines Weichholzes; ML=mittlere Lamelle, P=primäre Wand, S1=sekundäre Wand 1, S2=sekundäre Wand 2, T=tertiäre Wand, W=Warzenschicht [22]	17
Abbildung 4-4: Möglichkeiten zur Bereitstellung von Energie aus Biomasse [21].....	19
Abbildung 4-5: Einteilung von Biomasse nach ihrem Ursprung [23].....	20
Abbildung 4-6: Biomassepotenzial von Bagasse, Reisspelzen, Stroh und sonstiger halmgutartiger Rückstände [21].....	21
Abbildung 4-7: Biomassepotenzial von ungenutzten Holzzuwächsen, Altholz sowie Ernte- und Weiterverarbeitungsrückständen [21]	22
Abbildung 5-1: Möglichkeiten für den Einsatz von Biomasse in Form von Holzkohle [19].....	25
Abbildung 5-2: Darstellung der Wärmespeicherzahl der Biomasse-Hauptkomponenten über der Temperatur; a) Zellulose, b) Lignin, c) Hemizellulose [27]	27
Abbildung 5-3: Verlauf der Wärmespeicherzahl bei der Pyrolyse unterschiedlicher Biomassen bei einer Heizrate von 10 °C/min (Rot: Zuckerrohr, Blau: Zucker-Kiefer, Grün: Makadamia-Nussschalen) [26]	27
Abbildung 5-4: Verwendungsmöglichkeiten der aus der Pyrolyse hergestellten Produkte [25].....	28
Abbildung 5-5: Erdmeiler mit kreisförmiger Holzschichtung sowie mit Erde, Reisig und Laub bedeckt [3].....	32
Abbildung 5-6: Darstellung eines gemauerten Meilers (Bienenkorb-Meiler) [21].....	33
Abbildung 5-7: Fließbild eines kontinuierlichen Retortenverfahrens zur Holzkohleherstellung [21]	34
Abbildung 5-8: Großindustrielle Anlage zur Herstellung von Holzkohle nach dem Spülgasverfahren; a Retorte, b Teerwäscher, c Kondensator, d „Skrubber“ (Füllkörperkolonne), e Gebläse für Schwel- bzw. Spülgas, f Gaserhitzer, g Brenner, h Gebläse für Luft, i Sammelbehälter für Teer, k Sammelbehälter für Waschöl, m Pumpe für Waschöl, n Kühlbunker [3].....	35
Abbildung 5-9: Fließbild einer Drehrohranlage zur Pyrolyse [28]	36
Abbildung 5-10: Aufbau einer Versuchsanlage zur Erzeugung von Holzkohle im Drehrohr [29].....	37
Abbildung 5-11: Versuchsanlage zur Herstellung von Holzkohle mit einer beheizten Förderschnecke [30].....	38

Abbildung 5-12: Wirbelschichtanlage zur Erzeugung von Holzkohle; 1a, b) Durchflussmesser, 2) Vorratsbehälter, 3) Schneckenförderer, 4) Wirbelschichtreaktor, 5) Heißzyklon, 6) Holzkohlebehälter, 7) Wärmeübertrager, 8a, b) Kühlfallen, 9a, b Elektrofilter, 10) optionale Kryo- Kühlfalle, 11) Glaswollenfilter [31]	39
Abbildung 6-1: Auswirkungen der Haltezeit (links) und der Heizrate (rechts) auf das Holzkohleausbringen bei der Pyrolyse [41].....	43
Abbildung 6-2: Vergleich von zwei rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Holzkohlen aus Pistazienschalen; Links: Pyrolysetemperatur 600 °C, Rechts: Pyrolysetemperatur 900 °C [41].....	44
Abbildung 6-3: Anteil der unterschiedlichen Porendimensionen am Gesamtporenvolumen [38]	46
Abbildung 7-1: Foto des Pyrolysereaktors mit der Ofensteuerung und der Abgasanalyse [48].....	48
Abbildung 7-2: Darstellung eines Versuchsablaufes mit gemessener Gaszusammensetzung und Temperaturen; (Material: Weinstöcke, max. Temperatur: 750 °C, Versuchszeit: 3 h) [47].....	49
Abbildung 7-3: Carbolite Rohrofen STF 15 450 für die Durchführung der Reaktivitätstests [48].....	51
Abbildung 7-4: Schematischer Aufbau der Versuchseinrichtung zur Messung der Reaktivität [48]	52
Abbildung 7-5: Oberflächen- und Porositätenmessgerät NOVA 2000e der Firma Quantachrome	53
Abbildung 7-6: Ansicht der Vakuumpumpe (links) und des Umwälzthermostaten (rechts)....	54
Abbildung 7-7: Darstellung einer Adsorptionsisotherme; Material: Weinstock; Temperaturverlauf: 300-600-900 °C; Verweilzeit: 1 h	56
Abbildung 7-8: B.E.T.-Gerade für Weinstock; Temperaturverlauf bei der Pyrolyse: 300-600-900 °C; Verweilzeit: 1 h.....	57
Abbildung 7-9: DFT-Kernel für unterschiedliche Größen einer Schlitzporengeometrie für N ₂ bei 77 K [51]	58
Abbildung 7-10: Ermittlung der Porenverteilung über die Messkurve und einen DFT-Kernel [51].....	59
Abbildung 7-11: Darstellung des kumulativen Volumens und der Porenverteilung für Rebschnitt. (Temperaturverlauf: 300-600-900 °C, Verweilzeit: 1 h)	59
Abbildung 8-1: Photographie des Ausgangsstoffes Weinstock [48]	60
Abbildung 8-2: Bild des Rebschnittes vor der Pyrolyse [48].....	61
Abbildung 8-3: Darstellung des verkokten Weinstocks [48]	61

Abbildung 8-4: Fotoaufnahme des verkokten Rebschnittes [48]	62
Abbildung 8-5: Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Holzkohlenausbeute [47].....	63
Abbildung 8-6: Verlauf des fixen Kohlenstoffes (links) und der flüchtigen Bestandteile (rechts) bei unterschiedlichen Verkokungstemperaturen [47]	64
Abbildung 8-7: Ergebnisse der Reaktivitätsmessungen der Holzkohlen [47].....	65
Abbildung 8-8: Ergebnis der Oberflächenmessungen der Holzkohlen aus Weinstock für verschiedene Pyrolysetemperaturen und Verweilzeiten.....	67
Abbildung 8-9: Resultate der B.E.T.-Messungen des pyrolysierten Rebschnittes in Abhängigkeit der Verkokungstemperatur und Verweilzeit.....	68
Abbildung 8-10: Vergleich der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Petrolkoks und bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellter Holzkohle [48].....	69
Abbildung 8-11: Vergleich des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmessers für Holzkohlen aus Weinstock bei einer Verweilzeit von 1 h	71
Abbildung 8-12: Darstellung des kumulativen Porenvolumens in Abhängigkeit des Durchmessers für Holzkohle aus Weinstöcken (1 h Verweilzeit)	72
Abbildung 8-13: Darstellung des Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers von Rebschnitt bei einer Verweildauer von 2 h.....	73
Abbildung 8-14: Einfluss der Pyrolysetemperatur auf das kumulative Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (Material: Holzkohle aus Rebschnitt, Verweilzeit: 2 h)	74
Abbildung 8-15: Resultate der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit des Porenvolumens für Weinstock bei 600 °C Höchsttemperatur	75
Abbildung 8-16: Darstellung des kumulativen Volumens der Holzkohle aus Weinstöcken bei einer höchsten Verkokungstemperatur von 600 C	76
Abbildung 8-17: Abhängigkeit der Porenvolumenverteilung vom Porendurchmesser für verkohlten Rebschnitt (Pyrolysetemperatur: 750 °C)	77
Abbildung 8-18: Kumulatives Porenvolumen von pyrolysiertem Rebschnitt in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (höchste Verkohlungstemperatur: 750 °C)	78