



Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Aktivkohle auf Basis von Olivenkernen mit spezieller Ausrichtung auf die Erfordernisse von Trinkwasserwerken – OLIKARBON

Wissenschaftliche Entwicklung von Verfahrensalternativen zur Nutzung von Olivenkernen für die Herstellung von Aktivkohlen mit modernen Wasserreinigungseigenschaften

ZIM Kooperationsprojekt KF2207514RH1



Kooperationspartner:

TechTrade International GmbH
Overbeckstraße 2-4
50823 Köln

Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich

Dr.-Ing. Stefan Vodegel

Dipl.-Ing. Milan Davidovic

CUTEC-Institut GmbH
Leibnizstraße 21+23,
38678 Clausthal-Zellerfeld

2014

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung	3
3	Aufgabenstellung	5
4	Vorgehensweise	6
5	Ergebnisse	7
5.1	Laboranalysen der Einsatzstoffe	7
5.1.1	Einsatzstoffe	7
5.1.2	Brennstoffanalysen	7
5.1.3	Thermogravimetrische Analysen	10
5.1.4	Gasaktivierungsversuche im Labormaßstab	16
5.1.5	Versuche zur chemischen Aktivierung im Labormaßstab	19
5.2	Orientierende Untersuchungen im Batchdrehrohr.....	21
5.2.1	Batchdrehrohr TYP HT11	22
5.2.2	Durchführung der Versuche am Batchdrehrohr	23
5.2.3	Ergebnisse der Batchdrehrohrversuche	26
5.3	Systematische Variation von Prozessparametern im Batchdrehrohr.....	32
5.4	Validierung der Ergebnisse und Verfahrensoptimierung im Technikumsdrehrohr	36
5.4.1	Pyrolysedrehrohr im Technikumsmaßstab	36
5.4.2	Durchführung der Versuche im Technikumsdrehrohr	38
5.4.3	Versuchsergebnisse mit dem Technikumsdrehrohr	42
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Forschungsstelle	57
6	Verzeichnisse	60
6.1	Tabellenverzeichnis.....	60
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	61

1 Zusammenfassung

Für den wirtschaftlich interessanten Ersatz von Aktivkohlen durch ein Abfallprodukt aus der Olivenölproduktion waren zunächst umfangreiche wissenschaftliche Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab zur Klärung grundlegender Zusammenhänge bei der Pyrolyse und Aktivierung von Olivenkernen erforderlich. Neben brennstofftechnischen Analysen fanden Tests zur chemischen und Gasaktivierung statt und es wurden zahlreiche Versuche sowohl in einem Batch- als auch in einem kontinuierlichen Drehrohr gefahren.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für den späteren Einsatz in der Wasserreinigung wurde mit gebrochenen, extrahierten Olivenkernen gefunden. Damit wurden systematisch die signifikanten Parameter sowohl für eine Pyrolyse und anschließende Aktivierung als auch für einen Kombiprozess untersucht. Es stellte sich heraus, dass Pyrolyse und Aktivierung sehr unterschiedliche Reaktionsbedingungen benötigen, die nicht sinnvoll in einem Apparat durchführbar sind.

Durch eine Behandlung von normalen Pyrolysekoks mit Heißdampf in Gleichstromführung bei langen Koksverweilzeiten und hohen Reaktionstemperaturen wurden schließlich hochaktive Kokse erzeugt, die ein großes Adsorptionspotential für organische Schadstoffe besitzen. Die besonderen Erfordernisse bei der Anwendung der Aktivkokse im Bereich der Wasserreinigung müssen ggf. noch optimiert werden.

2 Einleitung

Aktivkohle wird in Wasserwerken zur Reinigung des Rohwassers verwendet. Dabei kommen derzeit in erster Linie Adsorbentien auf Basis von Steinkohle zum Einsatz. Wegen der weitgehenden Einstellung der Förderung von Steinkohle in Europa wird mangels verfügbaren lokalen Rohstoffs vor allem Aktivkohle auf Steinkohlebasis vom Weltmarkt importiert. Hauptlieferant des Materials ist China. Da aber der Bedarf an Steinkohle in China vor allem für die dortige Stahlindustrie und zur Energieerzeugung bereits heute die eigene Produktion übersteigt, ist mit einer zunehmenden Verknappung und rapide steigenden Preisen bzw. mit daraus resultierenden Qualitätsverschlechterungen bei der importierten Aktivkohle zu rechnen.

Andererseits ist Aktivkohle für die hiesigen Wasserwerke ein unverzichtbares Filtermedium und es werden in steigendem Maße hohe Ansprüche an die Qualität gestellt. Eine zunehmende Belastung der Wässer mit Medikamentenrückständen und anderer neu definierter Inhaltsstoffe führen zu neuen technischen Anforderungen an die Reinigung. Viele Wasserwerke sind deshalb bereits dazu übergegangen, die einzusetzende Aktivkohle in eigenen Laboratorien für die jeweils spezifischen Anforderungen zu testen oder sich der Testergebnisse des TZW Karlsruhe zu bedienen.

Vor diesem Hintergrund ist das Ziel der Entwicklung die Erzeugung einer Aktivkohle, die folgende Anforderungen der Trinkwasserwerke erfüllen kann:

- Es soll eine Aktivkohle sein, die auf einer europäischen Rohstoffquelle basiert. Wasserwerke sind in besonderem Maße dem Umweltschutz verpflichtet, und man möchte in der Zukunft mit einem Adsorbens arbeiten, das nicht mit hohen CO₂-Emissionen aus Fernost importiert werden muss.

- Man bevorzugt als Ausgangsmaterial einen nachwachsenden Rohstoff, der in ausreichendem Umfang zur Verfügung steht, und nicht wie Steinkohle umweltschädigend abgebaut werden muss.
- Der Rohstoff muss ferner kostengünstig zur Verfügung stehen.
- Die erzeugte Aktivkohle soll in dem Herstellungsverfahren speziell auf die Bedürfnisse der Trinkwasserwerke abgestimmt sein.
- Gegenüber den herkömmlichen Aktivkohlesorten wird eine verbesserte Adsorptionsleistung speziell für die neuen Inhaltsstoffe erwartet.
- Die Entwicklung des Verfahrens soll die Herstellungskosten der Aktivkohle auf marktfähigem Niveau halten.

Es wurden im Vorfeld die unterschiedlichsten Rohstoffe aus europäischen Quellen untersucht, um den Anforderungen nach einem ökologischen und ökonomischen Rohstoff für die Aktivkohle zu entsprechen, wie z.B. Fruchtkerne und Fruchtschalen u.w.. Alle diese Recherchen haben ergeben, dass die Materialien entweder nur saisonal verfügbar sind oder nur in unzureichenden Mengen. Als Ergebnis zeigte sich, dass Olivenkerne aus Südeuropa für die geplante Entwicklung geeignet sind. Sie sind in ausreichenden Mengen vorhanden, eignen sich technisch als Rohstoff zur Verkohlung und können in der für die Wasserreinigung erforderlichen Körnung hergestellt werden. Für eine spätere thermische Reaktivierung der gebrauchten Aktivkohle verfügen sie auch über die notwendige mechanische Stabilität, um das Recycling des Wertstoffs Aktivkohle zu ermöglichen.

Aktivkohlesorten aus Olivenkernen sind für andere Anwendungen, vor allem in der Gasphase, bereits auf dem Markt. Diese Sorten kann man jedoch nicht für die Trinkwasserreinigung einsetzen. Erste Versuche zum Einsatz derartiger Aktivkohlen in der Trinkwasserreinigung scheiterten am rohstoffspezifischen Phänomen der hohen Schwimmanteile, d.h. der unzureichenden Fähigkeit der Benetzung der Aktivkohlepartikel. Die Lösung soll deshalb über eine Entwicklung gefunden werden, wie man ein Produkt auf dieser Rohstoffbasis herstellen kann, das sowohl die hohen gestiegenen Anforderungen an die Adsorptionsfähigkeit erfüllt als auch durch die systematische Ermittlung von Verfahrensschritten in der Produktvorbereitung, der Karbonisierung und in der Aktivierung die erwähnten Defizite eliminiert.

3 Aufgabenstellung

Die traditionellen Quellen von Aktivkohle (z.B. Holz, Torf, Nussschalen, Braun- und Steinkohle) unterliegen durch den „Energiehunger“ der Industrie- und Schwellenländer einer verstärkten Nutzungskonkurrenz. Alternativen aus nachwachsenden Rohstoffen sind kommerziell erwünscht. In Deutschland wird der Biomassemarkt aber mehr und mehr von energetischen und stofflichen Nutzern umkämpft. Bei einem Blick über die europäischen Grenzen bietet sich ein organisches Material an, das wegen seiner Menge, der chemischen Zusammensetzung und der mechanischen Stabilität in Südeuropa ein Entsorgungsproblem darstellt: Olivenkerne aus der Oliven- und Olivenölproduktion. Besonders Wasserwerke sind an dem Material als Ersatz für die steinkohlebasierte Aktivkohle interessiert. Die Anforderungen bei der Wasserreinigung unterscheiden sich signifikant von den geforderten Leistungs-Charakteristika von Adsorbentien, welche in der Gasreinigung eingesetzt werden.

Das übergeordnete Ziel des Gesamtvorhabens ist die Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für leistungsfähige Aktivkohle aus Olivenkernen (Anwendung: Abwasserreinigung) unter Einbeziehung der Drehrohr-Pyrolyse mit Produktionskosten auf niedrigem Niveau.

Das Gesamtvorhaben umfasst die Definition der Anforderungen an das feste Produkt und die Prozess- und Anlagentechnik über die experimentelle Entwicklungsarbeit bis hin zur Verfahrensfestlegung. Diese muss so weitreichend sein, dass die Konzeption einer Pilotanlage möglich ist.

Aufgabe der CUTEC war die experimentelle Entwicklung des Weges von den Olivenkernen über die mechanische Vorbehandlung, thermochemische Konversion, Gasaktivierung, chemische Aktivierung bis zum fertigen Produkt. Abschluss der wissenschaftlichen Entwicklungsarbeiten zur Aktivkohleherstellung sollte ein Expertensystem sein, welches die Grundlage für eine verfahrenstechnische Auslegung der Pyrolyse bildet. Dieser Schritt aber lag bei dem Partner TechTrade. Die Einbindung der Forschungsstelle in das Gesamtvorhaben zeigt **Abb. 3-1**.

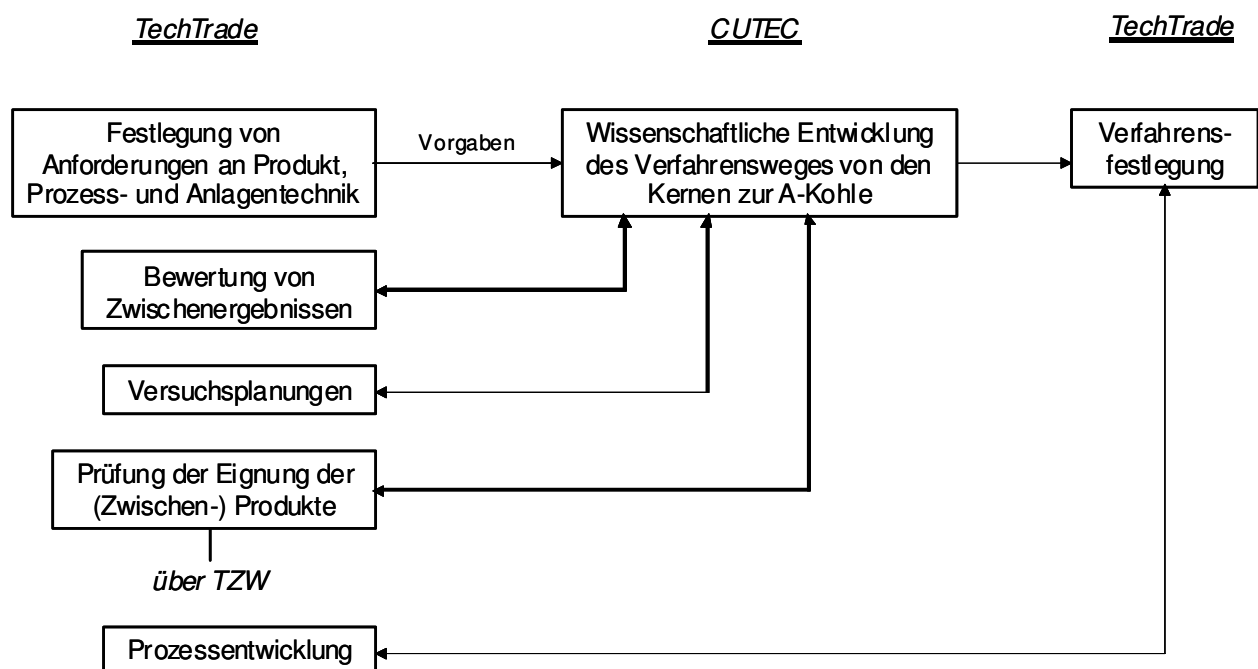


Abb. 3-1: Einbindung der CUTEC in das Gesamtvorhaben

4 Vorgehensweise

Die systematische Bearbeitung des Vorhabens ist für den Anteil der Forschungsstelle in fünf aufeinander aufbauende Stufen aufgeteilt:

Stufe 1: Laboranalysen der Einsatzstoffe

Stufe 2: Orientierende Untersuchungen im Batchdrehrohr

Stufe 3: Systematische Variation von Prozessparametern im Batchdrehrohr

Stufe 4: Validierung der Ergebnisse und Verfahrensoptimierung im Technikumsdrehrohr

Stufe 5: Wissenschaftliche Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Arbeitspakete der oben genannten Vorhabensstufen näher beschrieben:

Stufe 1: Laboranalysen der Einsatzstoffe

Im Wesentlichen handelt es sich um brennstofftechnische und thermogravimetrische Analysen, aus deren Ergebnissen bereits wichtige Eigenschaften der Einsatzstoffe bei der pyrolytischen Behandlung prognostiziert werden können. Desweiteren sind Versuche in Laboröfen zur chemischen und Gasaktivierung geplant.

Stufe 2: Orientierende Untersuchungen im Batchdrehrohr

Neben dem Aufbau, der Ertüchtigung und der Inbetriebsetzung eines für den Batchbetrieb konzipierten Drehrohres (Leihgerät von TechTrade) sind erste grundlegende Untersuchungen in diesem Apparat geplant, wobei Fragestellungen wie die Eignung verschiedener Einsatzstoffe auf Olivenkernbasis, der Einfluss einer mechanischen Vorbehandlung (Zerkleinerung, Agglomeration) und die Ermittlung der signifikanten Prozessparameter für die Pyrolyse und Aktivierung beantwortet werden sollen.

Stufe 3: Systematische Variation von Prozessparametern im Batchdrehrohr

Hier sollen Anhaltswerte für die Parameter einer geeigneten Prozessführung durch systematische Versuche im Batchdrehrohr ermittelt werden. Dazu sind ggf. auch anlagentechnische Verbesserungen durchzuführen.

Stufe 4: Validierung der Ergebnisse und Verfahrensoptimierung im Technikumsdrehrohr

In einem kontinuierlich betriebenen Pyrolysedrehrohr im Technikumsmaßstab sollen die bisher gewonnenen Erkenntnisse umgesetzt und weitere Parameter, die im Batchdrehrohr nicht umsetzbar sind, untersucht werden. Es sind Optimierungen der Produktqualität hinsichtlich der Absorptionseigenschaften und Tests zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse vorgesehen.

Stufe 5: Wissenschaftliche Zusammenfassung der Ergebnisse

Es erfolgt eine umfassende Auswertung und Interpretation der in den Versuchen gewonnenen Daten und Erkenntnisse.

5 Ergebnisse

5.1 Laboranalysen der Einsatzstoffe

5.1.1 Einsatzstoffe

Als Einsatzstoffe ergaben sich nach einer Recherche der Verfügbarkeiten vorrangig reine Olivenkerne. Aus Altbeständen wird als Vergleichsmaterial zusätzlich Oliventrester betrachtet.

Bei der Produktion von Olivenöl (**Abb. 5.1-1**) bleiben nach der mechanischen Ölabtrennung Schalen, Kerne und andere feste Bestandteile zurück. Der sogenannte Oliventrester hat nach der zweiten Abtrennungsstufe einen Restölgehalt von bis zu 5%. Zur weiteren Ölgewinnung kann dieser Oliventrester einer Extraktion unterzogen werden. Als Reststoff verbleiben hiernach nahezu reine Olivenkerne mit einem Restölgehalt <1%.

Industrielle Olivenöl-Herstellung

Schematische Darstellung der Produktionswege von Olivenöl mit den festen Nebenprodukten: Kerne, erster und zweiter Oliventrester sowie Olivenrückstand.

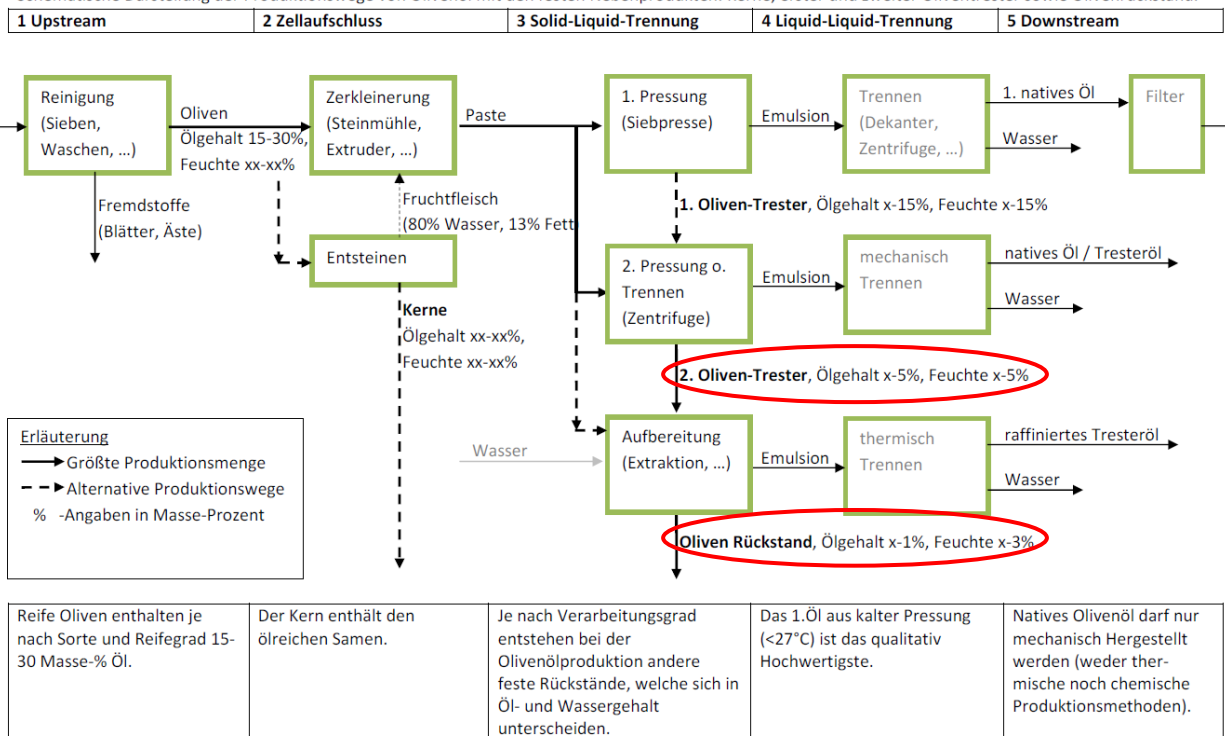


Abb. 5.1-1: Schematischer Ablauf der industriellen Olivenöl-Herstellung

Zur Beurteilung des Einflusses der Olivenölgewinnung wurden ebenfalls ganze Olivenkerne aus privatem Anbau zur Analyse hinzugezogen.

5.1.2 Brennstoffanalysen

Zur Charakterisierung der Einsatzstoffe wurden Brennstoffanalysen (Kurzanalyse, Elementaranalyse, Spurenanalyse, Brennstoffkennwerte, Ascheschmelzverhalten) durchgeführt. Weiterhin wurden die Korngrößenverteilungen und die Schüttdichten bestimmt. Die Ergebnisse für die Biomassen im Anlieferungszustand (i.an.) und im wasserfreien Zustand sind in **Tabelle 5.1-1** dargestellt.

Tab. 5.1-1: Brennstoffanalysen der Olivenkerne und des Oliventresters

Kurzanalyse		Olivenkerne, Spanien		Oliventresters, Spanien		Olivenkerne ganz, Tunesien		
		i.an.	wasserfrei	i an.	wasserfrei	i.an.	wasserfrei	
Bezugszustand								
Wassergehalt	w	11,76	0,00	6,18	0,00	3,31	0,00	Ma.-%
Asche (815°C)	a	1,41	1,6	15,01	16	0,87	0,9	Ma.-%
Flüchtige Bestandteile	V	72,53	82,2	61,26	65,30	77,84	80,50	Ma.-%
Tiegelkoks (C + Asche)	NV	15,71	17,80	32,56	34,70	18,85	19,50	Ma.-%
fixer Kohlenstoff	C _{fix}	14,29	16,20	17,54	18,70	17,98	18,60	Ma.-%
Summe		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	Ma.-%

Elementaranalyse

Kohlenstoff (EA)	C	44,4	50,32	43,4	46,29	51,4	53,16	Ma.-%
Wasserstoff (EA)	H	6,74	7,64	5,13	5,47	6,90	7,14	Ma.-%
Sauerstoff (berechnet)	O	35,53	40,27	27,80	29,63	36,48	37,72	Ma.-%
Stickstoff (EA)	N	0,11	0,125	1,88	2,000	0,70	0,719	Ma.-%
Schwefel (IC)	S	0,026	0,029	0,174	0,185	0,078	0,081	Ma.-%
Chlor (IC)	Cl	0,019	0,022	0,392	0,418	0,271	0,280	Ma.-%
Wasser	w	11,76	0,00	6,18	0,00	3,31	0,00	Ma.-%
Asche	a	1,41	1,60	15,01	16,00	0,87	0,90	Ma.-%
Summe		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	Ma.-%

Brennstoffkennwerte

Mindestsauerstoffbedarf	O _{min}	0,96	1,09	0,90	0,96	1,09	1,13	m ³ /kg
Mindestluftmenge	l _{min}	4,57	5,17	4,31	4,59	5,20	5,38	m ³ /kg
Mindestluftmenge	l _{min}	5,90	6,69	5,57	5,94	6,72	6,95	kg/kg
Brennwert (Analyse)	H _o	17,66	20,01	17,45	18,60	20,94	21,65	MJ/kg
Heizwert (Analyse)	H _u	16,20	18,68	16,17	17,39	19,42	20,17	MJ/kg
Heizwert (Boje)	h _u	17,47	20,12	16,69	17,95	20,18	20,95	MJ/kg
BW (Mott u. Spooner) > 15% O; h _o		19,92	22,71	18,17	19,40	22,41	23,21	MJ/kg
Heizwert (Verbandsformel)	h _u	17,56	20,22	16,60	17,86	20,19	20,97	MJ/kg

Spurenanalyse

Aluminium	Al	0,01	0,01	5,2	5,54	0,01	0,01	mg/g
Kalium	K	1,2	1,4	28	30	2,4	2,5	mg/g
Magnesium	Mg	0,08	0,09	6,5	6,9	0,28	0,29	mg/g
Natrium	Na	0,01	0,01	0,88	0,94	0,93	0,96	mg/g
Silizium	Si	0,06	0,07	16	17,1	0,10	0,10	mg/g
Eisen	Fe	0,02	0,02	3	3,2	0,1	0,1	mg/g
Phosphor	P	0,04	0,05	2,2	2,3	0,5	0,5	mg/g
Calcium	Ca	0,67	0,76	17	18,1	1,2	1,2	mg/g
Blei	Pb	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	mg/g
Zink	Zn	< 0,01	< 0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	mg/g

Ascheschmelzverhalten, Asche von 550 °C, Doppelbestimmung.

Atmosphäre		oxidierend	oxidierend	oxidierend	oxidierend	oxidierend	oxidierend	
Sinterbeginn	T _s	920	927	923	928	792	790	°C
Erweichungstemperatur	T _E	1027	1030	1006	1010	868	870	°C
Halbkugeltemperatur	T _H	1269	1262	1171	1175	> 1400	> 1400	°C
Fließtemperatur	T _F	1306	1306	1189	1187	> 1400	> 1400	°C

Mechanische Kennwerte

Schüttdichte		0,763		0,679		0,625		g/cm ³
--------------	--	-------	--	-------	--	-------	--	-------------------

Beim Vergleich der behandelten Olivenkerne aus Spanien und der unbehandelten aus Tunesien fallen besonders die höheren Spurengehalte und Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalte der tunesischen Olivenkerne auf. Diese verursachen die niedrigeren Ascheerweichungstemperaturen. Beim Vergleich der beiden Materialien scheinen keine Düngungseinflüsse der spanischen Kerne erkennbar. Die deutlich niedrigeren Gehalte deuten eher auf ein „Auswaschen“

während der Olivenölgewinnung hin. Besonders beim Extraktionsschritt könnte dies vorkommen.

Beim Vergleich der beiden Materialien aus Spanien fallen beim Trester der deutlich höhere Aschegehalt und der niedrigere Gehalt an Flüchtigen auf. Auch die Stickstoff-, Schwefel- und Chlorgehalte und alle Spurengehalte sind beim Trester deutlich höher als bei den Kernen. Durch den ebenfalls höheren Gehalt an Calcium ergeben sich jedoch im Gegensatz zu den tunesischen Kernen keine niedrigeren Ascheerweichungstemperaturen. Diese deutlich höheren Werte lassen sich zum einen vermutlich auf den Anteil an Fruchtbestandteilen am Kern zurückführen. Zum anderen bestätigt es die Vermutung, dass beim Verfahrensschritt der Extraktion Bestandteile „ausgewaschen“ werden. Die Schüttdichte von DIN-Holzpellets liegt bei ca. 0,65 g/cm³. Die ermittelten Werte für den Oliventrester und die ungebrochenen Olivenkerne liegen mit sehr geringen Abweichungen im gleichen Bereich. Die Schüttdichte der gebrochenen Olivenkerne liegt geringfügig höher.

Die Korngrößenanalysen werden in **Abb. 5.1-2** dargestellt.

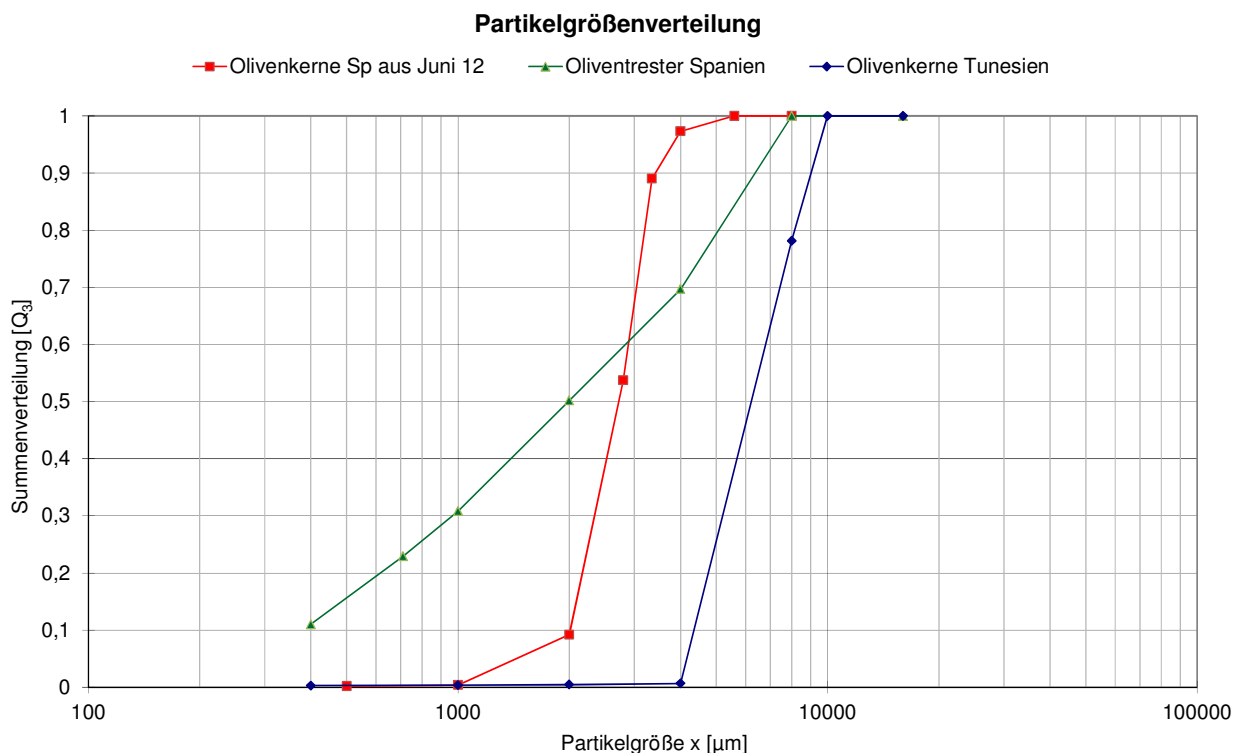


Abb. 5.1-2: Partikelgrößenverteilungen der Olivenkerne und des Oliventresters

Abb. 5.1-3 zeigt die Einordnung der Olivenkerne und des Oliventresters im Inkohlungsdiagramm nach Van-Krevelen. Unter dem Begriff „Inkohlung“ wird die Umwandlung von pflanzlichen Stoffen in Kohle verstanden. Die pflanzlichen Stoffe werden durch bio- und geochemische Zersetzungs- und Umwandlungsprozesse in Kohlen umgewandelt, dabei werden Wasser und Kohlendioxid abgespalten, der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen geht zurück, der Kohlenstoffgehalt nimmt zu (C/H-Verhältnis steigt an). Die Vorgänge der Inkohlung führen zu einer Vergrößerung der Kohlestruktureinheiten (Kondensationsgrad und Aromatizität steigen an). Der Inkohlungsgrad hängt ab vom Alter der Kohle und von vielen Entstehungsbedingungen, insbesondere Druck, pH-Wert und Temperatur. Erwartungsgemäß liegen die Einsatzstoffe in Bereichen mit niedrigem Inkohlungsgrad.

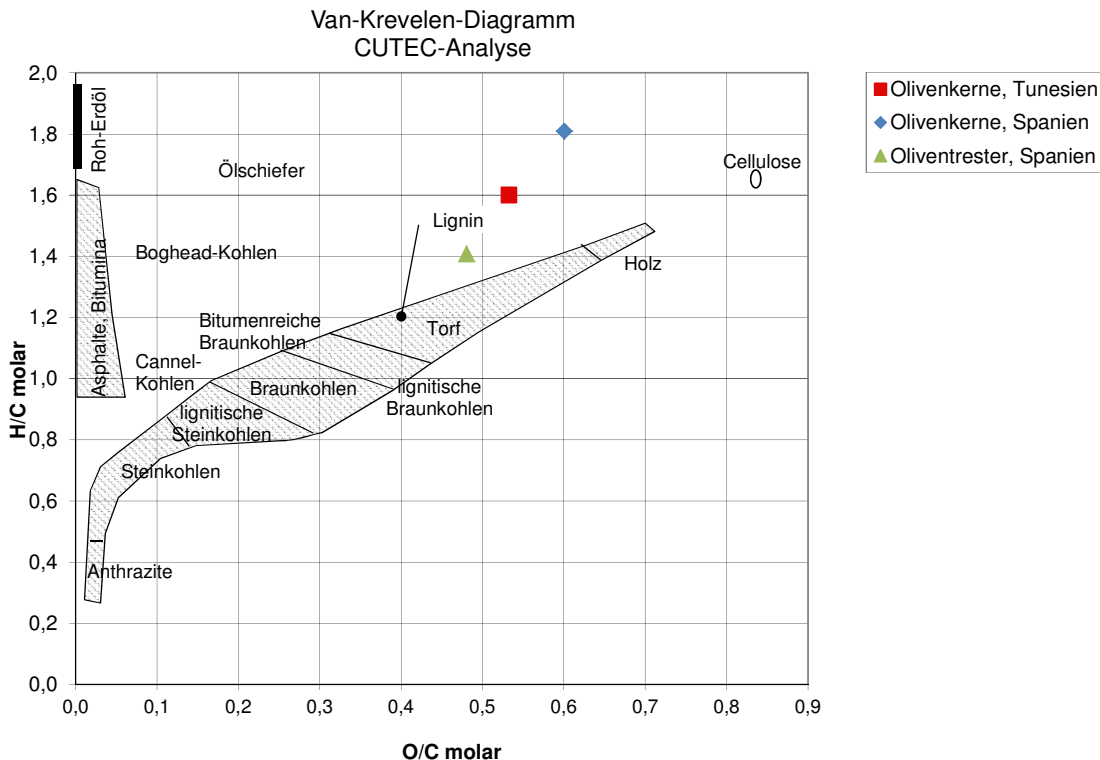


Abb. 5.1-3: Inkohlungsdiagramm nach Van-Krevelen mit den Analysendaten für Olivenkerne und Oliventrester

Für den Einsatz als Aktivkohle in der Trinkwasseraufbereitung erscheinen zunächst die Kerne als geeigneter, da sie geringere Frachten an Spurenelementen mitbringen. Ebenso kann die engere Partikelgrößenverteilung von Vorteil sein. Zu prüfen ist ebenfalls, ob der höhere Aschegehalt des Tresters zu Einschränkungen beim Einsatz führt. Ggf. existieren in diesem Bereich Grenzwerte.

Beim Trester wird für den Einsatz im Trinkwasserbereich das Abtrennen der Feinfraktion unumgänglich sein. Aktivkohlen für den Einsatz im Trinkwasserbereich weisen üblicherweise 8x30 mesh auf. Die Grenzwerte für die Korngrößen liegen damit bei 0,6 und 2,36 mm. Der Unterkornanteil darf maximal 5% betragen, und der Überkornanteil 15%.

5.1.3 Thermogravimetrische Analysen

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Gewichtsänderung einer Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Die Analysen wurden an der TU Dresden im Institut für Energietechnik mit folgenden Kennwerten durchgeführt:

- Tiegelvolumen 70µl, Al₂O₃-Tiegel
- Endtemperatur 950°C
- Aufheizraten 10K/min und 50K/min
- Haltezeit 20min
- Versuche unter Umgebungsdruck und Stickstoffatmosphäre (50ml/min)

Die untersuchten Probenmaterialien sind in **Tab. 5.1-2** aufgeführt.

Tab. 5.1-2: Probenmaterialien für die TGA

Bezeichnung	Material	Feuchte	Probenaufbereitung
Probe 1	Oliventrester Spanien		
Probe 2	Olivenkerne Tunesien		aufgemahlen <0,25mm
Probe 3	Oliventrester Spanien (entspricht Probe 1)	23,4 Ma.% roh (Anlieferung), 8,21 Ma.% (Analysezustand)	aufgemahlen <0,25mm
Probe 4	Olivenkerne Spanien	11,35 Ma.% roh (Anlieferung), 13,98 Ma.% (Analysezust.)	aufgemahlen <0,25mm

Die Materialien der Probe 1 und 3 sind hierbei gleich (**Abbn. 5.1-4 und 5.1-5**). Bei der ersten Analyse wurde das Material eingesetzt ohne vorheriges Aufmahlen. Da hierbei jedoch die größeren Partikel vernachlässigt werden mussten, wurde eine weitere Analyse mit aufgemahlenem Material durchgeführt. Bei den Olivenkernen der Probe 2 aus Tunesien handelt es sich um unbehandelte ganze Kerne. Die Olivenkerne aus Spanien (Probe 3) stammen aus einem Entölungsprozess mit integrierter Extraktion.



Oliventrester im Lieferzustand



Olivenkerne im Lieferzustand



Olivenkerne aufgemahlen (< 0,25 mm)

Abb. 5.1-4: Probenmaterial im Lieferzustand und im aufbereiteten Zustand, oben Probe 1, unten Probe 2

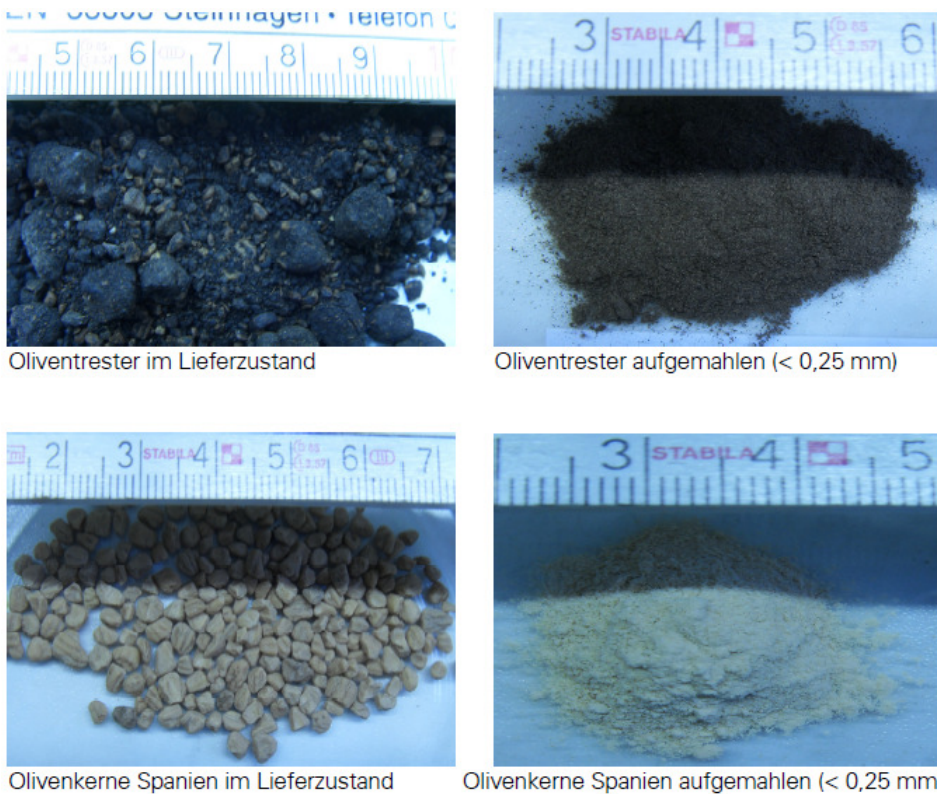


Abb. 5.1-5: Probenmaterial im Lieferzustand und im aufbereiteten Zustand, oben Probe 3, unten Probe 4

Die Ergebnisse der TGA werden grafisch als Masseverlustkurve und als differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve) dargestellt (**Abbn. 5.1-6 und 5.1-7**). Die DTG-Kurve stellt die erste zeitliche Ableitung des Meßsignals dar und ermöglicht eine deutlichere Darstellung kleinerer Stufen der TGA-Kurve und Bestimmung der Anfangs- und Endtemperatur der Stufe.

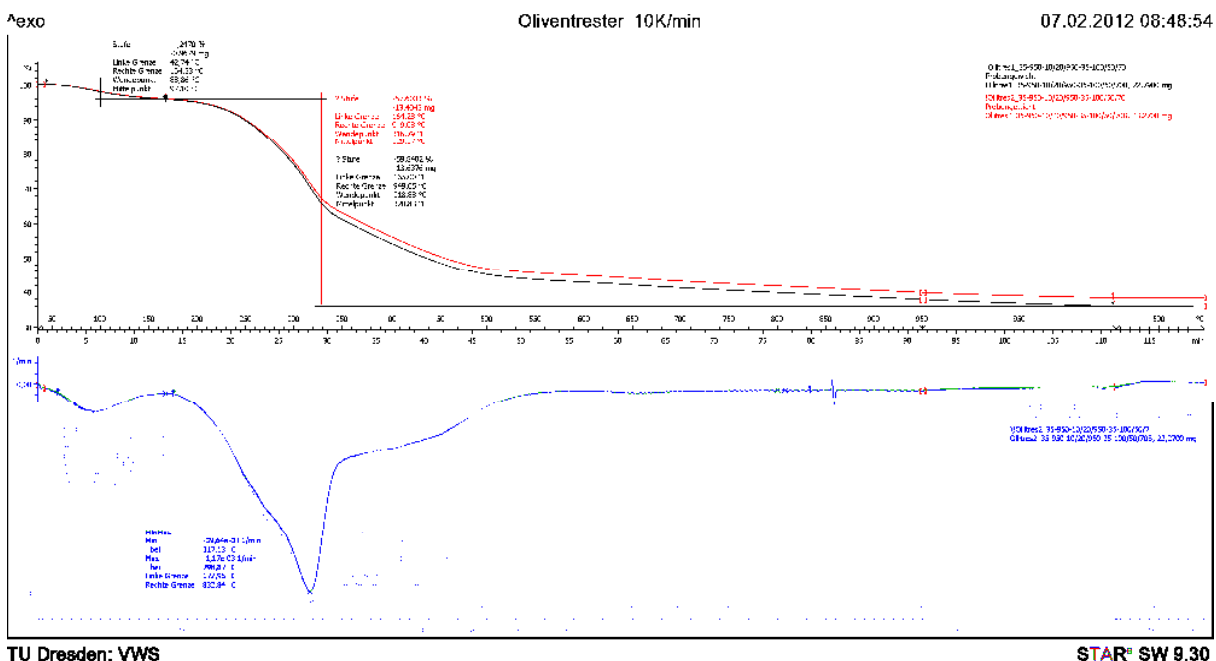


Abb. 5.1-6: TGA und DTG-Kurven, Probe 1 Oliventrester Spanien, 10K/min

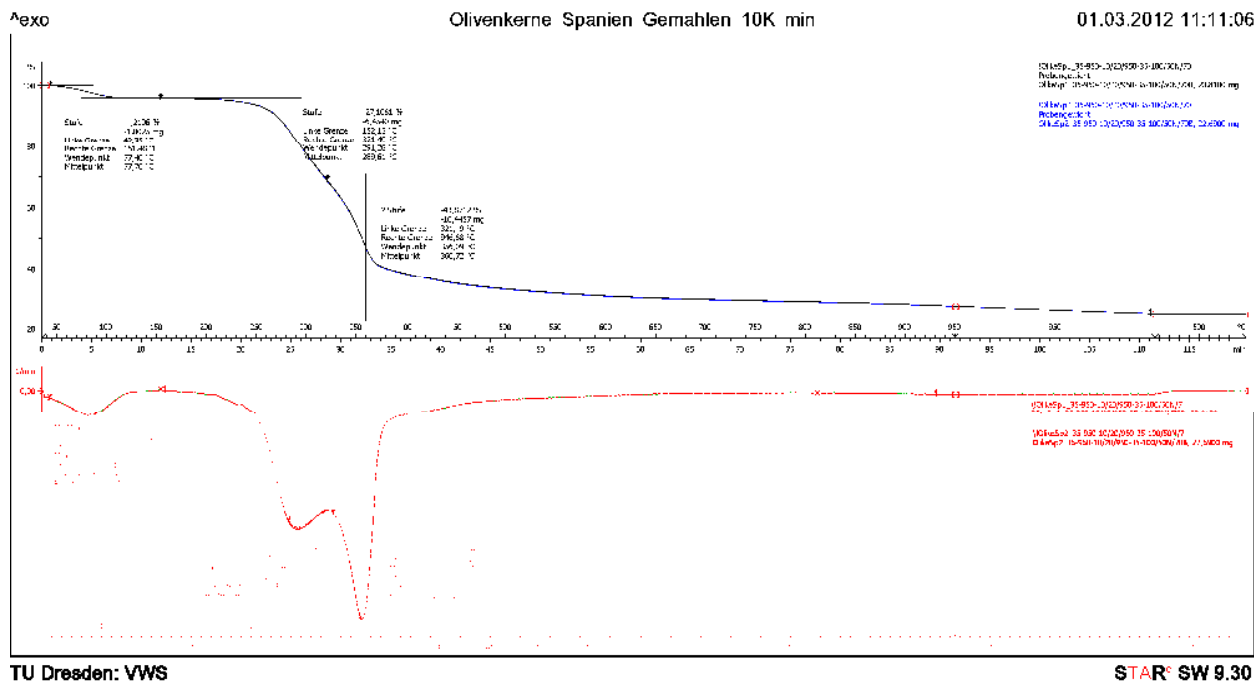


Abb. 5.1-7: TGA und DTG-Kurven, Probe 4 Olivenkerne Spanien, 10K/min

Die Ergebnisse einer TGA-Analyse sind stark von den Rahmenbedingungen (Aufheizrate, Atmosphäre, Druck) abhängig. In der Literatur wird der Einfluss einer Variation der Heizgeschwindigkeit dahingehend beschrieben, dass eine Erhöhung Schmelzvorgänge in der grafischen Darstellung nicht verschiebt, fest-fest und Glasumwandlungen wenig und chemische Reaktionen stark hin zu höheren Temperaturen.

Beim Vergleich der durchgeführten Messungen muss aufgrund der unterschiedlich skalierten Diagramme auf die quantitativen Daten zugegriffen werden.

Oliventrester

Da es sich bei Probe 1 und 3 um dieselben Einsatzstoffe handelt, werden die Ergebnisse in einem Abschnitt diskutiert.

Beim Oliventrester weisen die TGA-Kurven jeweils eine 2-stufige Freisetzung gasförmiger Komponenten auf. Die erste Freisetzung entspricht hierbei der Trocknungsphase und die zweite der Flüchtigfreisetzung infolge der Pyrolyse. Die Kurven der Doppelbestimmung zeigen bei dem nicht gemahlene Oliventrester aufgrund der Inhomogenität der Probe etwas mehr Abweichung als bei der aufgemahlene Probe. Jedoch ergibt sich bei beiden Proben eine sehr gute Übereinstimmung. Bei beiden Proben ergeben sich für die beiden Freisetzungstufen deutlich höhere Temperaturbereiche bei höheren Aufheizraten.

Während der 20 minütigen Haltezeit bei 950°C ist weiterhin bei beiden Aufheizraten eine geringe Massenabnahme zu erkennen. Dies deutet auf eine verzögerte Freisetzung von schwerer flüchtigen Verbindungen bei höheren Temperaturen hin.

Tab. 5.1-3: Quantitative Auswertung der TGA, Proben 1 und 3 (Oliventrester)

		Oliventrester Probe 1 Mittelwert		Oliventrester Probe 3 1. Bestimmung	
Aufheizrate	K/min	10	50	10	50
1. Stufe					
Beginn	°C	42,74	60,68	42,69	57,58
Ende	°C	164,33	187,37	150,65	178,52
Wendepunkt	°C	88,86	105,995	81,81	108,02
Mittelpunkt		97,1	115,275	83,16	110,04
Gewichtsverlust	%	-4,25	-7,06	-4,81	-5,04
	mg	-0,97	-1,62	-1,14	-1,17
2. Stufe					
Beginn	°C	164,64	188,045	150,65	179,86
Ende	°C	949,065	949,33	947,72	947,39
Wendepunkt	°C	317,835	339,44	320,21	342,34
Mittelpunkt		329,1	364,62	323,07	343,16
Gewichtsverlust	%	-58,72	-57,74	-66,47	-64,98
	mg	-13,52	-13,225	-15,69	-15,01

Olivenkerne Tunesien und Olivenkerne Spanien

Bei den Olivenkernen ergeben sich in den TGA-Kurven 3-stufige Freisetzungen gasförmiger Komponenten. Dabei entspricht die erste Stufe vermutlich der Trocknungsphase und die zweite und dritte Stufe jeweils der Freisetzung von Flüchtigen infolge der Pyrolyse. Die Kurven der Doppelbestimmung decken sich in allen Fällen sehr gut.

Auch bei den Olivenkernen ergibt sich während der 20-minütigen Haltezeit bei 950°C eine geringe Massenabnahme. Bei beiden Proben ergeben sich für die beiden Freisetzungstufen deutlich höhere Temperaturbereiche bei größeren Aufheizraten.

Tab. 5.1-4: Quantitative Auswertung der TGA, Proben 2 und 4 (Olivenkerne)

		Olivenkerne Tunesien Probe 2 Mittelwert		Olivenkerne Spanien Probe 4 1. Bestimmung	
Aufheizrate	K/min	10	50	10	50
1. Stufe					
Beginn	°C	41,94	60,04	42,35	60,64
Ende	°C	157,07	183,96	151,48	176,1
Wendepunkt	°C	88,85	103,81	77,4	107,48
Mittelpunkt		87,85	106,6	77,7	106,2
Gewichtsverlust	%	-2,67	-2,18	-4,21	-4,24
	mg	-0,62	-0,45	-1	-1,01
2. Stufe					
Beginn	°C	159,07	182,62	152,13	176,1
Ende	°C	307,25	336,99	321,49	350,8
Wendepunkt	°C	286,5	306,75	291,26	318,09
Mittelpunkt		279,81	304,97	289,61	316,86
Gewichtsverlust	%	-20,35	-24,97	-27,11	-30,33
	mg	-4,67	-5,19	-6,45	-7,22
3. Stufe					
Beginn	°C	307,25	336,99	321,49	350,38
Ende	°C	947,53	948,2	946,68	947,81
Wendepunkt	°C	343,94	367,14	356,09	381,71
Mittelpunkt		350,15	373,86	360,72	387,17
Gewichtsverlust	%	-44,08	-37,68	-43,87	-40
	mg	-10,11	-7,83	-10,45	-9,53

Vergleich mit anderen TGA's

In **Abb. 5.1-8** sind die TGA- und DTG-Kurven einer Analyse von Olivenkernen in einer Argonatmosphäre ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) und bei einer Aufheizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ dargestellt. Auch hier sind in der DTG-Kurve deutlich die drei Freisetzungsstufen zu erkennen. Vergleichbar ist das Thermogramm mit der **Abb. 5.1-7.**, bei der weitestgehend gleiche Parameter vorliegen.

M.C. Blanco López et al. / J. Anal. Appl. Pyrolysis 65 (2002) 313–322

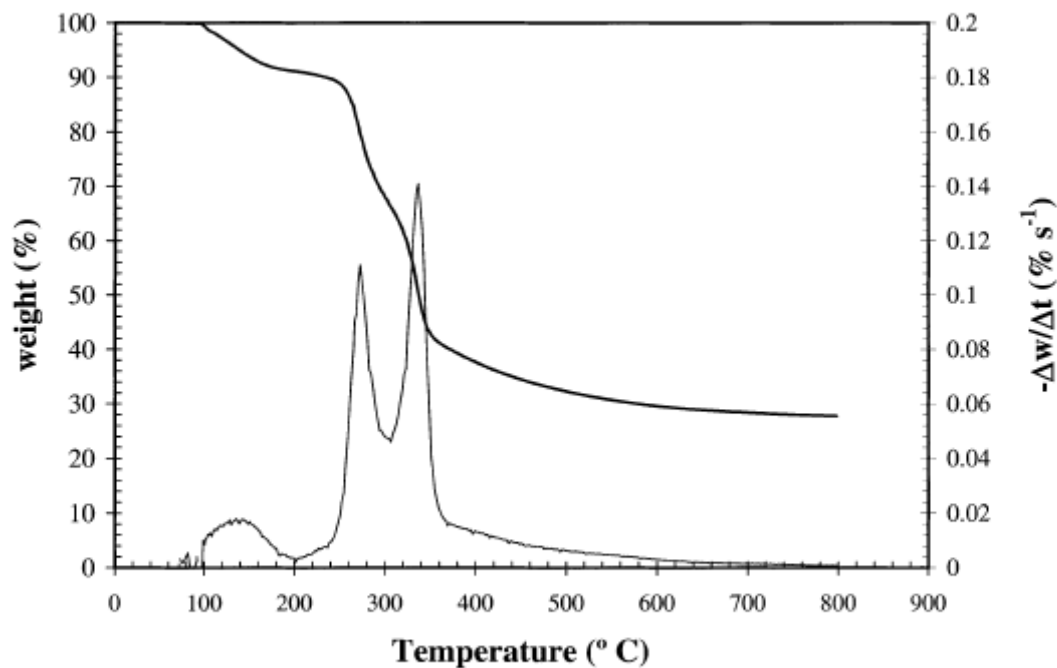


Fig. 1. TG and DTG curves for pyrolysis of olive stones ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar).

Abb. 5.1-8: TGA- und DTG-Kurve von Olivenkernen

Ergebnisdiskussion der TGA's

Bei allen Materialien findet die Trocknung im Bereich von 40 bis 170°C bei einer Aufheizrate von $10 \text{ K}/\text{min}$ und bei 60 bis 180°C bei einer Aufheizrate von $50 \text{ K}/\text{min}$ statt. Beim Oliventrester erstreckt sich die Freisetzungsphase in der zweiten Stufe von 150 bis 950°C ($10 \text{ K}/\text{min}$) beziehungsweise 180 bis 950°C ($50 \text{ K}/\text{min}$). Bei den Olivenkernen erstreckt sich die Freisetzung der gasförmigen Komponenten über den gleichen Temperaturbereich, jedoch in zwei Stufen.

Bei den unterschiedlich aufbereiteten Tresterproben lassen sich kaum Unterschiede feststellen. Beim gemahlene Oliventrester liegen die Stufen ggf. auf einem etwas niedrigeren Temperaturniveau. An der eigentlichen zweistufigen Charakteristik ändert sich nichts.

Die Olivenkerne unterscheiden sich ebenfalls nur leicht in den Temperaturbereichen der Stufen, die Stufenanzahl bleibt gleich. Tendenziell liegen die Stufen bei den Olivenkernen aus Spanien auf etwas höheren Temperaturbereichen. Dieses Material wurde bereits einer thermischen und chemischen Behandlung unterzogen, so dass bereits Veränderungen stattgefunden haben können.

Die Korngrößen der Materialien sind bei den eingesetzten Materialien 2-3 alle auf $<0,25 \text{ mm}$ gemahlen und gesiebt.

Die Dauer der Trocknungsstufe beträgt beim Trester ca. 3min (50K/Min) beziehungsweise 15min (10K/min). Bei den Olivenkernen liegt die Dauer bei 3min (50K/Min) beziehungsweise 12min (10K/min). Da eine Massenabnahme auch über die Verweilzeit bei 950°C zu beobachten ist, ergeben sich für den Trester Zeiträume von 35min (50K/min) und 97min (10K/min) in denen eine Freisetzung von gasförmigen Komponenten zu beobachten ist. Für die Olivenkerne ergeben sich 35min (50K/min) und 100min (10K/min).

Bei einer Pyrolyse im Drehrohr werden die Aufheizraten des Materials aufgrund der Zugabe ins bereits heiße Drehrohr relativ hoch sein. Eine Verweilzeit des Materials von ca. 45min sollte mindestens angesetzt werden, um eine vollständige Entgasung zu erreichen. Weiterhin sollten Temperaturen von mindestens > 400°C gewählt werden, da die 2. Stufe beim Trester und die 3. Stufe bei den Kernen ihren Wendepunkt bei bis zu 350°C haben.

5.1.4 Gasaktivierungsversuche im Labormaßstab

Versuchsaufbau und -durchführung

Die Gasaktivierung wurde in einem im Institut vorhandenen vertikalen Röhrenofen durchgeführt (**Abb. 5.1-9**). Hierbei handelt es sich um eine Glasapparatur aus zwei ineinander gelagerten Röhren, deren inneres Volumen von unten nach oben durchströmt werden kann. Diese Glasapparatur befindet sich eingehängt in einem Ofen, welcher auf max. 1200°C eingestellt werden kann. Eine Zudosierung von Gasen ist über eine Dosierstation mit Massendurchflussreglern möglich, die an unterschiedliche Flaschengase angeschlossen sind. Die Steuerung erfolgt mittels des kommerziellen Programms LabView und einer entsprechend programmierten Bedienoberfläche.

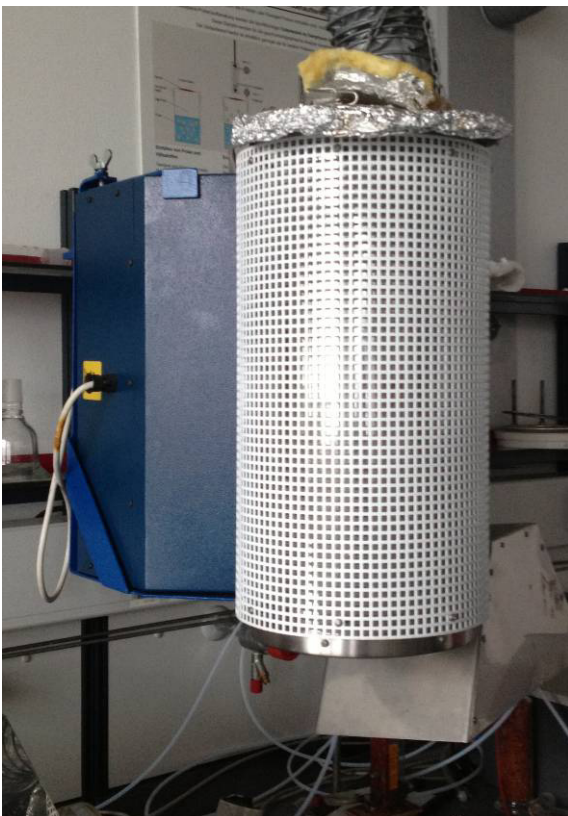


Abb. 5.1-9: Vertikaler Röhrenofen (links) und Glasapparatur (rechts)

Die eingesetzte Koksmenge bei den Versuchen lag jeweils bei 20-28g. Nach dem Befüllen der Glasapparatur wurde diese in den Ofen eingesetzt und entsprechend mit den Gaszu- und abführungen verbunden. Zusätzlich wurde ein Thermoelement installiert, um die Schüttungstemperatur kontrollieren zu können. Die Schüttung wurde zunächst für mindestens eine Stunde mit ca. 20l/h Stickstoff inertisiert. Anschließend wurden die Begleitheizungen und der Ofen auf ihre Solltemperatur eingestellt. Nach ca. zwei Stunden Wartezeit konnte mit der Gaszuführung begonnen werden. Die Proben verblieben nach der gewünschten Verweilzeit und Abstellen der Heizungen solange im Reaktor, bis diese unter Stickstoffspülung auf Raumtemperatur abgekühlt waren.

Bei der Wasserdampfaktivierung wurde eine gewisse Menge Wasser (2 g/h) in der Verdampfer-einheit verdampft und mittels eines Stickstoffträgerstromes (150 ml/min) durch die Koksschüttung geleitet. Die Leitungen bis zum Reaktor waren hierbei entsprechend beheizt und isoliert, um eine Kondensation zu vermeiden. Variiert wurden die Versuchsdauer (Wassermenge) und die Reaktionstemperatur.

Für die Gasaktivierung mittels Kohlenstoffdioxid kam eine Prüfgasmischung mit einer Zusammensetzung von 90% CO₂ und 10% N₂ zum Einsatz. Die Zudosierung erfolgte mittels Umrechnungsfaktor über die Massflow-Controller für Sauerstoff und Schwefeldioxid. Variiert wurden die Reaktortemperatur und der CO₂-Durchfluß (l/h). Konstant war die jeweils zugegebene Menge von 8l CO₂.

Tab. 5.1-5: Überblick der Versuchseinstellungen

Probenbezeichnung	Masse [g]	N ₂ [ml/min]	H ₂ O [g/h]	CO ₂ Mix [ml/min]	CO ₂ [ml/min]	CO ₂ [l/h]	Temperatur Ofen [°C]	Dauer [h]
PK V6 W-120	20,51	150	2				800	2
PK V6 W-240	23,31	150	2				800	4
PK V6 W-120-1000	26,39	150	2				1000	2
PK V6 CO2-25	27,64	0	0	25	22,50	1,35	800	5,93
PK V6 CO2-45	25,93	0	0	45	40,50	2,43	800	3,29
PK V6 CO2-45-1000	24,46	0	0	45	40,50	2,43	1000	3,29

Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Massenbestimmung (**Tabelle 5.1-5**) zeigen, dass abzüglich der Wasser- und Flüchtigengehalte ein Kohlenstoffabbau von 14-25% bezogen auf die Probeneinwaage stattgefunden hat. Der höchste Abbau wurde dabei bei der Wasserdampfaktivierung W240 (Wasser 2 g/h, Dauer 240 min) erreicht. Bei der Wasserdampfaktivierung nimmt der Kohlenstoffabbau mit der Temperatur und der zugeführten Wassermenge (Dauer) zu. Bei der CO₂-Aktivierung nimmt der Kohlenstoffabbau mit abnehmender Fließgeschwindigkeit und steigender Temperatur zu.

Tab. 5.1-6: Massenbestimmungen der Aktivierungen

		PK V6 W-120	PK V6 W-240	PK V6 W- 120-1000	PK V6 CO2-25	PK V6 CO2-45	PK V6 CO2-45- 1000
Einwaage Gasaktivierung	g	20,5	23,3	26,4	27,6	25,93	24,46
Auswaage Gasaktivierung	g	17,6	17,1	21,2	23,25	22,20	18,58
Probendifferenz	g	2,9	6,2	5,2	4,4	3,73	5,88
	%	14,3	26,5	19,5	16,1	14,38	24,06
Anteil Wasser	g	0,01	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04
Anteil Flüchtige	g	0,1	0,2	0,4	0,3	0,16	0,35
Anteil C (Rest)	g	2,8	5,9	4,7	4,1	3,54	5,49
Kohlenstoffabbau bezogen auf Einwaage	%	13,6	25,3	18,0	14,8	13,66	22,44

Tab. 5.1-7: Analysenergebnisse der aktivierten Pyrolysekokse

Analytik		PK V6 W-120	PK V6 W-240	PK V6 W- 120-1000	PK V6 CO2-25	PK V6 CO2-45	PK V6 CO2-45- 1000
Bezugszustand:	i.an.						
Wassergehalt	Ma.-%	0,3	0	0	0	0	0
Asche (815°C)	Ma.-%	3,0	2,6	3,40	2,2	2,4	2,7
Flüchtige	Ma.-%	3,0	3,6	0,10	2,0	3,2	1,5
Kohlenstoff (EA)	Ma.-%	89,8	94,4	99,00	97,0	93,0	96,0
Wasserstoff (EA)	Ma.-%	1,0	0,9	0,50	0,3	0,5	0,5
Sauerstoff	Ma.-%	8,5	4,1	-0,80	2,0	5,9	2,0
Stickstoff (EA)	Ma.-%	0,5	0,4	1,30	0,7	0,6	1,5
Schwefel (IC)	Ma.-%	0,2	0,152	<0,5	<0,3	<0,5	<0,5

In **Abb. 5.1-10** sind die Ergebnisse der BET-Messungen in Form der Langmuir-Oberfläche der gasaktivierten Proben dargestellt. Der rote Balken stellt die Oberfläche der Probe V6, dem Ausgangsmaterial für die Aktivierungsversuche dar. Alle Aktivierungen, die bei 1000°C durchgeführt worden sind, zeigen eine deutlich niedrigere Oberfläche als die Eingangsprobe. Der höchste Wert mit 660 m²/g wurde mit der höheren Versuchsdauer und Wassermenge bei einer Reaktionstemperatur von 800°C erreicht. Diese Probe zeigte bereits die höchste Massenabnahme bei der Pyrolyse. Generell liegen die BET-Oberflächen der Wasserdampfaktivierungen etwas höher als bei den Aktivierungen mit Kohlendioxid.

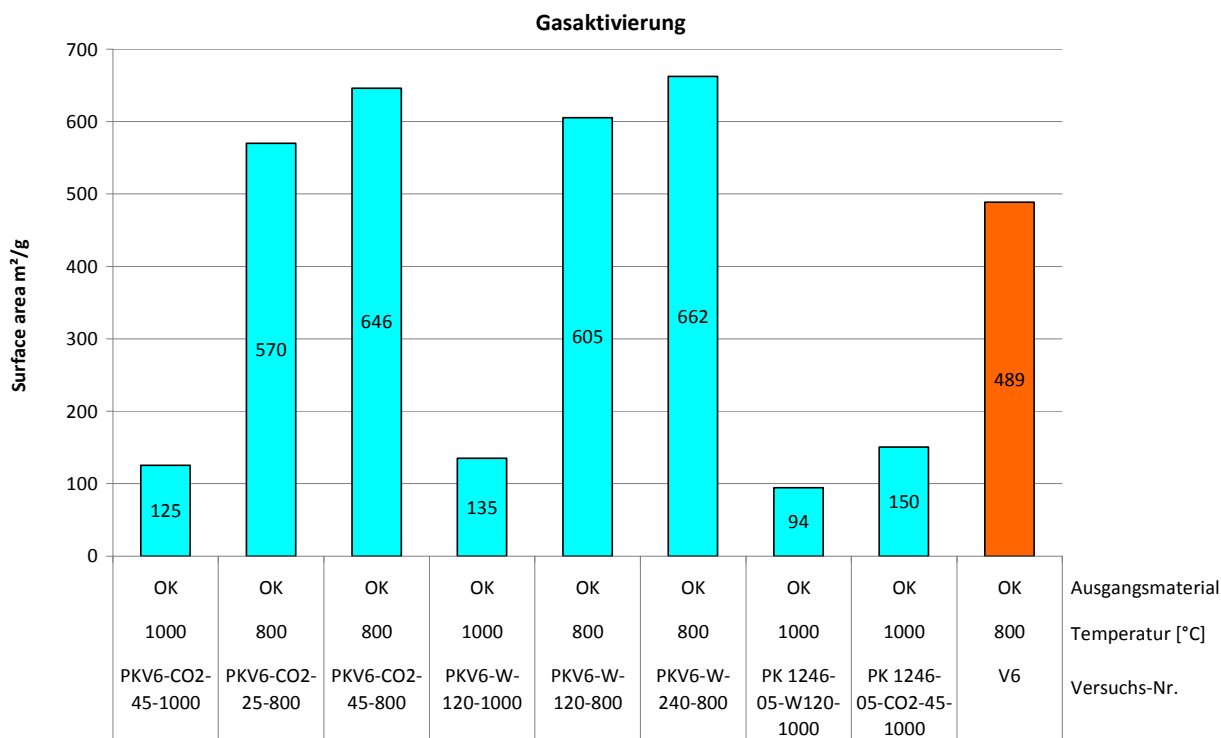


Abb. 5.1-10: Langmuir-Oberflächen der gasaktivierten Proben

5.1.5 Versuche zur chemischen Aktivierung im Labormaßstab

Versuchsaufbau und -durchführung

Die chemische Aktivierung wurde ebenfalls im Labormaßstab durchgeführt. Zum Einsatz kamen die rohen Olivenkerne. Die eingewogene Menge wurde mit der entsprechenden Aktivierungschemikalie versetzt und mit dest. Wasser aufgefüllt. Über Nacht wurde die Mischung unter Rühren aufgelöst, anschließend die Feststoffe durch Filtration abgetrennt und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Die Pyrolyse wurde in einem kleinen Muffelofen mit Stickstoffversorgung in offenen Tiegeln durchgeführt. Dafür wurde die Probe im kalten Zustand in den Ofen gestellt und dieser zunächst mit Stickstoff einige Stunden inertisiert. Die Pyrolysetemperatur lag bei 800 °C und die Verweilzeit von einer Stunde ergab sich durch Abstellen der Heizung vom Zeitpunkt des Erreichens der Solltemperatur bis zum Ablauf der gewünschten Verweilzeit. Die Proben verblieben bis zum Abkühlen auf Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre im Ofen.

Anschließend wurden die Kokse wieder in Wasser gelöst, neutralisiert und getrocknet. Testweise wurde dieses Vorgehen auch mit dem Einsatzstoff, dem Pyrolysekoks aus V6, durchgeführt. Gelöst in Wasser ergab sich ein pH-Wert von 10. Geringe Mengen 1M HCl genühten zur Neutralisation. Jedoch pufferte die Lösung über Nacht wieder nahezu auf den Startwert.

Tab. 5.1-8: Parameter chemische Aktivierung

Probenbezeichnung	Menge [g]	Chemikalie	Menge [g]	Wasser [ml]	Neutralisation	pH gemessen
OK ZnCl ₂	41,50	ZnCl ₂	160	400	1M HCl	9,95
OK Na ₂ SO ₄	41,29	Na ₂ SO ₄	120	400	1M HCl	10,5
OK KOH II	41,56	KOH	40	400	1M HCl	7,0
OK KOH III	40,1	KOH	20,02	400	1M HCl	11,06
OK H ₃ PO ₄	41,68	H ₃ PO ₄	120	350	1M NaOH	6,94
OK KOH IV	40,09	KOH	50,02	400	1M HCl	11,3
OK Na ₂ SO ₄ II	41,29	Na ₂ SO ₄	60,05	400	1M HCl	10,77

Versuchsergebnisse

In den **Tabellen 5.1-9 und 5.1-10** sind die Massenbestimmungen der aktivierten Proben und die Analysenergebnisse der Pyrolysekokse dargestellt. Verglichen werden können diese prinzipiell mit der Versuchseinstellung V6. Bei V6 lag die Koksausbeute im Batchdrehrohr bei 19,3 %. Bei den chemisch aktivierten Proben schwanken die Ausbeuten zwischen 14 und 33,2 %. Auffällig sind die hohen Schwankungen bei dem Aschegehalt. Die Proben mit den niedrigsten Ausbeuten weisen hier auch die niedrigsten Aschegehalte auf.

Tab. 5.1-9: Massenbestimmungen der Aktivierungen

		OK ZnCl ₂	OK Na ₂ SO ₄	OK H ₃ PO ₄	OK KOH II	OK KOH III	OK KOH VI	OK Na ₂ SO ₄ II
Auswaage nach Chem. Aktivierung	g	39,4	39,6	42,3	35,8	35,2	33,3	34,4
Auswaage tr. nach Pyrolyse	g	13,1	7,0	12,2	5,9	5,1	4,7	4,9
Probendifferenz	g	28,4	34,3	30,1	34,2	35,0	35,3	35,1
Koksausbeute [%] von Einwaage	%	33,2	17,7	28,8	16,5	14,5	14,2	14,2

Tab. 5.1-10: Analysenergebnisse der aktivierten Pyrolysekokse

Analytik	Bezugszustand:	i.an.	OK ZnCl ₂	OK Na ₂ SO ₄	OK H ₃ PO ₄	OK KOH II	OK KOH III	OK KOH VI	OK Na ₂ SO ₄ II
Wassergehalt	Ma.-%		0,4	0,6	1,0	1,2	2,9	2,5	1,7
Asche (815°C)	Ma.-%		6,3	1,3	11,9	1,0	0,6	0,0	0,4
Flüchtige	Ma.-%		3,4	7,8	14,9	10,3	11,0	10,3	7,7
Kohlenstoff (EA)	Ma.-%		90,0	88,0	80,0	91,0	87,0	88,0	94,0
Wasserstoff (EA)	Ma.-%		0,5	0,3	0,8	0,3	0,7	0,7	0,3
Sauerstoff	Ma.-%		1,6	6,5	5,7	7,7	11,7	10,7	4,6
Stickstoff (EA)	Ma.-%		0,8	0,7	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6
Schwefel (IC)	Ma.-%		0,4	2,9	0,3	0,3	<0,3	<0,3	0,5

In **Abb. 5.1-11** sind zusätzlich die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung der Proben dargestellt. Die höchsten Werte von 660-690 m²/g werden bei den Aktivierungen mit Na₂SO₄ und KOH erreicht. Dabei scheint bei der zugegebenen Menge an KOH ein Optimum bei dem mittleren Wert von 40 g (KOHII) zu liegen. Bei Na₂SO₄ zeigt sich bei der Halbierung der Aktivierungschemikalie eine geringe Auswirkung auf die Oberfläche in Form einer Verringerung.

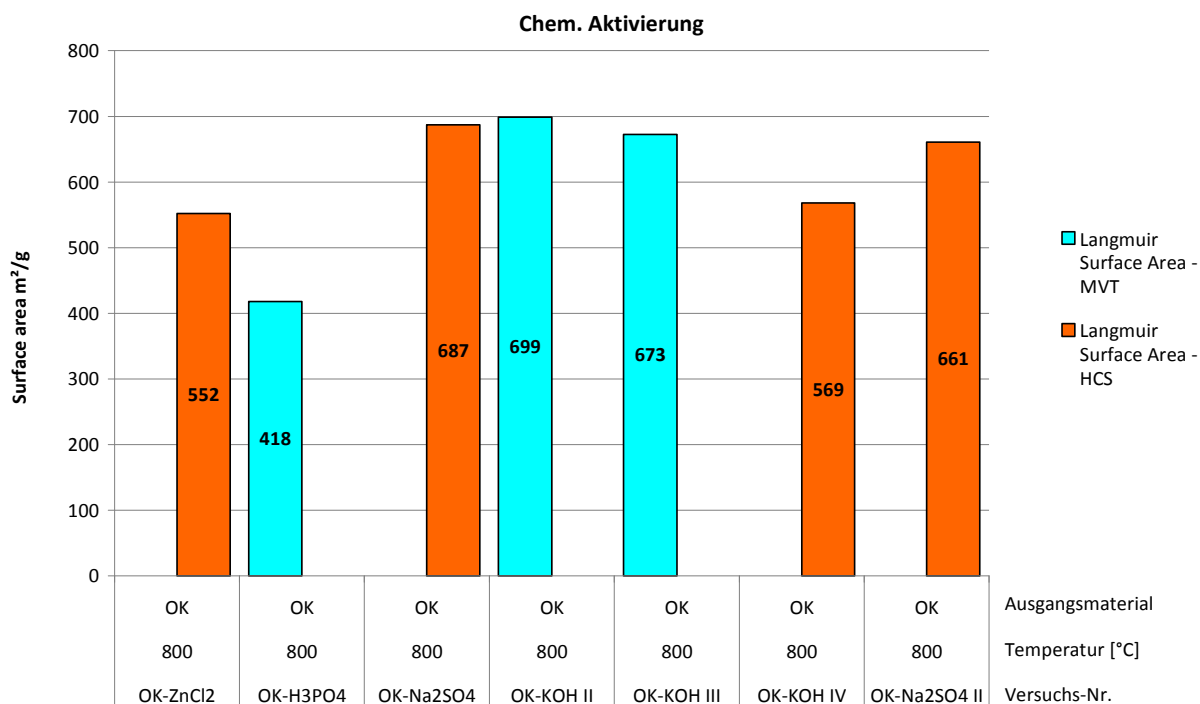


Abb. 5.1-11: Langmuir-Oberflächen der chemisch aktivierten Proben

Als nachteilig beim Einsatz von Na₂SO₄ könnte die beobachtete H₂S-Entstehung gewertet werden. Die mit KOH aktivierte Probe hingegen besitzt eine sehr starke Pufferwirkung, zeigt jedoch bereits bei der optischen Kontrolle eine sehr offenporige wespennestartige Struktur mit überraschender Festigkeit.

Die erreichten Oberflächen liegen bei der chemischen Aktivierung geringfügig über denen der Gasaktivierung. Trotzdem erscheint eine Gasaktivierung im Prozess wirtschaftlicher, da sie weniger aufwändig ist (mehr Arbeitsschritte bei der chemischen Aktivierung).

5.2 Orientierende Untersuchungen im Batchdrehrohr

In Stufe 2 des Projektes wurden nach der eingehenden Analyse der Einsatzstoffe umfangreiche Grundlagenuntersuchungen an einem Pyrolyse-Batchofen am CUTEC-Institut durchgeführt. Zur Verfügung gestellt wurde das Labordrehrohr vom Partner TechTrade.

Ermittelt werden sollten in Grundlagenuntersuchungen der Einfluss von Olivenresten an den Kernen durch eine Versuchsdurchführung sowohl mit Trester, als auch mit Olivenkernen, der ungefähre Zusammenhang zwischen einer mechanischen Vorbehandlung der Kerne (roh, gemahlen, pelletiert) und der Kornmorphologie nach der Pyrolyse bei verschiedenen Temperaturen. Signifikante Prozessparameter der thermochemischen Behandlung auf den Koks waren in

dieser Projektstudie durch Variation der mechanischen, thermischen und chemischen Parameter festzustellen.

5.2.1 Batchdrehrohr TYP HT11

Bei dem Labordrehrohr von TechTrade handelt es sich um ein Batchdrehrohr mit einem Innenraumvolumen von max. 110L, welches Chargengrößen von bis zu 25L erlaubt (**Abb. 5.2-1**). Eine externe Heizung erlaubt ein Vorwärmen des Reaktorinnenraumes auf Reaktionstemperatur. Unterschiedliche Drehzahlen und die Neigung des Drehrohres lassen sich einstellen.



Abb. 5.2-1: Batchdrehrohr Typ HT11

Eine Entnahme der pyrolysierten Proben bietet sich nur durch den zu öffnenden Deckel an. Im hinteren Bereich existiert zwar eine Klappe, über die theoretisch Material entnommen werden könnte, jedoch ist das Drehrohr in einem Bereich von ca. 1m vor diesem Auslass nicht beheizt, so dass an dieser Entnahmestelle nur ein Ablassen von kondensierten Teeren möglich ist.

Im Lieferzustand ist eine Befüllung des Drehrohres mit Material nur im kalten Zustand möglich. Der verhältnismäßig langsame Aufheizvorgang im Drehrohr führt jedoch zu einer schlechten Vergleichbarkeit mit der kontinuierlichen Zugabe des Brennstoffs in den heißen Reaktionsraum beim Technikumsdrehrohr. Aus diesem Grund sollte die Zugabe der Biomasse in den vorher aufgeheizten Reaktionsraum des Labordrehrohrs ermöglicht werden. Hierfür wurde der Flansch am hinteren Ende mit einem Rohr, das bis in den Reaktionsraum reicht, versehen. Mittels einer Transportschnecke konnte das Material aus einem luftdicht verschlossenen und mit Stickstoff gespülten Vorratsbehälter in den heißen Reaktionsraum gefördert werden (**Abb. 5.2-2**).

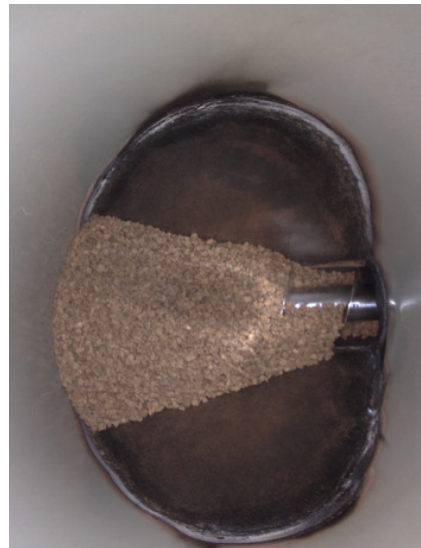
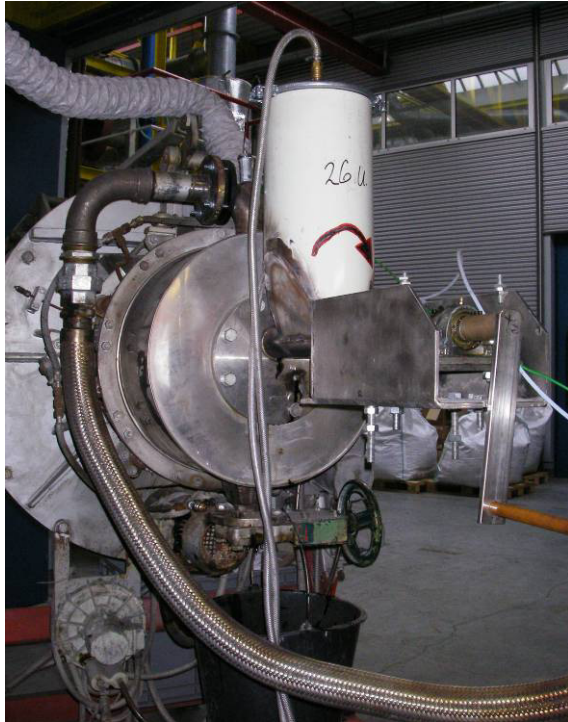


Abb. 5.2-2: Optimierte Befüllung des Drehrohres; Förderschnecke mit Olivenkernen

Das Batchdrehrohr wurde in der Technikumshalle der CUTEC an eine Brennkammer zur Nachverbrennung der entstehenden Pyrolysegase angeschlossen. Über vorhandene Gebläse wurde die Rohrleitung auf Unterdruck gehalten. Eine kontinuierliche Analytik der Pyrolysegase auf die Bestandteile Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff und Methan wurde aufgezeichnet. Die Gasprobenahme befand sich direkt am Gasaustritt des Drehrohres. An dieser Stelle wurde ebenfalls ein Thermoelement installiert.

5.2.2 Durchführung der Versuche am Batchdrehrohr

Die Durchführung der Pyrolyseversuche erfolgte im Batchbetrieb mit Materialchargen von ca. 8-9 kg. Nach dem Befüllen des Vorratsbehälters und dessen Verschließen wurde das Drehrohr unter Stickstoffatmosphäre mit der internen Heizung auf Betriebstemperatur gebracht. Dabei konnte die reale Temperatur im Innern des Drehrohres bzw. im Bett nicht kontrolliert werden. Sobald der Gasaustritt eine konstante Temperatur anzeigte, wurde von einer einheitlichen Temperaturverteilung ausgegangen und der Versuchsdurchlauf gestartet. Das Material wurde in Zeiträumen von 20-120 min in den Reaktor gefördert. Die Geschwindigkeit der Förderung wurde hierbei druckabhängig gewählt. Bei zu schneller Förderung konnte es aufgrund starker Gasentwicklung zu Überdruck und Gasaustritt am Drehrohr kommen. Die Drehzahl des Drehrohres wurde während der Versuche konstant bei 1,18 Umdrehungen pro Minute gehalten. Variiert wurden die Parameter Verweilzeit und Temperatur sowie das Einsatzmaterial und dessen mechanische Aufbereitung (s. **Tab. 5.2-1**).

Tab. 5.2-1: Überblick der Versuchseinstellungen

Fortlaufende Nummer	Material	Reaktor	Aufbereitung	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]
V1	Oliventrester	Batch		800	60
V1-1	Oliventrester	Batch		800	60
V2	Oliventrester	Batch		600	60
V3	Oliventrester	Batch		700	60
V4	Oliventrester	Batch		900	60
V5	Oliventrester	Batch	gemahlen	800	60
V6	Olivenkerne	Batch		800	60
V7	Olivenkerne	Batch		800	120
V8	Olivenkerne	Batch		800	45
V9	Oliventrester	Batch		800	120
V10	Olivenkerne	Batch		600	60
V11	Olivenkerne	Batch		700	60
V12	Olivenkerne	Batch		900	60
V13	Olivenkerne	Batch	pelletiert 3mm	800	60

Die Verweilzeit ist dabei definiert als der Zeitraum zwischen dem Ende der Materialzugabe bis zum Ausstellen der Reaktorheizung. Das pyrolysierte Material verblieb anschließend noch ca. 16 Stunden unter Stickstoffatmosphäre im Drehrohr und kühlte langsam ab. Erst bei einer Temperatur von weniger als 30 °C wurde die Probe aus dem Drehrohr entnommen und mit möglichst reduziertem Luftkontakt in fest verschließbare Metalleimer abgefüllt.

In **Abb. 5.2-3** sind die Gaswerte und der Temperaturverlauf während des Versuchs V12 im Batchdrehrohr exemplarisch dargestellt. Bei einer Solltemperatur von 900 °C im Reaktor werden am Gasaustritt während der Reaktion Maximaltemperaturen von bis zu 290 °C gemessen.

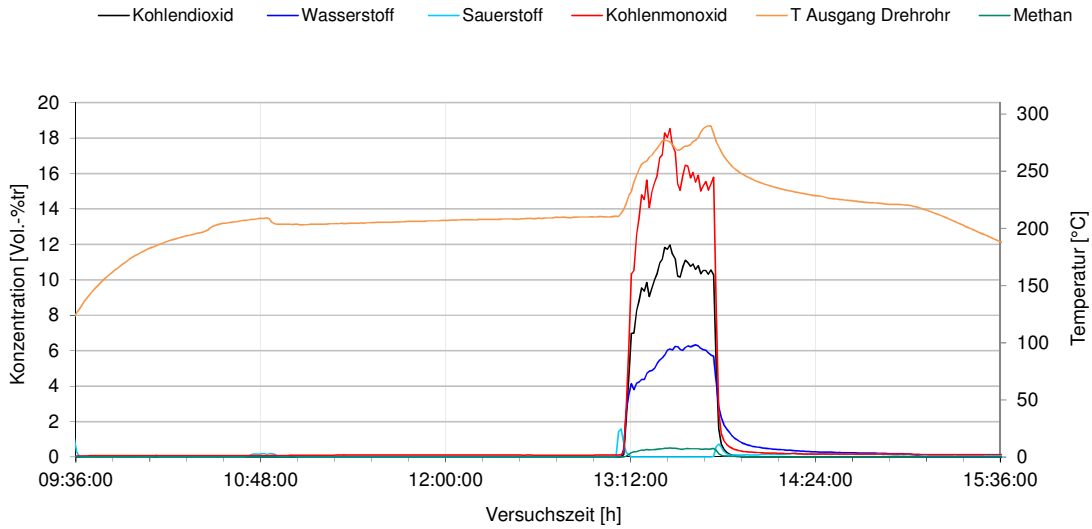


Abb. 5.2-3: Gaszusammensetzung und Temperaturverlauf V12 im Batchdrehrohr

Die Gaszusammensetzungen über den Zeitraum der Befüllung gemittelt sind in **Abb. 5.2-4** dargestellt. Dabei sind die Werte der Versuchseinstellungen V2, V8, V10 und V12 aufgrund von Ablagerungen in der Gasleitung und daraus resultierendem schwankendem Unterdruck auf sehr lange Förderzeiten mit zwischenzeitlichen Pausen begründet. Unterschiede beim Einsatz der beiden Materialien sind bei der Gaszusammensetzung festzustellen. Besonders der CO-Gehalt liegt mit 7-13,6% bei den Olivenkernen höher als beim Trester mit 0,9-5,5%. Auch die CO₂- und die CH₄-Gehalte liegen bei den Olivenkernen höher, lediglich beim Wasserstoff erreichen die Versuchseinstellungen mit dem Oliventrester etwas höhere Werte. Generell liegen die erreichten Gasgehalte bei dem Oliventrester bei ca. 6,8-29% und bei den Olivenkernen bei 18-36,2%.

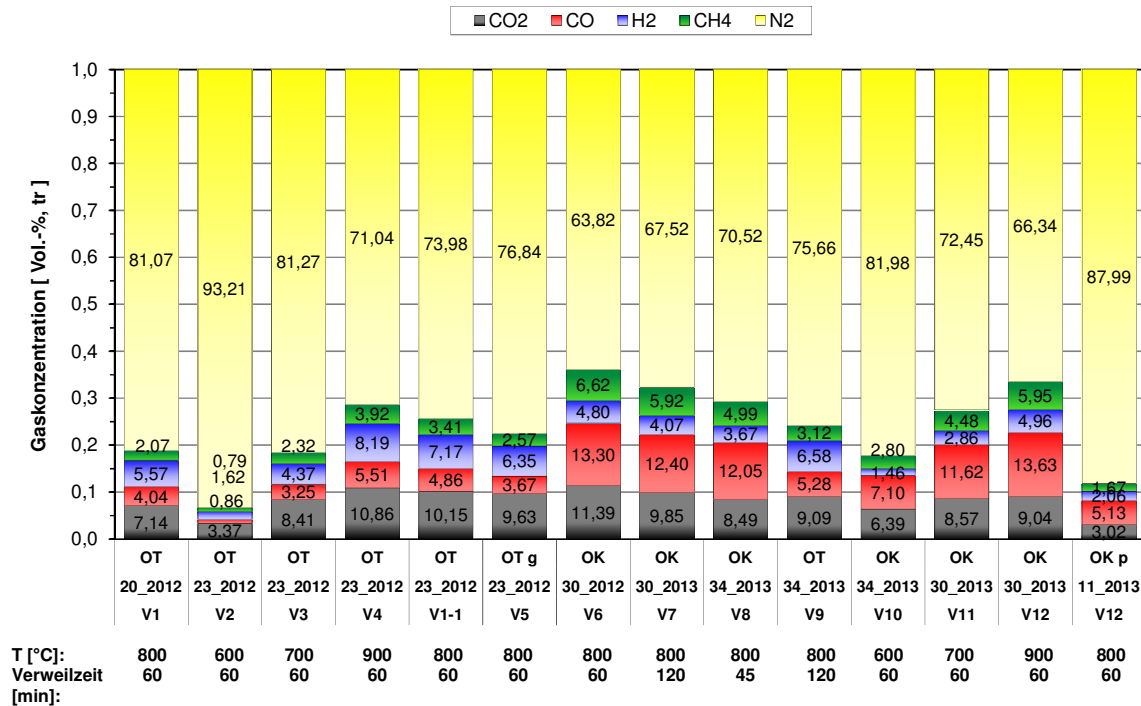


Abb. 5.2-4: Gaszusammensetzung der Versuchseinstellungen gemittelt über die Zeitspanne der Befüllung

Vor der Entnahme des Materials aus dem Drehrohr wurde dieses vollständig auf max. 30 °C unter Stickstoff abgekühlt (**Abb. 5.2-5**). Bei der Probenentnahme kam es besonders bei dem Pyrolysekoks aus Olivenkernen zu einer deutlichen Erwärmung des Materials. Die Pyrolysekokse aus Oliventrester wiesen bei der Entnahme aus dem Drehrohr eine teilweise Blaufärbung der Partikel auf. Die Koksausbeute des Oliventresters lag bei 25,3-27,6 % und der Olivenkerne bei 19-21%.

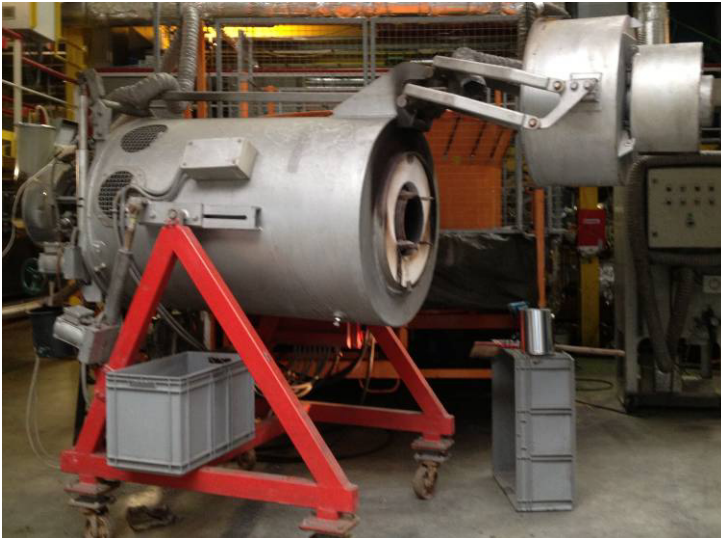


Abb. 5.2-5: Probenentnahme aus dem Batchdrehrohr

5.2.3 Ergebnisse der Batchdrehrohrversuche

Zusammensetzung der Kokse

Die Pyrolysekokse wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung einer Kurzanalyse mit Bestimmung der Feuchtigkeit, des Flüchtig- und Ascheanteils und des Restkohlenstoffs unterzogen. Die Ergebnisse sind in **Abb. 5.2-6** dargestellt und zeigen sehr deutlich die Unterschiede der eingesetzten Biomassen. Während die Pyrolysekokse aus Olivenkernen bei 91-96% Kohlenstoff- und 2,2-3,1% Aschegehalt liegen, bewegen sich die Werte für die Kokse aus Oliventrester bei 52,2-60,4% Kohlenstoff und 30,4-34,2% Asche. Die Flüchtigengehalte unterscheiden sich nur wenig und liegen bei den Kernen geringfügig niedriger. Lediglich die Werte für die pelletierten Olivenkerne mit dem hohen und unplausiblen Aschegehalt von 20% fallen aus dem Rahmen. Es handelt sich wahrscheinlich um eine fehlerhafte Beprobung.

Die Wassergehalte der Proben unterliegen einer recht hohen Schwankungsbreite. Dies ist vermutlich auf die sehr schnelle Reaktion des Materials mit der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Zum anderen ist das Material derart reaktiv, dass es teilweise bei der Wassergehaltsbestimmung bei 105°C unter Atmosphäre im Ofen beim anschließenden Zurückwiegen zu einer Gewichtszunahme kommt. Vermutlich nehmen die Kokse Sauerstoff aus der Luft auf. Um dies zu unterbinden, wurden die Wassergehaltsbestimmungen im Weiteren unter N₂-Atmosphäre bestimmt.

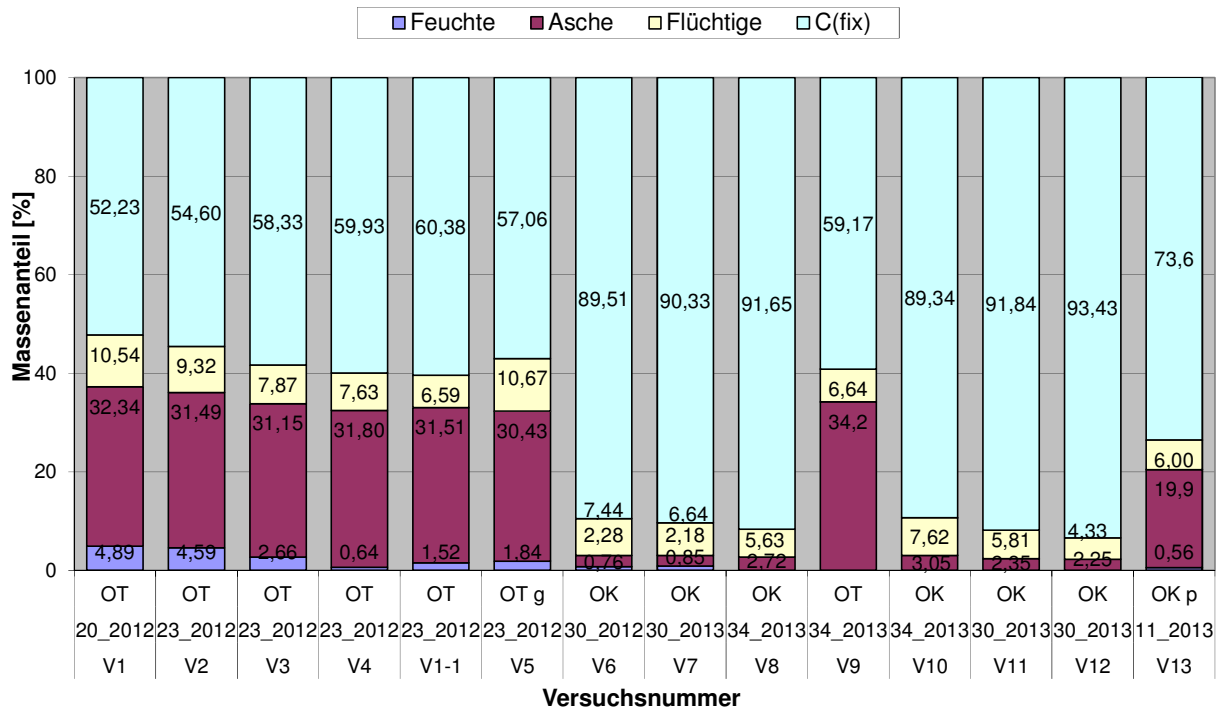


Abb. 5.2-6: Zusammensetzung der Kokse

Die Abb. 5.2-7 zeigt die Einordnung der entstandenen Pyrolysekokse im Van-Krevelen-Diagramm. Die Kokse liegen im Bereich des Anthrazit, was eine stabile Verbindung vermuten lässt und damit in einem üblichen Bereich. Das niedrige H/C-Verhältnis lässt auf eine niedrige Molekülsättigung schließen, was auf eine hohe Anzahl aromatischer Verbindungen hindeuten kann.

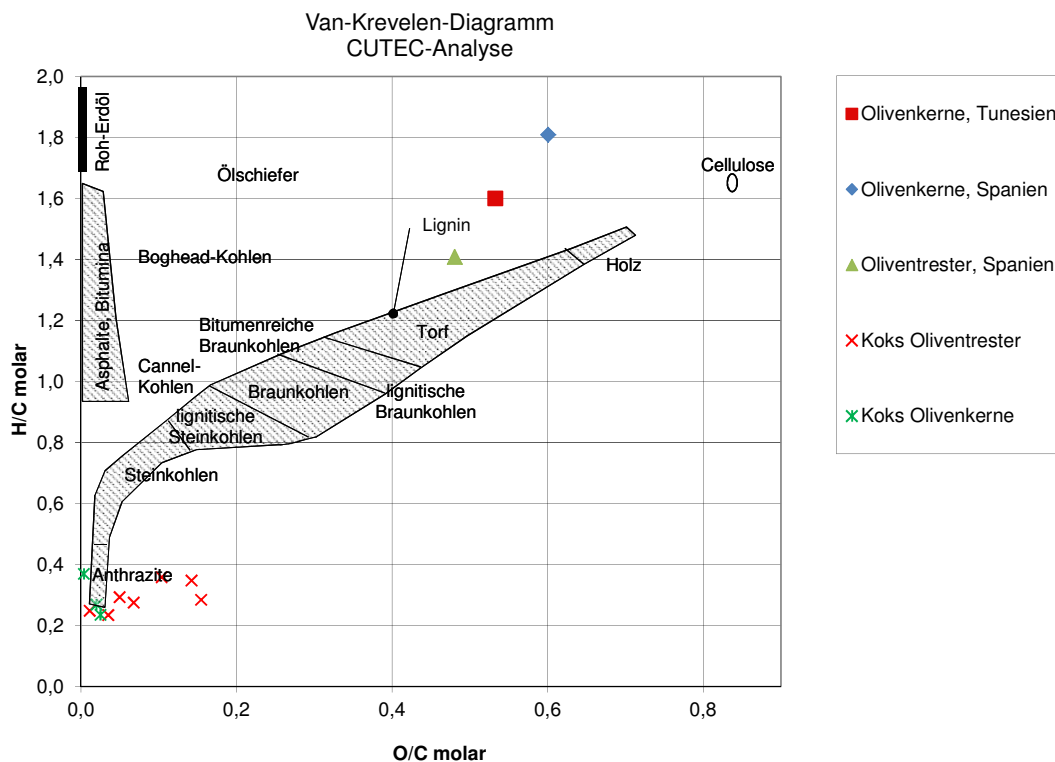


Abb. 5.2-7: Van-Krevelen-Diagramm mit Einordnung der Kokse

Gelöster organischer Kohlenstoff-DOC

Die Pyrolysekokse wurden hinsichtlich ihrer wasserlöslichen organischen Bestandteile analysiert (**Tab. 5.2-2**).

Besonders die Angaben der dritten und letzten Spalte für den Prozentanteil des löslichen organischen Kohlenstoffes vom gesamten organischen Kohlenstoff in der Probe zeigt, wie gering der wasserlösliche Anteil ist. Bei dem Koks aus Oliventrester liegen dabei die löslichen Anteile etwas höher als bei den Pyrolysekoks aus Olivenkernen.

Tab. 5.2-2: DOC-Werte ausgewählter Proben

Probenbezeichnung	DOC			DIC		
	(Eluat) [mg/l]	(Einwaage) [%]	(TOC) [%]	(Eluat) [mg/l]	(Einwaage) [%]	(TOC) [%]
V1-1 (Oliventrester)	58,2	0,058	0,10	347	0,35	0,60
V6 (Olivenkerne)	33	0,033	0,04	100	0,10	0,11
V10 (Olivenkerne)	31	0,031	0,03	92	0,092	0,1

REM-Aufnahmen und EDX-Analysen

Zur Beurteilung der Porosität und der Oberfläche der Kokspartikel wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht und punktuell hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels EDX-Analysen betrachtet. Zum Einsatz kamen die Pyrolysekokse V1-1, V2 und V4 aus Oliventrester. Die Oberflächen weisen sowohl poröse Strukturen als auch geschlossen porige Oberflächen auf (**Abbn. 5.2-8 bis 5.2-10**).

Die EDX-Analysen der Proben ergaben hauptsächlich Mischungen aus Calcium, Kalium, Natrium und Sauerstoff oder Kohlenstoff. Vereinzelt ergaben sich Zusammensetzungen aus Sauerstoff, Kalium und Silicium. Auffällig ist die häufige Kombination der Elemente Kohlenstoff und Kalium.

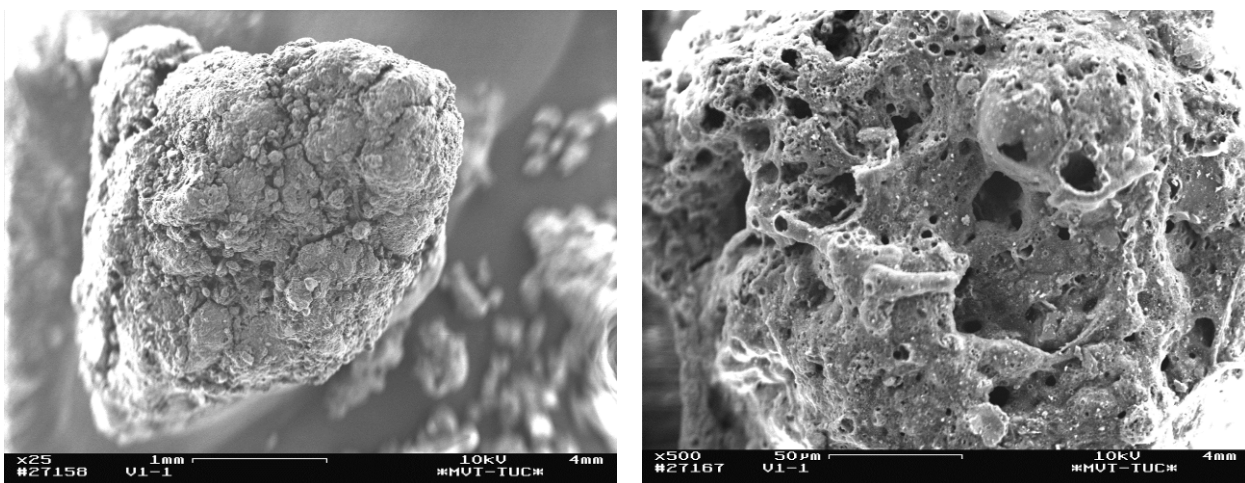


Abb. 5.2-8: REM-Aufnahmen Pyrolysekoks V1-1 (1mm, 50µm)

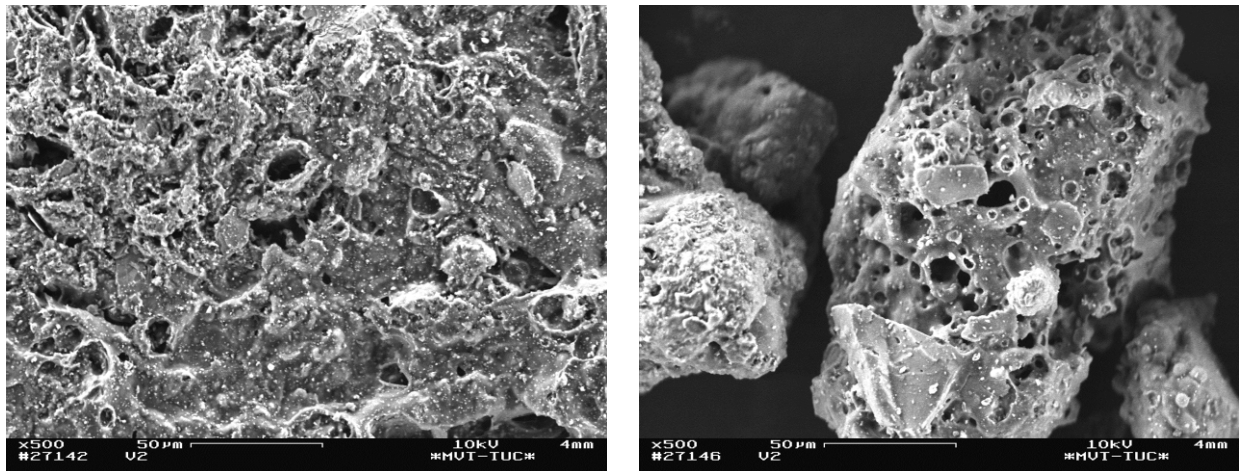


Abb. 5.2-9: REM-Aufnahmen Pyrolysekoks V2 (50µm, 50µm)

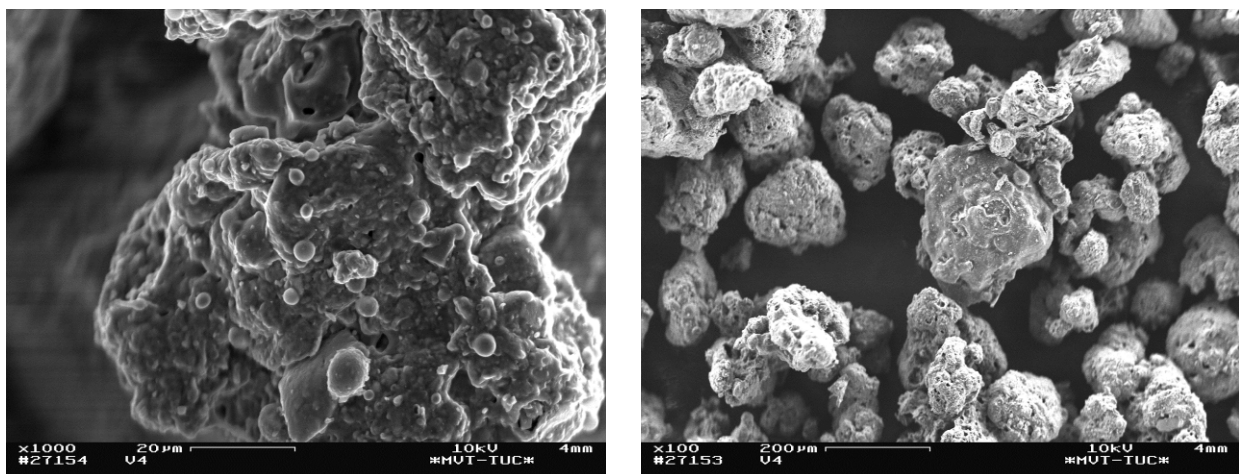


Abb. 5.2-10: REM-Aufnahmen Pyrolysekoks V4 (20µm, 200µm)

BET-Oberflächen

Die gebräuchlichste Methode zur Oberflächenbestimmung von Materialien ist die Physisorption. Bei diesem isothermen Messverfahren werden in einen evakuierten Probenraum, der das zu untersuchende Material enthält, kleine Mengen an einem zu adsorbierenden Gas (Stickstoff) zudosiert und der sich anschließend darin einstellende Druck bestimmt. Durch die Auftragung der zudosierten Gasmenge bzw. des Gasvolumens gegen den Relativdruck im Probenraum bei konstanter Temperatur erhält man die sogenannte Adsorptionsisotherme. Dabei ist der Verlauf dieser Isotherme probenabhängig. Ursprünglich beschrieben Brunauer, Emmett und Teller mathematisch die Mehrschichtenadsorption von Gasmolekülen an Feststoffoberflächen. Daraus entwickelten sie ein Auswerteverfahren, mit dem es möglich ist, aus der aufgenommenen Isothermen eine probenspezifische Oberfläche zu berechnen. Dieses Verfahren ist heute nach den drei Entwicklern als BET-Theorie bekannt.

Nach einer Vorbehandlung der Proben im Hochvakuum werden dabei mit dem Adsorptiv Stickstoff Adsorptions- und Desorptions-Isothermen bei der Siedetemperatur des Stickstoffs, etwa 77 K, aufgenommen. Der Messung wird die BJH-Methode (Barrett, Joyner & Halenda) zugrunde gelegt. Die Auswertung und damit die Ermittlung der spezifischen BET-Oberfläche erfolgt anschließend durch Anwendung der Theorie nach Horvath-Kawazoe.

Die Pyrolysekokse der Olivenkerne und des Tresters wiesen bei ersten Messungen die Eigenschaft auf, dass die Proben bei der Vakuumerzeugung bei 200°C kontinuierlich ausgasen. Auch nach einer Wartezeit von 16h konnte kein Vakuum erreicht und daher keine Messung durchgeführt werden.

Erst nach einer ausgiebigen Probenvorbereitung wurde eine Messung ermöglicht. Zur Vorbereitung wurden die Proben zunächst bei 300°C für 2h in Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Im Messgerät etablierte sich dann folgende Routine des Aufheizens unter Vakuum: 2h bei 80°C, 2h bei 250°C und 16h bei 400°C.

Die Messungen wurden in zwei unabhängigen Einrichtungen (MVT der TU Clausthal; HC Starck) durchgeführt. Bei beiden Messungen ergaben sich für die Proben der Pyrolysekokse Adsorptionsisothermen vom Typ I (**Abbildung 5.2-11**). Die Auswertung der Messdaten ergab damit eine Langmuir-Oberfläche.

Typ I Isothermen entstehen bei einer gehemmten Adsorption wie beispielsweise einer geringen Anzahl an Molekülebenen bis hin zur Einschichtbelegung. Bedingungen für eine Typ I Isotherme sind beispielsweise im Falle eine Chemisorption gegeben, wobei die asymptotische Annäherung an einen limitierenden Betrag die Belegung aller vorhandenen Plätze verdeutlicht. Im Falle physikalischer Adsorption ergeben sich häufig Isothermen des Typ I bei mikroporösem Material. Hohe Adsorptionsraten und Füllung der Mikroporen werden bei relativ niedrigen Drücken aufgrund des schmalen Porenquerschnitts und des hohen Adsorptionspotentials beobachtet. Die Limitierung der Aufnahme wird beherrscht durch das erreichbare Mikroporenvolumen und weniger durch die innere Oberfläche.

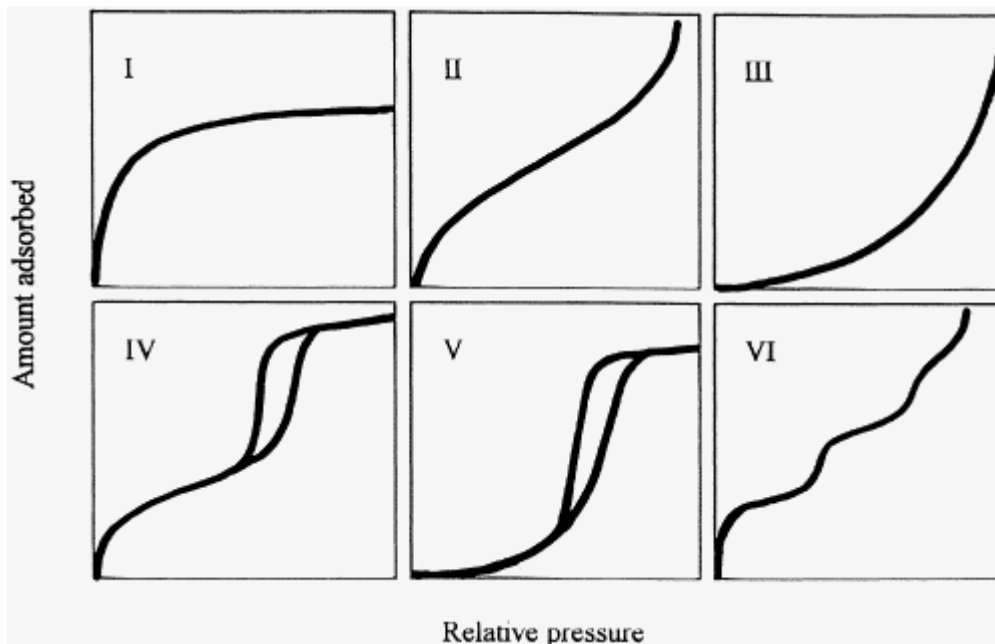


Abb. 5.2-11: IUPAC-Klassifizierung von Adsorptionsisothermen

Die Oberflächenbestimmungen von Typ I Isothermen ist mit Unsicherheiten belegt, gleichgültig ob Chemisorption oder Physikalische Adsorption stattfinden. Bei der Chemisorption kann die Molekülbindung an einer aktiven Stelle adsorbieren, jedoch gibt es keine Aussage über mögliche freie (inaktive) Stellen. Bei der physikalischen Adsorption wird eine Isotherme Typ I mit dem Füllen von Mikroporen in Verbindung gebracht, ohne eine Definition der Fläche der Monoschichtung.

In **Abbildung 5.2-12** sind die Ergebnisse für die Langmuir-Oberfläche der Proben aus dem Batchdrehrohr aufgetragen.

Aus den Ergebnissen lassen sich keine eindeutigen Zusammenhänge mit den Einflussfaktoren Temperatur oder Verweilzeit feststellen. Jedoch fallen die ermittelten Oberflächen beim Einsatz von Oliventrester deutlich geringer aus als bei Olivenkernen.

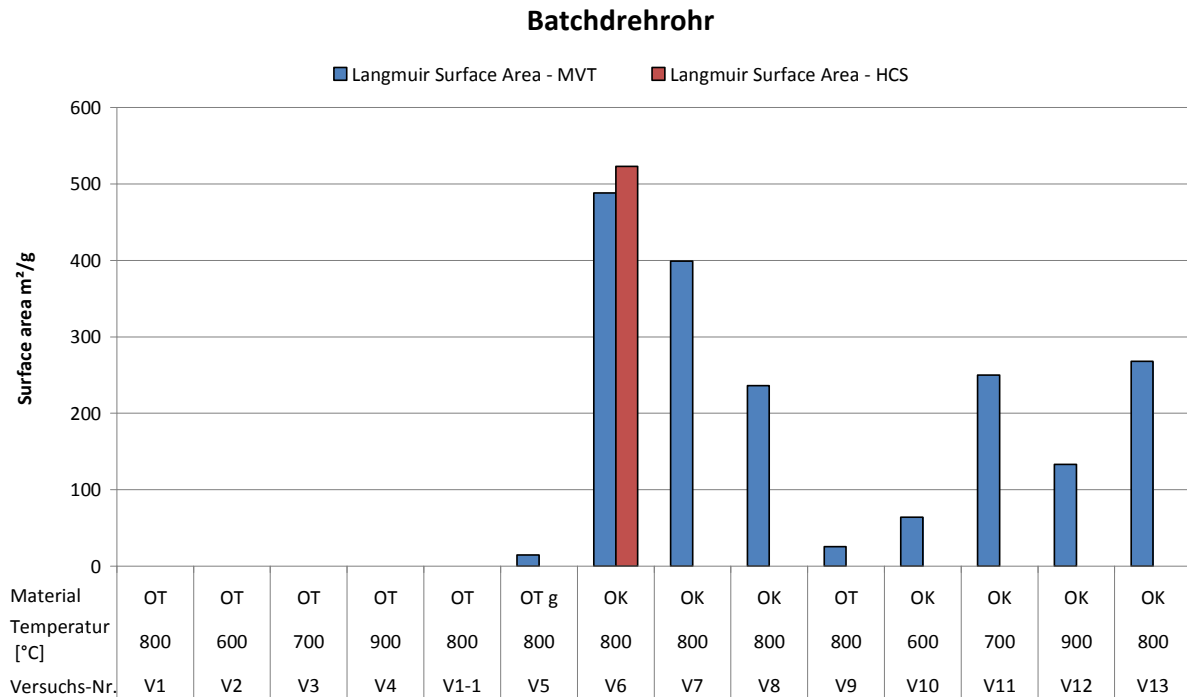


Abb. 5.2-12: Langmuir-Oberfläche der Pyrolysekokse aus dem Batchdrehrohr

5.3 Systematische Variation von Prozessparametern im Batchdrehrohr

Aufbauend auf den Brennstoffanalysen und Gasaktivierungsversuchen im Labormaßstab wurden im Batchdrehrohr systematische Variationen der Parameter Einsatzstoff, Prozesstemperatur und Verweilzeit durchgeführt. Als Beispiel für die unterschiedliche Zusammensetzung der Einsatzstoffe Olivenkerne und Oliventrester sowie der daraus hergestellten Pyrolysekoks sind in **Abb. 5.3-1** die Ergebnisse der Kurzanalysen dieser Stoffe grafisch dargestellt. Oliventrester sind durch einen hohen Aschegehalt gekennzeichnet, der sich im erzeugten Koks noch steigert. Dadurch verbleibt ein im Vergleich zum Olivenkernkoks bescheidener Anteil an fixem Kohlenstoff C_{fix} . Schon aus dieser Tatsache heraus lässt sich schlussfolgern, dass Olivenkerne besser zur Erzeugung von Aktivkoksen geeignet sind.

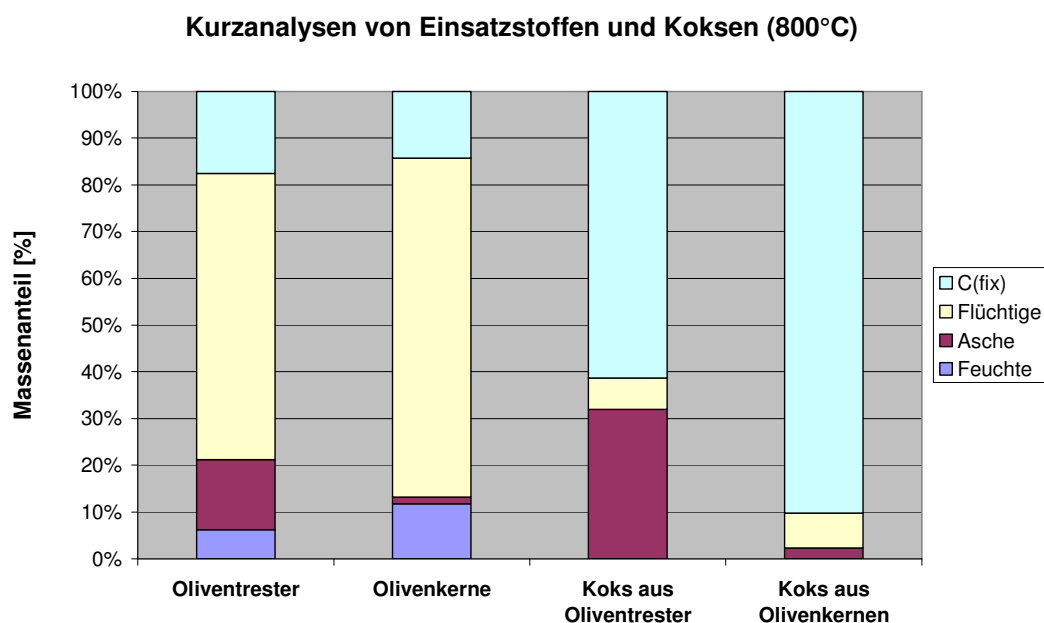


Abb. 5.3-1: Vergleich der Einsatzstoffe und der daraus erzeugten Pyrolysekoks anhand der Kurzanalysen

Die im Abschnitt 4 beschriebenen Pyrolyseversuche im Batchdrehrohr wurden weiter ausgewertet und die auf die Einsatzstoffmenge bezogenen Koksausbeuten und Kohlenstoffumsatzgrade bestimmt. Aus den grafischen Darstellungen als Funktion der Haupteinflussgrößen Pyrolysetemperatur und Verweilzeit sollten dann geeignete Anhaltswerte für die Einstellungen des Technikumdrehrohres bei den Pyrolyse- und Aktivierungsuntersuchungen ermittelt werden.

In **Abb. 5.3-2** ist die Koksausbeute als Funktion der Pyrolysetemperatur aufgetragen. Für den Einsatzstoff Olivenkerne ergibt sich ein plausibler Verlauf mit degressiv abfallendem Koksausbringen bei steigender Temperatur. Ab einer Prozesstemperatur von ca. 800°C findet kein weiterer Masseverlust auf, da die Entgasung dann vollständig beendet ist. Für den Einsatzstoff Oliventrester sind keine so deutlichen Abhängigkeiten erkennbar, zumal hier auch anlagen-spezifische Probleme im Unterdruck-Betrieb auftraten (Falschlufteintritte). Im Diagramm ist der mögliche Verlauf einer Ausgleichsgeraden durch alle aufgenommenen Messpunkte angedeutet.

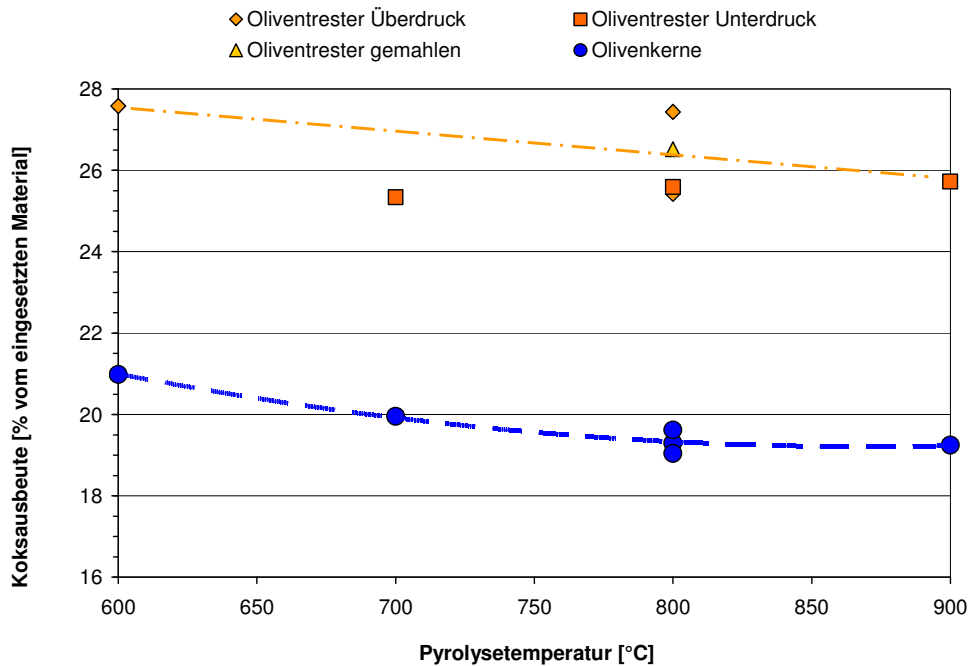


Abb. 5.3-2: Koksausbeute verschiedener Einsatzstoffe als Funktion der Pyrolysetemperatur

Abb. 5.3-3 zeigt den Kohlenstoffumsatzgrad in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur. Während die Koksausbeute allein auf das Produkt Koks bezogen war, ist der Kohlenstoffumsatzgrad jedoch ein Maß für den Übergang von Kohlenstoff aus dem Einsatzstoff in die Gas- bzw. Kondensatphase. Dies kann durch Entgasung, aber auch durch eine Teilvergasung des C_{fix} stattfinden. Für die Olivenkerne ergibt sich analog zur Koksausbeute ein steigender C-Umsatz mit steigender Temperatur. Insgesamt werden ca. 57% des in den Olivenkernen vorhandenen Kohlenstoffs in die Gasphase überführt, bei Oliventrester sind es sogar ca. 66%.

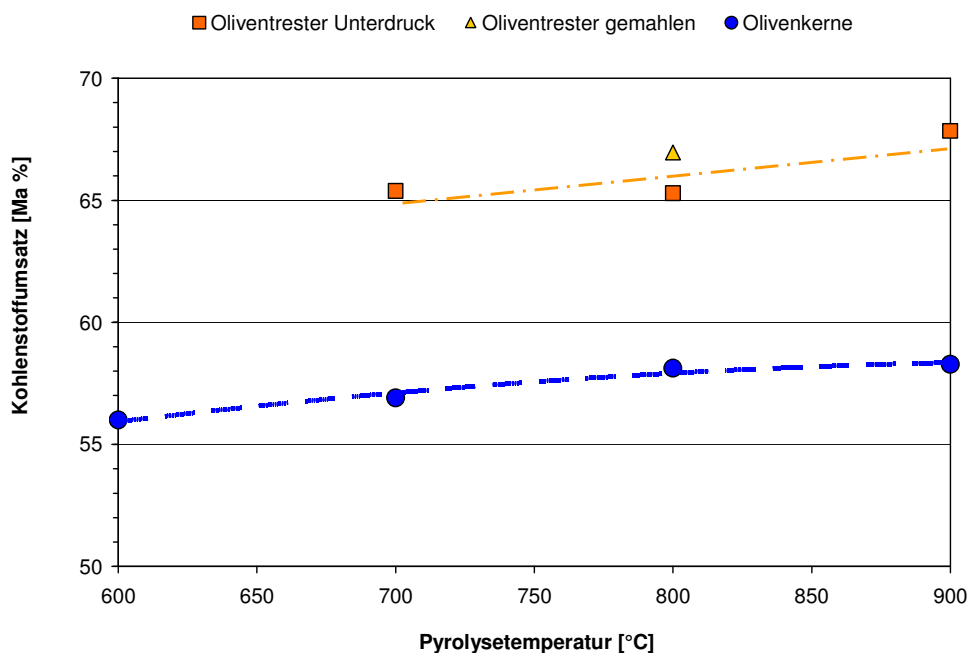


Abb. 5.3-3: Kohlenstoffumsatzgrad als Funktion der Pyrolysetemperatur (Verweilzeit 40 min)

Neben der Temperaturabhängigkeit war auch der Einfluss der Feststoffverweilzeit auf den Kohlenstoffumsatz zu untersuchen. Dieser ist in **Abb. 5.3-4** dargestellt. Im hier untersuchten Bereich von 40 bis 130 Minuten gibt es bei einer Pyrolysetemperatur von 800°C eine nur geringfügige Steigerung auf 61% bei Olivenkernen, bei der unklar ist, ob sie auf Vergasungsreaktionen mit C_{fix} zurückzuführen ist. Bei Oliventrester sind wieder wenig Abhängigkeiten deutlich erkennbar.

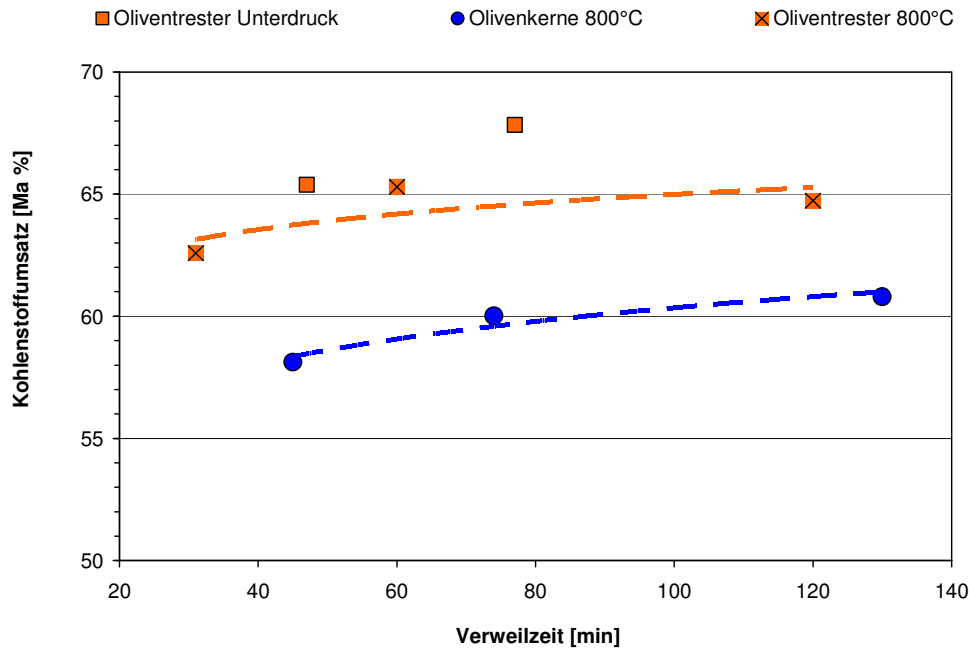


Abb. 5.3-4: Kohlenstoffumsatzgrad als Funktion der Verweilzeit (Temperatur 800°C)

Da bei den Pyrolyseversuchen im Batchdrehrohr trotz umfangreicher Variation der Versuchsparameter nur wenige Koksproben mit einer nennenswerten Aktivierung erzeugt werden konnten und diese auch nicht eindeutig den Haupteinflussgrößen quantitativ zuzuordnen waren, wurden Aktivierungsversuche mit Pyrolysekoks in diesem Apparat durchgeführt. Dazu wurden Probenmengen von 2 kg für eine Behandlungsdauer von 20 bis 30 Minuten bei Temperaturen zwischen 800°C und 900°C im heißen Drehrohr mit Sattdampf (3 kg/h) beaufschlagt. Die BET-Oberflächen dieser aktivierten Koksproben sind in **Abb. 5.3-5** aufgetragen. Die Ergebnisse sind plausibel, da sowohl mit höheren Prozesstemperaturen als auch mit längeren Verweilzeiten bessere BET-Werte erzielt werden. Allerdings sind die inneren Oberflächen aller Proben kleiner als 500 m²/g, womit das Ziel von 1.000 m²/g deutlich verfehlt ist. Auf weitere Untersuchungen mit längerer Verweilzeit oder höherer Temperatur wurde verzichtet, da in der Zwischenzeit bereits mit dem Technikumsdrehrohr entsprechende Erfolge erzielt wurden, siehe Abschnitt 5.4.

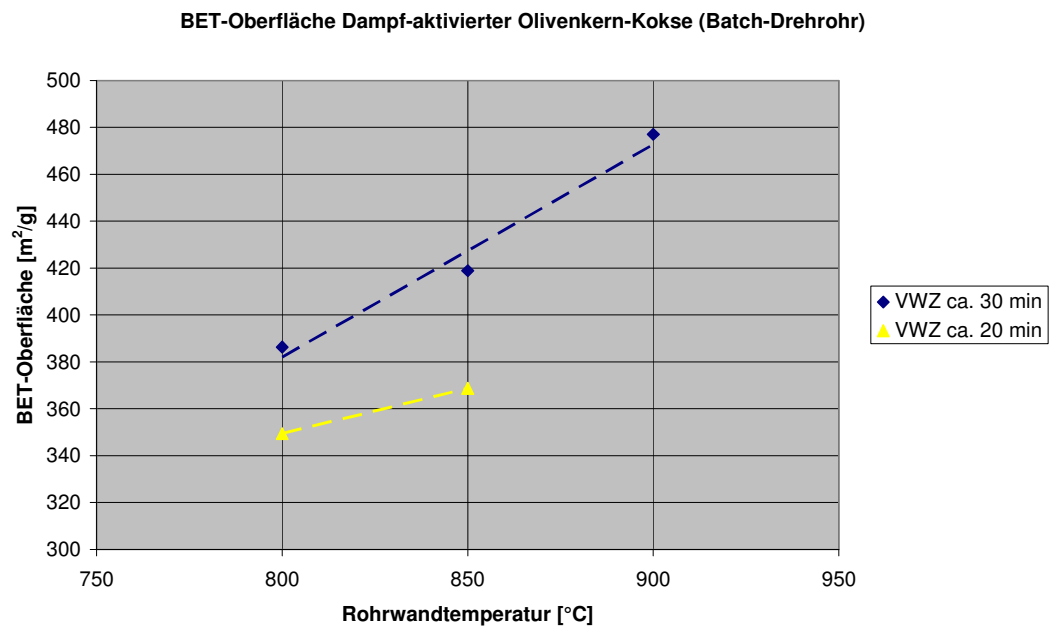


Abb. 5.3-5: BET-Oberflächen dampfaktivierter Pyrolysekokse als Funktion der Prozesstemperatur

5.4 Validierung der Ergebnisse und Verfahrensoptimierung im Technikumsdrehrohr

5.4.1 Pyrolysedrehrohr im Technikumsmaßstab

Das Pyrolysedrehrohr des CUTEC-Instituts (s. **Abb. 5.4-1**) ist für eine breite Einsatzstoffpalette von Biomassen bis zu Abfällen mit Körnungen bis zu 30 mm ausgelegt und daher sehr robust konstruiert. Es besteht aus einem glatten Rohr von 0,3 m Durchmesser und einer gesamten Länge von 5,8 m, wovon 3,6 m elektrisch von außen beheizt werden. Die Heizung ist in 4 Zonen mit einer Leistung von je 10 kW aufgeteilt. In jeder Zone wird die Heizleistung durch die jeweilige Rohrwandtemperatur geregelt, die in einem weiten Bereich bis ca. 900 °C variiert werden kann. Da die Wärmeübertragung auf den Einsatzstoff im Wesentlichen über die Rohrwand auf die (in der Regel schlecht wärmeleitende) Gutbettschüttung stattfindet, handelt es sich um eine mittelschnelle bis langsame Pyrolyse. Die Feststoffverweilzeit beträgt bei hohen Durchsätzen ca. 30 bis 45 min und bei geringeren bis mehrere Stunden, die Gasverweilzeit je nach Temperatur 15 bis 30 sek. Die Pyrolysegase werden im Gleichstrom mit dem Gutbett geführt, wodurch Gas-Feststoff-Reaktionen mit dem Pyrolysekoks stattfinden können. Das Rohgas wird am Drehrohrende im Teilstrom beprobt und in die Bestandteile Flugkoks, Öl, Wasser und Permanentgas getrennt. Der Rest des Rohgases wird unter Vermeidung von Kondensation durch eine elektrisch beheizte Rohrleitung einer Brennkammer zugeführt und dort thermisch entsorgt.

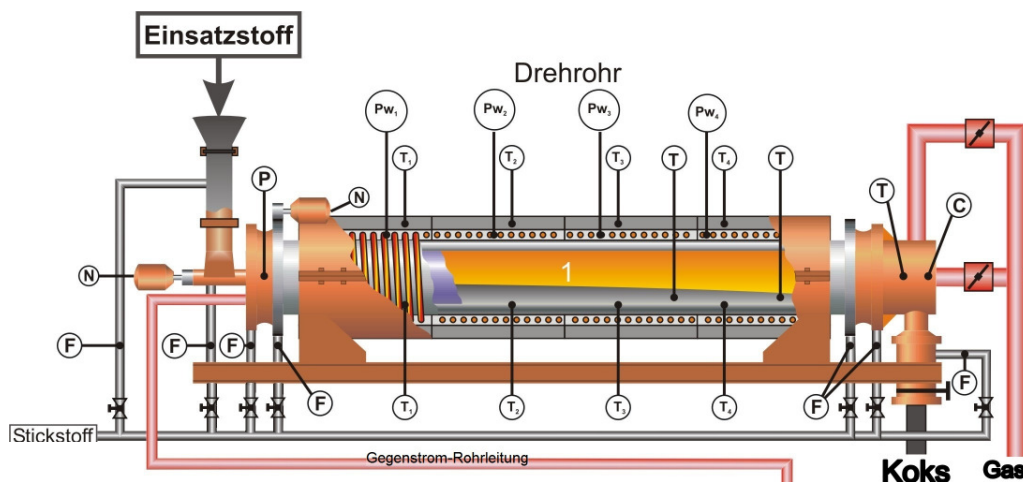


Abb. 5.4-1: Schema des CUTEC-Pyrolysedrehrohrs

Für die Durchführung der geplanten Untersuchungen im Technikumsdrehrohr des CUTEC-Instituts musste dieses zunächst für die bisher nicht üblichen Aufgaben ertüchtigt werden:

- Zum kontinuierlichen Eintrag rieselfähiger Einsatzstoffe wurde die bisherige manuelle Beschickung durch eine automatische mit Schubboden als Vorratsbehälter und Doppelpendelklappen als gasdichte Schleuse ersetzt, siehe **Abb. 5.4-2**. Dazu waren entsprechende Fördereinrichtungen, Antriebe, Füllstandserfassungen, Wägesysteme, Steuerungen und Fehlfunktionserkennungen zu entwickeln und zu fertigen.
- Die Abdichtung des Drehrohres wurde durch die Erneuerung der Gleitringdichtungen und die Überarbeitung der Dichtflächen verbessert.
- Ein Feststoffwehr am Eintrag sollte den Fehlaustrag von Einsatz oder Koks verhindern.

- Eine bessere Durchmischung des Gutbettes wurde durch den Einbau eines statischen Mixers (**Abb. 5.4-3**) erreicht. Es handelt sich um einen in das glatte Drehrohr eingeschraubten Blechkäfig, dessen Längsstreben sich infolge der Drehbewegung durch das Bett arbeiten und dieses dabei zwangsweise umwälzen. Bei den später durchgeführten Versuchen bei ungewöhnlich hohen Rohrtemperaturen (940°C) wurde der Mixer durch Materialerweichung zerstört, siehe **Abbn. 5.4-3 und 5.4-4**.
- Um Versuche bei Gegenstromführung zwischen Feststoffbett und Gasphase zu ermöglichen, wurde eine entsprechende elektrisch beheizte Rohrleitung mit warmfesten Absperrorganen verlegt. Sie ist im Schema von **Abb. 5.4-1** eingezeichnet.
- Ferner musste zur Versorgung des Reaktionsraums mit heißem Wasserdampf für die Aktivierungsversuche ein handelsüblicher Verdampfer und Überhitzer angeschlossen und steuerungstechnisch eingebunden werden. Zuvor war statt des überhitzten Dampfes flüssiges Wasser in Form von zusätzlich befeuchtetem Einsatzstoff oder mittels Eindüsung durch ein in den Reaktionsraum verlegtes Wasserrohr verwendet worden.

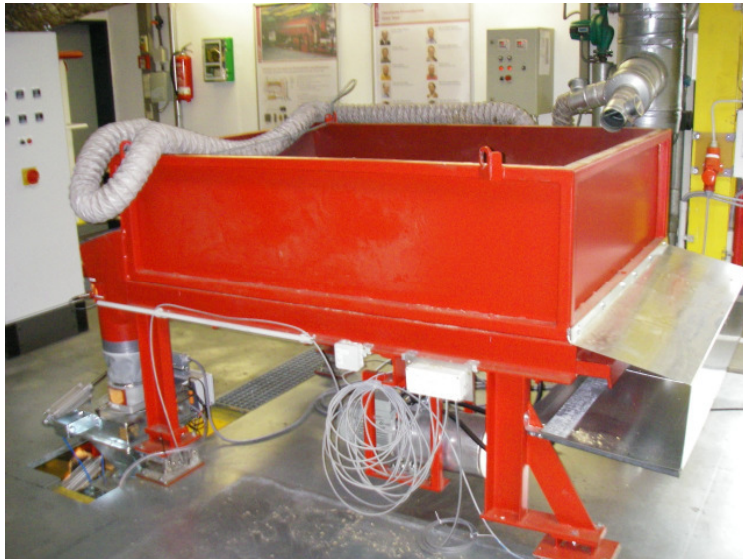


Abb. 5.4-2: Neue Beschickung mit Schubboden (links) und Doppelpendelklappen (rechts)



Abb. 5.4-3: Statischer Gutbett-Mischer im Einbauzustand (links) und als Knäuel im Drehrohr nach thermischer Überlastung (rechts)



Abb. 5.4-4: Statischer Mischer nach Materialerweichung durch thermische Überlastung, ausgebaut

5.4.2 Durchführung der Versuche im Technikumsdrehrohr

Nach den Ergebnissen der Versuche im Batchdrehrohr wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen im Technikumsmaßstab auf das Ausgangsmaterial Olivenkerne (aus Spanien) gelegt. Oliventrester fanden nur in der Anfangsphase zur Validierung der Batchversuche Verwendung. **Tab. 5.4-1** gibt einen Überblick über alle durchgeführten Versuchskampagnen, die aufeinander aufbauend im Verlauf des Projekts im Technikumsdrehrohr stattfanden.

Tabelle 5.4-1: Übersicht des gesamten Versuchsprogramms im Technikumsdrehrohr

Jahr-KW	Einsatz	Temperaturbereich [°C]	Verweilzeit [h]	Aktivierungsmittel	Strömungsführung	Einbauten	Anzahl Versuche
2012-46	OK	600-800	0,8 - 1,5	Pyrolysegas	Gleichstrom		5
2012-46	OT	600-900	0,8	Pyrolysegas	Gleichstrom		3
2013-28	OKK	800-900	2	Wasser	Gleichstrom		3
2013-44	OK	800-900	0,8 - 1,5	Py-gas, Wasser	Gleichstrom		5
2014-10	OKK	820-910	2,0 - 2,5	Dampf	Gegenstrom	Mischer	9
2014-12	OK	600-900	0,8 - 1,2	Py-gas, Wasser	Gleichstrom	Mischer	3
2014-16	OKK	880-940	2,0 - 3,0	Dampf	Gegenstrom	Mischer	6
2014-19	OKK	880-940	2,0 - 4,0	Dampf	Gleichstrom		5

OK: Olivenkerne; OT: Oliventrester; OKK: Olivenkernkoks

Zunächst waren größere Mengen von Koks durch Pyrolyse der verschiedenen Ausgangsmaterialien herzustellen. Dies fand in KW46-2012 und nach Verbrauch der Koksreserven bei den nachfolgenden Aktivierungsversuchen nochmals in den Kalenderwochen KW44-2013 und KW12-2014 statt. Dabei wurde gleichzeitig versucht, die frischen Pyrolysekoks noch während des Aufenthalts im Drehrohr mit Hilfe der wasser- und CO₂-haltigen Pyrolysedämpfe zu aktivieren. Dies würde in der Praxis von großem Vorteil sein, da dann beide Teilschritte in einem Apparat zeitgleich durchführbar wären, was mit geringeren Investitions- und Betriebskosten sowie mit höherer Anlagenverfügbarkeit verbunden wäre.

Die Haupteinflussgrößen des Pyrolyse- oder Aktivierungsprozesses sind die Prozesstemperatur, die Feststoffverweilzeit, das Aktivierungsmedium, die Strömungsführung zwischen Feststoff

und Gasphase sowie die Kontaktintensität dieser beiden Phasen, die unter anderem durch den Füllgrad und die Durchmischung des Gutbettes beeinflussbar ist. Diese Größen wurden in einem weiten Parameterfeld variiert. Eine Erfolgskontrolle war jedoch während der einzelnen Versuchswochen nicht möglich, da die BET-Analysen bei auswärtigen Laboren stattfanden. Andere schnellere Analysenmethoden, z.B. lichtmikroskopische Untersuchungen, erwiesen sich als nicht zielführend. Dadurch war eine größere Anzahl an Versuchswochen durchzuführen als ursprünglich vorgesehen, damit durch die gesammelten Erkenntnisse der Prozess schrittweise verbessert werden konnte. Insbesondere stellte sich im Verlauf der Versuche heraus, dass wesentlich höhere Prozesstemperaturen und Feststoffverweilzeiten erforderlich waren als aus dem Schrifttum oder den Batchdrehrohrversuchen bekannt. Es wurde sich nach und nach an die Betriebsgrenzen des Drehrohres herangetastet, um nicht größere Schäden zu riskieren. Ganz vermeiden ließen sich letztere nicht, wie das Beispiel des statischen Gutbettmischers in den **Abbn. 5.4-3 und 5.4-4** zeigt, der der immer höher gewählten Rohrtemperatur schließlich nicht mehr gewachsen war. Er wurde in 3 Versuchswochen sowohl zur Pyrolyse als auch zur Aktivierung eingesetzt, um die oben genannte Kontaktintensität zwischen fester und gasförmiger Phase zu verbessern.

Aus **Tab. 5.4-2** gehen die wesentlichen Einstellungen der insgesamt 17 Pyrolyseversuche mit den spanischen Olivenkernen und Oliventrestern hervor. Für die alleinige Pyrolyse zur Erzeugung von Koks reichte eine Prozesstemperatur von 600°C aus. Höhere Temperaturen bis 900°C dienten im Wesentlichen dem Austesten von Aktivierungsmöglichkeiten während des Pyrolyseprozesses. Aus dem gleichen Grund wurde zeitweise eine zusätzliche Befeuchtung der Einsatzstoffe vorgenommen, um die sich bildenden Pyrolysedämpfe mit Wasserdampf anzureichern und damit ein besseres Vergasungsmittel zur Koksaktivierung zu generieren.

Tabelle 5.4-2: Versuchseinstellungen der Pyrolyseversuche im Technikumsdrehrohr

Versuchs- Woche	Nr.	Versuchszeitraum		Einsatzstoff		Vergasungsmittel		Versuchsparameter Drehrohr						Gas/Festst. Strömungs- führung	
		von	bis	Art	m(E) kg/h	Art	m(VM) kg/h	Soll-Temperatur [°C]				Neig.	Drehz.		VWZ
								Z1	Z2	Z3	Z4	°	min ⁻¹	h	
1246	1	12.11.12 12:30	12.11.12 23:30	OK	30			600	600	600	600	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1246	2	12.11.12 23:30	13.11.12 05:40	OK	30			600	600	600	600	1,3	2,0	1,5	Gleichstrom
1246	3	13.11.12 05:40	13.11.12 10:50	OK	60			600	600	600	600	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1246	4	13.11.12 10:50	13.11.12 16:40	OK	30			700	700	700	700	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1246	5	13.11.12 16:40	13.11.12 23:15	OK	30			800	800	800	800	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1246	6	13.11.12 23:15	14.11.12 05:00	OT	30			800	800	800	800	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1246	7	14.11.12 05:00	14.11.12 09:50	OT	30			600	600	600	600	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1246	8	14.11.12 09:50	14.11.12 12:00	OT	30			900	900	900	900	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1344	1	28.10.13 16:00	29.10.13 00:10	OK	20			850	850	850	850	1,3	2,0	1,5	Gleichstrom
1344	2	29.10.13 00:10	29.10.13 06:15	OK	20			800	800	800	800	1,3	2,0	1,5	Gleichstrom
1344	3	29.10.13 06:15	29.10.13 12:00	OK	20			850	850	850	850	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1344	4	29.10.13 12:00	29.10.13 17:08	OK	20			900	900	900	900	1,3	4,0	0,8	Gleichstrom
1344	5	29.10.13 17:08	30.10.13 08:00	OK+w	20			850	850	850	850	1,3	2,0	1,5	Gleichstrom
1412	1a	17.03.14 13:00	18.03.14 08:00	OK	40			600	600	600	600	1,3	3,0	0,8	Gleichstrom
1412	1b	18.03.14 08:00	18.03.14 21:30	OK	30			600	600	600	600	1,3	3,0	0,8	Gleichstrom
1412	2	18.03.14 21:30	19.03.14 02:00	OK	30			850	850	850	850	1,3	2,0	1,2	Gleichstrom
1412	3	19.03.14 02:00	19.03.14 10:00	OK+w	30			900	900	900	900	1,3	2,0	1,2	Gleichstrom

OK: Olivenkerne

OT: Oliventrestern

w: Wasserzusatz

Z1...Z4: Drehrohrzonen

VWZ: Feststoffverweilzeit

Da nur ca. 20% der Olivenkerne bzw. 30% des Oliventresters als Pyrolysekoks verbleiben, wurden relativ hohe Durchsätze zwischen 30 kg/h und 60 kg/h gefahren, um entsprechende Vorräte an Einsatzstoffen für die Aktivierungsversuche herzustellen. Nur für die integrierte Aktivierung während der Pyrolyse in KW44-2013 wurden auch geringere Einsatzstoffmassenströme von 20 kg/h gefahren. Alle durchgeführten Pyrolyseversuche zeichnen sich durch ein hohes

Aufkommen von Pyrolysegasen aus (70-80% des Einsatzes), für deren Förderung zur Brennkammer eine entsprechend große Rohrleitung benötigt wird. Diese ist bei der derzeitigen Ausstattung des Technikumsdrehrohres nur im Gleichstrombetrieb vorhanden, weshalb alle Pyrolyseversuche mit dieser Strömungsführung durchgeführt wurden. Trotzdem kam es einseitig vor dem Feststoffwehr zur Kondensation von Pyrolyseestern im Bereich der Eintragschnecke, des relativ kalten Drehrohr-Endes und den Bauteilen der Gleitringdichtung, siehe **Abb. 5.4-5**.



Abb. 5.4-5: Kondensierter Pyrolyseester auf der Eintragschnecke (links) und am „kalten“ Drehrohrende (rechts); hinten auf dem rechten Foto ist das Feststoffwehr zu sehen, auf dem linken Foto ist die Lage des Feststoffwehres an der blank geschliffenen Stelle der Eintragschnecke erkennbar.

Weiterhin sind in **Tab. 5.4-2** die Drehrohr-Betriebsparameter Neigung (gegenüber der Horizontalen) und Drehzahl angegeben. Bei bekannten Schüttguteigenschaften (Schüttdichte, Schüttkegelwinkel) des Einsatzstoffes und des Kokes und dem gewählten Massenstrom können daraus der Füllgrad des Rohres und die Feststoffverweilzeit berechnet werden, s. **Abb. 5.4-6**. Letztere ist als ein wesentlicher Parameter der Versuche ebenfalls in der Tabelle angegeben.

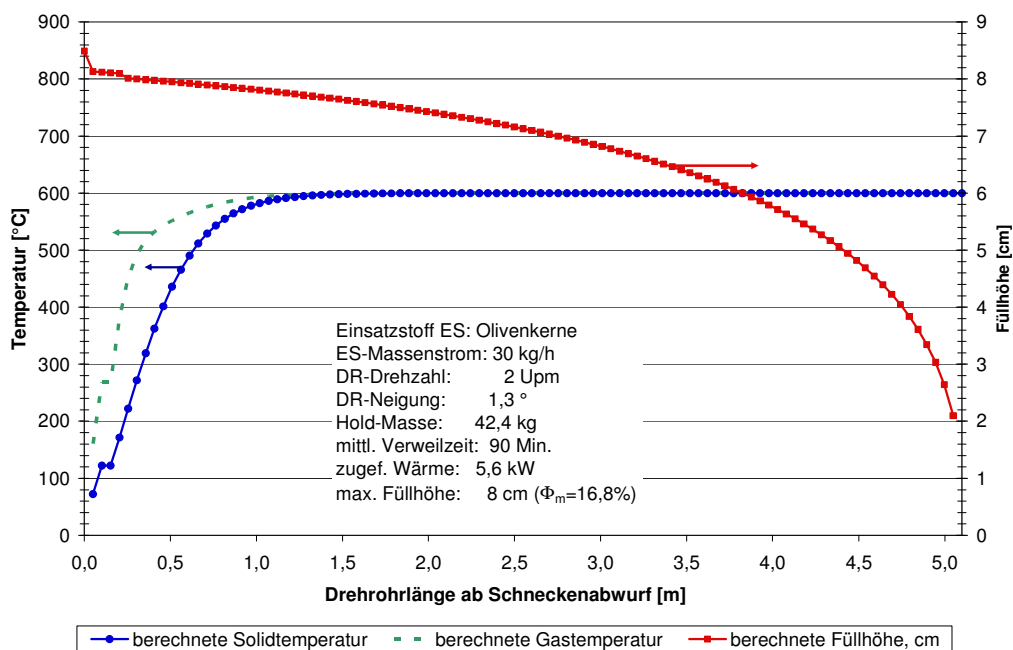


Abb. 5.4-6: Ergebnisse einer Modellrechnung für die Eigenschaften des Gutbettes

Als ein wesentlicher Teil des Forschungsvorhabens waren neben der Pyrolyse von Reststoffen der Olivenölproduktion systematische Versuche zur Aktivierung der Pyrolysekokse durchzuführen. Die Trennung von Pyrolyse- und Aktivierungsprozess hat den Vorteil, dass die beiden sehr unterschiedlichen Verfahren jeweils für sich mit optimalen Randbedingungen gefahren werden können. Insbesondere für die Gas-Aktivierung – was im Prinzip eine Teilvergasung des Pyrolysekokes ist – bedeutet dies, dass die erforderlichen hohen Temperaturen und speziellen Gasatmosphären unabhängig von den sich bei der Pyrolyse einstellenden Verhältnissen wählbar sind. In **Tab. 5.4-3** sind für die 4 durchgeführten Versuchswochen die Parameter der insgesamt 23 Aktivierungsversuche mit unterschiedlichen Olivenkernkoksen aufgelistet. Das Ausgangsmaterial für die vorangegangene Pyrolyse bestand jeweils aus spanischen Olivenkernen, jedoch waren die Pyrolysebedingungen teilweise auf eine kombinierte Pyrolyse-Aktivierungs-Behandlung ausgelegt. Die eingesetzten Pyrolysekokse unterscheiden sich daher in ihrer Voraktivierung, also in der inneren Oberfläche bzw. dem BET-Wert:

OKK1: nicht aktiviert	BET = 0 m ² /g
OKK2: mäßig aktiviert	BET ≈ 200 m ² /g
OKK3: besser aktiviert	BET > 350 m ² /g (aber < 500 m ² /g)

Tabelle 5.4-3: Versuchseinstellungen der Aktivierungsversuche im Technikumsdrehrohr

Versuchs- Woche	Nr.	Versuchszeitraum		Einsatzstoff		Vergasungsmittel		Versuchsparameter Drehrohr						Gas/Festst. Strömungs- führung	
		von	bis	Art	m(E) kg/h	Art	m(VM) kg/h	Soll-Temperatur [°C]				Neig.	Drehz.		VWZ
								Z1	Z2	Z3	Z4	°	min ⁻¹	h	
1328	1	09.07.13 09:00	09.07.13 15:00	OKK1	5	Wasser	5	800	800	800	800	0,65	3,0	1,8	Gleichstrom
1328	2	09.07.13 15:00	09.07.13 19:00	OKK1	5	Wasser	5	850	850	850	850	0,65	3,0	1,8	Gleichstrom
1328	3	09.07.13 19:00	10.07.13 01:00	OKK1	5	Wasser	5	900	900	900	900	0,65	3,0	1,8	Gleichstrom
1410	1	05.03.14 12:00	05.03.14 16:30	OKK1	5	Dampf 350°C	5	820	820	820	820	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	2	05.03.14 16:30	05.03.14 19:30	OKK1	5	Dampf 350°C	5	850	850	850	850	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	3	05.03.14 19:30	06.03.14 01:45	OKK2	5	Dampf 350°C	5	820	820	820	820	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	4	06.03.14 01:45	06.03.14 06:00	OKK2	5	Dampf 350°C	5	850	850	850	850	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	5	06.03.14 06:00	06.03.14 10:00	OKK2	5	Dampf 350°C	5	880	880	880	880	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	6	06.03.14 10:00	06.03.14 15:00	OKK3	5	Dampf 350°C	5	880	880	880	880	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	7	06.03.14 15:00	06.03.14 19:00	OKK3	5	Dampf 350°C	5	850	850	850	850	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	8	06.03.14 19:00	06.03.14 22:30	OKK3	5	Dampf 350°C	5	820	820	820	820	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1410	9	06.03.14 22:30	07.03.14 04:00	OKK3	3	Dampf 350°C	5	910	910	910	910	0,65	1,0	2,5	Gegenstrom
1416	1	15.04.14 14:00	15.04.14 19:00	OKK1	5	Dampf 350°C	3	880	880	880	880	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1416	2	15.04.14 19:00	15.04.14 23:00	OKK1	5	Dampf 350°C	3	910	910	910	910	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1416	3	15.04.14 23:00	16.04.14 03:00	OKK1	5	Dampf 350°C	3	940	940	940	940	0,65	2,0	2,0	Gegenstrom
1416	4	16.04.14 03:00	16.04.14 09:00	OKK1	3	Dampf 350°C	3	940	940	940	940	0,65	1,0	3,0	Gegenstrom
1416	5	16.04.14 09:00	16.04.14 14:00	OKK1	3	Dampf 350°C	3	910	910	910	910	0,65	1,0	3,0	Gegenstrom
1416	6	16.04.14 14:00	16.04.14 22:00	OKK1	3	Dampf 350°C	3	880	880	880	880	0,65	1,0	3,0	Gegenstrom
1419	1	07.05.14 14:00	07.05.14 18:20	OKK1	5	Dampf 350°C	4	880	880	880	880	0,65	2,0	2,0	Gleichstrom
1419	2	07.05.14 18:20	07.05.14 21:20	OKK1	5	Dampf 350°C	4	940	940	940	940	0,65	1,9	2,0	Gleichstrom
1419	3	07.05.14 21:20	08.05.14 03:40	OKK1	3	Dampf 350°C	4	940	940	940	940	0,65	1,0	3,0	Gleichstrom
1419	4	08.05.14 03:40	08.05.14 08:45	OKK1	3	Dampf 350°C	4	910	910	910	910	0,65	1,1	3,0	Gleichstrom
1419	5	08.05.14 08:45	08.05.14 15:40	OKK1	2,5	Dampf 350°C	4	910	910	910	910	0,45	1,1	4,0	Gleichstrom

OKK1: nicht voraktivierter Olivenkernkoks OKK2, OKK3: voraktivierte Olivenkernkoke (BET = 200 bzw. >350 m²/g)
E: Einsatzstoff VM: Vergasungsmittel Z1...Z4: Drehrohrzonen Neig.: Drehrohrneigung VWZ: Feststoffverweilzeit

Der Einsatzstoff-Massenstrom der zu aktivierenden Kokse orientiert sich am Koksmassenstrom der vorangegangenen Pyrolyse, um den Stoffbestand der hier zeitlich versetzten Teilprozesse vergleichbar mit einem zeitgleich ablaufenden Prozess in 2 getrennten Apparaten zu gestalten. Im Laufe der Projektbearbeitung stellten sich längere Feststoffverweilzeiten als günstig heraus. Damit der Füllgrad des Drehrohres dabei nicht übermäßig anstieg, wurde der Einsatzstoff-Massenstrom entsprechend gesenkt.

Bei dem verwendeten Vergasungsmittel handelte es sich zunächst um Wasser – entweder als zusätzliche Feuchte mit dem Einsatzstoff eingebracht oder per Lanze in den Abwurfbereich der Eintragschnecke eingedüst. Der Nachteil dieser einfachen Zuführungsmethode ist die erforderliche Verdampfung in den vorderen Heizzonen des Drehrohres und die anschließende Überhitzung des Dampfes auf Reaktionstemperatur von mindestens 800°C. Um die Kontaktzeit des Wasserdampfes mit dem Koks bei Reaktionstemperatur möglichst lang zu halten und darüber hinaus auch Gegenstromversuche durchführen zu können, wurde eine vorhandene Verdampfer-Überhitzer-Kombination trotz beengter Verhältnisse zunächst an den austragsseitigen Flansch des Drehrohres angeschlossen. Später erfolgte die Umsetzung an die Eintragsseite, damit auch Gleichstromversuche mit Dampfzugabe möglich waren. Der Dampf wurde mittels beheizter Rohrleitungen mit der maximal einstellbaren Überhitzertemperatur von 350°C in das Drehrohr eingeführt. Der Massenstrom des Verdampfers war auf 5 kg/h begrenzt, die dem Drehrohr zugeführte Menge wurde später mittels eines Nadelventils reduziert, ohne dass dabei Nachteile für den Vergasungsprozess erkennbar waren. Die Entscheidung für das Vergasungsmittel H₂O statt beispielsweise CO₂ liegt einerseits in der besseren Verfügbarkeit des Wassers und andererseits in der niedrigeren erforderlichen Reaktionstemperatur der heterogenen Wassergasreaktion $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ gegenüber der Boudouardreaktion $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$.

Die Prozesstemperatur, die hier als die eingestellte Rohrwandtemperatur definiert wird, erwies sich mit den zunächst als optimal angenommenen 800-850°C als viel zu niedrig. Sie wurde im Verlauf des Projektes bis auf 940°C gesteigert, womit allerdings auch die Grenzen der Belastbarkeit des Drehrohres und seiner Einbauten erreicht bzw. überschritten waren. Die Füllung und die mittlere Feststoffverweilzeit wurden bei konstanter minimaler Drehrohrneigung von 0,65° nur über die Drehzahl eingestellt. Im Gegensatz zu den Pyrolyseversuchen mit Feststoffverweilzeiten zwischen 30 und 90 Minuten waren bei der Aktivierung von vornherein längere Verweilzeiten von ca. 2 Stunden eingeplant, die später auf bis zu 4 Stunden gesteigert wurden.

5.4.3 Versuchsergebnisse mit dem Technikumsdrehrohr

Im Folgenden werden die Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit dem Technikumsdrehrohr detailliert dargelegt, mit dem Schwerpunkt auf den Eigenschaften des Zielprodukts Aktivkoks. Zu unterscheiden sind Versuche zur reinen Pyrolyse von Olivenkernen und solchen zur Aktivierung der erzeugten Pyrolysekokse.

5.4.3.1 Pyrolyse von Olivenkernen und -trester

Bei der Herstellung von Aktivkohlen aus Biomassen ist immer zuerst der Flüchtiganteil auszutreiben, um zunächst ein kohlenstoffreiches, thermisch stabiles Zwischenprodukt zu erzeugen. Je nachdem, ob die eigentliche Aktivierung – also die Erzeugung einer großen inneren Oberfläche mittels eines verästelten Porensystems – als integraler Bestandteil der Pyrolyse oder als getrennte Prozessstufe ausgeführt wird, muss dieser Pyrolyseprozess entweder speziell angepasst sein oder nur als einfache, sehr anspruchslos ausgeführte Vorstufe für den sich anschließenden optimierten Aktivierungsprozess dienen. Beide Varianten fanden im durchgeführten Versuchsprogramm Berücksichtigung.

Massenverteilung der Produkte

Die erste Versuchswoche diente neben der Erzeugung von genügend Koksmaterial für sich anschließende Aktivierungsversuche vor allem der Gewinnung von Orientierungswerten für die

Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit bei der Pyrolyse von Olivenkernen und -trester. Gleichzeitig waren die Ergebnisse der Batchdrehrohrversuche zu validieren. Dazu wurde ein aus den bisherigen Erfahrungen mit der Biomassepyrolyse üblicher Temperaturbereich von 600°C stufenweise auf 800°C gesteigert. Die Feststoffverweilzeit bewegte sich meistens zwischen 30 und 45 Minuten. In **Abb. 5.4-7** ist die Massenverteilung der Pyrolyseprodukte Koks, wässriges und öliges Kondensat sowie das bei Umgebungstemperatur nicht kondensierbare Permanentgas aufgezeigt. Die ermittelten Koksrate entsprechen überschlägig den Tiegelkoksanteilen aus den Kurzanalysen der Einsatzstoffe (siehe **Tab. 5.1-1**). Tendenziell liegen die Koksrate bei niedrigen Pyrolysetemperaturen höher, da der Koks dann noch nennenswerte Flüchtiganteile enthält. Auch können bereits bei Temperaturen ab ca. 800°C Vergasungsreaktionen des Koks-Kohlenstoffs mit dem im Pyrolyserohgas enthaltenen Wasserdampf einsetzen – eine für die Aktivierung gewünschte Reaktion. Der Permanentgasanteil steigt entsprechend mit der Temperatur an und die Kondensate werden gleichzeitig zurückgedrängt. Weder eine erhöhte Feststoff-Verweilzeit (Versuch 2) noch ein höherer Füllgrad (Versuch 3: bedingt durch den höheren Durchsatz) verändern die Produktverteilung bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C wesentlich. Der höhere Koksanteil bei der Pyrolyse von Oliventrester ist auf dessen höheren Aschegehalt zurückzuführen.

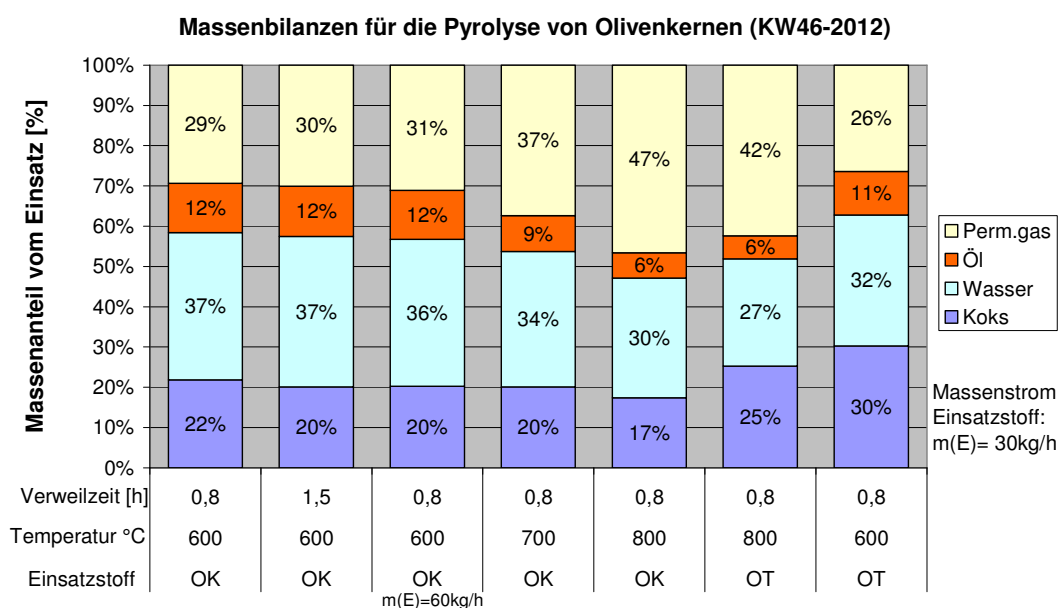


Abb. 5.4-7: Massenbilanzen bei der Pyrolyse von Olivenkernen (OK) und -trester (OT) (normaler bis erhöhter Prozesstemperaturbereich)

Da die BET-Analysen der zuerst erzeugten Pyrolysekoks ausschließlich bei der höchsten angewendeten Prozesstemperatur von 800°C messbare Werte lieferten (siehe unten), wurden in einer späteren Versuchskampagne (KW44-2013), die speziell auf den Kombinationsprozess Pyrolyse mit integrierter Aktivierung ausgelegt war, höhere Temperaturen bis 900°C eingestellt. Die Auswirkungen auf die Produkt-Massenverteilung zeigt **Abb. 5.4-8**. Die Koksrate ändert sich nicht wesentlich im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen, wohl aber der Anteil des Permanentgases bzw. der Kondensate. Bei Temperaturen oberhalb 850°C liegt bereits ca. 2/3 der eingesetzten Olivenkernmasse als Permanentgas vor, des weiteren Öl mit ca. 5% und wässriges Kondensat mit ca. 13%. Der letzte Versuch dieser Reihe (2. Säule von rechts im Diagramm) wurde mit ca. 20% Wasserzusatz zum Einsatzstoff gefahren, um das Pyrolyseroh-

gas mit Wasserdampf anzureichern. Durch die Berücksichtigung der zusätzlichen Wassermenge im Input-Massenstrom verringert sich nur scheinbar die Koksrate, und es erhöht sich der Anteil des wässrigen Kondensats. Rechnet man die Zusatzwassermenge von 3 kg/h sowohl aus dem Input als auch aus dem wässrigen Kondensat heraus (rechte Säule im Diagramm), bleibt die Koksrate ungefähr auf gleichem Niveau, wie die von der Temperatur vergleichbaren Versuche. Es verschiebt sich aber ein Anteil von ca. 5% vom wässrigen Kondensat hin zum Permanentgas bei gleichbleibender Ölmenge. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf Reaktionen des Wasserdampfs mit dem Kokskohlenstoff und innerhalb der Gasphase mit CO. Die Ergebnisse der Gasanalyse bestätigen dies durch erhöhte H₂- und CO₂- sowie verminderte CO-Werte.

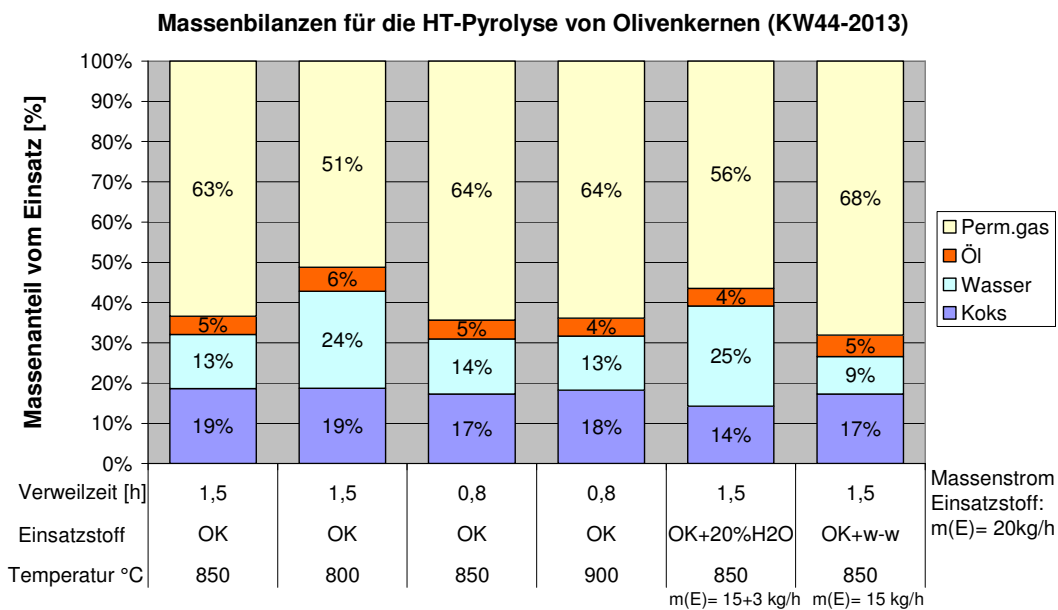


Abb. 5.4-8: Massenbilanzen bei der Pyrolyse von Olivenkernen (OK) (hoher Prozess-temperaturbereich); OK+H₂O: zusätzliche Befeuchtung um ca. 20%

Eigenschaften der Permanentgase

Die **Abbn. 5.4-9 und 5.4-10** zeigen die Zusammensetzung des Permanentgases der Versuchswochen KW46-2012 (mittlere bis höhere Prozesstemperaturen) und KW44-2013 (hohe Prozesstemperaturen). Im Allgemeinen ist bei höheren Pyrolysetemperaturen mit steigenden Wasserstoffanteilen und dadurch mit sinkenden CO₂- und CO-Anteilen zu rechnen. Die Gasmenge nimmt wie bereits oben erwähnt stark zu. Die Werte des Versuchs V7 aus KW46-2012 (Abb. 5.4-9) sind wahrscheinlich verfälscht, z.B. durch einen Lufteinbruch im heißen Bereich vor der Messgasentnahme, was die sehr hohe CO₂- und die sehr niedrige CO-Konzentration erklären würde. Alle dargestellten Gaszusammensetzungen sind rechnerisch um die nicht vermeidbaren, unterschiedlich hoch ausfallenden N₂-Konzentrationen, die aus den Stickstoffspülungen von Ein- und Austrag sowie den Gleitringdichtungen stammen, bereinigt worden. Dadurch handelt es sich um idealisierte Permanentgase ohne Inertgasverdünnung und damit höchstmöglichem Heizwert bei den jeweiligen Prozessbedingungen.

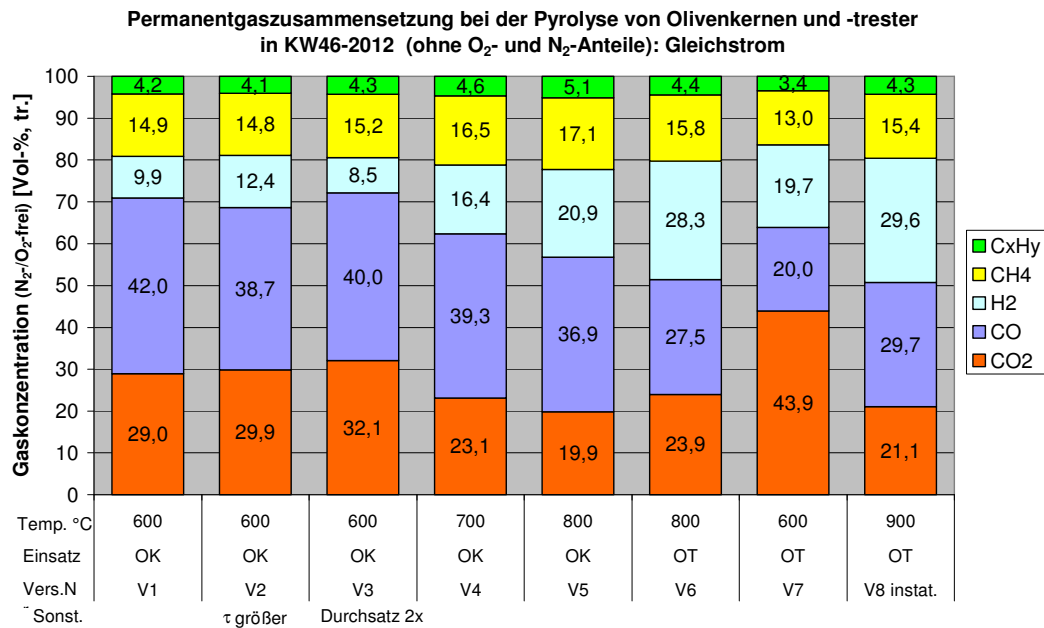


Abb. 5.4-9: Permanentgaszusammensetzung bei Pyrolyse von Olivenkernen und –trester

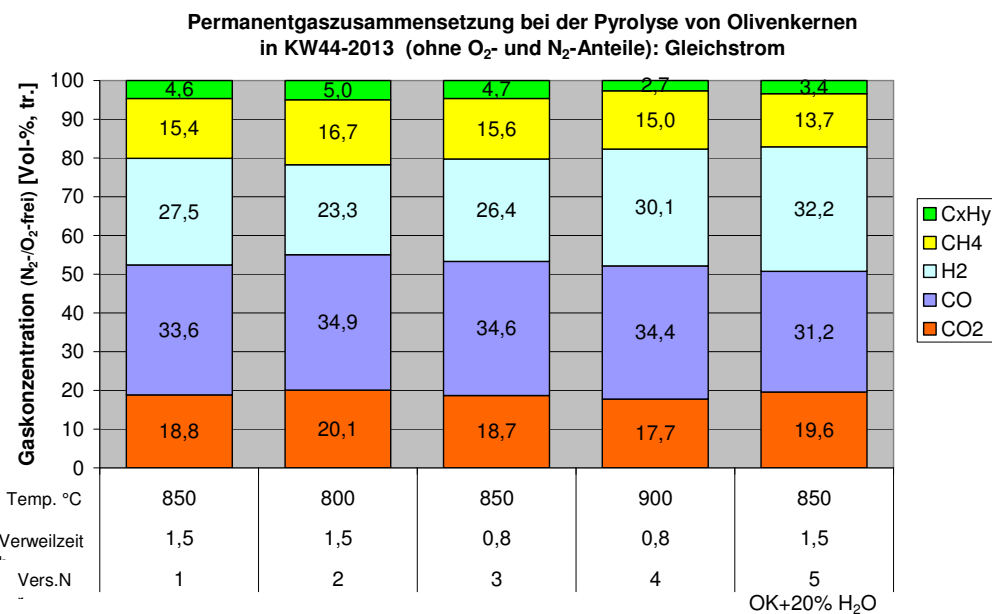


Abb. 5.4-10: Permanentgaszusammensetzung bei Pyrolyse von Olivenkernen im Bereich hoher Prozesstemperaturen

Aus den Permanentgaszusammensetzungen wurden weitere Gaseigenschaften berechnet:

- Gasdichte: ca. 1,25 kg/Nm³ (bei T ≈ 600°C) und ca. 1,0 kg/Nm³ (bei T > 800°C),
- Heizwert: ca. 14 MJ/Nm³ (bei T ≈ 600°C) und ca. 16 MJ/Nm³ (bei T > 800°C).

Bei hohen Prozesstemperaturen T > 800°C werden ungefähr 0,6 Nm³ Permanentgas aus 1 kg Olivenkerne erzeugt. Hierin sind ca. 10 MJ chemisch gebundene Energie als Heizwert gespeichert, also über 60% der ursprünglichen Brennstoffenthalpie der eingesetzten Olivenkerne.

Eigenschaften des Pyrolyseöls

Das Pyrolyseöl besteht zum größten Teil aus hochsiedenden Teeren, die bei der Kondensation dazu neigen, die Wärmetauscherflächen zu verkleben. Dies gilt zumindest für die Pyrolyse bei üblichen Prozesstemperaturen von $T \approx 600^\circ\text{C}$. Der Heizwert des Öls wurde zu 40,6 MJ/kg bestimmt und liegt damit im Bereich von Mineralölen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung nach Massenanteilen:

C = 92,3 %

H = 6,5 %

N = 1,0 %

S = 0,2 %

Weitere Analysen wurden nicht durchgeführt.

Eigenschaften der Pyrolysekokse

Das Mindestziel der Pyrolyse ist die Erzeugung eines möglichst kohlenstoffreichen, weitgehend entgasten Kokes. In **Abb. 5.4-11** sind diese Qualitätsmerkmale als Ergebnisse von Brennstoff-Kurzanalysen exemplarisch für die Kokse aus Versuchswoche KW46-2012 dargestellt. Besonders auffällig ist der erwartete große Unterschied zwischen Olivenkern- und -tresterkoksen hinsichtlich des Aschegehalts. Daraus folgt zwangsläufig ein relativ geringer Kohlenstoffanteil C_{fix} der Tresterkokse. Bei beiden Einsatzstoffen ist ferner eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Restflüchtigengehalts zu sehen. Er liegt zwar bei allen erzeugten Koksen unter 10%, was für Pyrolysekokse allgemein für eine gute Qualität spricht, jedoch sind die Werte für einen Einsatz als Aktivkohle noch zu hoch – zumindest für Kokse, die bei Temperaturen $T < 800^\circ\text{C}$ erzeugt wurden. Der C_{fix} -Anteil der Olivenkernkokse ist aufgrund des niedrigen Aschegehalts mit über 90% als sehr gut einzuordnen. Er lässt sich durch die Anwendung hoher Pyrolysetemperaturen $T > 800^\circ\text{C}$ oder durch eine thermische Nachbehandlung beispielsweise bei der Aktivierung problemlos auf 95% steigern.

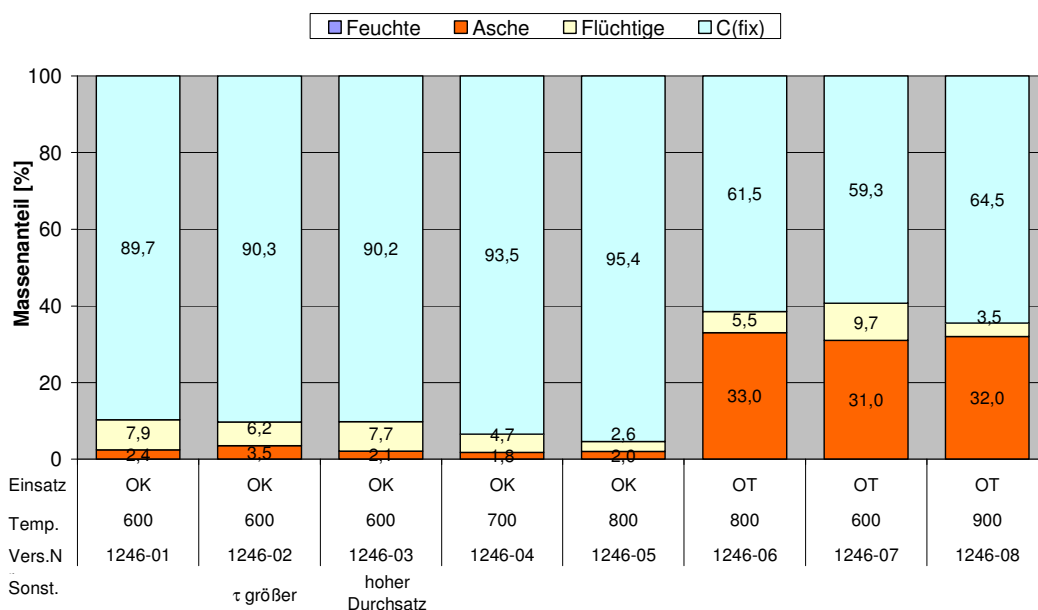


Abb. 5.4-11: Ergebnisse der Kurzanalyse von Pyrolysekoksen aus Olivenkernen und -trester

Höhere Feststoff-Verweilzeiten oder Füllgrade haben bei den hier gewählten Versuchsrandbedingungen keinen erkennbaren Einfluss auf die Koksqualität.

Für die Pyrolysekokse ergeben sich getrennt nach den unterschiedlichen Einsatzstoffen (OKK: Koks aus Olivenkernen; OTK: Koks aus Oliventrester) für alle angewandten Prozesstemperaturen relativ einheitliche physikalisch-chemische Eigenschaften:

- Schüttdichte: ca. 400kg/m³ (OKK) bzw. ca. 500 kg/m³ (OTK)
- Heizwert: ca. 32 MJ/kg (OKK) bzw. 20 MJ/kg (OTK)

Für die Verwendbarkeit der Pyrolysekokse in der Wasserreinheit ist auch deren Korngrößenspektrum von Bedeutung. Neben dem Einsatzmaterial „gebrochene Olivenkerne aus Spanien“ wurden mit drei Pyrolysekoksen aus KW44-2013 (hohe Prozesstemperaturen) Siebanalysen durchgeführt, deren Ergebnisse in **Abb. 5.4-12** grafisch dargestellt sind. Daraus lässt sich folgern, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine nennenswerte Zerreißung oder Verkleinerung des pyrolysierten Materials stattfindet.

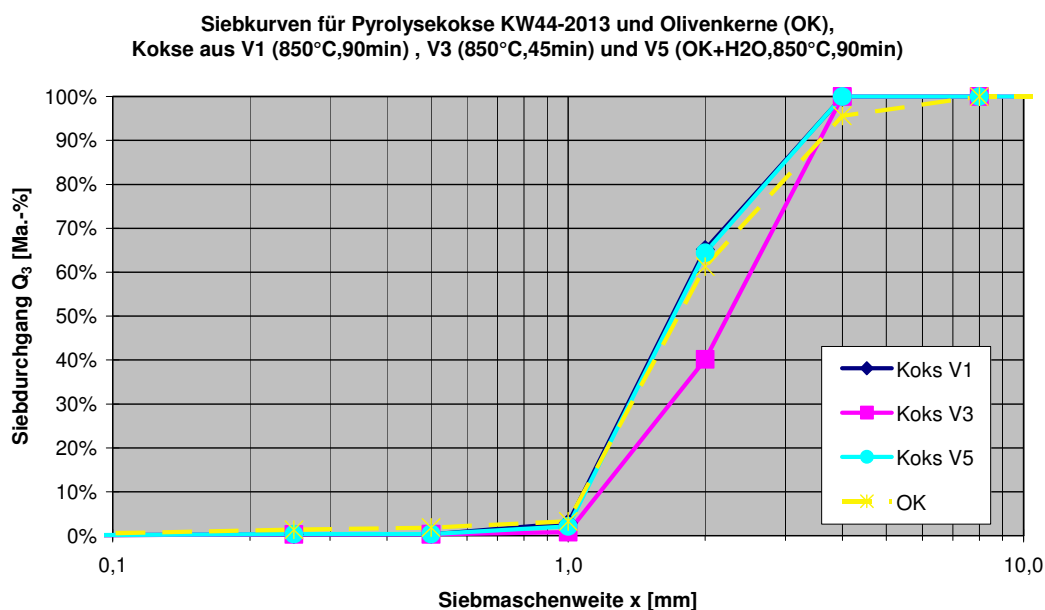


Abb. 5.4-12: Siebanalyse von Olivenkernen und daraus erzeugten Pyrolysekoksen

Um Informationen über eventuell bereits beim Pyrolyseprozess eingesetzte Aktivierungen der Kokse zu erhalten, wurden an ausgewählten Proben BET-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Funktion der Prozesstemperatur und anderer wichtiger Parameter, wie z.B. Art des Einsatzstoffes, Feststoff-Verweilzeit τ und Wasserzusatz, in **Abb. 5.4-13** dargestellt. Die Oliventrester-Kokse schneiden im Vergleich zu den Olivenkern-Koksen sehr bescheiden ab, wie es bereits aus den Batchdrehrohr-Versuchen bekannt ist. Aber auch bei den Olivenkern-Koksen ist eine nennenswerte Aktivität erst ab einer Pyrolysetemperatur von $T \approx 800^\circ\text{C}$ zu beobachten. Keiner der erzeugten Kokse kam dabei über einen BET-Wert von 400 m²/g hinaus, selbst bei Pyrolysetemperaturen von 900°C nicht. Positiv wirken sich neben einer hohen Prozesstemperatur lange Feststoff-Verweilzeiten aus. Wasserzusätze scheinen die BET-Oberflächen der Kokse nicht zusätzlich zu steigern.

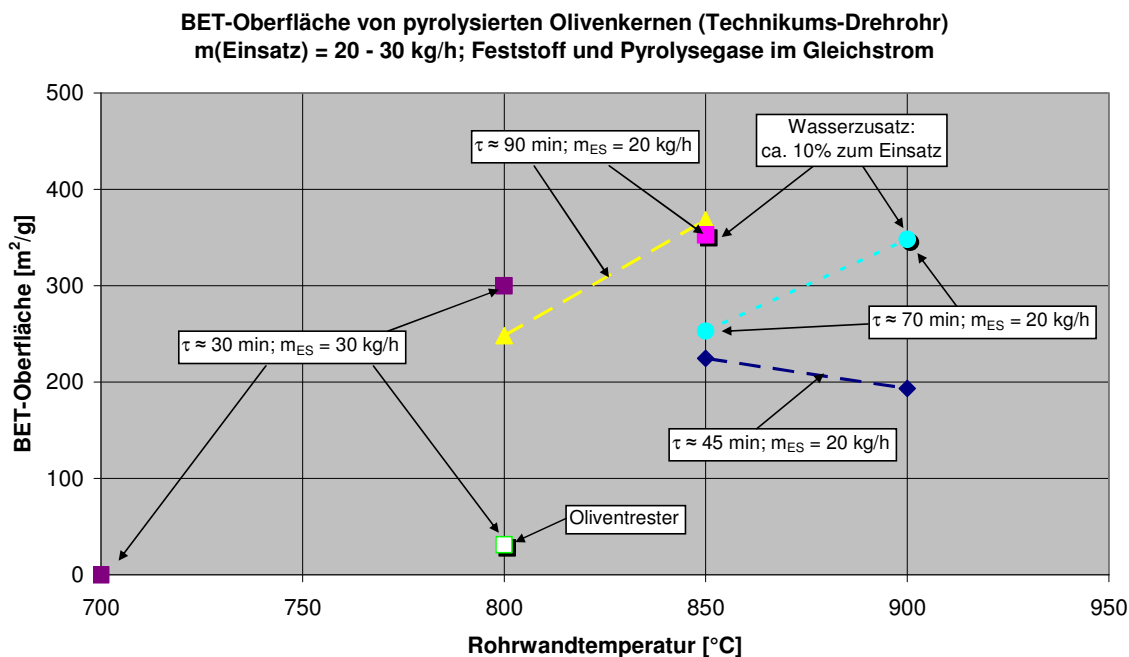


Abb. 5.4-13: BET-Werte von Pyrolysekoks aus Olivenkernen (ohne zusätzliche Aktivierung)

5.4.3.2 Aktivierung der Pyrolysekokse

Die Gasaktivierung der Pyrolysekokse als eigenständige Prozessstufe wurde ebenfalls im Technikumsdrehrohr ausgeführt. Als Aktivierungs- bzw. Teilvergasungsmedium wurde ausschließlich Wasserdampf bei Rohrtemperaturen oberhalb von 800°C verwendet.

Massenverteilung der Produkte

Abb. 5.4-14 zeigt exemplarisch die dabei entstehende Produkt-Massenverteilung anhand der Ergebnisse der Versuchswoche KW19-2014. Die dargestellten Werte sind auf den Massenstrom des festen Einsatzstoffes Olivenkernkoks bezogen (je nach Versuchseinstellung 2,5 bis 4,7 kg/h). Da aber der gesamte Input auch den Dampf mit einem konstanten Massenstrom von 4,3 kg/h umfasst, liegt die Summe des Outputs weit über 100%. Die gewählte Darstellung hat den Vorteil, dass der Kohlenstoffumsatz des Kokes sofort ersichtlich ist. Dieser stellt sich als Differenz des Koksanteils zu 100% dar und ist ein Maß für den Fortschritt der Vergasungsreaktion und damit des sich bildenden Porensystems.

Das Diagramm verdeutlicht bereits fundamentale Zusammenhänge der beteiligten Reaktionsmechanismen: Für den Reaktionsfortschritt ist weniger die Prozessstemperatur entscheidend, sondern mehr die Feststoffverweilzeit bei genügend hohen Temperaturen. Die Permanentgasmenge korreliert streng mit dem Kohlenstoffumsatz, da dieser wahrscheinlich allein durch die heterogene Wassergasreaktion $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ bestimmt wird. Dementsprechend stellt sich auch die Menge des wässrigen Kondensats ein. Pyrolyseöle entstehen nur in sehr geringem Maße und sind wohl auf das Austreiben von Restflüchtigen der Pyrolysekokse zurückzuführen.

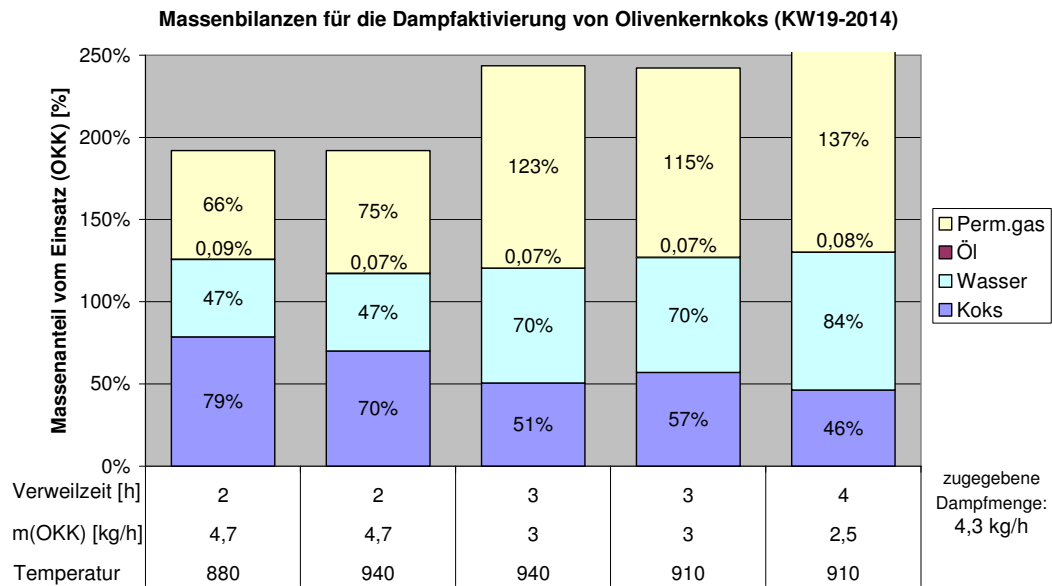


Abb. 5.4-14: Massenbilanz bei der Dampfaktivierung im Gleichstrom. Bezugsgröße ist der feste Einsatzstoff-Massenstrom ohne Dampf

Eigenschaften der Permanentgase

Im Gegensatz zu den Permanentgasen der Pyrolyse liegen bei denen der Aktivierung nur geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen vor, fast ausschließlich in Form von Methan, siehe **Abb. 5.4-15**. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Entgasungsprodukte der Pyrolysekoke, die noch geringe Mengen an Restflüchtigen aufweisen.

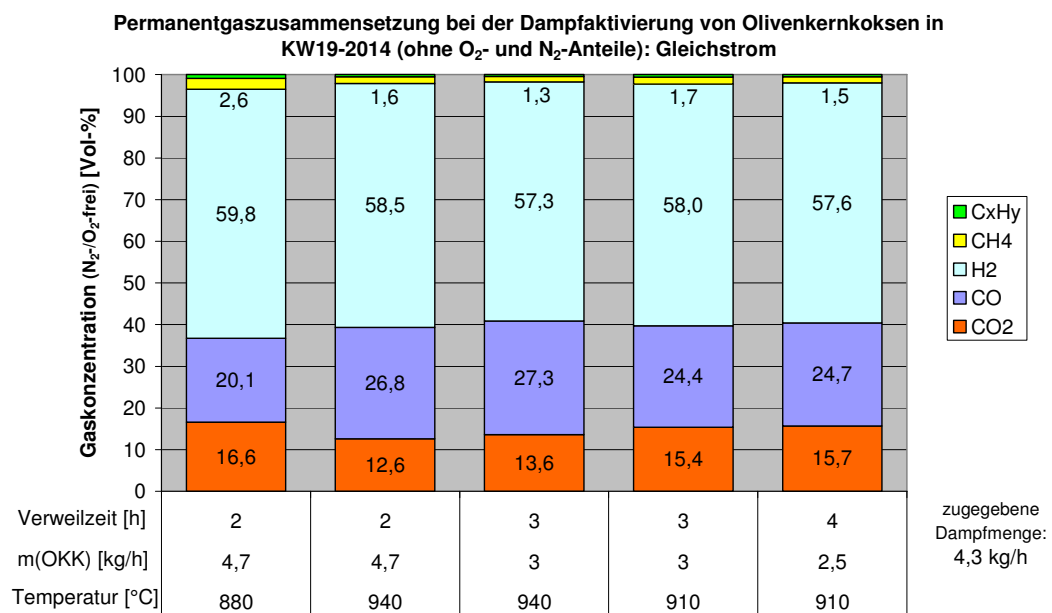


Abb. 5.4-15: Permanentgaszusammensetzung bei der Dampfaktivierung von Pyrolysekoks

Aus der heterogenen Wassergasreaktion entstehen große Mengen an H₂, die zunächst in der gleichen volumetrischen Konzentration vorliegen müssten, wie das mit gleichem Stöchiometrie-

faktor gebildete CO. Da jedoch auch homogene Reaktionen in der Gasphase stattfinden, insbesondere die homogene Wassergasreaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, entsteht aus dem primär gebildeten CO auch CO_2 unter weiterem Verbrauch von Wasserdampf. Legt man beide Wassergasreaktionen für den Aktivierungsprozess zugrunde, ist die gemessene Permanentgaszusammensetzung plausibel. Die geringfügigen Mehrmengen an H_2 können aus der Entgasung der Pyrolysekoks stammen.

Weitere Eigenschaften des Permanentgases wurden aus den Gasanalyse- und Massenbilanzdaten errechnet:

- Gasdichte: 0,65 bis 0,70 kg/Nm³, je nach Reaktionsbedingungen
- Heizwert: 10,2 bis 10,6 MJ/Nm³, je nach Reaktionsbedingungen
- Gaserzeugungsrate: 1,0 bis 2,0 Nm³/kg Einsatzkoks, je nach Koksumsatz

Auf eine Darstellung der Eigenschaften des ölhaltigen Kondensats wird wegen des sehr geringfügigen Anfalls verzichtet.

Eigenschaften der aktivierten Kokse

Die bei Temperaturen von über 800°C aktivierten Kokse bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff C_{fix} und Asche. Daher genügt die Darstellung des Aschegehalts als Funktion wichtiger Prozessparameter in **Abb. 5.4-16** zur stofflichen Charakterisierung der Kokse. Mit Ausnahme von leichtflüchtigen Salzen ist die Asche temperaturstabil und bleibt deshalb nach dem Abdampfen dieser Salze in ihrer Gesamtmenge weitgehend konstant. Durch den Abbau des Kohlenstoffs infolge der Teilvergasung nimmt die Koks menge bei der Aktivierung ab und bei gleichbleibender Aschemenge demzufolge der Aschegehalt zu. Also lässt sich der Aschegehalt auch als einfacher Indikator für den Kohlenstoffabbau innerhalb der Koks körner – und damit für den Aktivierungserfolg – auffassen.

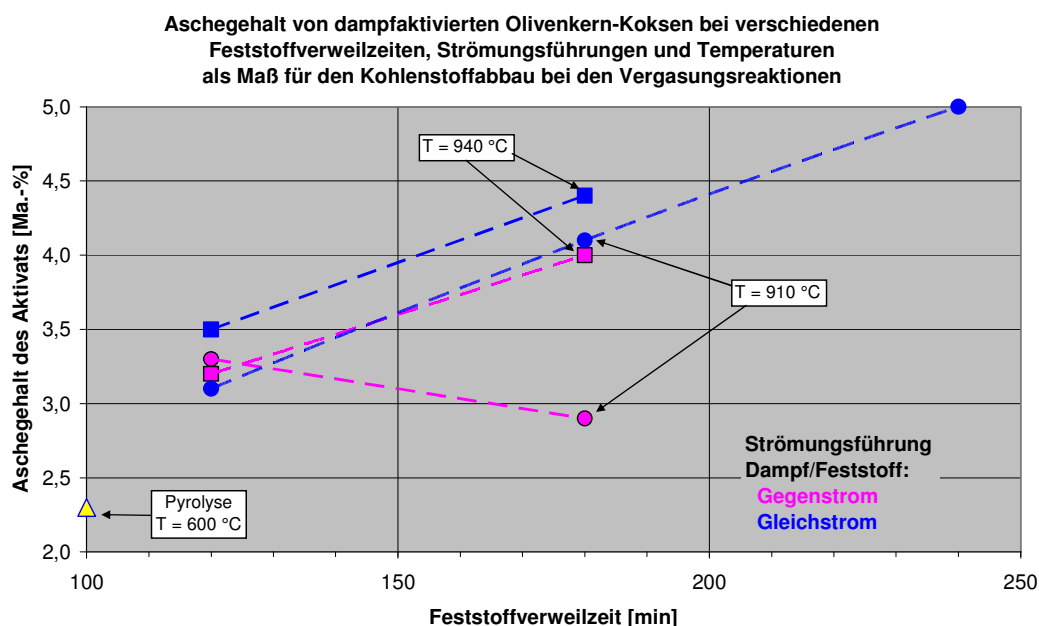


Abb. 5.4-16: Aschegehalt der aktivierten Kokse als Funktion von wichtigen Prozessparametern

Der Einsatzstoff für die im Diagramm dargestellten Versuche bestand aus bei 600°C pyrolysierten Olivenkernen mit einem Aschegehalt von 2,3%. Die über der Feststoffverweilzeit aufgetra-

genen und nach anderen Versuchsparametern gruppierten Datenpunkte lassen eine deutliche und starke Abhängigkeit des Kohlenstoffabbaus in der Rangfolge

1. Feststoffverweilzeit
2. Prozesstemperatur
3. Strömungsführung zwischen Dampf und Gutbett

erkennen. Da einer Erhöhung der Prozesstemperatur in der Regel Grenzen gesetzt sind und bei sehr hohen Temperaturen ein unerwünschter äußerer Kohlenstoffabbau ohne Aufbau eines inneren Porensystems oder sogar eine Versinterung (Versiegelung) der Oberfläche auftreten kann, bleibt als wirksame Maßnahme für die Aktivierung durch Teilvergasung vor allem eine Erhöhung der Feststoffverweilzeit.

Die oben dargestellten Aschegehalte beziehen sich nur auf die nach der Aktivierung verbliebenen größeren Koks Körner ohne Berücksichtigung des Feinanteils $x < 0,5 \text{ mm}$, der überwiegend aus aschereichem Abrieb besteht. Exemplarische Kurzanalysen an diesen Fraktionen ergaben Aschegehalte von 54% bis 99% bei Prozesstemperaturen von 800 bis 900°C. Von den gleichen aktivierten Koksproben aus der Versuchswoche KW28-2013 wurden die Partikelgrößenverteilungen mittels Siebanalyse bestimmt, siehe **Abb. 5.4-17**. Während bei einer Temperatur von 800°C das Aktivat noch eine ähnliche Körnung aufweist wie der Einsatz-Pyrolysekoks, werden bei steigender Rohrtemperatur die Produkte immer feinkörniger. Dies wird darauf zurückgeführt, dass insbesondere bei höheren Prozesstemperaturen die Vergasungsreaktionen zunehmend an der Oberfläche der Koks partikel stattfinden und dort eine dünne Ascheschicht hinterlassen, die infolge der Gutbettbewegung im Drehrohr abgerieben und als aschereiches Feingut ausge-tragen wird.

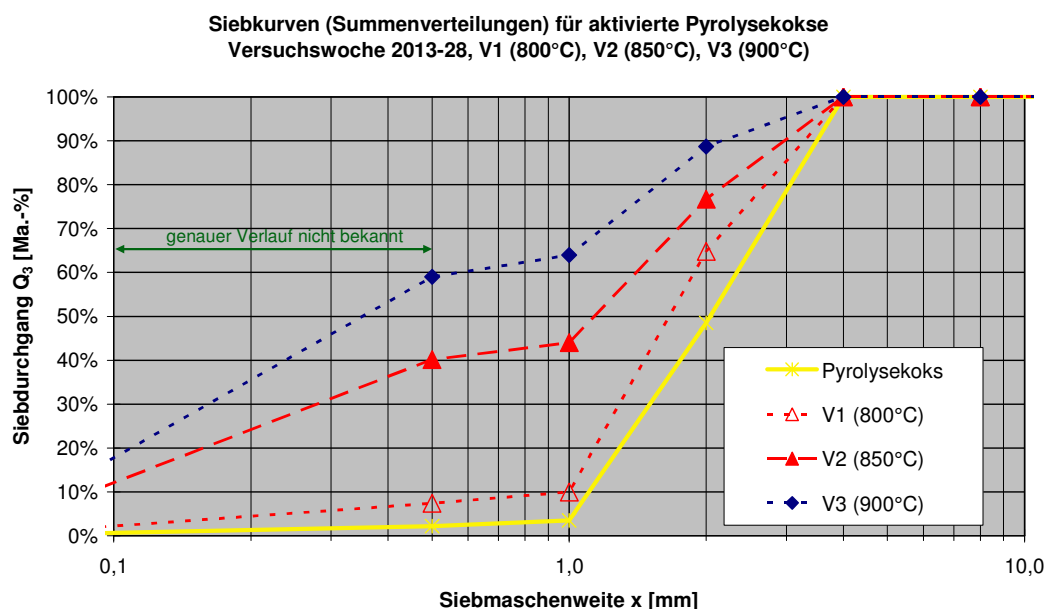


Abb. 5.4-17: Siebanalysen von aktivierten Pyrolysekoksen und dem Ausgangsmaterial

Bei später durchgeführten Versuchskampagnen war dieser hohe Feingutanteil allerdings nicht mehr zu beobachten, obwohl noch höhere Rohrtemperaturen eingestellt wurden. Vermutlich handelt es sich bei dem beschriebenen Phänomen um eine anlagentechnische Besonderheit, bei der die Verwendung von flüssigem Wasser als Vergasungsmittel eine Rolle spielt. Dieses wurde in der besagten Versuchswoche unmittelbar über der Abwurfstelle des Einsatzstoffes aus der Eintragschnecke in das Drehrohr eingedüst, könnte den noch kalten Pyrolysekoks durch-

tränkt haben, danach beim schnellen Erhitzen verdampft sein und dadurch die Kokskörner von innen gesprengt haben. Wenn dieses Phänomen auch später nicht mehr so deutlich auftrat, muss doch mit einem gewissen aschereichen Feinanteil im Aktivat gerechnet werden, der vor dem Einsatz in der Wasserreinigung abzusieben ist.

BET-Analysen

Die wichtigste Eigenschaft der erzeugten Aktivkokse ist eine möglichst große innere Oberfläche, die z.B. als BET-Oberfläche analytisch bestimmt werden kann. Die zahlreichen Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden aufgeteilt nach dem zeitlichen Verlauf des Projektes und den signifikant wirksamen Prozessparametern vorgestellt. Zunächst wurden wegen des fehlenden Dampferzeugers Versuche mit einer Wassereindüsung durchgeführt, was nur mäßige Erfolge bei der Aktivierung hatte, siehe **Abb. 5.4-18** (blaue Punkte). Daraufhin ist eine Dampfeindüsung im Gegenstrom errichtet worden, mit der umfangreiche Versuche unter Einsatz unterschiedlich voraktivierter Pyrolysekokse mit höherer Feststoffverweilzeit stattfanden. Die meisten dieser Aktivates hatten zwar höhere BET-Oberflächen als mit der zuvor angewandten Technik, aber vom Zielwert von ca. 1.000 m²/g waren sie noch weit entfernt. Außerdem ist es vom energetischen Standpunkt betrachtet nicht günstig, sowohl Pyrolyse als auch Aktivierung bei hohen Temperaturen zu fahren. Deshalb wurden danach nur noch nicht voraktivierte Pyrolysekokse verwendet. Ein einzelner grüner Datenpunkt im Diagramm gab den Hinweis für die folgenden Verbesserungen des Prozesses: Bei relativ hoher Temperatur wurde eine deutlich längere Verweilzeit von ca. 3 Stunden gewählt, was zu einem BET-Wert von über 800 m²/g führte – allerdings bei Verwendung voraktivierten Pyrolysekokes mit bereits über 350 m²/g BET.

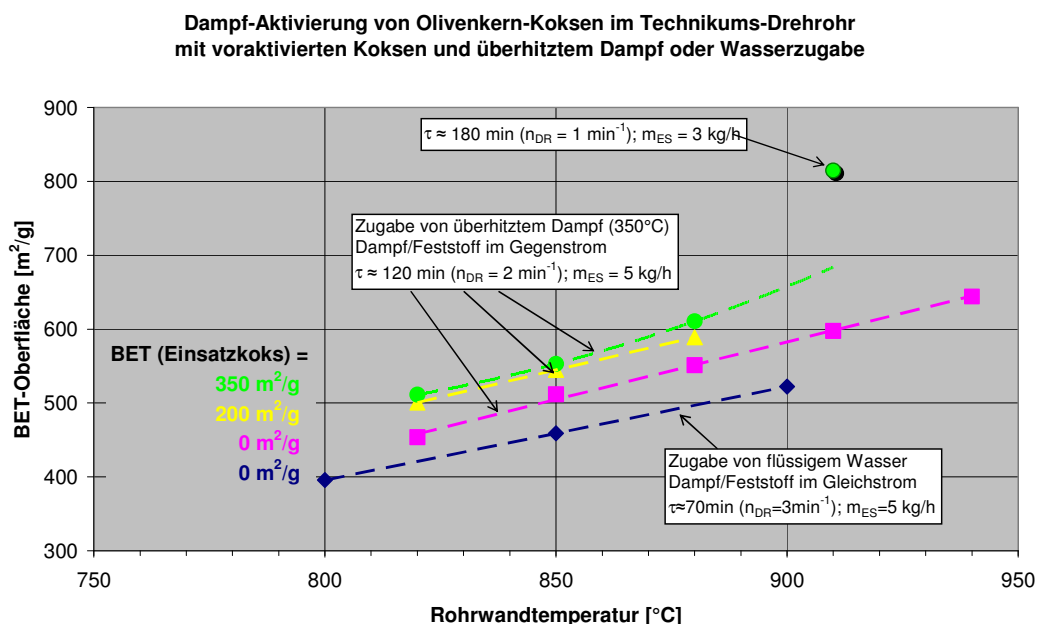


Abb. 5.4-18: BET-Analysenergebnisse von Aktivkoksen, die aus unterschiedlich voraktivierten Pyrolysekoksen hergestellt wurden

Bei den systematischen Verbesserungen des Aktivierungsprozesses mit nicht voraktivierten Pyrolysekoksen wurden die Haupteinflussgrößen Prozesstemperatur, Feststoffverweilzeit und Strömungsführung in einem weiten Parameterfeld variiert. In **Abb. 5.4-19** sind die BET-Werte

der erzeugten Aktivante über der Prozesstemperatur aufgetragen; in **Abb. 5.4-20** dieselben Werte über der Feststoffverweilzeit.

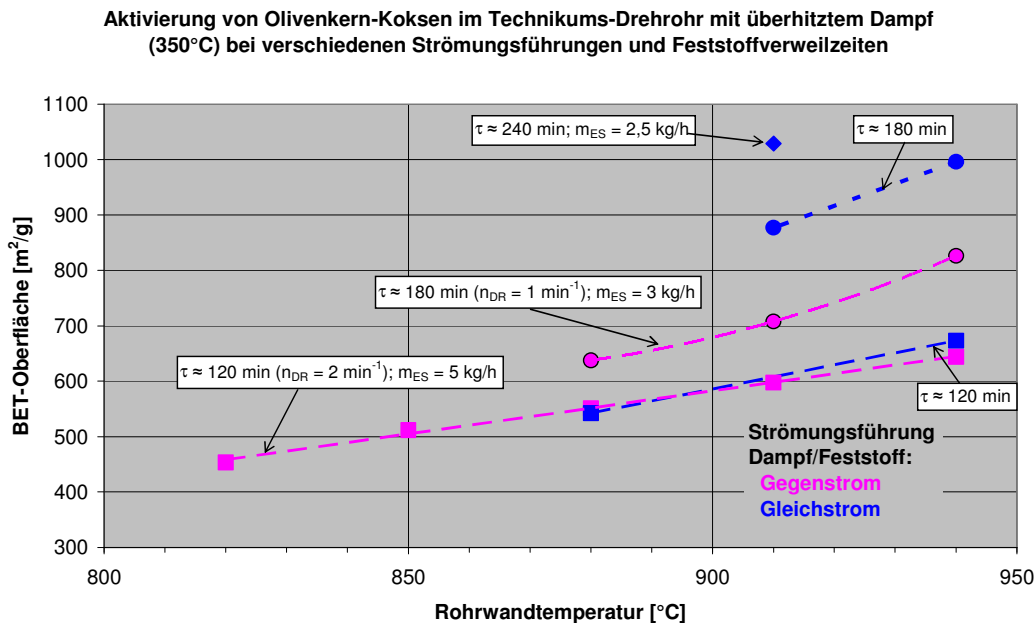


Abb. 5.4-19: BET-Analysenergebnisse von Aktivkoksen als Funktion der Prozesstemperatur

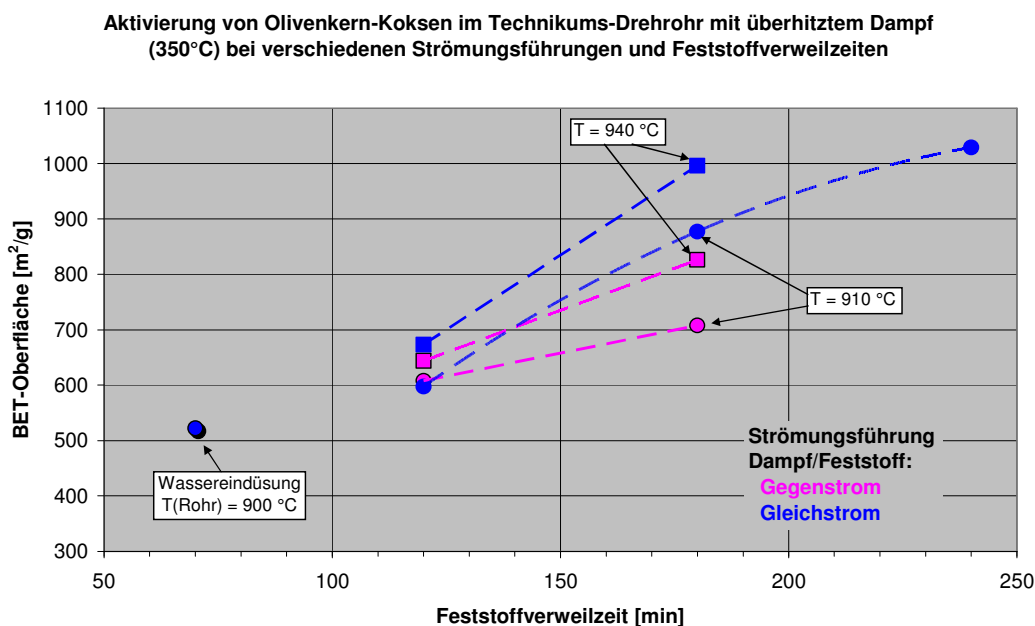


Abb. 5.4-20: BET-Analysenergebnisse von Aktivkoksen als Funktion der Feststoffverweilzeit

Daraus ist zu entnehmen, dass

- die ausschließliche Erhöhung der Prozesstemperatur nur eingeschränkten Erfolg verspricht,
- eine Erhöhung der Feststoffverweilzeit in den Bereich mehrerer Stunden ein erheblich höheres Aktivierungspotential aufweist und
- die Gleichstromführung von Dampf und Gutbett zumindest bei der verwendeten Anlagenkonfiguration im Bereich höherer Feststoffverweilzeiten bessere Ergebnisse liefert.

An drei der erzeugten Aktivkohle wurden weiterführende Analysen zur Ermittlung der Porengrößenverteilung durchgeführt. **Abb. 5.4-21** zeigt das Ergebnis für die Probe 1419-V3, die bei einer Temperatur von 940°C, einer Verweilzeit von ca. 3 Stunden und der Gleichstromein-düsung von auf 350°C überhitztem Dampf gewonnen wurde. Die anderen Proben zeigen ganz ähnliche Verläufe der Porengrößenverteilung, nur mit anderen Absolutwerten der differentiellen Oberflächen. Erwähnenswert ist, dass die dargestellte Verteilung durch Integration eine Gesamtoberfläche von nur 112 m²/g ergibt, wobei der Gesamt-BET-Wert über 1.000 m²/g liegt. Dies liegt an der Auflösungsgrenze des Messgeräts von ca. 1,5 nm. Das bedeutet aber, dass mindestens 900 m²/g den Mikroporen $x < 2$ nm zuzurechnen sind.

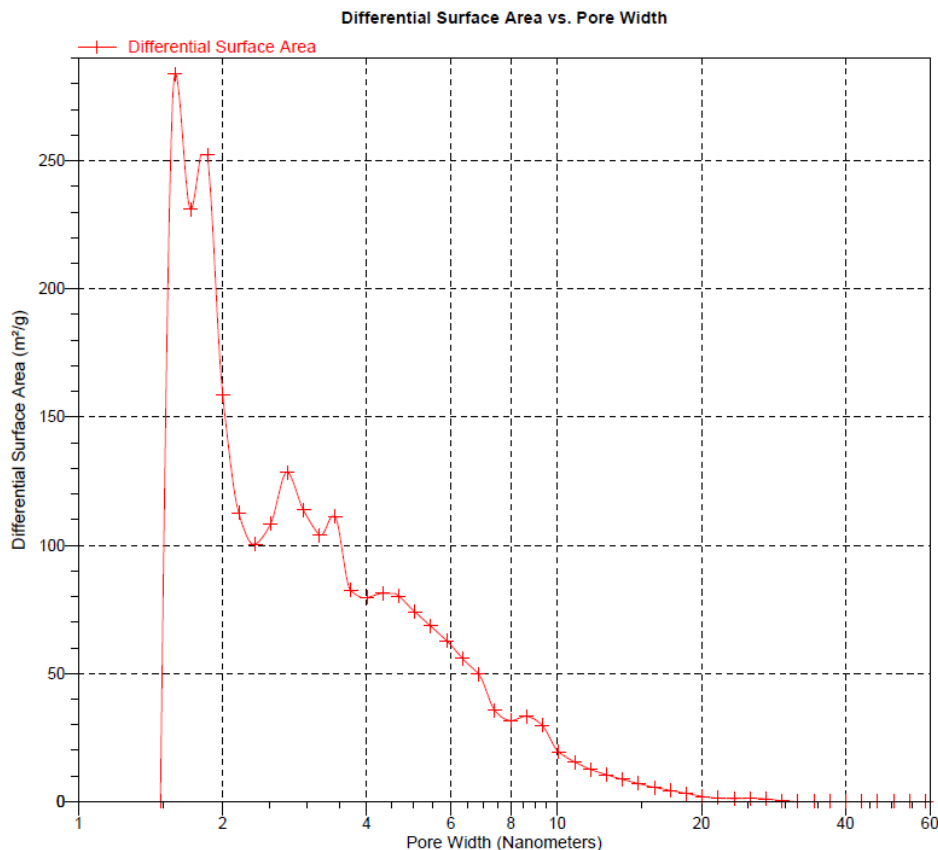


Abb. 5.4-21: Porengrößenverteilung für das Aktivat aus Versuch 1419-V3 ($T = 940^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{h}$, Dampf im Gleichstrom)

Das Volumen der Mikroporen mit $x < 1,5$ nm wird mit 0,38 cm³/g angegeben, das der Mesoporen mit $1,5 \text{ nm} < x < 59$ nm beträgt 0,53 cm³/g. Bei dem letztgenannten Wert schneiden die beiden anderen Proben mit ähnlich hohen BET-Werten 1419-V4 (910°C, $\tau=3\text{h}$) und 1419-V5 (910°C, $\tau=4\text{h}$) mit 0,1 bis 0,2 cm³/g deutlich schlechter ab, während bei allen 3 Proben das Volumen der Mikroporen ungefähr gleich ist. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass für gute Adsorptionseigenschaften einer Aktivkohle nicht nur eine große innere Oberfläche erforderlich ist, sondern auch ein geeignet aufgebautes Porensystem aus Makro-, Meso- und Mikroporen. Nur wenn die zu adsorbierenden Stoffe schnell über genügend große und verzweigte Makro- und Mesoporen in das Korninnere zu den Mikroporen gelangen können, ist eine gute Abscheideleistung möglich. Insofern könnte das Material aus Versuch 1419-V3 gegenüber den anderen Proben Vorteile besitzen, auch wenn die BET-Oberfläche des Kokes aus Versuch 1419-V5 größer ist. Dies müssen die Filterversuche des TZW Karlsruhe erweisen.

REM-Aufnahmen

Von einigen Aktivkoksen wurden fotografische Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop gemacht, siehe **Abbn. 5.4-22 bis 5.4-24**. An einzelnen Stellen der mit hohen Temperaturen behandelten Proben können sinterähnliche Veränderungen der Oberfläche beobachtet werden, was aber nicht großflächig auftritt. Die bei mittleren Vergrößerungen (ca. 5.000x) erkennbaren, über die Oberfläche verstreuten Partikel könnten Aschebestandteile bzw. Salze sein. Bei höheren Vergrößerungen (20.000x und 50.000x) ist das Makroporensystem durch blumenkohlähnliche Strukturen angedeutet.

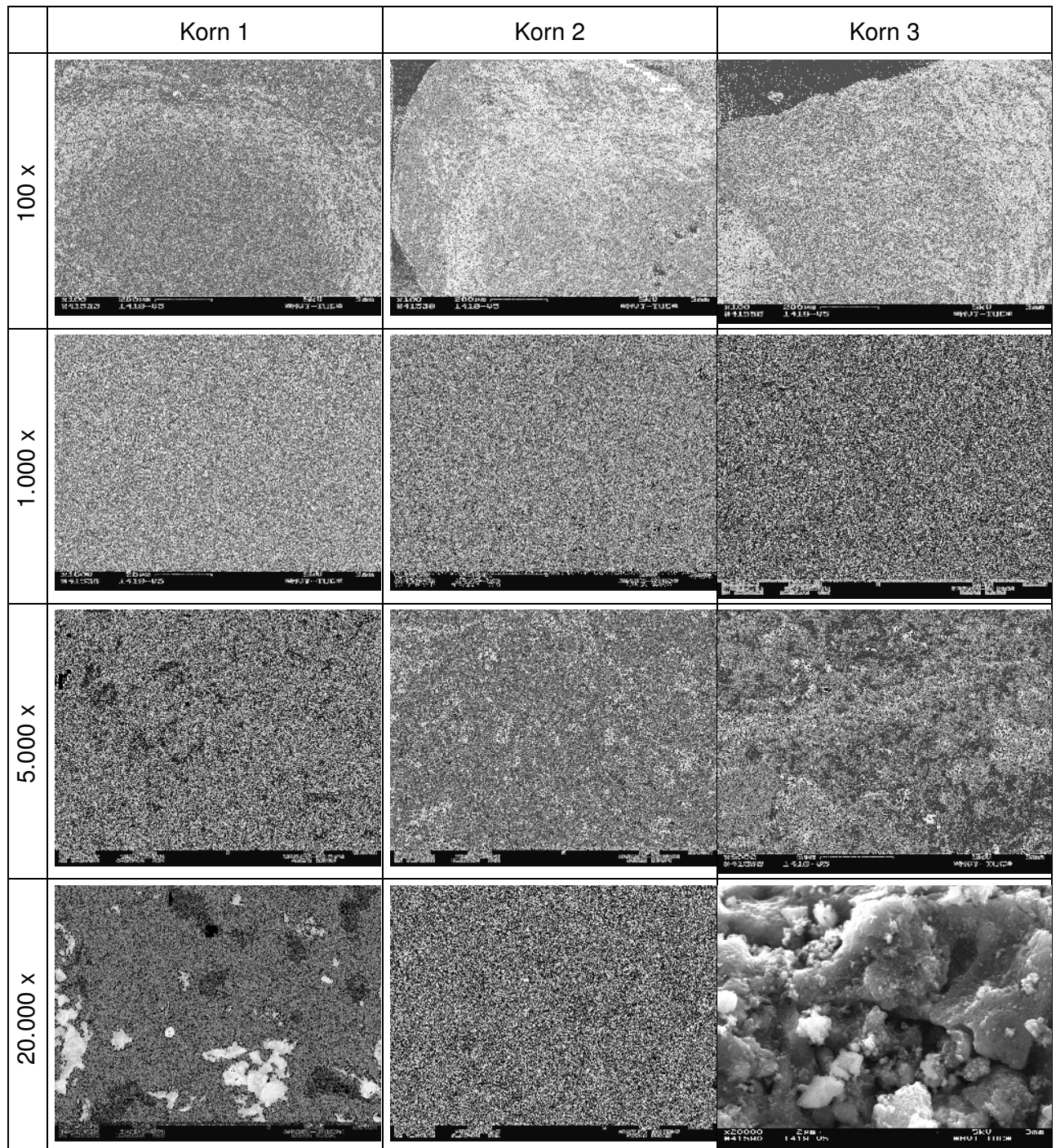


Abb. 5.4-22: REM-Aufnahmen von Aktivkoks 1419-V5 ($T = 910^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4\text{h}$, Dampf im Gleichstrom, $\text{BET} = 1020 \text{ m}^2/\text{g}$)

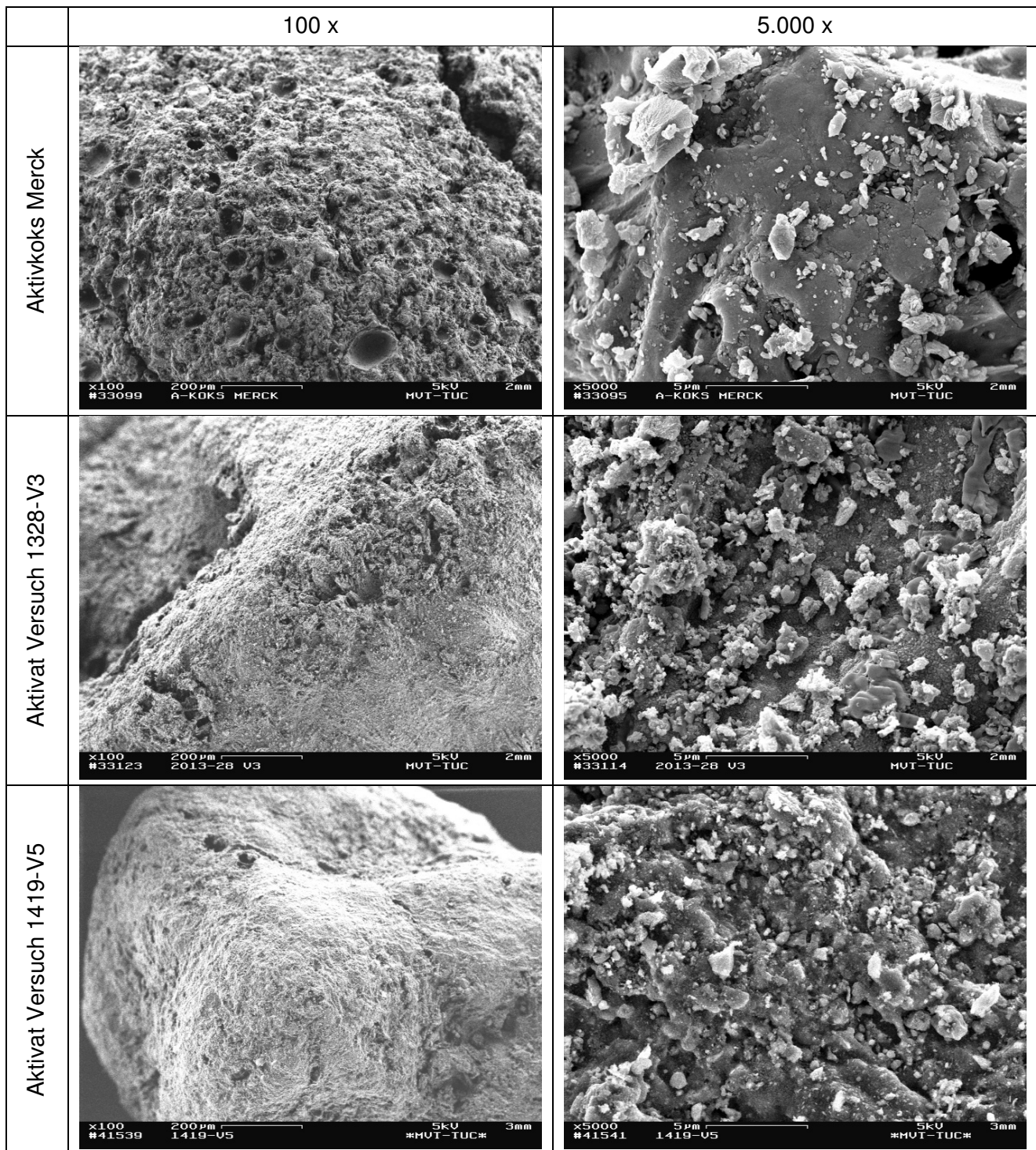


Abb. 5.4-23: Vergleich der REM-Aufnahmen von einer marktgängigen Aktivkohle für Gasprobenahmen (Merck) und zweier Aktivate: 1328-V3 ($T=900^{\circ}\text{C}$, $\tau=1,8\text{h}$, Wasser im Gleichstrom, $\text{BET} = 520 \text{ m}^2/\text{g}$) und 1419-V5 (Daten siehe oben)

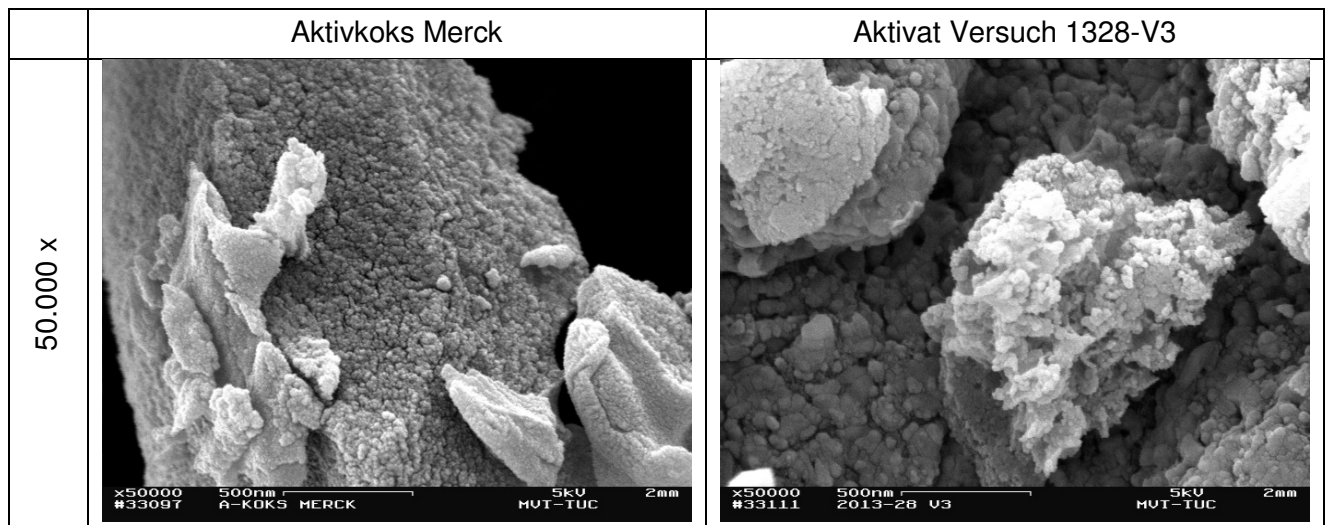


Abb. 5.4-24: Vergleich der höchstaflösenden REM-Aufnahmen von einer marktgängigen Aktivkohle und eines Aktivates (Daten der Versuche siehe oben)

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Forschungsstelle

Das Forschungsvorhaben wurde wegen seiner Komplexität in einer gestuften Vorgehensweise bearbeitet, mit Literatur- und Marktrecherchen beginnend, über Laboranalysen und -versuche schließlich zu umfangreichen Parameterstudien in unterschiedlichen Versuchsanlagen im Technikumsmaßstab.

Zunächst waren geeignete Einsatzstoffe über Literatur- und Marktrecherchen zu ermitteln. Da dies wegen der räumlichen Entfernung zu den Erzeugerländern (hier Spanien und Tunesien) viel Zeit in Anspruch nahm, kamen auch bereits im CUTEC-Institut vorhandene Reste aus einem früheren Projekt zur Auswahl: Oliventrester, also ein Pressrückstand aus der Olivenölproduktion, der sowohl gebrochene Kerne als auch Fruchtfleischreste und Schalen beinhaltet. Als weitere Einsatzstoffe wurden aus Spanien gebrochene extrahierte Kerne aus der Olivenölproduktion und aus Tunesien ganze Kerne von entsteinten Oliven (für den Verzehr) besorgt.

Von diesen drei in die nähere Auswahl gekommenen Einsatzstoffen wurden detaillierte Brennstoffanalysen im CUTEC-Labor erstellt, wozu Kurz-, Elementar-, Spurenanalysen, Brenn- und Heizwertbestimmung sowie die Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens gehörten. Ferner bestimmten wir physikalische Parameter, wie Schüttdichten und Partikelgrößenverteilungen. Dabei fielen bereits große Unterschiede des Tresters gegenüber den Kernen auf: Sowohl der Aschegehalt als auch die Konzentrationen von Spurenelementen wie Kalium, Calcium und Phosphor lagen weitaus höher als bei den Kernen. Im Ascheschmelzverhalten waren die ganzen Kerne aus Tunesien mit relativ niedrigen Ascheerweichungstemperaturen auffällig. Externe Analysen der Einsatzstoffe in einer Thermowaage zur Bestimmung des Entgasungsverhaltens rundeten diesen Teil der Versuche ab.

Weitere Laboruntersuchungen befassten sich mit Parameterstudien im "Reagenzglas-Maßstab" zur Aktivierung von Olivenkernen und -koxen. Die Gasaktivierung von Olivenkernkoxen wurde in einem Röhrenofen bei kontinuierlicher Spülung mit den Aktivierungsmedien Wasserdampf und CO_2 durchgeführt. Bei den 8 durchgeführten Versuchen mit verschiedenen Medien, Versuchsdauern und Temperaturen ergaben sich innere Oberflächen nach Langmuir von bis zu $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Allerdings sind die Versuchsergebnisse nicht unmittelbar auf einen kontinuierlichen Prozess übertragbar. Die chemische Aktivierung von Olivenkernen erfolgte mit den Chemikalien ZnCl_2 , Na_2SO_4 , KOH und H_3PO_4 . In insgesamt 7 Versuchen mit aufwändiger Prozedur wurden Langmuir-Oberflächen von bis zu $700 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt. Das Verfahren wurde aber für eine großtechnische Umsetzung als zu kompliziert und teuer eingestuft.

In einem Batchdrehrohr, das von dem Kooperationspartner Techtrade International ausgeliehen wurde, sind 13 Versuchseinstellungen mit Oliventrester und gebrochenen Kernen, teils gemahlen oder pelletiert, in einem Temperaturfeld von 600°C - 900°C und Verweilzeiten zwischen 45 und 120 Minuten durchgeführt worden. Leider sind die Versuche zumindest beim Aktivierungspotential nicht ohne weiteres auf die Praxisbedingungen übertragbar, da mit erheblichen Stickstoffspülmengen gearbeitet werden musste, um unerwünschte Luftzutritte bei den unvermeidlichen starken Druckschwankungen zu unterbinden. Dadurch ist die Gasatmosphäre im Apparat nicht mehr vergleichbar mit denen in größeren Anlagen ohne wesentliche Inertgaszufuhr. Somit sind die Versuchsergebnisse eher als Anhaltswerte für eine Pyrolyse zu werten.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Olivenresten auf den Kernen, also beim Einsatz von Oliventrester, ergab sich, dass neben der aus den Laboruntersuchungen bekannten schlechten Koksqualität (viel Asche, wenig Kohlenstoff) auch kaum Aktivierungserfolge erzielt werden konnten. Dies gelang bei den Olivenkernen sehr wohl, wenn auch nur mit inneren Oberflächen von bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$ nach Langmuir, entsprechend $400 \text{ m}^2/\text{g}$ nach BET.

Als signifikante Parameter für die Pyrolyse wurden bei den Tests im Batchdrehrohr erkannt: Möglichst extrahierte, gebrochene Olivenkerne als Einsatzstoff verwenden; Temperaturen von mindestens 500°C , besser 600°C und mehr; Verweilzeiten bei Pyrolysetemperatur von mindestens 40 Minuten bei 600°C , bei höheren Temperaturen reichen auch 30 Minuten. Der Einfluss des Füllgrades konnte im Batchdrehrohr leider nicht getestet werden.

Die Versuchsplanung für die Versuche im Technikumsdrehrohr basierte auf Erfahrungswerten, die mit ähnlichen Biomassen gewonnen wurden. Ausgehend von diesen Startwerten erfolgten umfangreiche Variationen der Haupteinflussgrößen Temperatur, Verweilzeit, Füllgrad, Strömungsführung usw., wobei nach Abschluss jeder Versuchswoche genaue Analysen des Behandlungserfolgs durchgeführt wurden. Dadurch war es möglich, sich schrittweise optimalen Prozessparametern zu nähern, ohne ein mathematisches Modell zu bemühen. Allerdings war diese Vorgehensweise auch sehr zeitaufwändig, da einige Analysen der Produkte in auswärtigen Laboren durchgeführt werden mussten und erst nach mehreren Wochen die Ergebnisse vorlagen. Insgesamt wurden in 8 Versuchswochen 40 Versuche zur Pyrolyse und Aktivierung durchgeführt.

Anfängliche Versuche zur direkten Aktivierung der Einsatzstoffe während der Pyrolyse wurden nach 2 Versuchswochen aufgegeben, da sie nicht den erhofften Erfolg hatten. Es stellte sich auch nicht als sinnvoll heraus, die relativ geringen Ansprüche der Pyrolyse mit den recht hohen der Aktivierung zu verschmelzen. Letztere funktioniert bei der ausschließlich eingesetzten

Verfahrensvariante der Dampfaktivierung am Besten unter einer reinen Wasserdampf-atmosphäre und nicht in einem Gemisch von Pyrolysegasen. Somit waren die Prozessbedingungen für die Pyrolyse aus Erfahrung relativ schnell geklärt. Bei einer Temperatur von 600°C, einer Verweilzeit der Feststoffe von mindestens 30 Minuten und einem flachen Gutbett ist bei einer Gleichstromführung der Pyrolysegase ein hinreichend großer Durchsatz möglich, bei guter Qualität von Pyrolysekoks und -gas. Wie bereits zuvor bei den Brennstoffanalysen und in Laborversuchen ermittelt, wurde auch hier festgestellt, dass sich ausschließlich die extrahierten, gebrochenen Olivenkerne als Einsatzstoff eignen. Oliventrester sind für den angestrebten Anwendungsfall der Kokse ungeeignet.

Die Aktivierung der Pyrolysekokse musste in dem oben beschriebenen zeitraubenden Verfahren des stufenweise Herantastens optimiert werden. Dabei stellte sich heraus, dass vor allem die Verweilzeit der Kokse bei genügend hohen Temperaturen von über 900°C der entscheidende Parameter zur Steuerung der Produktqualität ist. Gleichstromführung von möglichst hoch überhitztem Dampf ist, zumindest bei der verwendeten Anlagenkonfiguration, auch förderlich. Bei einem sehr flachen Gutbett (geringer Durchsatz) konnten die besten Behandlungserfolge mit Verweilzeiten von 3 bis 4 Stunden erzielt werden. Dabei wurden Aktivkokse mit BET-Oberflächen von über 1000 m²/g erzeugt, die auch bei den trinkwasserspezifischen Untersuchungen zur Absorption organischer Schadstoffe gut abschnitten. Versuche zur weiteren Verbesserung des Prozesses durch den Einbau eines statischen Mischers zwecks besserer Gutbettdurchmischung mussten vorzeitig abgebrochen werden, da das Material des Mischers den hohen Temperaturen nicht standhielt und durch Materialerweichung mechanisch versagte.

Massen- und Energiebilanzierungen wurden bei allen Versuchsauswertungen vorgenommen. Die Energiebilanzen sind aber nur für die verwendete Anlagenkonfiguration gültig, die sich als Forschungsanlage sehr von einer kommerziellen Anlage unterscheidet. Da jedoch für alle Stoffströme detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Heizwerte vorliegen, ist eine Anpassung an eine konkret projektierte Großanlage möglich. Die Massenbilanzen wurden bereits durch Eliminierung kleinanlagenspezifischer Besonderheiten, beispielsweise die Verdünnung der Pyrolysegase durch Spülstickstoffmengen, allgemeingültig angepasst und sind unmittelbar für die Projektierung von Großanlagen verwendbar.

Es liegen genügend Erkenntnisse zur technischen Pyrolyse und Aktivierung von Olivenkernen vor, um eine Großanlage projektieren zu können. Die besonderen Erfordernisse bei der Anwendung der Aktivkokse im Bereich der Wasserreinhaltung müssen ggf. noch optimiert werden.

Clausthal-Zellerfeld, 31.10.2014

Dr.-Ing. Stefan Vodegel

Dipl.-Ing. Milan Davidovic

6 Verzeichnisse

6.1 Tabellenverzeichnis

Nr.	Bezeichnung	Seite
5.1-1	Brennstoffanalysen der Olivenkerne und des Oliventresters	8
5.1-2	Probenmaterialien für die TGA	11
5.1-3	Quantitative Auswertung der TGA, Proben 1 und 3 (Oliventrester)	14
5.1-4	Quantitative Auswertung der TGA, Proben 2 und 4 (Olivenkerne)	14
5.1-5	Überblick der Versuchseinstellungen	17
5.1-6	Massenbestimmungen der Aktivierungen	18
5.1-7	Analysenergebnisse der aktivierten Pyrolysekokse	18
5.1-8	Parameter chemische Aktivierung	20
5.1-9	Massenbestimmungen der Aktivierungen	20
5.1-10	Analysenergebnisse der aktivierten Pyrolysekokse	20
5.2-1	Überblick der Versuchseinstellungen	24
5.2-2	DOC-Werte ausgewählter Proben	28
5.4-1	Übersicht des gesamten Versuchsprogramms im Technikumsdrehrohr	38
5.4-2	Versuchseinstellungen der Pyrolyseversuche im Technikumsdrehrohr	39
5.4-3	Versuchseinstellungen der Aktivierungsversuche im Technikumsdrehrohr	41

6.2 Abbildungsverzeichnis

Nr.	Bezeichnung	Seite
3-1	Einbindung der CUTEC in das Gesamtvorhaben	5
5.1-1	Schematischer Ablauf der industriellen Olivenöl-Herstellung	7
5.1-2	Partikelgrößenverteilungen der Olivenkerne und des Oliventresters	9
5.1-3	Inkohlungsdiagramm nach Van-Krevelen mit den Analysendaten für Olivenkerne und Oliventresters	10
5.1-4	Probenmaterial im Lieferzustand und im aufbereiteten Zustand, oben Probe 1, unten Probe 2	11
5.1-5	Probenmaterial im Lieferzustand und im aufbereiteten Zustand, oben Probe 3, unten Probe 4	12
5.1-6	TGA und DTG-Kurven, Probe 1 Oliventresters Spanien, 10K/min	12
5.1-7	TGA und DTG-Kurven, Probe 4 Olivenkerne Spanien, 10K/min	13
5.1-8	TGA- und DTG-Kurve von Olivenkernen	15
5.1-9	Vertikaler Röhrenofen (links) und Glasapparatur (rechts)	16
5.1-10	Langmuir-Oberflächen der gasaktivierten Proben	19
5.1-11	Langmuir-Oberflächen der chemisch aktivierten Proben	21
5.2-1	Batchdrehrohr Typ HT11	22
5.2-2	Optimierte Befüllung des Drehrohres; Förderschnecke mit Olivenkernen	23
5.2-3	Gaszusammensetzung und Temperaturverlauf V12 im Batchdrehrohr	25
5.2-4	Gaszusammensetzung der Versuchseinstellungen gemittelt über die Zeitspanne der Befüllung	25
5.2-5	Probenentnahme aus dem Batchdrehrohr	26
5.2-6	Zusammensetzung der Kokse	27
5.2-7	Van-Krevelen-Diagramm mit Einordnung der Kokse	27
5.2-8	REM-Aufnahmen Pyrolysekoks V1-1 (1mm, 50µm)	28
5.2-9	REM-Aufnahmen Pyrolysekoks V2 (50µm, 50µm)	29
5.2-10	REM-Aufnahmen Pyrolysekoks V4 (20µm, 200µm)	29
5.2-11	IUPAC Klassifizierung von Adsorptionsisothermen	30
5.2-12	Langmuir-Oberfläche der Pyrolysekokse aus dem Batchdrehrohr	31
5.3-1	Vergleich der Einsatzstoffe und der daraus erzeugten Pyrolysekokse anhand der Kurzanalysen	32
5.3-2	Koksausbeute verschiedener Einsatzstoffe als Funktion der Pyrolysetemperatur	33
5.3-3	Kohlenstoffumsatzgrad als Funktion der Pyrolysetemperatur (Verweilzeit 40 min)	33
5.3-4	Kohlenstoffumsatzgrad als Funktion der Verweilzeit (Temperatur 800°C)	34
5.3-5	BET-Oberflächen dampfaktivierter Pyrolysekokse als Funktion der Prozesstemperatur	35
5.4-1	Schema des CUTEC-Pyrolysedrehrohres	36

5.4-2	Neue Beschickung mit Schubboden (links) und Doppelpendelklappen (rechts)	37
5.4-3	Statischer Gutbett-Mischer im Einbauzustand (links) und als Knäuel im Drehrohr nach thermischer Überlastung (rechts)	37
5.4-4	Statischer Mischer nach Materialerweichung durch thermische Überlastung, ausgebaut	38
5.4-5	Kondensierter Pyrolyseteer auf der Eintragschnecke (links) und am „kalten“ Drehrohrende (rechts)	40
5.4-6	Ergebnisse einer Modellrechnung für die Eigenschaften des Gutbettes	40
5.4-7	Massenbilanzen bei der Pyrolyse von Olivenkernen (OK) und -trester (OT) (normaler bis erhöhter Temperaturbereich)	43
5.4-8	Massenbilanzen bei der Pyrolyse von Olivenkernen (OK) (hoher Prozess-temperaturbereich)	44
5.4-9	Permanentgaszusammensetzung bei Pyrolyse von Olivenkernen und – trester	45
5.4-10	Permanentgaszusammensetzung bei Pyrolyse von Olivenkernen im Bereich hoher Prozesstemperaturen	45
5.4-11	Ergebnisse der Kurzanalyse von Pyrolysekoks aus Olivenkernen und - trester	46
5.4-12	Siebanalyse von Olivenkernen und daraus erzeugten Pyrolysekoks	47
5.4-13	BET-Werte von Pyrolysekoks aus Olivenkernen (ohne zusätzliche Aktivierung)	48
5.4-14	Massenbilanz bei der Dampfaktivierung im Gleichstrom	49
5.4-15	Permanentgaszusammensetzung bei der Dampfaktivierung von Pyrolyse- koks	49
5.4-16	Aschegehalt der aktivierten Kokse als Funktion von wichtigen Prozess- parametern	50
5.4-17	Siebanalysen von aktivierten Pyrolysekoks und dem Ausgangsmaterial	51
5.4-18	BET-Analysenergebnisse von Aktivkoks, die aus unterschiedlich vorakti- vierten Pyrolysekoks hergestellt wurden	52
5.4-19	BET-Analysenergebnisse von Aktivkoks als Funktion der Prozesstem- peratur	53
5.4-20	BET-Analysenergebnisse von Aktivkoks als Funktion der Feststoffver- weilzeit	53
5.4-21	Porengrößenverteilung für das Aktivat aus Versuch 1419-V3 (T = 940°C, τ = 3h, Dampf im Gleichstrom)	54
5.4-22	REM-Aufnahmen von Aktivkoks 1419-V5 (T = 910°C, τ = 4h, Dampf im Gleichstrom, BET = 1020 m ² /g)	55
5.4-23	Vergleich der REM-Aufnahmen von einer marktgängigen Aktivkohle für Gasprobenahmen (Merck) und zweier Aktivates: 1328-V3 und 1419-V5	56
5.4-24	Vergleich der höchstaflösenden REM-Aufnahmen von einer markt- gängigen Aktivkohle und eines Aktivates (Daten der Versuche siehe oben)	57