

Transformation brasilianischer
Biorestmassen zu umschlagfähigen
Stoff- und Energieträgern,
Teilvorhaben 2: Agglomeration

Akronym: TRABBIO

Förderkennzeichen: FKZ 033R211B



Ihre Ansprechpartner für diesen Bericht

Name	Telefon	E-Mail
Dr.-Ing. Daniel Hochstädt	05323 726 284	daniel.hochstaedt@cutec.de
Dr.-Ing. Andreas Sauter	05323 726 270	andreas.sauter@cutec.de
Dipl.-Ing. Felix Müller	05323 726-246	felix.mueller@cutec.de

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Potenzialermittlung zu biogenen Reststoffströmen in Deutschland und Brasilien	1
2.1	Deutschland	2
2.1.1	Ackerbau.....	2
2.1.2	Nutztierhaltung	3
2.1.3	Forstwirtschaft und Landschaftspflege	4
2.1.4	Weitere potenzielle Reststoffströme	4
2.1.5	Gärreste.....	5
2.1.6	Schlussfolgerungen zu verfügbaren Bioestmassen in Deutschland.....	5
2.2	Brasilien	5
2.2.1	Zuckerrohr.....	8
2.2.2	Mais	11
2.2.3	Maniok	12
2.2.4	Schlussfolgerungen zu verfügbaren Bioestmassen in Brasilien.....	12
2.3	Vergleich des biogenen Reststoffaufkommens in Deutschland und Brasilien	13
3.	Pyrolytische Aufbereitung der biogenen Reststoffe	14
3.1	Pyrolyse	14
3.2	CUTEC-Versuchsanlagen	14
3.2.1	Laborofen.....	15
3.2.2	Kleines Drehrohr	16
3.2.3	Großes Drehrohr	19
3.3	Einsatzstoff-Analysen.....	21
3.4	Pyrolyseversuche.....	24
3.4.1	Versuche im kleinen Drehrohr	24
3.4.2	Versuche im großen Drehrohr	25
3.5	Dampfaktivierung	30
3.5.1	Dampfaktivierung im Drehrohr.....	30
3.5.2	Dampfaktivierung im Laborofen.....	31

3.6	Messungen an der Pilotanlage bei REW	33
4.	Mechanische Aufbereitung der biogenen Reststoffe.....	37
4.1	Anforderungen an die hergestellten Agglomerate.....	37
4.2	Konditionierungstechniken	37
4.2.1	Zerkleinerung	37
4.2.2	Agglomeration.....	38
4.2.3	Bindungskräfte innerhalb der Agglomerate.....	40
4.3	Untersuchungen unterschiedlicher Bindemittel und Bindemittelkombinationen.....	42
4.3.1	Anorganischer Dünger	42
4.3.2	Cellulosebasierter Klebstoff.....	42
4.3.3	Melasse und Löschkalk	42
4.3.4	Altpolymere	43
4.3.5	Altbrot und Speisestärke	43
4.3.6	Kalk.....	43
5.	Materialien und Methoden zur mechanischen Aufbereitung der Kokse.....	44
5.1	Genutzte Aufbereitungsverfahren.....	44
5.1.1	Mahlen und Homogenisieren.....	44
5.1.2	Sieben.....	46
5.1.3	Agglomerationstechnik	46
5.2	Genutzte Analysenmethoden	49
5.2.1	Partikelgrößenverteilung	50
5.2.2	Chemische Analytik.....	51
5.2.3	Messung des Kontaktwinkels	54
5.2.4	Gefügeuntersuchungen.....	55
5.2.5	BET-Untersuchung.....	56
5.3	Mechanische Untersuchungen	56
5.3.1	Falltests.....	56
5.3.2	Druckfestigkeitstests	57
5.3.3	Trommeltests	57
5.4	Statistische Auswertung	58

6.	Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Bindemittel	60
6.1.1	Durchführung der Tastversuche zur Eignung der einzelnen Bindemittel.....	60
6.1.2	Ergebnisse der Tastversuche.....	62
6.2	Tastversuche zur Ermittlung der benötigten Flüssigkeitsmenge	62
7.	Analytische Betrachtung der untersuchten biogenen Reststoffe und Kokse	63
7.1	Brennstofftechnische Untersuchung	63
7.2	Elementaranalyse	72
7.3	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma	74
7.4	Kontaktwinkelmessung.....	77
7.5	BET-Untersuchungen.....	78
7.6	Gefügeuntersuchungen.....	78
8.	Mechanische Untersuchungen	85
8.1	Falltests.....	85
8.1.1	Agglomerate aus Bagassekoks	86
8.1.2	Agglomerate aus Gärrestekoks	86
8.1.3	Vergleich der Falltests.....	87
8.2	Druckfestigkeitsuntersuchungen.....	88
8.2.1	Agglomerate aus Bagassekoks	88
8.2.2	Agglomerate aus Gärrestekoks	90
8.2.3	Vergleich der Druckfestigkeitsuntersuchungen.....	91
8.3	Trommeltests	91
8.3.1	Agglomerate aus Bagassekoks	92
8.3.2	Agglomerate aus Gärrestekoks	94
8.3.3	Vergleich der Trommeltests.....	96
8.4	Interpretation der Ergebnisse	98
9.	Entwicklung von möglichen Szenarien	107
9.1	Landwirtschaft.....	107
9.2	Ausgangsstoff für die chemische Grundstoffindustrie.....	108
9.3	Nutzung zur Abwasseraufreinigung.....	108
10.	Zusammenfassung und Ausblick	109

11. Literatur 110

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Biorestmassenaufkommen in Deutschland im Jahr 2021	2
Abbildung 2-2 Anfallende Produktions- und Reststoffmengen in der deutschen Landwirtschaft im Jahr 2021	3
Abbildung 2-3 Biorestmassenaufkommen in Brasilien im Jahr 2021	6
Abbildung 2-4 Anfallende Mengen an landwirtschaftlichen Produkten und Reststoffen innerhalb der brasilianischen Landwirtschaft im Jahr 2021	7
Abbildung 2-5 Verteilung des Zuckerrohranbaus auf die Bundesstaaten in Brasilien, Punkte: Probenahmestellen der Untersuchung	8
Abbildung 2-6 Jährliche Produktionsmenge der Zuckerrohrindustrie in Brasilien	9
Abbildung 2-7 Zuckerrohrraffinerie in Campos dos Goytacazes	10
Abbildung 2-8 Zuckerrohrbagasse in Campos dos Goytacazes.....	11
Abbildung 2-9 Vergleich des biogenen Reststoffaufkommens im Jahr 2021 in Deutschland und Brasilien	13
Abbildung 3-1: Laborofen	15
Abbildung 3-2: Detail Laborofen - Probenbehälter.....	16
Abbildung 3-3: Foto des eingesetzten kleinen Pyrolyse-Drehrohres	17
Abbildung 3-4: Eintragsseite kleines Drehrohr; links Dampfzufuhr, rechts Doppelmantelrohr 19	
Abbildung 3-5: Schema der Pyrolysedrehrohr-Pilotanlage des CUTEC Forschungszentrums 20	
Abbildung 3-6: Flüchtige Bestandteile in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bei kurzer und langer Verweilzeit für Gärreste und Bagasse in ersten Versuch am kleinen Drehrohr	25
Abbildung 3-7: Restflüchtigen- und Kohlenstoffgehalte in den erzeugten Biomasse-Koksen 26	
Abbildung 3-8: Produktverteilungen bei den Pyrolyseversuchen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur	27
Abbildung 3-9: Gasausbeute in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur	29
Abbildung 3-10: Fotos zu den Drehrohrversuchen: 1 Biomassevorlage-Bunker, 2 Kondensatprobennahme, 3 mit Koks abgefüllte Fässer, 4 Bagasse-Koks	30
Abbildung 3-11: Oberflächen der aktivierten Kokse in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur	31
Abbildung 3-12: Fließbild der REW-Pilotanlage und Gas-Messstellen	33
Abbildung 3-13: Gasprobennahmen an REW-Technikumsanlage	34
Abbildung 3-14: Zeitlicher Verlauf der NO _x -Werte an der REW-Pilotanlage	36
Abbildung 4-1 Wirkprinzipien unterschiedlicher Pressagglomerationsverfahren	39
Abbildung 4-2 Verformung der Partikel beim Verdichten	40

Abbildung 5-1 Exzentrerschwingmühle im CUTEC Forschungszentrum, rechts unten: genutzte Mahlkörper	45
Abbildung 5-2 Mahlkörper und -gefäß der Scheibenschwingmühle, 1: Mahlgefäß, 2: Gefäßdeckel, 3: Mahlkörper	46
Abbildung 5-3 Verwendete Pressform und skizzierter Aufbau des Pressvorgangs in der Pressform.....	47
Abbildung 5-4 Verwendete Mischgeometrie, 1: Schneideinsatz, 2: untere Abschabvorrichtung.....	48
Abbildung 7-1 Entwicklung des Aschegehalts entlang der Prozesskette für Zuckerrohrbagasse	65
Abbildung 7-2 Entwicklung des Gehalts an fixem Kohlenstoff entlang der Prozesskette für Zuckerrohrbagasse	66
Abbildung 7-3 Entwicklung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen entlang der Prozesskette für Zuckerrohrbagasse	67
Abbildung 7-4 Entwicklung des Aschegehalts entlang der Prozesskette für Gärreste.....	69
Abbildung 7-5 Entwicklung des Gehalts an fixem Kohlenstoff entlang der Prozesskette für Gärreste	70
Abbildung 7-6 Entwicklung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen entlang der Prozesskette für Gärreste	71
Abbildung 7-7 Überblicksdarstellung des Schliffs der Probe GR 600 25 %, dargestellt: 1: Koksphase, 2: Bindemittelphase, 3: Poren	79
Abbildung 7-8 Wabenstrukturen der Koksphase innerhalb des Agglomerats.....	80
Abbildung 7-9 Artefakte innerhalb des Agglomerats	81
Abbildung 7-10 Überblicksdarstellung des Schliffs der Probe BG 600 25 %	82
Abbildung 7-11 Wabenstrukturen innerhalb des Agglomerats	83
Abbildung 7-12 Artefakte im Schliff der Probe BG 600 25 %	84
Abbildung 7-13 Randbereiche des Schliffs der Probe BG 600 25 %.....	85
Abbildung 8-1 Gemittelte maximale Bruchkraft der Agglomerate aus Bagassekoks	88
Abbildung 8-2 Gemittelte maximale Bruchkraft der Agglomerate aus Gärrestekoks	90
Abbildung 8-3 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der Trommeltests mit Bagassekoks	92
Abbildung 8-4 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der Trommeltests mit Gärrestekoks	95
Abbildung 8-5 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der Trommeltests mit Vergleichsproben	97
Abbildung 8-6 Vergleich der Micum-Werte der Biomassekoksagglomerate mit handelsüblichen Produkten.....	98

Abbildung 8-7 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Aschegehalt für Bagassekoks	102
Abbildung 8-8 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Aschegehalt für Gärrestekoks	102
Abbildung 8-9 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Kontaktwinkel für Gärrestekoks	103
Abbildung 8-10 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Kontaktwinkel für Bagassekoks	104
Abbildung 8-11 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft von der spezifischen Oberfläche für Gärrestekoks	104
Abbildung 8-12 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft von der spezifischen Oberfläche für Bagassekoks	105
Abbildung 8-13 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom D_{80} der Partikelgrößenverteilung für Bagassekoks	105
Abbildung 8-14 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom D_{80} der Partikelgrößenverteilung für Gärrestekoks	106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1 Kurzanalyse der eingesetzten Biomassen; wf: wasserfrei	21
Tabelle 3-2 Elementaranalysen der Einsatzstoffe; wf: wasserfrei	22
Tabelle 3-3 Spurenanalyse Bagasse und Gärreste; wf: wasserfrei	23
Tabelle 3-4 Brennstoffeigenschaften; wf: wasserfrei	23
Tabelle 3-5 Gaszusammensetzung und Heizwerte der erzeugten Pyrolysegase	28
Tabelle 3-6 Zusammensetzung Pyrolysegas, REW-Pilotanlage	35
Tabelle 3-7 Vergleich typischer Messwerte mit Grenzwerten nach TA-Luft.....	37
Tabelle 6-1 Zusammenfassung der Vorbehandlungsschritte der genutzten Bindemittel	61
Tabelle 6-2 Ergebnisse der Falltests der Tastversuche (x = Misserfolg, ✓ = Erfolg)	62
Tabelle 7-1 Ergebnisse der brennstofftechnische Untersuchung der pyrolysierten Bagasse	64
Tabelle 7-2 Brennstofftechnische Untersuchung der pyrolysierten Gärreste.....	68
Tabelle 7-3 Ergebnisse der Elementaranalyse von Gärresten und Zuckerrohrbagasse im Rohzustand	72
Tabelle 7-4 Ergebnisse der Elementaranalyse der Gärrestekokse bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen	73
Tabelle 7-5 Ergebnisse der Elementaranalysen der Zuckerrohrbagassekokse bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen.....	74
Tabelle 7-6 Ergebnisse der ICP-OES-Messungen für Zuckerrohrbagassekoks (Ergebnisse in mg/g).....	75
Tabelle 7-7 Ergebnisse der ICP-OES-Messungen für Gärrestekoks (Ergebnisse in mg/g) ...	76
Tabelle 7-8 Kontaktwinkel der Proben aus Bagassekoks	77
Tabelle 7-9 Kontaktwinkel der Proben aus Gärrestekoks	77
Tabelle 7-10 Ergebnisse der BET-Messungen	78
Tabelle 8-1 Ergebnisse der Falltests für Zuckerrohrbagassekoks.....	86
Tabelle 8-2 Ergebnisse der Falltests für Gärrestekoks	87
Tabelle 8-3 Ermittelte Konstanten für die Regressionskurven für Zuckerrohrbagassekoks ...	89
Tabelle 8-4 Ermittelte Konstanten für die Regressionskurven für Gärrestekoks.....	91
Tabelle 8-5 Kennzahlen der Trommeltests mit Bagassekoks.....	94
Tabelle 8-6 Kennzahlen der Trommeltests mit Gärrestekoks.....	96
Tabelle 8-7 Kennzahlen der Trommeltests mit Vergleichsproben	97
Tabelle 8-8 Ergebnisse des Levene-Tests.....	99
Tabelle 8-9 Ergebnisse der Welch-ANOVA	99
Tabelle 8-10 Ergebnisse des Games-Howell-Tests für die Bagassekoksproben	100
Tabelle 8-11 Ergebnisse des Games-Howell-Tests für die Gärrestekoksproben	100

1. Einleitung

Mit Blick auf den stetig voranschreitenden Klimawandel und die damit verbundenen Auswirkungen auf das menschliche Dasein sind im Zuge der vergangenen Jahre Technologien zur Einsparung von CO₂ immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt. Eine Möglichkeit, diesem auch politisch gestützten Ziel nachzukommen, ist die Substitution von Kohlenstoffträgern bisher fossilen Ursprungs durch regenerative Materialien. Diese können aus unterschiedlichen Quellen bezogen werden, die von Reststoffströmen aus dem urbanen Sektor über industrielle Reststoffe bis hin zu landwirtschaftlichen Nebenprodukten reichen. Das hier dargestellte Projekt TRABBIO, Teilvorhaben 2: Agglomeration basiert auf den Vorarbeiten des CUTEC Forschungszentrums im ebenfalls durch das BMBF geförderten Verbundvorhaben COBI – CO₂-neutrale Substitution von Koks durch Biomasserückstände in den Hochöfen der Eisen- und Stahlerzeugung. Im Zuge dieses Projekts konnte bereits gezeigt werden, dass durch den Einsatz einer entsprechenden Aufbereitungsroutine der bislang nicht vollumfänglich genutzte Reststoff Zuckerrohrbagasse innerhalb von Hochöfen anteilig als Substitut für fossile Kokskohle genutzt werden kann. Eine der zentralen Herausforderungen bei der Aufbereitung der Reststoffe waren hierbei die sehr spezifischen Anforderungen, die durch die zugrundeliegenden Prozesse innerhalb der Gießerei an die Agglomerate gestellt wurden. Diese Arbeiten stellten den Ausgangspunkt für die weiterführenden Fragestellungen im Projekt TRABBIO dar. Hier sollte nun betrachtet werden, inwieweit eine Nutzung des Reststoffs Zuckerrohrbagasse in weiterführenden Bereichen möglich ist. Ziel des Gesamtvorhabens war dabei eine ganzheitliche Betrachtung und Verbesserung des Prozesses beginnend bei der landwirtschaftlichen Kultivierung des Zuckerrohrs über die Ernte und die nachfolgende Weiterverarbeitung bis hin zum tatsächlichen Einsatzszenario. Zur Abbildung dieser Gesamthematik greifen die Beiträge der einzelnen Partner ineinander und ergänzen sich.

Zielstellung des CUTEC Forschungszentrums war die Entwicklung der Aufbereitungsroutine beginnend bei der Pyrolyse der Biomasse hin zu den entsprechenden Biokoksen, gefolgt von der mechanischen Weiterverarbeitung zu nutzbaren Agglomeraten (Teilvorhaben 2 Agglomeration).

2. Potenzialermittlung zu biogenen Reststoffströmen in Deutschland und Brasilien

Die im Zuge des Projekts TRABBIO entwickelten Prozesse zielen auf eine nachhaltige Optimierung bestehender Reststoffströme für einen Einsatz in der bestehenden industriellen Landschaft ab. Um hier einen relevanten Impact erzeugen können, müssen die

entsprechenden Reststoffe in ausreichender Menge verfügbar sein. Die schließt die Anforderung mit ein, dass es für den entsprechenden biogenen Reststoffstrom keinen oder zumindest nur wenige Konkurrenznutzungen gibt. Zur Feststellung des tatsächlichen Potenzials für die entwickelten Aufbereitungsroutinen und mögliche alternative Ausgangsstoffe werden im Folgenden die Potenziale für biogene Reststoffe in Deutschland und Brasilien näher beleuchtet. Die Betrachtung sowie die Untersuchungen wurden auch für den deutschen Raum durchgeführt, um hier mögliche Transferpotenziale für die entwickelten Lösungen für den deutschen Raum zu untersuchen.

2.1 Deutschland

Innerhalb Deutschlands fällt ein breites Spektrum unterschiedlicher biogener Reststoffe in verschiedenen Sektoren an [Sauter 2022]. Die Zusammensetzung des deutschen biogenen Reststoffaufkommens nach Quellen ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

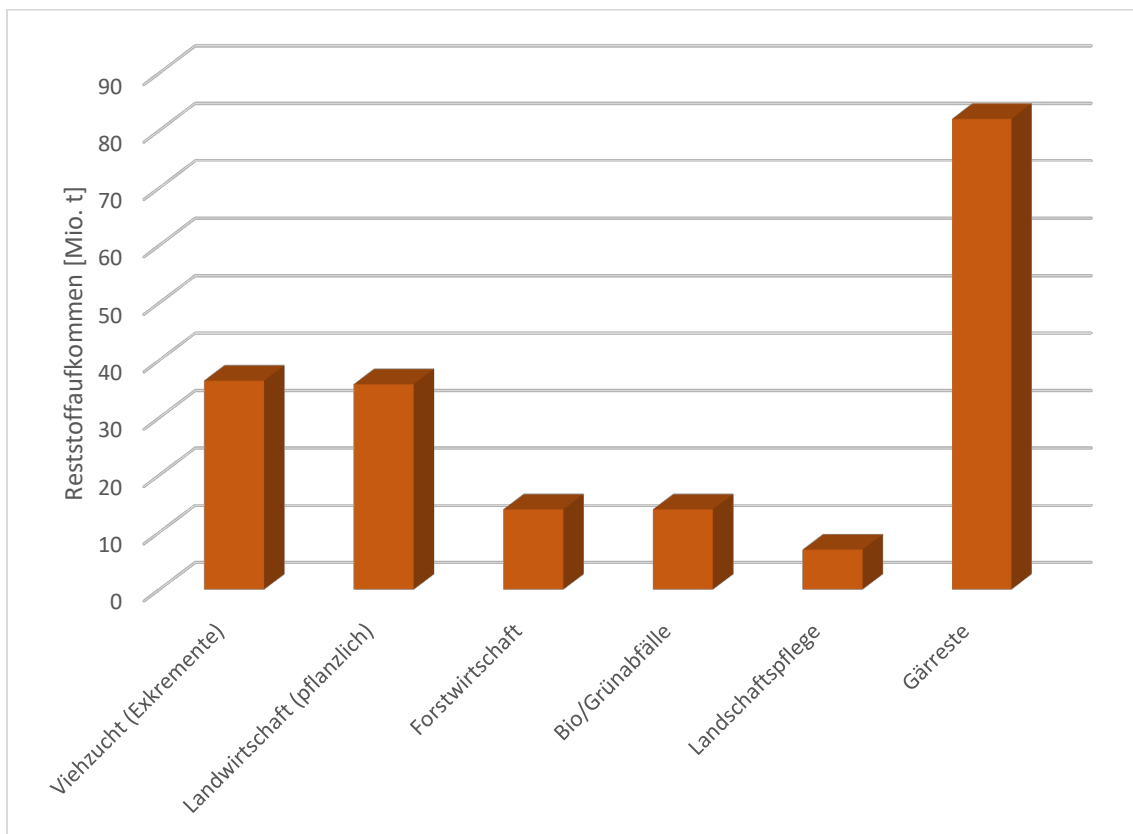


Abbildung 2-1 Biorestmassenaufkommen in Deutschland im Jahr 2021 zusammengestellt aus [FAOSTAT 2021], [Schneider 2011], [BMU 2020], [DBFZ 2015], [Bunzel et.al. 2011]

2.1.1 Ackerbau

Eine bedeutende Quelle für Bioreststoffmassen in Deutschland ist die Landwirtschaft. Sie erzeugt mit ihren unterschiedlichen Anbauprodukten ein breites Spektrum an biogenen Reststoffen. Diese reichen von unterschiedlichen Stroh-, Heu- und Grassorten bis hin zu nicht

direkt verwertbaren Bestandteilen verschiedener Kulturpflanzen wie z.B. den Spindeln von Maiskolben. Zu nennen sind hier beispielhaft sämtliche Getreidesorten wie Winter-, Sommer-, Hartweizen, Roggen, Winter-, Sommergerste, Hafer, Triticale und Mais. Insgesamt ist aus den dabei anfallenden Reststoffen mit einem Potenzial von bis zu 37 Mio. t/a an theoretisch nutzbaren Reststoffen zu rechnen. Die Aufteilung der anfallenden Reststoffe auf die unterschiedlichen Produkte ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

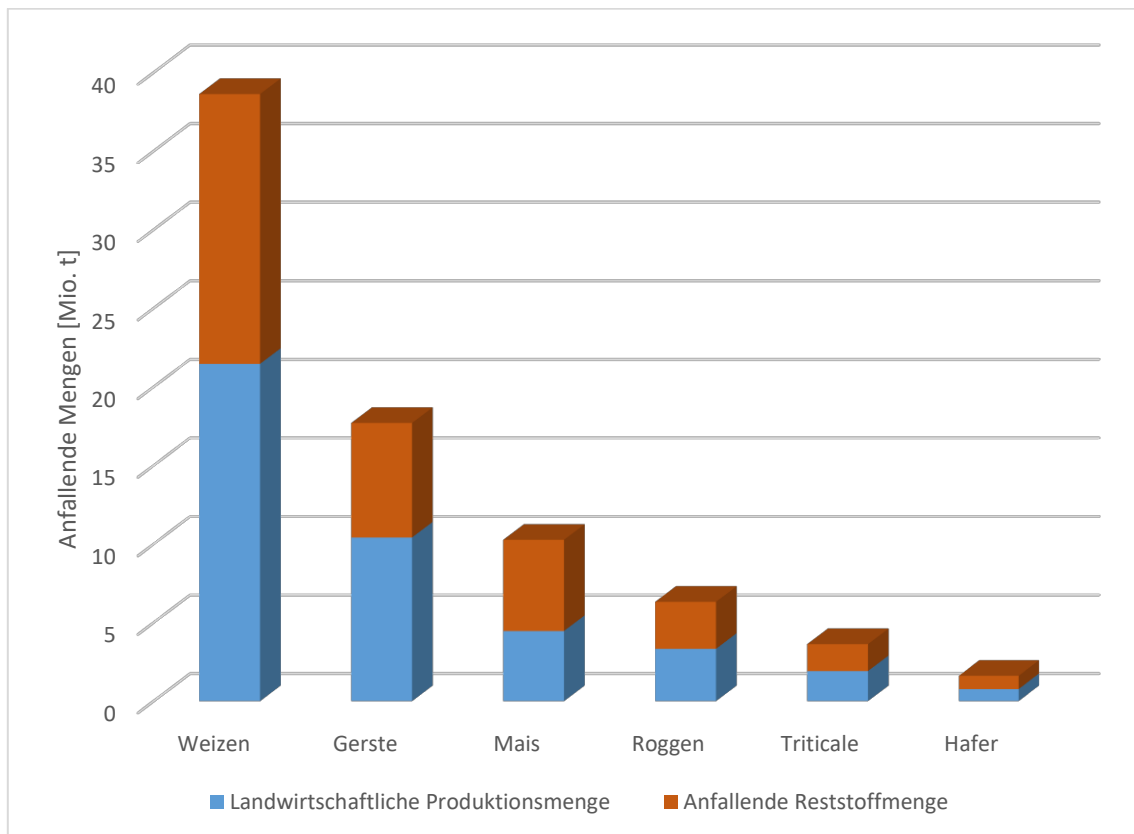


Abbildung 2-2 Anfallende Produktions- und Reststoffmengen in der deutschen Landwirtschaft im Jahr 2021 [FAOSTAT 2021], [Schneider 2011]

Im Zuge der Auswertung der hier in Deutschland anfallenden Reststoffströme zeigte sich, dass sich hierbei lediglich sehr wenige für eine Nutzung innerhalb dieses Vorhabens eignen. Die Gründe dafür sind eine mögliche Freisetzung von prozessschädlichen Substanzen aus dem Reststoffstrom sowie mögliche Konkurrenzsituationen mit anderen Prozessen oder Abnehmern, wie z. B. der Viehhaltung [FAOSTAT 2021], [Münc 2008].

2.1.2 Nutztierhaltung

In der Nutztierhaltung fallen große Mengen Exkreme in Form von Gülle, Festmist oder Jauche an. Laut Berechnungen des Deutschen Biomasseforschungszentrums fallen jährlich in Deutschland 137 Mio. t FM (Frischmasse) an Rinder- und Schweinegülle mit einem Wassergehalt von bis zu 90 % und 22 Mio. t FM an Festmist an [Bunzel et al. 2011]. Dem liegt eine deutschlandweite Population von 11 Mio. Kühen und 23,7 Mio. Schweinen zugrunde.

Nach Entfernung des Wassergehalts aus der Gülle resultiert ein theoretisches Potenzial in Höhe von ca. 38 Mio. t/a. Die Nutzung der Exkremente als Ausgangsmaterial für hochwertige Biokokksagglomerate ist als kritisch zu bewerten. Sowohl der größtenteils flüssige Zustand als auch die häufig enthaltenen Schadstoffe machen eine Nutzung dieses Reststoffstroms zu einer Herausforderung. Darüber hinaus muss auch hier die Konkurrenznutzung durch Abnehmer aus der Landwirtschaft berücksichtigt werden [FAOSTAT 2021], [Majer et al. 2019].

2.1.3 Forstwirtschaft und Landschaftspflege

Neben den oben genannten Reststoffströmen sind auch innerhalb der deutschen Forstwirtschaft große Potenziale für die Nutzung von Reststoffen vorhanden. Diese setzen sich aus unterschiedlichen Fraktionen, wie z. B. Rinden, Sägespänen oder auch minderwertigen Stammhölzern zusammen. Insgesamt ist hier mit einem theoretischen Potenzial von bis zu 4,8 Mio m³ zu rechnen, welches für eine Nutzung zur Verfügung stünde [FAOSTAT4 2021]. Angebotsseitig ist aktuell aufgrund des aufkommenden Kalamitätsholzes ein Aufwärtstrend zu verzeichnen. Dieser wird allerdings perspektivisch in den kommenden Jahren durch das Wegfallen zu bewirtschaftender Wälder wieder abflachen. Durch die wachsende Zunahme von holzgespeisten Heizsystemen ist von einer ausgeprägten Konkurrenzsituation bezüglich der anfallenden Reststoffe aus der Forstwirtschaft auszugehen [FNR 2018], [FNR 2016].

Die darüber hinaus anfallenden biogenen Reststoffe aus Bio- und Grünabfällen sowie der Landschaftspflege werden größtenteils bereits vollständig genutzt, was die Anwendbarkeit für weitere Verwertungswege erschwert.

2.1.4 Weitere potenzielle Reststoffströme

Neben den oben genannten Quellen fallen auch Bioreststoffströme innerhalb anderer industrieller Produktionszweige an. Diese Stoffströme resultieren aus sehr unterschiedlichen Sektoren. Neben unterschiedlichen holzartigen Abfällen aus der Holzverarbeitung sind auch flüssige, ligninhaltige Reststoffe aus der Papierherstellung zu nennen. Zusätzlich fallen unter diesen Punkt auch unterschiedliche Reststoffe aus der Nahrungsmittelindustrie, wie z. B. Extraktionsschrote oder Hülsen unterschiedlicher Gemüsesorten. Des Weiteren sind hier auch Schlämme wie z. B. Klärschlämme und die daraus resultierenden Gärgase zu nennen. Diese Massenströme können nach [EC 2012] aufgrund ihrer stofflichen Eigenschaften (Aggregatzustand, Verunreinigungen, etc.) bisher nicht wirtschaftlich in industriell nutzbare Agglomerate überführt werden.

2.1.5 Gärreste

Ein weiterer biogener Reststoff, der in Deutschland anfällt, sind Gärreste. Gärreste sind die Rückstände die nach der Verarbeitung von Biomasse in Biogas- und Methananlagen anfallen. Allein in Deutschland fielen im Jahr 2017 aus den ca. 9.000 betriebenen Anlagen ca. 82. Mio. Tonnen Gärrückstände an [FNR 2021]. Aktuell wird dieser Rückstand vorwiegend lokal begrenzt in der umliegenden Landwirtschaft als Ersatz für herkömmliche mineralische Düngemittel verwendet. Speziell der hohe Phosphoranteil innerhalb der Gärreste begünstigt deren Einsatz in diesem Bereich. Erschwert wird der Einsatz aber durch die sich stetig ändernden gesetzlichen Anforderungen an die Qualität der eingesetzten Gärreste. So sind u. A. zahlreiche Maßgaben in Bezug auf die Schwermetallgehalte, die Hygiene sowie die Kunststoffgehalte in den Gärresten zu beachten [Lorenz 2017]. Darüber hinaus erschwert der hohe Wassergehalt in unbehandelten Gärresten eine Verwendung in größeren Entfernungen, da hier ein Transport ab einer bestimmten Distanz unwirtschaftlich werden würde. Insofern wäre hier durch eine Konditionierung der Reststoffe eine nachhaltige Nutzbarkeit möglich.

2.1.6 Schlussfolgerungen zu verfügbaren Bioestmassen in Deutschland

Die Betrachtung der aktuell vorhandenen biogenen Reststoffmassen in Deutschland zeigt, dass sich hier lediglich sehr geringe und speziell ausgewählte Mengen für eine weiterführende Nutzung eignen. Speziell die knappe Verfügbarkeit biogener Reststoffe und die angespannte Marktlage sorgt dafür, dass lediglich Gärreste für eine weiterführende Verwertung in Frage kommen.

2.2 Brasilien

Das Bioeststoffaufkommen in Brasilien verteilt sich auf drei zentrale Sektoren. Diese sind pflanzliche landwirtschaftliche Erzeugnisse, Exkremente aus der Viehzucht und die Forstwirtschaft. (s. Abbildung 2-3).

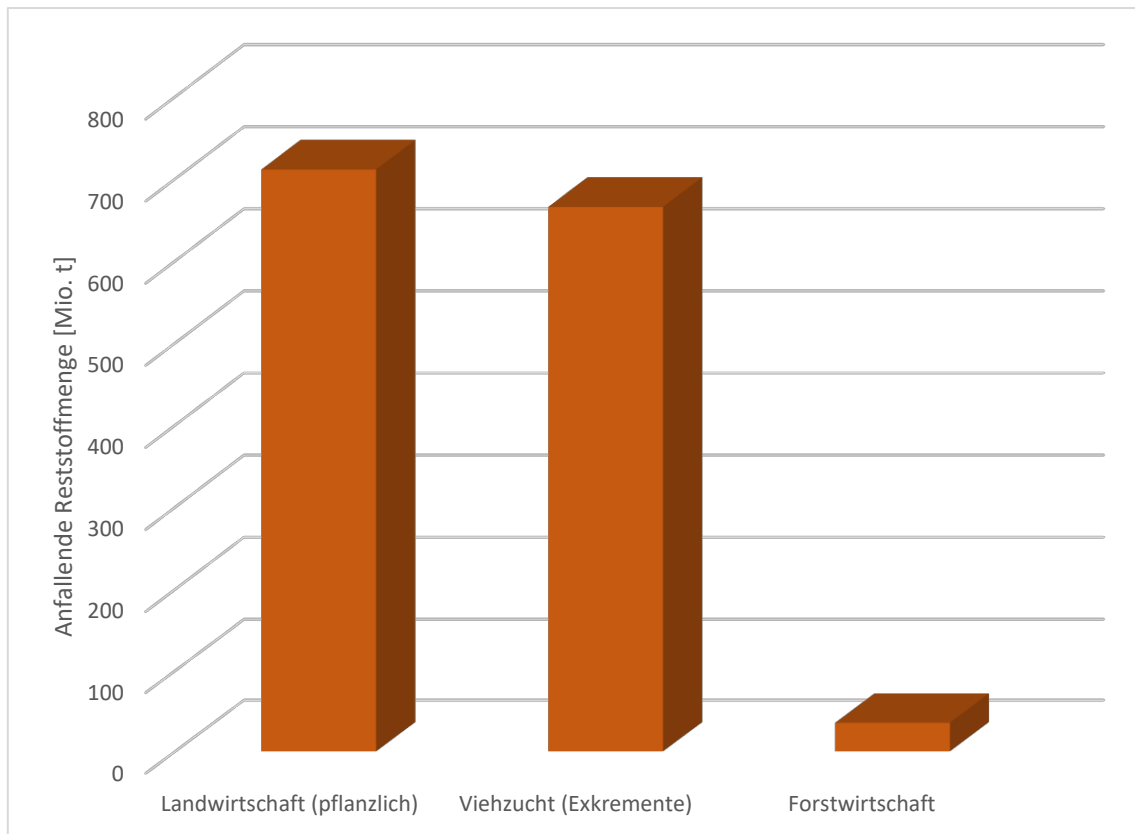


Abbildung 2-3 Biorestmassenaufkommen in Brasilien im Jahr 2021 zusammengestellt aus [FAOSTAT 2021], [Majer 2019], [FAOSTAT1 2021], [FAOSTAT2 2021], [FAOSTAT3 2021], [FAOSTAT4 2021], [Ferreira-Leitão, 2010]

Mit ca. 40 % des Bruttoinlandsproduktes und einem Anteil von 43 % an den insgesamt exportierten Gütern stellt die Landwirtschaft in Brasilien einen der zentralen Produktionssektoren dar [STATISTA 2020] [WITS 2020]. Aufgrund der großen Ausdehnung des Landes sowie den vielfältigen klimatischen Bedingungen liegt innerhalb der brasilianischen Landwirtschaft eine breite Verteilung unterschiedlicher landwirtschaftlicher Produkte vor.

Neben den biogenen Reststoffen aus dem Ackerbau ist eine weitere Quelle an biogenem Reststoffpotenzial innerhalb der Viehzucht vorhanden. Hier wäre es theoretisch möglich, die Exkrememente der innerhalb des Landes zahlreich vorhandenen Nutztiere zu verwenden. Problematisch ist hierbei allerdings, dass diese zumeist bereits zur Düngung der Felder verwendet werden [NABU 2023]. Darüber hinaus ist aufgrund des hohen Wassergehalts ein Transport zumeist unwirtschaftlich [Kowalewsky 2014]. Daher wird diese Option hier nicht näher beleuchtet. Darüber hinaus liegen in Brasilien andere Gesetzgebungen zum Einsatz von Medikamenten in der Tierhaltung vor als in Deutschland. Hier bestünde die Gefahr, dass beim Einsatz der Reststoffe z. B. im Boden Teile dieser Medikamente in den Boden und in das Grundwasser übergehen würden. Insofern wird die Nutzung dieser Reststoffe nicht näher betrachtet.

Ein weiterer, innerhalb der brasilianischen Wirtschaft stark vertretener Sektor ist die

Forstwirtschaft. Mit einem Bewaldungsanteil von bis zu 54 % [Fenner 2014] und einer Reststoffmenge von 19 Millionen m³ [FAOSTAT4 2021], liegt hier ein nicht zu vernachlässigendes Potenzial vor. Problematisch ist hier allerdings die Tatsache zu bewerten, dass die aktuellen Reststoffmengen bei zurückgehendem nationalen Waldanteil zustande kamen. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass immer noch Primärwälder in Brasilien gerodet werden, um an ihrer Stelle landwirtschaftliche Produkte, wie z. B. Sojabohnen für die Viehzucht anzubauen. Dies wirft vor dem Hintergrund des aktuell viel diskutierten Klimawandels die Frage auf, ob hier tatsächlich von einem uneingeschränkt nutzbaren Material ausgegangen werden kann und sollte [Nepstad, 2014], [Turubanova 2018].

Basierend auf den Verfügbarkeiten und Konkurrenznutzungssituationen in Brasilien sind speziell die biogenen Rückstände aus dem Ackerbau für eine nachhaltige Nutzung prädestiniert. Die mengenmäßig am stärksten bewirtschafteten Feldfrüchte sowie deren Produktions- und Reststoffmengen sind in der nachfolgenden Abbildung 2-4 dargestellt.

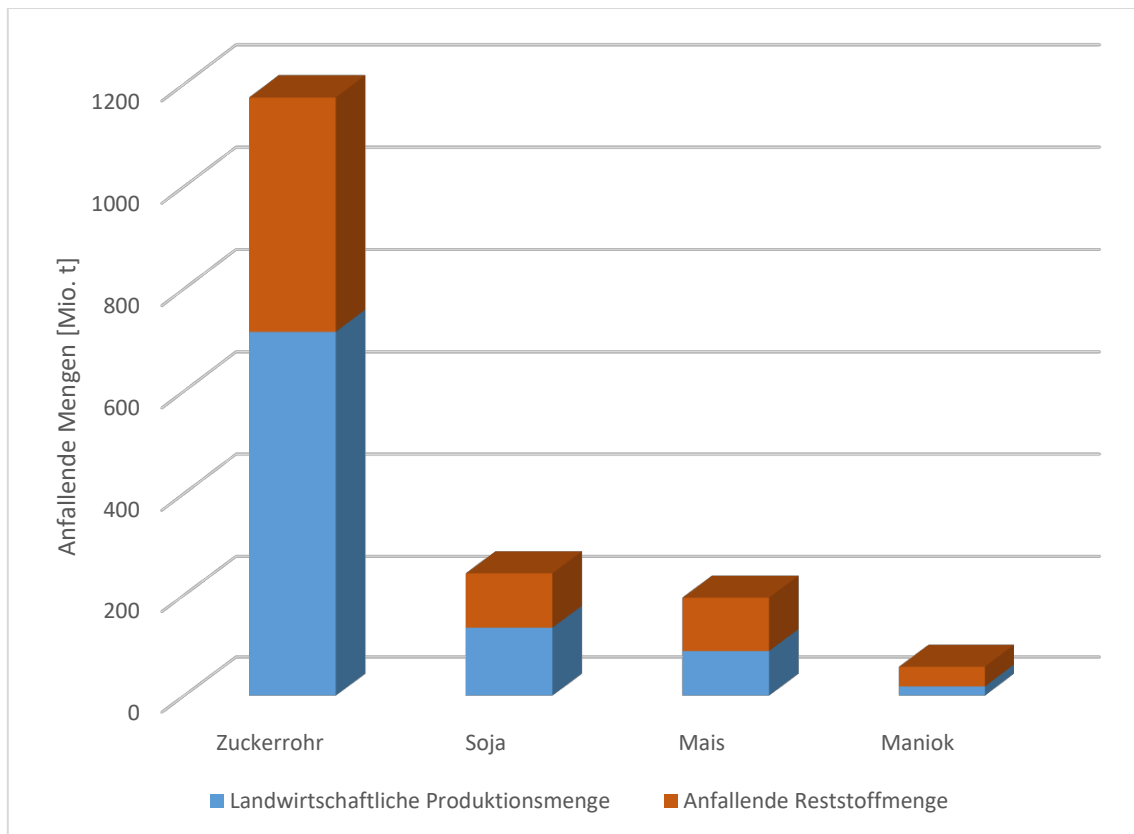


Abbildung 2-4 Anfallende Mengen an landwirtschaftlichen Produkten und Reststoffen innerhalb der brasilianischen Landwirtschaft im Jahr 2021, zusammengestellt aus [Majer 2019], [FAOSTAT1 2021], [FAOSTAT2 2021], [FAOSTAT3 2021], [FAOSTAT4 2021], [Ferreira-Leitão, 2010]

Anhand der Grafik ist erkennbar, dass das Zuckerrohr einen Großteil der brasilianischen landwirtschaftlichen Produktion ausmacht. In den nachfolgenden Kapiteln wird näher auf die in Abbildung 2-4 benannten relevanten Nutzpflanzen und deren biogene Reststoffmassen eingegangen.

2.2.1 Zuckerrohr

Als eine der am weitesten innerhalb Brasiliens verbreitete Nutzpflanze ist bei der Abschätzung möglicher Reststoffe zunächst das Zuckerrohr zu betrachten. Dieses wird speziell im Bundesstaat Sao Paulo sowie in den umliegenden Staaten Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás und Paraná angebaut (s. Abbildung 2-5) [Zheng 2021].

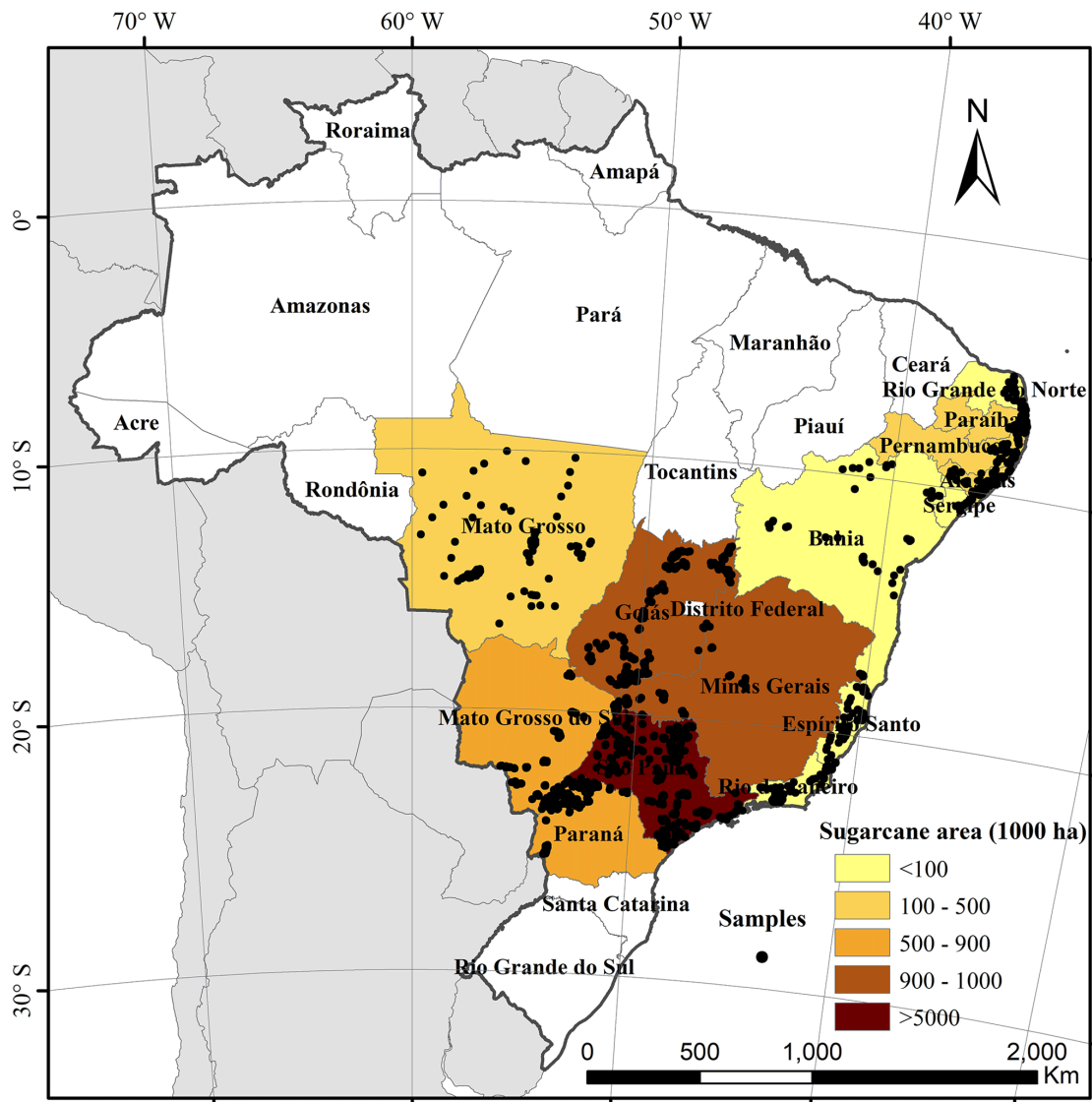


Abbildung 2-5 Verteilung des Zuckerrohanbaus auf die Bundesstaaten in Brasilien, Punkte: Probenahmestellen der Untersuchung [Zheng 2021]

Der Zuckerrohanbau erfolgt in bis zu fünf Zyklen, bei denen eine Pflanzengeneration einmal pro Wachstumszyklus geerntet wird und anschließend wieder aus der abgeschnittenen Pflanze austreibt. Im Jahr 2021 wurde innerhalb Brasiliens eine Gesamtmenge von 715,6 Millionen Tonnen an Zuckerrohrstangen geerntet. Die bisherige Entwicklung der Produktionsmengen weisen darauf hin, dass sich dieses Niveau auch in den kommenden Jahren nicht stark verändern wird (s. Abbildung 2-6).

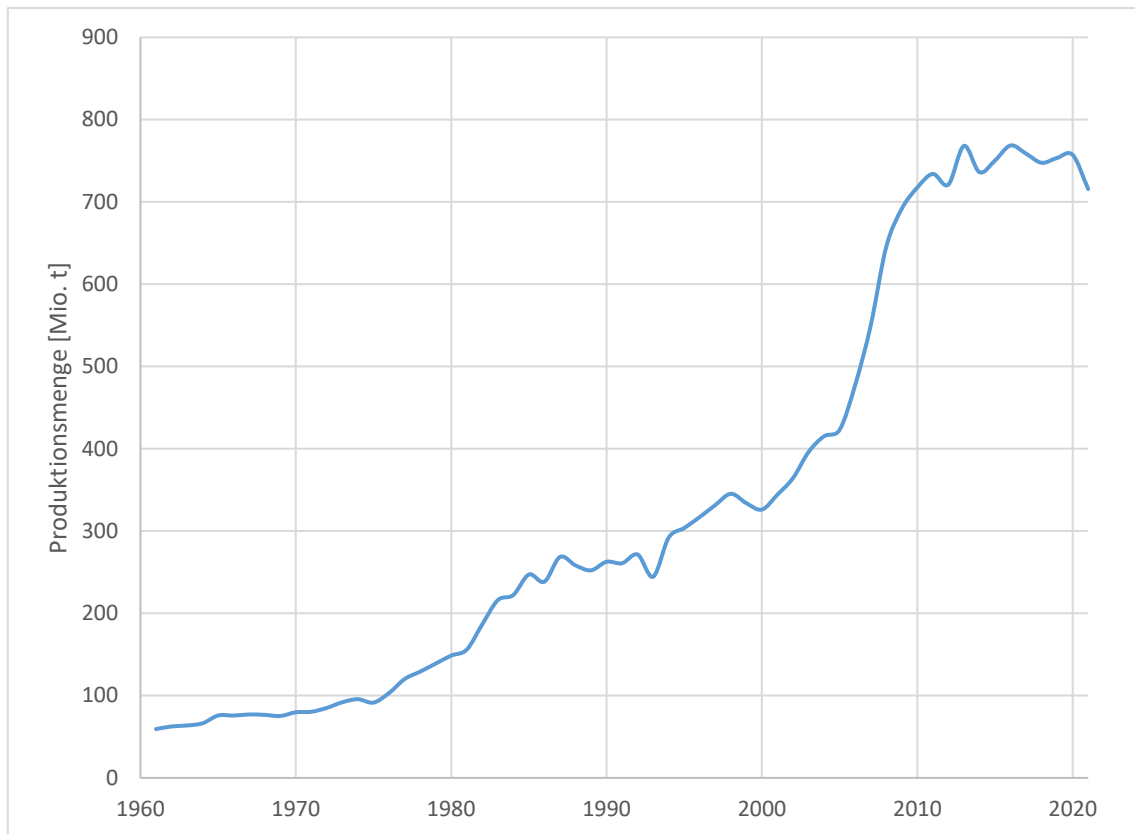


Abbildung 2-6 Jährliche Produktionsmenge der Zuckerrohrindustrie in Brasilien [FAOSTAT 2021]

Im Zuge der Verarbeitung des Zuckerrohrs (s. Abbildung 2-7) wird dabei lediglich 36 % der geernteten Biomasse tatsächlich für die Zuckerherstellung verwertet, während der Rest in Form von Bagasse (s. Abbildung 2-8) oder auf dem Feld als Spitzen, Blätter und Wedel anfällt [Ferreira-Leitão, 2010].



Abbildung 2-7 Zuckerrohrraffinerie in Campos dos Goytacazes [eigene Aufnahme]

Mit einer Rückstandsmenge von 458 Mio. Tonnen im Jahr 2021 stellt die Zuckerrohrverarbeitung eine der größten möglichen Quellen für theoretisch nutzbare Kohlenstoffträger innerhalb des Landes dar [FAOSTAT1 2021]. Aufgrund des niedrigen Zuckergehalts und einer durch den hohen Lignocelluloseanteil hervorgerufenen schlechten Verdaulichkeit ist die naheliegende Lösung, die Verfütterung an Nutztiere, nicht ohne weiteres möglich [Osteroth 1992]. Auch andere hochwertige Einsatzmöglichkeiten sind bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht in ausreichendem Maße erschlossen. Dies sorgt dafür, dass die aus dem Zuckergewinnungsprozess, ebenso wie die aus der Ernte anfallenden Reststoffe, zum jetzigen Zeitpunkt lediglich zu etwa 50 % wieder genutzt werden [Ferreira-Leitão 2010]. Diese Nutzung geschieht derart, dass ein großer Teil der entstehenden Reststoffe unter energetisch ungünstigen Voraussetzungen verbrannt wird, um so Energie für die Zuckerrohrindustrie zu gewinnen [Santos et al. 2015].



Abbildung 2-8 Zuckerrohrbagasse in Campos dos Goytacazes [eigene Aufnahme]

Neben der energetischen Verwertung werden geringe Mengen der Zuckerrohrbagasse auch zur Herstellung von Ethanol verwendet [Ferreira-Leitão 2010]. Zukünftig ist damit zu rechnen, dass sich die anfallende Menge an Bioreststoffmassen aus dem Anbau von Zuckerrohr noch deutlich vergrößern wird. Der Grund dafür ist die geänderte Gesetzgebung innerhalb der einzelnen Bundesstaaten. Diese sorgt mit Blick auf die Minimierung des CO₂-Ausstoßes für eine neue Reglementierung der Zuckerrohrernte. Während über viele Jahrzehnte hinweg innerhalb der Erntesaison die zuckerarmen Blätter und Wedel der Zuckerrohrpflanze verbrannt wurden, um so einerseits Transportkosten zu sparen und das Aufkommen von Rest- und Störstoffen im Prozess zu minimieren, ist diese Praxis nun bereits in einigen Bundesstaaten verboten. Dieses Verbot wurde in den vergangenen Jahren nun auch in ganz Brasilien eingeführt [Riveras 2008]. Die dadurch erhöhte Menge an biogenen Reststoffen steht somit ebenfalls für eine Nutzung zur Verfügung, da ein vollständiger Verbleib der Spitzen und Wedel auf dem Feld dazu führen würde, dass die Pflanzen nicht mehr ungehemmt erneut austreiben können.

2.2.2 Mais

Mais ist eine der am weitesten verbreiteten Feldfrüchte Nord- und Südamerikas. Mit einer jährlichen Produktion von 88 Mio. Tonnen (Stand 2021) liegt Brasilien dabei auf dem dritten

Platz der weltweiten Maisproduzenten [FAOSTAT2 2021]. Basierend auf den Daten der Vorjahre wird hierfür eine Reststoffmenge von etwa 106 Mio. Tonnen erwartet. Diese fallen in Form des Maisstrohs sowie der Maisspindeln an. Problematisch ist hierbei, dass die im Zuge der Maisverarbeitung anfallenden Reststoffe bereits unterschiedliche Konkurrenzanzwendungszwecke haben. Diese reichen von der Futtermittelherstellung über die Nutzung als Einstreu bis hin zur Herstellung von Bioethanol oder Ersatzbrennstoffen. Darüber hinaus werden große Teile der Reststoffe zur Düngung auf dem Feld genutzt. Daher ist eine Nutzung dieser Reststoffe nicht als sinnvoll anzusehen [Ferreira-Leitão 2010].

2.2.3 Maniok

Eine ebenfalls weit in Brasilien verbreitete Nutzpflanze ist Maniok auch Cassava genannt. Sie ist eine wichtige Quelle für Speisestärke sowie für die Herstellung von Glukosesirup. Aus der Maniokernte ist eine jährliche Produktion von etwa 18 Mio. Tonnen dieser Frucht zu verzeichnen [FAOSTAT3 2021]. Dabei fallen etwa 39 Mio. Tonnen Reststoffe in Form von Stroh, Blättern und Kleie an. Für diese Stoffe ist bereits weitgehend eine Nutzung zur Herstellung hochwertiger Futtermittel oder als Einsatzstoff zur Produktion von organischen Substanzen wie Säuren oder Aromen realisiert. Daher ist auch dieser Reststoff nicht als sinnvoller Ausgangsstoff zur Herstellung von Substituten für fossilen Koks anzusehen [Ferreira-Leitão 2010].

2.2.4 Schlussfolgerungen zu verfügbaren Bioestmassen in Brasilien

Der Vergleich der aktuell vorhandenen biogenen Reststoffe innerhalb der brasilianischen Landwirtschaft zeigt, dass hier speziell Bagasse aus der Verarbeitung von Zuckerrohr für einen weiterführenden Einsatz geeignet ist. Alle anderen Reststoffe mit reell nutzbaren Mengen verfügen entweder bereits über ein breites Spektrum an Konkurrenzverwertungspfaden oder sind aus ökologischen Gesichtspunkten heraus nicht vollumfänglich nutzbar. Als herausfordernd ist beim Reststoffstrom Bagasse zu bewerten, dass dieser mit einem Wassergehalt von ca. 50 wt-% anfällt und somit zunächst einem Trocknungsschritt unterzogen werden muss, bevor er weiterführend verwendet werden kann. Insofern ist für die Aufbereitung dieses Reststoffs der Einsatz dezentraler Aggregate direkt vor Ort sinnvoll, da nur so eine Verarbeitung in einen transportfähigen Zustand möglich ist. Eine solche dezentrale Verarbeitung des Reststoffs könnte auch der Herausforderung der saisonal schwankenden Reststoffmengen begegnen, da die entsprechende Anlage derart ausgelegt werden kann, dass ein konstanter Materialstrom aus den gesammelten Reststoffen der Saison gewährleistet werden kann. Ein kostenintensiver An- und Abfahrprozess kann hierdurch vermieden werden. Neben Bagasse aus der Zuckerherstellung wird in den nächsten Jahren auch die Nutzung der Spitzen und Wedel der Zuckerrohrpflanze als mögliche Reststoffquelle mehr in den Fokus

rücken [Riveras 2008]. Da diese im Vergleich einen deutlich geringeren Zuckergehalt als die Zuckerrohrstangen haben, eignen sich diese nicht für die Zuckerherstellung. Darüber hinaus ist ein Verbleib der Blätter und Wedel zur Düngung auf dem Feld, wie oben beschrieben, allenfalls teilmöglich.

2.3 Vergleich des biogenen Reststoffaufkommens in Deutschland und Brasilien

Die Betrachtung des Biomasseaufkommens zeigt, dass innerhalb der deutschen Industrie die Implementierung neuartiger Anwendungen zur Verarbeitung und Wertsteigerung biogener Abfälle aufgrund bestehender Nutzungskonkurrenzen als schwierig anzusehen ist. Die bereits jetzt ausgeprägte Nutzung und die zu erwartende Erhöhung der Marktpreise bei der Einführung zusätzlicher Nutzungswege erschwert eine wirtschaftliche Etablierung solcher Prozesse. Zwar existieren einige Biorestmassen, die über eine geringere Nutzungskonkurrenz verfügen, wie z. B. Klärschlämme und Exkremate, diese sind allerdings für die hier vorgesehene Nutzung aufgrund ihrer stofflichen Eigenschaften eher nicht geeignet.

Im Gegensatz hierzu bietet die Situation in Brasilien deutlich bessere Voraussetzungen für die Entwicklung und Einführung neuartiger Verwertungsrouten. Als einer der größten Agrarstaaten weltweit ist die landwirtschaftliche Produktion und das damit verbundene Reststoffaufkommen um ein Vielfaches größer als in Deutschland (s. Abbildung 2-9).

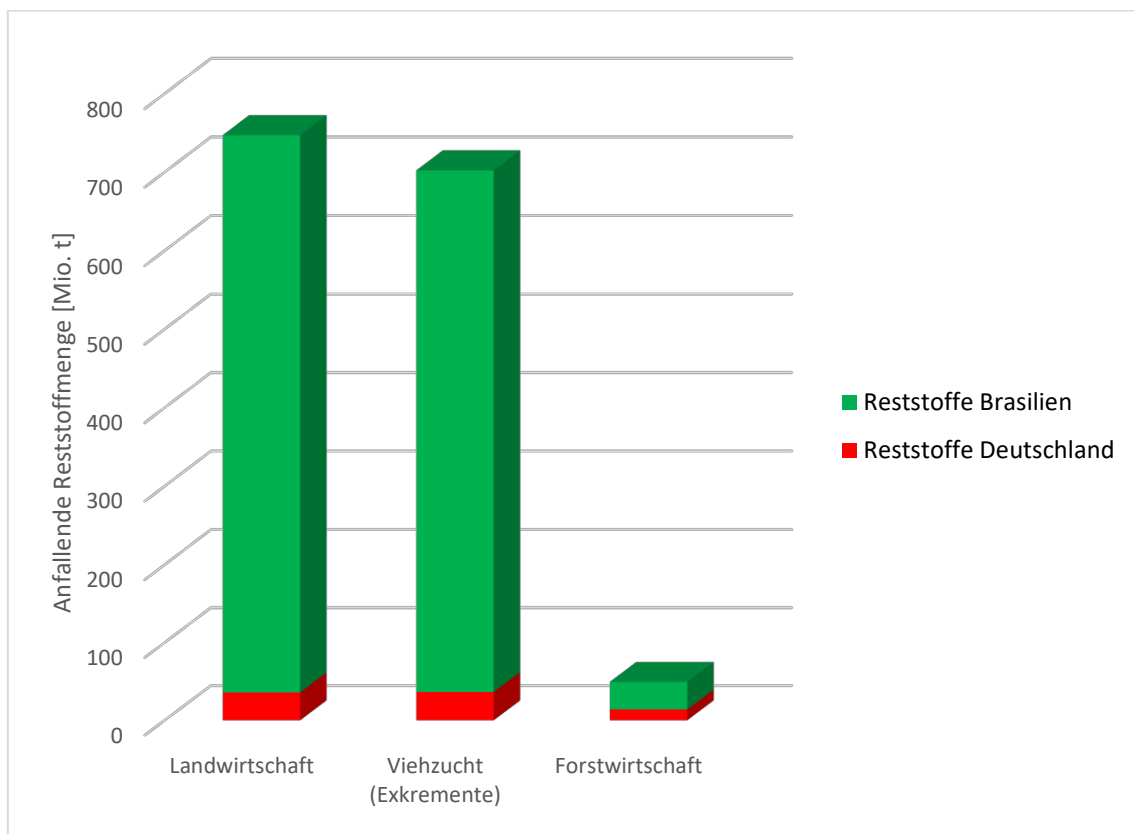


Abbildung 2-9 Vergleich des biogenen Reststoffaufkommens im Jahr 2021 in Deutschland und Brasilien

Basierend auf den in Kapitel 2.1 und 2.2 dargestellten Daten werden die weiterführenden Untersuchungen in den nachfolgenden Kapiteln mit den beiden Biomassen Zuckerrohrbagasse und Gärresten durchgeführt. Der Grund hierfür ist, dass beide Reststoffe in ausreichendem Ausmaß anfallen und eine Nutzung durch Konkurrenzprozesse nicht vollumfänglich gegeben ist.

3. Pyrolytische Aufbereitung der biogenen Reststoffe

3.1 Pyrolyse

Im Rahmen des Vorhabens sollten aus Bagasse mittels Pyrolyse weit einsetzbare Koks erzeugt werden. Bei der Pyrolyse wird durch Wärmezufuhr bei Sauerstoffabschluss der Einsatzstoff in eine Gasphase, eine flüssige Phase und einen Feststoff zerlegt. Das *Pyrolysegas* ist eine Mischung aus Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4) und weiteren unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen (C_xH_y , z. B. Propan). Das *Kondensat* (flüssige Phase) besteht aus einer wässrigen Phase (Brennstoffeuchte) und einer organischen Phase mit einer Vielzahl an organischen Verbindungen (u. a. mitunter auch Essigsäure). Im festen Produkt sammeln sich die Asche aus dem Einsatzstoff und Kohlenstoff.

Die Produktverteilung ist einerseits abhängig vom Einsatzstoff. Andererseits lässt sich die Verteilung über die Variation von Temperatur und Verweilzeit in gewissen Grenzen beeinflussen. Nicht nur die Gruppeneinteilung ändert sich dabei, sondern auch die Zusammensetzung dieser drei Phasen. Tendenziell entsteht bei höheren Temperaturen mehr Gas, während die Gas- und Koksausbeuten sinken. Je nach gewünschtem Produkt oder gewünschter Produkteigenschaft kann eine bestimmte Temperatur gewählt werden, wobei nicht außer Acht gelassen werden darf, dass auch die anderen Produkte anfallen. Die Einsatzmöglichkeiten der Produkte sind vielfältig: Das *Pyrolysegas* kann bspw. als Brenngas eingesetzt werden, um z. B. die für die Pyrolyse erforderliche Wärme bereitzustellen. Als Verwendung des *Kondensates*, insbesondere der organischen Phase, sind ebenfalls die Verbrennung zur Wärmebereitstellung oder nach Aufbereitung als Öl denkbar. Der *Koks* kann auf Grund seines hohen Kohlenstoffgehaltes ebenfalls als Brennstoff (Kohle), als Bodenverbesserer oder Adsorbens bzw. Aktivkohle für die Wasseraufbereitung verwendet werden.

3.2 CUTEC-Versuchsanlagen

Abhängig vom untersuchten Verfahrensschritt und der zur Verfügung gestandenen Materialmenge kamen beim Pyrolyseschritt am CUTEC Forschungszentrum unterschiedliche Versuchsanlagen zum Einsatz.

Im Labormaßstab wurde ein Glasröhrenofen für die Aktivierung des im Pyrolyseschritt erzeugten Kokes genutzt. Diese Versuche fanden satzweise statt. Die Probengröße liegt bei dieser Anlage im Grammbereich.

Für die Pyrolyse und auch einen Aktivierungsversuch kam ein kleineres Drehrohr zum Einsatz, welches kontinuierlich und in Tagesversuchen betrieben wird. Typische Massenströme an Einsatzstoff liegen bei dieser Anlage um 1 kg/h, der Bedarf an Einsatzmaterial je Versuchspunkt entsprechend in einer Größenordnung von 5 bis 10 kg.

Für Pyrolyseversuche der größeren Einsatzstoffmengen stand ein größeres Drehrohr zur Verfügung, das üblicherweise in Mehrtagesversuchen läuft und ebenfalls kontinuierlich betrieben wird. An Einsatzstoff werden üblicherweise 10 bis 70 kg/h benötigt, bei Biomassen eher um 20 bis 30 kg/h. Der Einsatzstoffbedarf liegt je Versuchspunkt typischerweise bei mindestens 200 kg.

3.2.1 Laborofen

Für kleine Probenmengen steht am CUTEC Forschungszentrum ein Laborofen zur Verfügung (s. Abbildung 3-1). Das Spezielle an diesem Ofen ist, dass er abgeschlossen und spülbar ist. Durch die Möglichkeit der Spülung lassen sich gezielt bestimmte Atmosphären (z. B. Luftmangel oder Dampf) einstellen. Durch die Abgeschlossenheit kann das entstehende (Ab-) Gas gezielt aufgefangen und analysiert werden.

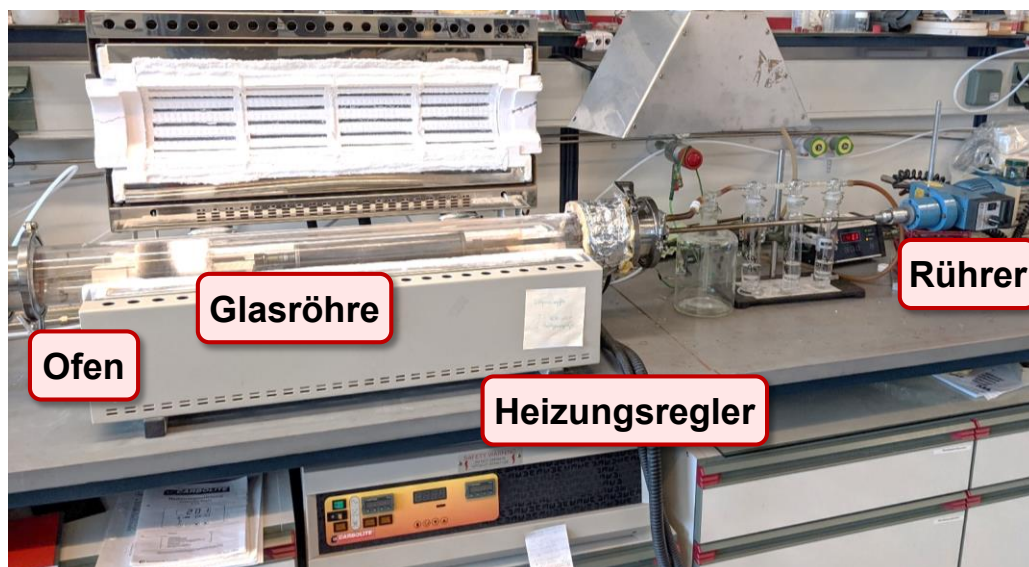


Abbildung 3-1: Laborofen

Von links erfolgt die Medienzufuhr zur Herstellung der gewünschten Atmosphäre (z. B. Wasserdampf, Sauerstoff/oxidierend, Stickstoff/reduzierend). Im Inneren der Glasröhre befindet sich ein drehbarer Probenbehälter (s. Abbildung 3-2). Nach rechts erfolgt der Austrag der entstehenden Gase und Dämpfe. Wie im Bild dargestellt, können austragsseitig

Gaswaschflaschen oder Kondensatfallen angeschlossen werden, mit der das ausgehende Gas untersucht werden kann.



Abbildung 3-2: Detail Laborofen - Probenbehälter

Der Probenbehälter ist drehbar gelagert. Nach rechts geht die Antriebswelle ab, die an einen Laborrührer angeschlossen werden kann. Die Rotation ermöglicht eine gute Durchmischung des Probenmaterials. Ein Austausch mit der umgebenden Atmosphäre erfolgt von innen über eine gelochte Welle. Im Rahmen des Projektes TRABBIO kam diese Laboranlage für Aktivierungsversuche von im Drehrohr hergestellten Koksen zum Einsatz.

3.2.2 Kleines Drehrohr

Für erste Versuche mit einer kleinen Probenmenge an Bagasse und Gärresten wurde das kleine Drehrohr der Abteilung Thermische Prozesstechnik am CUTEC Forschungszentrum eingesetzt. Verwendet wurde es zudem bei Aktivierungsversuchen des am großen Drehrohr hergestellten Kokeses. Ein Foto der Drehrohr-Anlage zeigt Abbildung 3-3.

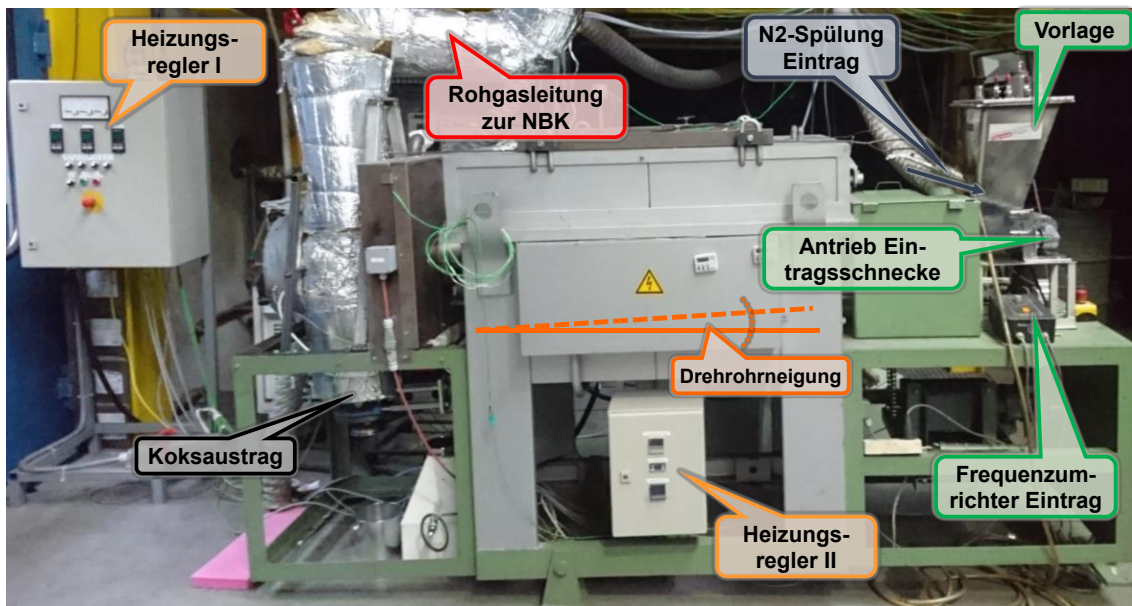


Abbildung 3-3: Foto des eingesetzten kleinen Pyrolyse-Drehrohres

Rechts auf dem Foto befindet sich die Eintragsseite. Installiert ist ein Vorlagebehälter, der händisch diskontinuierlich befüllt wird. Über die Abnahme des Gewichts einer zweiten gewogenen Vorlage wird der Massenstrom des Einsatzmaterials bestimmt. Für den Transport aus der Vorlage in das Drehrohrinnere liegen unterschiedlich große Schnecken vor. Für Materialien, welche wie die verwendete Bagasse und Gärreste locker und faserig sind, kommen eher größere Schnecken zum Einsatz. Kompaktere Materialien mit hohen Schüttdichten (z. B. Pellets) werden hingegen typischerweise mit kleineren Schnecken gefördert. Der Massenstrom an Einsatzstoff lässt sich über die Drehzahl der Eintragungsschnecke regulieren.

Mittig im Foto ist die Schrägstellung des Drehrohrs hervorgehoben und sehr gut zu erkennen. Über die Neigung des Drehrohrs wird das Fließverhalten des Materials innerhalb des Rohres beeinflusst. Zusammen mit der einstellbaren Drehgeschwindigkeit des Rohres wird die Verweilzeit eingestellt.

Auf der linken Seite der Abbildung 3-3 befindet sich der Produktaustrag. Nach oben wird das Gas zu einer Nachbrennkammer abgeführt. Der Feststoff fällt nach unten in einen abnehmbaren geschlossenen Behälter. In Betrieb wird der Behälter regelmäßig gewechselt. Für den Wechsel des Behälters kann der Koksaustrag über einen Schieber verschlossen werden. Die Koksmenge wird beim Behälterwechsel gewogen und dadurch der Koksstrom berechnet.

Das Drehrohr ist mit diversen Messstellen zur Aufnahme von Temperaturen und Drücken versehen. Die Messwerte werden elektronisch mitgeschrieben und für die Auswertung verwendet.

Ausgangsseitig sind zudem mehrere Stutzen vorhanden, über die Gasproben gezogen werden können. Auf der Innenseite eines dieser Stutzens ist eine ins Drehrohr hineinreichende Lanze angebracht. Über diese Lanze wird Gas für die Online-Analytik und sonstiges Probengas entnommen.

Die technischen Daten des Drehrohres lauten:

- Durchsatz : ca. 1 kg/h,
- Heizleistung: 27 kW_{el},
- Max. Temperatur der Heizelemente: 1.150°C,
- Rohrlänge (beheizt): 1.300 mm,
- Rohrlänge (gesamt): 1.700 mm,
- Rohrdurchmesser: 120 mm,
- Drehzahl: < 1 – 10 U/min
- Inertgas (Pyrolyse-Betrieb): z. B. Stickstoff, Argon, CO₂, Wasserstoff
oder Zugabe von überhitztem Wasserdampf.

Die Eintragsschnecke ist mit einem Doppelmantel umgeben. Über die äußere Hülle ist der Eintrag eines Gases möglich, um im Drehrohr eine gewünschte Atmosphäre einzustellen. Auch die Zufuhr von niedrig erhitztem Dampf aus einem Labor-Dampferzeuger ist denkbar. Da die Zugabe von Dampf für die Aktivierungsversuche vorgesehen war, waren entsprechende Leitungen zu installieren.

Die Eintragsseite ist detailliert in der folgenden Abbildung 3-4 dargestellt.

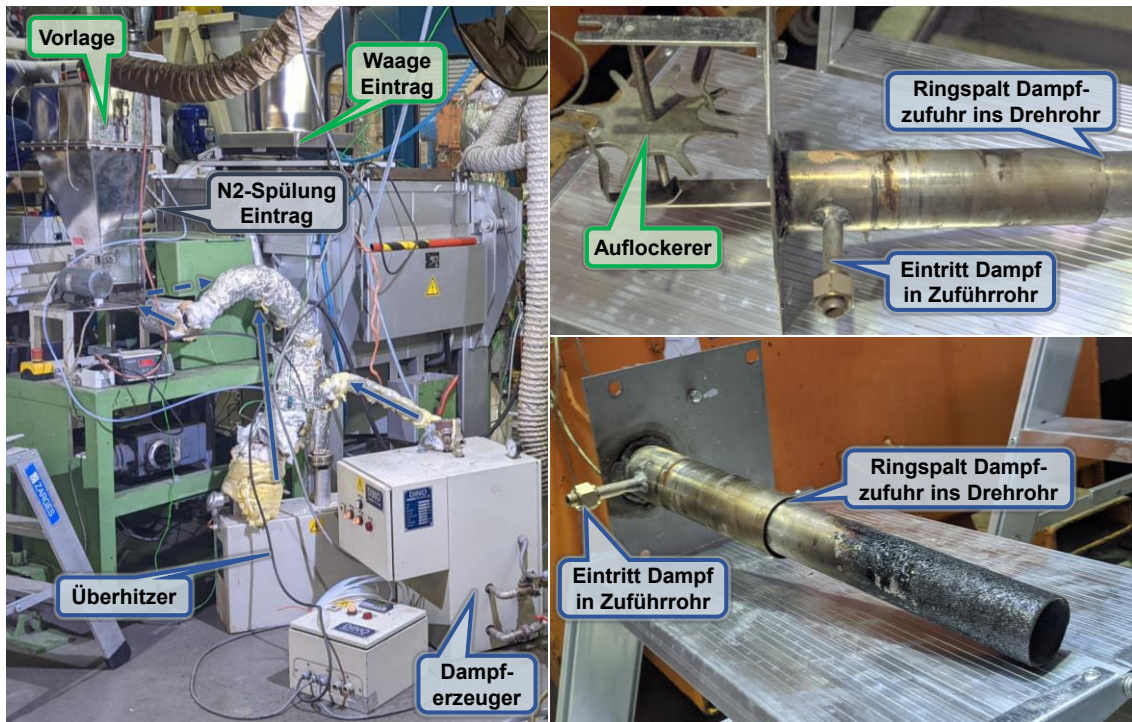


Abbildung 3-4: Eintragsseite kleines Drehrohr; links Dampfzufuhr, rechts Doppelmantelrohr

Der Dampferzeuger besitzt eine elektrische Heizleistung von 3 kW_{el} . Es wird Dampf auf einem Druckniveau von 3 bar in einem Massenstrom von maximal 8 kg/h erzeugt. Die Temperatur nach dem nachgeschalteten Überhitzer beträgt bis zu 350°C . Vor Eintritt in das Pyrolysedrehrohr wird der Dampf entspannt. Da durch die Entspannung sowie Wärmeverluste vom Dampferzeuger bis zum Drehroreintritt mit einer deutlich niedrigeren Temperatur zu rechnen war, wurde zur Begegnung dieser Temperaturabsenkung die Leitung im Anschluss an den Überhitzer bis in das Eintragsdoppelrohr auf 350°C beheizt. Dampf und Edukt/Koks gehen im Gleichstrom durch das Drehrohr. Der Dampf wird über den Doppelmantel der Eintragungsschnecke zugeführt.

3.2.3 Großes Drehrohr

Das am CUTEC Forschungszentrum vorhandene größere Drehrohr ist für Massenströme von 10 bis 70 kg/h und den Dauer- /Drei-Schichtbetrieb ausgelegt. Abbildung 3-5 zeigt das Schema des Pyrolysedrehrohres. Über Spülungen von Eintrag, Austrag und allen Dichtungen mit Stickstoff können Luftzutritte in den Prozess weitestgehend vermieden werden. Die Zuführung des Einsatzstoffes erfolgt über einen auf Wägezellen stehenden Vorlagebunker. Über einen im Bunker befindlichen Schubboden und eine gasdichte Klappenschleuse erfolgt die Aufgabe des Einsatzstoffes auf die ins Drehrohr ragende Dosierschnecke. Auf der anderen Seite des Drehrohres wird der Koks kontinuierlich ausgetragen und verwogen. Im Gasweg können durch eine spezielle Kondensationseinrichtung Teere, Wasser und Staubbestandteile quantitativ erfasst werden.

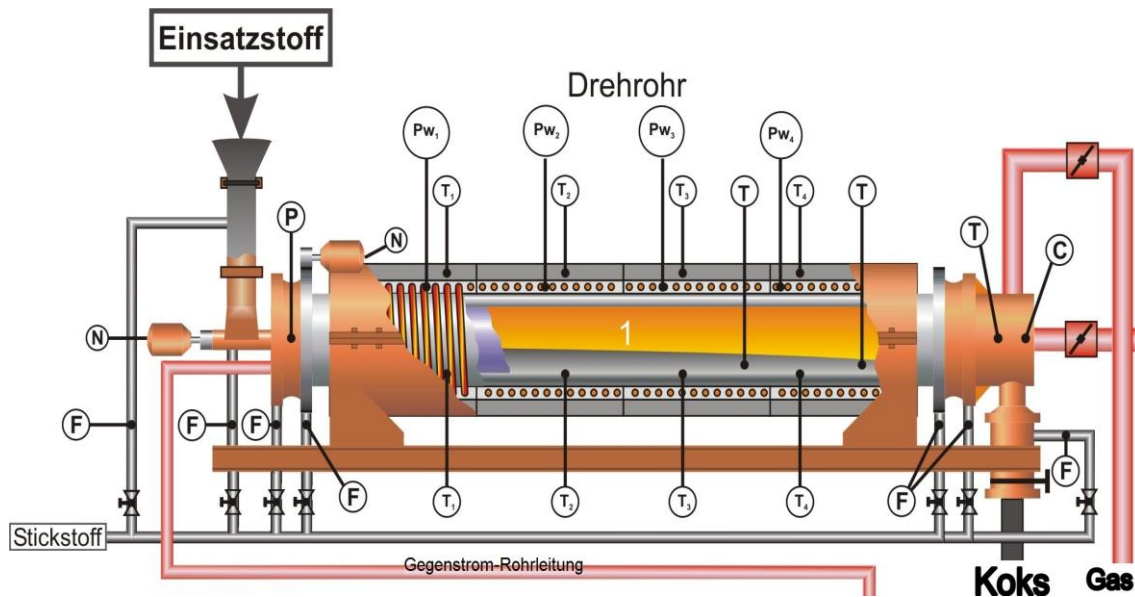


Abbildung 3-5: Schema der Pyrolysedrehrohr-Pilotanlage des CUTEC Forschungszentrums

Ausgelegt ist das Pyrolysedrehrohr des CUTEC Forschungszentrum für eine weite Palette an Einsatzstoffen von Abfällen bis Biomassen mit Körnungen bis 30 mm und daher sehr robust konstruiert. Es besteht aus einem von außen beheiztem glattem Rohr mit 30 cm Durchmesser und einer Gesamtlänge von 5,8 m. Davon sind 3,6 m elektrisch beheizt, aufgeteilt in 4 Heizzonen. Jede dieser vier Heizungen hat eine elektrische Leistung von 10 kW_{el}. In jeder dieser Heizzonen wird die Heizleistung über die jeweiligen Rohrwandtemperaturen geregelt. Temperaturen von bis zu 900°C können gefahren werden. 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 den typischerweise gewählten Betriebsparametern ca. 30 bis 90 Minuten. Die Feststoffverweilzeiten lassen sich über die Drehrohrreinigung und die Drehgeschwindigkeit regulieren. Die Gasverweilzeit liegt je nach Temperatur bei 15 bis 30 s. 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.

3.3 Einsatzstoff-Analysen

Vor den Pyrolyseversuchen fanden jeweils umfangreiche Einsatzstoffanalysen statt. Jede zur Verfügung gestellte Biomasse wurde im CUTEC-Labor einer Kurz- (Wasser, Asche, Flüchtige), Elementar- (Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Sauerstoff O usw.) und Spurenanalyse (Aluminium Al, Kalzium Ca, Kupfer Cu usw.) unterzogen. Zudem wurden die Brennstoffeigenschaften (Brennwert und Heizwert) ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den folgenden vier Tabellen (Tabelle 3-1 bis Tabelle 3-4) zusammengefasst. Bis auf die erste aufgeführte Bagasse („*Bagasse 2019*“) kamen die aufgeführten Biomassen in verschiedenen Pyrolyseversuchen zum Einsatz. Bei „*Bagasse 2019*“ handelt es sich um eine Bagasse-Probe, die von der Reise nach Brasilien 2019 aus Campos mitgebracht wurde. An der dortigen Anlage bei der Agrargenossenschaft COAGRO sollte nach damaligen Kenntnissen die Pyrolyse-Pilotanlage errichtet werden. Die anderen Einsatzstoffe kamen bei den Versuchen im kleinen oder großen Drehrohr zum Einsatz. Teilweise wurden die Proben auch mit dem Projektpartner REW aus Quakenbrück geteilt und kamen dann bei den 2021er Inbetriebnahme-Versuchen zum Einsatz. Gärreste wurden in diesem Projekt als Vergleichsbiomasse gewählt. Hintergrund war, dass bei REW umfangreiche Erfahrungen mit dieser Biomasse vorlagen und die bessere Verfügbarkeit in Deutschland für die Inbetriebnahme.

Die Ergebnisse der Kurzanalysen sind in der folgenden Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1 Kurzanalyse der eingesetzten Biomassen; wf: wasserfrei

Material		Bagasse 2019		Bagasse 2020		Bagasse 2021		Bagasse 2023		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021	
		Probe von Bagasse-Rückstand COAGRO/ Campos		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2020		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2023		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021	
Kurzanalyse																	
Bezugszustand		vorge-trocknet	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf
Wassergehalt	w	4,05	0	6,04	0	8,72	0	12,5	0	51,7	0	24,6	0	32,1	0	37,2	0
Asche (815°C)	a	4,28	4,47	7,62	8,12	3,24	3,55	4,83	5,52	7,00	14,5	10,3	13,6	7,28	10,7	7,28	11,6
Flüchtige Bestandteile	V	79,4	82,7	74,9	79,8	75,2	82,4	71,0	81,1	33,2	68,7	51,1	67,7	46,5	68,5	42,1	67,2
fixer Kohlenstoff	C _{fix}	12,3	12,8	11,4	12,1	12,8	14,0	11,7	13,4	8,10	16,8	14,1	18,6	14,1	20,7	13,3	21,2
Summe		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
darin: Tiegelkoks (C+Asche)		16,6	17,3	19,0	20,2	16,0	17,6	16,5	18,9	15,1	31,3	24,3	32,3	21,4	31,5	20,6	32,8

Der *Wassergehalt* spiegelt nicht den Wert wider, wie er auf einer Zucker- oder Ethanol-Fabrik in Brasilien anfällt. Vor dem Versand mussten die Proben in Brasilien aufwändig getrocknet werden, damit sie während des Transports nicht verschimmeln. Auf der Anlage fallen Bagassen nass an, da der Zucker aus dem Zuckerrohr ausgewaschen wird. Für feuchte Bagasse war an der zu errichtenden Pilotanlage die Trocknungsstufe (s. Fließbild der REW-Pilotanlage Abbildung 3-12) vorgesehen. Die Bagassen lagen am CUTEC mit einem Wassergehalt von etwa 4 bis 12% vor. Bei den Gärresten wurden merklich höhere Werte zwischen 25 und 52% ermittelt. Bei den Versuchen am großen Drehrohr kamen Gärreste mit 32 und 37% zum Einsatz. Es handelt sich um die beiden letztgenannten in obiger Tabelle. Der

Wassergehalt wird zum einfacheren Vergleich bei den weiteren Analysenergebnissen üblicherweise herausgerechnet.

Der *Aschegehalt* in Bagassen kann stark variieren. Je nachdem, wie bodennah die Zuckerrohrpflanze geerntet wird, gelangt mehr oder weniger Erde mit in die weiteren Prozessschritte. Auch die Erntemethode kann einen Einfluss auf den Aschegehalt haben. Mitunter ist die Mitnahme von Boden vom Feld bei händischem Ernten geringer als bei maschinellern Ernten. Mit einem Aschegehalt zwischen 4 und 8% (wasserfrei) liegen die im CUTEC analysierten Bagassen weniger stark auseinander als in vorangegangenen Projekten (ASHES & COBI). Die Gärreste weisen Aschegehalte von durchweg über 10% (wasserfrei) auf und damit mehr als die eingesetzten Bagassen.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigt Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2 Elementaranalysen der Einsatzstoffe; wf: wasserfrei

Material	Bagasse 2019		Bagasse 2020		Bagasse 2021		Bagasse 2023		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021		
	Probe von Bagasse-Rückstand COAGRO/Campos		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2020		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2023		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		
Bezugszustand	vorge-trocknet	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	
Elementaranalyse																	
Kohlenstoff	C	43,9	45,8	43,1	45,9	43,8	48,0	41,6	47,6	21,7	44,9	33,6	44,6	31,1	45,8	29,5	47,1
Wasserstoff	H	5,37	5,60	5,44	5,79	5,23	5,73	5,17	5,91	2,69	5,57	4,20	5,57	3,76	5,54	3,36	5,35
Sauerstoff	O	40,3	42,0	37,5	39,9	38,9	42,6	35,5	40,6	15,5	32,1	24,8	32,9	24,0	35,4	21,0	33,4
Stickstoff	N	1,97	2,05	0,240	0,256	0,426	0,467	0,286	0,326	0,840	1,74	1,09	1,44	1,27	1,87	1,25	1,99
Schwefel (Aufschluss + ICP)	S	0,025	0,026	0,038	0,040	0,064	0,070	0,078	0,089	0,383	0,794	0,751	1,00	0,162	0,238	0,101	0,161
Chlor (Kalorimeter + IC)	Cl	0,039	0,041	0,029	0,031	0,068	0,075	0,042	0,048	0,17	0,36	0,62	0,83	0,293	0,432	0,284	0,453
Fluor (IC)	F	0	0	0,004	0,004	< 0,00	< 0,01			0,009	0,018	0,037	0,049	< 0,00	< 0,01	< 0,00	< 0,01
Wasser	w	4,05	0	6,04	0	8,72	0	12,5	0	51,7	0	24,6	0	32,1	0	37,2	0
Asche	a	4,28	4,47	7,62	8,12	3,24	3,55	4,83	5,52	7,00	14,5	10,3	13,6	7,28	10,7	7,28	11,6
Summe	[%]	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Mit 45 bis 48% (wasserfrei) sowohl bei den Gärresten als auch bei den Bagassen ist *Kohlenstoff* das Hauptelement in diesen Biomassen. Die Werte liegen vergleichsweise nah beieinander. Mit 32 bis 43% ist Sauerstoff das zweithäufigst auftretende Element. Die Varianz ist größer als beim Kohlenstoff. Tendenziell wurde in den Bagassen mehr Sauerstoff (40 bis 42%) nachgewiesen als in den Gärresten (32 bis 33%). Bei den Gärresten fällt der höhere Schwefelgehalt auf (0,2 bis 1%). In den Bagassen wurden lediglich Spuren an Schwefel gefunden (0,03 bis 0,09%).

Die Werte der Spurenanalysen mittels ICP-OES werden in Tabelle 3-3 dargestellt.

Tabelle 3-3 Spurenanalyse Bagasse und Gärreste; wf: wasserfrei

Material	Bagasse 2019		Bagasse 2020		Bagasse 2021		Bagasse 2023		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021			
	Probe von Bagasse-Rückstand COAGRO/Campos		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2020		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2023		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021			
Bezugszustand	vorge-trocknet	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf		
Spurenanalyse																		
Aluminium	Al		1,10	1,15	3,06	3,25	1,45	1,59	1,78	2,04					0,226	0,333	0,233	0,372
Calcium	Ca		0,540	0,563	0,843	0,897	0,639	0,700	0,897	1,02					6,16	9,1	6,26	10,0
Kupfer	Cu		< 0,01	< 0,01	0,013	0,014	< 0,06	< 0,06	0,038	0,043					0,013	0,019	< 0,01	< 0,02
Eisen	Fe		1,50	1,56	5,13	5,46	0,97	1,06	1,29	1,47					2,25	3,31	2,24	3,57
Kalium	K		1,70	1,77	1,61	1,71	1,26	1,38	1,37	1,56					15,4	22,6	14,1	22,5
Magnesium	Mg	[g/kg]	0,480	0,500	0,530	0,565	0,465	0,509	0,438	0,501					3,98	5,86	3,91	6,23
Mangan	Mn		0,051	0,053	0,034	0,037	< 0,06	< 0,06	0,037	0,042					0,137	0,203	0,138	0,220
Natrium	Na		0,036	0,038	0,058	0,062	< 0,06	< 0,06	0,22	0,25					0,098	0,144	0,099	0,158
Phosphor	P		0,180	0,188	0,204	0,217	0,213	0,233	0,245	0,280					5,01	7,38	4,96	7,90
Schwefel	S		0,330	0,344	0,379	0,404	0,465	0,509	0,312	0,356					1,62	2,38	1,46	2,33
Titan	Ti		0,024	0,025	0,031	0,033	0,019	0,021	0,055	0,063					< 0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,02
Zink	Zn		0,011	0,011	0,041	0,044	< 0,06	< 0,06	0,018	0,021					0,112	0,165	0,091	0,145

Bei den Gärresten sind Kalium (23%) und Kalzium (9 bis 10%) die auffälligsten Elemente. Auch Phosphor findet sich in nicht unerheblichen Mengen (7,4 bis 7,9%). Von diesen Nährstoffen finden sich in den Bagassen hingegen deutlich weniger (Ca: 0,6 bis 1%, K: 1,4 bis 1,8%, P: 0,19 bis 0,28%). Wie bereits im vorangegangenen Projekt ASHES kann daher Bagasse als relativ nährstoffarm gelten.

Die ermittelten Brennstoffwerte werden in Tabelle 3-4 dargestellt.

Tabelle 3-4 Brennstoffeigenschaften; wf: wasserfrei

Material	Bagasse 2019		Bagasse 2020		Bagasse 2021		Bagasse 2023		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021		Gärreste 2021			
	Probe von Bagasse-Rückstand COAGRO/Campos		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2020		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2023		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche kleines Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021		Verwendet in Pyrolyseversuche großes Drehrohr 2021			
Bezugszustand	vorge-trocknet	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf	roh	wf		
Brennstoffkennwerte																		
Mindestsauerstoffbedarf	O _{min}	[m³/kg]	0,839	0,875	0,848	0,903	0,840	0,920	0,819	0,936	0,447	0,926	0,690	0,915	0,623	0,919	0,593	0,945
Mindestluftmenge	I _{mn}	[m³/kg]	4,00	4,17	4,04	4,30	4,00	4,38	3,90	4,46	2,13	4,41	3,29	4,36	2,97	4,37	2,83	4,50
	I _{mn}	[kg/kg]	5,17	5,39	5,22	5,56	5,17	5,66	5,05	5,76	2,75	5,70	4,25	5,64	3,84	5,66	3,65	5,82
Brennwert (Analyse)	HHV	[MJ/kg]	17,6	18,3	17,0	18,1	17,1	18,8	16,2	18,5	9,1	18,8	13,7	18,2	12,5	18,4	11,7	18,7
Heizwert (Analyse)	LHV	[MJ/kg]	16,3	17,1	15,7	16,9	15,8	17,5	14,8	17,2	7,2	17,6	12,2	16,9	10,9	17,2	10,1	17,5
Heizwert (Boie)	LHV	[MJ/kg]	15,6	16,4	15,7	16,9	15,5	17,2	15,0	17,5	7,1	17,3	12,3	17,1	10,9	17,2	10,2	17,7
Heizwert (Verbandsformel)	LHV	[MJ/kg]	15,2	15,9	15,4	16,5	15,1	16,8	14,7	17,2	7,0	17,2	12,2	17,0	10,7	16,9	10,0	17,4

Die ermittelten Heizwerte liegen mit 16, bis 17,6 MJ/kg (wasserfrei) in einem engen Bereich. Auf Grund der doch recht unterschiedlichen Wassergehalte gehen die hier relevanten Roh-Werte mit 7,2 bis 16,3 MJ/kg weit auseinander, wobei die trockneren Bagassen mit 14,8 bis 16,3 MJ/kg höhere Roh-Heizwerte aufweisen als die feuchteren Gärreste mit 9,1 bis 13,7 MJ/kg.

3.4 Pyrolyseversuche

3.4.1 Versuche im kleinen Drehrohr

Mit einer ersten kleinen Probenmenge an Bagasse konnten 2020 erste Vorversuche mit dem am CUTEC vorhandenen kleinen Drehrohr gefahren werden. Von brasilianischen Projektpartnern aus Campos wurde Bagasse zusammengetragen und getrocknet. In zwei aneinander liegenden Wochen wurden kontinuierliche Versuche im Drehrohr durchgeführt und erste Probenmengen an Koks erzeugt.

Da die REW-Anlage zur Inbetriebnahme in Deutschland mit Gärresten befeuert werden sollte, wurden parallel Kaltversuche mit solchen durchgeführt. Das Material stellten REW und der Biogas-Anlagenbetreiber, an dem die REW-Anlage in Betrieb genommen werden sollte, zur Verfügung. Auch mit diesen Gärresten liefen zu einem etwas späteren Zeitpunkt erste Tastversuche im kleinen Drehrohr.

Mit der Bagasse wurden insgesamt acht Pyrolyseversuche gefahren. Bei den Tests wurden die Verweilzeit mit der Zielgröße 30 und 60 Minuten sowie die Temperaturen in einem Bereich zwischen niedrigen 520 und 720°C variiert. Bei den Gärresten wurden ebenfalls insgesamt acht Versuchspunkte angefahren. Der Temperaturbereich lag zwischen 500 und 800°C, die Verweilzeiten wie bei der Bagasse bei etwa 30 (kurz) und 60 Minuten (lang).

Die Abnahme der restlichen flüchtigen Bestandteile im erzeugten Koks mit steigender Pyrolysetemperatur konnte sehr gut herausgearbeitet werden. Der Gehalt an Restflüchtigen hat wesentlichen Einfluss auf die Verwendbarkeit und Weiterverarbeitbarkeit, z. B. bei der Agglomeration. Abbildung 3-6 zeigt die Restflüchtigengehalte in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur für die beiden Einsatzstoffe Bagasse und Gärreste.

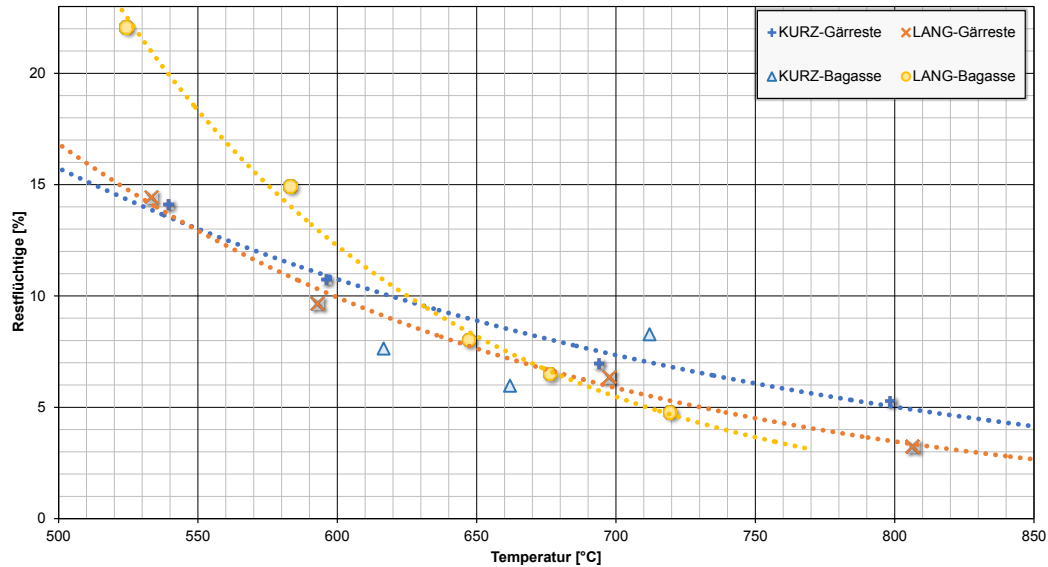


Abbildung 3-6: Flüchtige Bestandteile in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bei kurzer und langer Verweilzeit für Gärreste und Bagasse in ersten Versuch am kleinen Drehrohr

Aufgezeigt sind die Ergebnisse der durchgeführten Versuche mit Gärreste (Kreuze) und Bagasse (Dreiecke und Kreise). Die unterschiedlichen Farben symbolisieren die Verweilzeiten im Pyrolysereaktor. Blau sind die Ergebnisse aus den Versuchen mit kurzer Verweilzeit (ca. 20 bis 43 Minuten) dargestellt. In gelb und orange sind die Resultate aus den langen Verweilzeiten (ca. 38 bis 67 Minuten) gezeichnet. Sehr gut zu erkennen ist die Abhängigkeit der Restflüchtigengehalte von der gefahrenen Temperatur. Sie liegen bis etwa 600°C oberhalb von 10%. Bei einer Pyrolysetemperatur von 800°C liegen die Werte um 5%, teilweise auch darunter. Grundsätzlich ergaben sich diese Ergebnisse auch bei den Versuchen am größeren Drehrohr (s. Abbildung 3-7).

3.4.2 Versuche im großen Drehrohr

Direkt nachdem ausreichend Material für die Versuche am größeren Drehrohr geliefert worden war, fanden an dieser Anlage Versuche statt. An der eingesetzten Anlage stehen umfangreichere Messeinrichtungen und Möglichkeiten zu Probennahmen zur Verfügung als bei der kleineren Versuchsanlage, sodass genauere Massen-, Stoff- und Energiebilanzierungen möglich sind. Zudem konnte erst mit diesem Drehrohr eine ausreichende Menge an Koks für die Projektpartner, insbesondere CUTEC/Abteilung Ressourcentechnik und -systeme (RTS, *Agglomerationsversuche*) und Technische Hochschule Köln/Institut für Anlagen- und Verfahrenstechnik (IAV, *Nutzung der Kokse als Aktivkohle*), hergestellt werden. In einer ersten Versuchskampagne in 2021 wurden Bagasse und die Vergleichsbiomasse Gärreste verkohlt. Der Projektpartner REW stellte dabei die Gärreste zur Verfügung, die Bagasse wurde von brasilianischen Projektpartnern gesammelt, getrocknet, abgefüllt und versandt. Gefahren wurden Temperaturen zwischen 500 und 800°C.

Bei Bagasse wurden auf Grund der knappen Einsatzstoffmengen und der erforderlichen Koksmengen lediglich zwei Versuchspunkte mit 600 und 800°C gefahren. Zum Ende des Projektes konnte von den brasilianischen Projektpartnern eine größere Menge an Bagassekoks bereitgestellt werden, sodass nochmals Bagassekoks hergestellt werden konnte. Im Februar 2023 liefen Pyrolyseversuche bei 600, 700 und 800°C. Auch in diesen Versuchen am großen Drehrohr zeigten sich wieder die zuvor bereits am kleineren Drehrohr gemachten Beobachtungen. Mit steigender Pyrolysetemperatur sanken die Restflüchtigen-Gehalte im hergestellten Koks. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 3-7.

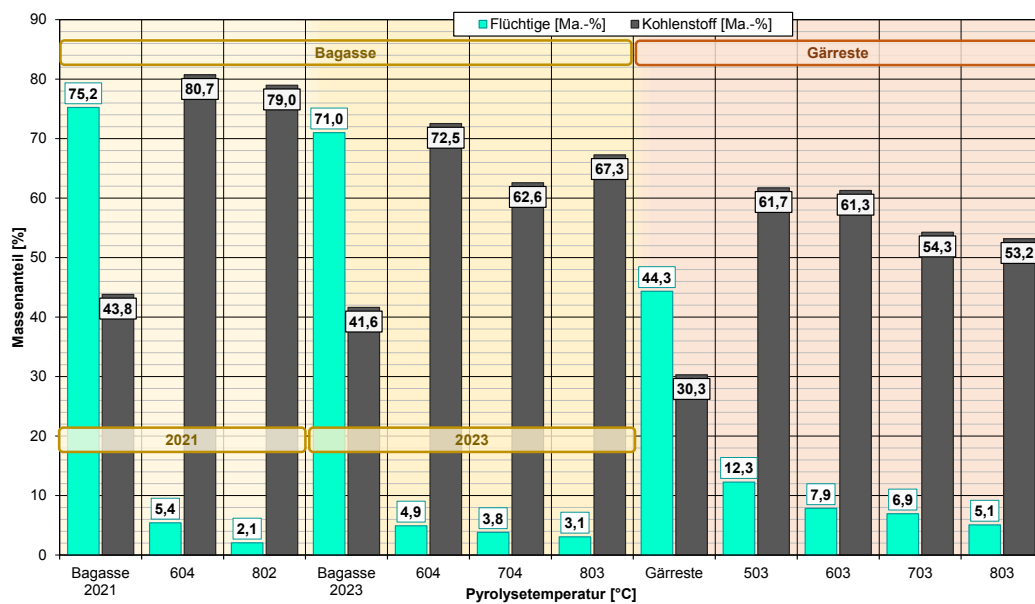


Abbildung 3-7: Restflüchtigen- und Kohlenstoffgehalte in den erzeugten Biomasse-Koksen

Die gelieferte Bagasse als Ausgangsmaterial hatte einen Flüchtigengehalt von etwa 75% (Bagasse 2021) bzw. 71% (Bagasse 2023). Nach der Pyrolyse wurden im Bagassekoks noch 5,4% (604°C) bzw. gar nur 2,1% bei einer Pyrolysetemperatur von 802°C gemessen. Bei den Gärresten lag der Ausgangswert des Flüchtigengehaltes bei etwa 44%. Bei einer Pyrolysetemperatur von 503°C sank der Wert im Gärrestekoks auf 12%, bei 603°C auf 7,9% und bei 803°C schließlich auf 5,1%. Wegen der etwas abweichenden Eigenschaften der 2023 eingesetzten Bagasse (z. B. insbesondere Wasser-, Asche- und Flüchtigengehalte, siehe Tabelle 3-1) sind die Werte der 2023er Versuche leicht verschieden, liegen aber mit 4,9 (604°C), 3,8 (704°C) und 3,1% (803°C) auf vergleichbarem Niveau.

Im Vergleich zum Ausgangsmaterial liegen die Kohlenstoffgehalte in den Koks höher. Der Kohlenstoffgehalt betrug bei den verwendeten Bagassen 43,8 und 41,6% und steigt beim Koks aus den 2021er Versuchspunkt bei etwa 600°C auf über 80%, sinkt jedoch tendenziell mit höherer Temperatur. Bei den 2023er Bagasse-Versuchen wurden bei einer Pyrolysetemperatur von im Mittel 604°C im Koks 72,5% Kohlenstoff erreicht. Bei den eingesetzten Gärresten lag die Ausgangswert bei 30,3%. In den Gärreste-Koksen wurde ein

Kohlenstoff-Gehalt von 61,7 (503°C) und 61,3% (603°C) ermittelt und liegt somit etwa doppelt so hoch wie im Ausgangsmaterial. Der Kohlenstoffgehalt nimmt dann bei noch höheren Temperaturen wieder auf 54,3 (703°C) und 53,2% (803°C) ab.

Auf Grund der umfangreichen Analytik und Messmöglichkeiten können genaue Rückschlüsse auf die Produktverteilungen gezogen werden. Mit zunehmender Temperatur wurde mehr Gas produziert, während sich die Menge an Kondensat verringerte. Die Produktverteilungen sind in der folgenden Abbildung 3-8 als Balkendiagramm dargestellt.

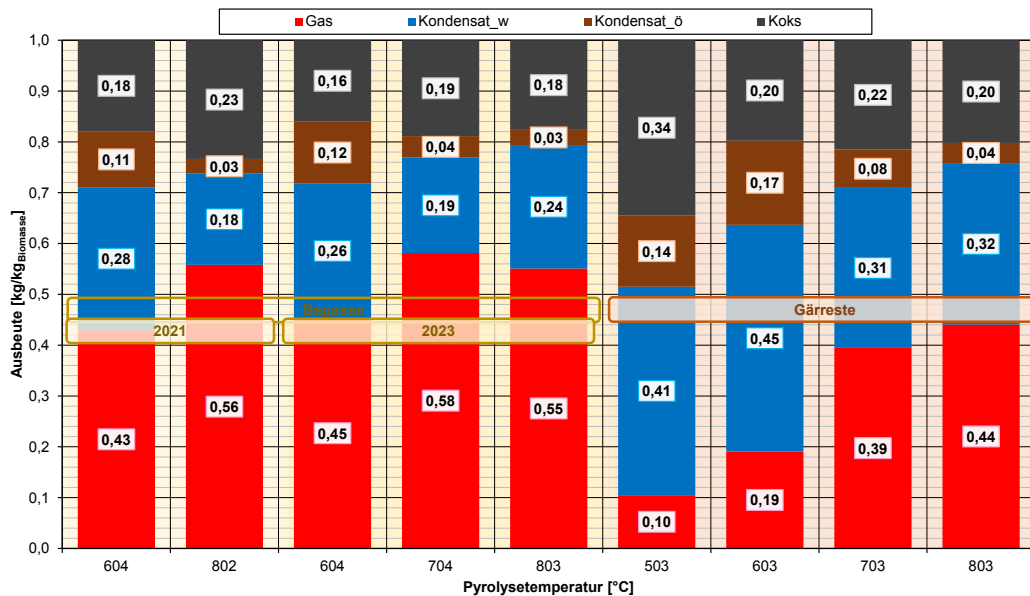


Abbildung 3-8: Produktverteilungen bei den Pyrolyseversuchen in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur

Das Pyrolysegas setzt sich hauptsächlich aus Kohlendioxid (CO), Kohlenmonoxid (CO₂), Methan (CH₄), Wasserstoff (H₂) und bei Normalbedingungen noch gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Ethylen (C₂H₄) und Acetylen (C₂H₂) zusammen (s. auch Tabelle 3-5 und Abbildung 3-9). Die flüssige Phase besteht aus einer eher wässrigen Phase (im Diagramm Kondensat_w) und einer eher öligen oder organischen Phase (Kondensat_ö). Über die feste Phase (Koks) werden Asche und Kohlenstoff sowie die noch restlichen flüchtigen Bestandteile des Einsatzstoffes ausgetragen. Auf der linken Seite des Diagramms gelb hinterlegt sind die Resultate der fünf Versuche mit Bagasse dargestellt (2021: 604 & 802°C, 2023: 604, 704 & 803°C), rechts und hellbraun hinterlegt die Ergebnisse der Pyrolyseläufe mit den Gärresten. Allein die Temperaturanhebung von 500 auf 600°C verdoppelte bei der Gärreste-Pyrolyse die Gasproduktion. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung kann sie nochmals verzweifacht werden. Je Kilogramm eingesetztem Gärrest wurden so bei 500°C etwa 0,1 kg Gas erzeugt. Bei 600°C waren es bereits 0,19 kg Gas und für 800°C wurden etwa 0,44 kg ermittelt. Die Menge an Kondensat verringerte sich dagegen von 0,55 kg auf 0,36 kg je Kilogramm Gärrest. Der im Vergleich zur Bagasse höhere Anteil an wässrigem Kondensat beim Einsatz von Gärresten ist vor allem auf die höheren Wassergehalte im Ausgangsmaterial zurückzuführen

(Bagassen: 9 und 12%; Gärreste: 32 und 37%, siehe Tabelle 3-1). Aus diesem Grund ist auch die Gasausbeute bei den Gärresten merklich niedriger als bei den Bagassen. Bei der Pyrolyse von Bagasse sind die Auswirkungen der Temperaturänderung weniger stark ausgeprägt aber dennoch erkennbar. Die Gasausbeute je Kilogramm Bagasse steigt in den 2021er Versuchen von 0,43 kg auf 0,56 kg bei einer Temperaturerhöhung von 604 auf 803°C. Die Menge an erzeugtem Kondensat pro Kilogramm Bagasse sinkt von 0,39 kg auf 0,21 kg. Die Ergebnisse der 2023er Versuche zeigen vergleichbare Werte.

Die genauere Zusammensetzung der Pyrolysegase zeigt die folgende Tabelle 3-5.

Tabelle 3-5 Gaszusammensetzung und Heizwerte der erzeugten Pyrolysegase

Einsatzstoff		[-]	Bagasse 2021		Gärreste				Bagasse 2023		
Temperatur	Ziel	[°C]	600	800	800	700	600	500	600	700	800
	Ist		604	802	803	703	603	503	604	704	803
Verweilzeit t_VWZ	Ziel	[min]	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	Ist		30	30	30	30	30	30	30	30	30
Gaszusammensetzung, Rohgas, falschluff-, sauerstoff- & stickstofffrei											
K.monoxid	CO	[Vol.-%]	41,0	30,1	27,8	21,1	17,2	16,5	39,3	39,8	32,4
K.dioxid	CO ₂		21,8	21,1	29,1	28,7	40,9	47,2	22,7	19,9	26,9
Wasserstoff	H ₂		15,3	30,4	27,0	32,5	26,6	22,4	18,1	16,9	22,9
Methan	CH ₄		13,8	14,8	11,8	13,5	12,2	11,3	14,3	17,1	15,0
Ethan	C ₂ H ₆		1,73	0,41	0,545	1,23	1,50	1,79	1,92	1,35	0,291
Ethen	C ₂ H ₄		2,55	3,07	3,51	2,95	1,57	0,801	2,24	4,13	2,50
Ethin	C ₂ H ₂		3,78	0,010	0,191	0,086	0,023	0,001	-	-	-
Propen	C ₃ H ₆		-	-	-	-	-	-	1,25	0,677	0,028
Propan	C ₃ H ₈		-	-	-	-	-	-	0,212	0,057	0,009
Heizwert Gas, berechnet	[MJ/Nm ³]		16,5	14,5	13,2	13,6	11,3	10,2	15,9	16,9	13,6
	[MJ/kg]	14,3	14,9	12,2	13,4	9,6	8,0	13,9	15,2	12,4	

Bei den 700°C-Versuchen führt die Kombination aus relativ hohen Wasserstoffgehalten (H₂; Gärreste: 32,5 Vol.-%, Bagasse 2023: 16,9 Vol.-%) und hohen Methan-Werten (CH₄; Gärreste: 13,5 Vol.-%, Bagasse 2023: 17,1 Vol.-%) zu den stärksten Heizwerten (Gärreste: 13,6 MJ/Nm³, Bagasse: 16,9 MJ/Nm³).

Die Verbindung der Gaszusammensetzung, mit den Ergebnissen der Massenbilanz und der Produktverteilung zeigt Abbildung 3-9 in Form der Gasausbeute.

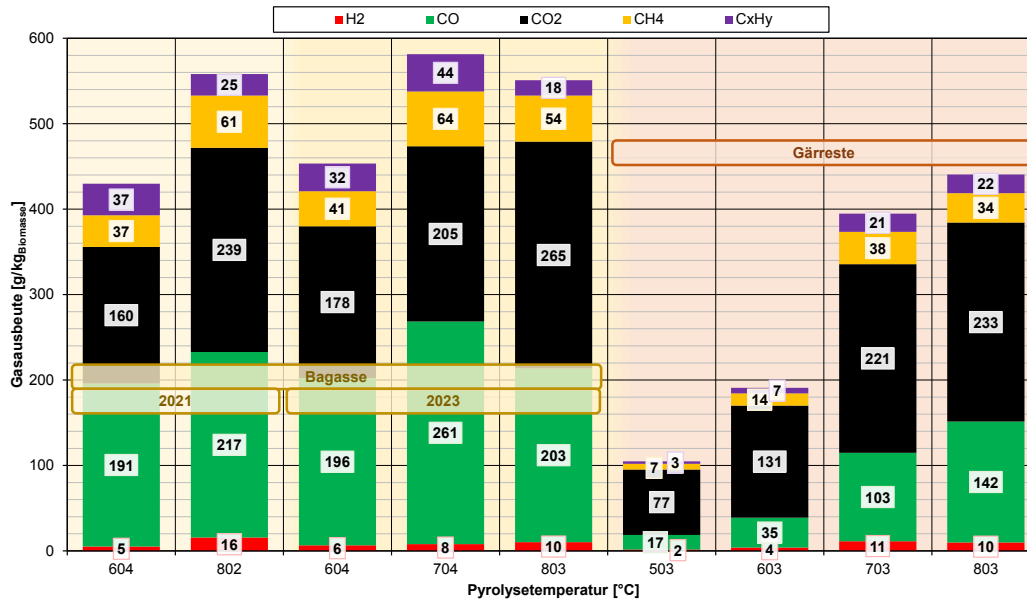


Abbildung 3-9: Gasausbeute in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur

Dargestellt ist die Gasausbeute in Gramm je eingesetztem Kilogramm Biomasse in Abhängigkeit der gefahrenen Pyrolysetemperatur. Der überwiegende Teil des Gases besteht unabhängig von der Temperatur aus Kohlenmonoxid (CO, grün) und Kohlendioxid (CO₂, schwarz). Tendenziell steigt die Produktion dieser Verbindungen mit der Pyrolysetemperatur. Die maximale Methanausbeute (CH₄, gelb-orange) liegt bei diesen Versuchen bei 700°C. Zu 800°C nimmt die Ausbeute leicht von 64 auf 54 (2023er Bagasse) bzw. 38 auf 34 g_{CH₄}/kg_{Biomasse} (Gärreste-Versuche) ab.

Über die Einstellung der Pyrolysetemperatur kann somit eine gewünschte Produktgruppe gezielt bevorzugt produziert werden. Liegt das Augenmerk darauf, möglichst viel Gas aus dem Einsatzstoff zu produzieren, sollten eher höhere Temperaturen gefahren werden. Soll vor allem Kondensat hergestellt werden, sind eher niedrigere Temperaturen anzufahren. Auch die Gasproduktion und Gaseigenschaften können über die Pyrolysetemperatur in gewissem Maße reguliert werden.

Abbildung 3-10 zeigt vier Fotos aus den Versuchskampagnen am großen Drehrohr.



Abbildung 3-10: Fotos zu den Drehrohrversuchen: 1 Biomassevorlage-Bunker, 2 Kondensatprobennahme, 3 mit Koks abgefüllte Fässer, 4 Bagasse-Koks

Auf den Fotos zu sehen ist der Biomasse-Bunker (1), über den die Einsatzstoffe in Drehrohr gelangen. Foto 2 zeigt die Kondensatprobennahme. Das Probengas fließ hierbei von links nach rechts und durchläuft eine Kühlfalle. In Bild 3 sind die im Rahmen der ersten Versuchskampagne am großen Drehrohr mit Koksen befüllte Fässer zu erkennen. Dabei handelt es sich um 200-Liter-Standard-Stahlfässer. Im letzten Bild (4) ist eine Aufnahme eines Bagasse-Kokses zusehen.

3.5 Dampfaktivierung

3.5.1 Dampfaktivierung im Drehrohr

Nachdem mit dem größeren Drehrohr in einer ersten Versuchskampagne 2021 sowohl Bagasse- als auch Gärreste-Kokse hergestellt werden konnten, fanden Versuche mit einer kleinen Menge an Gärreste-Koks zur Dampfaktivierung statt. Auf Grund des begrenzten Durchsatzes und des damit einhergehenden kleinen Produktmassenstromes wurde an mehreren Versuchstagen lediglich ein Koks aktiviert. Da bereits Ergebnisse der Oberflächenbestimmung vorlagen und vom ausgewählten Material auf der einen Seite genügend vorhanden war, während die Menge an Bagasse-Koks sehr begrenzt war, wurde zunächst der bei 800°C hergestellte Gärreste-Koks eingesetzt. Als Verweilzeit wurden etwa 2 Stunden und als Temperatur 950°C gewählt.

Im Ausgangsmaterial für diese Aktivierungsversuche lag die gemessene Oberfläche bei

327,9 m²/g. Durch die Aktivierung mit Dampf und dem damit verbundenen Austreiben von Kohlenstoff vergrößerte sich die Oberfläche geringfügig auf 375,9 m²/g. Insgesamt wurden an mehreren Tagen etwa 6 kg Gärreste-Koks durchgesetzt. An aktiviertem Koks wurden knapp 1 kg gemessen. Ein Großteil der im Drehrohr aktivierten Kohle ging offensichtlich mit dem Gasstrom verloren und gelangte nicht wie beabsichtigt in den Kohleauffangbehälter. Auf Grund dieses hohen Verlustes wurden diese Versuche nicht weiterverfolgt. Zwar sollte ein Heißgasfilter installiert werden und es wurde mit dem Bau begonnen. Jedoch konnte dieser bis zum Ende des Projektes auf Grund der Lieferengpässe in Folge der Corona-Pandemie nicht fertiggestellt werden. Die erzeugte geringe Menge an aktiviertem Koks wurde dennoch zur weiteren Verwendung an die bereits genannten Projektpartner IAV/TH Köln und RTS/CUTEC verteilt.

3.5.2 Dampfaktivierung im Laborofen

Die Versuche fanden im Labormaßstab statt. Zwar wurden zuvor bereits Versuche im kleintechnischen Maßstabe am kleinen Drehrohr durchgeführt. Jedoch eigneten sich diese Versuche auf Grund der Dauer nicht für gezielte Parameterstudien. In Tagesversuchen wurden nun über mehrere Wochen gezielt zunächst der bei 800°C hergestellte Bagasse-Koks und anschließend der bei 800°C hergestellte Gärreste Koks bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen (800, 900 und 1000°C) sowie zwei Verweilzeiten (30 und 120 Minuten) mit Dampf aktiviert. Am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik (IMVT) der TU Clausthal wurden jeweils Proben der beiden Ausgangsmaterialien und der Produkte auf ihre Oberflächen (BET-Untersuchungen) als Maß ihrer Reaktivität hin untersucht.

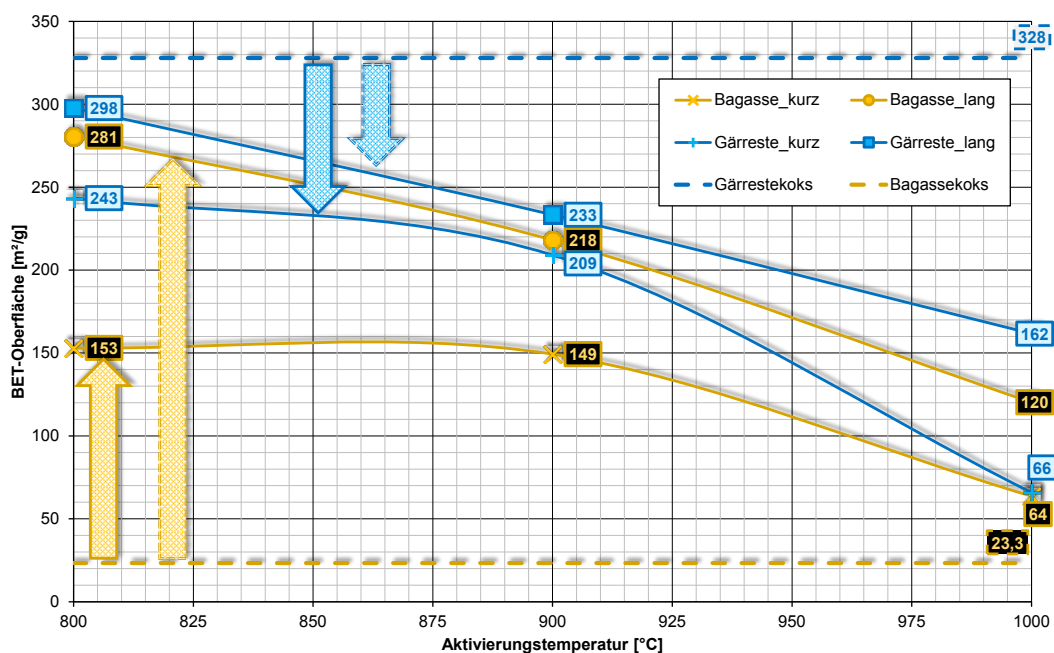


Abbildung 3-11: Oberflächen der aktivierten Koks in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur

Von eher niedrigen Werten um $23 \text{ m}^2/\text{g}$ ausgehend bewirkt die Dampfaktivierung beim Bagassekoks bei langer Verweilzeit und 800°C eine gute Verzehnfachung der Oberfläche auf bis zu $281 \text{ m}^2/\text{g}$. Mit zunehmender Aktivierungstemperatur sinkt der Wert auf noch $120 \text{ m}^2/\text{g}$. Bei kürzerer Verweilzeit liegen die Werte darunter zwischen 153 und $64 \text{ m}^2/\text{g}$, jedoch oberhalb dem Ausgangswert. Beim Gärrestekoks sanken hingegen durchweg die Werte der BET-Oberflächen. Ausgehend von akzeptablen $328 \text{ m}^2/\text{g}$ fallen die Werte auf noch 66 (1000°C , kurze Verweilzeit) bis $298 \text{ m}^2/\text{g}$ (800°C , lange Verweilzeit). Mutmaßlich bewirkte allein die höhere Ausgangsfeuchte des Einsatzstoffes bereits bei der Pyrolyse eine Teilaktivierung und somit die im Vergleich zur trocknen Bagasse große Oberfläche. Beim anschließenden Aktivierungsschritt könnten bereits früh einsetzende Versinterungen zu sinkenden Oberflächen führen. Darauf deuten die abnehmenden Oberflächen mit zunehmender Aktivierungstemperatur hin. Zur Einordnung: Kommerzielle Aktivkohlen weisen Oberflächen von eher mehr als $500 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

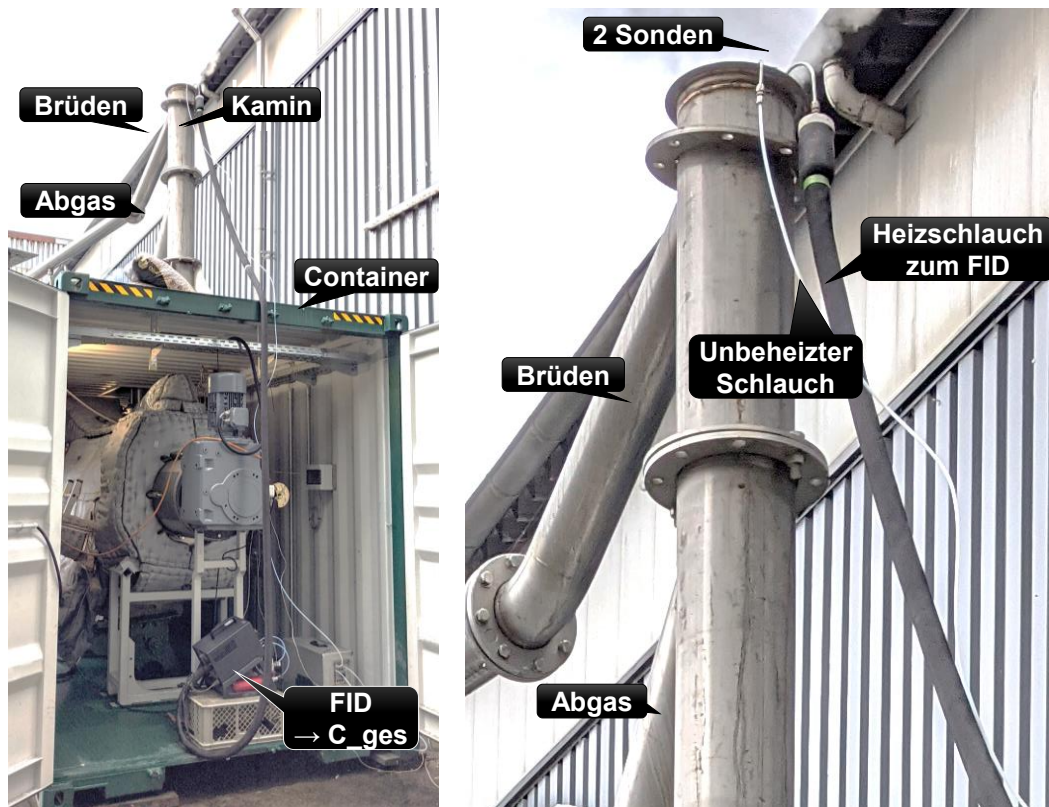


Abbildung 3-13: Gasprobennahmen an REW-Technikumsanlage

Das Pyrolysegas wurde auf die typischen Bestandteile untersucht. Dies waren Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Wasserstoff (H₂) und Methan (CH₄). Zur Gegenprüfung von Prozess und Dichtheit von Anlage und Probennahmeapparatur wurde ergänzend das Gas auf Sauerstoff (O₂) überprüft. Zudem wurden in den 2022er Versuchen während stabiler Zustände Gasproben in Gasbeutel gezogen, die im Nachgang zusätzlich auf weitere typische Pyrolysegasinhalte wie Stickstoff (N₂), Ethan (C₂H₆), Ethen/Ethylen (C₂H₄), Propan (C₃H₈) sowie Propen/Propylen (C₃H₆) untersucht wurden. Die folgende Tabelle 3-6 zeigt die ermittelte Gaszusammensetzung.

Tabelle 3-6 Zusammensetzung Pyrolysegas, REW-Pilotanlage

Datum		08.11.2022	09.11.2022	10.11.2022	
Brennstoff		Gärreste/Holz	Gärreste	Holzackschnitzel	
Gaszusammensetzung Pyrolysegas, falschluffrei					
Stickstoff	N ₂	[Vol.-%]	21,4	17,7	14,2
Kohlenmonoxid	CO		17,4	17,1	28,3
Kohlendioxid	CO ₂		35,1	32,0	21,6
Wasserstoff	H ₂		9,58	14,6	14,4
Methan	CH ₄		11,8	13,4	16,6
Ethan	C ₂ H ₆		1,48	1,77	0,990
Ethen	C ₂ H ₄		1,87	1,82	2,91
Propan	C ₃ H ₈		0,373	0,399	0,090
Propen	C ₃ H ₆		1,00	1,16	0,860
Heizwert	[MJ/Nm ³]	10,7	12,1	14,3	

Ein nicht unerheblicher Anteil des Pyrolysegases ist Stickstoff. Da es an der Pilotanlage keine Vorrichtungen zu Stickstoffspülungen gibt, muss es sich um Reste eingedrungener Luft handeln. Eine mögliche Eintragsstelle ist die Übergabe des getrockneten Materials in die Pyrolyse.

Das Abgas der Brennkammer wurde mit verschiedenen Messmethoden online auf Gesamtkohlenstoff (C_{ges}), Kohlenstoffmonoxid (NO), Kohlenstoffdioxid (NO₂), Schwefeldioxid (SO₂), Sauerstoff (O₂), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO) vermessen.

Beispielhaft seien im folgenden Diagramm die am dritten Versuchstag im November 2023 gemessenen NO/NO₂-Werte als zeitlicher Verlauf gezeigt (s. Abbildung 3-14).

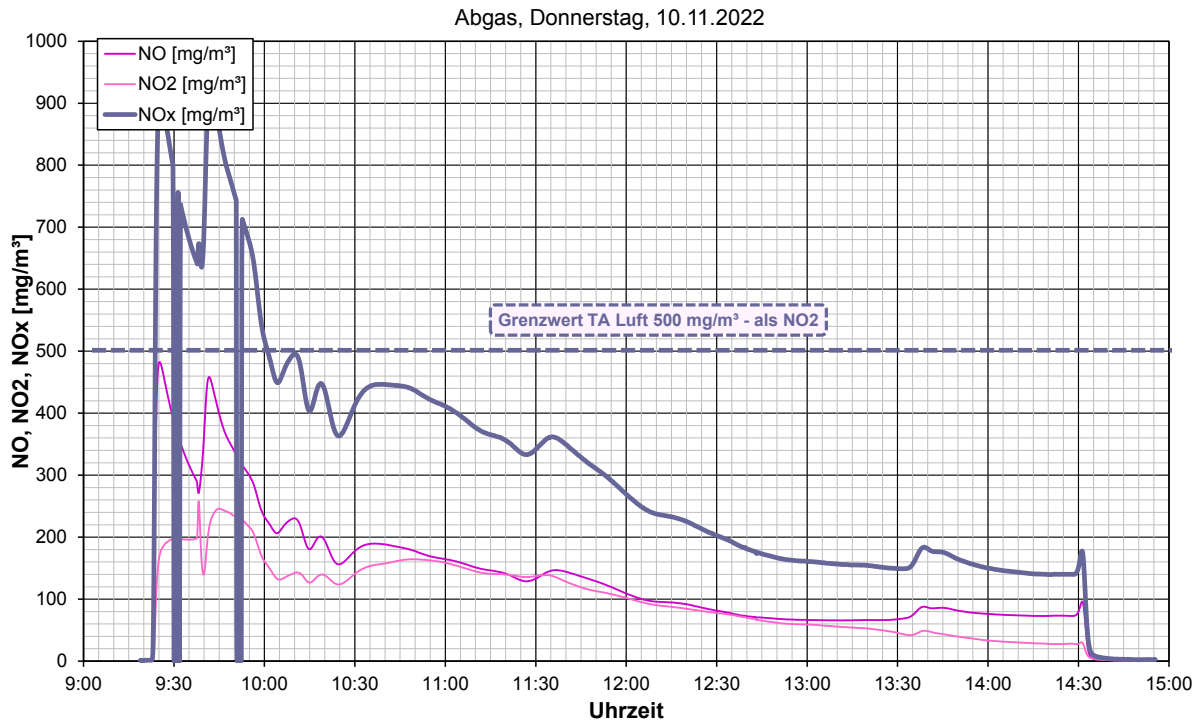


Abbildung 3-14: Zeitlicher Verlauf der NO_x-Werte an der REW-Pilotanlage

Als Biomasse wurde bei diesem Versuch Holz in unterschiedlichen Qualitäten (Späne und Hackschnitzel) als Referenzbrennstoff eingesetzt. Wie im Diagramm ersichtlich wird der Grenzwert nach TA-Luft von 500 mg/m³ eingehalten. Lediglich anfangs beim Hochfahren der Anlage liegen die Werte erwartungsgemäß über dem Grenzwert. Auch mit den anderen eingesetzten Brennstoffen und anderen Emissionswerten wurden die jeweiligen Grenzwerte eingehalten, solange die Anlage im stabilen Betrieb lief. Abseits des stabilen Betriebes (Brennstoffwechsel, An-/Abfahren) waren Überschreitungen der Grenzwerte nachweisbar.

Einen Überblick typischer Werte wesentlicher Schadstoffe im Vergleich zu ihren Grenzwerten nach TA-Luft liefert die folgende Tabelle 3-7

Tabelle 3-7 Vergleich typischer Messwerte mit Grenzwerten nach TA-Luft

Datum			08.11.2022	09.11.2022	10.11.2022	Grenzwert TA-Luft
Brennstoff			Gärreste/Holz	Gärreste	Holz hackschnitzel	
Abgasmessung						
Gesamt-C	C _{ges}	[ppm]	5 - 20	10 - 20	10 - 15	30 (50 mg/m ³)
Stickoxide	NO _x		300	200 - 400	200 - 300	500 (als NO ₂)
Kohlenmonoxid	CO	[mg/m ³]	30 - 100	100	100	150
Schwefeldioxid	SO ₂		0	500	0	1000

Die Grenzwerte wurden grundsätzlich eingehalten. Beim Schwefeldioxid (SO₂) ist der Versuch mit den Gärresten im Vergleich zu den anderen beiden Versuchen auffällig aber noch weit unkritisch. Der höhere Schwefeldioxidgehalt im Abgas ist auf den höheren Schwefelgehalt des Einsatzstoffes (Gärreste) im Vergleich zu Holz zurückzuführen (siehe auch Brennstoff-Analysen Tabelle 3-2).

4. Mechanische Aufbereitung der biogenen Reststoffe

4.1 Anforderungen an die hergestellten Agglomerate

Um eine möglichst weitläufige Nutzbarkeit der hergestellten Agglomerate sicherzustellen müssen diese einige grundlegende Anforderungen erfüllen. So ist es notwendig, dass die Agglomerate über ausreichende mechanische Eigenschaften verfügen. D.h., dass sie so stabil sind, dass sie sowohl eine längerfristige Lagerung als auch mehrere Verlade- und Transportvorgänge ohne die Entstehung größerer Staubmengen überstehen. Im Folgenden wird auf die eingesetzten Konditionierungstechniken zum Erreichen dieser Ziele eingegangen.

4.2 Konditionierungstechniken

Basierend auf den oben genannten Anforderungen an die Konditionierung wurde für die in diesem Vorhaben betrachteten Biomassen eine Kombination aus einer thermischen und mechanischen Aufbereitung hin zu Agglomeraten gewählt. Der Biokoks wird im Anschluss an die pyrolytische Behandlung über eine Mahlung weiter aufbereitet, um das Auftreten größerer Stückchen zu vermeiden, und anschließend agglomeriert. Im Folgenden werden die mechanischen Techniken näher beschrieben und ihr Einfluss auf die Reststoffe beleuchtet.

4.2.1 Zerkleinerung

Da der aus der Pyrolyse gewonnene Koks noch teilweise stückig ist, ist er noch nicht geeignet, um aus ihm umschlagfähige Agglomerate herzustellen. Die enthaltenen Stückchen würden die Stabilität der Agglomerate verringern [Hiller 2018]. So können größere Partikel innerhalb der

Agglomerate als Ausgangspunkt für Risse unter Belastung wirken und somit ein frühzeitiges Versagen im Belastungsfall begünstigen. Daher ist zunächst eine Zerkleinerung des Pyrolysekokes notwendig. Für die hier durchgeführte Aufbereitung werden Partikelgrößen von maximal 500 µm benötigt. Dieser Partikelgrößenbereich konnte in Voruntersuchungen im Rahmen einer Projektarbeit als guter Kompromiss zwischen der Mahldauer und den erreichbaren Agglomeratfestigkeiten identifiziert werden (s. [Hiller 2018]). Für die Zerkleinerung unterschiedlicher Materialien existieren zahlreiche maschinelle Lösungen, die von Brechern über Schneidmühlen bis hin zu verschiedenen Schwingmühlen reichen. Die Wahl der zu nutzenden Lösung hängt sowohl von der Beschaffenheit der Ausgangssubstanzen als auch von der angestrebten Partikelgröße ab [Höfl 1986]. Bei den hier betrachteten Biokoks handelt es sich um eher spröde Materialien. Der bezüglich der Partikelgröße vorgesehene Bereich liegt bei < 500 µm. Mit Blick auf die große Bandbreite möglicher Aufbereitungsaggregate kann aufgrund der vorliegenden Materialeigenschaften des Biokoks bereits der Einsatz von Schneidmühlen ausgeschlossen werden. Diese eignen sich eher für duktile Materialien und sind auch vor dem Hintergrund der hohen Abrasivität der Koke und dem damit verbundenen Verschleiß keine sinnvolle Wahl. Auch Walzenmühlen scheiden aufgrund der möglichen Bildung von Voragglomeraten der Koke nach dem Zerkleinerungsprozess aus. Mit verschiedenen anderen Brechaggregaten wäre eine Zerkleinerung zwar grundsätzlich möglich, allerdings könnte hiermit der vorgesehene Partikelgrößenbereich nicht homogen erreicht werden. Insofern wäre deren Nutzung auch nicht zielführend. Als grundsätzlich geeigneter erweist sich eine Zerkleinerung in einer Schwingmühle [Höfl 1986]. Aufgrund der größeren Mengen und des angestrebten Mahlgrades wurde für das Material eine Exzentrerschwingmühle des CUTEC-Forschungszentrums ausgewählt. Exzentrerschwingmühlen verfügen über ein Mahlrohr, in dem das Mahlgut mit Mahlkörpern zerkleinert wird. Der Antrieb der Exzentrerschwingmühle erfolgt dabei über einen externen Motor mit einem Unbalanzgewicht. Hierdurch erfolgt die Anregung nicht wie im Falle herkömmlicher Kugelmühlen in Form einer Kreisbewegung. Diese wird stattdessen durch elliptische oder auch lineare Schwingungen ergänzt. Durch die elliptische Bewegung ist auch bei höheren Drehzahlen noch eine effiziente Mahlkörperbewegung, also ein tatsächlicher „Fall“ der Mahlkörper, innerhalb des Mahlrohres möglich. Dies ist bei herkömmlichen Schwingmühlen mit einer Kreisschwingung nicht der Fall [Schubert 2003].

4.2.2 Agglomeration

Der Begriff Agglomeration leitet sich vom lateinischen Wort „agglomerare“ ab und bedeutet so viel wie „fest zusammenballen“ [Heinze 2000]. Im Zuge dieser Agglomeration lagern sich die Partikel zu größeren Partikelansammlungen zusammen. Hierdurch kann eine größere Stückigkeit und somit eine bessere Einsetzbarkeit sowohl im Transport als auch in zahlreichen

industriellen Prozessen erreicht werden. Unterschieden werden verschiedene Formen der Agglomeration. Hierzu gehören die Press- und Aufbauagglomeration sowie Kombinationen aus den beiden Formen. Im Zuge des Forschungsvorhabens wurde lediglich die Pressagglomeration verwendet. Im Zuge der Pressagglomeration werden die Partikel durch das Einwirken einer von außen wirkenden Kraft agglomeriert. Hierbei wird zwischen der reinen Kompression sowie einer Extrusion unterschieden. Die unterschiedlichen Wirkprinzipien sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

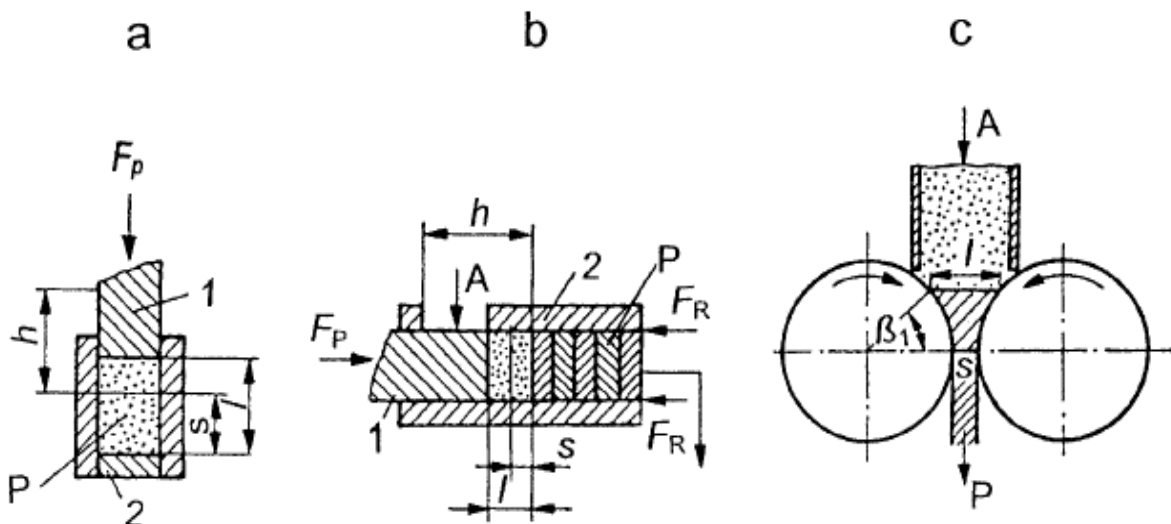


Abbildung 4-1 Wirkprinzipien unterschiedlicher Pressagglomerationsverfahren, a: Agglomeration durch reine Kompression, b: Extrusion, c: Mischprozess aus a und b [Schubert 2003]

Die reine Kompression liegt dann vor, wenn die Partikel z. B. durch einen Pressstempel in einer nicht beweglichen Pressform komprimiert werden (s. Abbildung 4-1a). Genutzt wird dieses Wirkprinzip z. B. in Tabletten- oder Stempelpressen. Bei der Extrusion werden die Partikel in eine teilweise offene Pressform z. B. gegen ein Gitter gepresst. Durch den geringeren Durchmesser baut sich ein Druck auf, durch den eine Agglomeration stattfindet (s. Abbildung 4-1b). Als Beispiel hierfür sind Lochkanal- oder auch Formkanalpressen zu nennen, wie sie u. A. bei der Herstellung von Futtermittelpellets genutzt werden. Eine Kombination der beiden Wirkprinzipien ist in Abbildung 4-1c zu sehen. Hier wird eine Agglomeration dadurch erreicht, dass die Partikel zwischen zwei Walzen gepresst werden. Dieses Wirkprinzip wird u. A. bei Walzenbrikettierpressen genutzt [Heinze 2000].

Durch die Einwirkung einer äußeren Kraft auf das lose Partikelgemenge finden im Laufe der Brikettierung eine Vielzahl unterschiedlicher Vorgänge statt, auf die im Folgenden eingegangen wird. Im Ausgangszustand ist das Partikelgemenge als Schüttgut vollständig ungeordnet. Es bestehen lediglich punkttartige Kontaktstellen zwischen den einzelnen Partikeln. Durch das Aufbringen der äußeren Kraft tritt eine flächenartige Vernetzung zwischen den einzelnen Partikeln ein. Im Zuge dieser Verdichtung ist eine Verkleinerung der im

Agglomerat vorhandenen Poren sowie abhängig von der Intensität der eingebrachten Kraft eine Verformung der Partikel zu beobachten. Diese kann sowohl elastisch als auch inelastisch sein bzw. die Partikel brechen lassen. Die ablaufenden Vorgänge sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Unter a ist eine Verdichtung mit inelastischen Partikeln ohne eine Verformung zu sehen. Abbildung b zeigt eine Verdichtung mit einer damit einhergehenden inelastischen Verformung der Partikel. Abbildung c zeigt eine Verdichtung mit einer elastischen Verformung der Partikel.

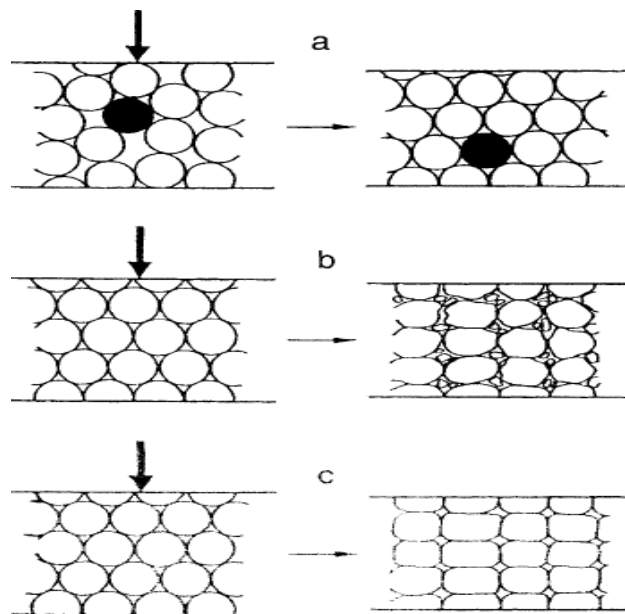


Abbildung 4-2 Verformung der Partikel beim Verdichten, a: Verdichtung nicht elastischer Partikel ohne Verformung, b: Verformung nicht elastischer Partikel mit einer nicht elastischen Verformung, c: Verdichtung elastischer Partikel mit einhergehender elastischer Verformung [Schubert 2003]

Maßgebend für die Vorgänge während des Verdichtungs Vorgangs sind neben der zugrundeliegenden Partikelgrößenverteilung die stofflichen Eigenschaften der eingesetzten Materialien.

4.2.3 Bindungskräfte innerhalb der Agglomerate

Innerhalb der gebildeten Agglomerate sind unterschiedliche Kräfte vorhanden, die für einen Zusammenhalt der Partikel sorgen. Eine nähere Betrachtung dieser Kräfte erlaubt eine spezifische Anpassung der eingesetzten Bindemittel zur Optimierung der Agglomerateigenschaften. Im Folgenden wird auf die für die Projektbearbeitung relevanten Bindungstypen eingegangen.

1. Festkörperbrücken

Festkörperbrücken zeichnen sich dadurch aus, dass durch sie Partikel mit einem Feststoff verbunden sind. Hierbei kann der verbindende Feststoff entweder aus dem Partikelmaterial selbst bestehen oder ein weiteres zugegebenes Bindemittel sein. Festkörperbrücken können

im Zuge von Schmelz- oder Sinterprozessen entstehen. Hierbei werden dann Teile des Partikels zur Festkörperbrücke. Die Alternative hierzu stellt die Bildung von Festkörpergruppen durch Kristallisation oder chemische Reaktion eines Bindemittels dar. Hierbei fällt entweder durch eine langsame Entfernung des Lösungsmittels oder aber durch eine chemische Reaktion ein zuvor im zugegebenen Lösungsmittel gelöster Stoff langsam aus und lagert sich zwischen den zu bindenden Partikeln an. Die Festigkeit einer solchen Festkörperbrücke hängt dabei neben dem eingesetzten Bindemittel selbst maßgeblich von unterschiedlichen Faktoren, wie z. B. der zugegebenen Menge an Lösungsmittel, der Feinheit der Partikel sowie der Geschwindigkeit des Aushärtevorgangs ab [Schubert 2003].

2. Adhäsion zwischen Feststoffteilchen

Unter diesen Punkt fallen allgemein elektrostatische und magnetische Kräfte zwischen den Einzelpartikeln wie z.B. van-der-Waals-Kräfte oder auch die Wechselwirkung zwischen Molekülen mit enthaltenen Partiaalladungen. Diese sind besonders dann von großer Bedeutung, wenn bei der Agglomeration Partikel mit ähnlich polaren Oberflächen vorliegen. So wäre z. B. ein Auftreten derartiger Kräfte bei besonders hohen Aschegehalten und einem polaren Bindemittel denkbar [Dutschk 2000].

3. Formschlüssige Bindungen

Formschlüssige Bindungen treten besonders dann auf, wenn innerhalb des Agglomerats Reste der Strukturen des Ausgangsmaterials wie z. B. Fasern oder Blättchen vorliegen. Diese können sich dann ineinander verhaken und somit zu einem Zusammenhalt des Briketts führen. Hierbei ist dann die jeweilige Festigkeit der aneinanderhängenden Strukturen von besonderer Bedeutung für die allgemeine Agglomeratfestigkeit [Heinze 2000].

4. Adhäsion (Flüssigkeitsoberfläche, freibeweglich)

Die Adhäsion durch freibewegliche Flüssigkeit innerhalb von Agglomeraten ist besonders im Bereich grünfester Briketts wichtig. Als freibewegliche Flüssigkeit ist hier z. B. Wasser zu nennen. Hierbei liegt die Flüssigkeit zwischen den Partikeln vor und sorgt je nach vorhandener Menge an Flüssigkeit für die Stabilität der Briketts. Im Falle von wenig Flüssigkeit im Agglomerat erfolgt die Bindung durch kapillare Kräfte zwischen den Partikeln. Es bilden sich Brücken aus, die noch vollumfänglich voneinander getrennt sind. Bei größeren Mengen Flüssigkeit beginnen sich erste vollumfänglich wassergefüllte Bereiche zusätzlich zu den Flüssigkeitsbrücken zu bilden [Heinze 2000].

4.3 Untersuchungen unterschiedlicher Bindemittel und Bindemittelkombinationen

4.3.1 Anorganischer Dünger

Ein untersuchter Ansatz ist die direkte Verwendung von anorganischem Dünger als Bindemittel. Hierdurch wäre es möglich, nicht nur eine Bindung des Briketts zu erreichen, sondern darüber hinaus auch gleichzeitig den Nährstoffgehalt der Agglomerate soweit zu steigern, dass ein Einsatz bspw. als Bodenverbesserer im Agrarbereich möglich wäre. Das untersuchte anorganische Düngemittel ist eine handelsübliche Mischung aus unterschiedlichen für das Pflanzenwachstum relevanten Stoffen wie z. B. P_2O_5 , K_2O und CaO . Bezüglich des Bindemechanismus ist hier von der Bildung von Feststoffbrücken innerhalb des Agglomerats durch die Kristallisation des gelösten Düngers auszugehen. Ausgangspunkt für diese Vermutung ist, dass es sich bei den enthaltenen Stoffen zu großen Teilen um lösliche Substanzen handelt, die bei der Zugabe von Wasser zunächst in Lösung gehen und dann durch das Verdampfen des Wassers wieder auskristallisieren.

4.3.2 Cellulosebasierter Klebstoff

Cellulosebasierte Klebstoffe und Kleister kommen aktuell sowohl im Innenausbau und bei der Buchbinderei zur Anwendung. Diese Klebstoffe, die auf unterschiedlichen Celluloseethern wie z. B. Methylcellulose basieren, bestehen aus bis zu 20 % des entsprechenden Cellulosederivats und Wasser [WECOBIS 2021]. Beim Auflösen der organischen Substanzen in Wasser bildet sich ein niederviskoser Stoff, der durch das Ausgasen von Wasser Feststoffbrücken zwischen den einzelnen Partikeln bildet.

4.3.3 Melasse und Löschkalk

Die Kombination aus Melasse und Löschkalk ist ein literaturbekanntes Bindemittel, das u. A. in der Aufbereitung von feinen Rückständen aus dem Bergbau genutzt wurde [Thienel 2023]. Bei dieser Bindemittelkombination ist von einer Mischung unterschiedlicher Bindemechanismen auszugehen. Einerseits bilden die beiden Komponenten unter dem Einfluss von Wasser Calciumsacharate aus, die zwischen den zu bindenden Partikeln Feststoffbrücken bilden können [Heinze 1999]. Darüber hinaus ist unter der Annahme einer nicht perfekten Durchmischung der Partikel mit den Bindemitteln zusätzlich davon auszugehen, dass die Melasse durch ihre adhäsive Wirkung zum Verkleben einzelner Partikel führen kann. In den Randbereichen des Briketts kann zusätzlich davon ausgegangen werden, dass durch die Reaktion mit CO_2 aus der Luft analog zu den in 3.3.3 aufgeführten Reaktionen die Bildung von Kalk abläuft. Dies kann u. A. auch an der Ausbildung weißer Rückstände an den Oberflächen der Briketts gesehen werden.

4.3.4 Altpolymere

Eine weitere Möglichkeit zur Bindung der Kokspartikel stellt die Nutzung von Altpolymeren dar. Diese können entweder durch den Eintrag von Wärme oder den Einsatz von entsprechenden Lösungsmitteln in einen fließfähigen Zustand gebracht werden und somit wie herkömmlicher Flüssigklebstoff verwendet werden. Im Zuge des Projekts wurde sowohl geschäumtes Polystyrol als auch Polyurethan-Bauschaum betrachtet. Speziell für geschäumtes Polystyrol bestehen zwar aktuell unterschiedliche potenzielle Verwertungswege, die allerdings bisher nicht zu einem vollständigen Recycling der anfallenden Reststoffströme führen [IK e.V. 2019]. Als Lösungsmittel für die beiden Polymere wurde Aceton verwendet. Im Zuge des Verdampfens des Acetons bilden sich Feststoffbrücken zwischen den Partikeln aus, die zu einem Aushärten der Agglomerate führen.

4.3.5 Altbrot und Speisestärke

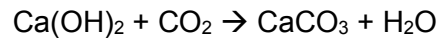
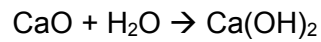
Speisestärke ist ein weitläufig bekanntes Bindemittel, das u. A. bei der Herstellung von Tabletten genutzt wird [Zimmermann 2013]. Das zugrundeliegende Molekül ist ein natürliches Polymer, das durch seine zahlreichen Hydroxygruppen molekulare Wechselwirkungen mit den Partikeln aufweisen kann [Vollhardt 2011]. Auch für dieses Bindemittel ist davon auszugehen, dass sich im Zuge des Abbindeprozesses Feststoffbrücken bilden [Heinze 2000].

Altbrot stellt eine stetig wachsende Herausforderung in modernen Gesellschaften dar. Deutschlandweit wird von einer Reststoffmenge von ca. 1,7 Mio. t Altbackwaren pro Jahr ausgegangen. Teile davon werden in unterschiedlichen anderen Verwertungspfaden, wie z. B. als Futter für Nutztiere oder wiederum zur Herstellung neuer Backwaren verwendet. Dennoch ist hier ein Reststoffpotenzial vorhanden [Jaeger 2018]. Es ist davon auszugehen, dass die innerhalb des Brotes vorhandene Stärke ähnliche Bindeeigenschaften aufweist wie die reine Speisestärke. Daher wurden auch hierfür erste Handversuche durchgeführt. Stärke und Biopolymere basierend auf Stärke werden in der aktuellen Forschung unter anderem auf ihre Eignung hin zur Beschichtung für hochwertige Düngemittel untersucht. Durch das langsame Auflösen der äußeren Stärkeschicht wird eine langsame Freisetzung der Inhaltsstoffe und somit eine langfristige Düngung der Pflanzen ermöglicht [Léon 2019].

4.3.6 Kalk

Kalk ist bereits seit vielen Jahren ein weit verbreitetes Bindemittel, das speziell im Bausektor breite Anwendung findet [Volhard 2013]. Der Bindemechanismus von Brannt- und Löschkalk ähnelt sich stark. In beiden Fällen sorgt die Reaktion des Kalks mit CO_2 aus der Umgebungsluft für die Bildung von Calciumcarbonat. Der einzige Unterschied ist, dass Branntkalk zunächst mit dem zugegebenen Wasser unter starker Hitzeentwicklung zum Löschkalk reagiert. Von dort erfolgt in beiden Fällen die Carbonatisierung hin zum reinen Kalk. Die zugrundeliegenden

Reaktionen sind [Riedel 2011]:



5. Materialien und Methoden zur mechanischen Aufbereitung der Kokse

5.1 Genutzte Aufbereitungsverfahren

Im Folgenden werden die für die Aufbereitung der hergestellten Kokse verwendeten Verfahren sowie die Analyseverfahren für die einzelnen Substanzen näher erläutert.

5.1.1 Mahlen und Homogenisieren

Die Mahlung der hergestellten Biokokse wurde in der Exzentrerschwingmühle des CUTEC Forschungszentrums durchgeführt. Hierfür wurde die Mühle chargenweise mit dem pyrolysierten Material befüllt und

Die Zerkleinerung der eingesetzten Materialien wurde mit Hilfe einer Exzentrerschwingmühle der Firma Siebtechnik durchgeführt (s. Abbildung 5-1). Die Mühle verfügte über ein Mahlrohr mit einem Volumen von 30 L und war zur Hälfte mit Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 30 mm gefüllt.



Abbildung 5-1 Exzentrerschwingmühle im CUTEC Forschungszentrum, rechts unten: genutzte Mahlkörper [CUTEC]

Zur Zerkleinerung der Kokse wurde die Mühle mit dem Ausgangsmaterial gefüllt und anschließend für 10 Minuten bei 1.450 Umdrehungen pro Minute betrieben. Anschließend wurde der gemahlene Koks während des Weiterbetriebs der Mühle über den automatischen Auslass über einen Zeitraum von weiteren 10 Minuten in ein Stahlfass ausgebracht und anschließend sofort gesiebt und luftdicht verpackt, um eine Selbstentzündung zu vermeiden.

Für kleinere Mengen wurde aus Gründen der Praktikabilität die Scheibenschwingmühle des CUTEC-Forschungszentrums verwendet. Die hier verwendeten Mahlkörper sowie das Mahlgefäß sind in der untenstehenden Abbildung 5-2 abgebildet.



Abbildung 5-2 Mahlkörper und -gefäß der Scheibenschwingmühle, 1: Mahlgefäß, 2: Gefäßdeckel, 3: Mahlkörper

Hierfür wurde das aufzubereitende Material mit den Mahlkörpern in das Mahlgefäß gegeben und drei Mal für jeweils 90 Sekunden in der Mühle aufbereitet.

5.1.2 Sieben

Um Agglomerate mit den gewünschten Festigkeiten zu erhalten, konnte im Zuge von Vorarbeiten gezeigt werden, dass das Ausgangsmaterial auf eine Maximalkorngröße von 500 μm gesiebt werden muss [Hiller 2018]. Hierfür wurden sowohl die pulverförmigen Bindemittel als auch die Kokspartikel mittels eines Analysensiebs und eines Siebturms auf die entsprechende Partikelgröße gesiebt.

Verwendet wurde hierfür ein Siebturm AS 200 digit der Firma RETSCH. Das Analysensieb der Firma Retsch wurde für die Siebung mit ca. 500 g der zu behandelnden Probe gefüllt, mit einer Auffangschale in den Siebturm eingespannt und anschließend mit 50 % der maximalen Intensität für drei Minuten behandelt. Das Überkorn wurde verworfen, während das Unterkorn in Kunststoffbeuteln verpackt und in geschlossenen Aluminiumeimern gelagert wurde.

5.1.3 Agglomerationstechnik

Der aufbereitete Koks wurde mit einer Werkstattpresse und einer entsprechenden Pressform weiter verarbeitet. Diese ist in Abbildung 5-3 zu sehen und wurde für die Herstellung

zylindrischer Briketts mit einem Durchmesser von 4 cm durch eine uniaxiale Druckbelastung hergestellt. Zur Herstellung gleichmäßiger Briketts und zur Vermeidung von Schäden am Agglomerat während des Agglomerationsvorgangs wurde die Probe zwischen zwei separaten Stahlplatten agglomeriert.

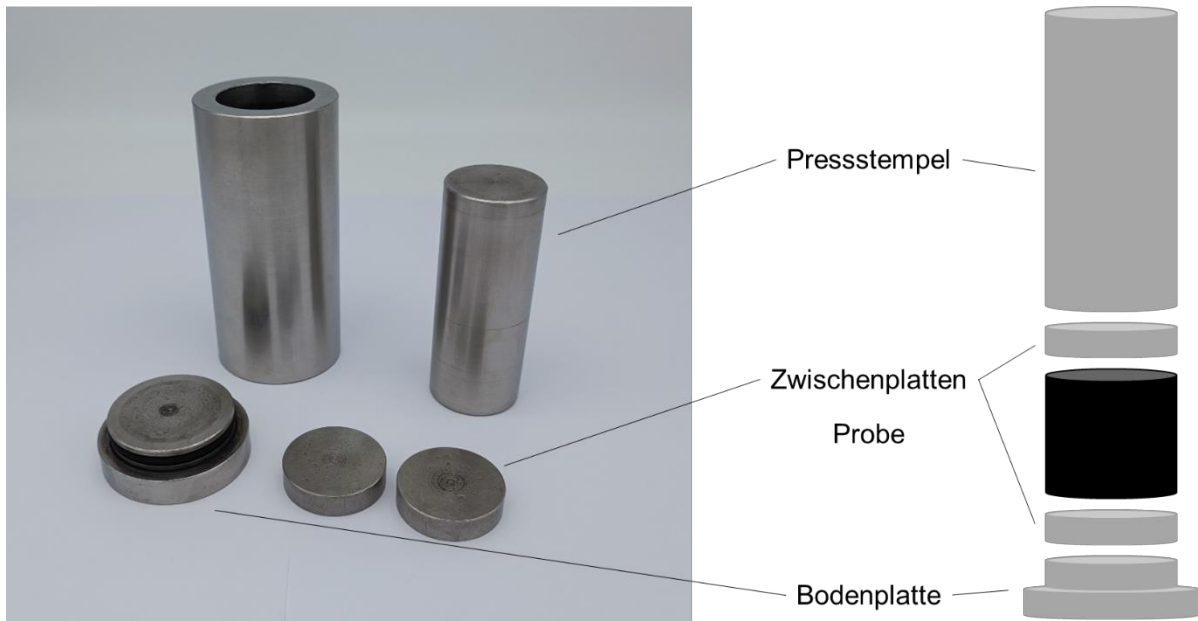


Abbildung 5-3 Verwendete Pressform und skizzierter Aufbau des Pressvorgangs in der Pressform

Zur Herstellung der Agglomerate wurde der Koks zunächst mit der entsprechenden Menge Bindemittel gemischt. Um eine gleichbleibende homogene Vermischung der Materialien zu gewährleisten und Inhomogenitäten zu vermeiden, wurde ein Labormischer mit einer Kombination aus mehreren Rührergeometrien verwendet.

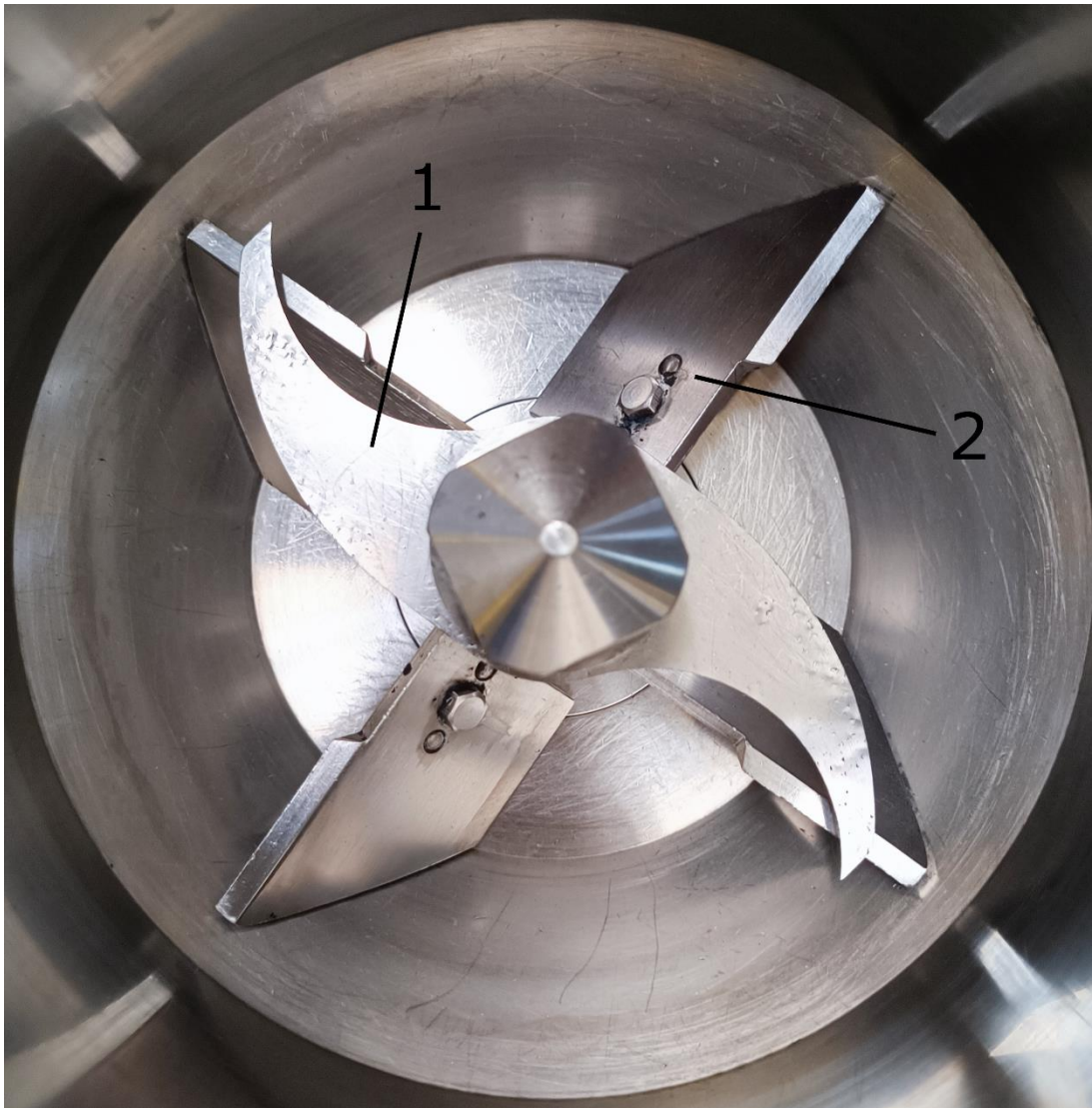


Abbildung 5-4 Verwendete Mischergeometrie, 1: Schneideinsatz, 2: untere Abschabvorrichtung

Um die Bildung von Totvolumina innerhalb des Rührbehälters zu vermeiden, wurden zwei Abschabvorrichtungen, eine für den unteren Mischraum (s. Abbildung 5-4) und eine für die Seitenwand, verwendet. Die beiden Vorrichtungen wurden durch zwei Motoren unabhängig voneinander betrieben. Zusätzlich wurde ein Schneideinsatz verwendet, der für eine zusätzliche Durchmischung sowie ein Aufbrechen eventueller größerer Agglomerate sorgt. Für die initiale Durchmischung des Kokes mit den Bindemitteln wurde eine Mischdauer von 10 Minuten bei 800 Umdrehungen pro Sekunde eingestellt. Im Anschluss wurde eine definierte Menge Wasser (s. Kapitel 6.2) hinzugegeben und die Mischung erneut bei 800 Umdrehungen pro Minute für 5 Minuten gemischt. Es wurden hierbei jeweils Chargen mit einer Gesamtmasse von 600 g (Biokoks und Bindemittel) hergestellt. Anschließend wurde die Pressform chargenweise mit der resultierenden Mischung gefüllt, geschlossen und mit einem Gewicht von 10 t für 10 Sekunden komprimiert. Das Agglomerat wird daraufhin für mindestens 30 Tage bei Raumtemperatur getrocknet.

Die dabei untersuchten Bindemittelkonzentrationen waren 5, 10, 15, 20 und 25 wt-%. Der Grund für die Wahl dieses Bereichs war die Verarbeitbarkeit der für die Agglomeration hergestellten Mischungen. So zeigten zuvor durchgeführte Versuche, dass es im Bereich unterhalb von 5 wt-% nicht möglich ist, grümfeste Briketts ohne größere Beschädigungen herzustellen. Zumeist wurden diese bereits beim Entnehmen aus der Pressform beschädigt. Insofern waren hier relevante Tests an den Agglomeraten kaum möglich. Im Konzentrationsbereich oberhalb von 25 wt-% hingegen konnte die Bildung von teigartigen Konsistenzen der Ausgangsstoffe nach dem Mischen beobachtet werden. Diese Konsistenz eignet sich ebenfalls nicht für eine Agglomeration, da unter den verwendeten Drücken ein Herauspressen der Stoffe aus der Form beobachtet werden konnte.

5.2 Genutzte Analysemethoden

Zur Beschreibung möglicher Zusammenhänge zwischen der Pyrolyse und den erreichbaren Agglomeratfestigkeiten wurden entlang der durchgeführten Prozesskette zahlreiche analytische Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden die folgenden Punkte entlang der Verarbeitungskette als Probenahmepunkte definiert:

1. Rohmaterial
2. Pyrolysiertes Material (ungemahlen)
3. Gemahlene Material
4. Gesiebt gemahlene Material
5. Agglomerat

Die folgenden Materialeigenschaften wurden untersucht:

- Partikelgrößenverteilung
- Chemische Zusammensetzung
- Kontaktwinkel
- Zusammensetzung des Gefüges
- Spezifische Oberfläche

Die Kenntnis über diese Materialeigenschaften erlaubt in Kombination mit den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Agglomerate die Abschätzung bezüglich möglicher Korrelationen.

Im Folgenden werden die eingesetzten analytischen Methoden sowie der mögliche Einfluss der untersuchten Materialeigenschaften näher beschrieben.

5.2.1 Partikelgrößenverteilung

Zusätzlich zur reinen Siebung der eingesetzten Kokse zur Vermeidung von zu großen Partikeln wurde die Partikelgrößenverteilung des Materials mittels des Siebturms und entsprechender Analysensiebe ermittelt. Hierdurch ist einerseits eine Abschätzung des Einflusses der unterschiedlichen Pyrolyseparameter auf die Mahlbarkeit der Kokse möglich. Andererseits erlaubt die Kenntnis über die Partikelgrößenverteilung zusätzlich differenziertere Aussagen über die Auswirkung der chemischen Zusammensetzung auf die Agglomeratstabilität, da somit der Einfluss der Partikelgröße auf die Stabilität im Falle lediglich geringer Abweichungen ausgeschlossen werden kann. Daher wurde die Messung dieser Materialeigenschaft durchgeführt. Hierfür wurden 500 g der jeweiligen Probe auf einen Turm aus Sieben mit den Maschenweiten 400, 355, 300, 250, 200, 180, 160, 140, 125, 100, 90, 80, 63 und 50 μm gegeben und dieser Aufbau in den Siebturm gespannt. Die Probe wurde dann bei einer Intensität von 50 % für 10 Minuten behandelt und die Mengen auf den einzelnen Siebböden gewogen. Basierend auf den ermittelten Werten kann die Summenverteilungskurve gemäß folgender Formel ermittelt werden [Stieß 2009]:

$$Q(x_i) = \frac{m_i}{m} \quad (1)$$

Hierbei ist m_i die Masse aller Partikel kleiner oder gleich dem betrachteten Durchmesser x_i . Dabei steht m für die Gesamtmasse aller gemessenen Partikel. Neben dieser Kurve wird darüber hinaus eine Dichteverteilungskurve angegeben. Hierbei wird zunächst die Differenz der Mengenanteile der Äquivalentdurchmesser am oberen und unteren Ende ($x_{o,i}$ und $x_{u,i}$) einer definierten Klasse ermittelt:

$$\Delta Q(x_{u,i}, x_{o,i}) = Q(x_{o,i}) - Q(x_{u,i}) \quad (2)$$

Für die Berechnung der Dichteverteilung ist dann zunächst noch die Breite der betrachteten Klasse zu berechnen:

$$\Delta x_i = x_{o,i} - x_{u,i} \quad (3)$$

Die diskrete Dichteverteilung wird dann wie folgt berechnet:

$$q(x_{u,i}, x_{o,i}) = \frac{\Delta Q(x_{u,i}, x_{o,i})}{\Delta x_i} \quad (4)$$

Zur Absicherung der Ergebnisse wurden die Untersuchungen auch mit kleineren Probenmengen von 100 g pro Probe wiederholt. Zusätzlich wurden die Proben mittels Laserbeugungspartikelanalyse an einem Laserbeugungsspektrometer vom Typ HELOS H4240 der Firma Sympatec in Kombination mit einer Trockendispergiereinheit des Typs RODOS/L analysiert, um die Ergebnisse abzusichern. Hierbei wurde die Probe über eine Rinne automatisiert in die Maschine eingebracht und dort mittels eines Luftstrahls dispergiert. Der dispergierte Koks wird anschließend durch einen Lichtstrahl mit parallelem Strahlengang transportiert. An den einzelnen Partikeln wird das Licht gebeugt, so dass anhand der entstehenden Beugungsmuster auf die eingetragenen Partikelgrößen geschlossen werden kann. Die Auswertung erfolgt dabei automatisiert durch die geräteeigene Software. Um ausschließen zu können, dass durch die Dispergierung selbst noch eine weiterführende Zerkleinerung der Kokspartikel erfolgt, wurde der Luftdruck des Luftstrahls in mehreren Versuchen zwischen den zuvor betrachteten 2 bar und 0,5 bar variiert. Da hier keinerlei Änderung des Ergebnisses festzustellen war, wurde für die Untersuchungen ein Luftdruck von 2 bar gewählt. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Darstellungen werden für die Partikelgrößenverteilung die beiden Kennwerte D_{50} und D_{80} angegeben. Diese beiden Größen geben die Partikelgröße an, unterhalb derer sich aufsummiert 50 bzw. 80 wt-% der untersuchten Partikel befinden.

5.2.2 Chemische Analytik

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Kokse wurde aus unterschiedlichen Gründen analysiert. Einerseits erlaubt eine genauere Betrachtung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Kokse eine exaktere Abschätzung des Einflusses der Pyrolysetemperaturen auf die resultierenden Agglomerate. Zusätzlich ist eine chemische Analyse notwendig, um Aussagen zur Nutzbarkeit z.B. für landwirtschaftliche Einsatzbereiche treffen zu können. Untersucht wurden dabei grundsätzliche Summenparameter, wie der Asche-, Wasser- oder Flüchtigengehalt, die eher mit Blick auf die Agglomeratfestigkeiten zu betrachten sind, aber auch die Gehalte von Spurenelementen, da diese wichtige Nährstoffe für Pflanzen darstellen können und somit in Bezug z. B. auf eine Düngung zu beachten sind.

5.2.2.1 Brennstofftechnische Untersuchung

Im Zuge der brennstofftechnischen Untersuchungen wurde zunächst eine definierte Menge der Probe in einen zuvor ausgeglühten Porzellantiegel eingewogen und anschließend bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die so getrocknete Probe wurde anschließend gewogen und über die Differenz der Wassergehalt ermittelt. Für die Bestimmung des Aschegehalts wurde die Probe anschließend zunächst im Muffelofen auf 350 °C erhitzt, dann mit einem Glasstab vermengt und für weitere 60 Minuten im Muffelofen bei 350 °C belassen.

Daraufhin wurde die Temperatur auf 500 °C erhöht und die Probe wiederum für 60 Minuten bei dieser Temperatur behandelt. Abschließend wurde die Temperatur auf 815 °C erhöht und die Probe bei dieser Temperatur für 12 h verascht. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Ofen abgeschaltet und die Probe nach Erreichen von etwa 500 °C in einen Exsikkator überführt, um ein Abkühlen mit minimaler Wasseraufnahme gewährleisten zu können.

Zur Bestimmung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen wurde nach DIN 51720 die analysenfein gemahlene Probe in einen ausgeglühten vorgewogenen Quarzglasiegel mit Deckel eingewogen. Der Tiegel wurde bei 905 °C für 7 min unter Stickstoff in einen Muffelofen gestellt und anschließend für ca. 3 min bei Raumtemperatur abgekühlt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Probe bis zur vollständigen Erkalzung im Exsikkator gelagert. Nach dem vollständigen Erkalten wurde die Probe erneut gewogen. Die Differenz der Vor- und Nachwägung wird abzüglich des separat bestimmten Wassergehalts als Gehalt an flüchtigen Restbestandteilen in Prozent angegeben. Anhand der so bestimmten Werte werden darüber hinaus noch zwei weitere Werte angegeben. Der Tiegelkoks ist der Anteil der nach Abzug des Wassergehalts und des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen von der Gesamtprobe verbleibt. Hieraus kann durch den Abzug des Aschegehalts der Gehalt an fixem Kohlenstoff berechnet werden. Zusammengefasst liefert die brennstofftechnische Untersuchung die folgenden Informationen:

- Aschegehalt
- Wassergehalt
- Gehalt an flüchtigen Restbestandteilen
- Tiegelkoks
- Anteil an fixem Kohlenstoff

5.2.2.2 Elementaranalyse

Zur Elementaranalyse wurde ein MacroCube Gerät der Firma Elementar eingesetzt. Die fein gemahlene Feststoffproben wurden zunächst in Zinnfolie eingewogen, wobei Wolfram(VI)-oxid als Probenzuschlagsstoff dazugegeben wurde. Der Zuschlagsstoff dient als Oxidationsmittel und soll die vollständige Umsetzung des Schwefels zu Schwefeldioxid sicherstellen. Über einen automatischen Probengeber wurden die verdichteten Probenpäckchen in das Verbrennungsrohr befördert. Dort wurden die Proben bei 1150 °C unter Sauerstoff vollständig verbrannt. Die entstehenden Gase (CO₂, H₂O, NO₂, SO₂) wurden durch ein Reduktionsrohr geleitet, in dem überschüssiger Sauerstoff abgefangen wird. Anschließend wurde das Gasgemisch durch drei in Reihe geschaltete Adsorptionsrohre geleitet, in denen zunächst Schwefeldioxid, Wasser und Kohlendioxid abgeschieden wurden. Stickstoffdioxid wird sofort an den Wärmeleitfähigkeitsdetektor weitergeleitet. Nachdem das

Signal detektiert wurde, konnten nacheinander die übrigen Adsorptionsrohre mit Helium desorbiert und das entsprechende Gas in den Detektor geleitet werden. Über die Signalintensität des Wärmeleitfähigkeitssensors kann auf den Gehalt der untersuchten Stoffe geschlossen werden. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit Sulfanilamid. Zusätzlich zur Analyse über den Elementaranalysator wurden zur Analyse der Elementgehalte von Chlor, Fluor und Phosphor weitere Untersuchungen mittels Kalorimetrie und Ionenchromatographie durchgeführt. Hierfür wurden 0,7 bis 1 g der analysenfein gemahlten Probe in einen Quarztiegel eingewogen. Der Tiegel wurde am Deckel des verwendeten Bombenkalorimeters vom Typ C200 der Firma IKA-Werke GmbH & Co. KG eingehängt. Mittels eines Baumwollfadens wurde eine Verbindung vom Zünddraht zur Probe im Tiegel hergestellt. In den unteren Teil der Kalorimeterbombe wurden 10 mL Reinstwasser vorgelegt. Die Bombe wurde mit Sauerstoff (30 bar) gefüllt und in das Kalorimeter gestellt. Nach dem Schließen des Deckels wird der Innenbehälter, in dem sich die Bombe befindet, automatisch mit Wasser gefüllt. Sobald sich die Temperatur des Wassers stabilisiert hat, wird ein Zündimpuls auf den Draht gegeben und die Verbrennung startet. Die freiwerdende Energie erwärmt das Wasser des Innenbehälters. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz ist der Vorgang abgeschlossen. Die Bombe wurde aus dem Kalorimeter geholt und die enthaltene Gasmischung aus dem Inneren der Bombe wurde durch eine Waschflasche geleitet, in der 30 mL Reinstwasser vorgelegt wurden. Die Flüssigkeit aus dem Unterteil der Bombe wurde zusammen mit dem Wasser aus der Waschflasche vereinigt. Die vereinigten Waschwässer enthalten Hydrolyse- und Protolyseprodukte der sauren Verbrennungsgase und wurden einer ionenchromatographischen Analyse (Compact IC Flex System der Fa. Deutsche METROHM GmbH & Co. KG) unterzogen. Die im Zuge der Elementaranalyse ermittelbaren Werte sind:

- Kohlenstoffgehalt
- Wasserstoffgehalt
- Sauerstoffgehalt
- Schwefelgehalt
- Chlorgehalt
- Fluorgehalt
- Phosphorgehalt

5.2.2.3 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Zur Bestimmung der enthaltenen Spurenelemente durch ICP-OES wurden die Ascheproben zunächst mittels Mikrowellendruckaufschluss in einer Mischung aus Salpetersäure, Reinstwasser und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 8:5:1 aufgeschlossen. Dies erlaubt eine vollständige Auflösung aller enthaltenen Bestandteile. Die Lösung wurde anschließend über einen Blaubandfilter filtriert. Dies ist notwendig, da bereits kleine Restpartikel das

Analysengerät beschädigen würden. Die filtrierte Lösung wurde daraufhin mit Reinstwasser auf ein Volumen von 56 mL aufgefüllt, um das Vorliegen zu hoher Stoffkonzentrationen zu vermeiden. Die so präparierte Probe wurde anschließend in einer ICP-OES der Firma VARIAN vom Typ VISTA-MPX untersucht. Hierzu wurde die aufgeschlossene Probe über eine automatische Probenzuführung in den Trägergasstrom (Argon) eingebracht und anschließend in der entsprechenden Argonfackel bei 5000 bis 7000 K angeregt. Das entstehende Licht wird über einen Polychromator in die einzelnen Wellenlängen aufgespalten. Diese sind spezifisch für die einzelnen enthaltenen Elemente. Über die Intensitäten der einzelnen Wellenlängen wurden automatisiert die Gehalte der enthaltenen Atome bestimmt.

5.2.3 Messung des Kontaktwinkels

Zur weiteren Aufklärung der Effekte, die durch die Pyrolyse an der Oberfläche der unterschiedlichen Koksproben auftreten, wurde der Kontaktwinkel der Koksproben mit polaren Flüssigkeiten bestimmt. Der Kontaktwinkel ist definiert als der Winkel, der sich zwischen einer Tropfenoberfläche und einer Oberfläche einstellt, wenn der Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wird. Der Kontaktwinkel liefert einen Anhaltspunkt für die Benetzbarkeit der Oberfläche mit der untersuchten Oberfläche. Dieser Untersuchung liegt die Vermutung zugrunde, dass die Festigkeiten der unterschiedlichen Agglomeratrezepturen direkt mit den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Koks und dem Bindemittel korrelieren. Somit wäre davon auszugehen, dass z. B. ein Koks mit einem hohen Anteil an polaren Gruppen auf der Oberfläche in der Lage ist, festere Agglomerate mit einem polaren Bindemittel, wie es im betrachteten Fall vorliegt, zu bilden, als ein solcher, der über weniger derartige Gruppen verfügt. Ein solcher polarer Koks würde mit einer polaren Flüssigkeit einen niedrigen Kontaktwinkel $< 90^\circ$ ausbilden, während die selbe Flüssigkeit auf einem unpolaren Koks einen Kontaktwinkel $> 90^\circ$ hätte. Somit würde aus einem Kontaktwinkel $< 90^\circ$ zwischen dem Bindemittel und dem entsprechenden Koks eine höhere Agglomeratfestigkeit als aus einem Kontaktwinkel $> 90^\circ$ folgen. Zur Ermittlung des Kontaktwinkels der untersuchten Biokokse wurde das Washburn-Verfahren verwendet. Hierbei wurde der zu untersuchende Biokoks zunächst gemahlen und auf eine Partikelgröße $< 500 \mu\text{m}$ gesiebt. Hierdurch wird sichergestellt, dass eine Verfälschung der Ergebnisse durch größere Stückchen vermieden werden kann. Das resultierende Pulver wurde in ein Glasröhrchen mit Filterboden gefüllt und anschließend mittels einer Zentrifuge bei 4.000 Umdrehungen pro Minute für 20 Minuten zentrifugiert. Durch diese Präparation ist es möglich, die Kokspulver gleichmäßig über die gesamte Röhrchenlänge zu verdichten. Somit kann die Bildung von Inhomogenitäten und damit Probleme während der Messung vermieden werden. Die so präparierte Probe wurde anschließend in das Analysengerät eingespannt. Dieses senkt das Glasröhrchen dann in ein zuvor hinzugegebenes Lösungsmittel ab und misst die Zunahme des Gewichts des

Röhrchens. Über diese Zunahme können im Anschluss über folgende Formel Rückschlüsse auf den Kontaktwinkel des Pulvers gezogen werden [Mihhailova 2012]:

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c * \rho^2 * \sigma * \cos\theta}{\eta} \quad (5)$$

m = Masse, t = Fließzeit, c = Kapillarkonstante des Pulvers, σ = Oberflächenspannung, θ = Kontaktwinkel, η = Viskosität der Flüssigkeit, ρ = Dichte der Flüssigkeit

Der Parameter c wird dann durch eine Messung mit einem Lösungsmittel mit bekannter Viskosität und Dichte ermittelt, bei dem aufgrund seiner Oberflächenspannung von einer vollständigen Benetzung, also einem Kontaktwinkel $\theta = 0^\circ$ ausgegangen werden kann [Gericke 2003]. Hierfür wurde n-Hexan verwendet. Im Anschluss wurden die Messungen mit den Ziellösungsmitteln durchgeführt. Da die Agglomeration mit Wasser sowie wasserlöslichen Bindemitteln erfolgt, wurden die Untersuchungen zunächst mit Wasser begonnen. Die Ergebnisse zeigten, dass die hierbei messbaren Kontaktwinkel im Bereich $> 90^\circ$ liegen. Die gewählte Messmethode ist speziell für den Bereich größer 90° nicht geeignet, da hier die Flüssigkeit kaum mehr durch die Probe aufgenommen wird. Daher war die Wahl eines alternativen Lösungsmittels angezeigt. Aufgrund der hohen Polarität des Wassers und der niedrigen Polarität der Koksoberfläche sollte das verwendete Lösungsmittel über eine leicht geringere Polarität verfügen als Wasser. Darüber hinaus sollte es einen ausreichend hohen Siedepunkt haben, so dass die angestrebten Versuche problemlos durchgeführt werden können. Ethanol erfüllt diese Anforderungen vollumfänglich. Daher wurden die folgenden Versuche mit Ethanol durchgeführt. Die dabei aufgenommenen Werte zeigen, dass hier eine vergleichende Betrachtung der einzelnen Proben möglich ist.

5.2.4 Gefügeuntersuchungen

Eine Möglichkeit Informationen über den strukturellen Aufbau innerhalb der Agglomerate zu erhalten, ist die Gefügeuntersuchung. Diese wurde mit den hergestellten Agglomeraten durchgeführt, um den Einfluss struktureller Besonderheiten wie z. B. inhomogener Bindemittelverteilung, Nebenreaktionen, etc. nachweisen zu können. Die Gefügeanalyse lässt Aussagen z. B. zu eventuellen formschlüssigen Verbindungen der Kokspartikel untereinander, aber auch zu strukturellen Besonderheiten innerhalb der Kokse zu. Diese sind als ein weiterer relevanter Faktor für die Agglomeratstabilität zu bewerten. Zur Durchführung der Gefügeuntersuchungen wurden die mit der Bindemittelkombination Melasse/Löschkalk (1:1) mit einem Bindemittelanteil von 25 wt-% hergestellten trockenen Agglomerate in eine verdünnte Epoxidmatrix eingebettet. Aus diesen eingebetteten Proben wurden Dünnschliffe hergestellt, die anschließend mittels eines Auflichtmikroskops des Herstellers Keyence untersucht werden konnten. Verwendet wurde dabei eine Kamera des Typs VHX-5100 und

ein Steuergerät des Typs VHX-5000. Um Aussagen über auftretende Risse und das Porenvolumen treffen zu können, wurde dabei das Epoxidharz mit Methylblau angefärbt wurde. Der Schnitt wurde dabei so angefertigt, dass eine Fläche auf einem Viertel der Höhe des Brikettzylinders betrachtet werden kann. Das hergestellte Agglomerat besteht aus dem Hauptbestandteil Koks und den Nebenbestandteilen Melasse und Löschkalk. Aufgrund der eher weichen Beschaffenheit des Materials wurden die Schliffe mit einer Dicke von 50 – 60 µm angefertigt. Basierend auf der Rezeptur des Agglomerats liegt der Biokoks mit einem Gewichtsanteil von 75 wt-% und das Bindemittel mit einem Anteil von 25 wt-% vor. Die Analyse der Flächenanteile wurde mit der geräteinternen Software durchgeführt.

5.2.5 BET-Untersuchung

Neben den chemischen Untersuchungen der Kokse ist die spezifische Oberfläche der aufgemahlten und gesiebten Kokse ein weiterer Einflussfaktor für die Festigkeit der Agglomerate. Der Biokoks weist für sich betrachtet eine hohe Zahl an Poren auf, die für eine große Oberfläche sorgen. Mit steigender Oberfläche erhöht sich die Zahl der Möglichkeiten für das Bindemittel, die einzelnen Partikel miteinander zu vernetzen. Durch diese erhöhte Zahl an Möglichkeiten kann davon ausgegangen werden, dass die spezifische Oberfläche der Kokspulver einen relevanten Einfluss auf die Agglomeratstabilitäten haben wird. Die Ermittlung dieser Oberfläche fand über eine BET-Messung statt. Die Untersuchungen wurden in einem Adsorptionsanalysengerät der Firma Micromeritics vom Typ ASAP 2020 durchgeführt. Dafür wurden die Proben zunächst in einer ersten Stufe auf 80 °C erhitzt und auf 200 µmHg evakuiert. In einem zweiten Schritt wurden die Kokse dann bei gleichbleibendem Unterdruck auf 150 °C erhitzt. Hierdurch werden die verbliebenen flüchtigen Bestandteile wie z. B. Pyrolyseöle aus der Probe und besonders aus den Poren entfernt. Im Anschluss wird die Probe dann mittels der geräteinternen BET-Messautomatik analysiert.

5.3 Mechanische Untersuchungen

5.3.1 Falltests

Die hergestellten Agglomerate wurden nach dem Trocknen zunächst über Falltests auf ihre Fallfestigkeit geprüft, um die Eignung für eventuelle Verlade- und Transportprozesse zu ermitteln. Dies ist speziell mit Blick auf das Szenario, dass die Agglomerate nach der Produktion mehrfach verladen und transportiert werden, von großer Bedeutung

Für die Durchführung der Falltests wurden die Agglomerate aus einer Höhe von einem Meter drei Mal auf eine 1 cm dicke Stahlplatte fallen gelassen. Genutzt wurde hierfür ein entsprechend zugeschnittenes PVC-Rohr, um ein Herunterfallen der Agglomerate aus der Aufprallzone nach dem Versuch zu vermeiden. Nach jedem durchgeführten Falltest wurde das

Agglomerat gewogen und die Gewichts­differenz bestimmt. Ein erfolgreicher Test liegt dann vor, wenn das Brikett nach drei durchgeführten Versuchen nicht mehr als 10 wt-% als Feinanteil verloren hat. Pro Versuchspunkt wurden drei Briketts untersucht.

5.3.2 Druckfestigkeitstests

Die Druckfestigkeiten der Agglomerate wurden mit einer Universalprüfmaschine ProLine Z050 TN der Firma ZwickRoell durchgeführt. Die Druckfestigkeit ist speziell mit Blick auf eine mögliche Lagerung von besonderer Wichtigkeit und erlaubt zusätzlich eine relative Abschätzung der mechanischen Stabilität bei einer Variation der Prozessparameter. Hierzu wurden die Briketts einer unidirektionalen Druckbelastung mit Belastung der flachen Ober- und Unterseiten ausgesetzt. Hierdurch wird eine maximale Auflagefläche des Agglomerates an den beiden Druckplatten gewährleistet. Gemessen wurde dabei die maximale Bruchkraft. Zusätzlich wurden Bilder vom Ausgangszustand der Agglomerate erstellt, um eventuelle Einflüsse durch Beschädigungen am Brikett ausschließen zu können. Darüber hinaus wurden die Maße der Agglomerate (Höhe und Breite) aufgenommen, um auch den Einfluss des Schlankheitsgrades (Verhältnis von Höhe zu Breite) des Agglomerats auf die Druckfestigkeit bestimmen zu können.

5.3.3 Trommeltests

Neben den oben beschriebenen Testverfahren, die lediglich eine isolierte Kraftbelastung auf das Agglomerat darstellen, wurden zusätzlich Trommeltests mit den hergestellten Agglomeraten durchgeführt. Dabei erfahren die hergestellten Agglomerate eine Kombination aus einer Stoß- und Abrasionsbelastung, die auch im Zuge eines Transports z.B. per LKW auftreten kann. Hierfür wurde ein Trommeltester angelehnt an die DIN 51717 verwendet. Da von den betrachteten biogenen Reststoffen nicht die für die DIN erforderlichen Mengen vorhanden waren, wurde ein kleinerer Trommeltester analog zur Bauweise in der DIN Norm genutzt. Während in der DIN Norm eine Probenmenge von 52 kg genutzt wird, wurden in den hier durchgeführten Untersuchungen 1,5 kg Material verwendet. Die Maße des Trommeltesters wurden hieran angepasst. Als gleichbleibender Faktor wurde das Verhältnis zwischen eingesetzter Probenmasse und Volumen des Trommeltesters gewählt. So wurde eine Trommel mit einer Länge von 12,5 cm und einem Durchmesser von 50 cm konstruiert und für den Test verwendet. Zur Durchführung der Tests wurde die zu testende Probe zunächst durch Siebe mit den Maschenweiten 31,5 mm, 16 mm, 8 mm, 5,6 mm und 500 µm gesiebt. Die Basis für die untere Partikelgröße stellt die VDI Norm 3790 Blatt 1 dar. Hier ist festgelegt, dass Partikel bis zu einer Größe von 500 µm als Staub zu bezeichnen sind. Da eine zu große Menge an entstehendem Staub für den Transport zu vermeiden ist, sind alle Partikel, die kleiner als 500 µm sind, kontraproduktiv. Die einzelnen Fraktionen werden gewogen und das Unterkorn wird verworfen. Anschließend werden die verbliebenen Agglomerate in den

Trommeltester gefüllt und dieser in Gang gesetzt. Nach 100 Umdrehungen bei einer Frequenz von 25 Umdrehungen pro Minute wird die Trommel für die Micum-Kenngrößen angehalten. Dafür wird die gesamte Probe aus der Trommel entfernt und mittels der oben genannten Siebe erneut gesiebt. Auch hier werden die einzelnen Siebrückstände gewogen. Die entsprechenden Massenanteile werden im Anschluss anhand der folgenden Formel berechnet:

$$K = 100 * \frac{m_F}{m_G} \quad (6)$$

m_F: Masse der Korngrößenfraktion F, *m_G*: Masse der Gesamtprobe

Zur Beschreibung der Probe werden bei 100 Umdrehungen der Trommel unterschiedliche Micum Werte verwendet. Relevant sind dabei speziell der M_{31,5} also der Massenanteil nahezu unbeschadeter Agglomerate, der auf dem Sieb mit 31,5 mm Maschenweite verblieben ist sowie der M₅₀₀ der die Summe aller Massenanteile ist, die bis zum Sieb mit 500 µm auf den Sieben verblieben sind.

5.4 Statistische Auswertung

Im Zuge des hier vorliegenden Berichts wurden zahlreiche Untersuchungen zur Agglomeration von biogenen Koksproben durchgeführt. Dabei wurden prozessbegleitend verschiedene Untersuchungen der Ausgangssubstanzen durchgeführt, um so die Auswirkungen der gemessenen stofflichen Eigenschaften auf die mechanischen Eigenschaften der Agglomerate bewerten und ggf. quantifizieren zu können. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Rahmenbedingung, dass durch die durchgeführten Prozessschritte und die Wahl der entsprechenden Prozessparameter eine Vielzahl an Materialeigenschaften des Kokspulvers beeinflusst werden, die dann schlussendlich alle einen Einfluss auf die mechanischen Festigkeiten der hergestellten Agglomerate haben. Insofern ist im Zuge einer statistischen Auswertung näher zu betrachten, ob eine isolierte Korrelation der einzelnen Materialeigenschaften der Kokspulver mit den Agglomerateigenschaften sowie eine entsprechende Vorhersage zur Optimierung der Prozessparameter möglich ist. Zunächst ist im ersten Schritt die grundsätzliche Frage zu erörtern, ob die Änderung der Pyrolysetemperatur eine statistisch signifikante Änderung der mechanischen Eigenschaften zufolge hat. Hierfür wurde mit den aufgenommenen Daten eine ANOVA unter Nutzung der Software SPSS durchgeführt. Diese wird genutzt, um zu testen, ob zwischen den Mittelwerten der Druckfestigkeiten der Briketts aus Koksen mit unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen ein statistisch signifikanter Unterschied besteht. Hierdurch kann in der Folge die Aussage getroffen werden, ob eine Änderung der Pyrolysetemperatur gemäß den gewählten Parametern eine Änderung der Festigkeiten nach sich zieht. Hierfür wurden alle gemessenen Druckfestigkeitsdaten der unterschiedlich pyrolysierten Biomassen mit der Pyrolysetemperatur als ordinale Größe korreliert. Dies wurde für beide untersuchten Biomassen jeweils einzeln

durchgeführt. Hierbei liegt der ANOVA stets eine Hypothese zugrunde, die durch die Auswertung der Daten verifiziert bzw. falsifiziert werden kann. Im betrachteten Fall war es die Hypothese, dass es zwischen den betrachteten Gruppen keinen statistisch signifikanten Unterschied gibt.

Für die Durchführung einer ANOVA muss zunächst geprüft werden, ob die zu vergleichenden Gruppen über eine homogene Varianz verfügen, da andernfalls ein Vergleich nicht zulässig ist. Zur Ermittlung dieser Varianzhomogenität wurde der Levene-Test durchgeführt (vgl. [Backhaus 2016], [Levene 1960]). Für den Fall einer nicht vorhandenen Varianzhomogenität der zu vergleichenden Gruppen muss eine Welch-Korrektur der Werte vorgenommen werden. Anschließend kann die entsprechende ANOVA durchgeführt werden. Diese lässt den Schluss zu, ob es einen statistisch signifikanten Unterschied zwischen den Mittelwerten der Gruppen gibt. Die Ergebnisse lassen allerdings im Falle von vorhandenen Unterschieden keinen Schluss darüber zu, zwischen welchen Gruppen tatsächlich ein Unterschied in der Druckfestigkeit besteht. Hierfür wird basierend auf den vorigen Untersuchungen ein Post-Hoc-Test durchgeführt. Dieser liefert die Information, welche Gruppen signifikante Unterschiede aufweisen. Je nach Datenlage gibt es unterschiedliche Testverfahren, die verwendet werden können. Abschließend erfolgt eine Bewertung der Größe des Einflusses der Pyrolysetemperatur auf die gemessenen Druckfestigkeiten. Hierfür wird zunächst das η^2 also der durch die Pyrolysetemperatur erklärbare Anteil an den Unterschieden in der Festigkeit ermittelt. Basierend hierauf kann über die nachfolgende Formel die Effektstärke f bestimmt werden [Cohen 1988]:

$$f = \sqrt{\frac{\eta^2}{1 - \eta^2}} \quad (7)$$

Zugrunde liegt dabei die Berechnung der Effektstärke nach Cohen (1992). Dabei kann f Werte zwischen 0 und unendlich annehmen. Die Bewertung erfolgt dabei über die Einteilung nach [Cohen 1988]:

- $f = 0,1$ → schwacher Effekt
- $f = 0,25$ → mittlerer Effekt
- $f > 0,4$ → starker Effekt

6. Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Bindemittel

Zur Ermittlung geeigneter Bindemittel für die Herstellung von Briketts wurden zahlreiche Versuche mit den oben aufgeführten Bindemitteln durchgeführt, die im Folgenden zusammengefasst werden. Als Biomassequelle wurden dabei Gärreste verwendet. Erste Tests hatten bereits gezeigt, dass die Ergebnisse qualitativ auf Zuckerrohrbagasse übertragbar sind [Yussef 2022].

Im Zuge der nachfolgenden Erläuterungen werden alle durchgeführten Experimente dargestellt. Zur besseren Verständlichkeit werden dabei die eingesetzten Biokokse abgekürzt notiert. Das zugrundeliegende Schema ist dabei:

- Alle Koksproben aus Bagasse erhalten das Kürzel BG und alle Proben aus Gärresten das Kürzel GR
- Nachfolgend an das Kürzel wird die Pyrolysetemperatur in °C angegeben.
- Der danach angegebene Prozentsatz gibt den Anteil an zugegebenem Bindemittel in wt-% an.
- Beispiel 1: BG 800 steht für einen Koks aus Zuckerrohrbagasse, die bei 800 °C pyrolysiert wurde.
- Beispiel 2: BG 800 15 % steht für eine Rezeptur, aus Zuckerrohrbagasse, die bei 800 °C pyrolysiert wurde und die mit 15 wt-% des entsprechenden Bindemittels versetzt wurde.

6.1 Durchführung der Tastversuche zur Eignung der einzelnen Bindemittel

Zur Durchführung der Tastversuche wurden die eingesetzten Bindemittel im Fall von festen Stoffen auf eine Partikelgröße von maximal 500 µm zerkleinert. Hierfür wurden je nach Härte des Bindemittels entweder eine Schneidmühle oder eine Scheibenschwingmühle verwendet. Die einzelnen Aufbereitungsverfahren sind in der nachfolgenden Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-1 Zusammenfassung der Vorbehandlungsschritte der genutzten Bindemittel

Bindemittel	Vorbereitung
Altbrot	<ol style="list-style-type: none"> 1. Trocknung für 10 Tage bei Raumtemperatur 2. Aufmahlen in einer Scheibenschwingmühle 3 x 20 s 3. Sieben auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Anorganischer Dünger	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aufmahlen in einer Scheibenschwingmühle 3 x 20 s 2. Sieben auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Speisestärke	Sieben auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Ca(OH) ₂	Sieben auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Cellulosebasierter Klebstoff	Sieben auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Melasse + Ca(OH) ₂ (1:1)	Sieben des Ca(OH) ₂ auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Polystyrol	<ol style="list-style-type: none"> 1. Entgasung des Styropors durch Lösen in Aceton. 2. Aufbringen und Trocknen dünner Schichten der Polystyrollösung 3. Sukzessive Zerkleinerung der getrockneten Polystyrolstücke in einer Schneid- und in einer Scheibenschwingmühle 4. Sieben auf eine Partikelgröße von max. 500 µm
Polyurethan (Bauschaum)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Zerkleinerung mittels einer Schneidmühle 2. Sieben auf eine Partikelgröße von 500 µm

Im Anschluss wurde eine Mischung aus Gärrestekoks und dem entsprechenden Bindemittel mit jeweils 10, 15 und 20 % Bindemittel und 20 mL Wasser pro 60 g Gesamtmasse hergestellt, homogenisiert und in eine zylindrische Pressform mit einem Innendurchmesser von 40 mm mit einem entsprechenden Pressstempel gefüllt. Die Agglomeration wird anschließend mit einem Gewicht von 10 t durchgeführt. Für die eingesetzten Polymere Polystyrol und Polyurethan wurde als Flüssigkeit anstelle des Wassers Aceton verwendet. Die so hergestellten Agglomerate wurden für 30 Tage bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend durch einen Falltest aus 1 m Höhe auf eine Stahlplatte geprüft.

6.2 Ergebnisse der Tastversuche

Im Folgenden sind die Ergebnisse der ersten Tastversuche zusammengefasst.

Tabelle 6-2 Ergebnisse der Falltests der Tastversuche (x = Misserfolg, ✓ = Erfolg)

	Bindemittelgehalt [wt-%]		
	10	15	20
Altbrötchen	x	x	x
Anorganischer Dünger	x	x	✓
Speisestärke	x	x	✓
Ca(OH) ₂	✓	✓	✓
Cellulosebasierter Klebstoff	x	✓	✓
Melasse + Ca(OH) ₂ (1:1)	✓	✓	✓
Polystyrol	✓	✓	✓
Polyurethan	x	x	x

Basierend auf den Falltests konnten einige Bindemittelkombinationen als nicht geeignet ausgeschlossen werden. Als rein mechanisch mögliche Bindemittel verbleiben cellulosebasierte Klebstoffe, Melasse und Löschkalk, reiner Löschkalk sowie Polystyrol. Für die weiteren Untersuchungen wurde speziell die Kombination aus Löschkalk und Melasse weiterführend betrachtet, da hier in den Voruntersuchungen die größten Festigkeiten festgestellt werden konnten.

6.3 Tastversuche zur Ermittlung der benötigten Flüssigkeitsmenge

Einer der zentralen Punkte beim Brikettierungsprozess ist die eingesetzte Menge an Flüssigkeit. Diese ist korrekt zu wählen, da andernfalls zwei Störfälle die Agglomeration behindern können. Das entstehende Agglomerat kann zum einen eine zu geringe Feuchtigkeit aufweisen. In diesem Fall ist eine Entnahme des Briketts aus der Pressform nicht ohne Beschädigungen möglich. Darüber hinaus wird durch die fehlende Flüssigkeit innerhalb des Agglomerats eine geringere Festigkeit erreicht, da hier die zugrundeliegenden Reaktionen nicht vollumfänglich ablaufen können und somit der Aushärtvorgang im Agglomerat

inhomogen abläuft.

Der zweite Störfall tritt auf, wenn zu viel Flüssigkeit in die Agglomeratmischung gegeben wird. Bei der Mischung entsteht dann eine teigartige Konsistenz, die sich nicht mehr für eine Brikettierung eignet, da sie beim Erhöhen des Drucks aus der Pressform gepresst wird. Daher wurde in ersten Untersuchungen die benötigte Menge an Flüssigkeit für eine Agglomeration eruiert. Hierfür wurden Mischungen aus dem gesiebten Biokoks und der ausgewählten Bindemittelkombination hergestellt. Die Mischungsverhältnisse wurden dabei derart variiert, dass Mischungen mit einem Bindemittelanteil von 5, 10, 15, 20 und 25 wt-% hergestellt wurden. Diese wurden händisch vermengt und anschließend mit unterschiedlichen Wassermengen beginnend bei 7 mL bis hin zu 20 mL pro 60 g versetzt und mittels eines Haushaltsmixers gemischt. Die Chargen wurden dann in eine zylindrische Pressform mit einem Durchmesser von 40 mm gegeben und mit einem Pressgewicht von 10 t agglomeriert. Die Bewertungsgrundlage für die Güte der zugesetzten Flüssigkeitsmenge stellt dabei neben der Verarbeitbarkeit, insbesondere die schadfreie Lösung aus der Pressform, die Handhabbarkeit im grünfesten Zustand sowie ein erfolgreich durchgeführter Falltest aus einer Höhe von 1 m nach der Trocknungsphase dar. Anhand dieser ersten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei Zugabe von 17 mL Wasser pro 60 g Trockenmasse optimale Agglomerate bei dem gewählten Bindersystem hergestellt werden können.

7. Analytische Betrachtung der untersuchten biogenen Reststoffe und Kokse

Um eine tatsächliche Nutzbarkeit der hergestellten Biokokse für eine industrielle Anwendung sicherstellen zu können, ist es zunächst notwendig eine umfassende Untersuchung der pyrolysierten Biomassen durchzuführen. Hierzu wurde sowohl der hergestellte Koks als auch die zugrundeliegende Biomasse mittels brennstofftechnischer Untersuchungen, Elementaranalyse sowie einer Spurenanalyse untersucht. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse der Analysen eingegangen und der Einfluss der Pyrolyseparameter diskutiert.

7.1 Brennstofftechnische Untersuchung

Die hergestellten Bagasse- und Bagassekoksproben wurden entlang der in Prozesskette genommen und entsprechend der in Kapitel 5.2.2.1 beschriebenen Durchführung analysiert.

Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 7-1 dargestellt. Zu den Ergebnissen zur Zuckerrohrbagasse ist zu sagen, dass hierfür zwei unterschiedliche Chargen verwendet wurden. Zu unterscheiden sind dabei die Proben BG 600 und BG 800, die beide aus einer Charge stammen von der Probe BG 700. Insofern sind hier bezüglich der Ausgangswerte leichte Unterschiede vorhanden, die auf natürliche Schwankungen innerhalb der Pflanzen

zurückzuführen sind. Hierunter fallen Werte wie z.B. der Asche-, Wasser- und auch Kohlenstoffgehalt. Darüber hinaus sind auch die Gehalte der einzelnen Metallionen Schwankungen unterworfen. Insofern ist hier ein Vergleich primär über die relative Änderung der Werte zwischen den einzelnen Prozessschritten möglich. Zusätzlich konnten die Chargen bei 600 und 800 °C nicht direkt nach der Herstellung weiterverarbeitet werden, sodass diese für einen längeren Zeitraum in Stahlfässern gelagert wurden, während die Proben der bei 700 °C pyrolysierten Bagasse direkt weiterverarbeitet wurden. Es ist zu prüfen, ob hierbei eventuelle Nebenreaktionen aufgrund der Lagerung erfolgt sind.

Tabelle 7-1 Ergebnisse der brennstofftechnische Untersuchung der pyrolysierten Bagasse

	Bezugszustand	Roh [wt-%]	Nach Pyrolyse [wt-%]	Nach Mahlung [wt-%]	Nach Siebung [wt-%]
Bagasse 600 °C	Wassergehalt	6,60	1,04	1,32	0,11
	Asche (815°C)	7,58	25,45	42,39	41,02
	Flüchtige Bestandteile	74,49	7,40	10,14	7,26
	Tiegelkoks (C + Asche)	18,90	98,97	88,54	92,63
	fixer Kohlenstoff	11,32	73,51	46,14	51,61
Bagasse 700 °C	Wassergehalt	1,98	0,34	0,92	0,36
	Asche (815°C)	5,41	32,80	29,62	29,82
	Flüchtige Bestandteile	79,49	3,80	6,67	6,11
	Tiegelkoks (C + Asche)	18,53	95,86	92,41	93,89
	fixer Kohlenstoff	13,11	63,06	62,8	64,07
Bagasse 800 °C	Wassergehalt	6,60	1,15	0,79	0,87
	Asche (815°C)	7,58	27,04	41,50	47,90
	Flüchtige Bestandteile	74,49	3,68	4,04	2,43
	Tiegelkoks (C + Asche)	18,90	98,86	95,17	96,70
	fixer Kohlenstoff	11,32	71,82	53,67	48,80

Im Folgenden werden die einzelnen Werte der Biomassen näher betrachtet und die Entwicklungen erläutert.

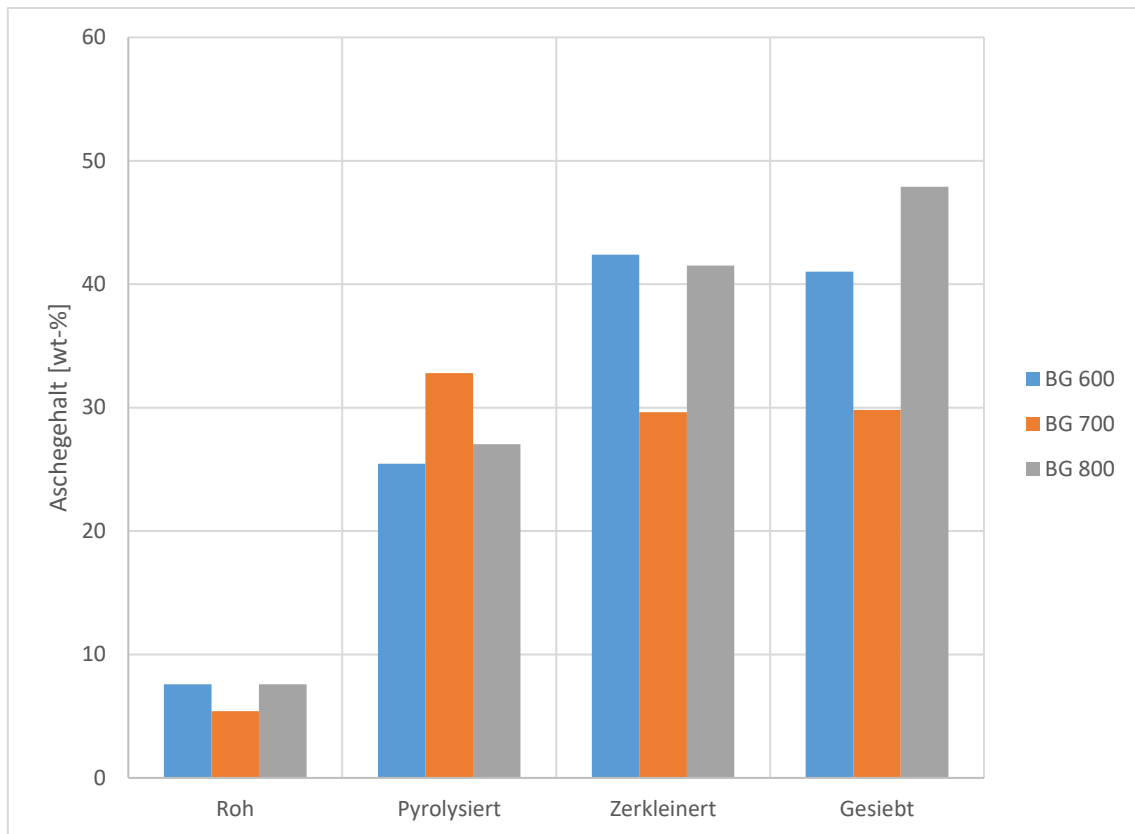


Abbildung 7-1 Entwicklung des Aschegehalts entlang der Prozesskette für Zuckerrohrbagasse

Anhand der in Abbildung 7-1 dargestellten Entwicklung des Aschegehalts der Proben sind mehrere Prozesse zu betrachten. Bei den Werten der Proben BG 600 und BG 800 liegt neben dem reinen Einfluss der Verarbeitung vermutlich noch zusätzlich ein großer Einfluss durch die Alterung der Kokse nach der Pyrolyse vor. Bei der Probe BG 700 hingegen liegt dieser Einfluss nicht vor, da die Proben direkt nach der Pyrolyse weiterverarbeitet und analysiert wurde. Daher sind hierbei lediglich die Einflüsse der Verarbeitung maßgeblich für die aufgenommenen Werte. Insofern ist diese Probe innerhalb der Auswertung separat zu betrachten. Die Betrachtung der Werte der Proben BG 600 und BG 800 zeigt, dass durch die Pyrolyse der Biomasse eine starke Erhöhung der Aschegehalte erreicht wird. Die unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen sorgen lediglich für marginale Unterschiede zwischen den einzelnen Proben. Durch die oben dargestellte langfristige Lagerung des Biokokes ist für den Folgeschritt ein deutlich höherer Aschegehalt innerhalb der Probe vorhanden. Die hierbei voraussichtlich ablaufende Reaktion ist die kontinuierliche Oxidation des Kohlenstoffs hin zu CO_2 . Das CO_2 wird dabei vermutlich teilweise durch Undichtigkeiten im Fass entweichen und darüber hinaus zur Bildung von Carbonaten innerhalb des Kokes beitragen. Diese Hypothese wird zusätzlich durch die Betrachtung des Anteils an fixem Kohlenstoff innerhalb der Probe gestützt.

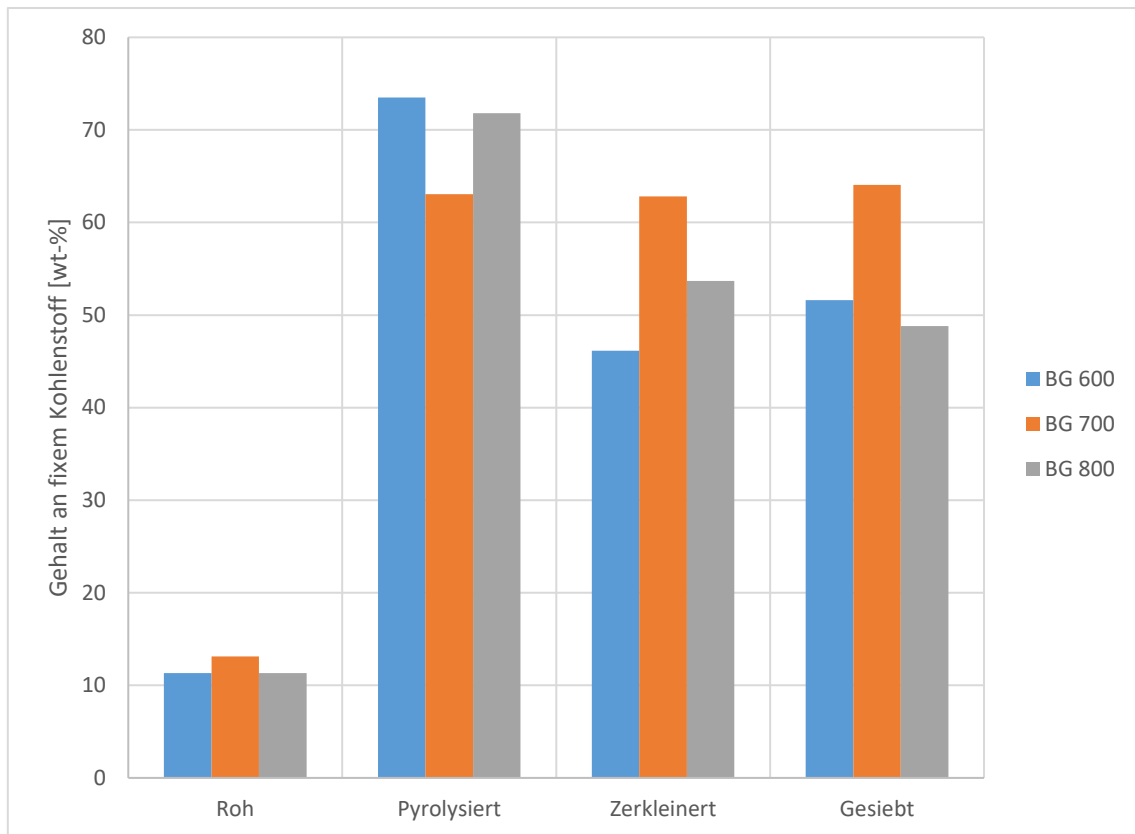


Abbildung 7-2 Entwicklung des Gehalts an fixem Kohlenstoff entlang der Prozesskette für Zuckerrohrbagasse

Dieser ist in Abbildung 7-2 dargestellt. Der Gehalt an fixem Kohlenstoff sinkt zwischen den beiden betrachteten Prozesspunkten „Pyrolysiert“ und „Zerkleinert“ deutlich, wodurch der Anteil an Asche steigt. Durch diese Entwicklung ist eine isolierte Betrachtung der Einflüsse der Zerkleinerung auf den Asche- oder auch fixen Kohlenstoffgehalt der beiden Proben BG 600 und BG 800 als eher kritisch zu betrachten, da hier eine Überlagerung der Einflüsse des Prozessierens und des Lagerns vorliegt. Anders liegt der Fall hingegen bei der Probe BG 700. Diese konnte direkt nach der Pyrolyse weiterverarbeitet werden. Insofern ist hier eine isolierte Betrachtung der Einflüsse der Prozessschritte möglich. Hier kann auf Basis der aufgenommenen Werte geschlossen werden, dass die durchgeführten Aufbereitungsverfahren keinen relevanten Einfluss auf den Aschegehalt oder den Anteil an fixem Kohlenstoff haben. Neben diesen beiden Parametern wurde auch der Anteil an Restflüchtigen betrachtet. Dieser ist in Abbildung 7-3 dargestellt.

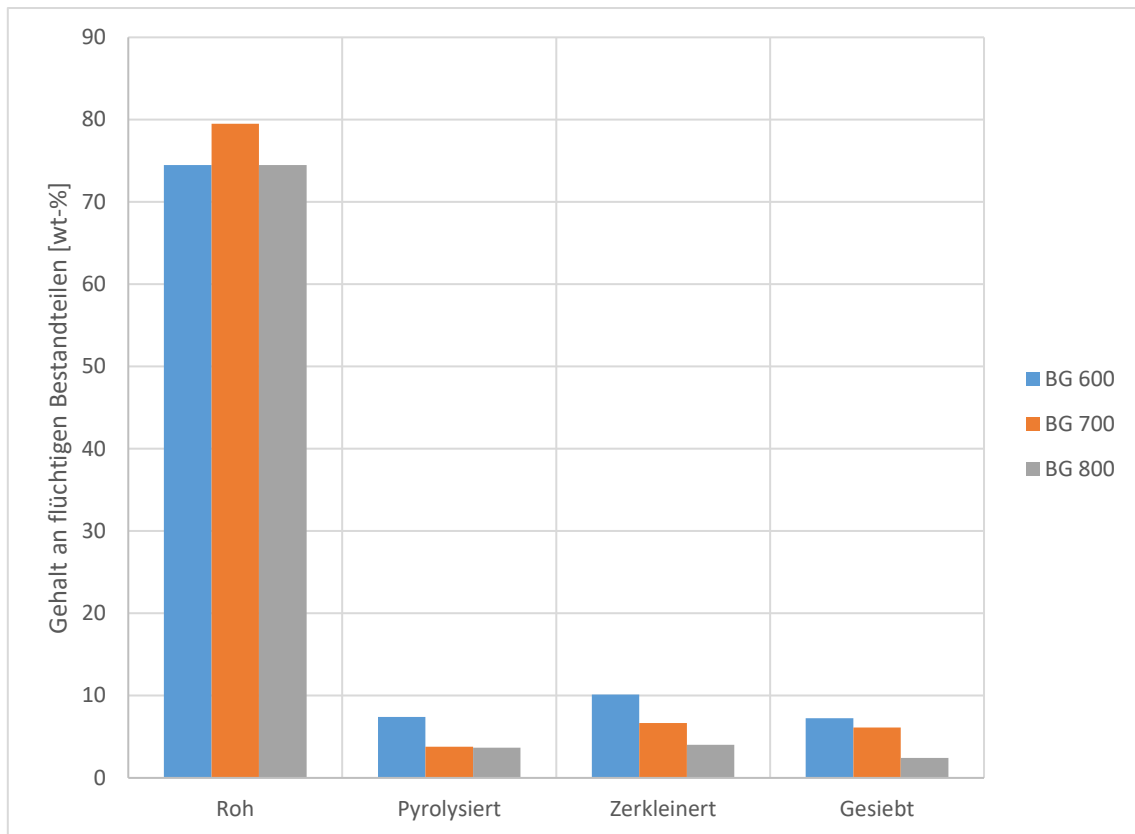


Abbildung 7-3 Entwicklung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen entlang der Prozesskette für Zuckerrohrbagasse

Anhand der hier dargestellten Werte ist zu sehen, dass mit steigender Pyrolysetemperatur ein sinkender Anteil an flüchtigen Bestandteilen erreicht werden kann. Die Unterschiede in der Lagerung haben keinen relevanten Einfluss auf den Anteil an flüchtigen Bestandteilen. Darüber hinaus zeigen die ermittelten Daten, dass durch die durchgeführten Aufbereitungsschritte keine relevanten Änderungen des Restflüchtigengehalts auftreten.

Auch die prozessierten Gärresteproben wurden analog zu den Bagasseproben einer brennstofftechnischen Untersuchung unterzogen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 7-2 dargestellt.

Tabelle 7-2 Brennstofftechnische Untersuchung der pyrolysierten Gärreste

	Bezugszustand	Roh [wt-%]	Nach Pyrolyse [wt-%]	Nach Mahlung [wt-%]	Nach Siebung [wt-%]
Gärreste 600 °C	Wassergehalt	5,24	0,01	0,00	0,00
	Asche (815°C)	10,16	28,87	31,83	31,66
	Flüchtige Bestandteile	64,95	7,86	7,62	7,84
	Tiegelkoks (C + Asche)	29,81	92,13	92,38	92,16
	fixer Kohlenstoff	19,65	63,26	60,55	60,5
Gärreste 700 °C	Wassergehalt	5,24	0,30	0,12	0,52
	Asche (815°C)	10,16	37,18	35,79	35,11
	Flüchtige Bestandteile	64,95	6,92	6,04	6,32
	Tiegelkoks (C + Asche)	29,81	92,78	93,84	93,16
	fixer Kohlenstoff	19,65	55,60	58,05	58,06
Gärreste 800 °C	Wassergehalt	5,24	0,09	0,88	0,59
	Asche (815°C)	10,16	39,44	36,55	37,28
	Flüchtige Bestandteile	64,95	5,07	5,11	4,97
	Tiegelkoks (C + Asche)	29,81	94,84	94,01	94,44
	fixer Kohlenstoff	19,65	55,40	57,46	57,16

Auch hier wird im Folgenden auf die einzelnen gemessenen Parameter eingegangen.

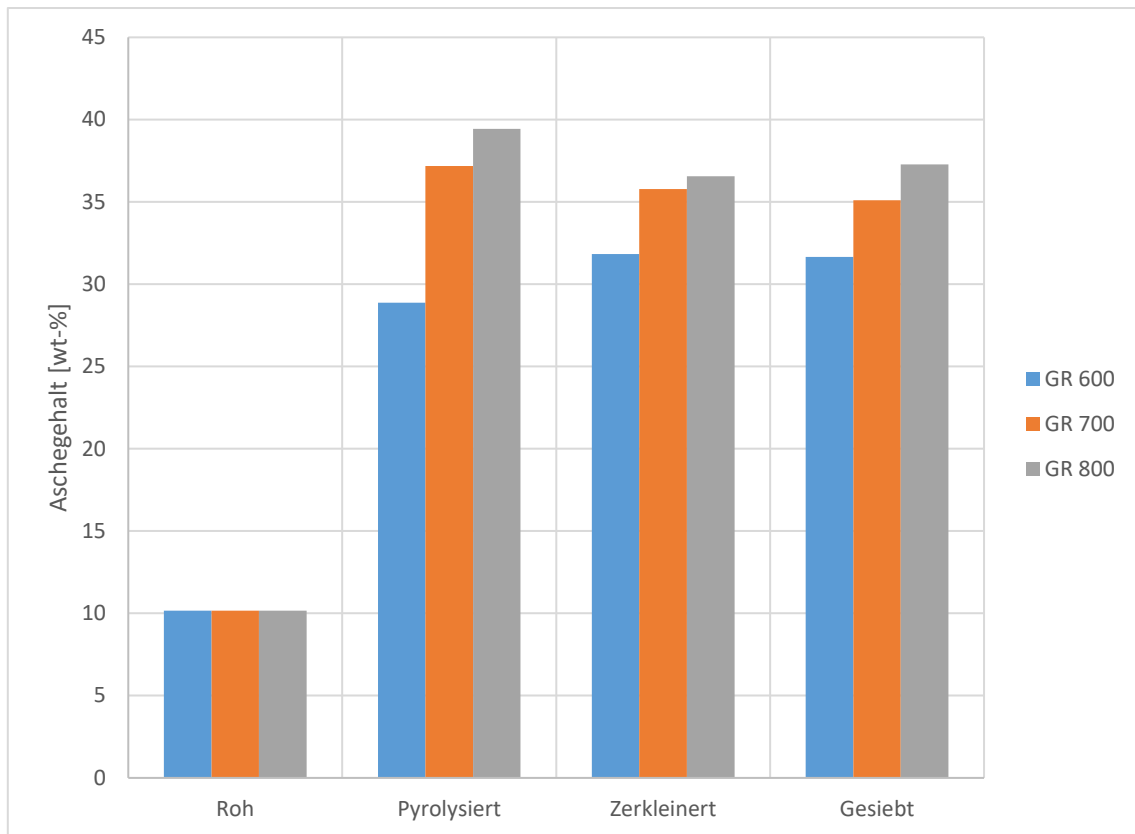


Abbildung 7-4 Entwicklung des Aschegehalts entlang der Prozesskette für Gärreste

Die Betrachtung der analysierten Aschegehalte in Abbildung 7-4 zeigt deutlich, dass grundsätzlich durch die Pyrolyse ein starker Anstieg des Aschegehalts bei allen untersuchten Gärresteproben vorliegt. Darüber hinaus kann eine deutliche Korrelation des Aschegehalts mit der Pyrolysetemperatur festgestellt werden. So sorgt eine steigende Pyrolysetemperatur für einen steigenden Aschegehalt.

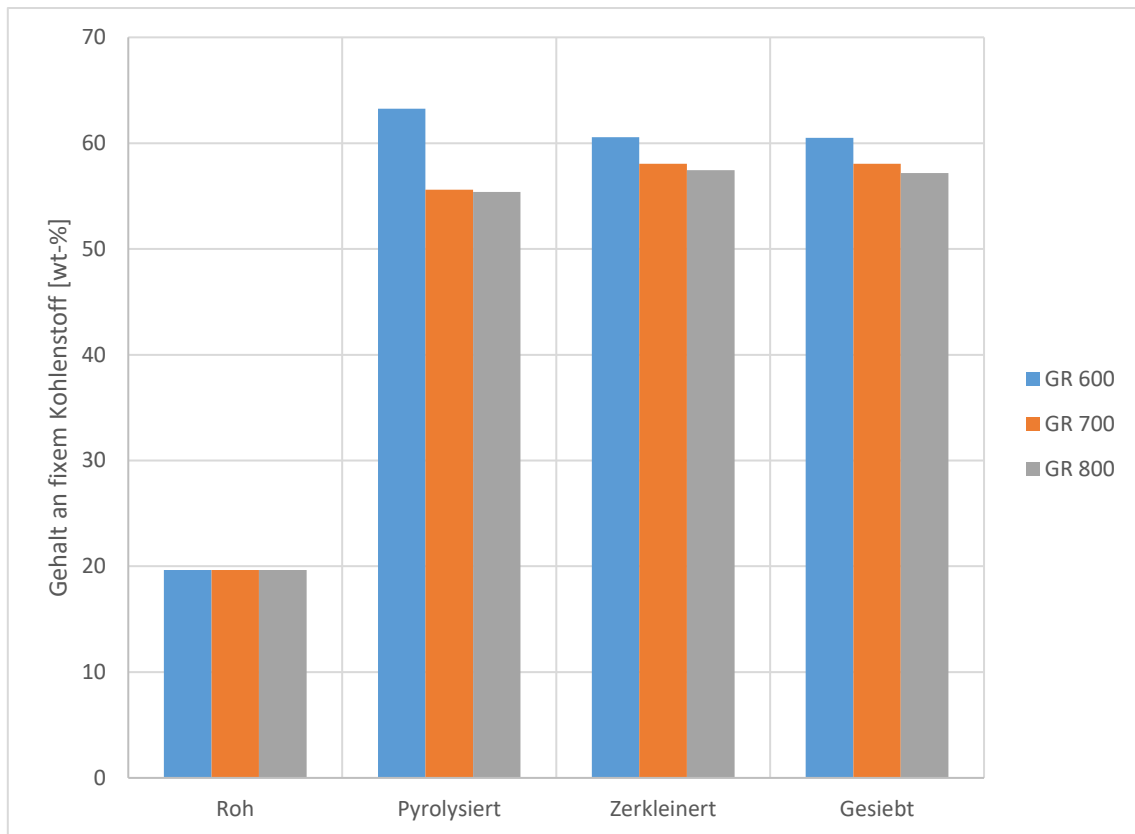


Abbildung 7-5 Entwicklung des Gehalts an fixem Kohlenstoff entlang der Prozesskette für Gärreste

Die Betrachtung des Anteils an fixem Kohlenstoff in Abbildung 7-5 zeigt, dass grundsätzlich durch die Pyrolyse eine starke Erhöhung des Kohlenstoffanteils erreicht werden kann. Darüber hinaus ist ein direkter Einfluss der gewählten Pyrolysetemperatur auf die ermittelten Anteile erkennbar. So sorgt eine steigende Pyrolysetemperatur für einen sinkenden Anteil an fixem Kohlenstoff in den aufbereiteten Gärresten.

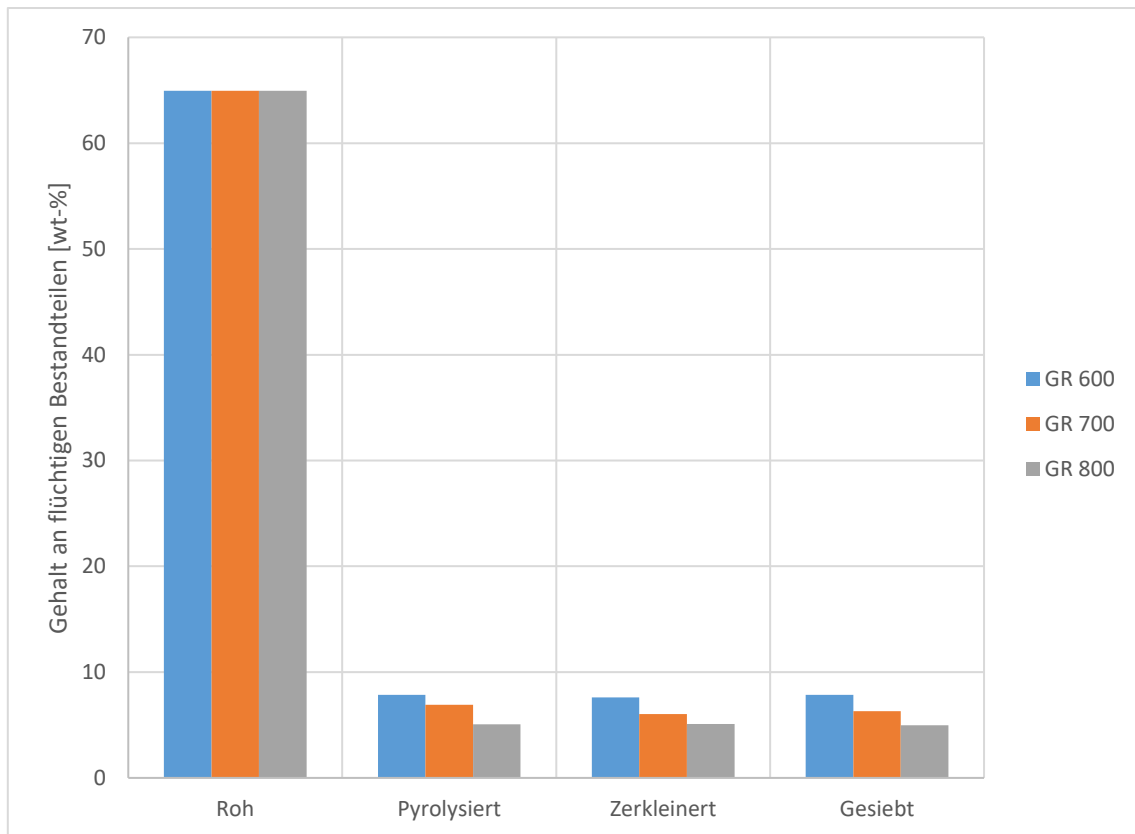


Abbildung 7-6 Entwicklung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen entlang der Prozesskette für Gärreste

Bezüglich der Gehalte an flüchtigen Bestandteilen (s. Abbildung 7-6) ist, wie auch bei den Bagasseproben, zu beobachten, dass durch die Pyrolyse bei allen betrachteten Temperaturen eine starke Senkung der Flüchtigengehalte erreicht werden kann. Bei steigender Pyrolysetemperatur ist darüber hinaus noch ein Sinken der Flüchtigengehalte nachweisbar. Die nachgeschalteten Prozessschritte hingegen haben keinen nachhaltigen Einfluss auf die Flüchtigengehalte.

Anhand der gemessenen Werte der brennstofftechnischen Analyse lassen sich die folgenden allgemeinen Aussagen sowohl für Bagasse als auch Gärreste ableiten:

1. Eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur bei der Verarbeitung der eingangs verwendeten Biomasse hat zur Folge, dass einerseits der Anteil flüchtiger Bestandteile sinkt und gleichzeitig der Aschegehalt steigt. Zusätzlich ist ein Absinken des fixen Kohlenstoffanteils zu beobachten.
2. Die Analyseergebnisse der gemahlene Kokse erlauben keine Aussage über einen Trend der Werte nach der erfolgten Mahlung. Hier scheint es sich im Vergleich zu den pyrolysierten Koks lediglich um Schwankungen zu handeln, die aufgrund der biobasierten Ausgangssubstanz nicht verwunderlich sind.
3. Auch die Siebung der gemahlene Kokse scheint keinen weiteren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des Materials zu haben.

7.2 Elementaranalyse

Die eingesetzten Biomassen wurden sowohl im Rohzustand als auch nach der Pyrolyse gemäß der Durchführung aus Kapitel 5.2.2.2 untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen der eingesetzten Biomassen mittels Elementaranalysator sind in der nachfolgenden Tabelle 7-3 dargestellt.

Tabelle 7-3 Ergebnisse der Elementaranalyse von Gärresten und Zuckerrohrbagasse im Rohzustand

	Gärreste (roh) [wt-%]	Bagasse (roh) [wt-%]
Kohlenstoff	43,39	45,22
Wasserstoff	5,25	5,40
Sauerstoff	33,55	40,14
Stickstoff	1,78	< 0,4
Schwefel	0,505	0,066
Chlor	0,409	0,071
Fluor	< 0,005	< 0,005
Phosphor	0,144	0,030

Besonders auffällig ist hierbei, dass die Zuckerrohrbagasse in Bezug auf den Schwefel-, Chlor-, Stickstoff- und Phosphorgehalt deutlich niedrigere Werte aufweist, als Gärreste. Der Grund hierfür liegt in der Verarbeitung der Bagasse innerhalb der Fabrik. Ausschlaggebend ist dabei der mehrfach durchgeführte Waschvorgang zur Gewinnung des Zuckers aus der Pflanze. Hierbei wurden aus der Biomasse neben zahlreichen löslichen organischen Verbindungen wie z. B. dem enthaltenen Zucker auch eine Vielzahl von löslichen anorganischen Verbindungen wie verschiedene Metalloxide, Carbonate, Sulfate und Nitrate ausgewaschen. Der hierbei vergleichsweise höhere Anteil an Sauerstoff in der Zuckerrohrbagasse kann auf eventuell noch vorhandene Restmengen an Zucker im Inneren der Fasern zurückgeführt werden, da dieser aufgrund der zahlreichen enthaltenen Sauerstoffatome zu einer starken Erhöhung des Sauerstoffwertes führen kann.

Zur Beleuchtung der Entwicklung der enthaltenen Elementgehalte entlang der Prozesskette wurden die Elementaranalysen mit den ungemahlten Koksproben nach den Pyrolysevorgängen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-4 und Tabelle 7-5 dargestellt.

Tabelle 7-4 Ergebnisse der Elementaranalyse der Gärrestekokse bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen

	Gärrestekoks (600 °C) [wt-%]	Gärrestekoks (700 °C) [wt-%]	Gärrestekoks (800 °C) [wt-%]
Kohlenstoff	61,27	54,1	53,11
Wasserstoff	1,54	1,08	0,83
Sauerstoff	5,00	4,40	3,46
Stickstoff	1,555	1,150	1,009
Schwefel	0,387	0,395	0,587
Chlor	1,088	1,130	1,238
Fluor	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Phosphor	0,291	0,264	0,229

Die Werte nach der Pyrolyse der Gärreste zeigen, dass die Pyrolyse den Kohlenstoffgehalt der Biomasse stark erhöht. Mit steigender Pyrolysetemperatur ist allerdings ein Absinken der Gehalte zu beobachten. Dies kann durch die Entfernung flüchtiger organischer Bestandteile erklärt werden. Für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ist ein Absinken des Gewichtsanteils durch die Pyrolyse zu beobachten. Hier zeigen die Werte, dass mit einer steigenden Pyrolysetemperatur auch die Anteile der vorhandenen Elemente absinken. Für die übrigen Gehalte ist hingegen ein Anstieg mit steigender Pyrolysetemperatur zu beobachten.

Tabelle 7-5 Ergebnisse der Elementaranalysen der Zuckerrohrbagassekokse bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen

	Bagassekoks (600 °C) [wt-%]	Bagassekoks (700 °C) [wt-%]	Bagassekoks (800 °C) [wt-%]
Kohlenstoff	80,33	62,38	78,38
Wasserstoff	1,77	0,82	0,72
Sauerstoff	0,52	2,77	-0,88
Stickstoff	0,649	0,706	0,577
Schwefel	0,067	0,071	0,169
Chlor	0,085	0,087	0,072
Fluor	< 0,005	< 0,004	< 0,005
Phosphor	0,022	0,034	0,022

Bei der Betrachtung der Werte der Zuckerrohrbagasse ist wiederum die Probe BG 700 aufgrund der Lagerungsvorgänge gesondert zu betrachten. Mit Blick auf die Proben BG 600 und BG 800 ist bezüglich des Kohlenstoffanteils zunächst ein starker Anstieg durch die Pyrolyse zu beobachten, gefolgt von einem Absinken bei höheren Temperaturen. Auffällig ist, dass das Absinken bedeutend weniger stark ausfällt als bei den eingesetzten Gärresten. Bei den übrigen detektierten Elementen mit Ausnahme von Chlor und Phosphor ist ähnlich wie bei den untersuchten Gärresten ein Absinken der Gehalte durch die Pyrolyse zu beobachten, das mit höheren Pyrolysetemperaturen stärker ausfällt.

7.3 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die veraschten Proben aller Biokokse wurden gemäß der Durchführung in Kapitel 5.2.2.3 analysiert. Die Ergebnisse der durchgeführten Analysen in der ICP-OES sind in den nachfolgenden Tabellen 5-6 und 5-7 zusammengefasst.

Tabelle 7-6 Ergebnisse der ICP-OES-Messungen für Zuckerrohrbagassekoks (Ergebnisse in mg/g)

	Bagassekoks 600 °C	Bagassekoks 700 °C	Bagassekoks 800 °C
Al	1,07	8,12	1,22
Ca	0,57	2,8	0,34
Cu	0,006	0,04	0,007
Fe	2,86	16	4,87
K	0,41	4,5	0,51
Mg	0,22	1,6	0,10
Mn	0,03	0,21	0,04
Na	0,06	0,23	0,05
P	0,10	0,78	0,09
S	0,07	0,28	0,07
Ti	0,01	0,37	0,02
Zn	0,01	0,04	0,007

Bei der Betrachtung der Werte für Koks aus Zuckerrohrbagasse ist erneut zu beachten, dass es sich dabei um zwei unterschiedliche Chargen handelt. Dies ist speziell anhand der großen Unterschiede zwischen den Proben BG 700 und den beiden Proben BG 600 und BG 800 ersichtlich. Zwischen den beiden Proben BG 600 und BG 800 ist speziell für die Elemente Aluminium, Eisen und Kalium mit steigender Pyrolysetemperatur ein deutlicher Anstieg der Gehalte innerhalb des Koks zu beobachten. Bei Calcium und Magnesium hingegen ist ein Absinken der Gehalte mit steigender Pyrolysetemperatur nachweisbar. Bei den übrigen Elementen wird durch die Änderung der Pyrolysetemperatur lediglich eine geringe Änderung der Elementgehalte erreicht.

Tabelle 7-7 Ergebnisse der ICP-OES-Messungen für Gärrestekoks (Ergebnisse in mg/g)

	Gärrestekoks 600 °C	Gärrestekoks 700 °C	Gärrestekoks 800 °C
Al	0,12	0,15	0,15
Ca	2,35	3,12	3,12
Cu	0,006	0,01	0,005
Fe	0,84	1,09	1,11
K	4,56	5,60	5,24
Mg	1,25	1,66	1,66
Mn	0,05	0,06	0,07
Na	0,04	0,04	0,04
P	2,06	2,62	2,92
S	0,38	0,40	0,52
Ti	0,00	0,00	0,01
Zn	0,03	0,04	0,03

Bei der Betrachtung der Analysenergebnisse der Gärrestekokse fällt auf, dass bei nahezu allen Elementen mit steigender Pyrolysetemperatur eine Erhöhung der untersuchten Elementgehalte einhergeht. Die einzigen Ausnahmen bilden dabei Kupfer, Mangan, Natrium, Titan und Zink. Hier ist bei steigender Pyrolysetemperatur lediglich ein sehr geringer Unterschied messbar.

Der Vergleich der einzelnen Biomassen zeigt, dass Gärreste im Falle nahezu aller Elemente höhere Gehalte aufweisen als Zuckerrohrbagasse. Dies kann auf die Aufbereitungsroutine der Bagasse zurückgeführt werden. Der einzige Unterschied liegt hier bei Eisen und Aluminium. So liegt bei der Zuckerrohrbagasse ein um den Faktor 20 erhöhter Gehalt an Aluminium und ein um den Faktor 3 erhöhter Gehalt an Eisen im Vergleich zu den Proben der Gärreste vor. Ein Grund hierfür könnte u. A. der Boden sein, auf dem das Zuckerrohr, das für die Experimente genutzt wurde wächst. Dieser zeichnet sich u. A. durch vergleichsweise hohe Gehalte an Aluminium und Eisen aus, die im Zuge des Pflanzenwachstums durch die Pflanze aufgenommen werden können.

Die Ergebnisse der Ascheuntersuchungen zeigen, dass die unterschiedlichen

Pyrolysetemperaturen einen direkten Einfluss auf die Elementgehaltsverteilung in dem entsprechenden Biokoks haben. Diese kann nicht über beide Biomassen hinweg verallgemeinert werden, da sich hier unterschiedliche Entwicklungen entlang der Prozesskette zeigen.

7.4 Kontaktwinkelmessung

Die Untersuchungen wurden mit den Koksproben der unterschiedlich pyrolysierten Bagasse wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben durchgeführt, die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 7-8 dargestellt.

Tabelle 7-8 Kontaktwinkel der Proben aus Bagassekoks

	Kontaktwinkel [°]
BG 600	42,18
BG 700	41,16
BG 800	33,51

Die aufgenommenen Werte zeigen, dass der Kontaktwinkel mit steigender Pyrolysetemperatur kontinuierlich sinkt. Während der Unterschied zwischen BG 600 und BG 700 lediglich ein Grad beträgt, liegt zwischen BG 700 und BG 800 ein größerer Abstand.

Analog zu den Bagassekoksproben wurden die Untersuchungen mit den unterschiedlich pyrolysierten Gärrestekoksproben durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der untenstehenden Tabelle 7-9 aufgeführt.

Tabelle 7-9 Kontaktwinkel der Proben aus Gärrestekoks

	Kontaktwinkel [°]
GR 600	50,51
GR 700	29,02
GR 800	32,73

Auch hier ist zu sehen, dass der Kontaktwinkel mit steigender Pyrolysetemperatur tendenziell sinkt. Auffällig ist, dass hier die Proben GR 700 und GR 800 näherungsweise die gleichen Ergebnisse liefern, während zur Probe GR 600 eine deutliche Abweichung der Werte besteht.

Der Vergleich der Kontaktwinkel der Proben aus Bagassekoks und Gärrestekoks zeigt, dass sich hier beide Kokse ähnlich verhalten. Bei beiden Biomassen ist ein Absinken des Kontaktwinkels mit steigender Pyrolysetemperatur zu beobachten. Ein möglicher Grund für

diese Entwicklung könnten sein, dass, wie in Kapitel 7.1 zu sehen ist, bei höheren Temperaturen der Aschegehalt innerhalb der Probe weiter ansteigt. Bei den Aschebestandteilen handelt es sich größtenteils um metallische Oxide, Carbonate, Halogenverbindungen oder auch Sulfate. Diese sind oftmals leicht durch Wasser benetzbar. Dies ist u. A. durch das innerhalb dieser Substanzen vorliegende Ionengitter sowie die Polarität der ionischen Verbindungen zu erklären.

7.5 BET-Untersuchungen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde entsprechend der Durchführung in Kapitel 5.2.5 durchgeführt. Die Ergebnisse der BET-Untersuchungen sind in der nachfolgenden Tabelle 7-10 dargestellt.

Tabelle 7-10 Ergebnisse der BET-Messungen

Probenbezeichnung	Oberfläche [m²/g]
BG 600	135
BG 700	156
BG 800	158
GR 600	205
GR 700	197
GR 800	318

Anhand der gemessenen Werte ist ersichtlich, dass in allen untersuchten Fällen die spezifische Oberfläche der untersuchten Kokse mit steigender Pyrolysetemperatur ansteigt. Die einzige Ausnahme bilden die Proben GR 600 und GR 700 hier ist ein geringfügiges Absinken der spezifischen Oberfläche zu beobachten. Im Vergleich haben die Proben aus Gärrestekoks durchgehend eine größere Oberfläche, als die entsprechenden Proben aus Bagassekoks.

7.6 Gefügeuntersuchungen

Im Unterschied zu den vorangegangenen Untersuchungen werden in den nachfolgenden Abschnitten agglomerierte Kokse betrachtet. Bei den mittels Gefügeuntersuchung analysierten Proben handelt es sich um ausgehärtete Agglomerate. Die Anschliffe der untersuchten Briketts wurden gemäß den Ausführungen in Kapitel 5.2.4 hergestellt und untersucht. Bei der Betrachtung der Schliffe der Gärrestekoksagglomerate sind primär zwei Phasen zu beobachten. Diese sind in der untenstehenden Abbildung 7-7 markiert. Es liegt eine hellgraue, hier mit einer 1 bezeichnete sowie eine dunkelgraue mit einer 2 bezeichnete

Phase vor. Zwischen diesen beiden Phasen sind darüber hinaus schwarze kleinere Bereiche, hier mit einer 3 gekennzeichnet, zu sehen. Basierend auf den beobachteten strukturellen Besonderheiten handelt es sich bei der hellen Phase um die stärker reflektierende Koksphase. Die Besonderheit dabei ist die Wabenstruktur. Bei der dunkelgrauen Phase handelt es sich um das eingesetzte Bindemittel. Die schwarzen Bereiche sind offene Poren innerhalb des Agglomerats. Eine mit der gerätinternen Software durchgeführte Analyse der Flächenanteile der einzelnen Phasen zeigt, dass innerhalb der Gärrestekoksagglomerate die Koksphase mit einem Flächenanteil von gemittelt 30 %, die Bindemittelphase mit einem Anteil von 66 % und die Poren mit einem Anteil von 4 % vorliegen.

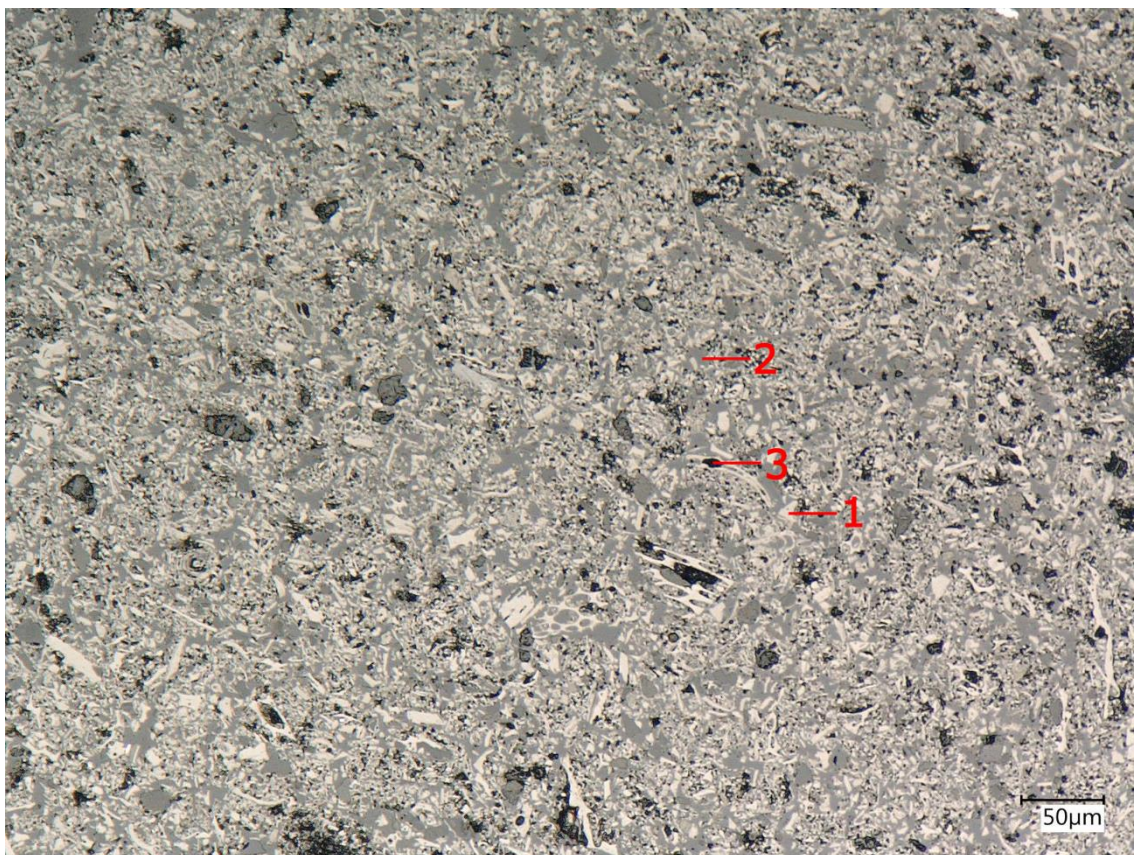


Abbildung 7-7 Überblicksdarstellung des Schliffs der Probe GR 600 25 %, dargestellt: 1: Koksphase, 2: Bindemittelphase, 3: Poren

Im Hinblick auf den Habitus der hellgrauen Kokspartikel ist keine Regelmäßigkeit in Bezug auf Größe oder Form zu beobachten. Ebenfalls ist keine Einregelung bzw. definierte Richtung sowie Agglomeration der verschiedenen Phasen zu erkennen. Je nach Größe und Anschnitt im Schliff treten zahlreiche größere waben- bzw. skelettartige Strukturen. Exemplarisch sind hiervon einige in Abbildung 7-8 dargestellt. Die Waben sind teilweise mit dem eingesetzten Bindemittel gefüllt oder enthalten Poren mit einer Fläche kleiner $1 \mu\text{m}^2$. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Wabenstrukturen um die Überreste von pflanzlichen Strukturen, die so genannten Leitbündel, handelt. Diese verbleiben nach der

Pyrolyse zumeist intakt, so dass sie sich beim Anschliff je nach Winkel des Schliffs in Form unterschiedlich ausgeprägter Wabenstrukturen darstellen.

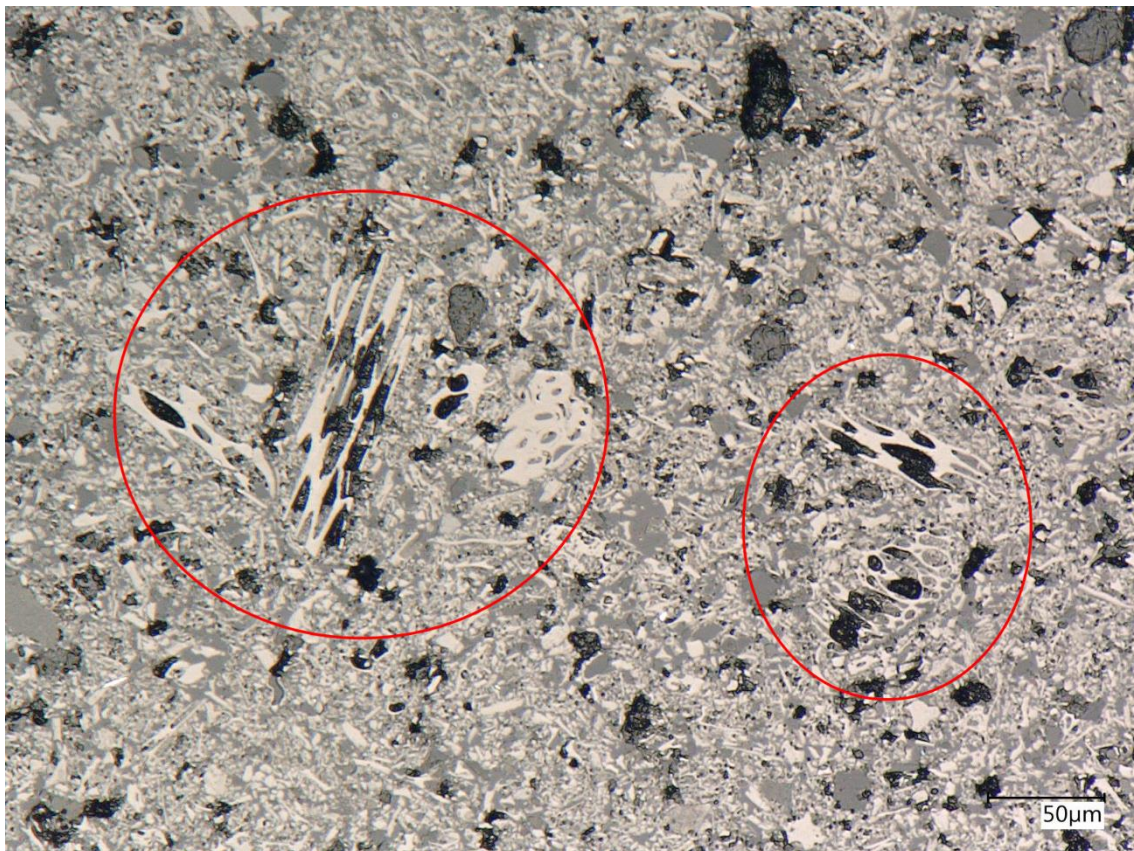


Abbildung 7-8 Wabenstrukturen der Koksphase innerhalb des Agglomerats

Die dunkelgraue Phase, welche das Bindemittel zeigt, umschließt größtenteils die hellen Kokspartikel. Zusätzlich gibt es mitunter größere Aggregate in dieser Phase. Dies kann auf eventuell nicht optimale Durchmischungsvorgänge während der Herstellung zurückgeführt werden. Da diese Bereiche allerdings nicht größer als 200 μm bei einem Gesamtdurchmesser des Schliffs von 4 cm sind, kann davon ausgegangen werden, dass diese keinen negativen Einfluss auf die Agglomerateigenschaften haben. Neben den oben genannten Strukturen sind innerhalb des Anschliffs auch Artefakte zu finden, wie sie in Abbildung 7-9 dargestellt sind. Hier liegt eine große Zahl von ungefüllten Poren um Partikel mit unterschiedlichen Grautönen vor. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es sich auch hier um eine suboptimale Durchmischung handelt und dass dort das eingesetzte Bindemittel daher nicht vollumfänglich abreagieren oder eindringen konnte.



Abbildung 7-9 Artefakte innerhalb des Agglomerats

Beim Vergleich der einzelnen Koks gleicher Ausgangsstoffe mit unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen zeigt sich, dass bezogen auf die sichtbaren Kokspartikel kein maßgeblicher Unterschied zwischen den einzelnen Proben erkennbar ist. Insofern kann der strukturelle Aufbau hier als Grund für unterschiedliche Agglomerateigenschaften ausgeschlossen werden.

Auch für die hergestellten Agglomerate aus Bagassekoks wurden Dünnschliffe analog zu den oben beschriebenen angefertigt. Die einzelnen Phasen sind zunächst in der Überblicksdarstellung in Abbildung 7-10 dargestellt. Die beiden Hauptbestandteile sind Biokoks in hellem grau (1) und Bindemittel in dunklerem grau (2). Zusätzlich sind, wie auch bei den Gärrestekoksproben, Poren innerhalb des Agglomerats in schwarz (3) zu sehen. Zusätzlich zu den genannten Phasen sind als akzessorischer Bestandteil in den Proben noch hellweiße Bereiche (4) zu sehen. Hierfür wird es sich vermutlich um metallische Partikel aus den zugrundeliegenden Prozessen handeln. Hierbei kann besonders der Ernteprozess mit den dabei stark beanspruchten Klingen und Erntefahrzeugen durch die Abrasion für einen Eintrag von metallischen Komponenten sorgen. Darüber hinaus kann durch die hohe Abrasivität des Materials im Zuge des Mahlvorgangs eine Abtragung der Mahlkörper für einen weiteren Eintrag von Metall in die Probe gesorgt haben. Bezüglich der Gewichtsanteile liegt dieselbe Verteilung wie auch bei den Gärrestekoksproben vor. Eine Analyse der Flächenanteile zeigt,

dass der Biokoks einen Anteil von 29 % hat. Die Bindemittelphase besitzt einen Anteil von 63 %. Die Poren machen einen Anteil von 8 % aus.

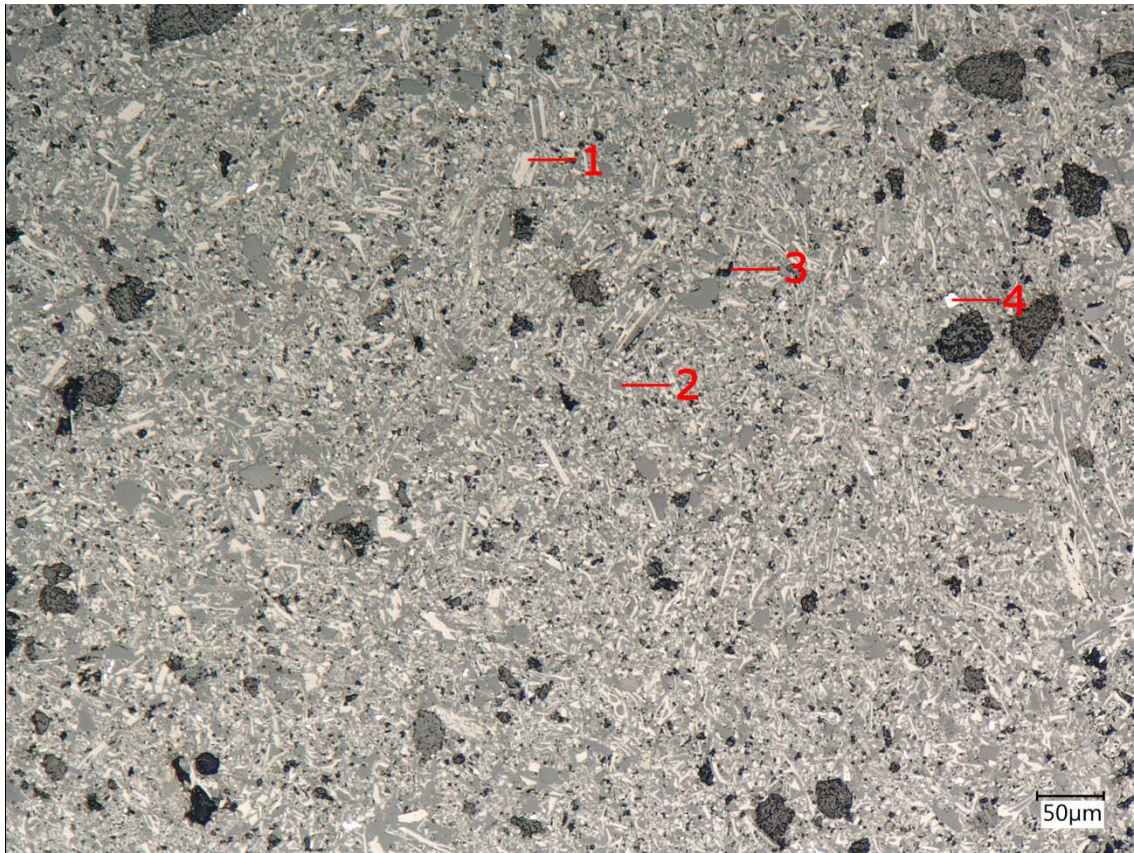


Abbildung 7-10 Überblicksdarstellung des Schiffs der Probe BG 600 25 %

Auch bei den Bagassekoksproben ist keine homogene Größen- bzw. Strukturverteilung der Partikel erkennbar. Darüber hinaus ist ähnlich wie bei den Gärrestekoksproben keine größere Einregelung zwischen den Partikeln festzustellen. Zusätzlich sind in den Agglomeraten ebenfalls die in den Gärrestekoks vorhandenen Waben- bzw. Skelettstrukturen zu finden. Diese sind in Abbildung 7-11 dargestellt.

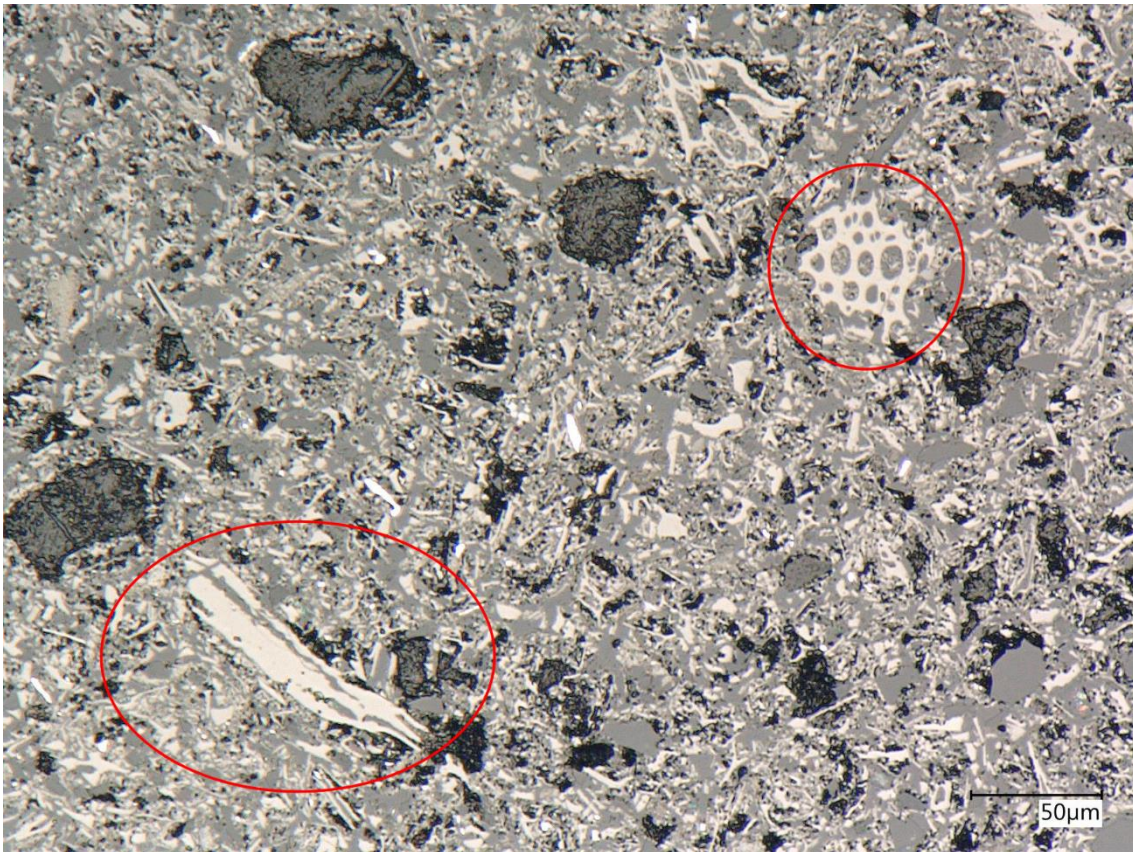


Abbildung 7-11 Wabenstrukturen innerhalb des Agglomerats

Allerdings ist erkennbar, dass diese bedeutend seltener vorliegen als in den entsprechenden Gärrestekoksproben.

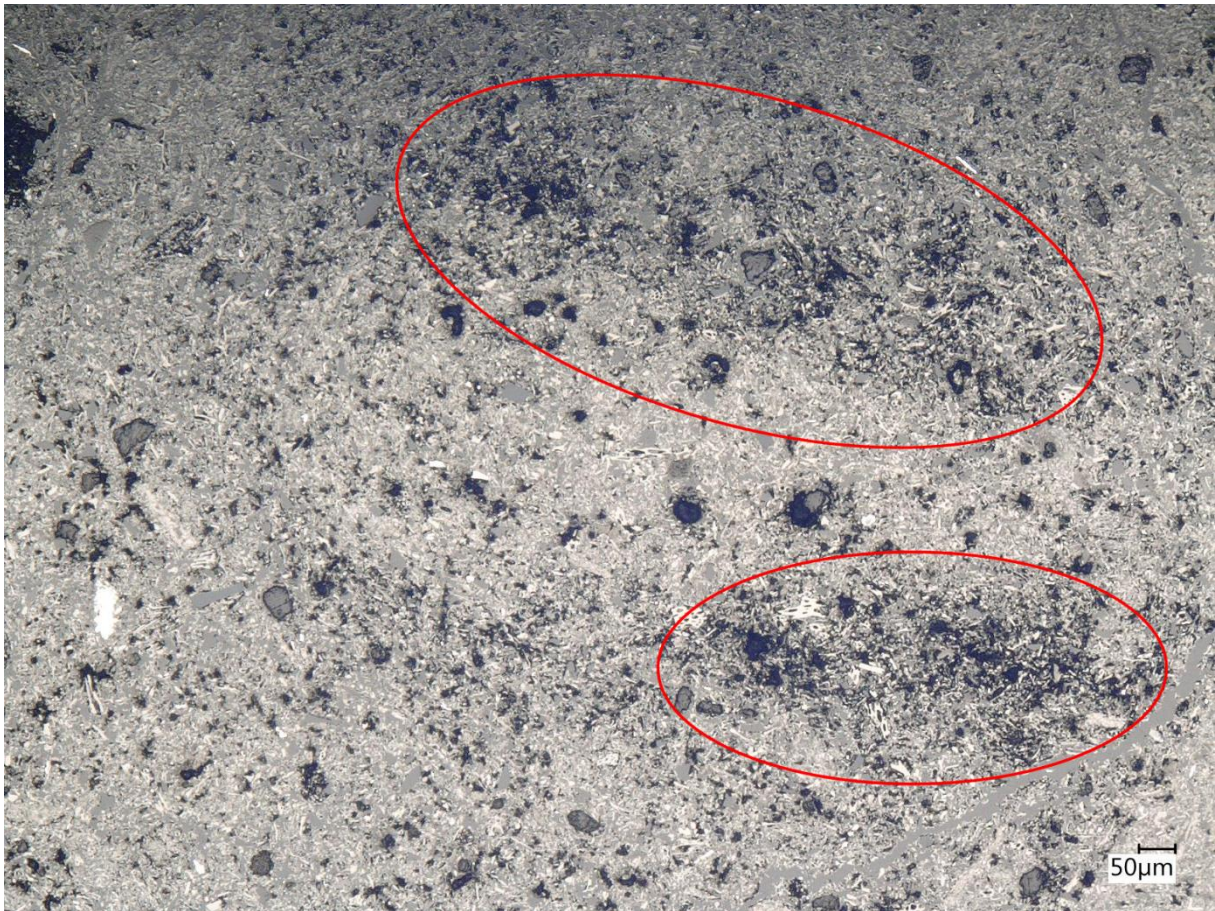


Abbildung 7-12 Artefakte im Schliff der Probe BG 600 25 %

Wie auch bei den Gärrestekoksproben sind innerhalb der Bagasseschliffe ähnliche Bereiche mit unvollständiger Durchmischung oder Reaktion der Bestandteile zu finden (s. Abbildung 7-12). Im Vergleich zu den Gärrestekoksen sind allerdings bedeutend mehr derartige textueller Besonderheiten vorhanden. Darüber hinaus fällt auf, dass diese Strukturen nahezu im gesamten Bereich des Schliffrandes vorhanden sind. Dies ist in Abbildung 7-13 zu sehen.

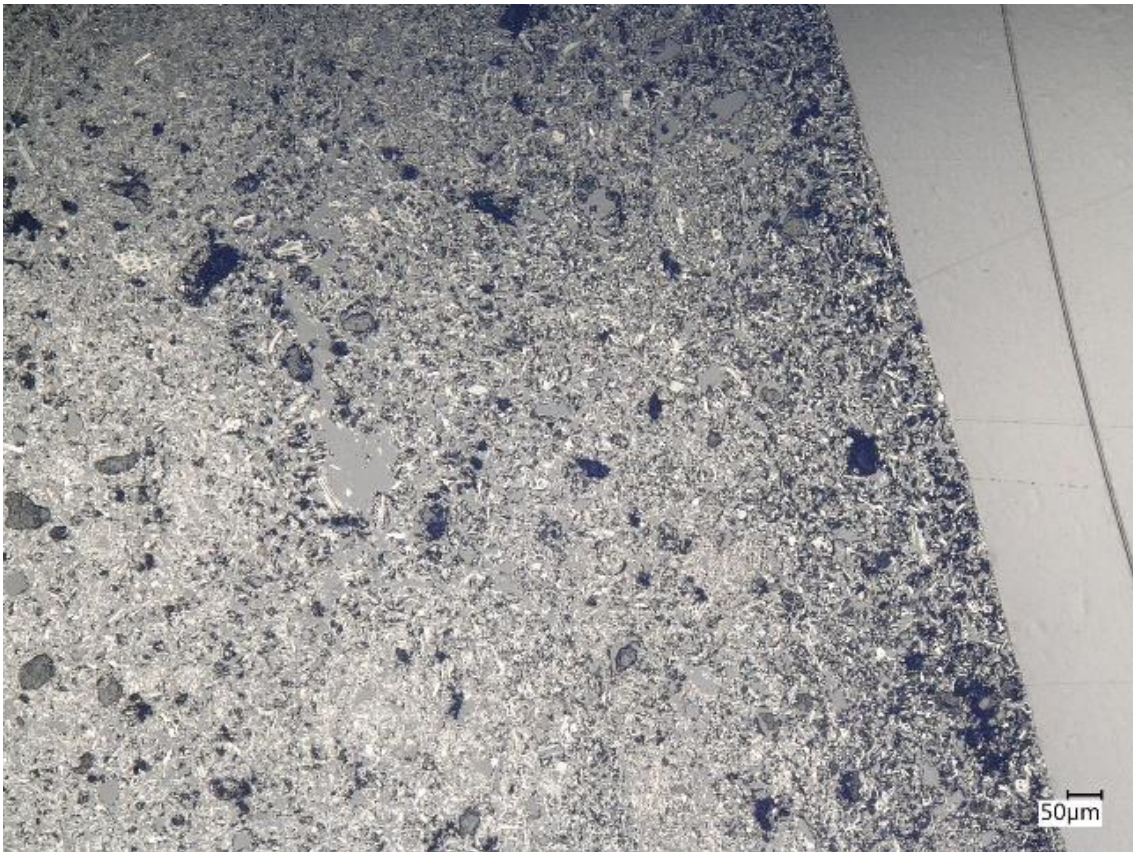


Abbildung 7-13 Randbereiche des Schliffs der Probe BG 600 25 %

Zusammenfassend können anhand der durchgeführten Gefügeuntersuchung die folgenden Schlüsse gezogen werden:

1. In beiden untersuchten Biokoksen liegen nach Durchlaufen der gesamten Prozesskette noch biologische Reststrukturen vor.
2. Diese Strukturen liegen in den Gärrestekoksagglomeraten häufiger vor als in den Agglomeraten aus Bagassekoks.
3. In den Agglomeraten aus beiden Biomassekoksen liegen inhomogene Bereiche vor, die entweder durch eine unvollständige Durchmischung der Ausgangsstoffe oder eine unvollständige Reaktion des Bindemittels ausgelöst werden könnten.

Diese inhomogenen Bereiche treten bei den Bagassekoksagglomeraten häufiger auf als bei den Gärrestekoksagglomeraten.

8. Mechanische Untersuchungen

8.1 Falltests

Zunächst wurden die Agglomerate gemäß der Beschreibung in Kapitel 5.3.1 in mehreren Falltests untersucht.

8.1.1 Agglomerate aus Bagassekoks

Die Ergebnisse der durchgeführten Falltests für die Bagassekoksproben sind in der untenstehenden Tabelle 8-1 zusammengefasst. Aufgeführt sind hierbei der Anteil an Bindemittel ($\text{Anteil}_{\text{BM}}$) und die Pyrolysetemperatur der eingesetzten Kokse. Ein erfolgreicher Versuchspunkt, hier dargestellt durch einen Haken, liegt dann vor, wenn alle drei untersuchten Briketts die drei beschriebenen Falltests mit einem maximalen Massenverlust von 10 % überstanden haben.

Tabelle 8-1 Ergebnisse der Falltests für Zuckerrohrbagassekoks

Zuckerrohrbagassekoks			
T_{Pyrolyse} $\text{Anteil}_{\text{BM}}$	600 °C	700 °C	800 °C
5 %	x	X	x
10 %	x	x	x
15 %	x	✓	✓
20 %	x	✓	✓
25 %	x	✓	✓

Die Untersuchung der Agglomerate aus Bagassekoks zeigte, dass die Briketts aus BG700 und BG 800 höhere Festigkeiten aufweisen, als die aus BG 600. Darüber hinaus zeigte sich auch, dass bei den Proben mit BG 700 und BG 800, eine minimale Menge an Bindemittel von 15 wt-% notwendig ist, um Agglomerate mit einer ausreichenden Stabilität herzustellen.

8.1.2 Agglomerate aus Gärrestekoks

Mit den Gärrestekoksproben wurden analog zu den Bagassekoksproben Falltests durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 8-2 dargestellt.

Tabelle 8-2 Ergebnisse der Falltests für Gärrestekoks

	Gärrestekoks		
T_{Pyrolyse} Anteil _{BM}	600 °C	700 °C	800 °C
5 %	x	x	x
10 %	x	x	x
15 %	x	x	x
20 %	✓	✓	x
25 %	✓	✓	x

Anhand der durchgeführten Falltests der Agglomerate aus Gärrestekoks wird deutlich, dass die Fallfestigkeiten der Agglomerate aus GR 600 und GR 700 deutlich höher liegen als die der Agglomerate, die aus GR 800 bestanden. Für 600 und 700 °C liegt eine minimale notwendige Konzentration an Bindemittel von 20 wt-% vor. Ansonsten zeigen die Proben von GR 600 und GR 700 ein ähnliches Verhalten.

8.1.3 Vergleich der Falltests

Der Vergleich der Ergebnisse der durchgeführten Falltests lässt folgende Schlüsse zu. Während bei den untersuchten Bagassekoksen mit steigender Pyrolysetemperatur eine Erhöhung der Festigkeit zu beobachten ist, sinkt die Fallfestigkeit bei Gärrestekoks mit steigender Pyrolysetemperatur. Zusätzlich zeigt der Vergleich, dass mit Bagassekoksen bereits bei niedrigeren Bindemittelanteilen die Bildung fallfester Agglomerate möglich ist. Darüber hinaus ist mit steigendem Bindemittelgehalt eine Verkleinerung der gebildeten Staubmenge nach dem Fall zu beobachten. Dies ist besonders im Versagensfall auffällig und von großer Bedeutung für einen sicheren Transport der Agglomerate im Anwendungsfall. Stattdessen brechen die Agglomerate mit höheren Bindemittelgehalten eher in größere Stücke. Agglomerate mit niedrigerem Bindemittelgehalt hingegen neigen im Versagensfall zu einer deutlich stärkeren Staubbildung.

8.2 Druckfestigkeitsuntersuchungen

8.2.1 Agglomerate aus Bagassekoks

Zur weiteren Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Agglomerate wurden Druckfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Die aufgenommenen Werte für die maximale Bruchkraft sind in Abbildung 8-1 dargestellt. Dargestellt sind dabei die Mittelwerte aus 7 bis 11 Messungen.

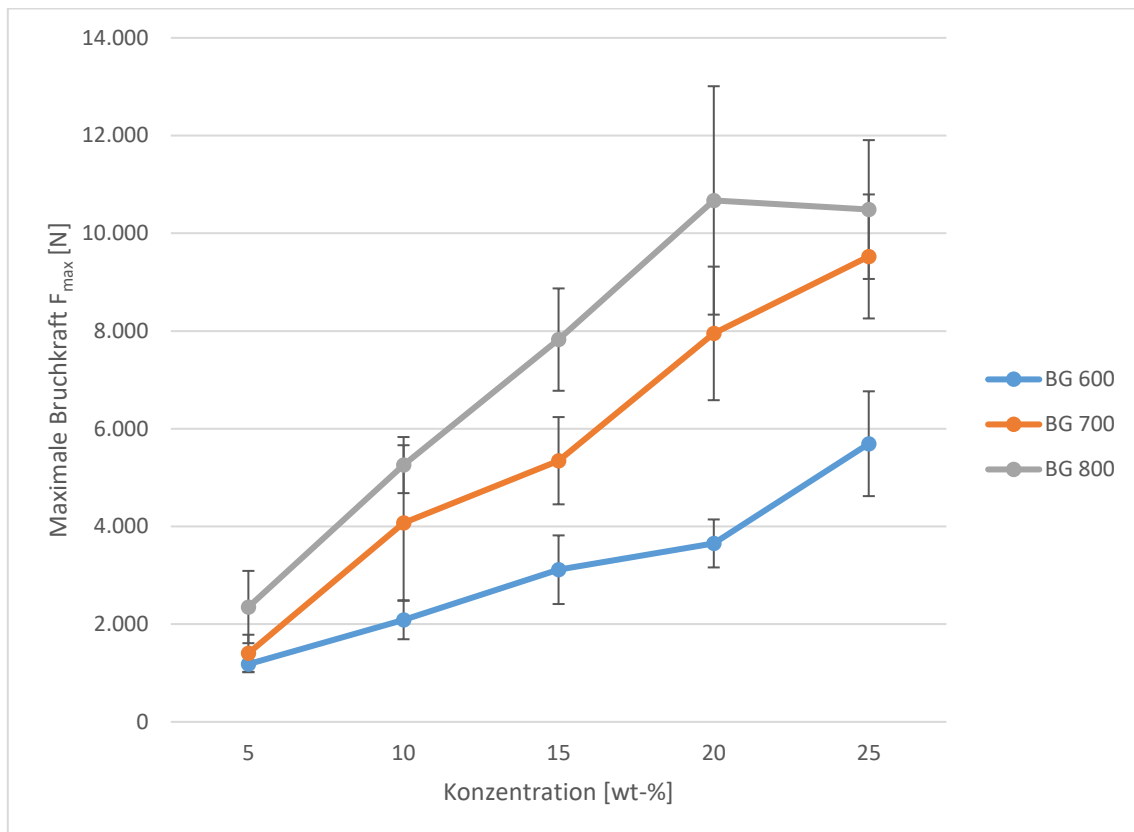


Abbildung 8-1 Gemittelte maximale Bruchkraft der Agglomerate aus Bagassekoks

Die aufgenommenen Werte zeigen, dass durch eine Erhöhung des Bindemittelgehalts in fast allen Fällen ein Anstieg der Druckfestigkeiten erreicht werden kann. Die einzige Ausnahme bildet hierbei die Probe BG 800 25 %. Zusätzlich ist hier zu beobachten, dass die gemessenen Druckfestigkeiten mit steigender Pyrolysetemperatur höher ausfallen. Darüber hinaus zeigen die aufgenommenen Daten im betrachteten Bereich einen nahezu linearen Verlauf. Zusätzlich setzt sich hier der oben bereits beobachtete Trend fort, dass mit steigender Pyrolysetemperatur eine Steigerung der mechanischen Festigkeiten einhergeht. Dies ist speziell im Vergleich zwischen BG 600 und allen weiteren Koksen erkennbar. Zwischen BG 700 und BG 800 sind hingegen nur noch geringe Unterschiede erkennbar.

Aufgrund der leicht variierenden Agglomerathöhen sind die gemessenen Werte einer Schwankung unterworfen. So haben Agglomerate bei denen die Höhe größer ist als die Breite

tendenziell schlechtere Druckfestigkeiten als jene, bei denen die Breite die Höhe übersteigt. Um hierbei lediglich den Einfluss der Bindemittelkonzentration isoliert betrachten zu können, können diese Schwankungen rechnerisch ausgeglichen werden.

Basierend auf den gemessenen Briketthöhen wird der Schlankheitsgrad I_n durch Bildung des Verhältnisses zwischen Höhe h_n und Breite b_n der einzelnen Briketts errechnet.

$$I_n = \frac{h_n}{b_n} \quad 9$$

Im Anschluss wurden die maximalen Druckfestigkeiten eines jeden Agglomerats gegen den Schlankheitsgrad aufgetragen. Die Punkte wurden anschließend durch eine Potenzfunktion approximiert. Die hieraus resultierenden Faktoren a und b basierend auf der allgemeinen Formel $f(x) = a * x^{-b}$ sind in der nachfolgenden Tabelle 8-3 zusammengestellt [Gyurko 2020]. Zusätzlich sind in der Tabelle die R^2 zur Bewertung der Regression aufgeführt.

Tabelle 8-3 Ermittelte Konstanten für die Regressionskurven für Zuckerrohrbagassekoks

Bindemittelanteil		Bagassekoks 600 °C			Bagassekoks 700 °C			Bagassekoks 800 °C		
		a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
5 %		810,23	1,784	0,32	1309	2,153	0,67	1214	3,633	0,63
10 %		1735,1	1,876	0,46	3061,1	1,781	0,83	4376,3	1,53	0,66
15 %		2635	2,618	0,58	5088,5	1,241	0,21	6943,1	0,87	0,39
20 %		3361,6	1,075	0,26	7189,7	1,628	0,01	10447	0,777	0,36
25 %		5357	0,979	0,53	9492,2	0,805	0,08	11506	0,896	0,06

Die durchgeführten Regressionen sowie die hierzu ebenfalls dargestellten R^2 zeigen im Bereich kleiner Bindemittelanteile, dass eine Approximation hier mittels der genutzten Methodik besser möglich ist, als bei hohen Bindemittelgehalten. Im Bereich hoher Bindemittelanteile liefert die Regression auf Basis der vorliegenden Daten allerdings keine belastbaren Ergebnisse.

Bei Krafteinwirkung auf das Agglomerat wird der Bruch entlang bzw. in den Kokspartikeln erfolgen, da das Bindemittel die Energie dissipieren kann. Bei steigendem Bindemittelgehalt kommt es zu einer vollständigeren Umschließung der Kokspartikel mit dem Bindemittel. Hier stellen dann die in Kapitel 7.6 gezeigten größeren Strukturen die vornehmlichen Ausgangspunkte für makroskopische Brüche dar. Bei kleineren Bindemittelgehalten hingegen könnten im Gegensatz dazu noch Domänen vorliegen, in denen nicht ausreichend Bindemittel vorhanden ist, um die Partikel vollständig zu umschließen. Dieser Zusammenschluss von

Partikeln stellt dann neben den biologischen Strukturen ebenfalls einen Ausgangspunkt für mögliche Brüche dar. Dementsprechend liegt der Schluss nahe, dass bei höheren Bindemittelgehalten die Breite der Partikelgrößenverteilung und somit die Häufigkeit großer Strukturen (vgl. Abb. 5-11) im Agglomerat als zusätzlicher Faktor in Bezug auf die Druckfestigkeit hinzukommt.

8.2.2 Agglomerate aus Gärrestekoks

Auch für die Agglomerate aus Gärrestekoks wurden die Druckfestigkeiten bestimmt. Auch hier sind wieder die gemittelten maximalen Druckfestigkeiten als Rohdaten in Abbildung 8-2 dargestellt.

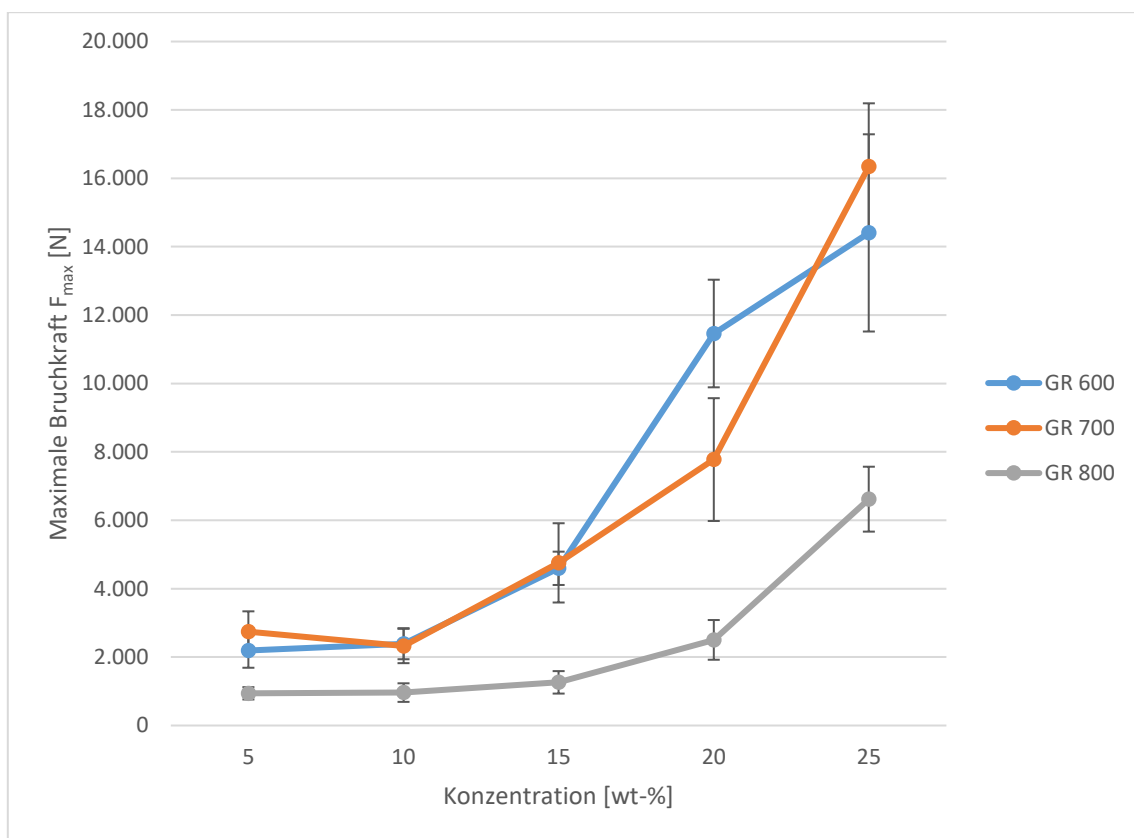


Abbildung 8-2 Gemittelte maximale Bruchkraft der Agglomerate aus Gärrestekoks

Hier ist anhand der gemessenen Daten erneut eine deutliche Steigerung der Druckfestigkeiten mit einer Erhöhung des Bindemittelanteils zu beobachten. Im Gegensatz zu den Briketts aus Zuckerrohrbagassekoks fällt allerdings auf, dass die bei 800 °C pyrolysierte Biomasse die niedrigsten Festigkeiten aufweisen, während die bei 600 und 700 °C pyrolysierten Gärreste höhere und sehr ähnliche Festigkeiten erreichen. Im Vergleich zu den Werten, die bei Zuckerrohrbagassekoks vorliegen, fällt hier auf, dass der Verlauf eher einem exponentiellen Wachstum ähnelt. Darüber hinaus ist speziell für die Proben mit GR 800 im Bindemittelbereich zwischen 5 und 15 wt-% zu beobachten, dass hier noch keine große Erhöhung der

Festigkeiten mit steigendem Bindemittelgehalt zu verzeichnen ist.

Analog zur obigen Verfahrensweise wurde auch hier der Schlankheitsgrad der einzelnen Proben gegen die maximale Druckfestigkeit aufgetragen und eine Kurve basierend auf $f(x) = a * x^{-b}$ approximiert.

Tabelle 8-4 Ermittelte Konstanten für die Regressionskurven für Gärrestekoks

Bindemittelanteil	Gärrestekoks 600 °C			Gärrestekoks 700 °C			Gärrestekoks 800 °C		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
5 %	1302	2,152	0,77	1330	4,363	0,59	880,57	0,702	0,02
10 %	2284	1,674	0,37	2403,1	2,773	0,64	740,5	2,461	0,29
15 %	4999	1,735	0,13	4298	0,984	0,38	1138	1,765	0,31
20 %	11750	1,196	0,25	7870,3	1,619	0,37	1872,6	5,842	0,62
25 %	15317	0,953	0,37	16239	0,061	0,00	6840,3	1,563	0,15

Auch die hierbei erhaltenen Regressionskurven weisen speziell im Bereich hoher Bindemittelgehalte niedrige Werte für das R² auf. Die Erklärung hierfür kann wie oben beschrieben, der Einfluss von größeren biologischen Strukturen im Agglomerat sein.

8.2.3 Vergleich der Druckfestigkeitsuntersuchungen

Der Vergleich der durchgeführten Druckfestigkeitsuntersuchungen zeigt wiederum deutliche Unterschiede zwischen den betrachteten Biomassen. So konnte gezeigt werden, dass bei Bagassekoks mit steigender Pyrolysetemperatur eine deutliche Erhöhung der Druckfestigkeit erreicht werden kann, während bei Gärrestekoks ein vollständig gegensätzlicher Trend vorliegt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass mit Gärrestekoks in den höheren Konzentrationsbereichen signifikant höhere Festigkeiten erreicht werden können als mit den entsprechenden Bagassekoksproben. Auffällig sind beim Vergleich darüber hinaus die unterschiedlichen Entwicklungen der maximalen Festigkeiten in Abhängigkeit von der Bindemittelkonzentration. Während sich die Festigkeiten bei Bagassekoks im betrachteten Bereich nahezu linear entwickeln, liegt bei Gärrestekoks nach den Daten ein exponentieller Zusammenhang vor.

8.3 Trommeltests

Zur Durchführung der Trommeltests wurden zunächst die zuvor durchgeführten mechanischen Untersuchungen evaluiert, um hier bereits im Voraus ungeeignete Rezepturen

auszuschließen. So sind u. A. die Rezepturen ungeeignet, die in den durchgeführten Falltests kein positives Ergebnis gezeigt haben. Es zeigte sich, dass die Agglomeratrezepturen, die eine ausreichende Fallfestigkeit haben auch ausreichende Druckfestigkeiten erreichen. Somit entfällt hier ein Ausschluss weiterer Versuchspunkte. Für die Durchführung wurden somit basierend auf den durchgeführten Falltests die folgenden Rezepturen innerhalb der Trommeltests untersucht:

- GR 600 Bindemittelanteile: 20 %, 25 %
- GR 700 Bindemittelanteile: 20 %, 25 %
- GR 800 Bindemittelanteil: 25 %
- BG 700 Bindemittelanteile: 15 %, 20 %, 25 %
- BG 800 Bindemittelanteile: 20 %, 25 %

8.3.1 Agglomerate aus Bagassekoks

Die Proben wurden, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben prozessiert und mit den gewählten Sieben gesiebt. In Abbildung 8-3 sind die Gewichtsanteile auf den eingesetzten Siebböden nach 100 Umdrehungen im Trommeltester aufgetragen.

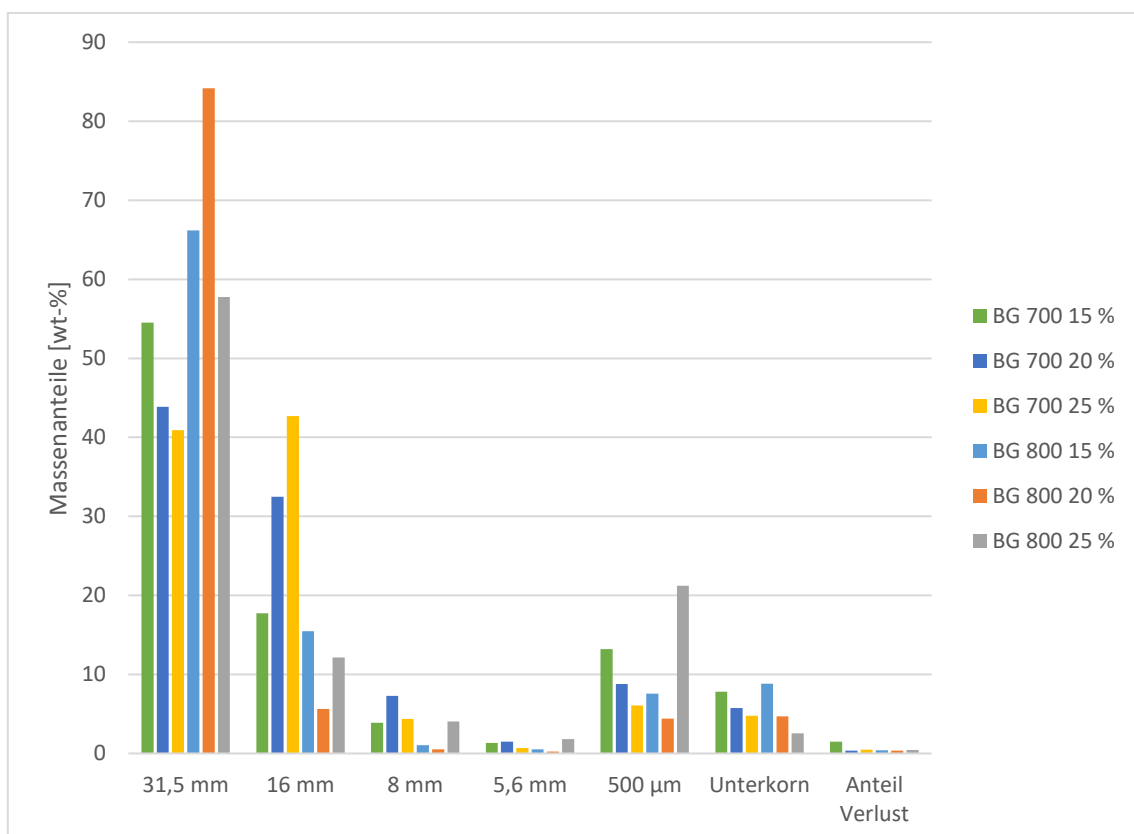


Abbildung 8-3 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der Trommeltests mit Bagassekoks

Die Ergebnisse aus den durchgeführten Trommeltests zeigen, dass mit allen gewählten Rezepturen, die mehr als 20 wt-% Bindemittel beinhalten die Produktion von Agglomeraten

möglich ist, die nach einem Trommeltest einen Staubanteil von unter 7 % aufweisen. Die untersuchte Probe mit 15 wt-% Bindemittel weist einen höheren Anteil an Staub auf. Besonders auffallend ist, dass die Proben aus BG 800 bei allen untersuchten Rezepturen deutlich höhere Festigkeiten aufweisen als die aus BG 700. Bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit fällt auf, dass mit steigender Konzentration an Bindemittel eine Verminderung des Anteils an entstehendem Staub zu beobachten ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass durch die höhere Menge an eingebrachtem Bindemittel auch kleinere Bereiche innerhalb des Agglomerats nach einem ersten Bruch mit Binder zusammengehalten werden. Somit wären auch kleinere Stücke die vom Agglomerat abplatzen immer noch so stabil, dass sie oberhalb der kritischen Grenze von 500 µm bleiben. Parallel dazu würden bei geringeren Bindemittelanteilen diese Bereiche nach dem Freilegen durch einen Bruch ohne oder nur mit wenig Binder vorliegen und dann einfacher zerkleinert werden können. Die einzige Ausnahme bildet hierbei die Probe BG 800 25 %. Hier wird es sich vermutlich um einen Ausreißer aufgrund von größeren biologischen Strukturen im Agglomerat handeln. Parallel ist bezogen auf den Anteil an „unbeschädigten“ Agglomeraten ein gegensätzlicher Trend zu beobachten. Hier weisen z.B. die Proben mit BG 700 und einem Bindemittelanteil von 15 wt-% Bindemittel bessere Festigkeitswerte auf als diejenigen mit höheren Bindemittelanteilen. Hier kann eine mögliche Erklärung sein, dass bei einem geringeren Anteil an ausgehärtetem Bindemittel noch ein Rest an Freiheitsgraden innerhalb des Briketts vorliegt, der den Sturz innerhalb der Trommel so weit abfedert, dass weniger direkte Brüche sondern mehr Abrieb entsteht.

Zusätzlich zu den oben dargestellten Daten wurden für die untersuchten Proben die Micum-Werte berechnet. Diese werden durch das Aufsummieren der Massenanteile der einzelnen Siebe bis hin zum angegebenen Lochdurchmesser errechnet. Die Micum-Werte der untersuchten Proben sind in der nachfolgenden Tabelle 8-5 dargestellt. Hierbei steht $M_{31,5}$ für den Micum-Wert zum Sieb mit einem Lochdurchmesser von 31,5 mm und M_{500} für den Micum-Wert zum Sieb mit einem Lochdurchmesser von 500 µm.

Tabelle 8-5 Kennzahlen der Trommeltests mit Bagassekoks

	M_{31,5}	M₅₀₀
BG 700 15 %	54,51	90,70
BG 700 20 %	43,84	93,89
BG 700 25 %	40,91	94,74
BG 800 15 %	66,20	90,77
BG 800 20 %	84,16	94,96
BG 800 25 %	57,76	97,02

Anhand der aufgenommenen Werte ist ersichtlich, dass für BG 700 mit steigendem Bindemittelgehalt ein kontinuierlicher Abfall des Anteils an unbeschädigten Agglomeraten einhergeht, während gleichzeitig, der Staubanteil ebenfalls sinkt. Bei BG 800 ist ebenfalls ein kontinuierliches Absinken des Staubanteils mit steigendem Bindemittelgehalt zu beobachten. Die Werte für den M_{31,5} hingegen haben keinen erkennbaren Trend.

8.3.2 Agglomerate aus Gärrestekoks

Auch für die untersuchten Rezepturen mit Gärrestekoks wurden zunächst die Partikelgrößenverteilungen der Proben nach Durchführung der Trommeltests gemessen. In Abbildung 8-4 sind die Ergebnisse der Trommeltests mit Gärrestekoks dargestellt.

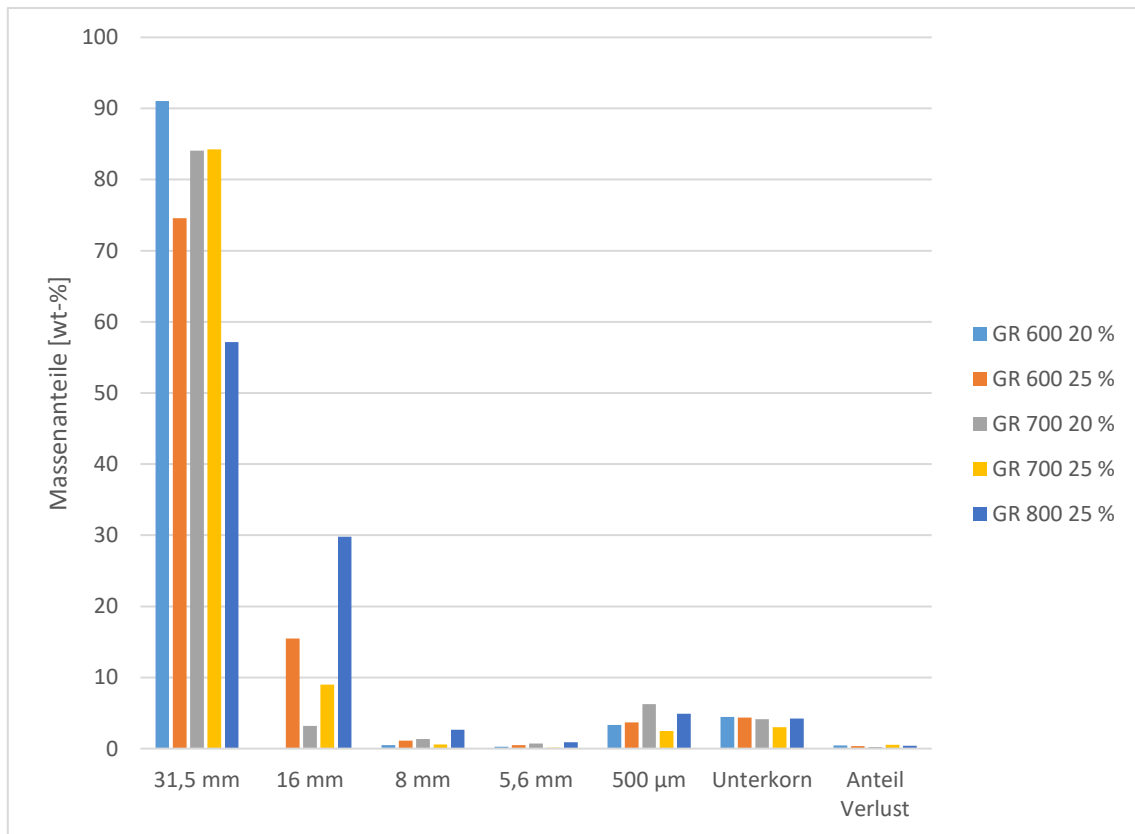


Abbildung 8-4 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der Trommeltests mit Gärrestekoks

Anhand der aufgenommenen Daten ist ersichtlich, dass alle gemessenen Proben einen Anteil von unter 5 wt-% im Bereich des Unterkorns nach 100 Umdrehungen im Trommeltester aufweisen. In diesem Bereich liegen für die untersuchten Rezepturen lediglich marginale Unterschiede vor. Insofern ist hier die Bestimmung eines Optimums kaum möglich. Signifikantere Abweichungen sind beim Anteil der Briketts im höchsten Größenbereich > 31,5 mm zu beobachten. Hier lässt sich allerdings kein einheitlicher Trend erkennen. Bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit des eingesetzten Bindemittels ist mitunter der gleiche Trend wie bei den analog untersuchten Bagassekoksproben zu beobachten. Auch hier können diese Ergebnisse analog durch das Vorliegen restlicher Freiheitsgrade im Agglomerat erklärt werden, die im Falle eines Sturzes einen Teil der Energie abfangen.

Tabelle 8-6 Kennzahlen der Trommeltests mit Gärrestekoks

	M_{31,5}	M₅₀₀
GR 600 20 %	91,05	95,14
GR 600 25 %	74,56	95,30
GR 700 20 %	84,08	95,60
GR 700 25 %	84,25	96,43
GR 800 25 %	57,15	95,37

Anhand der in Tabelle 8-6 dargestellten Kennzahlen ist lediglich der Trend erkennbar, dass mit steigendem Bindemittelgehalt ein Absinken des Staubanteils bei allen untersuchten Proben einhergeht.

8.3.3 Vergleich der Trommeltests

Der Vergleich der Trommelfestigkeiten der Agglomerate aus Bagasse- und Gärrestekoks zeigt, dass sich auch hier der bereits bei den Falltests und Druckfestigkeitsuntersuchungen festgestellte Trend weiter fortsetzt. So sorgt bei den untersuchten Bagassekoksproben eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur für eine Verbesserung der Trommeltestergebnisse, während bei den Gärrestekoksproben gegensätzlich Ergebnisse vorliegen.

Zum Vergleich sowie zur Einordnung der Werte wurden die gleichen Trommeltests mit handelsüblichen Kohlebriketts für den Gebrauch im Ofen, mit Grillbriketts sowie Grillholzkohle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Abbildung 8-5 dargestellt.

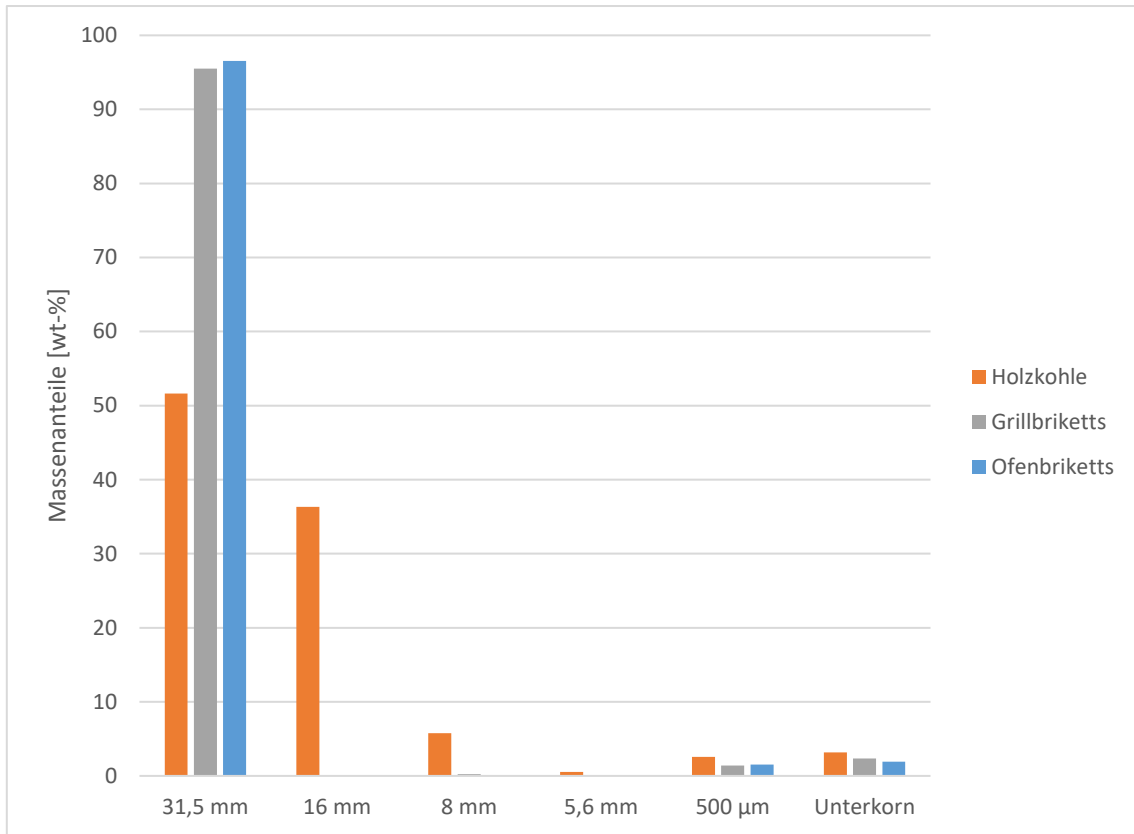


Abbildung 8-5 Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung der Trommeltests mit Vergleichsproben

Anhand der aufgenommenen Werte ist ersichtlich, dass die Holzkohlestücke nach 100 Umdrehungen im Trommeltest bereits zu ca. 50 % nicht mehr die zuvor gegebene Größe haben. Hier liegen die Werte für die im Vergleich betrachteten Ofen- und Grillbriketts deutlich höher. Bezüglich des Unterkorns weisen die betrachteten Proben hingegen keine größeren Unterschiede auf.

Maßgeblich für die Einordnung der Agglomerate sind darüber hinaus die oben bereits beschriebenen M_{500} -Werte und $M_{31,5}$ -Werte. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle 8-7 dargestellt.

Tabelle 8-7 Kennzahlen der Trommeltests mit Vergleichsproben

	$M_{31,5}$	M_{500}
Holzkohle	51,64	96,82
Grillbrikett	95,52	97,21
Ofenbriketts	96,55	98,09

Die hier aufgenommenen Werte zeigen, dass die Ofenbriketts die höchsten Festigkeitswerte aufweisen. Die Grillbriketts haben eine niedrigere Trommelfestigkeit, während die

Holzkohlestücke die niedrigste Trommelfestigkeit aufweisen.

Der Vergleich der Kennzahlen zwischen den getesteten Bagassekoks- und Gärrestekoksbricketts mit den handelsüblichen Kohlebricketts zeigt, dass mit den hergestellten Agglomeraten aus biogenen Reststoffen ähnliche Materialeigenschaften erreicht werden können wie bei handelsüblichen Agglomeraten. Dies ist auch in der untenstehenden Abbildung 8-6 zu erkennen.

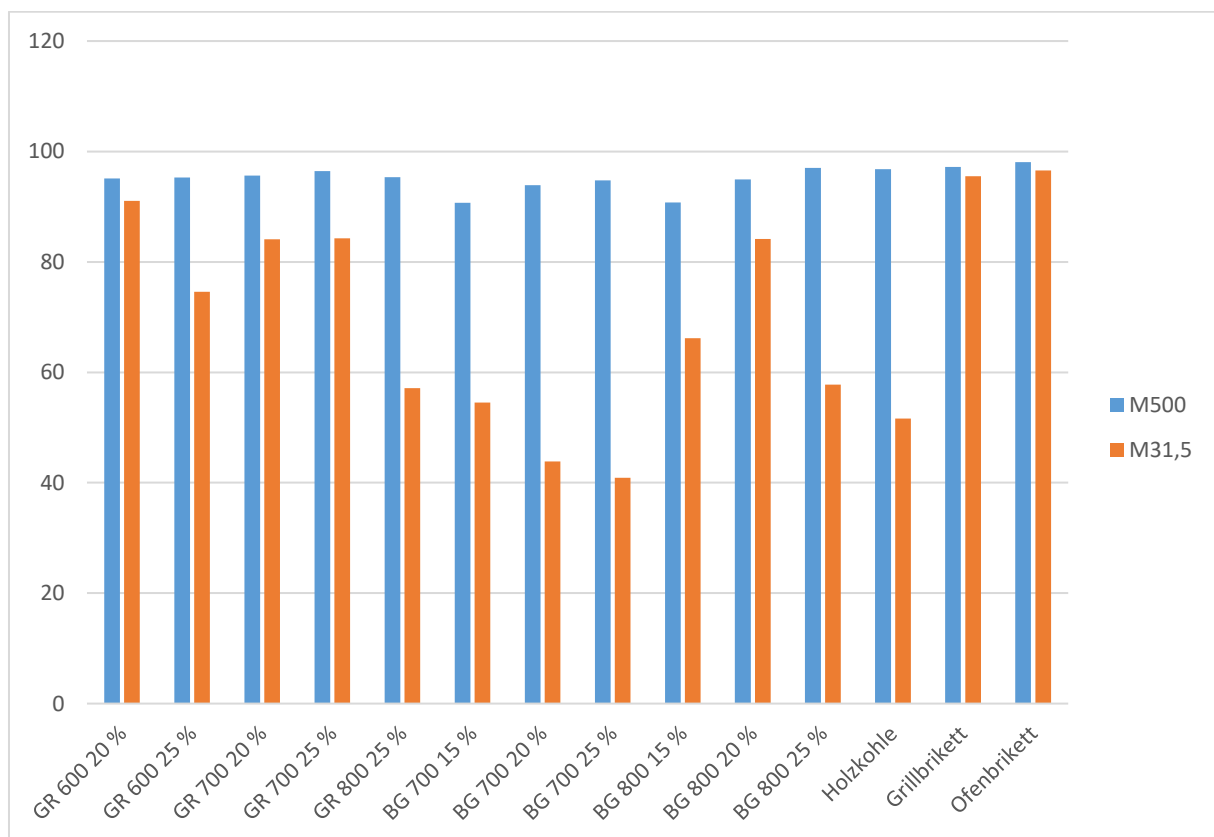


Abbildung 8-6 Vergleich der Micum-Werte der Biomassekoksagglomerate mit handelsüblichen Produkten

Hieraus ist ersichtlich, dass die hergestellten Agglomerate in ihrer Festigkeit im Mittel zwischen Holzkohle und Grillbricketts einzuordnen sind.

8.4 Interpretation der Ergebnisse

Die statistische Auswertung wurde gemäß den Ausführungen in Kapitel 5.4 durchgeführt. Die Basis für die durchgeführten Auswertungen sind die Ergebnisse der Druckfestigkeitsuntersuchungen aus Kapitel 8.2.

Vor der Durchführung der vorgesehenen ANOVA wurde zunächst der Levene-Test auf Varianzhomogenität durchgeführt, der vorgibt, ob eine Welch-Korrektur der Werte notwendig ist. Für die beiden Biokokse sind die entsprechenden Ergebnisse in der untenstehenden Tabelle 8-8 zusammengefasst. Die ausführlichen Daten der durchgeführten Tests sind im Anhang zu finden.

Tabelle 8-8 Ergebnisse des Levene-Tests

Biomasse	Signifikanz
Bagasse	<0,001
Gärreste	<0,001

Der hier errechnete Wert für die Signifikanz von <0,001 für beide Biokokse zeigt, dass bei beiden Biokoksen keine Varianzhomogenität zwischen den einzelnen Gruppen vorliegt. Insofern ist hier die Durchführung einer einfachen ANOVA nicht möglich. Anstelle dessen wird eine ANOVA mit einer Korrektur nach Welch durchgeführt [Backhaus 2016]. Zu verifizieren bzw. falsifizieren ist dabei die grundlegende Hypothese, dass es keinen Mittelwertsunterschied bzgl. der Festigkeit der Biokoksagglomerate aus Kapitel 8.2 bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen gibt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 8-9 dargestellt:

Tabelle 8-9 Ergebnisse der Welch-ANOVA

Biomasse	Signifikanz
Bagasse	<0,001
Gärreste	<0,001

Hier liegt bei beiden durchgeführten Testverfahren eine hohe Signifikanz vor. Somit bestätigen die durchgeführten Untersuchungen, dass zwischen den Mittelwerten der betrachteten Gruppen statistisch signifikante Unterschiede bestehen. Hieraus folgt, dass wie oben bereits vermutet, eine Änderung der mechanischen Festigkeiten durch unterschiedliche Pyrolysetemperaturen erreicht werden kann. Um in der Folge zu ermitteln, welche Pyrolyseparameter zu Unterschieden in der mechanischen Festigkeit führen wird anschließend wie oben beschrieben ein Post-Hoc-Test durchgeführt. Da mit Blick auf die Ergebnisse des Levene-Tests nicht von einer Varianzhomogenität ausgegangen werden kann und es bei der Zahl der Stichproben pro Gruppe Unterschiede gibt, wird für die Post-Hoc-Analysen der Games-Howell-Test gewählt [Ruxton 2008]. Hierbei werden die Werte der einzelnen Pyrolysetemperaturen jeweils einzeln verglichen und auf die Hypothese hin geprüft, dass zwischen den beiden verglichenen Temperaturen in Bezug auf die mechanischen Festigkeiten kein statistisch signifikanter Unterschied besteht. In der nachfolgenden Tabelle 8-10 sind die Ergebnisse für die Bagassekoksproben dargestellt:

Tabelle 8-10 Ergebnisse des Games-Howell-Tests für die Bagassekoksproben

T_{Pyrolyse} (I) [°C]	T_{Pyrolyse} (J) [°C]	Mittelwertdifferenz (I-J) [N]	Std.-Fehler [N]	Signifikanz
600	700	-2511,55	486,11	<,001
	800	-3786,27	560,98	<,001
700	600	2511,55	486,11	<,001
	800	-1274,72	666,88	0,141
800	600	3786,27	560,98	<,001
	700	1274,71	666,88	0,141

Anhand der oben aufgelisteten Daten ist ersichtlich, dass bezüglich der mechanischen Festigkeiten eine Änderung der Mittelwerte zwischen folgenden Proben vorliegt:

1. BG 600 – BG 700
2. BG 600 – BG 800

Zwischen den beiden Proben BG 700 und BG 800 hingegen besteht gemäß dem hier durchgeführten Testverfahren kein statistisch signifikanter Unterschied.

Die selben Untersuchungen wurden auch für die Gärrestekoksproben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 8-11 zusammengefasst:

Tabelle 8-11 Ergebnisse des Games-Howell-Tests für die Gärrestekoksproben

T_{Pyrolyse} (I) [°C]	T_{Pyrolyse} (J) [°C]	Mittelwertdifferenz (I-J) [N]	Std.-Fehler [N]	Signifikanz
600	700	177,84	1051,86	0,984
	800	4371,82	806,30	<0,001
700	600	-177,84	1051,86	0,984
	800	4193,98	815,11	<0,001
800	600	-4371,82	806,30	<0,001
	700	-4193,98	815,11	<0,001

Hier ist erkennbar, dass zwischen den Festigkeitswerten der nachfolgenden Proben

signifikante Unterschiede bestehen:

1. BG 600 – BG 800
2. BG 700 – BG 800

Zwischen den Agglomeraten der Proben mit BG 600 und BG 700 ist hingegen, gemäß dem hier durchgeführten Test, keine signifikante Abweichung erkennbar. Somit führt eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur von 600 auf 700 °C nicht zu einer signifikanten Änderung der mechanischen Festigkeit.

Zur Abschätzung der allgemeinen Effektstärke der Änderung der Pyrolysetemperatur wird wie oben beschrieben zunächst das η^2 berechnet. Dieses gibt den Anteil der Änderung in der Druckfestigkeit an, der durch die Änderung der Pyrolysetemperatur erklärt werden kann.

Das η^2 liegt für die Bagassekoksproben bei 0,247 und für die Gärrestekoksproben bei 0,167.

Basierend hierauf wird die Effektstärke nach Cohen gemäß der obenstehenden Formel 7 berechnet. Für die hier betrachteten Bagassekoksproben liegt ein f von 0,57 und für die betrachteten Gärrestekoksproben ein f von 0,449 vor. Das bedeutet, dass in beiden Fällen die unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen einen starken Effekt auf die Agglomeratfestigkeiten haben.

Zur näheren Betrachtung der einzelnen Eigenschaften der Kokspulver werden diese nun im Folgenden mit den mechanischen Eigenschaften der Agglomerate in Zusammenhang gebracht. Maßgeblich hierfür sind wiederum die aufgenommenen Druckfestigkeiten, da diese eine lückenlose Betrachtung der Agglomerate über alle Temperatur- und Bindemittelanteilvariationen hinweg erlauben. Da aufgrund der zugrundeliegenden Messroutine in Verbindung mit den nachgeschalteten Prozessschritten eine direkte Messung der Pulvereigenschaften eines jeden einzelnen Briketts nicht möglich ist, wurden hierbei für jeden Ausgangsstoff basierend auf den Messungen der Koksproben gleichbleibende Pulvereigenschaften über die untersuchten Briketts hinweg angenommen. Das bedeutet z. B. dass der Aschegehalt aller Agglomerate mit BG 700 bei allen mechanisch untersuchten Briketts als konstant angenommen wird. Eine alternative Durchführung wäre aufgrund der nahezu immer einmaligen Nutzbarkeit der Pulver im Analysenfall nicht möglich gewesen. Diese Durchführung sorgt allerdings dafür, dass für die nachfolgenden Betrachtungen herkömmlichen Korrelationsmethoden (Pearson Korrelation etc.) keine belastbaren Ergebnisse liefern können [Cohen 1988]. Stattdessen erlaubt die Betrachtung der aufgenommenen Werte die Ableitung von Trends.

Zunächst wird die Korrelation zwischen dem Aschegehalt der zugrundeliegenden Kokse und den mechanischen Festigkeiten der Agglomerate betrachtet. Basierend auf den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Bindemechanismen ist davon auszugehen, dass es hier eine direkte

Korrelation gibt. Allerdings zeigen die aufgenommenen Werte, dass hier die Ableitung eines direkten Trends über beide Biomassen hinweg nicht möglich ist. So erlaubt die Betrachtung der Bagassekokse nicht die Feststellung einer Korrelation (s. Abbildung 8-7).

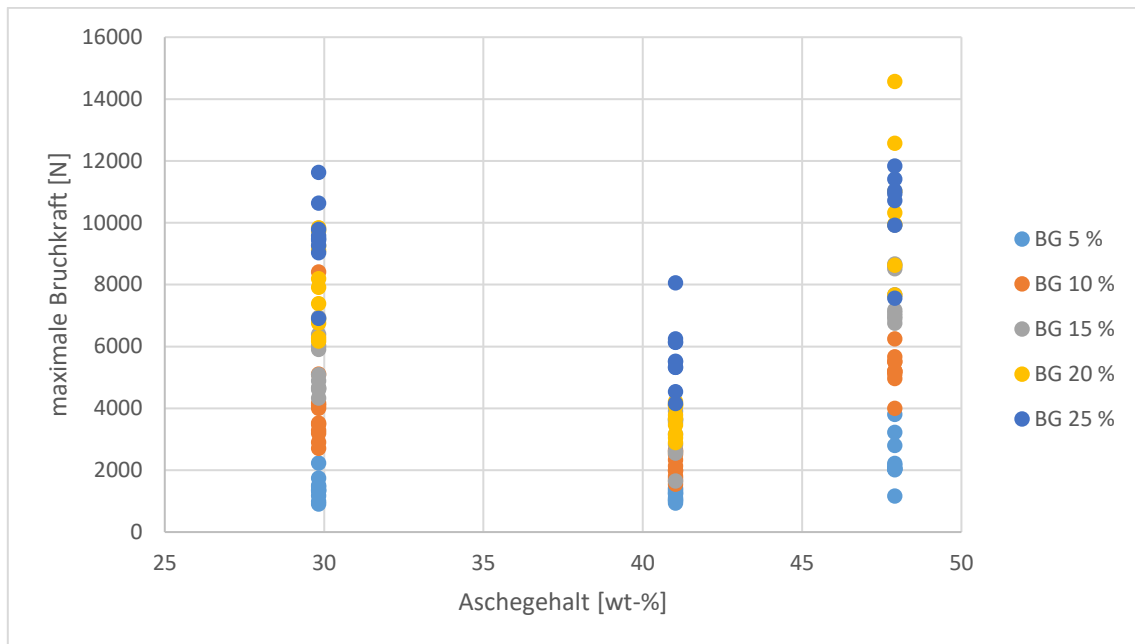


Abbildung 8-7 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Aschegehalt für Bagassekokse

Lediglich für die untersuchten Gärrestekokse lässt sich ein grundlegender Trend feststellen. Hier zeigt sich, dass mit steigendem Aschegehalt ein Absinken der mechanischen Festigkeiten einhergeht. Dies ist anhand der Abbildung 8-8 erkennbar.

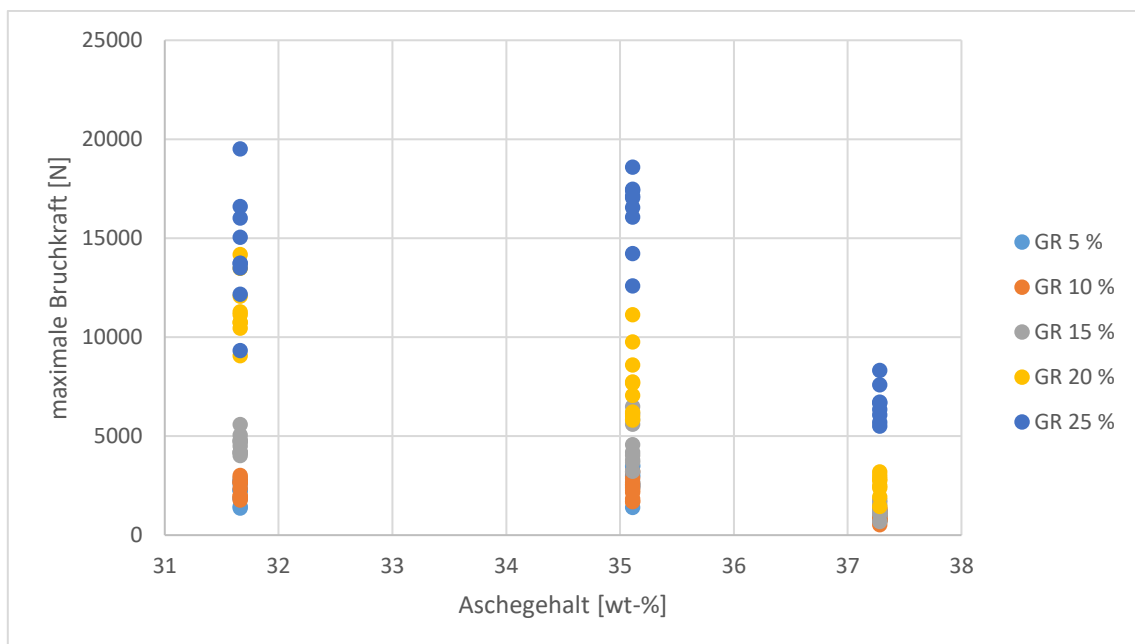


Abbildung 8-8 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Aschegehalt für Gärrestekokse

Neben dem Aschegehalt ist auch eine Abhängigkeit der mechanischen Festigkeit vom

gemessenen Kontaktwinkel der Kokspulver denkbar. Hier könnten durch chemische Unterschiede an der Koksoberfläche unterschiedliche Adsorptionsverhalten des Bindemittels an den Kokspartikeln ausgelöst werden. Auch hier lässt sich über beide Biomassen hinweg keine einheitliche Korrelation der Kokseigenschaften mit den Agglomeratfestigkeiten erkennen. Die Betrachtung dieser Materialeigenschaft erlaubt bei den Gärrestekoksbricketts nicht die Feststellung einer direkten Korrelation mit der Agglomeratfestigkeit. Dies ist in Abbildung 8-9 erkennbar.

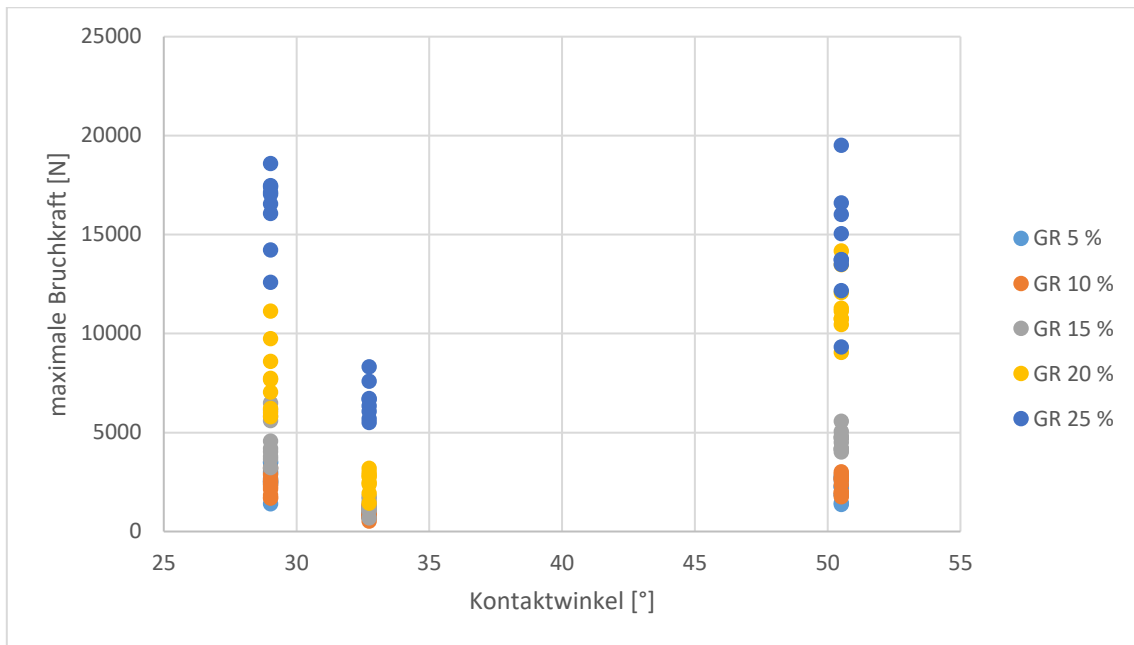


Abbildung 8-9 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Kontaktwinkel für Gärrestekoks

Bei den untersuchten Bagassekoksproben hingegen ist die Ableitung eines Trends möglich. Anhand der Werte ist erkennbar, dass mit einem steigenden Kontaktwinkel ein Absinken der Agglomeratfestigkeiten einhergeht. Dies ist auch aus der Abbildung 8-10 ersichtlich.

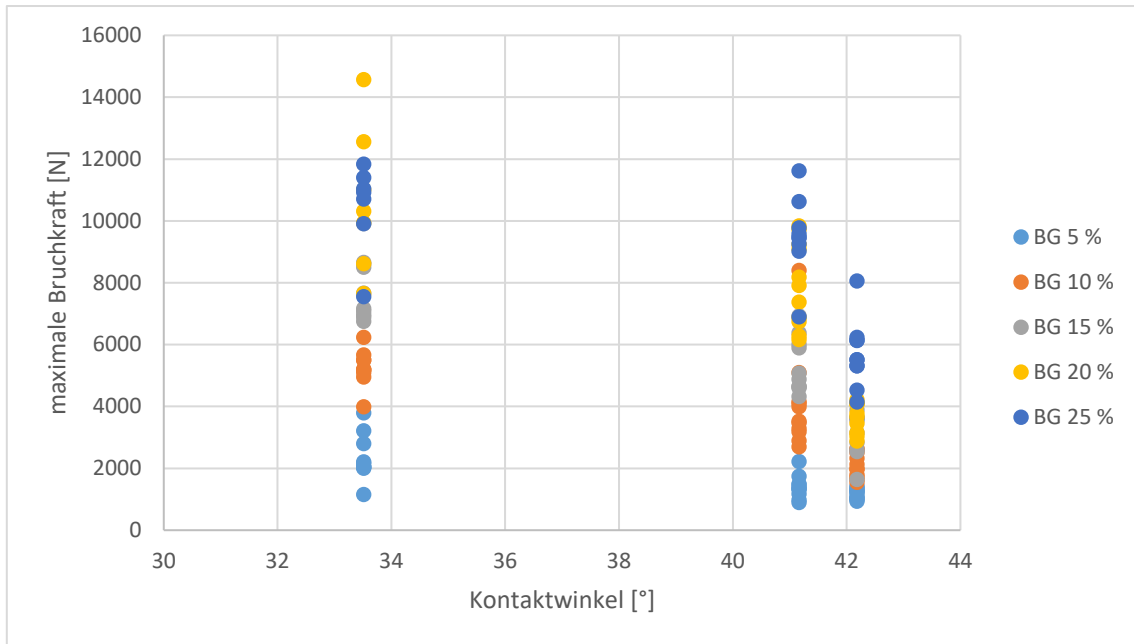


Abbildung 8-10 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom Kontaktwinkel für Bagassekoks

Eine weitere Materialeigenschaft, die einen großen Einfluss auf die Agglomeratfestigkeit haben kann, ist das Ergebnis der BET-Analyse, also die spezifische Oberfläche der untersuchten Kokspulver. Basierend auf den aufgenommenen Werten sind über beide verwendeten Biomassen hinweg keine Trends erkennbar. Für beide Biomassen hingegen sind jeweils einzeln Trends ableitbar. Für die untersuchten Gärrestekoksproben ist mit steigender spezifischer Oberfläche ein deutliches Absinken der mechanischen Festigkeit erkennbar (s. Abbildung 8-11), während für die analog untersuchten Bagassekoksproben eine Steigerung der mechanischen Festigkeit zu beobachten ist (s. Abbildung 8-12).

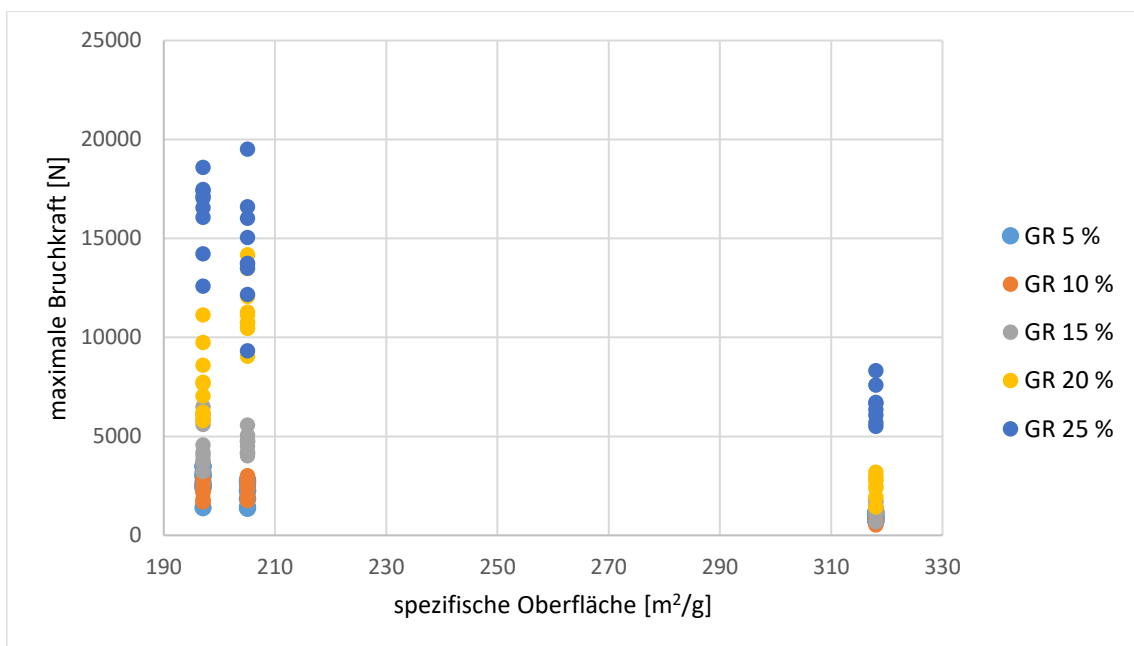


Abbildung 8-11 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft von der spezifischen Oberfläche für Gärrestekoks

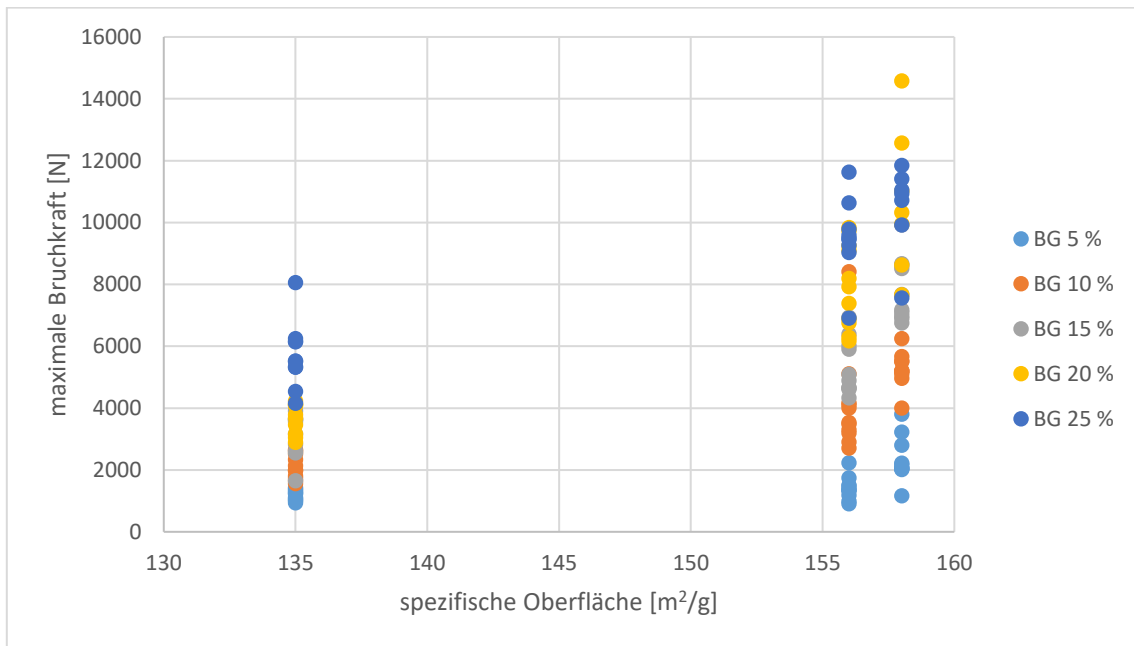


Abbildung 8-12 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft von der spezifischen Oberfläche für Bagassekoks

Abschließend wäre auch ein Zusammenhang zwischen der mechanischen Festigkeit der Agglomerate und der Partikelgrößenverteilung möglich. Als vergleichbarer Parameter wird hierbei der D_{80} der Pulver betrachtet. Hier ist für den Bagassekoks kein direkter Trend ableitbar. Dies ist aus Abbildung 8-13 ersichtlich.

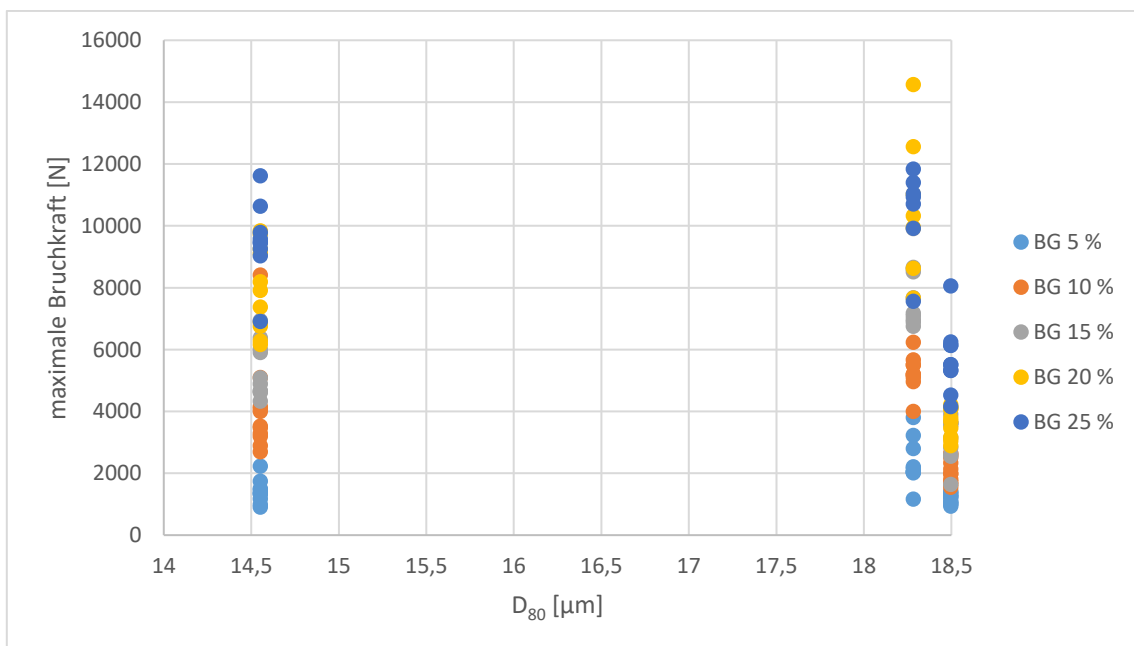


Abbildung 8-13 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom D_{80} der Partikelgrößenverteilung für Bagassekoks

Für die Gärrestekokse hingegen ist der Trend erkennbar, dass mit einem steigenden D_{80} ein

Absinken der Festigkeiten einhergeht.

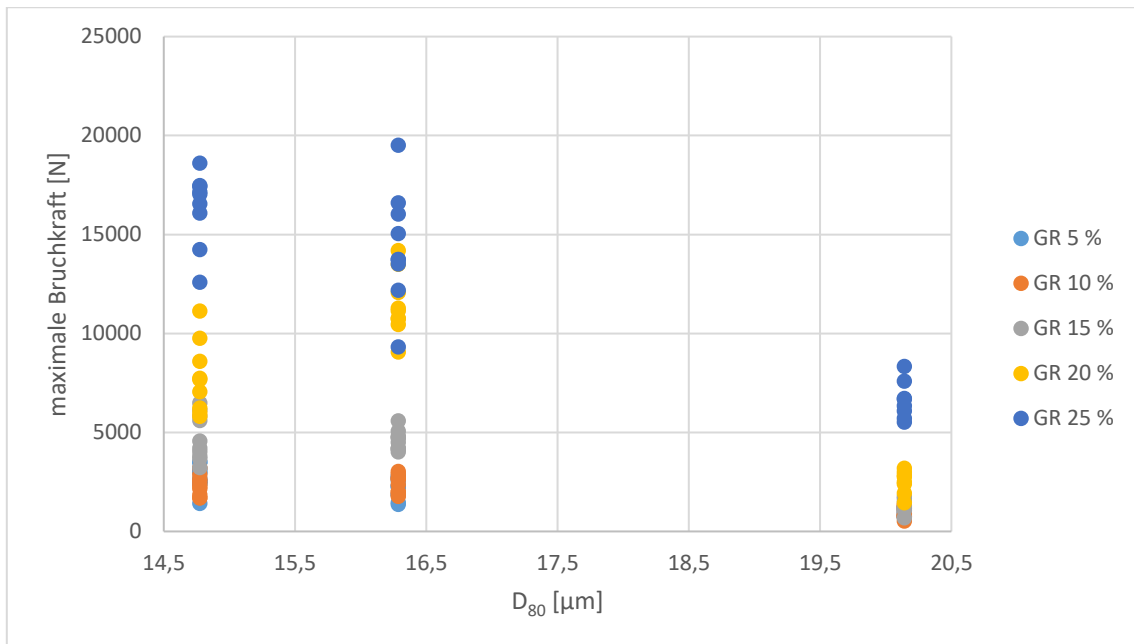


Abbildung 8-14 Abhängigkeit der maximalen Bruchkraft vom D_{80} der Partikelgrößenverteilung für Gärrestekoks

Die Auswertung der einzelnen quantifizierbaren Parameter zeigt, dass für die eingesetzten Biomassekokse jeweils einzeln die Ableitung von Trends möglich ist. Allerdings lassen sich diese in keinem Fall über beide Biomassen hinweg ableiten. Stattdessen entwickeln sich, wie bereits oben beschrieben, die Biomassekokse entweder derart, dass lediglich bei einem von beiden ein Trend erkennbar ist oder sogar komplett gegensätzlich. Dies weist darauf hin, dass für eine umfassende Beschreibung des Gesamtsystems weitere Eigenschaften der Kokspulver beachtet werden müssen. Ein möglicher Parameter kann dabei die in Kapitel 7.6 im Zuge der Gefügeuntersuchung aufgenommenen Informationen sein. Hier fiel auf, dass die untersuchten Agglomerate aus Gärrestekoks über eine weit größere Zahl an biobasierten Leitbündelstrukturen verfügen als die analog hergestellten Bagassekoksproben. Mit diesen Strukturen als Ausgangspunkt wäre es möglich, die absinkende mechanische Festigkeit der Gärrestekoksagglomerate dadurch zu erklären, dass die Strukturen durch ein gegenseitiges Verhaken einen weiteren Bindemechanismus neben der reinen Adhäsion erlauben, welcher bei den Bagassekoksbriketts nicht vorliegt. Dies würde auch eine Erklärung für die höheren Festigkeiten im Bereich höherer Bindemittelkonzentrationen erlauben. Bei steigenden Pyrolysetemperaturen ist bei beiden Biomassen eine kontinuierliche Abnahme des Anteils an flüchtigen Bestandteilen zu beobachten. Dies geht mit einer stetig weiter fortschreitenden Carbonisierung auch tieferliegender biologischer Strukturen einher. Die damit einhergehende Versprödung der biogenen Leitbündelstrukturen in den untersuchten Gärrestekoksagglomeraten sorgt in der Folge an diesen Strukturen für die Bildung einer

größeren Zahl an möglichen Ausgangspunkten für Brüche und somit für eine niedrigere mechanische Festigkeit des Gesamtagglomerats. Die gegensätzlichen Trends der Festigkeitswerte der beiden Biomassen können somit dadurch erklärt werden, dass zwar die Wahl der Prozessparameter und daraus folgend die Materialeigenschaften der Kokspulver durchaus einen Einfluss auf die Agglomeratstabilität haben, dieser aber durch die Auswirkungen der Gefügestruktur im Falle des Gärrestekokses überdeckt wird. Die Unterschiede in den Festigkeiten der Bagassekoksagglomerate hingegen können durch die Eigenschaften der untersuchten Kokspulver erklärt werden. So kann die mit der Pyrolysetemperatur steigende spezifische Oberfläche der Pulver für eine Erhöhung der Zahl an Möglichkeiten für eine Anbindung des Bindemittels an die Kokspartikel sorgen. Darüber hinaus wäre auch der sinkende Kontaktwinkel und damit verbunden die bessere Benetzbarkeit der Partikel mit den verwendeten Lösungsmitteln und Bindemitteln ein weiterer Faktor, der für eine Erhöhung der Agglomeratfestigkeiten sorgen kann.

9. Entwicklung von möglichen Szenarien

Im Zuge der Untersuchungen unterschiedlicher Rezepturen konnten zahlreiche funktionale Rezepturen für Biokoksagglomerate entwickelt und erfolgreich getestet werden. Die so entwickelten Rezepturen liefern ein breites Spektrum möglicher Anwendungsfelder, auf das im Folgenden eingegangen werden soll.

9.1 Landwirtschaft

Der Einsatz von biogener Kohle zur Verbesserung von Böden ist bereits seit vielen Jahren ein etabliertes Verfahren. Der auch unter dem Namen Terra Preta bekannte Boden wurde bereits seit Mitte des 20. Jahrhunderts durch zahlreiche Bodenkundler erforscht. In diesem besonders im Bereich des Amazonas verbreiteten Boden liegen neben Knochen, Fäkalien und Tonscherben unter anderem große Mengen an biogener Kohle vor [De Gisi 2014]. Diese sorgt durch die Verbesserung zahlreicher Eigenschaften des Bodens für eine große Pflanzenvielfalt und ein starkes Wachstum. Diese Vorteile können auch durch das Einbringen lediglich der biogenen Kohle erreicht werden [Mensah 2018]. So wird durch den Biokoks u. A. die Schüttdichte sowie der strukturelle Aufbau der behandelten Böden positiv beeinflusst. Hierdurch wird die Permeabilität des Bodens sowohl für Wasser, Dünger als auch andere Organismen erhöht [Bista 2019]. Darüber hinaus kann durch die hohe Oberfläche der in den Boden eingebrachten Kohle die Wasseraufnahmekapazität des Bodens nachhaltig erhöht werden. Somit kann der Boden größere Wassermengen aufnehmen und diese auch speziell am Versickern in tiefere Bereiche hindern. Dadurch stehen die Wassermengen den Nutzpflanzen auch in trockeneren Zeiten zur Verfügung, was speziell vor dem Hintergrund von immer weiter zunehmenden Extremwetterlagen von großer Bedeutung ist. Auf diesem Wege

können sogar die Eigenschaften bereits vollständig von Verwüstung betroffener Böden wieder soweit verbessert werden, dass ein Pflanzenwachstum darauf möglich ist. Zusätzlich kann ebenfalls durch die hohe Oberfläche der Kohle das Kationenaustauschpotenzial des Bodens erhöht werden. Dies sorgt dafür, dass innerhalb des Bodens eine größere Menge wichtiger Kationen, wie z. B. Kalium-, Natrium- oder Magnesiumionen für das Pflanzenwachstum gebunden werden kann. Hierdurch können z. B. durch Düngung eingetragene Nährstoffe den Nutzpflanzen längerfristiger und gleichmäßiger zur Verfügung gestellt werden. Darüber hinaus kann durch die bessere Bindung der Kationen an die Biokohle ein Auswaschen z. B. durch starke Regenfälle verlangsamt, wenn nicht sogar verhindert werden [Prakriti 2019]. Neben den direkten Auswirkungen, die das Einbringen von Biokoks auf das landwirtschaftliche Potenzial der Böden hat, können zusätzlich ökologische Effekte dadurch erzielt werden, dass der durch die Pyrolyse stabilisierte Kohlenstoff durch die Einbringung in den Boden für einen Zeitraum von ca. 100 bis 1000 Jahren sequestriert wird und somit einen Beitrag zur CO₂-Einsparung leistet [Haubold-Rosar 2016].

9.2 Ausgangsstoff für die chemische Grundstoffindustrie

Neben einer reinen Nutzung zur Aufbesserung der Böden wäre es zusätzlich denkbar, die entwickelten Agglomerate für einen Einsatz in der chemischen Grundstoffindustrie zu nutzen. So wäre durch eine angepasste Reaktortechnik die Vergasung der so eingebrachten Biokoksagglomerate denkbar. Auf diesem Wege könnte nach einer anschließenden Gasreinigung ein hochwertiges Synthesegas hergestellt werden, das durch den nachwachsenden Ausgangsstoff sogar als CO₂-neutral betrachtet werden könnte. Wichtig wäre hierbei die Nutzung eines möglichst asche- und heteroatomfreien Bindemittels. Hierbei würde sich z.B. die Nutzung von Altpolystyrol anbieten, da dieses durch den Vergasungsprozess ebenfalls in die Gasphase übergehen würde.

9.3 Nutzung zur Abwasseraufreinigung

Durch die vergleichsweise hohe innere Oberfläche der hergestellten Kokse ist darüber hinaus eine Nutzung in der Abwasserreinigung denkbar. Dies ist speziell möglich, wenn wie oben beschrieben eine zusätzliche Aufbereitung der Reststoffe unter Wasserdampf erfolgt. Hierdurch kann eine Aktivkohle hergestellt werden, die in ihrer Qualität zwar nicht an hochwertige Aktivkohlen z.B. aus dem medizinischen Bereich heranreicht, aber trotzdem zur Entfernung von z.B. Schwermetallen oder organisch-chemischer Verschmutzungen aus Abwässern geeignet wäre. Als Bindemittel wären hier besonders wasserunlösliche Materialien wie z.B. Polystyrol geeignet.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge der Arbeiten im Projekt TRABBIO am CUTEC Forschungszentrum konnte gezeigt werden, dass durch eine kombinierte Behandlung des Reststoffs Zuckerrohrbagasse dieser wieder für unterschiedliche industrielle Prozesse und Sektoren nutzbar gemacht werden kann. Im Bereich der Pyrolyse wurden im Zuge des Projekts zahlreiche großtechnische Versuche durchgeführt, die einerseits essentielle Daten für die Entwicklungen des Projektpartners REW Regenit lieferten und darüber hinaus deutlich die relevanten Prozessparameter eingrenzen konnten. Darüber hinaus konnte in den ebenfalls durchgeführten Dampfaktivierungsversuchen gezeigt werden, dass der biogene Reststoff zu Aktivkohle aufbereitet werden kann, was die Anzahl der möglichen Einsatzbereiche weiter erhöht. Neben den Versuchen mit dem biogenen Reststoff Zuckerrohrbagasse wurden weiterführende Versuche mit Gärresten aus einer Biogasanlage in Deutschland durchgeführt. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Erkenntnisse des Projekts teilweise auch auf den deutschen Markt zu übertragen.

Mit Blick auf die mechanische Aufbereitung der Kokse wurden zahlreiche unterschiedliche potenzielle Bindemittel auf ihre Nutzbarkeit für die Herstellung industriell einsetzbarer Agglomerate hin untersucht. Hierbei konnten verschiedene Bindemittel wie z.B. Melasse und Löschkalk, Polystyrol, Anorganischer Dünger und viele weitere als potenzielle Einsatzstoffe identifiziert werden. Im Zuge der weiterführenden Arbeiten wurde dann die Bindemittelrezeptur aus Melasse und Löschkalk im Verhältnis 1:1 näher untersucht. Diese weist aufgrund der sehr hohen erreichbaren Festigkeiten sowie der Umweltverträglichkeit ein besonders hohes Potenzial z.B. in landwirtschaftlichen Einsatzbereichen auf. Darüber hinaus konnten durch die umfassende Analyse der eingesetzten Biokokse grundlegende Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen den Kokseseigenschaften und den erreichbaren Festigkeiten der hergestellten Agglomerate erlangt werden, die auf entsprechende andere biogene Reststoffe übertragen werden können.

11. Literatur

- [Backhaus 2016] Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W.; Weiber, R. (2016): *Multivariate Analysenmethoden, Eine anwendungsorientierte Einführung*, Springer Gabler Berlin, Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/978-3-662-46076-4>.
- [Bista 2019] Bista, P.; Ghimire, R.; Machado, S.; Pritchett, L. (2019): Biochar Effects on Soil Properties and Wheat Biomass vary with Fertility Management, *Agronomy*, 9(10), 623, <https://doi.org/10.3390/agronomy9100623>.
- [BMU 2020] BMU (2020): *Altholz*. Im Internet: URL: <https://www.bmu.de/themen/wasser-abfall-boden/abfallwirtschaft/abfallarten-abfallstroeme/altholz/>. [zuletzt aufgerufen am 12.04.2023].
- [Bunzel et al. 2011] Bunzel, K.; Thrän, D.; Seyfert, U.; Zeller, V.; Buchhorn, M. (2011): Forstwirtschaftliche Biomassepotenziale und Reststoffpotenziale in Deutschland, *Informationen zur Raumentwicklung*, Heft 5/6.2011, S. 297–308.
- [Cohen 1988] Cohen, J. (1988): *Statistical power analysis for the behavioral sciences*, 2. Edition, Lawrence Erlbaum Associates, <https://doi.org/10.4324/9780203771587>.
- [CUTEC] *Abbildungen der Anlagen im CUTEC Forschungszentrum*, Im Internet: URL: www.cutec.de [zuletzt aufgerufen am 04.01.2023].
- [DBFZ 2015] DBFZ (2015): *Ressourcendatenbank*, Im Internet: URL: <https://webapp.dbfz.de/resource-database/?lang=de> [zuletzt aufgerufen am 12.04.2023].
- [De Gisi 2014] De Gisi, S.; Petta, L.; Wendland, C. (2014): History and Technology of Terra Preta Sanitation, *Sustainability*, 6(3), 1328-1345, <https://doi.org/10.3390/su6031328>.
- [Dutschk 2000] Dutschk, V. (2000): *Oberflächenkräfte und ihr Beitrag zu Adhäsion und Haftung in glasfaserverstärkten Thermoplasten*, Dissertation, Technische Universität Dresden.
- [EC 2012] European Commission (2012): *Biomass issues in the EU ETS, MRR Guidance document No. 3*, Im Internet: URL:

- https://www.mase.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/emission_trading/gd3_biomass_issues_en.pdf [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [FAOSTAT 2021] FAOSTAT (2021): Einträge innerhalb der FAOSTAT Datenbank, Im Internet: URL: <http://www.fao.org/faostat/en/#data> [zuletzt aufgerufen am 12.04.2023].
- [FAOSTAT1 2021] FAOSTAT, *Sugar cane production 2021*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021, Im Internet: Adresse: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [zuletzt aufgerufen am 04.01.2023].
- [FAOSTAT2 2021] FAOSTAT, *Maize Production 2021*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021, Im Internet: Adresse: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [zuletzt aufgerufen am 04.01.2023].
- [FAOSTAT3 2021] FAOSTAT, *Cassava production 2021*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021, Im Internet: Adresse: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [zuletzt aufgerufen am 04.01.2023].
- [FAOSTAT4 2021] FAOSTAT, *Forestry residues 2021*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2021, Im Internet: Adresse: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [zuletzt aufgerufen am 04.01.2023].
- [Fenner 2014] Fenner, P. (2014): *Forst- und Holzwirtschaft in Brasilien: Eine Branche auf Wachstumskurs*, 34. Freiburger Winterkolloquium Forst und Holz, Freiburg.
- [FNR 2016] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2016): *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2016*, Gülzow-Prüzen, 27 S.
- [FNR 2018] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2018): *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2018*, Gülzow-Prüzen, 28 S.
- [FNR 2021] Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2021): *Mehr Effizienz, mehr Gewässerschutz, mehr Nährstoffe in Mangelregionen: Gärrest-Dünger optimal einsetzen*, im Internet: URL: <https://news.fnr.de/fnr-pressemitteilung/mehr-effizienz-mehr-gewaesserschutz-mehr-naehrstoffe-in-mangelregionen->

gaerrest-duenger-optimal-einsetzen [zuletzt aufgerufen am 21.07.2023].

- [Ferreira-Leitão, 2010] Ferreira-Leitão, V.; Gottschalk, L. M. F.; Ferrara, M. A.; Nepomuceno, A. L.; Molinari, H. B. C.; Bon, E. P. S. (2010): Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses, *Waste and Biomass Valorization*, 1, 1, 65–76, <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9008-8>.
- [Gericke 2003] Gericke, S. (2003): *Oberflächenmodifizierung von Lactose mit überkritischem CO₂*, Dissertation, Universität Bonn.
- [Gyurko 2020] Gyurko, Z.; Nemes, R. (2020): Specimen Size and Shape Effect on the Compressive Strength of Normal Strength Concrete, *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 64(1), 276–286, <https://doi.org/10.3311/PPci.15338>.
- [Haubold-Rosar 2016] Haubold-Rosar, M.; Heinkele, T.; Rademacher, A.; Kern, J.; Dicke, C.; Funke, A.; Germer, S.; Karagöz, Y.; Lanza, G.; Libra, J.; Meyer-Aurich, A.; Mumme, J.; Theobald, A.; Reinhold, J.; Neubauer, Y.; Medick, J.; Teichmann, I. (2016): *Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer „veränderter“ Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die C- Sequestrierung in Böden*, TEXTE 04/2016, Umweltbundesamt, 254 S.
- [Heinze 2000] Heinze, G. (2000): *Handbuch der Agglomerationstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [Hiller 2018] Hiller, J. (2018): *Bericht zum Forschungspraktikum*, TU Clausthal, Betreuer: Hochstädt, D., 61 S.
- [Hudson 1997] Hudson, R.A. (1997): *Brazil: A Country Study*, Washington: GPO for the Library of Congress, im Internet: URL: <https://countrystudies.us/brazil/22.htm> [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [Höfl 1986] Höfl, K. (1986): *Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986.
- [IK e.V. 2019] IK Industrievereinigung Kunststoffverpackungen e.V. (2019): *Styropor / airpop wird erfolgreich recycelt*, Im Internet: URL: <https://newsroom.kunststoffverpackungen.de/2019/01/25/airpop-styropor-erfolgreich-recycelt/> [zuletzt aufgerufen am

20.07.2023].

- [Jaeger 2018] Jaeger, S. (2018): *Unser täglich Brot – Von überschüssigen Brotkranten und wachsenden Brotbergen*, WWF Germany, Im Internet: URL: https://www.wwf.de/fileadmin/fm-wwf/Publikationen-PDF/WWF-Studie-Unser-taeglich-Brot_Von-ueberschuessigen-Brotkranten-und-wachsenden-Brotbergen_102018.pdf, [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [Kowalewsky 2014] Kowalewsky, H.-H. (2014): *Gülle in Ackerbauregionen bringen: Rechnet sich das?*, top agrar online, Im Internet: URL: <https://www.topagrar.com/management-und-politik/aus-dem-heft/guelle-in-ackerbauregionen-bringen-rechnet-sich-das-9667535.html>, [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [Levene 1960] Levene, H. (1960): *Robust Tests for Equality of Variances*, In: Olkin, I. (Ed.): *Contributions to Probability and Statistics*, Stanford University Press, 278-292.
- [Léon 2019] Léon, O.; Soto, S.; González, J.; Pina, C.; Munoz-Bonilla, A.; Fernandez-García, M. (2019): Environmentally Friendly Fertilizers Based on Starch Superabsorbents, *Materials*, 12, 3493, DOI: 10.3390/ma12213493.
- [Lorenz 2017] Lorenz, F.; Baumgärtel, G.; Luyten-Naujoks, K.; Olf, H.-W.; Schäfer, B.; Roßberg, R.; Erdle, K. (2017): *DLG-Merkblatt 397 - Gärreste im Ackerbau effizient nutzen*, Im Internet: URL: https://www.dlg.org/fileadmin/downloads/landwirtschaft/themen/publikationen/merkblaetter/dlg-merkblatt_397.pdf [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [Majer 2019] Majer, S.; Kornatz, P.; Daniel-Gromeke, J.; Rensberg, N.; Brosowski, A. et al. (2019): *Stand und Perspektiven der Biogaserzeugung aus Gülle*, Deutsches Biomasseforschungszentrum, ISBN: 978-3-946629-48-1.
- [Mensah 2018] Mensah, A. K.; Frimpong, K. A. (2018): Biochar and/or Compost Applications Improve Soil Properties, Growth, and Yield of Maize Grown in Acidic Rainforest and Coastal Savannah Soils in Ghana, *International Journal of Agronomy*, Volume 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/6837404>.
- [Mihhailova 2012] Mihhailova, M. (2012): *Untersuchung der Benetzungs- und*

Dispergiereigenschaften eines organischen Pigmentpulvers unter Anwendung der Washburn-Sorptionsmethode und der Methode der Farbstarkeentwicklung, Bachelorarbeit, Hochschule Anhalt.

- [Münch 2008] Münch, J. (2008): *Nachhaltig nutzbares Getreidestroh in Deutschland*, Positionspapier, ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Im Internet: URL: https://renewable-carbon.eu/news/media/news-images/20080815-02/IFEU_-_Positionspapier_Stroh.pdf [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [NABU 2023] Naturschutzbund Deutschland NABU (2023): *Düngung aus den Fugen – Die Intensivtierhaltung belastet Böden und Grundwasser*, im Internet: URL: <https://www.nabu.de/natur-und-landschaft/landnutzung/landwirtschaft/umweltschutz/22854.html> [zuletzt aufgerufen am 26.05.2023].
- [Prakriti 2019] Prakriti, B.; Ghimire, R.; Machado, S.; Pritchett, L. (2019): Biochar Effects on Soil Properties and Wheat Biomass vary with Fertility Management, *Agronomy*, 9 (10), 623, <https://doi.org/10.3390/agronomy9100623>.
- [Vollhardt 2011] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E. (2011): *Organische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-32754-6.
- [Riedel 2011] Riedel, E.; Janiak, C. (2011): *Anorganische Chemie*, 8. Auflage De Gruyter Verlag, ISBN 978-3-11-022566-2.
- [Riveras 2008] Riveras, I. (2008): *Brazil SP cane growers to ban burning by 2017*, Reuters, Im Internet: URL: <https://www.reuters.com/article/us-cane-brazil-suppliers-idINN0439664020080904> [zuletzt aufgerufen am 22.05.2023].
- [Ruxton 2008] Ruxton, G.D., Beauchamp, G. (2008) Time for some a priori thinking about post hoc testing, *Behavioral Ecology*, 19(3), 690-693, <https://doi.org/10.1093/beheco/arn020>.
- [Santos et al. 2015] Santos, F.; Borém, A.; Caldas, C. (2015): *Sugarcane, Agricultural Production, Bioenergy and Ethanol*, Elsevier, DOI: 10.1016/c2014-0-02692-5.
- [Sauter 2022] Sauter, A. (2022): *Strategien zur Schließung von Stoffkreisläufen*

am Beispiel der Stahl- und Zinkindustrie – ein konzeptioneller Beitrag zur Ressourceneffizienz in der Metallindustrie, Promotion, TU Clausthal.

- [Schneider 2011] Schneider, M. (2011): Doppelt gewinnen mit Kompost statt Stroh, *Getreide Magazin - Die Fachzeitschrift für Spezialisten*, 2 – 4.
- [Schubert 2003] Schubert, H. (2003): *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 9783527305773.
- [STATISTA 2020] STATISTA (2020): *Exports of the agribusiness in Brazil from 2013 and 2019*, Im Internet: URL: <https://www.statista.com/statistics/1076723/export-value-agribusiness-brazil/> [zuletzt aufgerufen am 12.04.2021].
- [Stieß 2009] Stieß, M. (2009): *Mechanische Verfahrenstechnik – Partikeltechnologie 1*, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, <https://doi.org/10.1007/978/3-540-32552-9>.
- [Thienel 2023] Thienel, K.-Ch. (2023): *Bauchemie und Werkstoffe des Bauwesens – Chemie und Eigenschaften mineralischer Baustoffe und Bindemittel*, Universität der Bundeswehr München, Institut für Werkstoffe des Bauwesens.
- [Volhard 2013] Volhard, F. (2013): *Bauen mit Leichtlehm Handbuch für das Bauen mit Holz und Lehm*, 7. Auflage, Springer-Verlag Wien, ISBN 978-3-7091-1265-6.
- [WITS 2020] WITS World Integrated Trade Solutions (2020): *Brazilian Trade*, Im Internet: URL: <https://wits.worldbank.org/CountrySnapshot/en/BRA/textview> [zuletzt aufgerufen am 12.04.2023].
- [WECOBIS 2021] WECOBIS Ökologisches Bauinformationssystem (2021): *Kleister Produktgruppeninformation*, Bundesministerium für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen, Im Internet: URL: <https://www.wecobis.de/bauproduktgruppen/klebstoffe/kleister.html> [zuletzt aufgerufen am 20.07.2023].
- [Yussef 2022] Yussef, R. (2022): *Einfluss von Polystyrol als Bindemittel auf die Haltbarkeit von Briketts aus unterschiedlichen biogenen Kohlen*, Projektarbeit, Betreuer: Hochstädt, D., TU Clausthal.

- [Zheng 2021] Zhen, Y.; dos Santos Luciano, A.C.; Dong, J.; Yuan, W. (2021): *High-resolution map of sugarcane cultivation in Brazil using a phenology-based method*, Earth System Science Data, <https://doi.org/10.5194/essd-2021-88>.
- [Zimmermann 2013] Zimmermann, I. (2013): *Pharmazeutische Technologie: Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln*, Springer-Verlag, ISBN: 3642720900.