

Biokohleproduktion in Österreich und Chile – Markt, Technologie, Potentiale und Komponentencharakterisierung bei der Pyrolyse von Haselnuss- und Sonnenblumenschalen

Diplomarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (MSc)

(Dipl. – Ing.)

Eingereicht von:

Klaus Mikula, BSc

Matrikelnummer: 00926796

Für das Masterstudium

„Stoffliche und Energetische Nutzung Nachwachsender Rohstoffe“

(H 066 471)

an der **Universität für Bodenkultur Wien**



Betreuer: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Pfeifer
vom Institut für Verfahrens- und Energietechnik (IVET)



Co-Betreuer: Priv.-Doz. Dipl.-Ing. MSc. Dr. Gerhard Soja
vom Institut für Verfahrens- und Energietechnik (IVET)
und AIT Austrian Institute of Technology GmbH



Dr. Alex Berg und Dr. Cristina Segura
vom Unidad de Desarrollo Tecnológico – UDT, Chile

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Formulierungen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Diese schriftliche Arbeit wurde noch an keiner Stelle vorgelegt.

Klaus Mikula

Danksagung

Zuallererst gilt mein Dank meinem Hauptbetreuer Christoph Pfeifer, für die stets wertschätzende und respektvolle Betreuung. Weiters bedanke ich mich für den Vertrauensvorschuss den er mir entgegen brachte, als ich ihn als Oral Speaker beim Latinamerican Congress on Biorefineries vertreten durfte.

Gerhard Soja möchte ich für seine höchst engagierte Unterstützung mit Rat und Tat und das sehr angenehme Arbeitsverhältnis danken.

Alex Berg danke ich für die Möglichkeit am UDT zu forschen, die Unterstützung bei der Arbeit und den herzlichen Empfang in Chile.

Für tatkräftige Unterstützung und freundliche Betreuung bedanke ich mich herzlich bei Cristina Segura – ¡Muchas gracias!

Auch bei Héctor Grandón bedanke ich mich für die technische Unterstützung und Geduld bei der Kommunikation auf Spanisch, sowie bei allen UDT Kollegen, die mich in irgendeiner Form unterstützt haben.

Meiner Familie danke ich ganz herzlich für die finanzielle Unterstützung und motivierenden Zuspruch während des Studiums.

Meiner Freundin Lina danke ich sehr für ihre mentale und stets motivierende und ausgleichende Unterstützung. Danke, dass du an mich glaubst und immer für mich da bist!

Außerdem bedanke ich mich bei meinen sehr netten und hilfsbereiten KollegInnen Heyam El Najjar und Gerfried Greiler für diverse fachliche Diskussionen, aber vor allem die Auflockerung und das angenehme Arbeitsklima im Büro.

Danke auch an meine Freunde, für ihre Unterstützung abseits der Uni!

Abstract

The main topic of this work is the thermo-chemical conversion process pyrolysis and the related production of biochar, especially for the use as soil amendment. In the beginning the most important principles of dry thermo-chemical conversion processes are explained and an overview over pyrolysis technology, as well as product properties and possible fields of application are presented.

In order to be able to estimate potentials in that field, an examination of the biochar production market is carried out, while the main focus is on Austria and Germany. For better classification also the European and global market are exemplarily reviewed. Internet research and one-on-one expert interviews, as well as mail and phone consultations are carried out in order to analyse:

- process equipment systems and manufacturers
- companies and activities related to biochar production
- feedstocks
- fields of application
- product prices

Based on this analysis sunflower husks (SFS) are proposed as feedstock material for Austria and hazelnut shells (HNS) for Chile. In order to test these materials for their suitability for the biochar production, a screw reactor in pilot scale is used for producing the char in Austria, while a fixed bed reactor in laboratory scale and a rotary kiln in pilot scale are used in Chile to produce biochar and biooil at different temperatures.

In an ultimate analysis the chemical composition of the biochar samples is determined and by identifying the corresponding positions in a van-Krevelen diagram it is found that all biochar samples produced at 400 °C or higher are stable enough for the use as soil amendment. In the fixed bed reactor, it is also shown that rising temperatures decrease the fraction of biochar in the product distribution, while the carbon content of the char is increased. The same behaviour is found with the sunflower hulls in the screw reactor.

Also, the bio oil samples produced in the experiments with the fixed bed reactor are analysed in a GC/MS and the occurring components are sorted by frequency in the different samples. It is found out that all samples contain Guaiacol, Creosol, Dihydroeugenol and 4-Ethylguaiacol, and nearly all samples contain Furfural, (E)-Isoeugenol, Cyclohexenol and Metacresol. Acetic acid and Homo vanillin alcohol dominate only in the aqueous phase and Syringol and Butyrolactone dominate only the organic phase of the oils. No trends concerning temperature dependency are found.

The production of biochar using sunflower hulls and hazelnut shells is very promising for the purpose of soil amendment, but it is advised to ensure the meeting of all EBC (2012) thresholds.

Kurzfassung

Im Fokus dieser Arbeit steht der thermo-chemische Umwandlungsprozess Pyrolyse und die damit verbundene Produktion von Biokohle, vor allem in einer Qualität, die die Nutzung als Bodenzusatzstoff erlaubt. Nach einführenden Erläuterungen zu den Prinzipien trockener thermo-chemischer Prozesse, verfahrenstechnischer Zusammenhänge und einem Überblick über die wichtigsten Anlagentechniken, werden die einzelnen Pyrolyseprodukte beschrieben und deren Einsatzmöglichkeiten aufgezeigt.

Wirtschaftliche und technologische Aspekte der Biokohleproduktion werden beleuchtet, um dadurch Potentiale besser einschätzen zu können, wobei in erster Linie der österreichische und deutsche Markt behandelt werden. Für eine bessere Einordnung wird exemplarisch auch ein Blick auf die globale und europäische Situation geworfen. Mittels Internetrecherche und Experteninterviews in persönlichen Gesprächen, E-Mailverkehr sowie Telefonkontakt werden dabei folgende Punkte analysiert:

- Anlagensysteme und -hersteller
- Firmen und Aktivitäten mit Biokohlebezug
- Einsatzmaterialien
- Einsatzgebiete
- Produktpreise

Darauf basierend, werden Sonnenblumenschalen (SBS) für Österreich und Haselnussschalen (HNS) für Chile als zu testender Einsatzstoff gewählt. Um diese beiden Materialien auf Ihre Eignung für die Pflanzenkohleproduktion zu analysieren, werden in einem Pilot-Schneckenreaktor in Österreich mit SBS sowie in einem Labor-Festbettreaktor und einer Pilot-Drehrohrpyrolyseanlage in Chile mit HNS Biokohlen und Bioöle hergestellt.

Mittels Elementaranalyse und Lokalisierung der entsprechenden Position in einem Van-Krevelen-Diagramm wird gezeigt, dass alle ab 400 °C produzierten Biokohlen ausreichende Stabilität für den Einsatz als Pflanzenkohle aufweisen. Mit den Festbettreaktorproben wird deutlich, dass die jeweiligen Produktverteilungen mit steigender Temperatur zwar geringere Ausbeuten an Biokohle zeigen, diese jedoch einen höheren Kohlenstoffanteil haben, was auch bei den Proben aus den SBS zu erkennen ist.

Weiters werden die bei den Versuchen mit den Haselnussschalen im Festbettreaktor produzierten Bioöle per GC/MS analysiert und eine Auswertung hinsichtlich der Häufigkeit auftretender Substanzen vorgenommen. Alle Proben enthalten die Komponenten Guaiacol, Creosol, Dihydroeugenol und 4-Ethylguaiacol und in fast allen Proben findet sich Furfural, (E)-Isoeugenol, Cyclohexenol und Metacresol. Essigsäure und Homovanillinalkohol dominieren außerdem nur in der wässrigen Phase der Ölproben und Syringol und Butyrolatone nur in der organischen Phase. Es sind keine Trends bezüglich Temperatureinfluss zu erkennen.

Die Produktion von Pflanzenkohle mit Sonnenblumenschalen und Haselnussschalen für die Verwendung als Bodenzusatzstoff ist sehr vielversprechend, wobei zu weiteren Analysen nach EBC (2012) geraten wird.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	i
Danksagung.....	ii
Abstract.....	iii
Kurzfassung.....	iv
Inhaltsverzeichnis.....	v
Abkürzungsverzeichnis.....	ix
1 Einleitung.....	1
2 Biomasse und Umwandlungstechnologien.....	2
2.1 Thermo-chemische Umwandlung.....	3
2.2 Physikalisch-chemische Umwandlung.....	3
2.3 Biochemische Umwandlung.....	4
3 Phänomenologie trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse.....	5
3.1 Aufheizung und Trocknung.....	5
3.2 Oxidation.....	6
3.3 Vergasung.....	6
3.4 Pyrolyse.....	9
4 Verfahrenstechnik trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse (mit $\lambda < 1$) ...	11
4.1 Reaktionsmechanismen und Kinetik trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse.....	11
4.2 Einteilung trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse.....	13
4.2.1 Torrefizierung.....	13
4.2.2 Schnell- oder Flashpyrolyse.....	13
4.2.3 Langsame und Mittelschnelle Pyrolyse.....	13
4.2.4 Vergasung.....	14
4.3 Anlagentechnik zur (Neben-) Produktion von Biokohle.....	14
4.3.1 Anlagen für die langsame und intermediäre Pyrolyse.....	14
4.3.1.1 Meiler (Kilns).....	14
Diskontinuierliche Meiler.....	14
Kontinuierliche Meiler.....	16
4.3.1.2 Retorten.....	16
Direkt beheizte Retorten.....	17

Indirekt beheizte Retorten	18
4.3.2 Vergaser mit Möglichkeit zur Biochar Co-Produktion.....	19
Festbettvergaser	20
Wirbelschichtvergaser.....	20
Flugstromvergasung.....	20
5 Einsatzstoffe und Produkte trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse.....	21
5.1 Einsatzstoffe	21
5.2 Feste Produkte.....	21
5.2.1 Biokohle.....	21
5.3 Gasförmige Produkte.....	23
5.3.1 Produktgas aus der Vergasung.....	24
5.3.2 Pyrolysegas	24
5.4 Flüssige Produkte.....	25
5.4.1 Bioöl.....	25
Klassifikation nach Formationstemperatur:.....	26
Klassifikation nach Molgewicht.....	26
Klassifikation nach Löslichkeit	27
Klassifikation nach Analysemethode.....	27
Klassifikation nach Substanzgruppen.....	27
6 Einsatzmöglichkeiten von Pyrolyse- und Vergasungsprodukten.....	29
6.1 Karbonisat.....	29
6.1.1 Energetische Nutzung	29
6.1.2 Industrielle Nutzung.....	29
6.1.2.1 Metallurgie	29
6.1.2.2 Adsorptionsmittel.....	29
6.1.2.3 Zement- und Kalkindustrie	30
6.1.2.4 Reduktionsmittel	30
6.1.3 Nutzung von Karbonisaten für Dünger und Futtermittelanwendungen	30
6.1.3.1 Pflanzkohle in Garten, Land-, Forstwirtschaft.....	30
6.1.3.2 Pflanzkohle in der Tierhaltung.....	32
6.1.3.3 Zusammenfassung der Anwendung von Pflanzkohle	32
6.2 Gas	33
6.3 Öl.....	33

7	Biokohleproduktion	34
7.1	Biokohle weltweit	34
7.1.1	Anlagentechnik.....	35
7.1.2	Anwendungen	35
7.2	Biokohle in Europa.....	35
7.2.1	Anlagentechnik.....	36
7.2.2	European Biochar Certificate (EBC).....	37
7.2.3	Holzkohle in Europa	37
7.3	Biokohle in Österreich	39
7.3.1	Anlagenhersteller in Österreich	39
7.3.2	Einsatzstoffe in Österreich	39
7.3.3	Biokohleproduzenten in Österreich	39
7.3.4	Anlagentechnik in Österreich	40
7.3.5	Rechtliche Rahmenbedingungen in Österreich	40
7.4	Biokohle in Deutschland	40
7.4.1	Anlagenhersteller in Deutschland	40
7.4.2	Einsatzstoffe in Deutschland	41
7.4.3	Biokohleproduzenten in Deutschland.....	41
7.4.4	Anlagentechnik in Deutschland.....	41
8	Einsatzstoff- und Produktcharakterisierung bei der BK-Produktion	42
8.1	Materialien und Methoden	42
8.1.1	Österreichische Sonnenblumenschalen.....	42
8.1.1.1	Schraubenreaktor im Labormaßstab.....	42
8.1.1.2	Biokohle aus Sonnenblumenschalen.....	44
8.1.2	Chilenische Haselnussschalen	44
8.1.2.1	Festbettreaktor im Labormaßstab	45
8.1.2.2	Drehrohrreaktor im Pilotmaßstab.....	47
8.1.2.3	Biokohle aus Haselnussschalen	49
8.1.2.4	Bioöl aus Haselnussschalen	50
8.2	Ergebnisse.....	50
8.2.1	Sonnenblumenschalen	50
8.2.1.1	Biokohle	50
8.2.2	Haselnussschalen	52

8.2.2.1	Prozess im Festbettreaktor.....	52
8.2.2.2	Prozess im Drehrohrreaktor	53
8.2.2.3	Einsatzstoff und Biokohle	54
8.2.2.4	Bioöl.....	57
9	Schlussbetrachtung und Aussicht	62
10	Referenzen	64
11	Abbildungsverzeichnis.....	72
12	Tabellenverzeichnis	75
13	Appendix.....	76
13.1	Biokohle – Marktrecherche	76
13.1.1	Pyrolyse-Anlagenhersteller in Österreich und Deutschland	76
13.1.2	Weitere europäische Pyrolyse-Anlagenhersteller	81
13.1.3	Biokohleproduzenten in Österreich und Deutschland.....	82
13.1.4	Weitere europäische Biokohleproduzenten	87
13.1.5	Verkäufer von Pflanzenkohle und pflanzenkohlehaltigen Substraten in Österreich und Deutschland	88
13.2	Experteninterview mit Herrn Erhard Seiffert Reinike in der Originalfassung	91

Abkürzungsverzeichnis

SBS	Sonnenblumenschalen
HNS	Haselnussschalen
BK	Biokohle
PK	Pflanzenkohle
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
PAKs	polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe
VOCs	volatile organic compounds
TS	Trockensubstanz
wf.	wasserfrei
H _i	Heizwert

1 Einleitung

Vom Weltklimarat wird in einem aktuellen Special Report über die Auswirkungen der globalen Erwärmung (Rogelj et al, 2018), erstmals die Benützung von Biokohle als Bodenzusatzstoff zur Erhöhung der Bodenqualität und der Kohlenstoffsequestrierung positiv erwähnt. Das Potential zur Treibhausgasreduktion durch die C-Speicherung im Boden liegt bei etwa 2 tCO_{2e} pro Tonne stabiler Biokohle mit mehr als 55 % C-Gehalt, wobei auch der Einfluss auf die Methan- und Lachgasemissionen zu beachten sind (Bruckmann et al, 2016). Rein wirtschaftlich gesehen, kann diese Strategie zur Treibhausgasreduktion momentan nicht mit anderen sogenannten Carbon Capture and Storage (CSS) – Technologien wie Aufforstung oder Effizienzsteigerungen in der Bewirtschaftung mithalten. Deshalb gilt es möglichst effizient zu produzieren und alle Produktströme zu nutzen. Bedingt durch die vielfältigen Möglichkeiten an Einsatzstoffen für die Produktion einer solchen Pflanzenkohle, die Diversität an Bodenarten und zahlreiche verfahrenstechnische Einflüsse, erfordert die effiziente Pflanzenkohleproduktion und Verwendung viel Knowhow, das trotz reger wissenschaftlicher und praktischer Aktivität noch Lücken aufweist, die durch Arbeiten wie diese ergänzt werden sollen.

Es wurde angestrebt zwei Szenarien der Pflanzenkohleproduktion aufzustellen und dazu gut geeignete Einsatzstoffe, betreffend ihre Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit, auszuwählen und Biokohlen damit herzustellen, um deren chemische und biologische Eigenschaften zu untersuchen und zu bewerten. Dies soll es ermöglichen Einschätzungen für den Gebrauch der Pflanzenkohle als Bodenzusatzstoff zu treffen und als Grundstock für die weitere Vorgehensweise dienen. Zu diesem Zweck wurden Österreich und Chile als Orte für die Szenarien ausgewählt. Für die Wahl des Einsatzstoffes wurden in beiden Fällen Experteninterviews geführt und für den österreichischen Teil wurde außerdem eine Marktstudie erstellt. Zur Produktion der Karbonisate diente in Österreich ein Schneckenreaktor im Pilotmaßstab am Austrian Institute of Technology - AIT in Tulln und in Chile ein Festbettreaktor im Labormaßstab, sowie eine Drehrohr-Pilotanlage am Unidad de Desarrollo Tecnológico – UDT in Coronel.

Mit den ausgewählten Rohmaterialien wurden bei verschiedenen Temperaturen Pyrolyseversuche durchgeführt und die Produkte zur Analyse gesammelt. Dadurch konnten Massenbilanzen aufgestellt werden und die hergestellten Karbonisate und die im Festbettreaktor aufgefangenen Öle wurden weiteren Analysen unterzogen. Elementar- und Kurzanalysen wurden durchgeführt, um die Beschaffenheit der Biokohlen zu bewerten und per GC/MS wurden die Pyrolyseöle analysiert und die darin enthaltenen Komponenten nach ihrer Häufigkeit sortiert, was der besseren Einschätzung für potentielle weitere Wertschöpfung dienen soll. Aus den gesammelten Informationen werden schließlich Vorschläge für weiteres Vorgehen gemacht, da der zeitliche Rahmen für deren Umsetzung zu kurz war.

2 Biomasse und Umwandlungstechnologien

Biomasse ist die Gesamtheit aller Substanzen organischer Herkunft. Dazu zählen Pflanzen, Tiere und deren Abfall- und Reststoffe. Nach Kaltschmitt et al (2009) wird sie eingeteilt in Primär- und Sekundärbiomasse. Als Primärbiomasse wird jegliche Materie bezeichnet, die durch Photosynthese entsteht, also den Aufbau energiereicher Biomoleküle durch Ausnützung von Sonnenenergie mithilfe lichtabsorbierender Farbstoffe, Wasser und Kohlendioxid (Goertz, 2012). Hingegen ist Sekundärbiomasse nur indirekt vom Sonnenlicht abhängig. Erst durch Um- oder Abbau von Primärbiomasse entsteht die sogenannte Zoomasse, sowie Ausscheidungen dieser.

Wachsende Bedeutung von Biomasse ist in erster Linie der Endlichkeit fossiler Ressourcen und dem Klimawandel zuzuschreiben. So wird den konventionell förderbaren Ölreserven eine statistische Reichweite von weniger als 40 Jahren und unkonventionellen Ölsanden, Ölschiefer, Erdgaskondensaten weniger als 10 Jahren prognostiziert (Türk, 2014). Auch konventionelle Erdgasreserven seien in weniger als 60 Jahren und unkonventionelle in weniger als 100 Jahren erschöpft. Bei Stein- und Braunkohle, die auch erschöpflich sind, tritt jedoch der negative Effekt ihrer energetischen Nutzung noch mehr in den Vordergrund. So verursacht laut Commission of the European Communities (2007) die energetische Nutzung von Kohle die höchsten Treibhausgasmissionen mit 750 – 800 kg CO_{2eq}/MWh, Erdöl folgt mit 550 kg CO_{2eq}/MWh und Erdgas mit 400 kg CO_{2eq}/MWh. Vergleichsweise niedrige Emissionen von etwa 30 kg CO_{2eq}/MWh werden von Biomassekraftwerken ausgestoßen.

Neben der Reduktion von Treibhausgasen und der Versorgungssicherheit vermindert die energetische, aber auch die stoffliche Nutzung von Biomasse die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen. Aufgrund steigender Energienachfrage, zunehmender Klimawandelauswirkungen und potentieller politischer Spannungen gewinnt die Energiewende, und mit ihr die Biomassenutzung an Bedeutung.

Um Biomasse energetisch optimal zu nutzen, gibt es zahlreiche Möglichkeiten der Aufbereitung und Umwandlung. Je nach gewünschtem Einsatzgebiet können auf unterschiedlichste Art und Weise feste, gasförmige oder flüssige Veredelungen vorgenommen werden. Die zahlreichen Möglichkeiten von Energiebereitstellungsketten sind in Abbildung 1 dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass die unterschiedlichen Umwandlungstechnologien eingeteilt werden in thermo-chemische, physikalisch-chemische und biochemische.

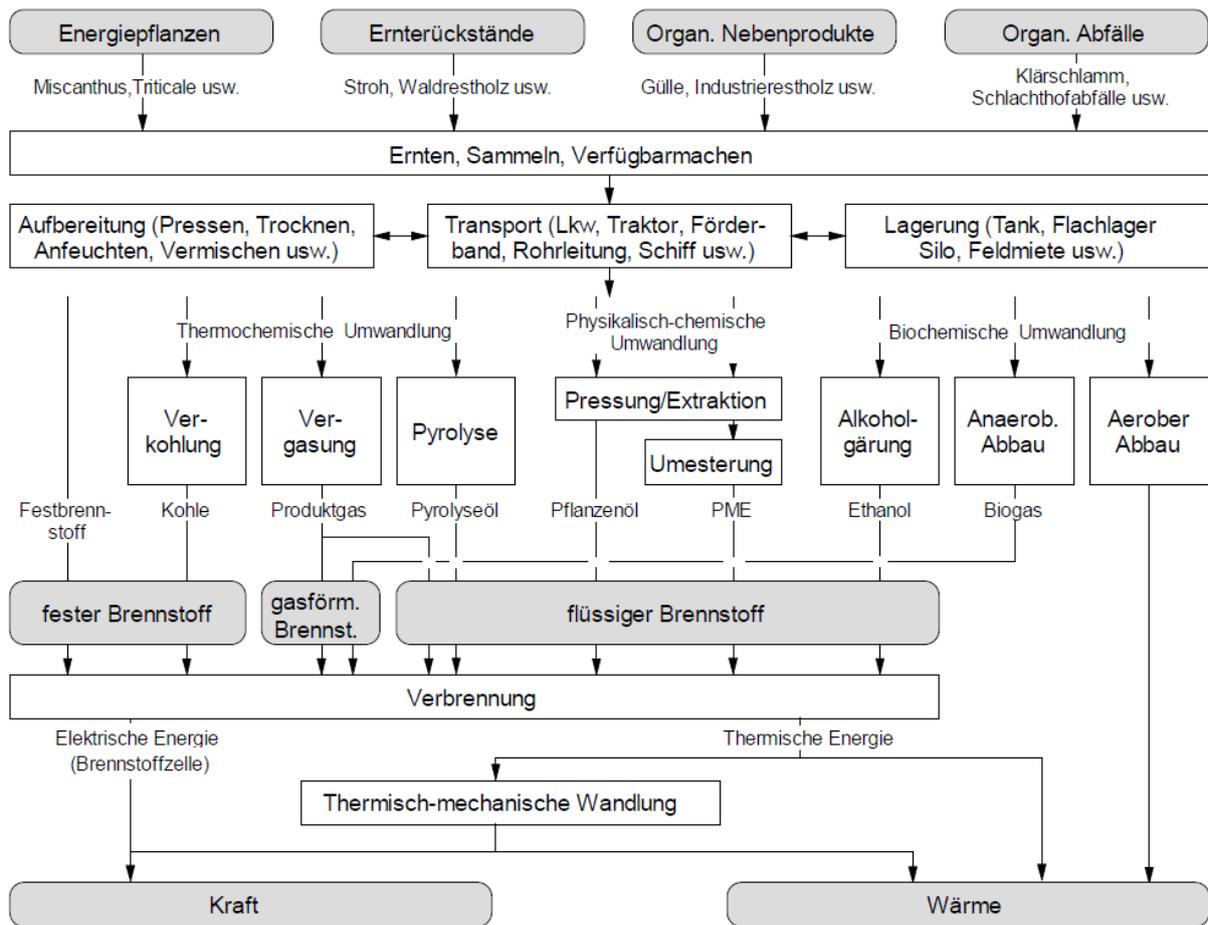


Abbildung 1: Energiebereitstellungsketten für Biomasse, graue Kästchen markieren Energieträger - weiße Kästchen markieren Umwandlungsprozesse (Kaltschmitt et al, 2009)

2.1 Thermo-chemische Umwandlung

Ziel und Zweck von thermo-chemischen Veredelungsprozessen sind im Allgemeinen die Umwandlung eines organischen Primärenergieträgers in einen Sekundärenergieträger mit höherer Energiedichte beziehungsweise anderen klarer definierten Eigenschaften, um daraus in weiterer Folge Energie in Form von Kraft und/oder Wärme zu erhalten. Theoretische Grundlagen der thermo-chemischen Umwandlung, die wichtigsten Prozesse – Verkohlung, Pyrolyse, Vergasung und Oxidation– und deren teils gemeinsame Reaktionskinetik werden einleitend in Kapitel 3 beschrieben, und im weiteren Verlauf wird der Pyrolyse und Vergasung mehr Aufmerksamkeit geschenkt.

2.2 Physikalisch-chemische Umwandlung

Diese Art der Umwandlung zielt darauf ab, das Öl aus ölhaltiger Biomasse zu isolieren und eventuell chemisch weiter umzuwandeln. Klassische Verfahrensschritte sind das Pressen und die Extraktion. In Ölmühlen wird die ölhaltige Saat gepresst, wobei Öl und Presskuchen entstehen. Mittels Extraktion kann weiterer Restölgehalt aus dem Presskuchen gewonnen

werden, welcher mittels anschließender Destillation vom Extraktionsmittel getrennt und der Pressölfraction zugefügt werden kann. Energetisch kann das Öl in Reinform oder in Form von weiterveredeltem Pflanzenölmethylester oder Ähnlichem in bestimmten Motoren oder Kraftwerken genützt werden.

2.3 Biochemische Umwandlung

Bei dieser Art der Umwandlung wird der Primärenergieträger in biologischen Prozessen mithilfe von Mikroorganismen veredelt. Eine Möglichkeit ist die alkoholische Gärung, bei der Kohlenhydrate aus zucker-, stärke- oder cellulosehaltiger Substanz unter Sauerstoffausschluss mithilfe von Hefe zu Ethanol und Kohlendioxid abgebaut werden. Das entstehende Ethanol kann in Ottomotoren oder Verbrennungsanlagen in Endenergie umgewandelt werden. Ähnlich kann durch Fermentation zuckerhaltiger Biomasse Biobutanol produziert und in Ottomotoren genutzt werden. Der anaerobe Abbau von Biomasse mithilfe bestimmter Bakterien dient der Gewinnung von Biogas – einer Gasmischung aus vorwiegend Methan und Kohlendioxid. Dieses kann entweder direkt in entsprechenden Brennern genutzt oder nach einem sogenannten Upgrading – einer je nach angestrebtem Einsatzgebiet mehr oder weniger aufwendigen Aufbereitung – ins Erdgasnetz eingespeist und genutzt oder als Kraftfahrzeugtreibstoff verwendet werden. Auch mit Sauerstoffkontakt kann mit bestimmten Bakterien eine biochemische Umwandlung – der aerobe Abbau oder Kompostierung – stattfinden, bei der die Wärme des exothermen Abbauprozesses mit Wärmepumpen nutzbar wird.

3 Phänomenologie trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse

In diesem Teil werden wichtige Grundlagen, die den einzelnen Verfahren der thermo-chemischen Umwandlungsprozesse gemein sind, erklärt, um in weiterer Folge die Pyrolyse als wichtigen Vertreter dieses Bereichs und Kernthema dieser Arbeit genauer zu erläutern.

Da die thermo-chemische Umwandlung von Biomasse aufgrund vieler teilweise gleichzeitig ablaufender Prozesse eine vollkommen klare Abgrenzung der einzelnen Umwandlungsprozesse nur schwer zulässt, kann der Fokus auf den Aggregatzustand der Produkte gelegt werden, um zu unterteilen in Verbrennung, (hydrothermale) Vergasung, Verflüssigung, Verkohlung und Torrefizierung. Neben Aggregatzustand, Temperatur und Verweilzeiten, kann außerdem eine wichtige Größe – die Luftüberschusszahl λ – zur besseren Abgrenzung dienen. Sie beschreibt das Verhältnis der tatsächlich bei der Reaktion vorhandenen Gesamtluftmasse $m_{Luft,ges}$ zur stöchiometrisch mindestens notwendigen Masse an Luft für eine vollständige Oxidation $m_{Luft,min}$ – siehe Gleichung (1).

$$\lambda = \frac{m_{Luft,ges}}{m_{Luft,min}} \quad (1)$$

Abbildung 2 zeigt die unterschiedlichen Phasen der thermo-chemischen Umwandlung in Abhängigkeit von Temperatur und Luftüberschusszahl:

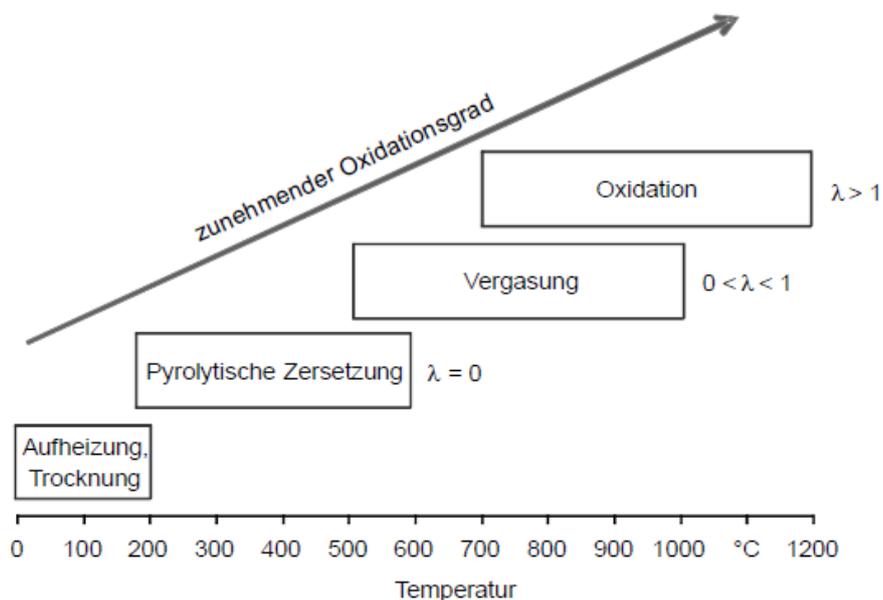


Abbildung 2: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung (Kaltschmitt et al, 2009)

3.1 Aufheizung und Trocknung

Die erste Phase beim Aufheizen von Biomasse, und somit von allen thermo-chemischen Prozessen, ist die Trocknung. Anhand der Thermogravimetriekurve einer Holzprobe in Abbildung 3 werden die Vorgänge abhängig von der Temperatur erläutert. So entweicht bei

bis zu etwa 200 °C das im Holz teilweise freie, teilweise gebundene Wasser in Form von Wasserdampf aus dem Holz bzw. der Biomasse.

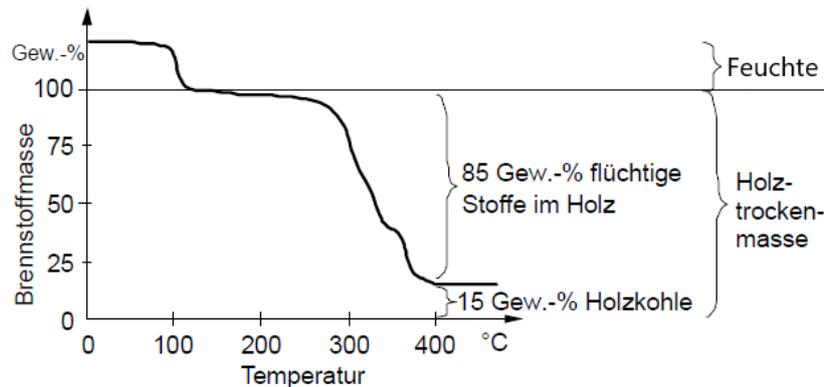


Abbildung 3: Thermogravimetrie einer Holzprobe - geändert nach (Kaltschmitt et al, 2009)

3.2 Oxidation

Bei der Verbrennung oder vollständigen Oxidation ist eine Luftüberschusszahl von mindestens eins – üblicherweise zwischen 1,3 und 2,5 - erforderlich, um die Kohlenwasserstoffe der Biomasse unter Energiefreisetzung zu Wasser (H₂O) und Kohlenstoffdioxid zu oxidieren. Damit die Reaktion vollständig ablaufen kann, ist außerdem ausreichend Zeit, Temperatur und Durchmischung von Verbrennungsluft mit Verbrennungsgasen notwendig. Nur wenn alle oxidierbaren Stoffe im Brennstoff oxidiert werden, spricht man von vollständiger Verbrennung, ansonsten bleiben unvollständige oder teilweise oxidierte Kohlenwasserstoffe wie Kohlenstoffmonoxid (CO) zurück. Der Einfachheit halber werden im weiteren Verlauf die umgangssprachlich gebräuchlicheren Begriffe Kohlendioxid und Kohlenmonoxid verwendet. Gleichungen (2) bis (5) zeigen die exothermen dominierenden Reaktionen von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H₂) und Zwischenprodukten:



3.3 Vergasung

Von Vergasung spricht man bei der Überführung fester Masse in Produkt- oder Synthesegas durch Oxidieren des Ausgangsstoffes, bei Luftüberschusszahlen zwischen null und eins. Aufgrund des unterstöchiometrischen Verhältnisses von oxidierbarem Material zu Oxidationsmittel – meist Luft, Sauerstoff oder Wasserdampf, findet unvollständige oder teilweise Verbrennung statt. Anders als bei der Verbrennung, entsteht wegen des Mangels an Oxidationsmittels, statt Kohlenstoffdioxid (CO₂) ein Produktgas mit vorwiegend

Kohlenstoffmonoxid (CO) aus dem in der Biomasse enthaltenen Kohlenstoff (C). Außerdem enthalten sind die brennbaren Gase H₂, CH₄ und andere Kohlenwasserstoff-Gase, die nicht brennbaren Gase N₂, H₂O und CO₂, Verunreinigungen wie K, Na, NH₃, HCN, H₂S, COS, HCl, und HF, verschiedenste Teere, die aufgrund ihrer Vielfalt und Komplexität in Kapitel 5.4.1 ausführlicher behandelt werden, sowie Partikel wie Asche, Bettmaterial und Koks (Nussbaumer, 2002). Das Gleichgewicht der dominierenden Reaktionen wird neben Edukt und Oxidationsmittel, stark von Temperatur und Druck beeinflusst. Die wichtigsten Gas-Feststoff-Reaktionen sind neben Gleichung (2), die wegen des geringen Sauerstoffangebots in geringerem Ausmaß als bei der Verbrennung stattfindet, in Gleichung (6) – (9) gezeigt:



Damit diese Reaktionen stattfinden können, muss ein Stoffaustausch zwischen Vergasungsmittel und Biomasse stattfinden, der jedoch durch das vorhergehende Ausgasen der Masse bei niedrigeren Temperaturen – der Pyrolyse – verhindert wird. Genauere Betrachtung der Reaktionskinetik nach Kaltschmitt et al (2009) zeigt, dass die Reaktivität des festen Kohlenstoffs von der Struktur – vor allem von der inneren Oberfläche - und der Konzentration der Reaktanten abhängt. Damit lässt sich erklären, dass durch die Bildung von Kohle mit hoher innerer Oberfläche eine deutliche Steigerung der Reaktivität der Vergasung stattfindet. Die Vergasungsreaktionen fester Biomasse setzen also vorhergehende Pyrolyse voraus.

Weitere Umwandlungsreaktionen können, ebenfalls stark von Temperatur und Druck beeinflusst, im gasförmigen Zustand auftreten. Auch diese setzen eine vorhergehende Pyrolyse voraus, bei der durch Primärreaktionen gasförmige Pyrolyseprodukte und Dämpfe entstehen. Die dominanten Gas-Gas-Reaktionen sind die Wassergas-Shift-Reaktion (10), die Methanisierungs-Reaktion (11) und die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (12), sowie die auch schon bei der Verbrennung wichtige Kohlenmonoxid- (3) und Wasserstoffoxidation (4) (Quicker und Weber, 2016).

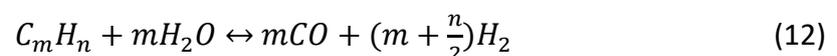


Abbildung 4 veranschaulicht den zeitlichen Ablauf und das Zusammenspiel der beschriebenen thermo-chemischen Umwandlungsprozesse von Biomasse am Beispiel eines Holzpartikels bei einer Rostfeuerung – einer Feuerung mit horizontal getrennten Phasen der Umwandlung.

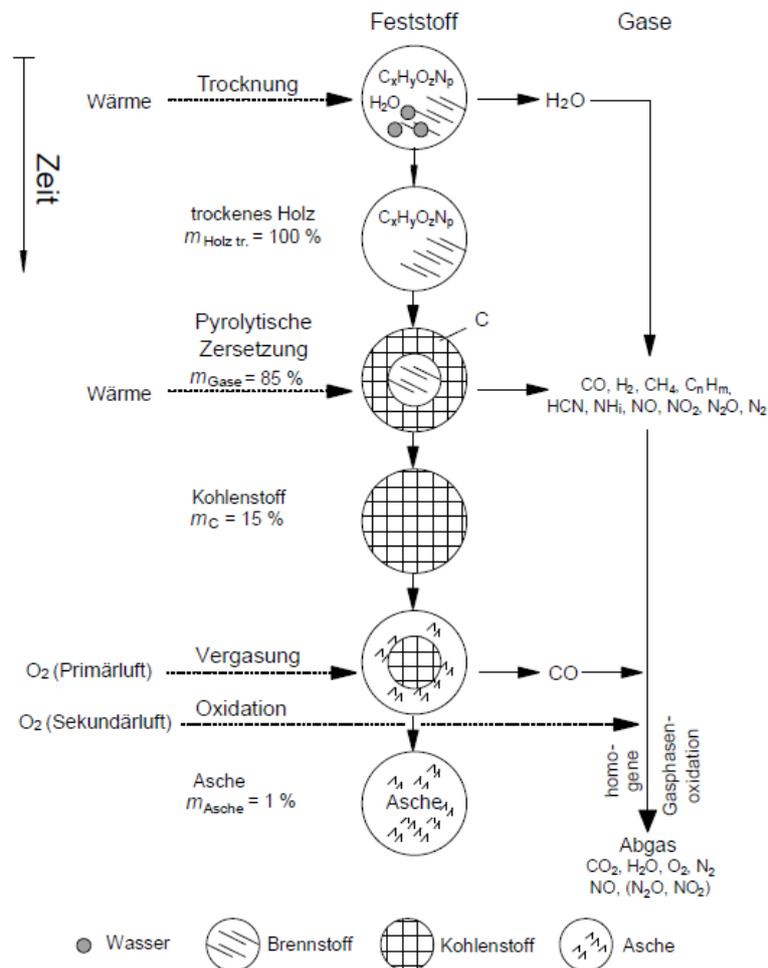


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf thermo-chemischer Prozesse zur Biomasseumwandlung am Beispiel eines Holzpartikels in einer Rostfeuerung (Kaltschmitt et al, 2009)

Kern dieser Arbeit ist die Pyrolyse, die nicht nur Voraussetzung für die Vergasung und Verbrennung, sowie Nebenprozess dieser ist, sondern als eigenständiger thermo-chemischer Prozess hohe Bedeutung hat. Tabelle 1 zeigt welches Zusammenspiel von Teilprozessen den jeweiligen Verfahren zugrunde liegt, sowie notwendige Prozessparameter und Produkte. Die Pyrolyse spielt demnach de facto in allen trockenen thermo-chemischen Prozessen eine Rolle. Sie wird folgend als eigenes Kapitel in umfangreicherer Form beschrieben.

Tabelle 1: Einteilung der grundlegenden trockenen thermo-chemischen Umwandlungsprozesse nach (Kaltschmitt et al, 2009)

Verfahren	thermo-chemische Prozesse	Sauerstoffangebot	Temperatur in °C	Produkte
Verbrennung	T + P + V + O	$\lambda \geq 1$	800 - 1300	Heißes Abgas
Vergasung	T + P + V	$0 < \lambda < 1$	700 - 900	Brennbares Abgas, Kohle
Pyrolyse	T + P	$\lambda = 0$	450 - 600	Brennbares Abgas, Kohle, Öl

(T..Trocknen, P..Pyrolytische Zersetzung, V..Vergasung, O..Oxidation)

3.4 Pyrolyse

Die Pyrolyse ist beim Aufheizen von Biomasse nach dem Trocknen die zweite endotherme Phase. Nachdem Wasserdampf und kleine Mengen von CO₂, Ameisensäure (CH₂O₂) und Essigsäure (C₂H₄O₂) entwichen sind, beginnt ab etwa 220°C die pyrolytische Zersetzung der Biomasse bei einer Luftüberschusszahl von $\lambda=0$ durch Depolymerisation der Kohlenwasserstoffverbindungen. In dieser Phase entgasen bzw. spalten sich zuerst die nicht-strukturellen, organischen extrahierbaren Bestandteile der Biomasse, gefolgt von Hemicellulose zwischen 220 und 315°C (Bruckman et al, 2016). Nun entweicht vorwiegend Kohlendioxid (CO₂) und nach wie vor Spuren der eben genannten Verbindungen.

Erst ab ca. 280°C beginnt eine stark exotherme Reaktionsphase, die sich durch enorme Wärmefreisetzung auszeichnet (beispielsweise ca. 880 kJ/kg Holz) (Kaltschmitt et al, 2009). Zwischen 315 und 400 °C zersetzt sich Cellulose, während Lignin zwischen 160 und 1000 °C nach und nach aufgespaltet wird. In dieser Phase entweichen v.a. die folgenden brennbaren Gase:

- Kohlenmonoxid CO
- Methan CH₄
- Formaldehyd CH₃OH
- Essigsäure C₂H₄O₂
- Ameisensäure CH₂O₂
- Methanol CH₂O
- Wasserstoff H₂

Beim Ausströmen der eben erwähnten Gase werden kondensierbare organische Verbindungen mitgerissen, die bei anschließender Abkühlung des Produktgases zu Pyrolyseöl kondensieren. Währenddessen entwickelt sich die restliche Biomasse zum Pyrolysekoks. Diese stark endothermen Reaktionen der Entgasung, Depolymerisation, Fragmentierung und Neuordnung der Biopolymere zählen zu den sogenannten Primärreaktion. Die entstandene

Kohle mit aromatischer polyzyklischer Struktur nennt man Primärkohle und die instabilen Gase werden Primärgase genannt.

Abhängig von ihrer Verweilzeit unterlaufen die Primärgase sogenannte Sekundärreaktionen, die größtenteils exotherm sind. Dazu gehören weiteres Cracken und Rekombinieren der Polymere und Repolymerisationsreaktionen, bei denen die Sekundärkohle entsteht. Gleichungen (8) und (9) spielen abhängig von der Temperatur eine größere oder kleinere Rolle. Außerdem entstehen ab etwa 500 °C Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei endothermen Reaktionen wie der heterogenen Wassergasreaktion (7). Abbildung 5 veranschaulicht, wie Primär- und Sekundärreaktionen abhängig von der Verweilzeit des Gases die Produkte der Pyrolyse beeinflussen.

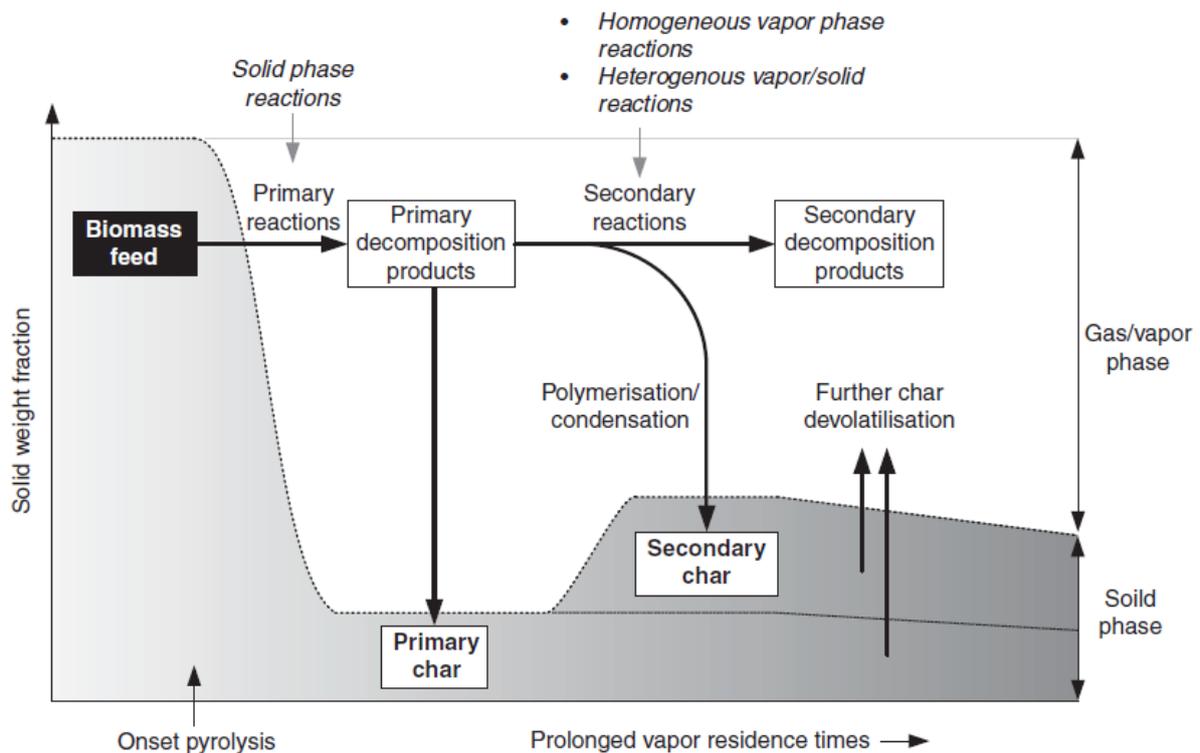


Abbildung 5: Primär- und Sekundärreaktionen bei der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Gasverweilzeit (Bruckman et al 2016)

Aus der Summe aller Entgasungskomponenten mit den mitgerissenen kondensierbaren Kohlenwasserstoffen, dem Produktgas (auch Pyrolysegas), kondensieren bei Abkühlen des Gases, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe zum Pyrolyseöl (auch Teer) und übrig bleibt das Karbonisat (auch Pyrolysekoks, Pyrolysekohle).

4 Verfahrenstechnik trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse (mit $\lambda < 1$)

4.1 Reaktionsmechanismen und Kinetik trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse

Auf verschiedenste Weisen können die unterschiedlichen Produkte der Pyrolyse von Biomasse genutzt werden. Somit ergeben sich verschiedene Präferenzen in der Produktverteilung, die bis zu einem bestimmten Grad durch Prozessparameter und -technik gesteuert werden können. Um die wesentlichen Einflussparameter zu verstehen, wird folgend kurz auf die Reaktionskinetik bei der Pyrolyse eingegangen. Abbildung 6 zeigt exemplarisch die Umwandlungspfade von ligninhaltiger Biomasse. Dargestellt sind hier unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 der Reaktionen 1 bis 4 und Aktivierungsenergien E_1 bis E_3 ($E_1 < E_2 < E_3$), die bestimmen welche Umwandlungspfade dominieren. Es wird unterschieden in:

- Reaktion 1:
Bei niedrigen Temperaturen bzw. Aktivierungsenergie überwiegen die Pyrolyseprodukte Kohle, Kohlendioxid und Wasser
- Reaktion 2:
Höhere Temperaturen bzw. Aktivierungsenergie bewirkt vorwiegend Umwandlung in Pyrolyseöl bzw. Teer
- Reaktion 3:
Sehr hohe Temperaturen begünstigen vor allem die Gasbildung
- Reaktion 4:
Sehr langsam können durch weiteres Cracken der flüssigen Produkte aus Reaktion 2 bei höheren Temperaturen bis 650 °C, weitere Gase – Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Methan entstehen.

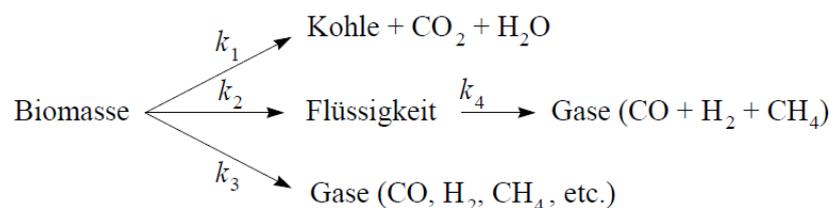


Abbildung 6: Vereinfachte Reaktionspfade ligninhaltiger Biomasse ($E_1 < E_2 < E_3$) (Kaltschmitt et al, 2009)

Diese, aber auch andere Mechanismen wie Vergasung, die durch die Freisetzung von Sauerstoff und somit die Anwesenheit eines Oxidationsmittels möglich ist, finden bei der Pyrolyse zu unterschiedlich hohen Anteilen statt und können teilweise durch entsprechende Prozessführung forciert werden. In Abbildung 7 werden diese Mechanismen zusammengefasst dargestellt.

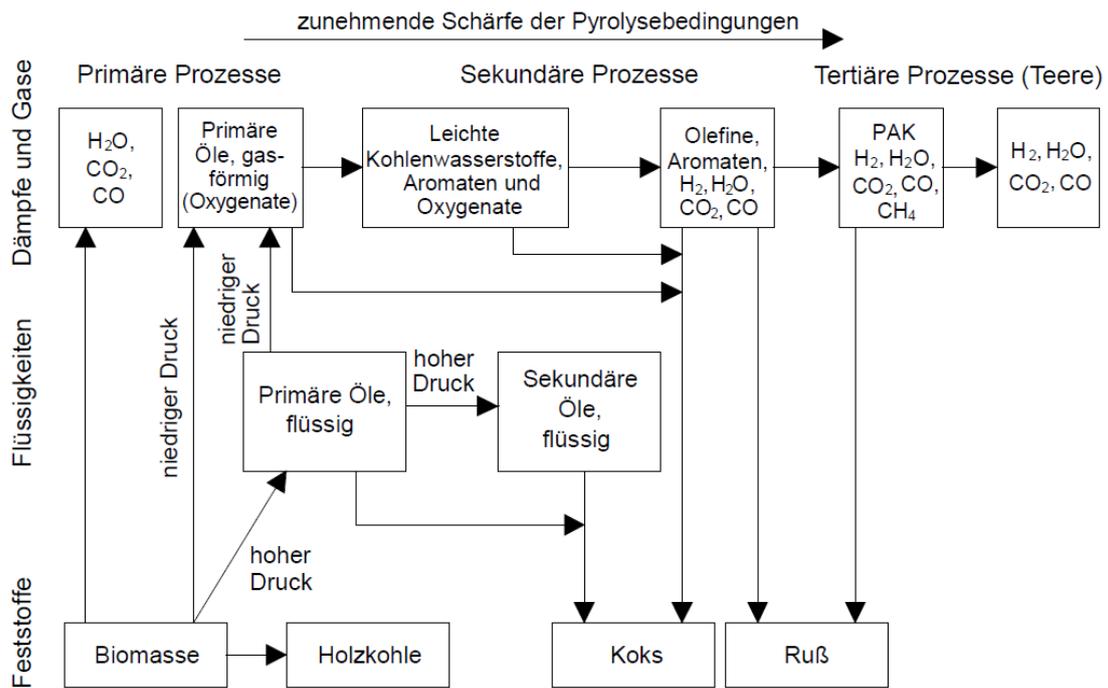


Abbildung 7: Reaktionsmechanismen und Einfluss der Aufheizrate (Schärfe) und des Drucks bei der Pyrolyse am Beispiel Holz (Kaltschmitt et al, 2009)

Die wesentlichen Einflussparameter auf die jeweiligen Produktausbeuten sind demnach Temperatur und Reaktionszeit. Abbildung 8 veranschaulicht diese Einflüsse und zeigt eine Einteilung der entsprechenden Prozesse, wie sie auch im folgenden Kapitel 4.2 erläutert wird.

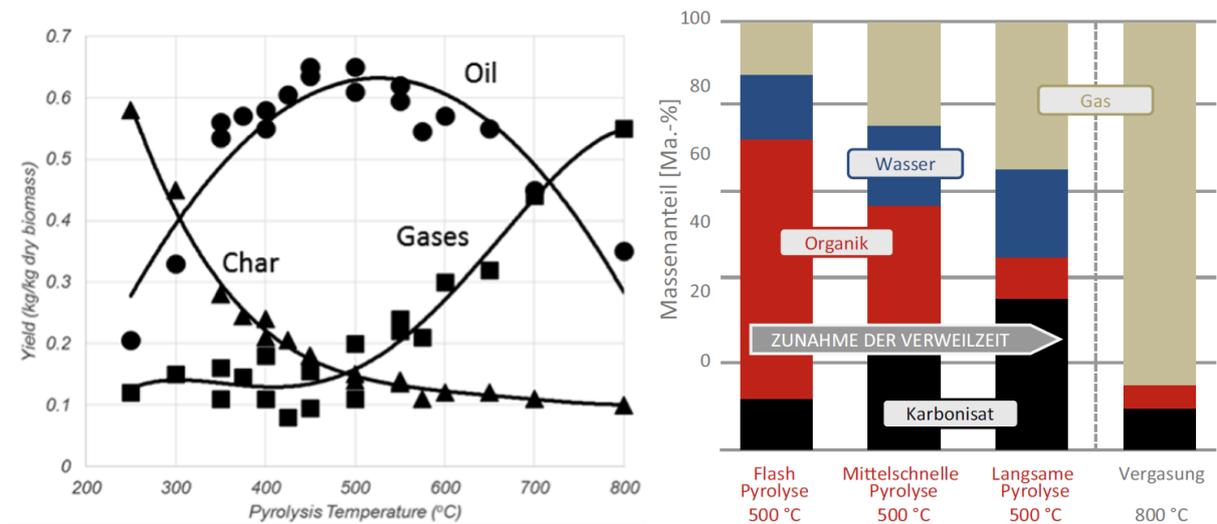


Abbildung 8: Produktverteilung in Abhängigkeit von a) der Pyrolysetemperatur (links) (Garcia-Nunez et al, 2017) und b) der Verweilzeit (rechts) (Quicker und Weber, 2016)

4.2 Einteilung trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse

Aus diesen Zusammenhängen ergibt sich die Einteilung in folgende Prozesstechnologien, die gezielte Schwerpunktsetzung in der Produktverteilung ermöglichen:

4.2.1 Torrefizierung

Die Torrefizierung gilt als eine Art Vorstufe der Pyrolyse, da sie ähnlich, jedoch bei milderem Prozessparametern stattfindet und andere Ziele verfolgt. In der Lebensmittelindustrie werden auch die Begriffe Dörren oder Rösten verwendet. Sie wird bei Temperaturen zwischen 230 und 290 °C durchgeführt, was dazu führt, dass sich die Masse des Einsatzstoffes um bis zu 30 % verringert, der Energiegehalt jedoch nur um etwa 10 % sinkt (Quicker und Weber, 2016). Es ergibt sich also der Vorteil einer effizienteren Lagerung, durch den erhöhten spezifischen Energieinhalt. Oft dient die torrefizierte Biomasse als Brennstoff mit besseren Brenneigenschaften als unbehandelte Biomasse. Bei Betrachtung von Abbildung 16 erkennt man, dass bei diesen Temperaturen nur sehr wenig Kohlenstoff umgewandelt wird. Am meisten vom Prozess betroffen ist Hemicellulose, und bei höheren Temperaturen auch Cellulose, was zu einer Veränderung der Faserstruktur führt. Daraus ergibt sich deutlich bessere Mahlbarkeit der Biomasse, trotz vergleichsweise nur geringem Energieaufwand. Außerdem verliert die Biomasse bei der Torrefizierung viel Sauerstoff an der Oberfläche der einzelnen Partikeln, was zu besserer Lagerfähigkeit im Außenbereich führt, da die Wasseraufnahmefähigkeit deutlich gehemmt wird.

4.2.2 Schnell- oder Flashpyrolyse

Ziel der Flashpyrolyse ist eine möglichst hohe Ausbeute an Pyrolyseöl. Dominieren soll also die in Kapitel 4.1 beschriebene Reaktion 2, die durch Temperaturen zwischen 450 und 600 °C (Abbildung 8a) und möglichst kurze Verweilzeit (Abbildung 8b) – etwa 2s - begünstigt wird (Quicker und Weber, 2016). Sehr schnelles Aufheizen und Abkühlen, das mit entsprechender Technologie wie beispielsweise Wirbelschichtverfahren mit besonders hohen Aufheizraten oder Wassereinspritzung zur schnellen Abkühlung ermöglicht wird, ist also notwendig um weitere Reaktion wie Reaktion 4 zu minimieren.

4.2.3 Langsame und Mittelschnelle Pyrolyse

Die langsame Pyrolyse zielt auf möglichst vollständige Karbonisierung der eingesetzten Biomasse ab, was in der Regel hohe Ausbeute an Pyrolysekohle bedeutet. Oft zählt jedoch nicht nur die Menge, sondern auch die Qualität – insbesondere der Kohlenstoffgehalt eine große Rolle etwa bei der Herstellung von Biokohle, weshalb typische Prozesstemperaturen um 500 °C liegen. Die Verweilzeiten sind zwar deutlich höher als bei der schnellen Pyrolyse, jedoch liegen sie in einem weiten Spektrum von einigen Minuten bis zu mehreren Tagen.

Teilweise ist in der Literatur, wie beispielsweise von Quicker und Weber (2016) auch von mittelschneller Pyrolyse, deren Produktverteilung und Prozessparameter zwischen denen der schnellen und langsamen Pyrolyse liegen, die Rede.

4.2.4 Vergasung

Bei der Vergasung steht die Umwandlung von Biomasse in möglichst hohe Kohlenmonoxid- und Wasserstoffanteile im Vordergrund, vgl. Kapitel 5.3.1 . Prozesstechnisch wichtig ist, wie ausführlich in Kapitel 3.3 beschrieben, eine Luftüberschusszahl λ zwischen 0 und 1 und höhere Temperaturen um 800 °C. Neben dem Gasgemisch, das zumeist der Energiegewinnung dient, bleiben Kohlereste, die je nach Qualität oft gar nicht gebraucht oder gemahlen und mitverbrannt werden. In Ausnahmefällen findet die Kohle eine technische Verwendung (Syncraft - Schwebebettvergaser).

4.3 Anlagentechnik zur (Neben-) Produktion von Biokohle

Es existieren viele Möglichkeiten Biokohle als Haupt-, aber auch als Nebenprodukt herzustellen. Die wichtigsten Anlagensysteme und Techniken werden folgend beschrieben.

4.3.1 Anlagen für die langsame und intermediäre Pyrolyse

4.3.1.1 Meiler (Kilns)

In Meilern findet eine teilweise Verbrennung des Einsatzstoffes statt, wodurch das restliche Gut auf Pyrolysetemperatur gebracht wird, indem das Verbrennungsgas durch dieses dringt. Diese autotherme Methode Kohle herzustellen ist aufgrund ihrer Simplizität die häufigste Holzkohleproduktionsweise, hat aber auch den Nachteil, dass ein Teil des der Einsatzmasse durch die Verbrennung verloren geht. Folgende Meiler werden unterschieden:

Diskontinuierliche Meiler

Durch einfache und billige Bauweise, sowie großes Fassungsvermögen, bieten sich diskontinuierliche Meiler vor allem in Entwicklungsländern zur Kohleproduktion an. Nachteilig sind jedoch die schlechte Prozesskontrolle, niedrige Kohleerträge, heterogene Verkohlung der Biomasse und umweltschädliche Gas- und Dampfemissionen.

- Erdmeiler

Entweder in Gruben oder als Haufwerk werden wie Abbildung 9 zeigt, großstückige Biomassen – meist Holzscheite – so gehäuft, dass über einen freien kaminartigen Mittelteil Luft zu den unteren Schichten dringen kann. Dies und ein weiterer Lufteintritt sind notwendig, damit eine teilweise Verbrennung stattfinden kann. Rund um den mittigen Luftkanal wird der Meiler mit Erde bedeckt, um die Sauerstoffzufuhr zu limitieren und den Prozess zu isolieren. Damit die entstehenden Schwelgase entweichen können, werden einige Löcher in der Erdschicht präpariert.

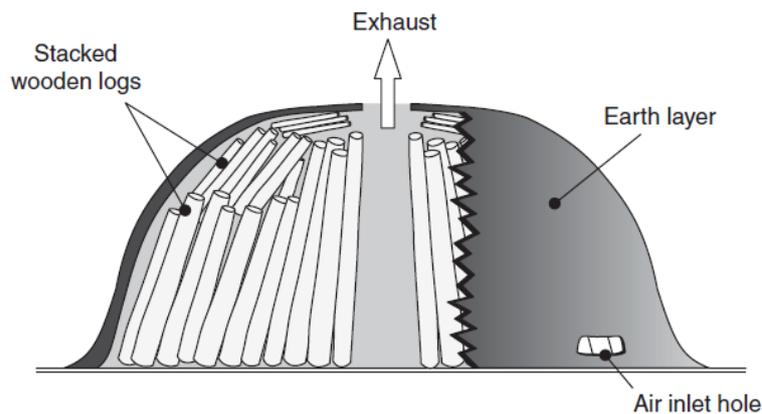


Abbildung 9: Erdmeiler (Bruckman et al, 2016)

- Stahl- und gemauerte Meiler

Transportable und stationäre Stahlmeiler (Abbildung 10), aber auch gemauerte Meiler, bieten bessere Wärmeisolation und Prozesskontrolle. Vor allem die Kontrolle der Luftstromgeschwindigkeit und die Möglichkeit der Rezirkulation oder Verbrennung des Pyrolysegases sind große Vorteile gegenüber den Erdmeilern.

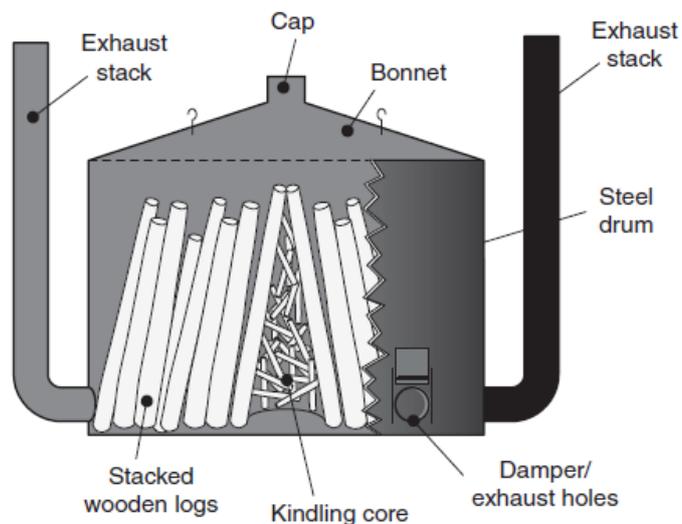


Abbildung 10: Stahlmeiler "New Hampshire" (Bruckman et al, 2016)

- Kon-Tiki Öfen

Eine besonders einfache Variante des Meilers bietet der Kon-Tiki Ofen, der aufgrund seiner Einfachheit und meist überschaubaren Größe auch im kleinen Maßstab Verwendung findet. In einer kegelstumpfförmigen Wanne wird durch richtige Luftzufuhr nur der untere Teil des Guts verbrannt und damit die darüberliegende Masse verkohlt, wobei die schlechte Prozesssteuerung eine effiziente Nutzung der Wärme bzw. des Gases nur schwer zulassen.

Kontinuierliche Meiler

Um größere Produktionsmengen zu erzielen, können auch kontinuierliche Meiler betrieben werden.

- Schottdorf - Meiler/Hereshoff - Mehrbodenofen

In Abbildung 11 a) sieht man wie durch Luftzufuhr von unten eine teilweise Verbrennung der am Rost liegenden Biomasse im unteren Teil ermöglicht wird und das dadurch entstandene Abgas durch das restliche Kohlegut zu einem Gasauslass gelangt, während oben frische Biomasse zugeführt wird. Dadurch erreicht das Festbett in einer großen Region die gewünschte Pyrolysetemperatur, während kontinuierlich Karbonisat durch den Rost fällt und ausgetragen wird. Auch im Hereshoff – Mehrbodenofen in Abbildung 11 b) bewegt sich die Biomasse durch sich drehende Arme konstant vertikal von Ebene zu Ebene nach unten und wird am Boden ausgetragen, während Luft durch die Mittelwelle und in weiterer Folge das Verbrennungsabgas und letztendlich das Pyrolysegas nach oben strömt. Das bietet den Vorteil, dass das Pyrolysegas gezielt behandelt bzw. aufgefangen werden kann. Bei diesen Prozessen ist jedoch eine bestimmte Größe - in etwa Hackschnitzelgröße - des Inputmaterials erforderlich.

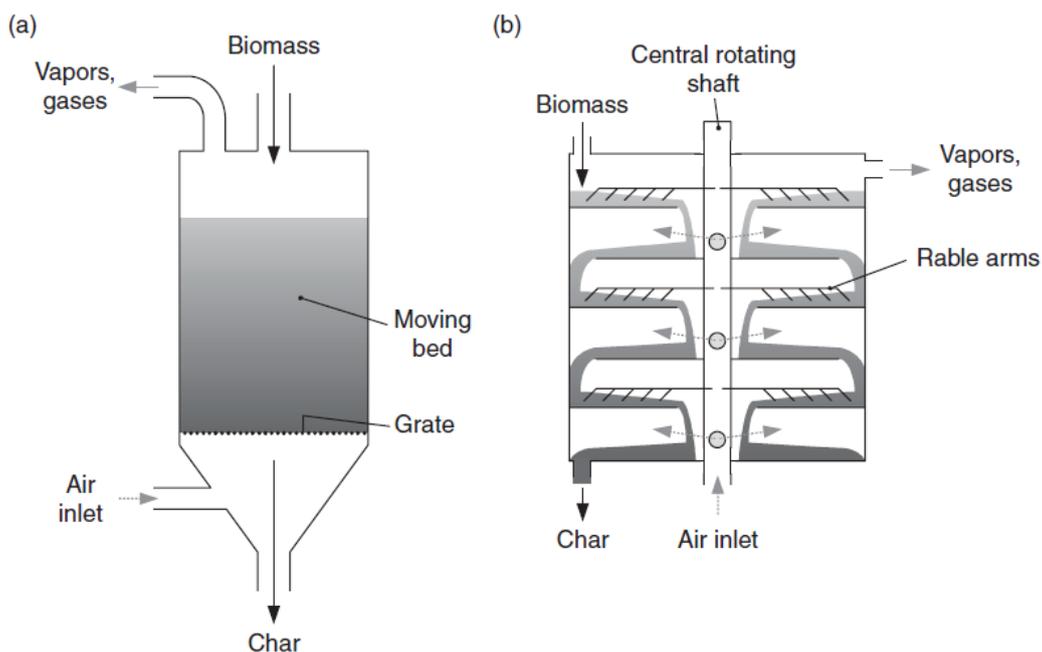


Abbildung 11: a) Schottdorf-Meiler (links), b) Hereshoff-Mehrbodenofen (rechts) (Bruckman et al, 2016)

4.3.1.2 Retorten

Externe Wärmezufuhr, meist durch Verbrennung des Pyrolysegases, aber auch elektrisch wodurch es zu höherem Biokohleertrag kommt, ist charakteristisch für Retorten. Dies kann indirekt von außen über die Behälterwand bzw. innere Anlagenteile oder durch direkte Einleitung von inertem Abgas aus der Verbrennung des Pyrolysegases (Spülgasverfahren) in

den Reaktor erfolgen. Meist erfolgt eine Gaswäsche vor der Verbrennung um eine gleichmäßigere, aber vor allem schadstoffarme, Verbrennung zu gewährleisten.

Direkt beheizte Retorten

- Reichert-Retorte

Bei diesem Prozess sind mehrere batchweise betriebene Retorten miteinander verbunden, um einen gleichmäßigeren Pyrolysegasstrom zu erreichen. Nach Abscheiden von kondensierbaren Kohlenstoffverbindungen und Waschen des Gases wird das Gas durch externe Verbrennung erhitzt um den Reaktor auf Prozesstemperatur zu erwärmen. Grobstückiges Gut wird dabei quasi-kontinuierlich verkohlt und separierte Flüssigkeiten können als Nebenprodukte genutzt werden. In Abbildung 12 ist die Verwendung des Reichertverfahrens zur Gewinnung von Holzkohle und Nebenprodukten dargestellt.

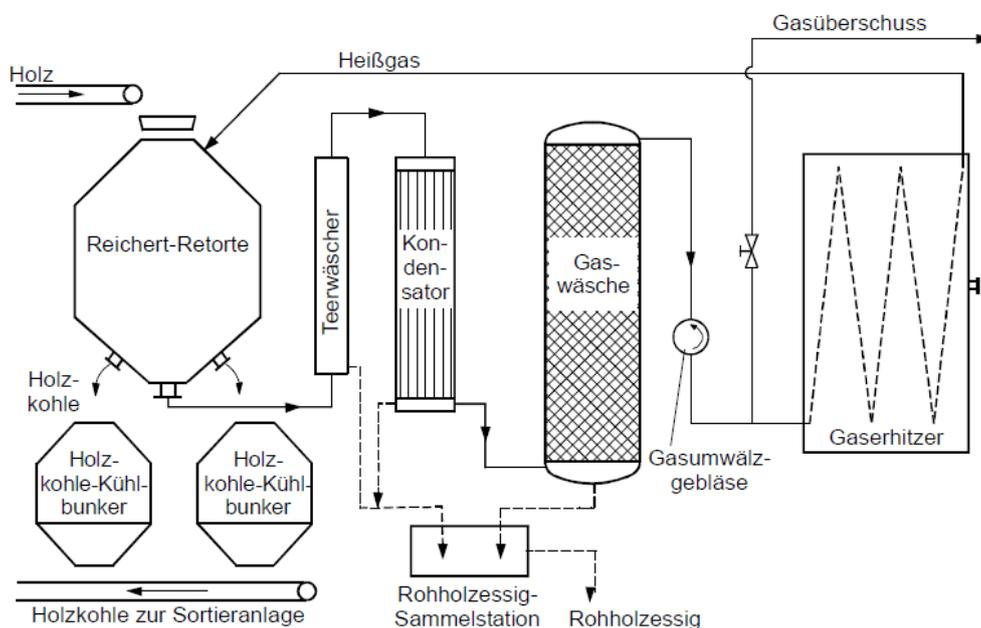


Abbildung 12: Anwendung einer Reichert-Retorte zur industriellen Holzkohleherstellung (Kaltschmitt et al, 2009)

- SIFIC-Prozess

In dieser sogenannten Spülgasretorte wird das im Reaktorkopf eingebrachte Gut im Gegenstrom von einer Mischung aus Spül- und Pyrolysegas durchströmt und erhitzt. Das im Kopf abgezogen Gasmisch wird gewaschen, verbrannt und dem Rohrreaktor im unteren Drittel wieder zugeführt, um im Sinne einer besseren Energiebilanz die Restwärme zu verwerten. Überschüssiges Gas kann abgezweigt und anderweitig verwendet werden.

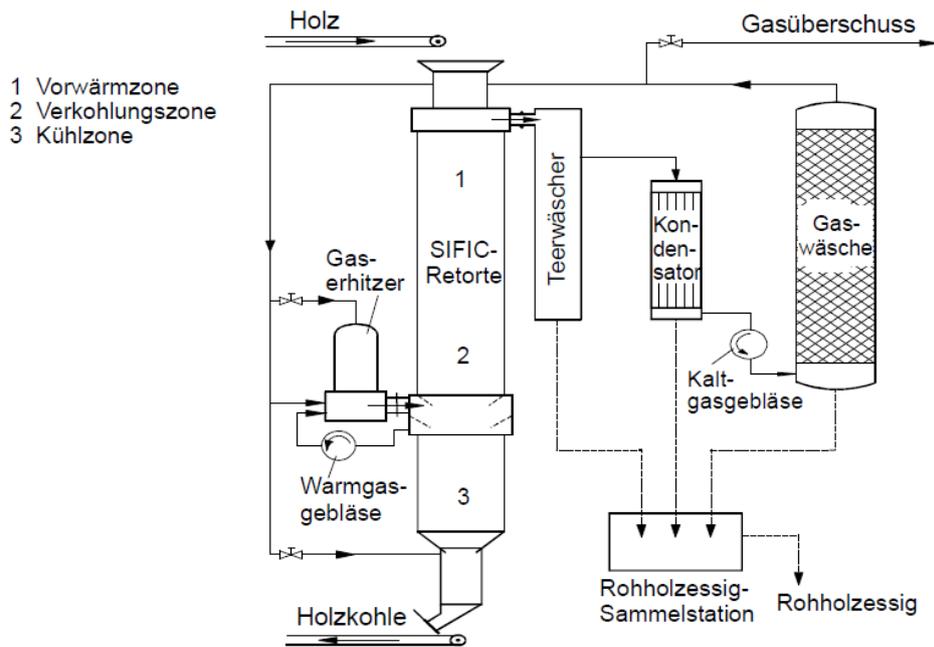


Abbildung 13: Anwendung des SIFIC-Prozesses zur industriellen Holzkohleherstellung (Kaltschmitt et al, 2009)

- CISR-Lambiotte-Retorte

Bei dieser einfacheren Form des SIFIC-Prozesses wird das Pyrolysegas ohne vorhergehender Gaswäsche verbrannt. Dabei muss der Wassergehalt des Einsatzstoffes unter 23 % betragen, um eine gleichmäßige Verbrennung zu ermöglichen.

Indirekt beheizte Retorten

- Kontinuierlicher Schraubenreaktor

Auch dieser Reaktor wird durch Verbrennung des Pyrolysegases beheizt, wobei die Wärmeübertragung indirekt über die Reaktorwand passiert. Vor der Verbrennung des Pyrolysegases, werden Partikel mittels Zyklon(en) abgeschieden und der Kohlefraktion zugeführt. Die anschließende Verbrennung erfolgt ohne weitere Gaswäsche. Das heiße Abgas wird durch die Behälterwand geleitet, wodurch die erforderliche Wärme in den Reaktor übertragen wird. Das Prinzip ist in Abbildung 14 dargestellt.

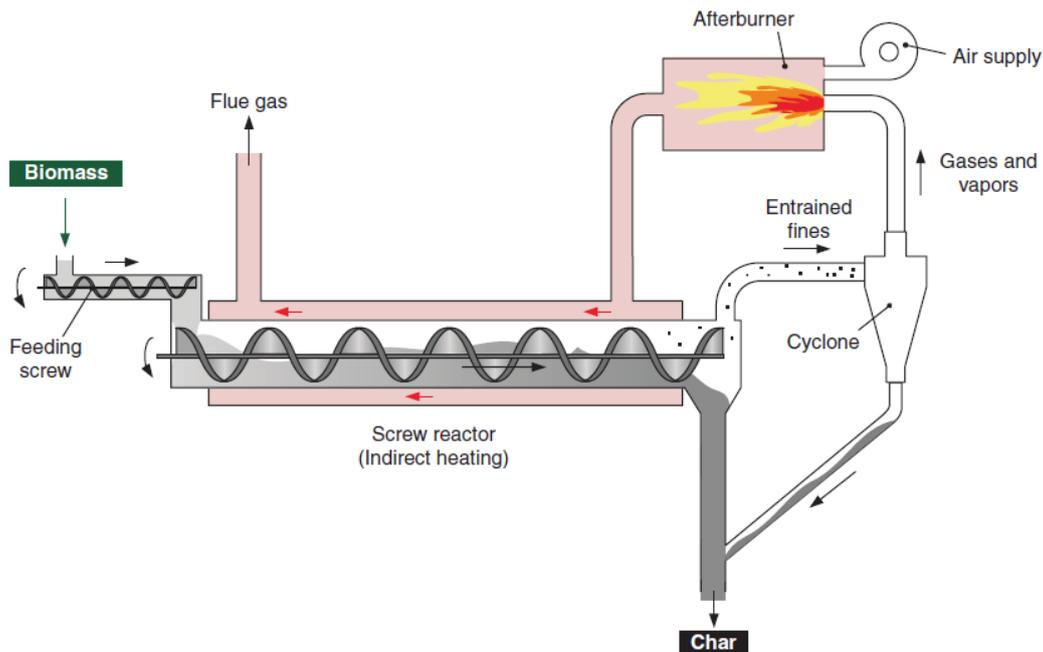


Abbildung 14: Kontinuierlicher Schraubenreaktor (Bruckman et al, 2016)

- Trommel- oder Drehrohrreaktor

Im Prinzip werden sogenannte Trommel- oder Drehrohrreaktoren sehr ähnlich wie Schraubenreaktoren betrieben. Der wesentliche Unterschied ist bloß die Beförderung des Einsatzstoffes durch die Trommel, die statt einer Schnecke, mittels Neigung der Trommel vorstättengeht. Durch Verbrennung des Pyrolysegases oder elektrische Beheizung wird die erforderliche Wärme dem Prozess über den Reaktortrommelmantel zugeführt, wobei auch direkt beheizte Systeme existieren. Ein Vorteil gegenüber Schraubenreaktoren können geringe Wartungskosten, eine größere Robustheit sowie Flexibilität hinsichtlich Einsatzstoffsein.

4.3.2 Vergaser mit Möglichkeit zur Biochar Co-Produktion

Zwar liegt der Fokus bei der Vergasung für gewöhnlich auf der Produktion von brennbarem Gas als Energieträger oder zur stofflichen Nutzung, jedoch fällt in Anbetracht des Reifegrades der Technologien und der Anzahl von bereits betriebenen Vergasersystemen, wenn auch nur als Nebenprodukt mit geringem Anteil an der Produktverteilung, eine hohe Menge an Kohle an. Dieser Vergaserkoks hat für gewöhnlich niedrigen Kohlenstoffgehalt, hohen Ascheanteil und oft auch stärkere PAK – Belastung (polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe), was die Einsatzmöglichkeiten stark begrenzt.

Es werden drei Reaktorprinzipien nach fluiddynamischen Aspekten der Prozessführung unterschieden, wie in Abbildung 15 gezeigt. Jedoch haben auch andere Aspekte wichtigen Einfluss auf den Prozess, und somit bieten sich etwa durch die Art der Wärmezufuhr (autotherm oder allotherm), das eingesetzte Vergasungsmittel oder die Druckverhältnisse weitere Möglichkeiten zur Abgrenzung.

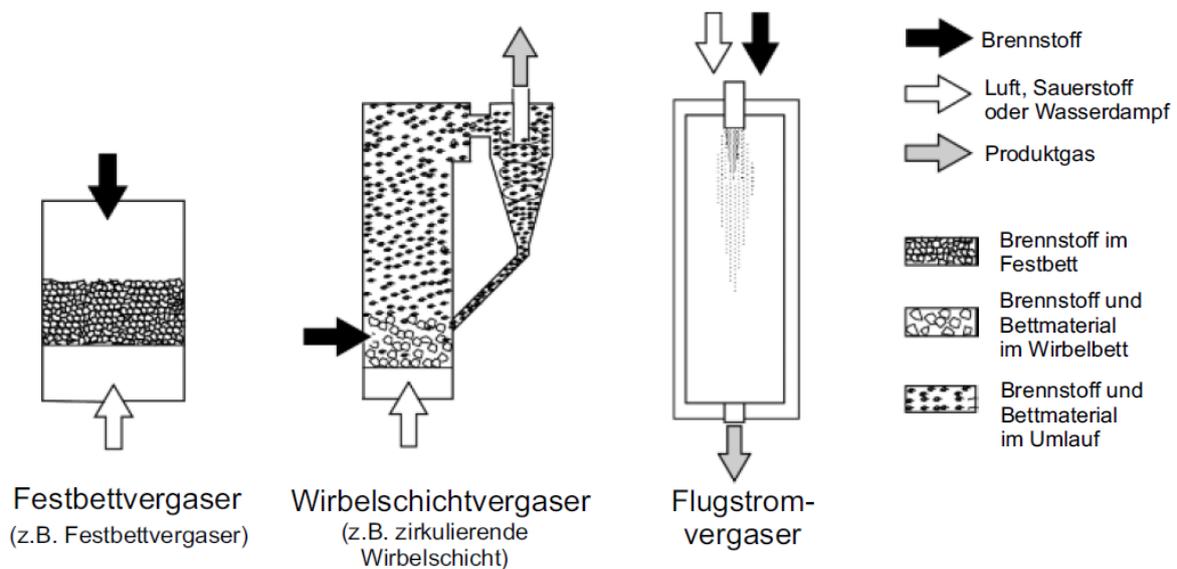


Abbildung 15: Vergasertypen (Kaltschmitt et al, 2009)

Festbettvergaser

Bei dieser einfacheren Vergasertyp wird oben der Brennstoff eingebracht, während das Vergasungsmittel bei Gegenstromreaktoren von unten und Gleichstromreaktoren von oben durch die Schüttung strömt. Im Gegensatz zu den anderen beiden Varianten, bewegt sich das zu vergasende Gut nicht bzw. sehr langsam. Der Rückstand verlässt den Reaktor unten, während das Gas oben oder unten (gegebenenfalls auch seitlich) ausströmt.

Wirbelschichtvergaser

Bei diesem Reaktortyp wird ein Bett aus inertem Wärmeüberträger – meist Sand – fluidisiert, also durch Einströmen von Vergasungsmittel in einen bewegten Zustand gebracht, sodass fluidähnliche Verhältnisse herrschen. Dadurch ist optimaler Wärmeaustausch zwischen eingebrachter Biomasse und Sandbett und somit verbesserte Konversion gegeben. Es wird zwischen stationärer Wirbelschicht, bei der das Bett in einem abgegrenzten Bereich bleibt, an den eine Ausbrandzone grenzt, und zirkulierender Wirbelschicht, bei der sich das Sand-Biomasse-Gemisch in einem Kreislauf durch den gesamten Reaktor bewegt und in einem Zyklon das Produktgas fortwährend vom Feststoffgemisch getrennt wird, unterschieden.

Flugstromvergasung

Bei der Flugstromvergasung wird der Brennstoff und das Vergasungsmittel gleichzeitig von oben im Gleichstrom eingebracht und die Vergasung geschieht nur in der Flugzeit vom Eintrag bis zum Reaktorboden. Um die daher notwendige sehr schnelle Konversion zu gewährleisten, muss die eingesetzte Biomasse vor Eintrag in den Reaktor gemahlen werden. Diese eher unpraktische Variante der Vergasung ist für Biomasse aufgrund der hohen erforderlichen Energie kaum in Verwendung (Quicker und Weber, 2016).

5 Einsatzstoffe und Produkte trockener thermo-chemischer Umwandlungsprozesse

5.1 Einsatzstoffe

Grundsätzlich kann jegliche Biomasse mit geeigneten thermo-chemischen Verfahren in Biokohle umgewandelt werden. Beschränkungen ergeben sich durch die jeweilige Anlage und die angestrebte Verwendung der Kohle. So fordern die trockenen thermo-chemischen Prozesse i.A. einen gewissen Mindesttrockensubstanzanteil, bestimmte Korngröße, Dichte, oder andere physikalische Eigenschaften, die jedoch in der Regel mit geeigneter Aufbereitung zu bewerkstelligen sind. Der landwirtschaftliche Einsatz der Biokohle als Bodenzusatz fordert die Einhaltung gewisser Schadstoff-Grenzwerte der BK, was sehr stark vom Ausgangsmaterial und der Prozessführung abhängt. Je nach Region sind verschiedene nationale Vorschriften und Richtlinien für den Einsatz von Pflanzenkohle zu beachten, die teilweise auch die Einsatzstoffe begrenzen.

5.2 Feste Produkte

5.2.1 Biokohle

Das feste Produkt der Pyrolyse und Vergasung hat abhängig von Einsatzstoff, Prozesstechnik und -parameter und diversen anderen Faktoren, unterschiedliche Eigenschaften wie Ascheanteil, Porosität, Kohlenstoffgehalt oder Dichte. Biokohle ist im Allgemeinen das Hauptprodukt der langsamen Pyrolyse, wobei auch bei der Vergasung Kohle entsteht. Im Wesentlichen besteht die Kohle vorwiegend aus teils hochpolymer kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Asche, wobei der Kohlenstoffgehalt, wie in Abbildung 16 ersichtlich, mit der Prozesstemperatur steigt (EBC, 2012). In den Balken ist die jeweilige Anzahl der ausgewerteten Daten angegeben. Sie bestehen aus einer Reihe von durch Quicker und Weber (2016) zusammengetragenen und gemessenen Werte bei unterschiedlichen Aufheizraten und Verweilzeiten und sind auf die trockene und aschefreie Gesamtmasse bezogen. Die Veränderung der Zusammensetzung ist durch den Vergleich mit der Ausgangsverteilung des jeweiligen Edukts in den linken Balken gut ersichtlich.

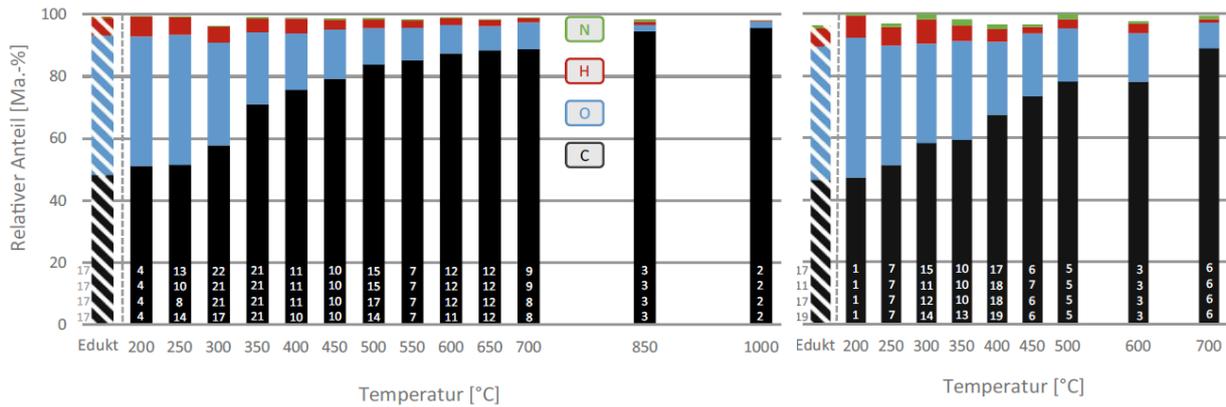


Abbildung 16: Verteilung der Hauptkomponenten in Karbonisaten in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bei a) links: Holz und b) rechts: Halmgut (Quicker und Weber, 2016)

Mit steigender Temperatur erhöht sich auch der spezifische Heizwert der Biokohle, wobei die größten Veränderungen im eher niedrigen Temperaturbereich zwischen 250 und 350 °C stattfinden, was - wie in Kapitel 4.2.1 ausgeführt - bei der Torrefizierung ausgenutzt wird. Der Aschegehalt ist ein weiterer wichtiger Faktor von festen Rückständen, der nahezu alleine vom Ausgangsmaterial abhängig ist. Die Nutzungsmöglichkeiten der Kohle werden maßgeblich davon beeinflusst, wie in Kapitel 6.1 beschrieben. Außerdem besitzen Karbonisate durch das Entgasen der flüchtigen Bestandteile aus den Leitgefäßen im Pflanzenmaterial, die mehr oder weniger hohl erhalten bleiben, eine höhere innere Oberfläche. Dadurch ergibt sich eine geringe Dichte und erhöhte Porosität. Meist sind auch schwach gebundene niedermolekulare flüchtige organische Verbindungen (VOC - aus dem englischen „volatile organic compounds“), in der Kohle enthalten.

In der Literatur werden Begriffe für unterschiedliche feste Produkte thermo-chemischer Prozesse oft unscharf abgegrenzt bzw. unsachgemäß verwendet, da die Vielzahl an Bezeichnungen für ähnliche, teilweise sogar gleiche Produkte, zu Verwirrungen führen kann. Durch folgende Definitionen unter anderen ((EBC, 2012), (Fachverband Pflanzenkohle e.V., 2018)) nach Quicker und Weber (2016) soll dies vermieden werden:

- **Karbonisat**
Die Bezeichnung Karbonisat gilt als Überbegriff für feste Produkte thermischer Verfahren, bei denen der relative Kohlenstoffgehalt erhöht wurde
- **Biokohle (BK), Biochar, Biomassekarbonisat**
Dieser häufig verwendete Begriff bezeichnet jegliche feste Biomassen, deren relativer Kohlenstoffgehalt thermisch erhöht wurde.
- **Pyrolysekohle, Pyrolysekoks, Pyrokohle, Pyrocok**
Diese Begriffe bezeichnen Kohle, die aus Pyrolyseprozessen entstanden sind.
- **Holzkohle, Charcoal**

Holzkohle entsteht, wenn Holz langsam pyrolysiert wird

- Vergaserkoks

Kohle aus Vergasungsprozessen, die oft vergleichsweise hohe Mengen an Asche, Schwermetallen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) enthält

- Koks, Pyrolysekoks, Vergaserkoks

Kohle aus der Vergasung oder Pyrolyse fossiler Kohlen

- Pflanzenkohle (PK),

Der Begriff umfasst im Grunde alle aus pflanzlicher Biomasse produzierten Biokohlen, die für den Einsatz im Garten, in der Landwirtschaft, Forstwirtschaft oder Tierhaltung gedacht sind. Der Fachverband Pflanzenkohle e.V. (2018) definiert sie als Produkt aus thermischer Karbonisierung von pflanzlicher Biomasse mit einem Massenanteil von Kohlenstoff in der Kohle von $w_C > 50\%$ der Trockensubstanz (TS) und einem Verhältnis von Wasserstoff zu organischem Kohlenstoff ($H:C_{org}$) von $< 0,7$. Deutlich genauere Abgrenzung bietet die Definition von der European Biochar Foundation EBC (2012): „Pflanzenkohle ist ein heterogenes Material, das durch Pyrolyse aus nachhaltig gewonnenen Biomassen hergestellt wird und vorwiegend aus polyaromatischen Kohlenstoffen und Asche besteht. Die Anwendung von Pflanzenkohle führt zu Kohlenstoffsenken, ihre Verbrennung zur Energiegewinnung wird ausgeschlossen.“ EBC bietet außerdem Zertifizierung von Pflanzenkohle mit besonderer Eingrenzung an. In Kapitel 7.2.2 ist eine ausführliche Beschreibung dieser zu finden.

- Aktivkohle

Aktivkohle ist jegliche Art von – in der Regel zuvor physikalisch oder chemisch aktivierter – Kohle (auch fossile), mit besonders hoher innerer Oberfläche, was die Anwendung als Adsorbens begünstigt.

- Asche

Asche ist der anorganische Teil der Biomasse, der nach thermischer Behandlung übrigbleibt. Mineralische Stoffe wie Sand, Erde, Steine und Nährstoffe wie diverse Oxide der Elemente Kalzium (Ca), Magnesium (Mg), Kalium (K), Phosphor (P) und Natrium (Na) und anderen, bilden abhängig vom Einsatzstoff die jeweilige Zusammensetzung der Aschen (Kaltschmitt et al, 2009). Bei der Pyrolyse bleibt die Asche meist vollständig in der Kohlefraktion enthalten.

5.3 Gasförmige Produkte

Die häufigste Verwendung von Produktgasen aus der Vergasung oder Pyrolyse, ist die Verbrennung zur Wärme- und/oder Energiegewinnung, obwohl die Synthese von Energieträgern oder chemischen Zwischen- oder Endprodukten als finale Anwendung favorisiert wird. Deshalb ist das wichtigste Qualitätsmerkmal des Produktgases dessen Heizwert H_i , der sich zusammensetzt aus den Anteilen und einzelnen Heizwerten der

enthaltenen Komponenten. Folgend sind deshalb die Heizwerte der wichtigsten brennbaren Permanentgase angeführt:

$$H_i(\text{CH}_4) = 35,9 \text{ MJ/m}^3 \gg H_i(\text{CO}) = 12,6 \text{ MJ/m}^3 > H_i(\text{H}_2) = 10,8 \text{ MJ/m}^3$$

Außerdem sind oft nichtbrennbare Komponenten wie Stickstoff (N_2), Kohlendioxid (CO_2) und Wasser enthalten, die mit zunehmendem Anteil am Gasgemisch den Heizwert senken.

5.3.1 Produktgas aus der Vergasung

Die Zusammensetzung eines Produktgases aus der Vergasung von Biomasse ist von vielen Faktoren abhängig. Neben dem eingesetzten Brennstoff und Vergasungsmittel beeinflussen die Art des Prozesses und diverse Prozessparameter wie die Temperatur die Formation der einzelnen Gaskomponenten. Am Beispiel der Gleichgewichtskurven einer Vergasung von Holz mit Wasserdampf als Vergasungsmittel wird die temperaturabhängige Dominanz von Methan und Kohlendioxid bei niedrigeren und Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei höheren Temperaturen in Abbildung 17 gezeigt. Wird mit Luft vergast, kommen erhebliche Teile an Stickstoff zur Gasmischung hinzu, die ebenso wie Kohlendioxid und Wasserdampf nicht erwünscht sind, da sie nicht brennbar sind. Erfahrungen zeigen, dass reale Gaszusammensetzungen wesentlich besser kinetisch berechnet werden können.

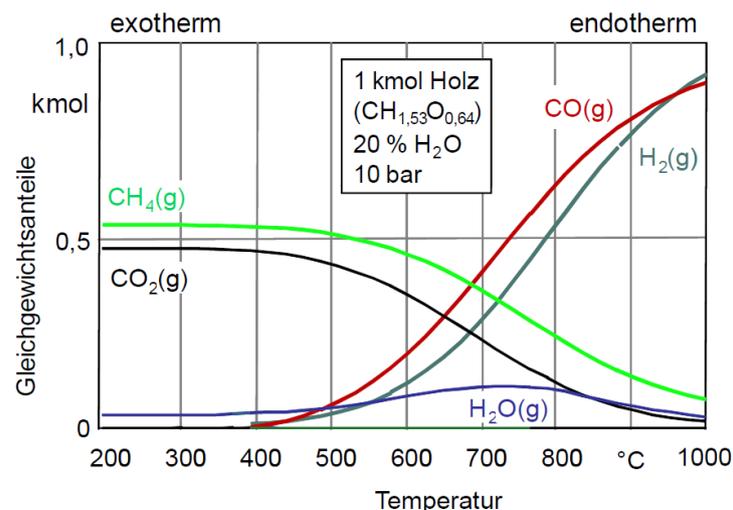


Abbildung 17: Temperaturabhängigkeit der Produktgaszusammensetzung bei der Vergasung von Holz mit Wasserdampf (Kaltschmitt et al, 2009)

5.3.2 Pyrolysegas

Im Allgemeinen besteht Pyrolysegas hauptsächlich aus Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO), wobei die jeweilige Konzentration wie in Abbildung 18 ersichtlich stark von der Prozesstemperatur abhängt. Bei höheren Temperaturen kommen neben den pyrolytischen Zersetzungsreaktionen, Gleichgewichts- oder Sekundärreaktionen wie die Boudouard-Reaktion (8), die heterogene Wassergasreaktion (7) und die hydrierende Vergasung (9) zu tragen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an Kohlenmonoxid zu, während der Kohlendioxidanteil abnimmt. Außerdem steigt der Wasserstoff- und Methangehalt bei steigender Temperatur in kleinerem Ausmaß.

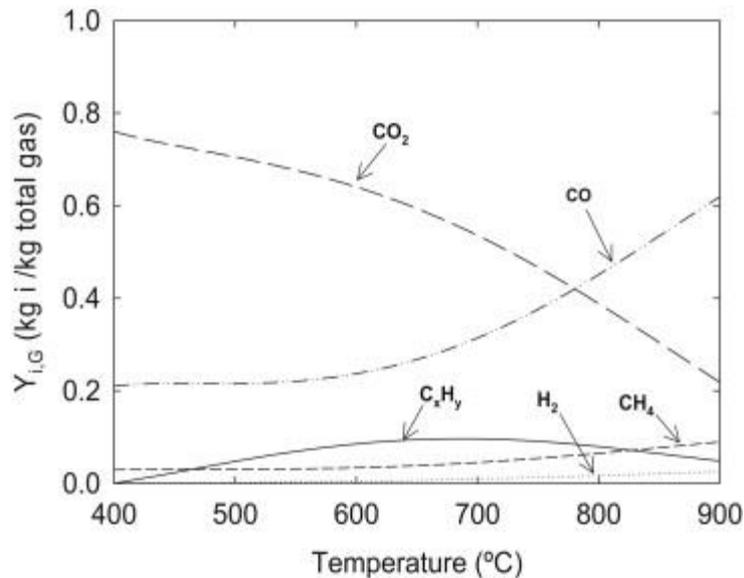


Abbildung 18: Beispielhafte Pyrolysegaszusammensetzung von Biomasse in Abhängigkeit der Temperatur (Neves et al, 2011)

Weitere Bestandteile des Pyrolysegas sind Wasserdampf und die Gruppe der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe und C_xH_y.

5.4 Flüssige Produkte

5.4.1 Bioöl

Ähnlich wie bei der Biokohle werden für das flüssige Produkt von thermo-chemischen Prozessen viele Begriffe wie Pyrolyseöl bei Pyrolyseprozessen oder Teer vermehrt bei der Vergasung, sowie seltener Begriffe wie Holzessig, wenn Holz als Einsatzstoff dient, verwendet.

Bei der pyrolytischen Zersetzung von Biomasse entsteht eine Vielzahl kondensierbarer organischer Verbindungen der Gruppen Alkohole, Furane, Aldehyde, Phenole, organische Säuren und Oligomere (Kaltschmitt et al, 2009). Die bei Abkühlung des Produktgases auf Raumtemperatur entstandene Flüssigkeit enthält im Allgemeinen außerdem Wasser, das zuvor einerseits frei und andererseits chemisch gebunden in der Biomasse vorhanden ist. Während die Nutzung von Teer als Ausgangsstoff für Biotreibstoffe oder Quelle für diverse Chemikalien erheblichen Mehrwert darstellt, kann Kondensation, Polymerisation zu komplexeren Strukturen und Aerosolbildung auch sehr problematisch für das Prozessequipment sein. Der Wert von unterschiedlichen Teerklassen bzw. Teer im Allgemeinen ist also extrem abhängig vom jeweiligen Prozess und Anwendungsgebiet (Devi et al, 2003).

Trotz einiger unterschiedlicher Definitionen von Teer gilt die in CEN/TS 15439:2006 (2006) beschriebene als eine der wichtigsten. Dort wird Teer als Summe aller organischen

Komponenten im Produktgas, die größer sind als Benzol, also aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen, definiert.

Abhängig von Einsatzstoff, Prozesstechnik, Abscheidungssystem und Lagerbedingungen setzt sich eine zähe und rauchig-riechende Flüssigkeit zusammen, deren genaue Beschreibung aufgrund ihrer Komplexität schwierig ist und deshalb mehrere Ansätze zur Klassifizierung existieren. Folgend werden einige wichtige Methoden beschreiben (Wolfesberger-Schwabl, 2013):

Klassifikation nach Formationstemperatur:

Oft wird in primäre, sekundäre und tertiäre Teere unterteilt, wobei die primären Teere bei 200 – 500 °C gebildet werden und in erster Linie Produkte der Pyrolyse darstellen. Sie werden vorwiegend aus der sauerstoffreichen Cellulose und Hemicellulose, sowie Lignin gebildet und enthalten v.a. Alkohole, Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren, sowie substituierte Phenole.

Bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels, also v.a. bei der Vergasung oder Verbrennung, reagieren bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C primäre Teere zu kleineren Gaskomponenten und zu den sekundären Teeren, bestehend aus alkylierten Mono- und Di-Aromaten sowie Pyridin, Furan, Dioxin und Thiophen.

Über 800 °C bilden sich die tertiären Teere, v.a. bestehend aus Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Benzopyrenen, die zur Gruppe der, teilweise auch bei niedrigeren Temperaturen entstehenden, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) zählen. Ihnen wird aufgrund diverser schädlicher Eigenschaften (giftig, karzinogen, usw.) oft besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Klassifikation nach Molgewicht

Da eine scharfe Abgrenzung zwischen primären, sekundären und tertiären Teeren schwierig ist, wird oft auch in folgende Klassen eingeteilt, die vom Molgewicht und teilweise von der Löslichkeit bestimmt werden:

Tabelle 2: Teerklassen nach Molgewicht - übersetzt nach Li und Suzuki (2009)

Teerklasse	Klassenname	Eigenschaft	Repräsentative Komponenten
1	GC-undetektierbare	Sehr schwere Teere, die nicht mittels GC detektiert werden können	Werden bestimmt durch Trennung von der GC-detektierbaren Fraktion des gravimetrischen Teers
2	Heterozyklische Aromaten	Teere bestehend aus Heteroaromaten; sehr lösliche Komponenten	Pyridin, Phenol, Kresol, Chinolin, Isochinolin, Dibenzophenol

3	Leichte Aromaten (1 Ring)	Üblicherweise leichte Kohlenwasserstoffe mit einem Ring; keine Probleme betreffend Kondensierbarkeit und Löslichkeit	Toluol, Ethylbenzol, Xylole, Styrole
4	Leichte polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) (2-3 Ringe)	2-, und 3-Ring-Komponenten, kondensieren bei niedriger Temperatur, auch bei niedriger Konzentration	Inden, Naphthalin, Methylnaphthalin, Biphenyl, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen
5	Schwere PAKs (4-7 Ringe)	Mehr als 3 Ringe; kondensieren bei hohen Temperaturen mit niedrigen Konzentrationen	Fluoranthen, Pyren, Chrysen, Perylen, Coronen

Klassifikation nach Löslichkeit

Sehr grob kann zwischen wasserlöslich und nicht wasserlöslich unterschieden werden.

Klassifikation nach Analysemethode

Eine der anerkanntesten Methoden zur Klassifikation von Teeren wird in der sogenannten „Tar Guideline“ (CEN/TS 15439:2006,2006) beschrieben. Darin wird unterteilt in:

- Gravimetrische Teere:
Der Rückstand aus der partikelfreien, bei Standardbedingungen kondensierten und danach eingedampften Probelösung, sofern ausreichend hohe Teerkonzentration im Gas gegeben ist
- Gaschromatographie (GC) – detektierbare Teere:
Der Anteil der gravimetrischen Teere, dessen Einzelkomponenten mittels Gaschromatographie festgestellt werden können

Klassifikation nach Substanzgruppen

Um einzelne Teergruppen bezüglich ihrer Eigenschaften unterscheiden zu können, gibt es auch die Möglichkeit sie in Substanzgruppen einzuteilen. Dabei sind die funktionellen Gruppen der Komponenten maßgeblich für die Unterscheidung. Sie beeinflussen das Reaktionsverhalten und Stoffeigenschaften der Komponenten maßgeblich. Bei der Analyse von GC – detektierbaren Teeren werden in der Gaschromatographie mit Massenspektroskopiekopplung (GC/MS) viele kalibrierte Einzelkomponenten bestimmt, die zu folgenden Gruppen zusammengefasst werden können:

Tabelle 3: Substanzgruppen von Teeren – übersetzt nach Wolfesberger-Schwabl (2013)

Substanzgruppe	Komponenten
Phenole	Phenol, 2-Methylphenol, 4-Methylphenol, 2,6-Dimethylphenol, 2,5-Dimethylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2,3-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol
Furane	Benzofuran, 2-Methylbenzofuran, Dibenzofuran
Aromatische Komponenten	Phenylacetylen, Styrol, Mesitylene, Inden
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs)	Naphthalin, 2-Methylnaphthalin, 1-Methylnaphthalin, Biphenyl, Acenaphthylen, Acenaphthene, Fluoren, Anthracen, Phenanthren, 4,5-Methylphenanthren, 9-Methylantracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyren
Aromatische Stickstoff-Komponenten	Isochinolin, Indol, Carbazol, Chinolin
Aromatische Schwefel-Komponenten	Benzothiophen, Dibenzothiophen
Guajacole	Guajacol, Eugenol, Isoeugenol

Je nachdem welche Eigenschaften der Teere von Interesse sind und welche Messmöglichkeiten bestehen, kann man also aus einer Vielzahl von Klassifizierungsmethoden auswählen und gegebenenfalls kombinieren.

6 Einsatzmöglichkeiten von Pyrolyse- und Vergasungsprodukten

Neben einer großen Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten für die unterschiedlichen Produkte, die bereits bekannt sind oder gerade erforscht werden, entstehen auch immerzu neue Ideen für Anwendungen. Viele dieser Einsatzgebiete stellen eigene wissenschaftliche Themen dar, die hier nicht im Detail behandelt, sondern nur kurz erwähnt werden können.

6.1 Karbonisat

6.1.1 Energetische Nutzung

Vor allem torrefizierte Biomasse findet Anwendung in diversen thermischen Prozessen, da der erhöhte Heizwert und die gute Mahlbarkeit, sowie bessere Transportfähigkeit und Lagerbarkeit sich hervorragend für die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken eignen, wobei CO₂-, SO₂- und Hg-Emissionen reduziert werden. Auch Karbonisate, die als Nebenprodukt etwa bei der Bereitstellung von Pyrolysegas zur Mitverbrennung anfallen, können mitverbrannt werden. Durch das erforderliche Mahlen, aber auch Erzeugungs- und Transportkosten wird die Wirtschaftlichkeit stark beeinflusst (Quicker und Weber, 2016).

Der erhöhte Heizwert und die gute Lagerungsfähigkeit von Karbonisaten spielen auch bei Kleinf Feuerungsanlagen eine große Rolle. Beim Einsatz von Holz- bzw. Grillkohle wird außerdem eine höhere Verbrennungstemperatur und eine schadstoffreduzierte Verbrennung erreicht.

Auch bei Vergasungsprozessen von beigemischten oder reinen Karbonisaten können Vorteile erzielt werden. So kann die Qualität des Produktgases durch Senkung des Teergehalts verbessert werden (Quicker und Weber, 2016).

6.1.2 Industrielle Nutzung

6.1.2.1 Metallurgie

In zahlreichen metallurgischen Anwendungen lassen sich - rein technisch gesehen - fossile Kohlen durch biogene Karbonisate substituieren. Erwähnt seien an dieser Stelle der Einsatz im Hochofen, Lichtbogenofen, Kupolofen, sowie bei Herstellungsverfahren von Nichteisenmetallen, Ferrosilizium und Manganlegierungen. Mangels derzeitiger geringer Wirtschaftlichkeit wird hier jedoch nicht näher auf diese Einsatzmöglichkeiten eingegangen.

6.1.2.2 Adsorptionsmittel

In erster Linie durch die sehr hohe innere Oberfläche eignen sich Karbonisate oft als Adsorptionsmittel für die Reinigung von Böden, Gewässern und Gasen. Abhängig von den Eigenschaften des Karbonisats können Schadstoffe wie PAKs, Antibiotika und andere Arzneimittel, Pestizide, Herbizide, Fungizide, aber auch anorganische Stoffe wie Schwermetalle adsorbiert werden (Quicker und Weber, 2016). Die adsorptive Wirkung kann durch chemische oder thermische Aktivierung, bei der die Porenstruktur und chemische Charakteristika verbessert werden, zu Aktivkohle aufgewertet werden (Hagemann et al, 2018).

6.1.2.3 Zement- und Kalkindustrie

Der Braunkohlestaub, der in Zement- und Kalkwerken zur Prozessbefeuerung eingesetzt wird, kann, abhängig von den Eigenschaften wie Heizwert und Körnigkeit, durch Karbonisate ersetzt werden und somit CO₂ einsparen.

6.1.2.4 Reduktionsmittel

Um fossile Kohlenstoffträger, die in der Siliziumherstellung als Reduktionsmittel dienen, zu ersetzen und CO₂ einzusparen, muss das Karbonisat gewisse Qualitäten betreffend C-Gehalt, Reaktivität, Porosität, Oberfläche, mechanische und thermische Stabilität und elektrischen Widerstand erfüllen. Mangels Festigkeit, Wirtschaftlichkeit oder anderer Qualitätsmerkmale werden Karbonisate oft auch nur beigemischt. (Quicker und Weber, 2016)

6.1.3 Nutzung von Karbonisaten für Dünger und Futtermittelanwendungen

6.1.3.1 Pflanzenkohle in Garten, Land-, Forstwirtschaft

Es gibt zahlreiche Hinweise darauf, dass in verschiedensten Kulturen, verteilt auf der ganzen Welt, schon vor tausenden Jahren, aber auch noch heute Anstrengungen zur Verbesserung der Bodeneigenschaften unternommen worden sind und teilweise zu Schwarzerde-ähnlichen Bodentypen geführt haben. Am bekanntesten ist die im Amazonasgebiet gefundene „Terra Preta“, die durch Einarbeitung von Kohle und Siedlungsabfällen entstanden ist, aber auch Kohle-Bokashi in Japan und andere Schwarzerden in afrikanischen Ländern, Israel, Norddeutschland und Borneo wurden in archäologischen Funden beschrieben. Eine deutliche Aufwertung von Böden durch Pflanzenkohle-Düngergemische kann in vielen Fällen stattfinden, wobei die positiven oder negativen Effekte vom Boden sowie der Art und Menge der Kohle abhängen.

Viele einzelne Aspekte beeinflussen die Wirkung der Kohle im Boden; auf die wichtigsten und wissenschaftlich bekanntesten wird folgend eingegangen.

Kohlenstoffsequestrierung und Humusaufbau

Einen der wohl wichtigsten umwelttechnischen Aspekte beim Einbringen von Biokohle in Böden stellt die Kohlenstoffsequestrierung, also das Speichern von Kohlenstoff in einem anderen Reservoir als der Atmosphäre, dar. Dabei wird die Kohlenstoffmineralisierung vermindert und, auch im Vergleich zum Einbringen von unbehandelten Reststoffen, die C-Sequestrierung gesteigert (Yousaf et al, 2017). Somit wird also einerseits der organische Anteil im Boden erhöht, also Humus aufgebaut, und andererseits wird C aus der Atmosphäre fixiert. Je nach Art der Pflanzenkohle kann von Halbwertszeiten der C-Bindung im Boden von Dekaden bis Jahrtausenden ausgegangen werden (Umweltbundesamt, 2016).

Treibhausgasemissionen

Nach Einbringen von Pflanzenkohle in den Boden wird anfangs oft erhöhte CO₂-Emission verzeichnet, was mit dem Abbau des labilen C-Pools der Kohle (1-10 %) zusammenhängt. Hier gibt es jedoch auch gegenteilige Beobachtungen, weshalb weitere Forschung in diesem Bereich erforderlich ist.

Im Allgemeinen wird in mit PK versetzten Böden oft reduzierte N₂O-Emission (Lachgas) festgestellt, wobei nach zusätzlicher Düngung mit mineralischem oder leicht mineralisierbarem organischen Dünger auch Gegenteiliges bereits festgestellt wurde. Ebenso abhängig von der PK und dem Boden, wird in Abhängigkeit von den Bodenfeuchtebedingungen von verminderten, aber auch erhöhten Methanemissionen berichtet (Umweltbundesamt, 2016).

Wasser-, Luft- und Nährstoffhaushalt

Die sehr poröse Pflanzenkohle trägt in Böden zu einem erhöhten Gesamtporenvolumen und damit zu besserem Wasser- und Lufthaushalt bei. Die erhöhte Wasserhaltekapazität führt vor allem in sandigen, mittel- und feinporenarmen Böden zu erhöhter Resilienz und Fruchtbarkeit. Durch die höhere innere Oberfläche können auch Nährstoffe, allen voran Stickstoff besser gespeichert werden. So werden N-Verluste reduziert und dabei meist die Auswaschung und die Lachgasemissionen reduziert. Zumeist führt der Einsatz von phosphorreicher PK bzw. mit phosphorreichem Dünger beladener PK zu besserer P-Verfügbarkeit für die Pflanze, was einerseits durch die Phosphorgabe an sich, andererseits aber auch durch die Desorption des kohlebürtigen P begünstigt wird. Neben N und P beinhalten Pflanzenkohlen je nach Ausgangsstoff und Prozessparameter - v.a. Temperatur - oft auch unterschiedliche Mengen an K, S, Mg, Ca, Si und anderen Mikronährstoffen, die jedoch oft nur sehr langsam für Pflanzen verfügbar sind. Auch Kationen wie K, Na, und Mg können bei erhöhter Kationenaustauschkapazität, die durch das Altern der PK verbessert wird, oft gut und pflanzenverfügbar gespeichert, manchmal aber auch ausgewaschen werden. Durch gezielte Anreicherung der Pflanzenkohle mit N, P und K durch mineralische oder organische Düngemittel kann die PK bei richtigem Einsatz als hervorragendes Träger- und Bodenaufbesserungsmaterial genutzt werden.#

Schadstoffe

Organische oder anorganische Schadstoffe können je nach Ausgangsstoff und Prozess in der PK enthalten sein. Vor allem Bioabfälle, Wirtschaftsdünger und Gärprodukte gelten als potentiell schwermetall-belastet. Klärschlamm ist zumeist außerdem durch organische bzw. durch pharmazeutische oder kosmetische Reststoffe belastet. In der Pyrolyse können die im Ausgangsmaterial enthaltenen anorganischen Schadstoffe angereichert, die organischen aber auch abgebaut werden.

Im Boden eingesetzte PK kann vor allem organische Stoffe sowie Kationen immobilisieren und im Fall von Schadstoffen kontaminierte Böden positiv beeinflussen. Das kann jedoch auch negativ wirken, wenn die im Boden enthaltenen Schadstoffe zu entfernen bzw. abzubauen wären, da die mikrobielle Verfügbarkeit organischer Kontaminanten fallweise reduziert sein kann (Umweltbundesamt, 2016).

Bodenbiologie

Die Poren der PK stellen guten Lebensraum und Bindungsstellen für die Sorption und Desorption von organischen Stoffen für Mikroorganismen dar. Auch die höhere Wasserspeicherfähigkeit und der oft erhöhte Boden-pH-Wert begünstigen das mikrobielle Leben im Boden. Ebenso wird das Wachstum wichtiger Pilze für die Nährstoffaufnahme von Pflanzen verbessert. Aber auch erhöhte Mobilität von Viren wurde in Böden mit PK beobachtet. Biokohle hat auch Einfluss auf die Regenwurmpopulation, jedoch sind beeinflussende Mechanismen noch nicht zur Gänze erforscht (Shaaban et al, 2018). Wong et al (2019) haben gezeigt, wie sich die Anzahl verschiedener Mikroorganismen in einem Boden, der eine Deponie bedeckt, durch Biokohlezugabe bereits nach drei Monaten signifikant erhöht.

Pflanzenwachstum und Ertrag

Die Summe vieler dieser erwähnten und womöglich auch anderer Aspekte haben Auswirkungen auf das Wachstum von Pflanzen. Die Komplexität des Zusammenspiels verschiedenster Mechanismen lässt keine allgemeinen Aussagen über die Auswirkungen von Pflanzenkohle im Boden auf die Erträge zu. Meist sind diese zwar besser, jedoch hängt die Verbesserung v.a. vom Bodentyp, der Kohle, der ausgeglichenen Nährstoffversorgung, der Pflanzenart und der Bewirtschaftung ab.

6.1.3.2 Pflanzenkohle in der Tierhaltung

Obwohl kaum wissenschaftliche Erkenntnisse zum Einsatz von Pflanzenkohle in der Tierfütterung oder als Einstreu in der Tierhaltung existieren, wird davon ausgegangen, dass eine Reduktion von Treibhausgasen und unangenehmen Gerüchen bzw. Ammoniak passiert und Tiere weniger krankheitsanfällig werden. Dieses Thema wird von einem praktischen Standpunkt aus ausführlicher in Quicker und Weber (2016) oder Schmidt et al (2016) behandelt.

6.1.3.3 Zusammenfassung der Anwendung von Pflanzenkohle

Viele Unsicherheiten und hohe Potentiale bei den Auswirkungen der Nutzung von Biokohle in verschiedensten Bereichen zeigen, dass nach wie vor Forschung notwendig ist, um optimale Anwendungen zu ermöglichen. Neben der Auswahl an beschriebenen Einsatzgebieten, wird in unterschiedlichsten Bereichen wie Nanomaterialien, Katalysatoren, Batterien, Kondensatoren, Kohlefasern, Kosmetik, Farbstoffe, Textilien, Pflanzenschutz, Pelletierung, Bindemittel, Isolation, u.a. geforscht (Umweltbundesamt, 2016).

6.2 Gas

Das brennbare Pyrolysegas wird zumeist energetisch genutzt, indem es entweder direkt im Pyrolyseprozess verbrannt wird, um die erforderliche Pyrolysetemperatur zu erzielen - dies kann je nach Anlage direkt oder indirekt über die Reaktorwände oder ähnliches geschehen - oder es zur Trocknung des Einsatzstoffs, zur Beheizung von Räumen mittels Nah- oder Fernwärme oder zur Erzeugung von Elektrizität verwendet wird. So berichten etwa Leme et al (2018) von der Möglichkeit, ca. 25,6 % der in Holz enthaltenen Energie, durch Verbrennung des Pyrolysegases in einer Wärmekraftmaschine für Verstromung zu nutzen. Eine weitere Möglichkeit für den Einsatz des Pyrolysegases bietet die Integration in die Biokunststoff- bzw. Grundchemikalienproduktion, wo es bei der sogenannten Synthesegas-Fermentation von Polyhydroxyalkanoaten (PHA), Ethanol, Acetaten oder Butyraten als relativ preiswerte Energiequelle für Mikroorganismen dient (Beneroso et al, 2015).

6.3 Öl

Durch die eher niedrige Qualität als Brennstoff eignet sich Bioöl zwar für die Generierung von Wärme und Elektrizität, jedoch erfordert der Einsatz als Kraftstoff in Dieselmotoren gewisse Upgrading-Prozesse (Krutof und Hawboldt, 2016) wie die Entfernung des enthaltenen Wassers durch Extraktion, diverse Katalyse-Reaktionen (Jacobson et al, 2013) oder Mischung durch Emulgierung bzw. Mikroemulgierung mit Diesel fossilen Ursprungs bzw. Biodiesel (Leng et al, 2018).

Zur stofflichen Nutzung können wasserlösliche Raucharomen aus dem Bioöl gewonnen werden, die in der Lebensmittelindustrie Einsatz finden. Weitere Möglichkeiten bieten der Einsatz als Tenside, biologisch abbaubare Polymere, Harze, Bindemittel, Hilfsstoff zur Emissionsreduktion in Kohlekraftwerken und viele weitere. Ambitionierte Ziele und aktuelle Forschungsinhalte sind beispielsweise die Nutzung als Schutz vor UV-Strahlung oder vor Befall von Holz mit bestimmten Schimmelarten (Romero et al, 2019).

7 Biokohleproduktion

Als Ausgangspunkt für eventuelle wirtschaftliche Projekte und als Grundlage für die Erfassung des Stands der Technik wurden Überblicksanalysen betreffend die Einsatzstoffe, Anlagensysteme, Anlagenhersteller, Produktionsmengen, Produkte und Preise durchgeführt. Diese werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und beziehen sich auf Tabellen, die mittels Telefoninterviews, E-Mail-Kontakt und Internetrecherche erstellt wurden und in Kapitel 13.1 im Appendix zu finden sind.

7.1 Biokohle weltweit

Basierend auf dem Statusbericht 2015 (International Biochar Initiative, 2016) des IBI, der größten internationalen Biokohle – Non-profit Interessengruppe, die vernetzt, vermarktet und forscht, wird folgend ein grober Überblick über den globalen Biokohlemarkt 2015 gezeigt. Dieser beruht auf einer öffentlichen Marktumfrage, der IBI – Mitgliederdatenbank und einer internetbasierten Recherche. Außerdem wurden frühere Reports als Vergleichsbasis herangezogen.

In Abbildung 19 ist von 2013 bis 2015 fast eine Verdoppelung von Firmen zu sehen, die in irgendeiner Form mit Biokohle zu tun hatten. Dazu gehören Produzenten, Anlagenbau-, Consulting- und Vertriebsfirmen.

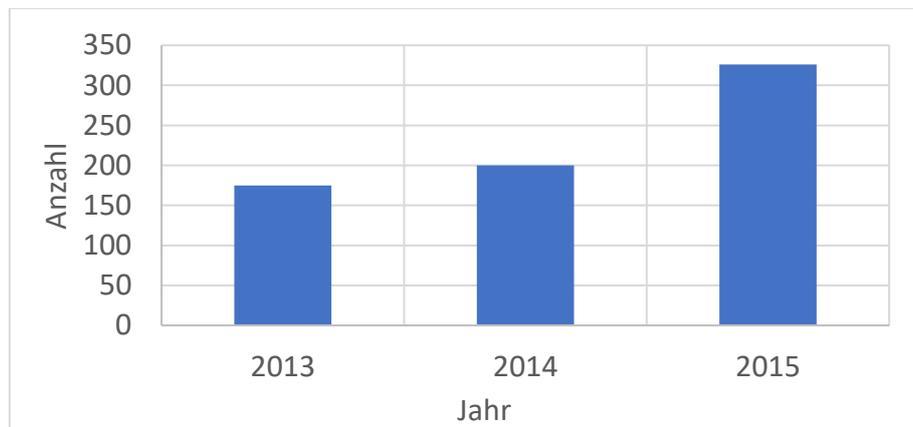


Abbildung 19: Firmenanzahl mit Biokohlebezug (Eigendarstellung nach (International Biochar Initiative, 2016))

In Abbildung 20 ist die geographische Verteilung dieser Firmen abgebildet. Darauf ist deutlich zu erkennen, dass zumindest im Jahr 2015 die meisten kommerziellen Aktivitäten in Nordamerika stattfanden und Europa und Asien auch stark vertreten sind, wobei aufgrund schwierigen Zugangs zu verlässlicher Information eine Unterrepräsentation von Asien anzunehmen ist.

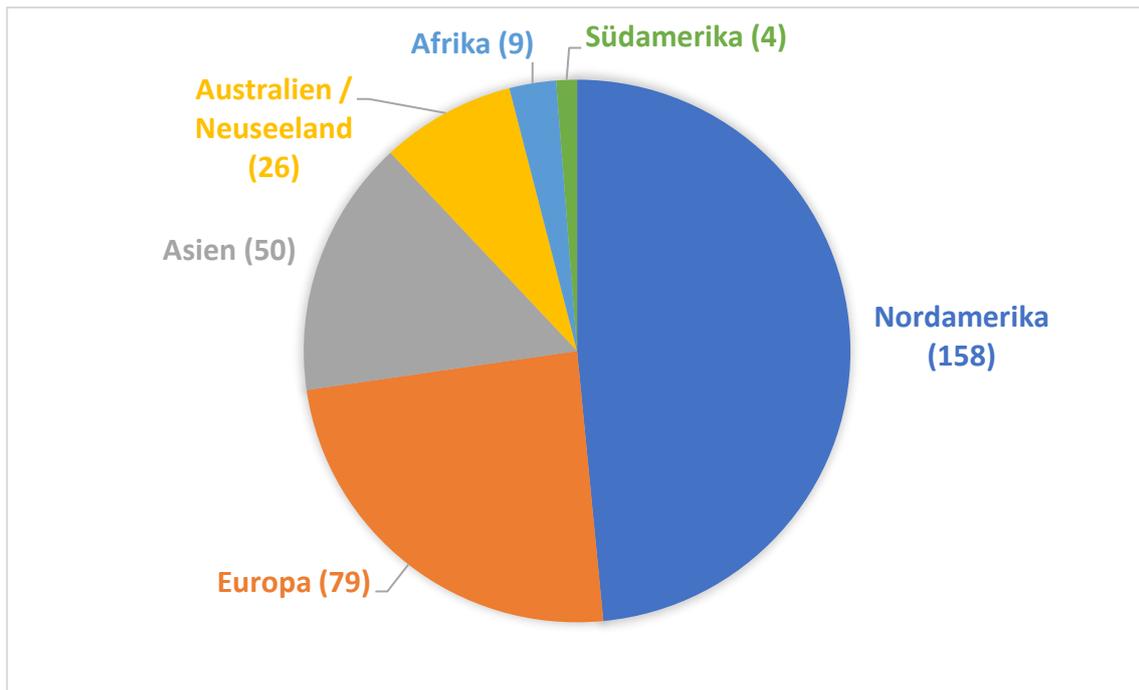


Abbildung 20: Geographische Verteilung von Biokohlefirmer in 2015 (Eigendarstellung nach (International Biochar Initiative, 2016))

7.1.1 Anlagentechnik

Die benutzten Anlagentechniken zur Biokohleherstellung waren 2015 vor allem Batch – Retortenöfen, kontinuierliche Pyrolyseöfen und Vergaser mit Wärmerückgewinnung.

7.1.2 Anwendungen

Bei globaler Betrachtung der Einsatzgebiete von Biokohle sind zumindest 2015 nur wenige Unterschiede zu Mitteleuropa erkennbar. So wird die Kohle zumeist als Düngemittel, Tiernahrungsmittelzusatz und Einstreuzusatz eingesetzt, aber auch als Filtermedium für Luft und Wasser.

7.2 Biokohle in Europa

Die meisten Firmen mit Biokohlebezug waren 2015 in Großbritannien, gefolgt von Frankreich, Deutschland, Schweiz und Italien (Abbildung 21). Weitere Länder standen zu dem Zeitpunkt noch am Anfang, haben jedoch bis 2018 im Bereich Biokohle stark zugelegt. So haben sich die Firmen mit Biokohlebezug in Österreich von einer auf mindestens acht, und in Deutschland von neun auf mehr als 35 Firmen vervielfacht.

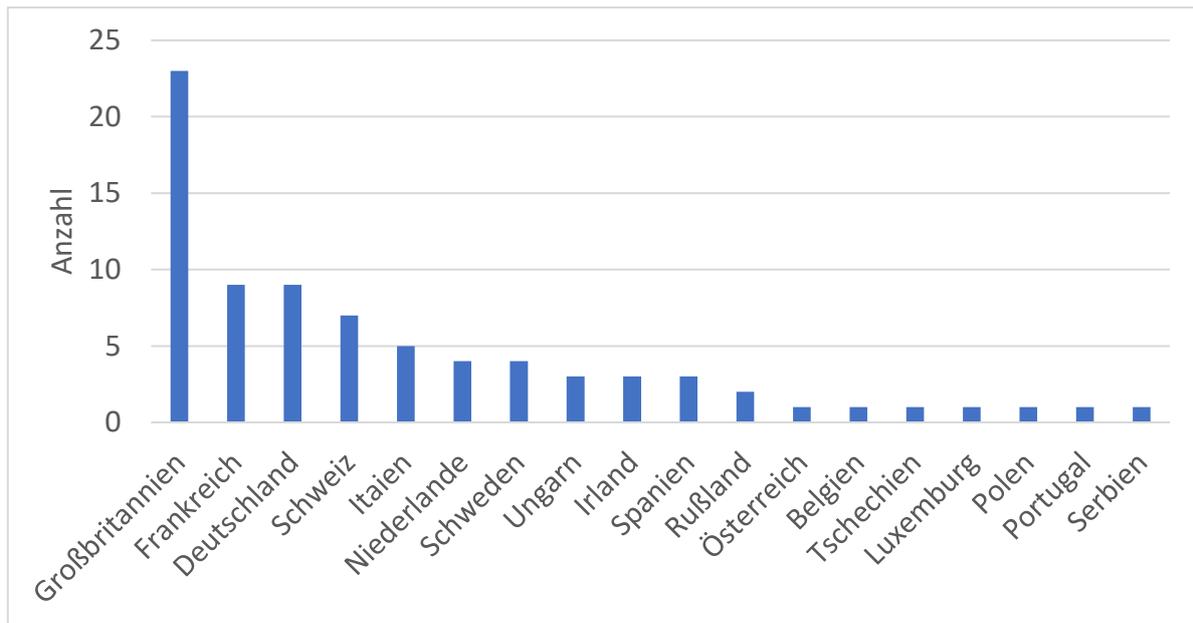


Abbildung 21: Geographische Verteilung von Biokohlefirmer in 2015 (Eigene Darstellung nach (International Biochar Initiative, 2016))

7.2.1 Anlagentechnik

Zumindest in Österreich und Deutschland sind 2018 vorwiegend kontinuierliche Pyrolyseöfen (ausschließlich Schnecken- bzw. Doppelschneckenreaktoren), Batch – Retorten und Vergasersysteme im Einsatz. Anhand recherchierter Daten (Tabelle 11), die eine klare Anlagenzuordnung erlauben, wird in Abbildung 22 eine Verteilung der verwendeten Anlagentechniken zur industriellen Biokohleproduktion dargestellt. Es sei jedoch erwähnt, dass auch mobile Pyrolyseöfen und Kon –Tiki–Öfen im kleineren Maßstab betrieben werden, die aber grundsätzlich keine verfahrenstechnisch kontrollierbare Betriebsweise erlauben und damit stark schwankende Produktqualitäten und Emissionen bedingen.

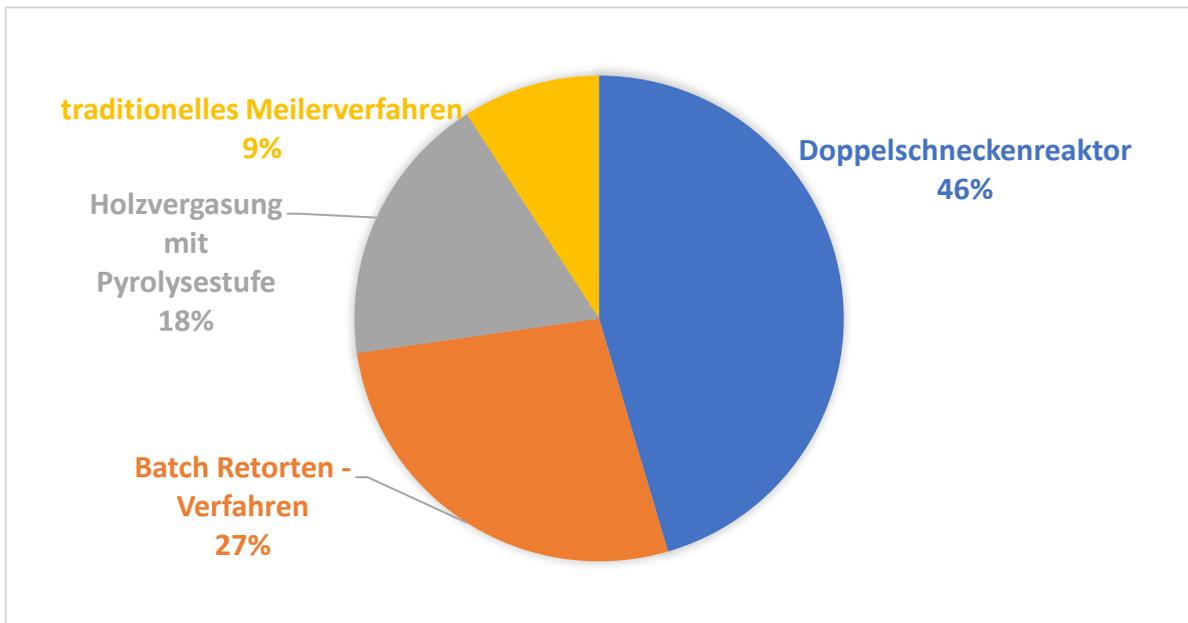


Abbildung 22: Anlagentechnik österreichischer und deutscher Biokohlehersteller in 2018 (n=11) (Eigene Darstellung)

7.2.2 European Biochar Certificate (EBC)

Angesichts mannigfaltiger Unterschiede in den Pflanzenkohleeigenschaften (Oberfläche, C – Gehalt, H/C – Verhältnis, usw.), werden in Europa viele PK anhand des EBC (European Biochar Certificate) klassifiziert. Dieses garantiert den Einsatz bestimmter nachhaltig gewonnener Inputmaterialien, die in einer Positivliste angeführt sind, Mindeststandards bei der Pyrolysetechnik, genaue Protokollführung bei der Produktion und Qualitätssicherung, sowie die Einhaltung chemisch – biologischer Grenzwerte. Unterschieden wird dabei zwischen basic, premium und Tierfutterqualität (EBC, 2012).

7.2.3 Holzkohle in Europa

Die Holzkohleproduktion wird an dieser Stelle als eigenes Unterkapitel behandelt, da sich der Holz-Grillkohlemarkt als teilweise intransparent und für Umwelt und Mensch sehr risikobehaftet erweist. So tragen Raubbau, illegaler Holzeinschlag und Korruption in vielen großen Exportländern zu massiven Verletzungen sozialer und umwelttechnischer Gerechtigkeit bei. In einer Marktanalyse (WWF Deutschland, 2018) wurde festgestellt, dass aus 36 getesteten Grillholzkohleprodukten in Deutschland nur 22 % eine Deklaration der Holzart oder -herkunft aufwiesen, 57 % eine falsche Deklaration und 46 % mit wenigstens fragwürdigen FSC–Zertifikaten. Die “Forest Stewardship Council“ (FSC) ist eine NGO, die Zertifikate ausstellt, um gewisse soziale und ökologische Mindeststandards im Waldmanagement und in Waldproduktketten zu gewährleisten. Details dazu sind ihrer Homepage zu entnehmen (Forest Stewardship Council, 2019).

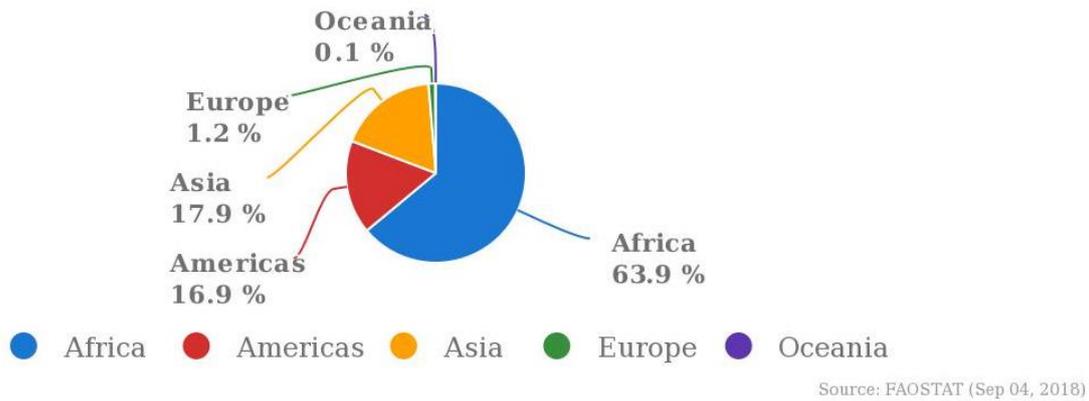


Abbildung 23: Holzkohleproduktion – globale Verteilung (FAOSTAT, 2018)

Weltweit wurden 2017 rund 50,66 Mt Holzkohle produziert. 63,9 % davon in Afrika, 16,9 % in Amerika, 17,9 % in Asien und 1,2 % in Europa (Abbildung 23). In Abbildung 24 sind die Länder mit der größten Produktionsmenge zu sehen.

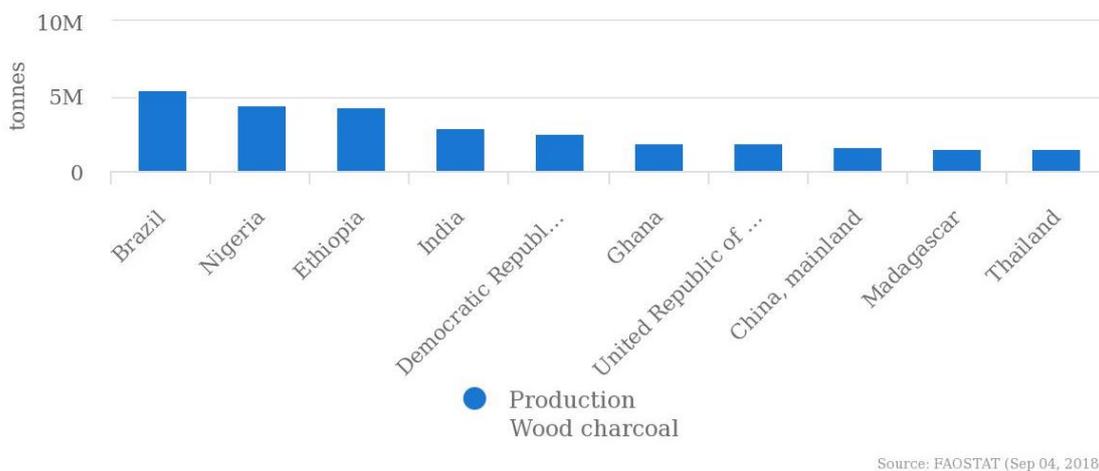


Abbildung 24: Holzkohleproduktion – Top 10 Länder (FAOSTAT, 2018)

Die größten Holzkohleproduzenten in Europa sind Polen mit 1,5 Mt, Ukraine mit 1 Mt, Russland mit 0,7 Mt und Albanien mit 0,6 Mt. In Österreich wurden 2017 1.238 t und in Deutschland 30.000 t Holzkohle produziert. Die zusätzlichen Importe in Österreich und Deutschland stammen zu großen Teilen aus Polen, Nigeria, Paraguay und Ukraine.

7.3 Biokohle in Österreich

7.3.1 Anlagenhersteller in Österreich

Momentan gibt es in Österreich zwei etablierte Anlagenhersteller – „Polytechnik Luft- und Feuerungstechnik GmbH“ mit einem Batch-Retorten-Verfahren und „Syncraft Engineering GmbH“ mit Holzgaskraftwerken, die Anlagen mit Biokohleproduktion anbieten (Tabelle 9). Zwei weitere Verfahren der Firmen „NGE Next Generation Elements GmbH“ und „Aparus BiomassTechnologies“ befinden sich im Entwicklungsstadium. Außerdem ist der deutsche Anlagenhersteller Pyreg ebenfalls mit Sonnenerde als Generalvertreter in Österreich aktiv. Ein weiteres Unternehmen bietet Pyrolyse bzw. Thermolyse – Anlagen v.a. für die Verwertung von Altreifen und Gummiabfällen an („SIRIUS Eco Tec GmbH“).

7.3.2 Einsatzstoffe in Österreich

Während der Großteil der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion in Österreich als Nahrungs- oder Futtermittel verwendet wird, fallen große Mengen an Nebenprodukten an, die sich meist effizient und kostengünstig durch Pyrolyse verwenden ließen. Durch die Produktion und Verwendung von Pflanzenkohle als Bodenzusatz kann ein Großteil dieser Reststoffbiomasse wieder in den Boden eingebracht werden, was für einen Humusabbau unabdingbar ist, während Pyrolysegas und -öl auf andere Weise verwendet werden können. So wird die Bodenbiologie verbessert ohne dass wertvolle Nährstoffe durch ein vorzeitiges Verrotten an die Atmosphäre verloren gehen. Die Sammlung diverser Ernterückstände erfordert jedoch in vielen Fällen zusätzlichen Aufwand, wodurch sich die praktische Nutzung dieser Reststoffe deutlich unwirtschaftlicher gestaltet als bei zentral verfügbaren Reststoffen (Soja, 2019). Dazu zählen in Österreich vor allem Nebenprodukte bei der Lebensmittel- und Holzverarbeitung, aber auch Klärschlamm, Fermentationsreste aus Biogasanlagen und Grünschnitt. Wichtige Gesichtspunkte bei der Wahl eines Einsatzstoffes für die wirtschaftliche und kontinuierliche Produktion von Pflanzenkohle sind verlässliche Einhaltung von Schadstoffgrenzen, niedriger Feuchtigkeitsgehalt um vorheriges Trocknen zu vermeiden, niedriger Preis, zur Anlage passende Größe des Stoffes, möglichst konstante Verfügbarkeit und einfache Logistik. So werden in Österreich vorwiegend Reste aus der Papier- und Zellstoffindustrie, Getreidespelzen, Holz und Klärschlamm verwendet (Tabelle 11). Unter Anbetracht der Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Produktion von Pflanzenkohle, lässt sich außerdem beispielsweise die Verwendung von Sonnenblumenschalen, die bei der Sonnenblumenölproduktion anfallen, empfehlen. Im experimentellen Teil in Kapitel 8 wird über diesen Einsatzstoff in roher und pyrolysiertes Form ausführlich berichtet und sein Potential genauer beleuchtet.

7.3.3 Biokohleproduzenten in Österreich

Die Produktion von Biokohle in Österreich (Tabelle 11) beschränkt sich momentan auf den Düngemittel- und Pflanzenkohlehersteller „Sonnenerde GmbH“ im mittleren Burgenland, den Syncraft – Holzkraftwerksbetreiber „Tobias Ilg Biomassehof“ in Vorarlberg, sowie die „Köhlerei Hochecker“ in Niederösterreich. Es ist davon auszugehen, dass auch die „BioNahwärme Stadl an der Mur Versorgungsgesellschaft mbH“, die ein Syncraft –

Holzwerkstoffwerk betreibt, Biokohle im Ausmaß von etwa 0,5 t/d (eigene Schätzung) produziert, jedoch ist der Verwendungszweck nicht bekannt.

7.3.4 Anlagentechnik in Österreich

In der Köhlerei wird mit sechs traditionellen Meilern gemischtes Holz zu vorwiegend Holzkohle verarbeitet, wobei nur sehr kleine Mengen Kohlestaub anfallen und als „Terra-Preta-Kohle“ vermarktet werden. Im Holzwerkstoffwerk wird aus Hackgut in erster Linie Strom (1,8 GWh/a) und Wärme (17 GWh/a) erzeugt, wobei als Nebenprodukt etwa 1 t/d Pflanzenkohle anfällt. Diese wird mit EBC – Zertifikat als Futter- und Güllekohle, sowie als Biogas-Hilfsstoff zu etwa 130 – 150 €/m³ verkauft (Ilg, 2018). Sonnenerde GmbH produziert mit einem Schneckenreaktor der Firma Pyreg etwa 350 t/a Pflanzenkohle aus Zellulosefasern und Getreidespelzen. Diese wird als EBC – zertifizierte Futterkohle, Güllekohle sowie „Bodenaktivator“ verkauft, wobei die Pflanzenkohle 678 €/t (bzw. 170 €/m³) kostet.

Es gibt in Österreich also zwei Biokohleproduzenten mit jeweiliger Jahresproduktion zwischen 250 und 350 t/a. Als Input dienen Zellulosefasern und Getreidespelzen im Pyrolyse – Doppelschneckenreaktor und Hackgut im Holzwerkstoffwerk, bei dem die Kohle nur als Nebenprodukt bei der Strom- und Wärmeerzeugung anfällt. Dabei belaufen sich die Pflanzenkohlepreise im Großhandel auf etwa 130 – 170 €/m³ (Tabelle 11). In erster Linie wird sie als Futter- und Güllekohle, „Terra Preta“ – Dünger und Biogashilfsstoff verkauft.

7.3.5 Rechtliche Rahmenbedingungen in Österreich

Für die Herstellung und Verwendung von Pflanzenkohle in Österreich existiert die ÖNORM S 2211 (2016), in der genau beschrieben wird, welche Einsatzstoffe in Frage kommen, wie die PK zu analysieren ist und welche Grenzwerte einzuhalten sind. Seit Oktober 2018 regelt außerdem ein Runderlass (2018) den Einsatz von PK im biologischen Landbau.

7.4 Biokohle in Deutschland

7.4.1 Anlagenhersteller in Deutschland

Der dominierende Anlagenhersteller in Deutschland ist momentan die Firma „Pyreg“, die neben Doppelschneckenreaktoren mit einem Durchsatz von entweder 1400 t/a oder 4200 t/a, auch Reaktoren mit Dampfaktivierung für die Aktivkohleproduktion baut. „Carbon-Terra GmbH“ baut Schottdorf-Meiler mit einem Durchsatz von 6 t/d, „TechTrade International GmbH“, „3R - Systems UG“ und „Dirk Gerlach Engineer“ bieten Drehreaktoren an, „SPSC GmbH“ bietet eine mobile Stand-Alone Retorte an und „Biomaccon GmbH“ baut Schraubenreaktoren.

Systeme, die vorwiegend auf die Pyrolyse von Abfällen einschließlich nichtbiogenen Ursprungs abzielen – oft wird hierfür der Begriff Thermolyse verwendet – werden angeboten von „Concord Blue Engineering GmbH“, wo der Einsatzstoff mit heißen Kugeln direkt beheizt wird, „Pyrum Innovations AG“, sowie „Pyrolyx AG“ mit einem Batch- und einem kontinuierlichen Verfahren an (Tabelle 9).

7.4.2 Einsatzstoffe in Deutschland

Biokohleproduzenten in Deutschland geben an, Einsatzstoffe wie Getreidespelzen, Reste aus der Holzverarbeitung, Grünschnitt, Buchenholz, Heilpflanzen-, Obst- und Kerntrester sowie Tierknochenmehl zu verwenden (Tabelle 11). Das Umweltbundesamt (2016) schätzt ein künftiges theoretisches Potential von biogenen Reststoffen von etwa 126.000 t/a TS, wobei der Löwenanteil aus der Land- und Forstwirtschaft stammt.

7.4.3 Biokohleproduzenten in Deutschland

In Deutschland ist der Pflanzenkohlemarkt mit einem Produzenten mit einer Jahresproduktion von etwa 3000 t/a, zwei Produzenten mit 600 – 1000 t/a und mindestens drei weiteren Produzenten mit Jahresproduktionsmengen von unter 200 t/a (Tabelle 9), schon etablierter als in Österreich. Die Pflanzenkohle wird meist EBC – zertifiziert in purer Form, als Futterkohle, Dünger, Einstreu, sowie Holzkohle verkauft (Tabelle 13). Vertrieben wird sie oft von Vertragspartnern, die diese zu Dünger weiterverarbeiten, aber auch pur, als Futterkohle, Einstreu und Grillkohle verkaufen. Im Vergleich zu Österreich fällt ein deutlich höherer Preis von 220 – 380 €/m³ (Tabelle 11) auf, der stark von der Qualität der Pflanzenkohle abhängt.

7.4.4 Anlagentechnik in Deutschland

Die Mehrheit der Produzenten betreibt Doppelschneckenreaktoren der Firma Pyreg. Außerdem wird ein sogenanntes „degussa“ – Retortensystem zur Holzkohleproduktion betrieben, wobei auch Kohlestaub, Essigsäure und Räucheraromen gewonnen werden (hier liegen keine Zahlen zu Jahresproduktion vor) und nicht näher beschriebene Batch–Retortensysteme u.a. der österreichischen Firma Polytechnik.

Ansonsten wird eine Pyrolyseanlage zur Wiedergewinnung von Carbon Black und Pyrolyseöl aus Altreifen (rCB- recycled Carbon Black) und eine kraftwerksintegrierte Abfallpyrolyse in zwei Drehrohrreaktoren betrieben, bei der das entstandene Pyrolysegas und die Pyrolysekohle zur Wärme- und Stromgenerierung in einem Kessel verbrannt werden.

8 Einsatzstoff- und Produktcharakterisierung bei der BK-Produktion

8.1 Materialien und Methoden

8.1.1 Österreichische Sonnenblumenschalen

2018 wurden in Österreich auf 21.504 ha Sonnenblumen angebaut, was eine Jahresproduktion von 60.304 t ermöglichte (Statistik Austria, 2019). 71,8 % der weltweit produzierten Sonnenblumenkerne sind in Europa angebaut worden (FAO, 2019 a)). Große Mengen davon werden in Ölmühlen zu Sonnenblumenöl verarbeitet, wo die Kerne mechanisch von ihrer Schale getrennt und danach gepresst, teils extrahiert und raffiniert werden. Die abgeschiedenen Sonnenblumenschalen werden üblicherweise sehr billig etwa an Zementhersteller verkauft, wo sie mitverbrannt werden. Bei der Firma Bunge in Bruck an der Leitha fallen etwa jährlich circa 9000 t Sonnenblumenschalen an (Burger, 2018). Diese scheinen sich hervorragend zur Produktion von Biokohle zu eignen, da sie billig sind, in reiner Form und großen Mengen anfallen und als pflanzliches Nebenprodukt aus der Lebensmittelproduktion hohe Reinheit aufweisen sollten. Da wissenschaftliche Daten zur Biokohleproduktion aus Sonnenblumenschalen rar sind, wurden Experimente im Pilotmaßstab und Analysen durchgeführt, die die Eignung des Einsatzstoffes genauer beleuchten.

8.1.1.1 Schraubenreaktor im Labormaßstab

Um Biokohle zu erzeugen, werden Sonnenblumenschalen im in Abbildung 25 abgebildeten „Pyreka“- Reaktor über eine Förderschnecke, die mit Stickstoff gespült wird, in den Schneckenreaktor transportiert, indem das Material unter sauerstofffreier Umgebung pyrolysiert und der Reaktor durch Heizwindungen auf die Versuchstemperatur erhitzt wird. Durch Unterdruck im Reaktor werden die entstehenden volatilen Stoffe in die Brennkammer gezogen und anschließend verbrannt, während das Karbonisat ausgetragen wird. Um hoher PAK-Konzentration in der Kohle vorzubeugen, wird der Reaktor am Ende durch ein Heizband auf über 300 °C gehalten. Abbildung 26 zeigt das beschriebene Verfahrensschema.

Um in diesem Reaktor erzeugte Biokohlen aus Sonnenblumenschalen zu untersuchen, wurden Proben bei 400 und 600 °C und einer Verweilzeit von jeweils 10 und 30 min hergestellt.



Abbildung 25: Pyreka Schneckenreaktor mit Komponentenbezeichnung (Pyreg, 2016)

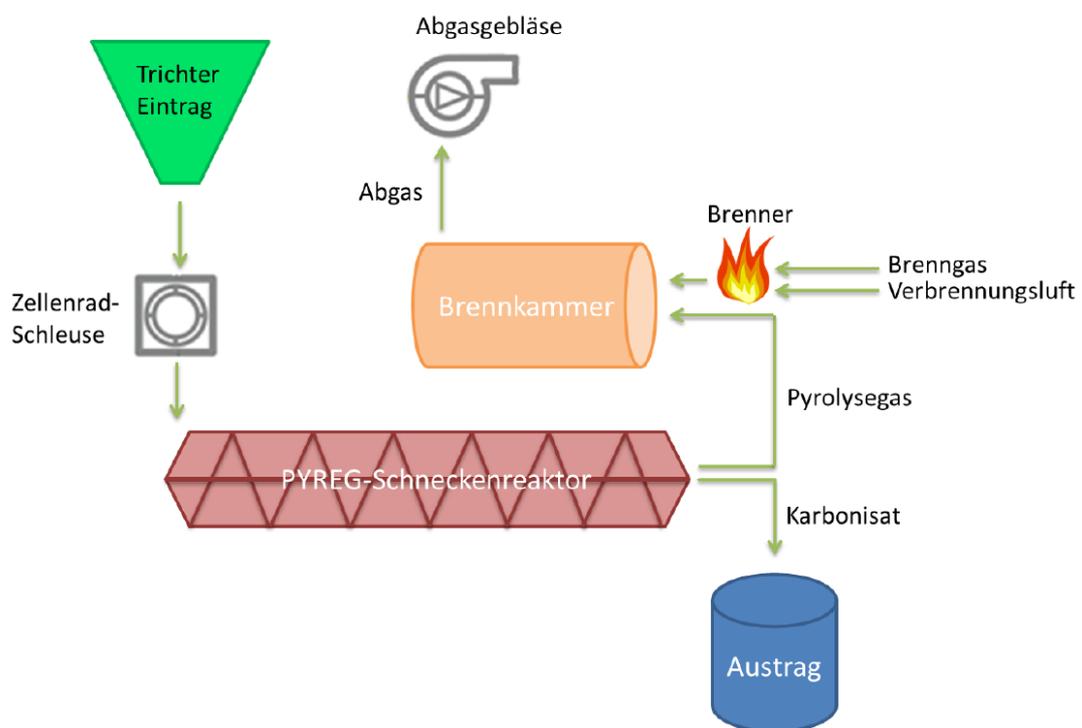


Abbildung 26: Verfahrensschema des Versuchsaufbaus (Pyreg, 2016)

8.1.1.2 Biokohle aus Sonnenblumenschalen

Die produzierten Biokohlen wurden einer Elementaranalyse mittels „Organic Elemental Analyzer (Flash 2000) & Isotopic Ratio Mass Spectrometry“ und „Thermal Combustion Elemental Analyzer & Isotopic Ratio Mass Spectrometry (IRMS Delta XP)“ unterzogen und deren Aschegehalt bei einer Veraschung mit 5,5 h bei 550 °C wurde bestimmt.

8.1.2 Chilenische Haselnusschalen

Wie in Abbildung 27 zu erkennen ist, erfährt der Anbau von Haselnüssen in Chile gerade einen deutlichen Anstieg. Seit 2006 werden sie nicht mehr allein exportiert, sondern auch verarbeitet. Mit diesem Anstieg der Haselnussproduktion begann auch die Menge an geernteten Haselnüssen zu steigen und damit einhergehend die Menge an Haselnusschalen. Deshalb gilt es für diese eine möglichst effiziente Verwendung zu finden.

Production/Yield quantities of Hazelnuts, with shell in Chile

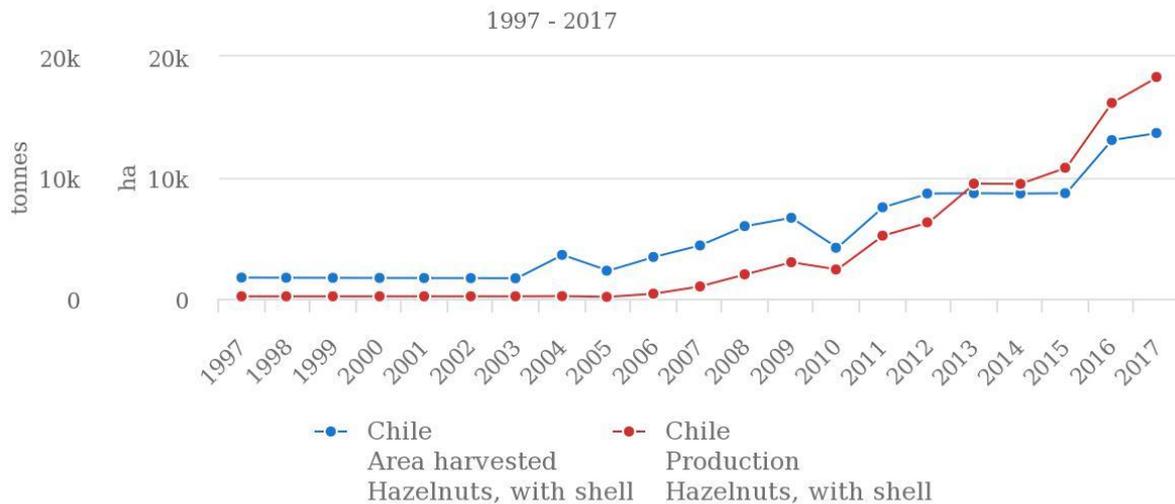


Abbildung 27: Entwicklung der Haselnussproduktion und -erntefläche in Chile seit 1997 (FAO, 2019 b))

Für alle Experimente in dieser Arbeit wurden Haselnusschalen der gemeinen Haselnuss (*Corylus avellana*) der chilenischen Firma Agrichile verwendet. Um den chilenischen Haselnussmarkt besser zu verstehen, wurde ein Experteninterview mit Herrn Erhard Seiffert Reinike, CTO der Firma Agrichile durchgeführt, welches in der Originalfassung im Anhang in Kapitel 13.2 zu finden ist.

Agrichile ist mit Abstand der größte Haselnussproduzent in Chile. Die Haselnüsse werden nach der Ernte mit Kehr-, Saug-, und Drehpaddelmaschinen, von Verunreinigungen befreit, getrocknet und geschält. Schlechte Nüsse werden mittels Ultraschall- und Lasersystem abgetrennt. Nach dem Verpacken werden sie zu Ferrero-Fabriken exportiert. 2018 betrug die Jahresproduktion 29.000 t, wobei 17.400 t Haselnusschalen anfielen. In den nächsten fünf Jahren wird ein Anstieg auf 31.300 t Schalen im Jahr 2024 erwartet. Bisher werden sie zum

Preis von 20 USD/t an ein Pelletierwerk verkauft und zum Heizstoff für Haushalte weiterverarbeitet. Um einen höheren Wert aus den Schalen zu generieren, soll die Machbarkeit der Stromerzeugung durch ein Pyrolysesystem eruiert werden. Die dabei anfallende Biokohle und das Bioöl, sowie der Pyrolyseprozess sind Fokus dieser Arbeit und werden folgend analysiert.

8.1.2.1 Festbettreaktor im Labormaßstab

Zur Herstellung von Biokohle und Bioöl wurde der in Abbildung 28 und Abbildung 29 gezeigte Wirbelschichtreaktor im Labormaßstab batchweise als Festbettreaktor betrieben. Bei allen Experimenten werden zuallererst alle Einzelteile des Kondensators und des E-Filters gewogen und nach dem Zusammenbau 10 g Haselnusschalen von der obigen Öffnung des Reaktors (2) zugeführt. Wie in Abbildung 28 zu sehen, werden die beheizten Teile des Systems bis zur Kühleinheit mit Isolierwolle isoliert. Im Rohrreaktor (2) mit einem Innendurchmesser von 37,5 mm und einer Länge von 270 mm, befindet sich im unteren Bereich ein Gitterrost auf dem das Inputmaterial liegt. Das System wird für 10 min mit 1 l/min Stickstoff (99,995 %) gespült und der Kühler im Kondensator (4) mittels Kryostaten auf 4 °C gebracht. Mit dem Einschalten von Rohrofen (3), Heizung des Heißgasfilters (4) und Elektrofilter (6) beginnt bei gleichbleibender Stickstoffzufuhr der Versuch. Der Stickstoff dient als inertes Trägergas für die volatilen Stoffe, um den Druckverlust durch die Länge des Systems zu überwinden. Mit einer Aufheizrate von 10 °C/min wird der Reaktor auf die gewünschte Versuchstemperatur (350, 400, 500, 600 °C) erhitzt und für 30 min auf dieser Temperatur gehalten, wie man beispielhaft in

Abbildung 30 erkennen kann. Das Pyrolysegas wird aus dem System an die Umgebung geleitet. Händisch werden während des Versuchs in einem Intervall von 5 min alle Temperaturen (T1 – T4, Z1 – Z3) festgehalten. Nach den erwähnten 30 min auf Zieltemperatur wird der Versuch mittels Abschaltens der Geräte beendet und das System wird für weitere 10 min mit Stickstoff nachgespült. Erst nachdem alle Teile der Versuchsanlage auf Raumtemperatur abgekühlt sind, wird die im Reaktor (2) entstandene Biokohle, sowie das im Kondensator (5) und das im Elektrofilter (6) aufgefangene Bioöl entnommen und gewogen. Alle Teile werden zuletzt gesäubert und gewogen.



Abbildung 28: Versuchsaufbau Festbettreaktor am UDT (Eigene Darstellung)

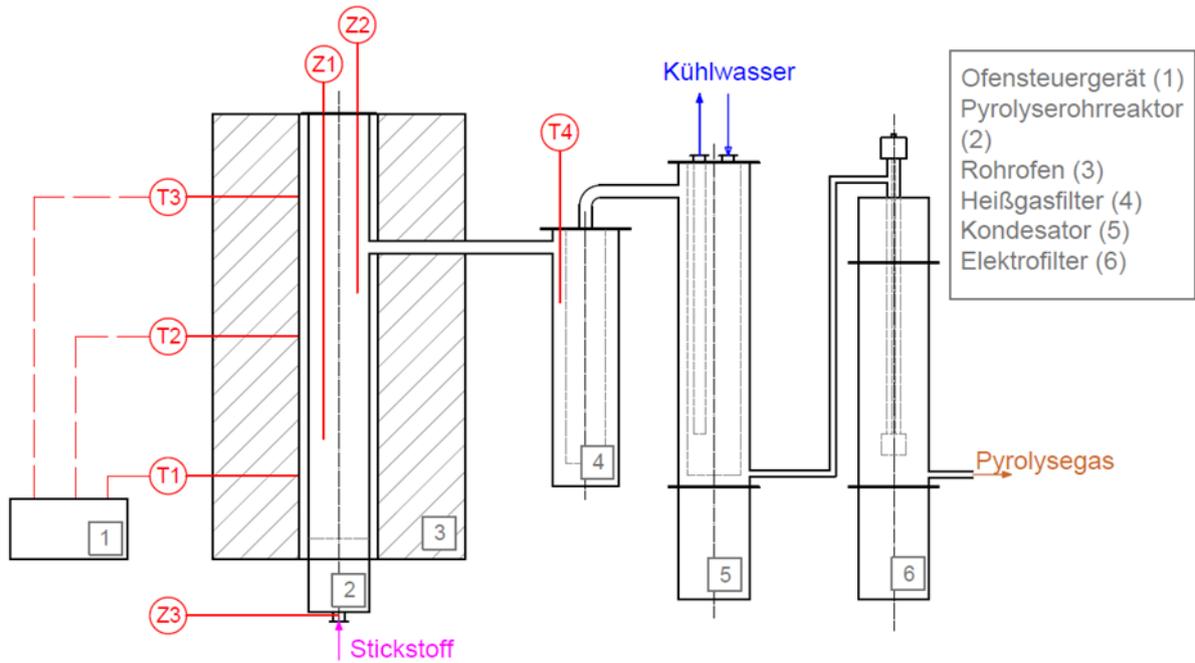


Abbildung 29: Schema des Festbettreaktor-Versuchsaufbaus (Eigene Darstellung)

Der Rohrofen ist so programmiert, dass im Reaktorraum eine gleichmäßige Aufheizung mit 10 °C/min auf die Zieltemperatur (500 °C bei Versuch V8) erfolgt, wie es die rötlichen Linien (Z1, Z2, Z3) in

Abbildung 30 zeigen. Diese wird für 30 min konstant gehalten, bis der Ofen das Heizen einstellt und die Temperatur abnimmt und somit das Experiment beendet ist. Das Abflachen der Temperaturverläufe des Ofens deutet auf beginnende exotherme Reaktionen im Reaktor hin.

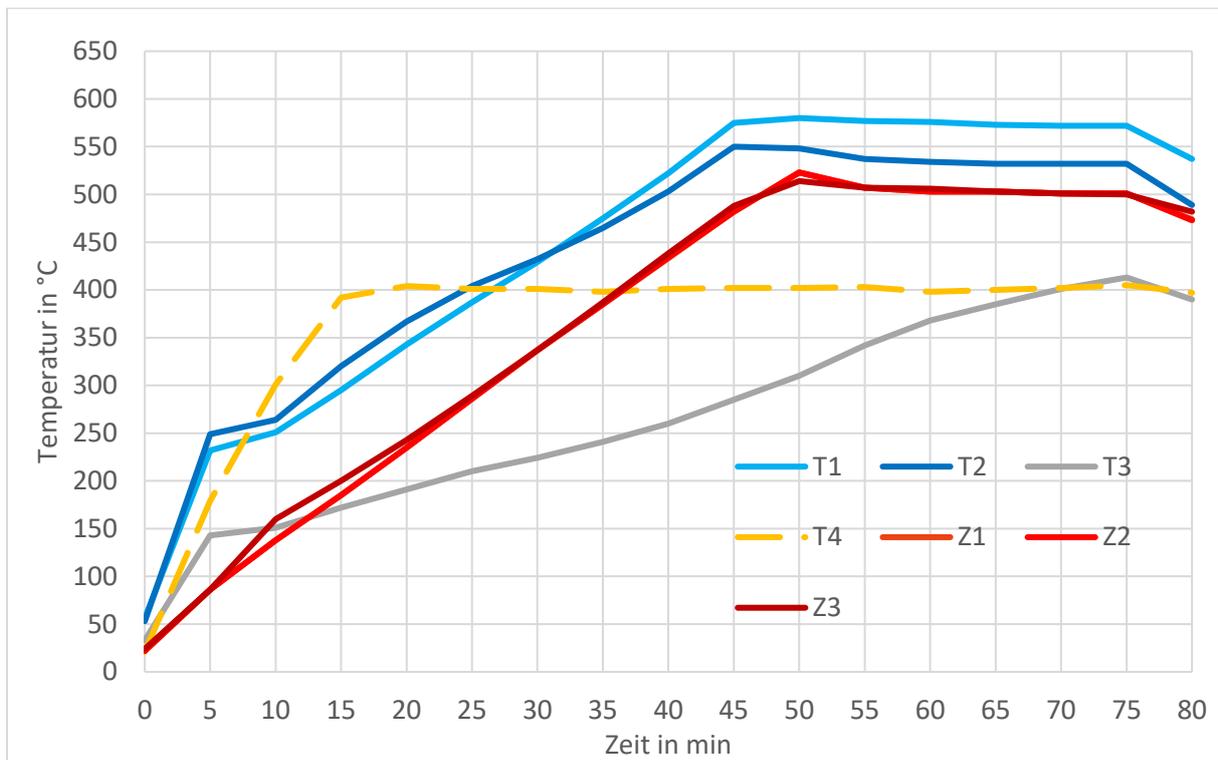


Abbildung 30: Typischer Temperaturverlauf eines Versuchs – Bei diesem Versuch V8 wurden HNS mit einem Wassergehalt von 9 % bei 500 °C pyrolysiert (Eigene Darstellung)

Die in den Experimenten gewonnenen festen und flüssigen Bestandteile wurden optisch beurteilt, gewogen und analysiert. Um die Massenverteilung der einzelnen Komponenten zu erhalten, wurde mittels Karl-Fischer-Titration der Wassergehalt der Ölproben vom Elektrofilter und vom Kondensator bestimmt, woraus sich der Wasseranteil errechnet. Mit den Massen des restlichen Bioöls und der Biokohle ergibt sich aus der Differenz der Gasanteil.

8.1.2.2 Drehrohrreaktor im Pilotmaßstab

Der zur Herstellung von Biokohle und Bioöl betriebene Drehrohrreaktor – siehe Abbildung 31 und Abbildung 32 - mit einem Durchmesser von 28 cm und einer Länge von 300 cm wird indirekt über Flüssiggasbrenner, die manuell justiert werden, beheizt. Die Haselnusschalen gelangen aus einem Reservoir über eine Zentralschleuse und eine Förderschnecke in den sich drehenden Reaktorraum, dessen Neigung mechanisch verstellbar ist. Dadurch bewegt sich das Material durch das Rohr zum Auffangbehälter für das Karbonisat und das Pyrolysegas gelangt

in das Kondensationssystem. Dieses besteht aus einer Reinigungsstufe mit einem Hochgeschwindigkeitszyklon in dem Feststoffpartikel abgeschieden werden, sowie einem Inocel 625-Heißfilter mit einer Porengröße von $20\ \mu\text{m}$ und einer Kondensationsstufe. Über Wärmetauscher wird das Gas erst mit kaltem Wasser, dann mit kaltem, rezirkuliertem, bereits kondensiertem Öl abgekühlt und in einem Zyklon wird die auskondensierte Flüssigkeit vom Gas getrennt und im Rezirkulationstank aufgefangen. In einem elektrostatischen Abscheider wird das übrige Aerosol aufgetrennt und das Gas verlässt das System in die Umgebung.

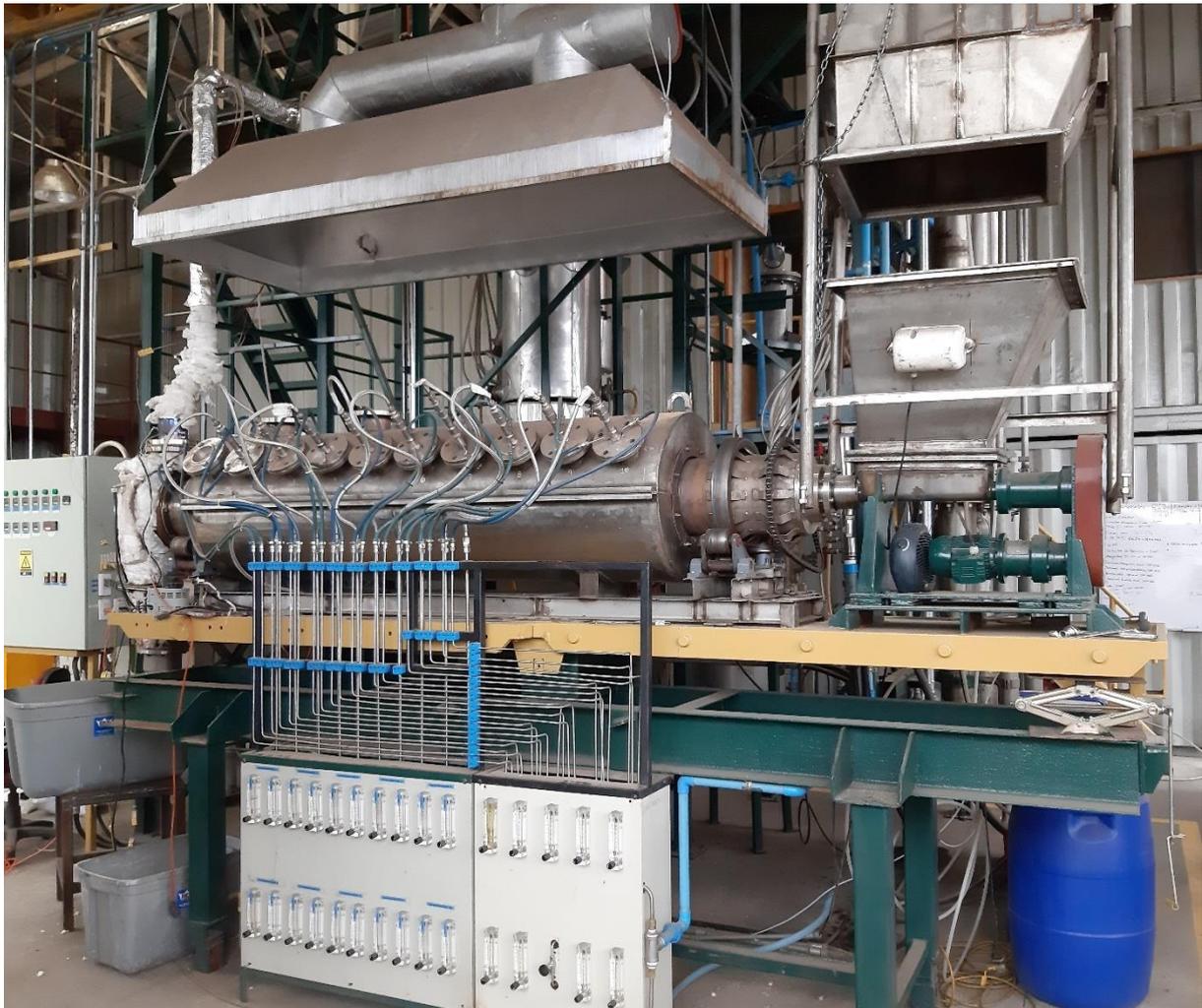


Abbildung 31: Versuchsaufbau Drehrohrreaktor am UDT (Eigene Darstellung)

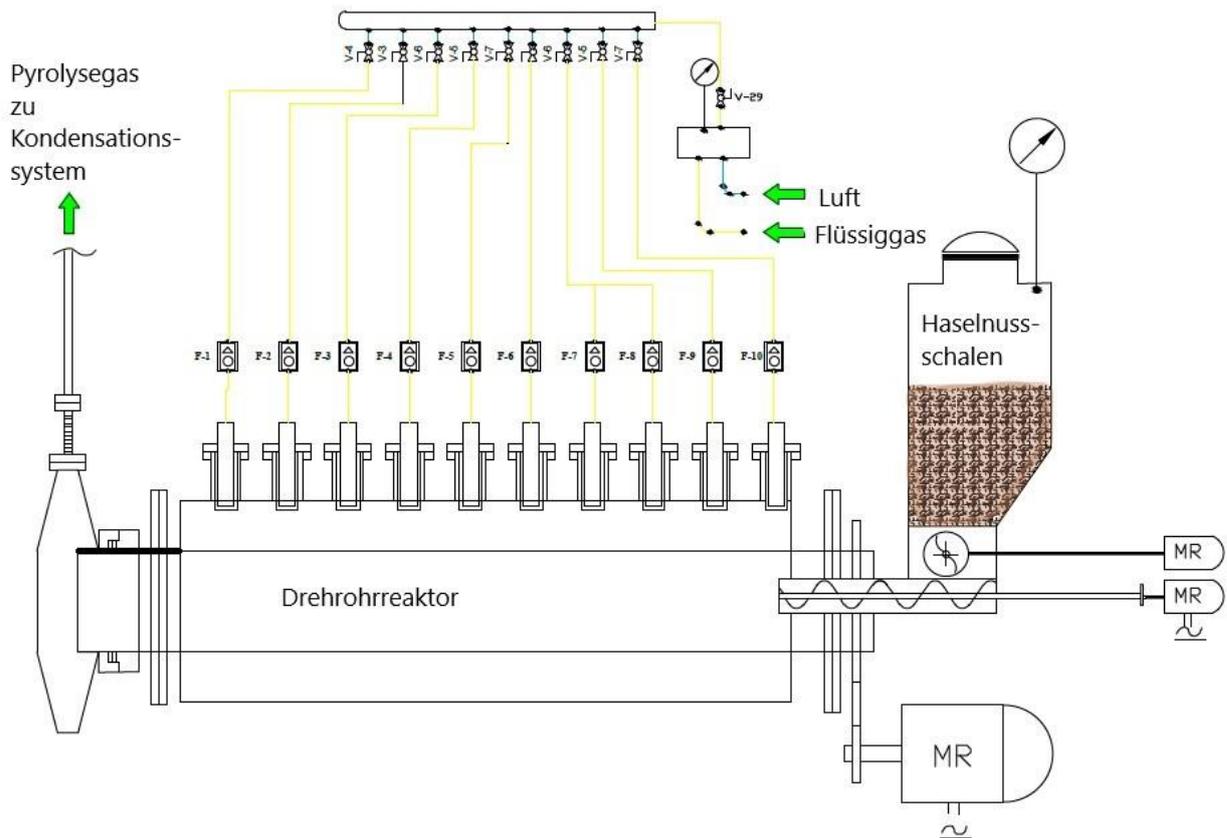


Abbildung 32: Schema des Drehrohrreaktor-Versuchsaufbaus (Eigene Darstellung)

In diesem Reaktor wurde lediglich ein Versuch durchgeführt, welcher unter anderem zur ersten Einschätzung für später folgende Versuche dienen soll. Dafür wurden 44 kg Haselnusschalen mit einem Wassergehalt von 12 % mit durchschnittlich 13,2 kg/h in den Reaktor eingetragen und dem Temperaturverlauf gemäß Abbildung 36a) für 200 min pyrolysiert.

8.1.2.3 Biokohle aus Haselnusschalen

Die verwendeten Haselnusschalen und die erzeugten Biokohleproben wurden mit einer Immediatanalyse (oder Kurzanalyse) nach Matos et al (2011) untersucht, wo die jeweiligen Gehalte an Wasser, Asche und Flüchtigen gemessen und aus der Differenz die fixierten Kohlenstoffgehalte bestimmt wurden.

Mit dem CHN – Analysator „Leco (628 CHN3607, USA)“ wurde außerdem eine Elementaranalyse des Ausgangsstoffes und der Biokohleproben durchgeführt, bei der die jeweiligen Gehalte an C, H, N und S gemessen und der O-Gehalt aus der Differenz errechnet wurde. Außerdem wurden O/C und H/C Verhältnisse der Proben ausgerechnet und in ein Van-Krevelen Diagramm eingetragen.

8.1.2.4 Bioöl aus Haselnussschalen

Aus den Pyrolyseversuchen mit dem Festbettreaktor gehen je Durchgang zwei Öl-Fractionen hervor; eine wässrige Phase, die im Kondensator (5) aufgefangen wird und eine organische Phase, die im Elektrofilter (6) gesammelt wird. In Summe ergeben sich also 16 Pyrolyseölproben. Diese werden mit einer GC/MS „Model HP 6890 Series, Agilent Technologies“ analysiert und die Messdaten mittels „Hewlett-Packard Chemstation“ verarbeitet; mit „NIST (2014) mass spectral library“ erfolgt die Peak-identifikation.

Die Weiterverarbeitung von Bioöl zu Diesel oder Petroleum erfordert wegen des oft zu hohen Sauerstoffgehalts eine Desoxygenierung, bei der O-Atome aus den organischen Verbindungen entfernt werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit deutlich vermindert wird. Moraes et al (2017) schlagen vor, sich bei der Nutzung des Öls auf die wichtigsten enthaltenen Komponenten zu konzentrieren, um gegebenenfalls die Gewinnung einzelner Feinchemikalien zu forcieren. Folgend wird deshalb keine Klassifizierung der Substanzen vorgenommen, sondern eine Darstellung der wichtigsten.

Zwar ist die Peakfläche der einzelnen Substanzen nicht proportional zu ihrer Konzentration in der Probe, jedoch korrelieren diese miteinander, weshalb sie hier als grobe Einschätzung verwendet wird um die wichtigsten Komponenten zu bestimmen. Es wird deshalb analysiert, welche der Komponenten mit den 15 größten Peakflächen am häufigsten in den unterschiedlichen Proben vorkommen und welche Trends sich hinsichtlich Temperaturabhängigkeit und der organischen oder wässrigen Phase zeigen. Die 15 häufigsten Komponenten in der organischen Phase werden vergleichend mit der wässrigen Phase in Tabelle 4 und umgekehrt in Tabelle 5 aufgelistet und dargestellt.

8.2 Ergebnisse

8.2.1 Sonnenblumenschalen

8.2.1.1 Biokohle

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalyse und den Aschegehalt der Biokohleproben.

Tabelle 4: Elementaranalyse der Biokohleproben aus Sonnenblumenschalen

Probe	T in °C	Verweilzeit in min	Massenanteil in % (wf)				Asche
			C	H	N	O (aus Differenz)	
SBK-10-450 alt	450	10	69,20	3,02	3,01	13,77	11,00
SBK-30-450 alt	450	30	68,06	2,23	3,90	2,01	23,80
SBK-10-600 alt	600	10	70,53	2,75	3,55	12,17	11,00
SBK-30-600 alt	600	30	71,75	1,88	3,29	11,88	11,20

Bei den Probenbezeichnung mit der Syntax „Material-Verweilzeit-Pyrolysetemperatur alt/neu“ bezieht sich „alt“ auf Versuche, die vor dem Verändern des Eintrags in den Reaktors stattgefunden haben.

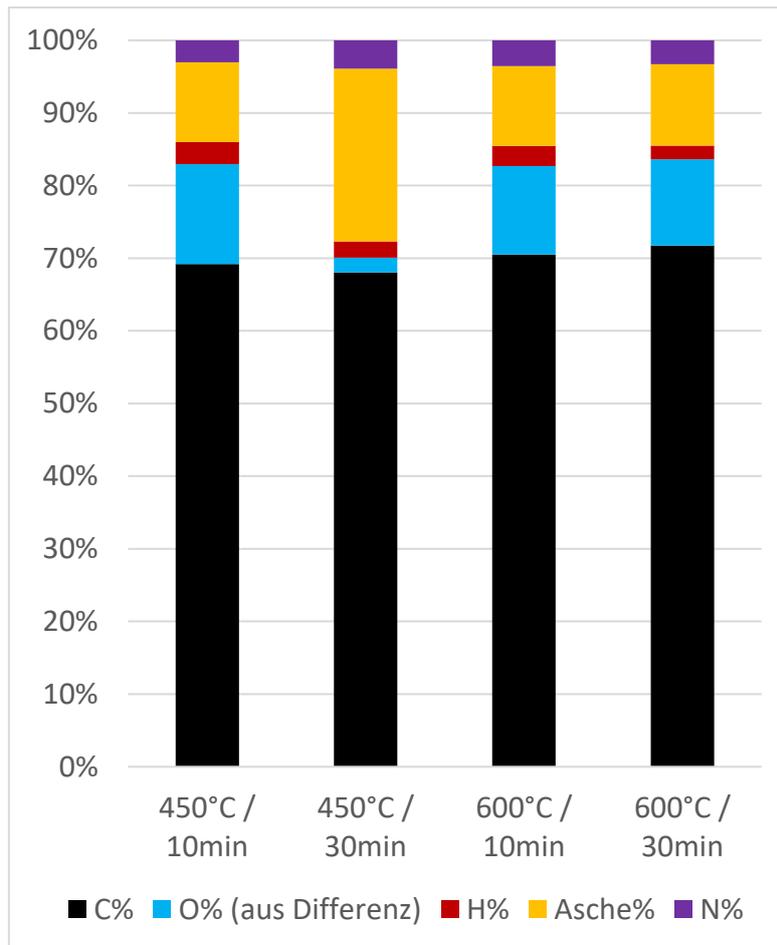


Abbildung 33: Elementare Zusammensetzung der BK-Proben aus Sonnenblumenschalen
(Eigene Darstellung)

Während die Verweildauer kaum Einfluss auf den Kohlenstoffgehalt hat, bewirkt die höhere Temperatur wie erwartet einen höheren C-Gehalt. Da der Aschegehalt in erster Linie durch den Einsatzstoff bestimmt wird, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Probe mit 450 °C und 10 min um einen Messfehler handelt, wodurch auch der aus der Differenz gebildete Sauerstoffgehalt verfälscht ist. Um weitere Trends festzustellen ist die Anzahl an verfügbaren Proben zu gering.

Abbildung 34 zeigt die Verhältnisse von Sauerstoff und Wasserstoff zu Kohlenstoff in einem van Krevelen Diagramm. Alle Proben befinden sich im grün umrandeten Bereich mit ausreichender Stabilität für die Bodenanwendung (Umweltbundesamt, 2016).

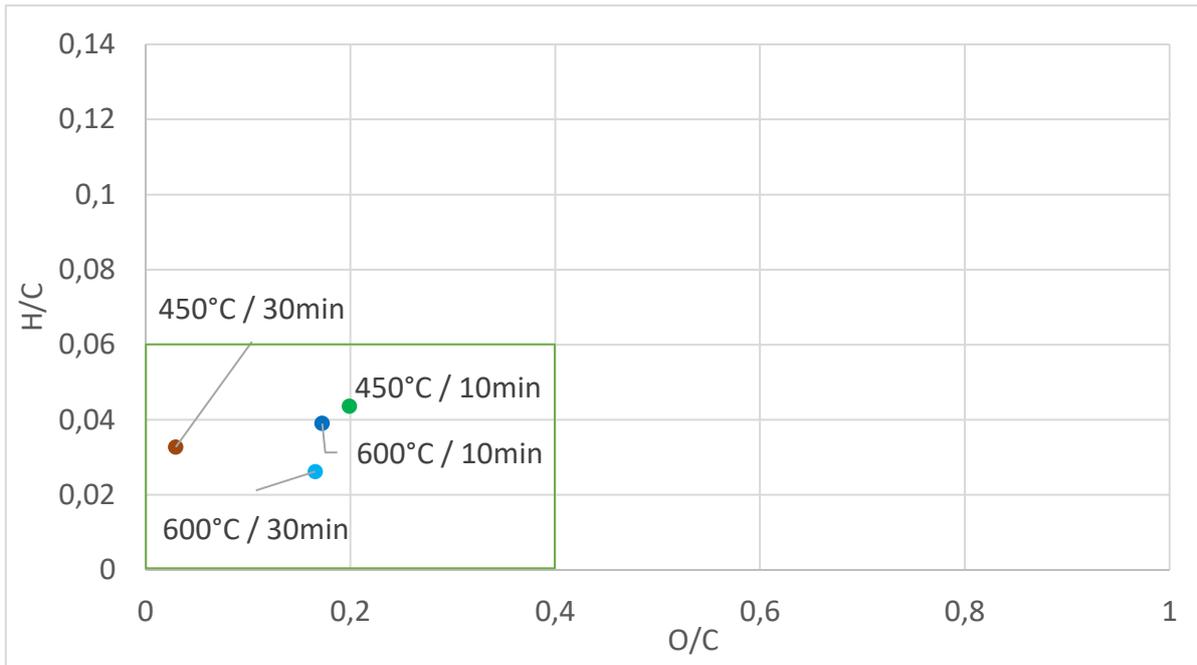


Abbildung 34: van Krevelen Diagramm der BK – Proben aus Sonnenblumenschalen (Eigene Darstellung)

8.2.2 Haselnusschalen

8.2.2.1 Prozess im Festbettreaktor

Abbildung 35 stellt die Produktverteilung der einzelnen Versuche dar.

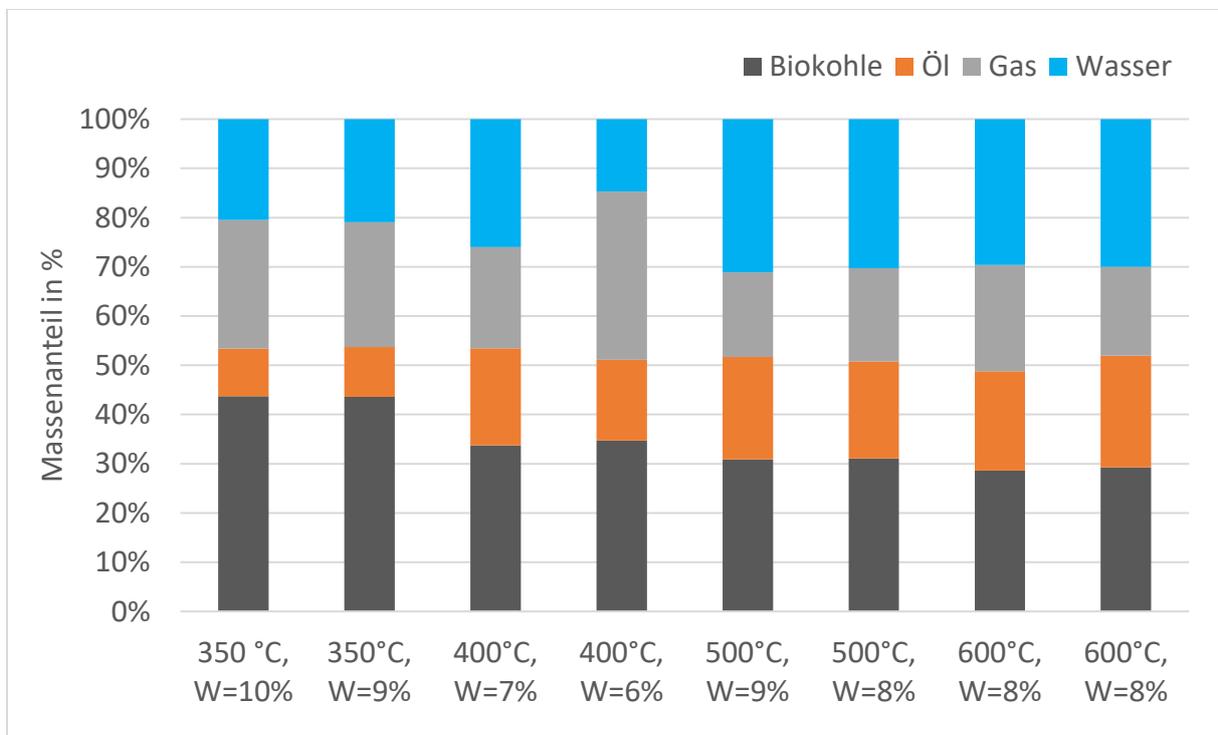


Abbildung 35: Massenanteile der Produkte bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangswassergehalten (Eigene Darstellung)

Eindeutig ist zu erkennen, dass die Temperatur vor allem im unteren Temperaturbereich Einfluss auf die Produktverteilung hat. So wird bei 350 °C deutlich mehr Biokohle (42 %) und weniger Bioöl (33 %) gebildet, als bei höheren Temperaturen. Zwischen 400 und 600 °C sinkt der Biokohleanteil langsam weiter, während kein klarer Trend in den restlichen Komponenten zu erkennen ist. Höherer Wassergehalt der Haselnussschalen hat bei allen Proben einen höheren Wasseranteil bei gleicher Temperatur zur Folge.

8.2.2.2 Prozess im Drehrohrreaktor

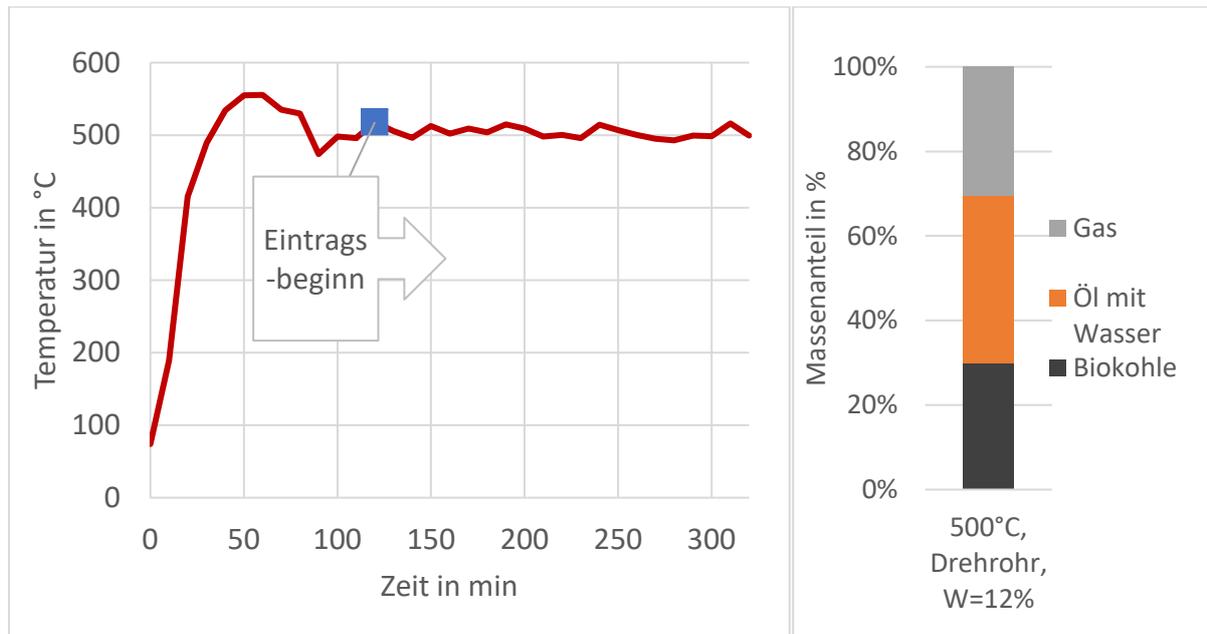


Abbildung 36: a) Durchschnittlicher Temperaturverlauf im Reaktorinnenraum (Eigene Darstellung) (links), b) Massenanteile der Produkte aus dem Drehrohrexperiment (Eigene Darstellung) (rechts)

Mit 30 % Massenanteil wurde eine sehr ähnliche Menge an Biokohle gewonnen wie bei den beiden Versuchen bei 500 °C im Festbettreaktor (rund 31 %). Der Gasanteil unterscheidet sich jedoch mit rund 31 % wesentlich von den äquivalenten Versuchen im Festbettreaktor mit rund 17 und 19 %. Dies ist auf die längere Verweilzeit im Reaktor zurückzuführen. Für den Wassergehalt im Öl liegt keine Analyse vor.

8.2.2.3 Einsatzstoff und Biokohle

In Tabelle 5 werden die Resultate der Kurzanalyse aufgelistet und in Abbildung 37 dargestellt.

Tabelle 5: Kurzanalyse der Haselnussschalen und Biokohleproben

Proben- bezeichnung	T in °C	roh	Massenanteil in % - wasserfrei (wf)		
		Wassergehalt in %	Aschegehalt	Flüchtige	Fixierter C
Rohmaterial		7,05	1,68	85,4	12,92
V5	350	3,62	1,21	52,1	46,69
V7	350	3,42	1,16	54,7	44,14
V3	400	3,78	1,19	35,5	63,31
V13	400	3,94	1,4	35,2	63,4
V8	500	4,17	1,09	33,2	65,71
V9	500	3,12	1,21	28,8	69,99
V10	600	3,47	1,56	25,1	73,34
V12	600	4,31	1,68	24,6	73,72
Drehrohr	500	2,37	2,44	22,3	75,26

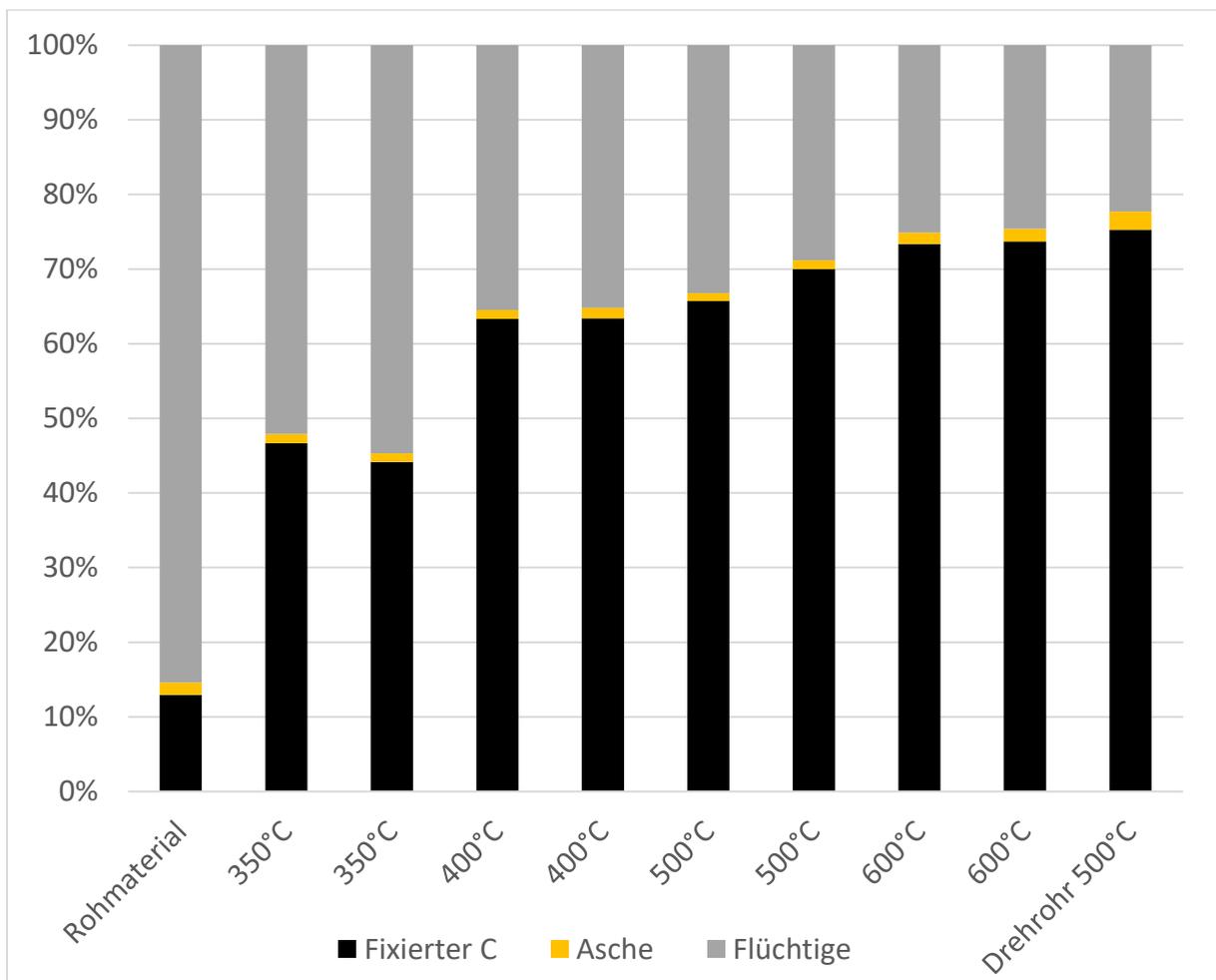


Abbildung 37: Zusammensetzung der Haselnussschalen und BK-Proben (Eigene Darstellung)

Wie in Kapitel 4.1 erklärt wird, kommt bei steigenden Temperaturen die gasbildende Reaktion 3 immer mehr zu tragen, wodurch also mehr Biomasse verflüchtigt wird und in Form von Pyrolyseöl oder -gas anfällt. Dies zeigt sich deutlich im, in Abbildung 35 zu erkennenden, Rückgang des Biokohleanteils bei steigenden Temperaturen. Während jedoch zwar der Massenanteil der Biokohle in der Produktverteilung sinkt, steigt der Gehalt an fixiertem Kohlenstoff, womit eine Senkung der flüchtigen Stoffe in der Biokohle einhergeht, was in Abbildung 37 veranschaulicht wird.

In Tabelle 6 werden die Resultate der Elementaranalyse aufgelistet und in Abbildung 38 dargestellt.

Tabelle 6: Elementaranalyse der Haselnussschalen und Biokohleproben

Probe	T in °C	Massenanteil in % (wf)					
		C	H	N	S	O (aus Differenz)	Asche
Rohmaterial		49,33	6,58	0,77	<1	40,65	1,68
V5	350	69,18	4,85	0,55	<1	23,21	1,21
V7	350	68,81	4,90	0,49	<1	23,64	1,16
V3	400	76,95	4,01	0,40	<1	16,45	1,19
V13	400	76,31	4,05	0,45	<1	16,79	1,40
V8	500	77,88	3,72	0,55	<1	15,76	1,09
V9	500	78,28	3,70	0,51	<1	15,30	1,21
V10	600	81,47	3,35	0,51	<1	12,11	1,56
V12	600	81,53	3,29	0,53	<1	11,97	1,68
Drehrohr	500	84,42	3,22	0,52	<1	8,40	2,44

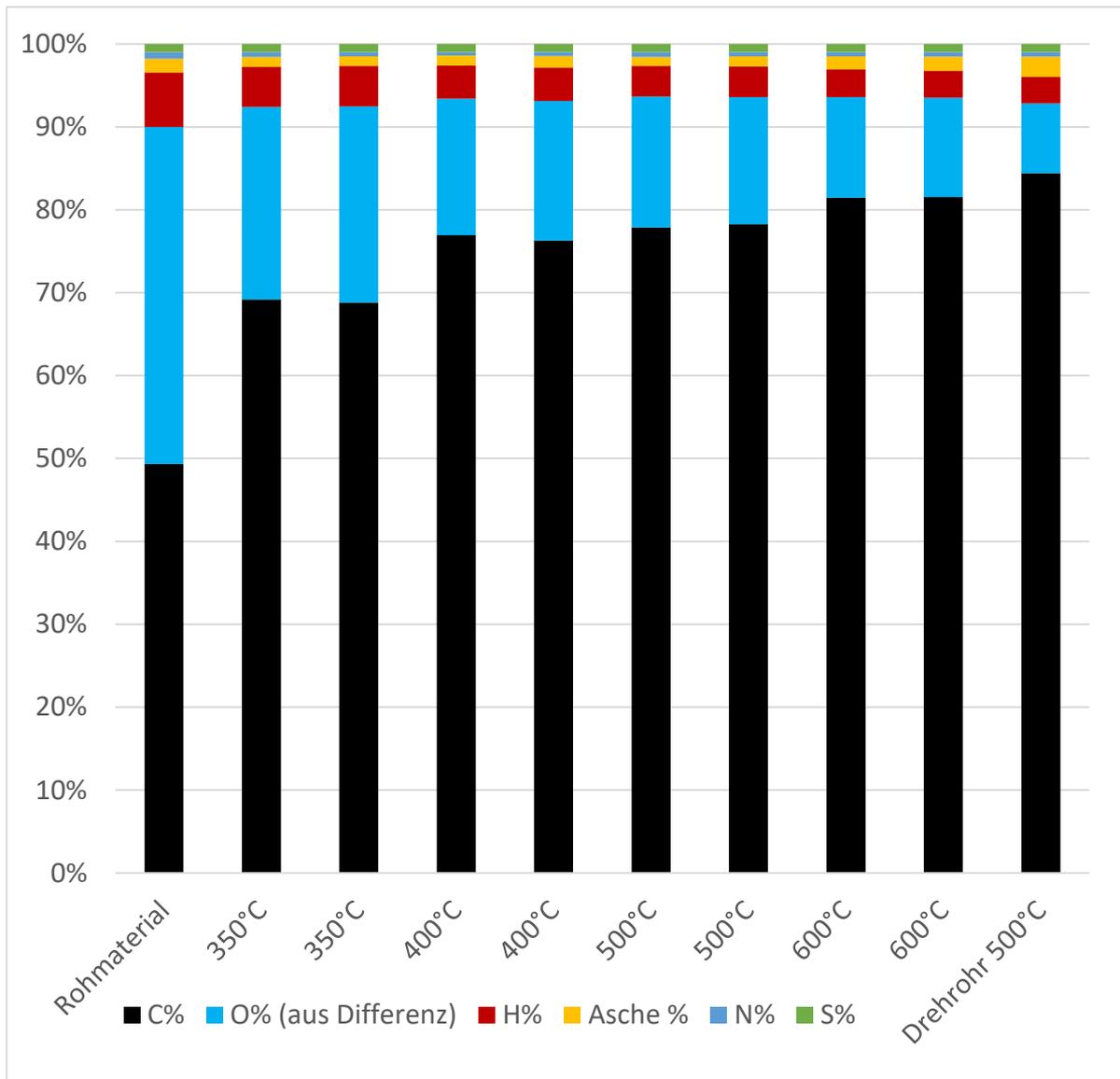


Abbildung 38: Elementare Zusammensetzung der Haselnusschalen und BK-Proben (Eigene Darstellung)

Abbildung 39 zeigt die obigen Proben und das Rohmaterial in einem van Krevelen Diagramm, welches die Verhältnisse O/C und H/C der Proben darstellt. Hier wird der Temperatureinfluss auf die chemische Zusammensetzung noch deutlicher veranschaulicht.

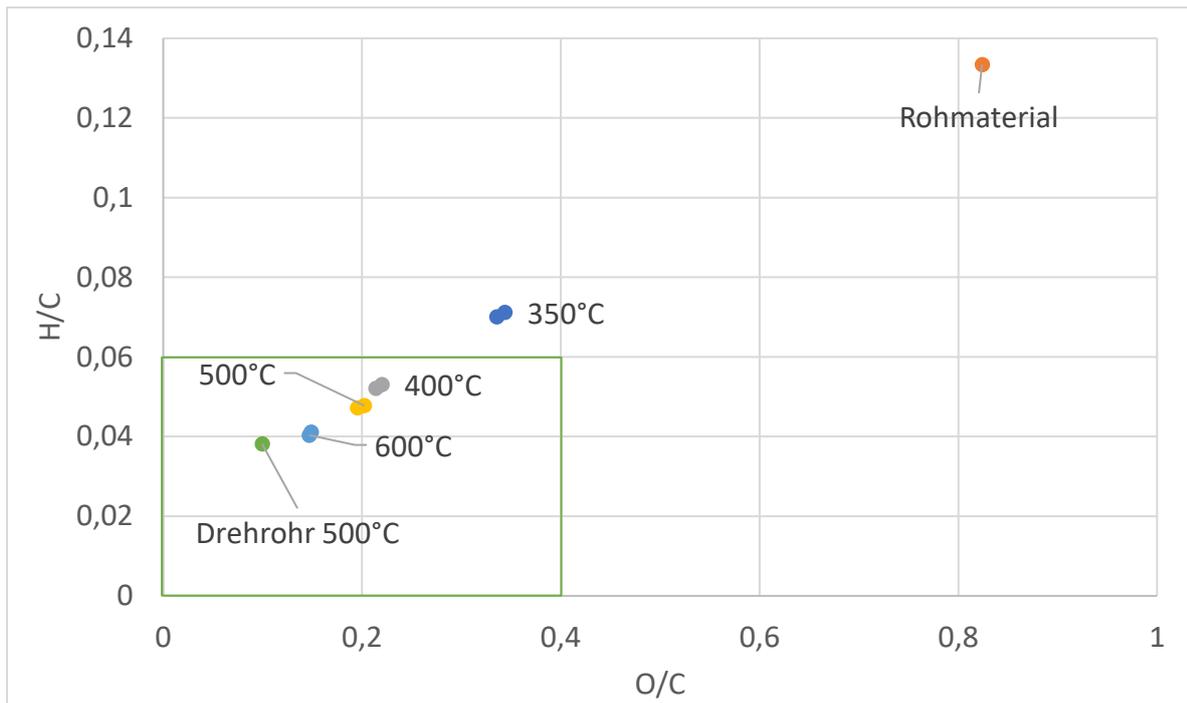


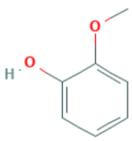
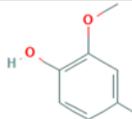
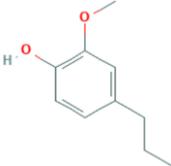
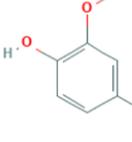
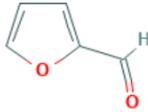
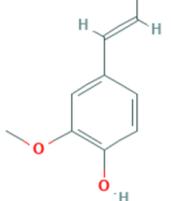
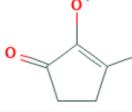
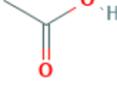
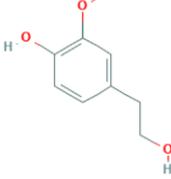
Abbildung 39: Van Krevelen Diagramm der Haselnussschalen und der BK – Proben (Eigene Darstellung)

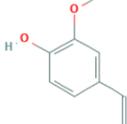
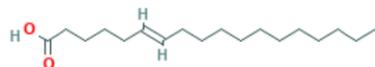
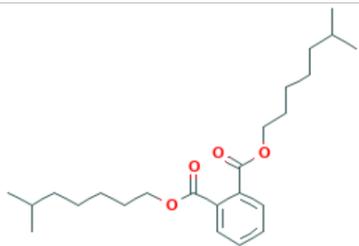
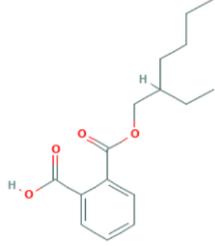
Mit steigender Temperatur und Pyrolysedauer (Drehrohr), nimmt der Kohlenstoffgehalt zu, während O und H abnehmen. Alle Punkte innerhalb des grünen Rechtecks weisen ausreichende Stabilität für die Verwendung der Biokohlen als Bodenzusatz auf.

8.2.2.4 Bioöl

In Tabelle 7 und Tabelle 8 beschreiben die Zahlen, in wie vielen der acht untersuchten Ölproben die jeweilige Komponente enthalten ist. Dabei zeigen die grünen Zahlen, wenig bis keinen, und die roten Zahlen großen Unterschied zwischen der Häufigkeit in verschiedenen Phasen an. Bezüglich Temperaturabhängigkeit konnten keine Schlüsse aus den vorliegenden Daten gewonnen werden.

Tabelle 7: Liste der häufigsten Komponenten in den beiden Phasen der Ölproben -
Strukturbilder aus PubChem Database (2019)

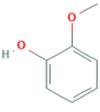
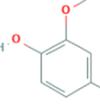
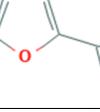
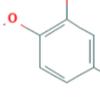
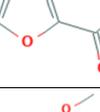
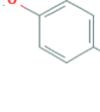
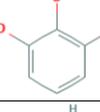
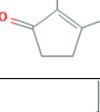
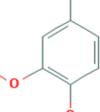
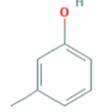
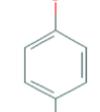
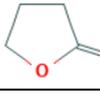
Struktur	Substanz	Häufigkeit in der organischen Phase	Häufigkeit in der wässrigen Phase
	Phenol, 2-methoxy- (<i>Guaiacol</i>)	8	8
	Phenol, 2-methoxy- 4-methyl- (<i>Creosol</i>)	8	8
	Phenol, 2-methoxy-4- propyl- (<i>Dihydroeugenol</i>)	8	8
	Phenol, 4-ethyl-2- methoxy- (<i>4-Ethylguaiacol</i>)	8	8
	Furfural	7	8
	Phenol, 2-methoxy-4- (1-propenyl)-, (E)- (<i>(E)-Isoeugenol</i>)	7	5
	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (<i>Cyclotene</i>)	6	6
	Acetic acid	6	0
	Homovanillyl alcohol	5	0
	Phenol, 3-methyl- (<i>Metacresol</i>)	5	4

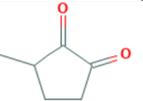
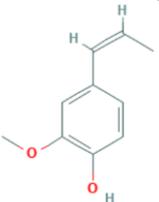
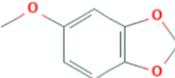
	2-Methoxy-4-vinylphenol	4	8
	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl- (Diacetone alcohol)	4	1
	6-Octadecenoic acid	3	0
	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester (Diisooctyl phthalate)	2	0
	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	2	0

Die Komponenten Guaiacol, Creosol, Dihydroeugenol und 4-Ethylguaiacol kommen etwa gleich häufig in der organischen und der wässrigen Phase bei allen Ölproben, also bei allen getesteten Temperaturen (350, 400, 500 und 600 °C) vor. Ähnlich häufig kommen auch in beiden Phasen die Komponenten Furfural, (E)-Isoeugenol, Cycloten und Metacresol bei fast allen Temperaturen vor. Andere Substanzen weisen deutliche Unterschiede in den Phasen auf. So ist Essigsäure bei fast allen Proben in der organischen Phase enthalten, jedoch gar nicht in der wässrigen. Ebenso ist Homovanillinalkohol in den meisten Proben der organischen Phase vorhanden, aber nicht in der wässrigen. 2-Methoxy-4-vinylphenol kommt in allen Proben der wässrigen Phasen, jedoch nur der Hälfte der Proben der organischen Phase vor. Diacetonalkohol und 6-Octadecenoic Säure sind in etwa der Hälfte der Proben der organischen und ein bzw. keinmal in der wässrigen.

Betrachtet man die nach Häufigkeit in der wässrigen Phase geordnete Tabelle 8, fällt außerdem auf, dass Syringol in nahezu allen wässrigen Phasen der Proben enthalten ist, jedoch gar nicht in den organischen. Butyrolactone kommt in fast der Hälfte der wässrigen und gar nicht in den organischen Phasen vor.

Tabelle 8: Liste der häufigsten Komponenten in den beiden Phasen der Ölproben geordnet nach der Häufigkeit in der wässrigen Phase - Strukturbilder aus PubChem Database (2019)

Struktur	Substanz	Häufigkeit in der organischen Phase	Häufigkeit in der wässrigen Phase
	Phenol, 2-methoxy- (<i>Guaiacol</i>)	8	8
	Phenol, 2-methoxy-4-methyl- (<i>Creosol</i>)	8	8
	Phenol, 2-methoxy-4-propyl- (<i>Dihydroeugenol</i>)	8	8
	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy- (<i>4-Ethylguaiacol</i>)	8	8
	Furfural	7	8
	2-Methoxy-4-vinylphenol	4	8
	Phenol, 2,6-dimethoxy- (<i>Syringol</i>)	0	7
	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (<i>Cyclote</i>)	6	6
	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (E)- (<i>E-Isoeugenol</i>)	7	4
	Phenol, 3-methyl- (<i>Metacresol</i>)	5	4
	Phenol, 4-methyl- (<i>P-Cresol</i>)	2	3
	Butyrolactone	0	3

	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2	2
	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)- (<i>cis-Isoeugenol</i>)	1	2
	3,4-Methylenedioxyanisole	0	2

Um bestimmte Komponenten aus dem Bioöl zu separieren, können einige klassische Methoden wie Destillation, Solvent-Extraktion oder Säulenchromatographie verwendet werden. Potentiell interessante Chemikalien aus den am häufigsten vorkommenden Komponenten wären da etwa Furfural für die Pharmaindustrie oder als Pestizid, Essigsäure für die chemische Industrie, Syringol und 4-Ethylguaiacol als Aromastoff oder Nährstoff, Guaiacol als Antibakterium, in der Pharmaindustrie oder für die Lebensmittelindustrie, Dihydroeugenol als Aromastoff, (E)-Isoeugenol in der Lebensmittel- oder Parfümindustrie, Medizin, oder chemischen Industrie, Cycloten als Aromastoff, Metacresol in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie, Homovanillinalkohol als Nährstoff, 2-Methoxy-4-vinylphenol in der Pharmaindustrie und Butyrolactone in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie (Moraes et al, 2017) (HMDB: The Human Metabolome Database, 2019). Wie hoch das wirtschaftliche Potential etwaiger Separation und Nutzung solcher Komponenten ist, hängt von vielen Faktoren, wie der tatsächlichen Konzentration im Bioöl, dem Preis einer solchen Separation und dem Marktpreis des Stoffes ab.

9 Schlussbetrachtung und Aussicht

Es wurde festgestellt, dass weltweit ein starker Anstieg an Aktivitäten mit Biokohle stattfindet, wobei zumindest bis 2015, Nordamerika, Europa und Asien die stärksten wirtschaftlichen Aktivitäten zu verzeichnen hatten und vorwiegend Batch-Retorten, kontinuierliche Pyrolyseöfen und Vergaser mit Wärmerückgewinnung verwendet wurden. Bis 2015 fanden in Europa die meisten Biokohle-Aktivitäten in Großbritannien, Frankreich und Deutschland statt. Auch der globale und europäische Holzkohlemarkt wurde beleuchtet und es zeigte sich, dass der Löwenanteil der Holzkohle aus afrikanischen Ländern wie Nigeria, Äthiopien und Ghana, gefolgt von Asien und Europa stammt. Die stärksten europäischen Produzenten sind Polen, Ukraine, Russland und Albanien. Ein Großteil der österreichischen Importe stammt aus den Hochrisikoländern Polen, Nigeria, Paraguay und Ukraine, in denen oft soziale und ökologische Mindeststandards nicht eingehalten werden.

Größeres Augenmerk wurde bei der Analyse auf Österreich und Deutschland gelegt. So gibt es in Österreich zwei etablierte Anlagenhersteller, die ein Batch-Retortenverfahren bzw. Holzgaskraftwerke mit Biokohlegewinnung anbieten. Als Einsatzstoffe dienen in Österreich Reste aus der Papier- und Zellstoffindustrie, Getreidespelzen, Holz und Klärschlamm, die von einem Düngemittel- und Pflanzenkohlehersteller und bei mindestens zwei Holzwerkwerken verwendet werden. Neben vernachlässigbaren Mengen aus einer traditionellen Köhlerei, belaufen sich die Produktionsmengen an Biokohle auf jeweils 250 bzw. 350 t/a. Die Preise der Biokohle, die hauptsächlich als Futter- und Güllekohle, sowie Bodenzusatz- und Biogashilfsstoff verkauft werden, betragen 130 – 170 €/m³.

In Deutschland werden vorwiegend Getreidespelzen, Reste aus der Holzverarbeitung, Grünschnitt, Buchenholz, Heilpflanzen-, Obst- und Kerntrester sowie Tierknochenmehl pyrolysiert. Jahresproduktionsmengen belaufen sich bei einem Produzenten auf etwa 3000 t/a, zwei weiteren auf 600 – 1000 t/a, und mindestens drei anderen auf 200 t/a. Für die gleichen Einsatzgebiete wird die Kohle zwischen 220 und 380 €/m³ verkauft.

Österreichische und deutsche Produzenten benutzen dafür hauptsächlich Schnecken- bzw. Doppelschneckenreaktoren, aber auch Batch-Retorten-Verfahren und Holzvergaserysteme mit Pyrolysestufe.

Als weiterer potentieller Einsatzstoff, vor allem für die Pflanzenkohleproduktion werden basierend auf der Recherche und Experteninterviews, Sonnenblumenschalen vorgeschlagen. Außerdem wurde anhand eines Experteninterviews die Verwendung von Haselnusschalen als potentiell gut geeigneten Einsatzstoff für Pflanzenkohle in Chile verifiziert.

Es wurde festgestellt, dass bei den vorliegenden Sonnenblumenschalen-Karbonisatproben aus dem Schraubenreaktor höhere Pyrolysetemperatur einen höheren C-Gehalt zur Folge hatte. In einem van-Krevelen-Diagramm wird aufgezeigt, dass ausreichend stabile Pflanzenkohlen produziert wurden.

Es wurde gezeigt, dass im Pyrolyseprozess mit den Haselnussschalen im Festbettreaktor, der Biokohleanteil an der Produktverteilung mit steigender Prozesstemperatur zunimmt, und damit der Bioölanteil abnimmt. Beim Versuch im Drehrohrreaktor zeigte sich, dass sich der Gasanteil beim Prozess mit 31 % wesentlich von äquivalenten Versuchen im Festbettreaktor (17 und 19 %) unterscheidet, was auf längere Verweildauer im Reaktor zurückzuführen sein sollte.

Untersuchungen der Haselnussschalen-Karbonisate, zeigen, dass steigende Temperaturen zwar den Biokohleanteil in der Produktverteilung reduzieren, jedoch den Anteil an fixiertem Kohlenstoff in den Biokohleproben erhöhen, und damit einhergehend den Gehalt an Flüchtigen in der Kohle senken. Außerdem wurde durch Elementaranalysen und das Auftragen in ein Van Krevelen-Diagramm festgestellt, dass die beiden bei 350 °C erzeugten Karbonisate nicht ausreichend Stabilität für den Bodeneinsatz haben, alle anderen jedoch schon.

Während keine Trends bezüglich Temperatureinfluss auf die Verteilung der Komponenten festgestellt werden können, zeigt sich, dass die Komponenten Guaiacol, Creosol, Dihydroeugenol und 4-Ethylguaiacol bei allen Temperaturen in wässriger und organischer Phase enthalten sind. Auch sehr häufig und in beiden Phasen enthalten sind Furfural, (E)-Isoeugenol, Cyclohexenol und Metacresol. Essigsäure und Homovanillinalkohol sind häufig in den organischen, jedoch nie in der wässrigen Proben enthalten. In den wässrigen Phasen dominieren außerdem Syringol und etwas seltener Butyrolactone, die nie in den organischen Phasen auftreten.

Chilenische Haselnussschalen zeigen als Pyrolyse-Einsatzstoff im Labor- und Pilotmaßstab sehr vielversprechende Ergebnisse. Für die qualitativ hochwertige Pflanzenkohleproduktion wird aufgrund der Ergebnisse vorgeschlagen, jedenfalls bei Temperaturen über 400 °C zu produzieren. Ebenso zeigen sich gute Ergebnisse bei den aus Sonnenblumenschalen produzierten Biokohlen im Pilot-Schneckenreaktor. Ausreichend hohe Stabilität der Proben bei allen Versuchen, also bei 450 und 600 °C, ist gegeben.

Um den richtigen Einsatz und Umgang mit der Pflanzenkohle beider Materialien zu bestimmen, wird zu weiteren Analysen hinsichtlich ihrer Eignung als Bodenzusatzstoff geraten. Es sollten alle Grenzwerte nach EBC (2012) eingehalten werden.

Um potentiell wirtschaftlich effiziente Szenarien bezüglich der Wertschöpfung aus dem Bioöl vorzuschlagen, sind genauere Methoden zur Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten im Öl, sowie Recherchen betreffend Absatzmöglichkeiten und Extraktionskosten anzuwenden bzw. zu ergänzen.

10 Referenzen

3R-Systems, 2018, Mündliche Mitteilung vom 21.08.2018.

Agrarstatistik Austria, 2017, „Produktionsdaten 2017. AMA-Marktinformation“, <https://www.oesterreichwein.at/> (18.09.2018).

Alberding, B., 2018, Mündliche Mitteilung vom 24.08.2018, Garden's Best GmbH.

Aparus, 2018, „Aparus – Pyrolysetechnik“, <http://www.aparus.at/> (07.08.2018).

Baur, B., 2018, Mündliche Mitteilung vom 21.08.2018, Basna.

Beneroso, D., Bermúdez, J., Arenillas, A., Menéndez, J., 2015, “Comparing the composition of the synthesis-gas obtained from the pyrolysis of different organic residues for a potential use in the synthesis of bioplastics”, in: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 111, 55-63, ISSN 0165-2370.

Biogreen, 2018, „our videos“, <http://www.biogreen-energy.com/pyrolysis-videos/> (28.08.2018).

Biomacon, 2015, „Technologie“, <http://www.biomacon.com/BD-1-TECHNOLOGIE.html> (10.08.2018).

Biomassehof.de, 2018, „Pflanzenkohle, das schwarze Gold für die Landwirtschaft“, <https://www.biomassehof.de/pflanzenkohle-2/> (16.08.2018).

Biouhel, s.a., „CARBONIZATION OF BIOWASTE AND BIOMASS TO BIOCHAR“, http://biouhel.cz/wp-content/uploads/2013/03/Biochar_KARBOTECH.pdf (28.08.2018).

BMASGK, 2018, „Biologische Produktion; Pflanzenkohle; Runderlass“, Geschäftszahl: BMASGK-75340/0014-IX/B/13/2018.

BMLFUW, 2017, „Grüner Bericht 2017“, Die Republik Österreich, 58.Auflage, 2017, Wien.

Brooko, 2018, Mündliche Mitteilung vom 22.08.2018.

Bruckman, V., Varol, E., Uzun, B., Liu, J., 2016, „Biochar: A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation“, Cambridge University Press, New York, ISBN: 978-1-107-11709-9.

Burger, D., 2018, Mündliche Mitteilung vom 20.08.2018, Bunge.

Carbo Verte, 2018, Mündliche Mitteilung vom 22.08.2018.

Carbon Recovery, 2017, „Was wir machen“, <http://www.carbonrecovery.at/ueber-uns/> (07.08.2018).

Carbona, s.a., „Products“, http://www.carbona.su/?page_id=12&lang=en (28.08.2018).

Carbon-Terra, s.a., „Der Schottdorf-Meiler“, <https://www.carbon-terra.eu/de/schottdorf-meiler> (10.09.2018).

Carbonzero, s.a., „CarbonZero Biochar Reactor“, <http://www.carbonzero.ch/index.cfm?view=44.20&lan=en> (28.08.2018).

Carbuna, 2018, Mündliche Mitteilung vom 22.08.2018.

CEN/TS 15439:2006, 2006, „Biomass gasification – Tar and particles in product gases – Sampling and Analysis“.

CharLine GmbH, 2018, „Futterkohle für Gesunde Tiere“, <https://www.charline.at/de/futterkohle/>, (17.09.2018).

Clean Fuels, s.a., „Our technology characterisation“, <http://www.cleanfuels.nl/cleanfuels-condensing-retort-5.html> (28.08.2018).

Clement, F., 2018, E-Mail Auskunft vom 04.09.2018.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 2007, „COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN COUNCIL AND THE EUROPEAN PARLIAMENT“ [Onlineversion] (aufrufbar unter: [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004_2009/documents/com/com_com\(2007\)0001_/com_com\(2007\)0001_en.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2004_2009/documents/com/com_com(2007)0001_/com_com(2007)0001_en.pdf)), Brüssel.

Concord Blue Technology, 2016, „How it works“, <https://www.concordblueenergy.com/solutions-in-action/how-it-works.aspx> (20.08.2018).

Devi, L., Ptasinski, K., Janssen, F., 2003, „A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes“, in: Biomass and Bioenergy, 24 (2), 125-140.

DGEngineering, 2009, „Hamm Cotherm Anlage“, <http://www.dgengineering.de/download/open/Hamm-2009-DE.pdf> (20.08.2018).

Dräger, C., 2018, E-Mail Auskunft vom 23.08.2018, GreenCarbon GmbH.

DU, 2018, „Pflanzenkohle“, <http://du-gut-pflanzenkohle.de/> (15.08.2018).

EBC, 2012, „European Biochar Certificate – Richtlinien für die nachhaltige Produktion von Pflanzenkohle“, European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.european-biochar.org/en/download>. Version 7.5 of 30rd August 2018, DOI: 10.13140/RG.2.1.4658.7043.

ebswien hauptkläranlage Ges.m.b.H, 2018, Mündliche Mitteilung vom 17.09.2018.

Egos, 2018, „Klimaschutztechnologie & Pflanzenkohle Made in Germany“ <https://egosgroup.de/unternehmen.html> und <https://www.pflanzenkohle24.de/> (17.08.2018).

- EM-Technologie Zentrum-Süd, 2017, „Produkte“, <https://em-sued.de/produkte> (16.08.2018).
- EUROPEAN COMMISSION, 2016, „Circular economy package“ [Onlineversion], COM(2016), 17.03.2016, Brüssel (aufrufbar unter <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2016/EN/1-2016-157-EN-F1-1-ANNEX-1.PDF>).
- Fachverband Pflanzkohle e.V., 2018, „Definition: Pflanzkohle“, <https://fachverbandpflanzkohle.org/definition-pflanzkohle/> (24.10.2018).
- FAO, 2019 a), „Production share of Sunflower seed by region“, <http://www.fao.org/faostat/> (10.04.2019).
- FAO, 2019 b), „Production quantities of Hazelnuts, with shell by country“, <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>, (10.05.2019).
- FAOSTAT, 2018, „Forestry Production and Trade“ <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize> (04.08.2018).
- Forest Stewardship Council, 2019, „FSC CERTIFICATION“, <https://ic.fsc.org/en/what-is-fsc-certification> (07.05.2019).
- Garcia-Nunez, J., Pelaez-Samaniego, M., Garcia-Perez, M., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R., Garcia-Perez, M., 2017, „Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review“, in: Energy & Fuels, 31, 5751-5775.
- Gerlach D., s.a., „Anlagentypen“, <http://www.dgengineering.de/Drehrohranlagen.html> (22.08.2018).
- Görtz, H., Brümmer, F., 2012, „Biologie für Ingenieure“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-8274-3005-2.
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H., Kägi, R. Böhler, M., Bucheli, T., 2018, „Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon’s ABCs“, in: Water, 10 (2), DOI:10.3390/w10020182.
- Handelsagentur Diehn, s.a., „Produktion“, <http://www.buchenholzkohle.de/index.php/produktion/das-acd-system> (31.08.2018).
- Heuze, V et. al., 2018, „Sunflower hulls and sunflower screenings“, <https://www.feedipedia.org/node/733> (Last updated on April 3, 2018, 13:27) (18.09.2018).
- HMDB: The Human Metabolome Database, 2019, „Browsing metabolites“, <http://www.hmdb.ca/metabolites> (20.05.2019).
- Hochecker, T., 2018, Mündliche Mitteilung vom 21.08.2018, Köhlerei Hochecker.
- Holweg, C., 2014, „Carbo-Mob: mobile Verkohlung für Restschnittgut aus Landschaftspflege, Wein- und Obstbau“,

- https://www.badenova.de/mediapool/media/dokumente/unternehmensbereiche_1/stab_1/innovationsfonds/abschlussberichte/2011_10/2011-12_AB_mobile_Verkohlung.pdf (31.08.2018).
- Huss, W., 2018, Mündliche Mitteilung vom 27.08.2018, RU Recycling- und Umweltdienst GmbH.
- Ilg, T., 2018, Mündliche Mitteilung vom 21.08.2018, Tobias Ilg Biomassehof.
- INRA CIRAD AFZ, 2018, „Sunflower hulls“, <https://feedtables.com/content/sunflower-hulls> (18.09.2018).
- International Biochar Initiative, 2016, „State of the Biochar Industry 2015 – A Snapshot of Commercial Activity in the Biochar Sector“ [Onlineversion], Selbstverlag.
- Jacobson, K., Maheria, K., Dalai, A., 2013, “Bio-oil valorization: A review”, in: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23, 91-106, ISSN 1364-0321.
- Kaltschmitt, M., Hartmann H., Hofbauer H., 2009, „Energie aus Biomasse“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-540-85094-6.
- Kloss, S.; Zehetner, F.; Wimmer, B.; Bücken, J., Rempt, F.; Soja, G., 2014, „Biochar application to temperate soils: Effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions“, J. Plant Nutr. Soil Sci. 177, 3-15.
- Kolb, E., 2018, E-Mail Auskunft vom 27.08.2018.
- Krutof, A., Hawboldt, K., 2016, “Blends of pyrolysis oil, petroleum, and other bio-based fuels: A review”, in: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59, 406-419, ISSN 1364-0321.
- Land Niederösterreich, 2017, „Abfallwirtschaft Niederösterreich Daten 2016“, St. Pölten, Österreich.
- LEAF GROUP, 2018, „Uses for Sunflower Seed Shells“, <https://www.hunker.com/12588918/uses-for-sunflower-seed-shells> (18.09.2018).
- Leme, M, Venturini, M., Lora, E., Rocha, M., Luz, F., Almeida, W., Moura, D., Moura, L., 2018, “Electricity generation from pyrolysis gas produced in charcoal manufacture: Technical and economic analysis”, in: Journal of Cleaner Production, 194, 219-242, ISSN 0959-6526.
- Leng, L., Li, H., Yuan, X., Zhou, W. Huang, H., 2018, “Bio-oil upgrading by emulsification/microemulsification: A review”, in: Energy, 161, 214-232, ISSN 0360-5442.
- Li, C., Suzuki, K., 2009, “Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview”, in: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (3), 594-604.

- Matos, J., Nahas, C., Rojas, L., Rosales, M., 2011, "Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis", in: J. Hazard. Mater. 196, 360–369, ISSN 0304-3894.
- Moraes, M., Tomasis, D., da Silva, J., Machado, M., Krause, L., Zini, C., Jacques, R. Caramao, E., 2017, „Chromatographic Methods Applied to the Characterization of Bio-Oil from the Pyrolysis of Agro-Industrial Biomasses“, in: Jacob-Lopes, E., Zepka, L., "Frontiers in Bioenergy and Biofuels", IntechOpen, ISBN: 978-953-51-2892-2, pp. 71-116.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., Gomez-Barea, A, 2011, "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products", in: Progress in Energy and Combustion Science, 37 (5), 611-630.
- Next Generation Elements, s.a., „NGE Test Anlage – Anlagenbeschreibung“, s.l..
- Novo Carbo, 2018, Mündliche Mitteilung vom 27.08.2018.
- Nussbaumer, T., 2002, „Verfahren und Potenzial der Biomasse-Vergasung“, in: Tagungsband zum 7.Holzenergie-Symposium, 18.10.2002, Zürich, pp. 103-146, ISBN: 3-908705-01-0.
- ÖNORM S 2211:2016-, 2016, „Pflanzenkohle - Ausgangsmaterialien, Qualitätsanforderungen und Untersuchungsmethoden“.
- Pfaff, W., 2018, E-Mail Auskunft vom 24.08.2018, Timo Ferdinand und Andreas Scherer HerbaCarbo GbR.
- Phyllis2, 2018, „sunflower“, <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis#sunflower> (28.09.2018).
- Polytechnik, 2018, „Carbonisierung“, <https://biomass.polytechnik.com/technologien/carbonisierung/> (07.08.2018).
- Profagus, s.a., „Nachhaltigkeit“, <https://profagus.de/nachhaltigkeit/> (29.08.2018).
- Pröll, T., Al Afif, R., Schaffer, S., Pfeifer, C., 2017, „Reduced Local Emissions and Long-term Carbon Storage through Pyrolysis of Agricultural Waste and Application of Pyrolysis Char for Soil Improvement“, Energy Procedia, 114, 6057-6066.
- PubChem Database, 2019, "Explore Chemistry", <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (17.05.2019).
- Pyreg, 2016, „Betriebsanleitung Laborpyrolyseanlage „PYREKA““, s.l..
- Pyreg, 2018, „Service“, <http://www.pyreg.de/service/> (03.08.2018).
- Pyrolyx, s.a., „Sustainability Programm“, <http://pyrolyx.com/de/sustainability-program.html> (20.08.2018).

- Pyrum, 2016, „Technical Data Sheet“, https://www.pyrum.net/fileadmin/redakteur_upload/Technical_data_sheet_complet_Pyrum_Factory_2016.pdf?v=1501017968 (22.08.2018).
- Quicker, P., Weber, K., 2016, „Biokohle – Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten“, Springer Vieweg, Wiesbaden, ISBN: 978-3-658-03689-8 (eBook).
- Ravera, s.a., „Produkte“, http://www.ravera-shop.de/epages/79082493.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/79082493/Categories/Produkte (16.08.2018).
- REW Regenis, 2018, „Regenis MAX Pyrolysereaktor“, <https://regenis.de/produkte/regenis-max-pyrolysereaktor/> (20.09.2018).
- Rogelj, J., Shindell, D., Jiang, K., Fifita, S., Forster, P., Ginzburg, V., Handa, C., Khesghi, H., Kobayashi, S., Kriegler, E., Mundaca, L., Séférian, R., Vilariño, M., 2018, “Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development” In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty.
- Romero, R., Olivera, P., Pinto, Ó., Segura C., 2019, “Radiata pine bark pyrolysis-oil fractionation and its potential applications”, at: 5th Latin American Congress on Biorefineries – From laboratory to industrial practice, 7-9.1.2019, Concepción, Chile.
- Schmidt, H., Kammann, C., Gerlach, A., Gerlach, H., 2016, „Der Einsatz von Pflanzenkohle in der Tierfütterung“, in: Ithaka-Journal 2016, Arbaz, Switzerland, 364-394, ISSN 1663-0521.
- Shaaban, M., Van Zwieten, L., Bashir, S., Younas, A., Núñez-Delgado, A., Chhajro, M., Kubar, K., Ali, U., Rana, M., Mehmood, M., Hu, R., 2018, “A concise review of biochar application to agricultural soils to improve soil conditions and fight pollution”, in: Journal of Environmental Management, 228, 429-440, ISSN 0301-4797.
- Sirius Eco Tec, s.a., „Sirius T10 Thermolyseanlage“, <http://www.sirius-ecotec.at/SIRIUS-T10-Batch> (06.08.2018).
- Soja, G., 2019, Mündliche Mitteilung vom 3.12.2018.
- Sonnenerde, 2018, „Produktion“ <https://www.sonnenerde.at/de/pflanzenkohle/produktion/> (21.08.2018).
- Soukup, G., 2005, „Grundlagenuntersuchung zur Pyrolyse von Biomasse“, Master thesis, Vienna University of Technology, Vienna.
- SPSC, s.a., „SP-SC“, <https://www.sp-sc.de/> (20.08.2018).

STATISTIK AUSTRIA, 2018, „Ernteerhebung“ (erstellt am 28.03.2018), http://www.statistik.at/web_de/statistiken/wirtschaft/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/feldfruechte/115814.html (18.09.2018).

Statistik Austria, 2019, „Feldfrüchte“, https://www.statistik.at/web_de/statistiken/wirtschaft/land_und_forstwirtschaft/agrarstruktur_flaechen_ertraege/feldfruechte/index.html (09.04.2019).

Stockholm Vatten Och Avfall, s.a., „Biochar“, <http://www.stockholmvattenochavfall.se/en/waste-and-recycling/development/biochar/> (03.09.2018).

Swiss Biochar, s.a., „Pflanzenkohle aus Pflanzen, für Pflanzen“, <http://www.swiss-biochar.com/pflanzenkohle.php> (31.08.2018).

Syncraft, 2018, „Holzgaskraftwerk“, <http://www.syncraft.at/index.php/de/menu-products/menu-holzgaskraftwerk> (06.08.2018).

Techtrade, s.a., „TechTrade-Folder-Web“, <http://techtrade.de/downloads/be02239c.TechTrade-Folder-Web.pdf> (21.08.2018).

Terra Anima, 2017, „Onlineshop“, <https://pflanzenkohle.info/terra-preta-kaufen-onlineshop/> (16.08.2018).

Terra Humana, 2017, „3R Zero Emission Carbon Bio-refinery Technology“, <http://www.3ragrocarbon.com/3r-and-technology> (28.08.2018).

Terra Magica, s.a., „Terra Preta do Indio - Schwarze Erde von Terra Magica“, <https://www.terra-magica.shop/> (16.08.2018).

Terra Tirol, s.a., „Unsere Produkte“ https://www.terratirol.at/epages/64483833.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/64483833/Categories/%22Unsere%20Produkte%22 (15.08.3028).

Türk, O., 2014, „Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe“, Springer Vieweg, Wiesbaden, ISBN: 978-3-8348-2199-7 (eBook).

Umweltbundesamt, 2016, „Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer „veränderter“ Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die C-Sequestrierung in Böden“, in: Texte 04/2016, Dessau-Roßlau, ISSN 1862-4804.

Urban, A., 2018, E-Mail Auskunft vom 22.08.2018.

Verora, s.a., „Info VERORA Pflanzenkohle“, <http://www.verora.ch/page/de/verora-pflanzenkohle/produktion> (29.08.2018).

Wehrmanns Lärchenhof, 2018, Mündliche Mitteilung vom 29.08.2018.

Windholz, C., 2018, Mündliche Mitteilung vom 20.08.2018, Apfelsaft Windholz.

- Wolfesberger-Schwabl, U., 2013, "Profiling tar behavior in dual fluidized bed biomass steam gasification", Dissertation, Technische Universität Wien.
- Wong, F., Chen X., Wenjing D., Chai Y., Ng, C., Wong, M., 2019, "Effects of biochar on bacterial communities in a newly established landfill cover topsoil", in: Journal of Environmental Management, 236, 667-673, ISSN 0301-4797.
- WWF Deutschland, 2018, „Marktanalyse Grillkohle 2018“, WWF Deutschland, 2018, Berlin.
- XT:Commerce, 2011, „Humusaufbau-Terra Preta“, <http://www.selbstversorgung-jk.de/index.php?page=categorie&cat=152> (16.08.2018).
- Yousaf, B., Guijian, L. Ruwei, W. Qumber, A. Imtiaz, M. Liu, R., 2017, "Investigating the biochar effects on C-mineralization and sequestration of carbon in soil compared with conventional amendments using the stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$) approach", in: Bioenergy, 9 (6), 1085-1099.
- Zadcon, 2018, „Leistungsumfang“, <https://www.zadcon.de/de/index.html#services> (22.08.2018).

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energiebereitstellungsketten für Biomasse, graue Kästchen markieren Energieträger - weiße Kästchen markieren Umwandlungsprozesse (Kaltschmitt et al, 2009) .	3
Abbildung 2: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung (Kaltschmitt et al, 2009)	5
Abbildung 3: Thermogravimetrie einer Holzprobe - geändert nach (Kaltschmitt et al, 2009)..	6
Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf thermo-chemischer Prozesse zur Biomasseumwandlung am Beispiel eines Holzpartikels in einer Rostfeuerung (Kaltschmitt et al, 2009)	8
Abbildung 5: Primär- und Sekundärreaktionen bei der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Gasverweilzeit (Bruckman et al 2016)	10
Abbildung 6: Vereinfachte Reaktionspfade ligninhaltiger Biomasse ($E_1 < E_2 < E_3$) (Kaltschmitt et al, 2009).....	11
Abbildung 7: Reaktionsmechanismen und Einfluss der Aufheizrate (Schärfe) und des Drucks bei der Pyrolyse am Beispiel Holz (Kaltschmitt et al, 2009).....	12
Abbildung 8: Produktverteilung in Abhängigkeit von a) der Pyrolysetemperatur (links) (Garcia-Nunez et al, 2017) und b) der Verweilzeit (rechts) (Quicker und Weber, 2016).....	12
Abbildung 9: Erdmeiler (Bruckman et al, 2016).....	15
Abbildung 10: Stahlmeiler "New Hampshire" (Bruckman et al, 2016)	15
Abbildung 11: a) Schottdorf-Meiler (links), b) Hereshoff-Mehrbodenofen (rechts) (Bruckman et al, 2016).....	16
Abbildung 12: Anwendung einer Reichert-Retorte zur industriellen Holzkohleherstellung (Kaltschmitt et al, 2009)	17
Abbildung 13: Anwendung des SIFIC-Prozesses zur industriellen Holzkohleherstellung (Kaltschmitt et al, 2009)	18
Abbildung 14: Kontinuierlicher Schraubenreaktor (Bruckman et al, 2016).....	19
Abbildung 15: Vergasertypen (Kaltschmitt et al, 2009)	20
Abbildung 16: Verteilung der Hauptkomponenten in Karbonisaten in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur bei a) links: Holz und b) rechts: Halmgut (Quicker und Weber, 2016)...	22
Abbildung 17: Temperaturabhängigkeit der Produktgaszusammensetzung bei der Vergasung von Holz mit Wasserdampf (Kaltschmitt et al, 2009)	24
Abbildung 18: Beispielhafte Pyrolysegaszusammensetzung von Biomasse in Abhängigkeit der Temperatur (Neves et al, 2011)	25

Abbildung 19: Firmenanzahl mit Biokohlebezug (Eigendarstellung nach (International Biochar Initiative, 2016))	34
Abbildung 20: Geographische Verteilung von Biokohlefirmen in 2015 (Eigendarstellung nach (International Biochar Initiative, 2016)).....	35
Abbildung 21: Geographische Verteilung von Biokohlefirmen in 2015 (Eigene Darstellung nach (International Biochar Initiative, 2016)).....	36
Abbildung 22: Anlagentechnik österreichischer und deutscher Biokohlehersteller in 2018 (n=11) (Eigene Darstellung).....	37
Abbildung 23: Holzkohleproduktion – globale Verteilung (FAOSTAT, 2018).....	38
Abbildung 24: Holzkohleproduktion – Top 10 Länder (FAOSTAT, 2018)	38
Abbildung 25: Pyreka Schneckenreaktor mit Komponentenbezeichnung (Pyreg, 2016).....	43
Abbildung 26: Verfahrensschema des Versuchsaufbaus (Pyreg, 2016)	43
Abbildung 27: Entwicklung der Haselnussproduktion und -erntefläche in Chile seit 1997 (FAO, 2019 b))	44
Abbildung 28: Versuchsaufbau Festbettreaktor am UDT (Eigene Darstellung)	46
Abbildung 29: Schema des Festbettreaktor-Versuchsaufbaus (Eigene Darstellung)	46
Abbildung 30: Typischer Temperaturverlauf eines Versuchs – Bei diesem Versuch V8 wurden HNS mit einem Wassergehalt von 9 % bei 500 °C pyrolysiert (Eigene Darstellung).....	47
Abbildung 31: Versuchsaufbau Drehrohrreaktor am UDT (Eigene Darstellung).....	48
Abbildung 32: Schema des Drehrohrreaktor-Versuchsaufbaus (Eigene Darstellung).....	49
Abbildung 33: Elementare Zusammensetzung der BK-Proben aus Sonnenblumenschalen (Eigene Darstellung)	51
Abbildung 34: van Krevelen Diagramm der BK – Proben aus Sonnenblumenschalen (Eigene Darstellung)	52
Abbildung 35: Massenanteile der Produkte bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangswassergehalten (Eigene Darstellung)	52
Abbildung 36: a) Durchschnittlicher Temperaturverlauf im Reaktorinnenraum (Eigene Darstellung) (links), b) Massenanteile der Produkte aus dem Drehrohrexperiment (Eigene Darstellung) (rechts).....	53
Abbildung 37: Zusammensetzung der Haselnusschalen und BK-Proben (Eigene Darstellung)	54

Abbildung 38: Elementare Zusammensetzung der Haselnussschalen und BK-Proben (Eigene Darstellung)	56
Abbildung 39: Van Krevelen Diagramm der Haselnussschalen und der BK – Proben (Eigene Darstellung)	57

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der grundlegenden trockenen thermo-chemischen Umwandlungsprozesse nach (Kaltschmitt et al, 2009)	9
Tabelle 2: Teerklassen nach Molgewicht - übersetzt nach Li und Suzuki (2009).....	26
Tabelle 3: Substanzgruppen von Teeren – übersetzt nach Wolfesberger-Schwabl (2013).....	28
Tabelle 4: Elementaranalyse der Biokohleproben aus Sonnenblumenschalen.....	50
Tabelle 5: Kurzanalyse der Haselnussschalen und Biokohleproben	54
Tabelle 6: Elementaranalyse der Haselnussschalen und Biokohleproben	55
Tabelle 7: Liste der häufigsten Komponenten in den beiden Phasen der Ölproben - Strukturbilder aus PubChem Database (2019).....	58
Tabelle 8: Liste der häufigsten Komponenten in den beiden Phasen der Ölproben geordnet nach der Häufigkeit in der wässrigen Phase - Strukturbilder aus PubChem Database (2019)	60
Tabelle 9: Anlagenhersteller in Österreich und Deutschland	76
Tabelle 10: Weitere europäische Anlagenhersteller (exemplarisch).....	81
Tabelle 11: Biokohleproduzenten in Österreich und Deutschland	82
Tabelle 12: Weitere europäische Biokohleproduzenten (exemplarisch)	87
Tabelle 13: Verkäufer von Pflanzenkohle und pflanzenkohlehältigen Substraten (exemplarisch).....	88

13 Appendix

13.1 Biokohle – Marktrecherche

Um einen Überblick über kommerzielle Aktivitäten am Biokohlemarkt zu bekommen, wurden basierend auf Telefoninterviews, E-Mail-Kontakt und einer Internetrecherche folgende Tabellen (Tabelle 9 - Tabelle 13) erstellt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf Österreich und Deutschland, wobei jedoch auch andere europäische Länder exemplarisch erfasst sind.

13.1.1 Pyrolyse-Anlagenhersteller in Österreich und Deutschland

In Tabelle 9 wird ein Überblick über Anlagenbaufirmen, die Pyrolysesysteme in Österreich und Deutschland anbieten gegeben. Dabei sind je nach Informationsgrad der jeweilige Sitz der Firma, sowie technische Details der Anlagen angeführt.

Tabelle 9: Anlagenhersteller in Österreich und Deutschland

ANLAGEN-HERSTELLER	Firmensitz	Reaktor-/Anlagentyp	Input	Modell	Therm. Leistung	El. Leistung	Produkte	Durchsatz	Ref.
ÖSTERREICH									
NGE Next Generation Elements GmbH	4101 Feldkirchen	Kontinuierlicher Schraubenreaktor	Biogene, Industrielle, Kunststoff - Reststoffe					1000 kg/h	(Next Generation Elements, s.a.)
Aparus BiomassTechnologies	Steiermark								(Aparus, 2018)
SYNCRAFT Engineering GmbH	6139 Schwaz	Holzkraftwerk	Holz		326 kW	200 kW	1,95 m ³ /d PK ¹	140 kg/h	(Syncraft, 2018)
					488 kW	300 kW	2,9 m ³ /d PK	208 kg/h	

¹ PK ... Pflanzkohle

					615 kW	400 kW	3,7 m ³ /d PK	267 kg/h	
					770 kW	500 kW	4,7 m ³ /d PK	342 kg/h	
Polytechnik Luft- und Feuerungstechnik GmbH	2564 Weißenbach	Batch - Retortensystem (hydraulischer Vorschubrost mit Rauchgasfuchs und Gasbrenner)	Hackschnitzel		ja	-	PK, Holzkohle		(Polytechnik, 2018)
SIRIUS Eco Tec GmbH	9433 St. Andrä	Drehofen - Batchverfahren - Thermolyse	Altreifen, Gummiabfälle		-	-	Carbon Black, Synthesegas, Metall		(Sirius Eco Tec, s.a.)
CARON RECOVERY GmbH (im Aufbau - Crowdfunding)	1110 Wien	kontinuierliche Vakuum-Niedertemperatur-Schwelverfahren	Altreifen, Gummiabfälle						(Carbon Recovery, 2017)
DEUTSCHLAND									
Carbon-Terra GmbH	86757 Wallerstein	Schottdorf-Meiler	TS > 60%, stückig, klumpig - Biomasse		300 kW	2,4 GWh/a	700 t/a PK	6 t/d	(Carbon-Terra, s.a.)
REW Regenis GmbH	49610 Quakenbrück		entwässerte Schlämme, Grünschnitt, andere feuchte Biomasse	Pyrolyse-reaktor Biomasse-vergaser					(REW Regenis, 2018)

Pyreg GmbH	56281 Dörth	Doppelschneckenreaktor	TS > 65%, Partikelgröße < 30mm, Heizwert > 10MJ/kg	P500	150 kW	-	300 t/a	1400 t/a	(Pyreg, 2018)
				P1.500 (ab Herbst 2018)	450 kW	-	900 t/a	4200 t/a	
				A750 (ab 2019)	-	-	150 t/h Aktivkohle	850 t/a	
			TS > 80%, Partikelgröße < 10mm, leicht brechbar und rieselfähig	Pyreka	-	-		2 kg/h	
BIOMACON GmbH	31547 Rehburg	"Compactconverter" (Schraubenreaktor mit Brennkammer direkt bei Schnecke)	TS > 50% Biomasse	S	25 - 40 kW	-	6,2 kg/h PK		(Biomacon, 2015)
				M	35 - 63 kW	-	9,7 kg/h PK		
				L	50 - 100 kW	-	13,8 kg/h PK		
				XL	80 - 160 kW	-	24,1 kg/h PK		
				XXL	125 - 250 kW	-	34,2 kg/h PK		
				n x XL	n x 80 - 160 kW	-	n x 24,1 kg/h PK		
TechTrade International GmbH	50933 Köln	Drehofen	Kommunalabfälle, Spezialabfälle, verschiedene Schlämme						(TechTrade, s.a.)

3R - Systems UG	30853 Langenhagen	Thermolyse - Drehreaktor mit integriertem Trocknermodul	feuchte Biomasse (30 - 60% TS)		entweder nur Trocknung	oder ca. 45 kW	bis zu 2400 t/a PK	1 t/h	(3R-Systems, 2018)
Concord Blue Engineering GmbH	40212 Düsseldorf	"Thermolyse + Reformer" beheizt durch Wärmeträgerkugeln	Biomasse, Industrieabfall, Spitalabfall		ja	ja	(Pflanzen-)Kohle		(Concord Blue Energy, 2016)
SPSC GmbH	81739 München	mobile Stand-Alone Retorte	Grünschnitt, Holzhackschnitzel, Holz	VARIO	ja	-	-		(SpSC, s.a.)
Pyrolyx AG	80335 München	Batch und kontinuierliches Verfahren	Altreifen - Shreds, Industriegummi-anwendungen		ja	ja	13000 t/a recycled Carbon Black (rCB) + Öl		(Pyrolyx, s.a.)
Pyrum Innovations AG	66763 Dillingen / Saar	Thermolyse	Altreifen - Shreds, Bitumenmatten, Gummiabfälle, PE/PET, Biomasse, Verpackungsmaterial, Ölschiefer, Ölsande		400 kW	500 kW	266 - 380 kg/h "Pyrum coke", 350 - 500 kg/h "Pyrum oil", 84 - 120 kg/h "Pyrum process gas"	650 - 1000 kg/h bzw. 5000 t/a	(Pyrium, 2016)

Dirk Gerlach Engineer	Deutsch- land	Pyrolyse im indirekt beheizten Drehrohrofen	Altholz, Altreifen, Autobatterien, (Problem-)biomasse, Braunkohle, EBS, Elektronikschrott, Hühnermist, Klärschlamm, Kontaminierte Böden, Sonnenblumenkernscha- len, Tetra-Pack-Fluff, Tiermiste		möglich	möglich	Aktivierung, Biokoks, Clean Coal Briketts aus Braunkohle, Dünger- Rohstoffe, Essigsäure, Green Chemicals, Holzteere, Pyrit, Reduktions- mittel für metallur- gische Prozesse, Terra Preta Koks	10 - 7000 kg/h	(Gerlac h, s.a.)
ZADCON	06847 Dessau			nach Auftrag					(Zadco n, 2018)

13.1.2 Weitere europäische Pyrolyse-Anlagenhersteller

In Tabelle 10 sind exemplarisch weitere europäische Pyrolyseanlagenhersteller und deren Angebote mit technischen Details und Firmensitz aufgelistet:

Tabelle 10: Weitere europäische Anlagenhersteller (exemplarisch)

ANLAGEN-HERSTELLER	Firmensitz	Reaktor-/Anlagentyp	Input	Therm. Leistung	El. Leistung	Produkte	Durchsatz	Ref.
BIOUHEL	CZ - 760 01 Zlín	Retorte mit Mantelheizung	Biomasse (auch mit niedrigem Brennwert und niedrigem TS - Gehalt bis 30% TS)	zur Trocknung feuchter Biomasse	30 kW	200 - 400 kg/h Biokohle	400 - 800 kg/h	(Biouhel, s.a.)
3-R AgroCarbon / Terra Humana Ltd.	Schweden / HU - 2472 Kajászó	indirekt beheizter Drehrohrofen	Tiernebenprodukte wie v.a. Tierknochenmehl, Biomasse	-	-	bis zu 12500 t/a "ABC" (Animal Bone Char), Bioöl, Adsorptionsprodukte	bis zu 20800 t/a	(Terra Humana, 2017)
Biogreen Energy	F - BP 20101 60201, Compiègne cedex	Schneckenreaktor	Biomasse			Biokohle, Syngas, Pyrolyseöl	30 - 1500 kg/h	(Biogreen, 2018)
CarbonZero	Schweiz	Horizontaler Bett Biokohle-Reaktor, Batchofen	Biomasse		möglich	mind. 4 t/d Biokohle + 2500 l/d "Wood vinegar"		(Carbon Zero, s.a.)
CleanFuels b.v.	Holland - 7575 AR Oldenzaal	"Condensing" Retorte	Holz, Nussschalen	1 MW	80 kW		1000 - 1500 t/a	(Clean Fuels, s.a.)

13.1.3 Biokohleproduzenten in Österreich und Deutschland

Tabelle 11 gibt einen Überblick über Firmen in Österreich und Deutschland, die Biokohle als Haupt- oder Nebenprodukt produzieren. Es werden Produktionsbedingungen, vermarktete Produkte und deren Preise gezeigt.

Tabelle 11: Biokohleproduzenten in Österreich und Deutschland

PRODUZENTEN	Firmensitz	Reaktor-/Anlagentyp	Input	Wärme	Strom	Kohle	Produkte	Preis PK im Großhandel	Ref.
ÖSTERREICH									
Sonnenerde GmbH	7422 Riedlingsdorf	Doppelschneckenreaktor (Pyreg)	Zellulosefasern, Getreidespelzen	100 - 150 kW (Klärschlamm-trocknung, Büroheizung)	-	350 t/a PK (4€/12l, 19,90/30l, 191€/250kg, 678€/t)	"charline" - EBC zertifizierte Futterkohle, Güllekohle, Bodenaktivator (Terra Preta)	678 €/t bzw. ca. 170 €/m ³ (bei 0,25 t/m ³)	(Sonnenerde, 2018)
Tobias Ilg Biomassehof	4860 Dornbirn	Holzgaskraftwerk (Syncraft)	Hackgut	17 GWh/a	1,8 GWh/a	Nebenprodukt - 5 m ³ /d (~1t/d) PK	EBC - zertifizierte Futter- und Güllekohle, Biogashilfsstoff - Versuche für Kläranlageneinsatz	130 - 150 €/m ³	(Ilg, 2018)
BioNahwärme Stadl an der Mur Versorgungsgesellschaft mbH	8862 Stadl/Mur	Holzgaskraftwerk (Syncraft)	Holzhackschnitzen (inkl. Runden und Feinanteil)	5,9 GWh/a (Nah- und Fernwärme)	2,5 GWh/a	3,15 m ³ /d Holzkohle			(Syncraft, 2018)
Köhlerei Hochecker	3074 Michelsbach	traditionelles Meilerverfahren	gemischtes Holz	-	-	6 Meiler (ca. 6 rm Holz/Meiler)	Holzkohle (18kg -25€, 9kg - 13€), "Terra Preta"-Kohle (1 €/kg)	nur kleine Mengen	(Hochecker, 2018)

Austrian Institute of Technology AIT	3430 Tulln	Schneckenreaktor "Pyreka" (Pyreg) - Laboranlage	Verschiedenste Rohstoffe				-		(Pyreg, 2016)
Johannes-Kepler Universität	4040 Linz	Schneckenreaktor (NGE) (Pilotanlage)	Klärschlamm, Industrieabfälle, Biomasse, Kunststoffe	150 kW			Konzeptionierung, Verfahrens-entwicklung, Produktcharakterisierung		(Next Generation Elements, s.a.)
DEUTSCHLAND									
Garden's Best GmbH (Koop. mit GreenCarbon und CarboVerde)	24211 Preetz	Batch-Retorten-Verfahren (Firma Polytechnik)	biogene Reststoffe		in Arbeit	ca. 3000 t/a	Grillholz- und Pflanzenkohle, Aktivkohle (technische Kohlen - Fa. AdFis) (Vertrieb durch CarboVerde), Dünger, Einstreu, Futter (in Arbeit) (Zertifikate: Iso, GMP, Din Plus)	0,62 - 3,00 €/kg (Vertrieb durch CarboVerde GmbH: 380 €/m ³)	(Alberding, 2018)
GreenCarbon GmbH (Koop. Mit Garden's Best und CarboVerde)	19077 Uelitz		Biomasse (ca. 800 kg/Retorte)						(Dräger, 2018)
Fetzer Rohstoffe und Recycling GmbH (moola)	73054 Eislingen	3 x Pyreg P500	Getreidespelzen	300 -450 kW (Recyclinganlage und Aufenthaltsräume)	-	ca. 600-1000 t/a (Schätzung)	EBC -zertifizierte "moola" - Pflanzenkohle (35€/40l), auch geimpft mit Mikroorganismen EBC-zertifizierte PK pur	950 €/t (entspricht ca. 4t ->	(DU, 2018)

NovoCarbo GmbH (Tochtergesellschaft von Pyreg)	56281 Dörth	3 x Pyreg P500	Siebreste aus Hackschnitzelproduktion	nutzt benachbarte s Betonwerk	in Arbeit	ca. 750 t/a		225€/m ³)	(Novo Carbo, 2018)
EGoS GmbH	46244 Bottrop Kirchhell en	"EGoS Pyrolyse"		19,2 MWh/d	13 MWh /d	7 m ³ /d (ca. 1,4 t/a bzw. 250 - 350 t /a)	Futterkohle (jeweils für Schwein, Geflügel, Pferde, usw.), Güllekohle, Einstreu-PK, Biogaskohle, Rebbau-PK (aktiviert), aktivierte PK, Mulch mit PK und Gesteinsmehl, Terra Preta, Brennessel-Extrakt mit PK, Kon_tiki Ofen (100 l)	319 €/m ³	(Egos, 2018)
Wehrmann's Lärchenhof GmbH	27639 Wurster Nordsee küste	Pyreg P500	Grünschnitt, Holzsiebreste	Vortrocknung	-	200 t/a	direkte Abnahme von NovoCarbo (Pyreg)	400 - 500 €/t bzw. 325 €/m ³	(Wehrmann Lärchenhof, 2018)
proFagus GmbH	37194 Bodenfelde	"degussa" - Retortenverfahren	Buchenholz (bis zu 100000 t/a)		-	Holzkohle - Hauptprodukt	Grill-Holzkohle, diverse Raucharomen, Essigsäure, Grus (kleine Kohlestücke)		(Profagus, s.a.)
Brooko GmbH & Co. KG	25884 Viöl	Batch-Verfahren	unbehandelte Hartholzabfälle (Buschwerk,			80 - 150 m ³ /a (ca. 16 - 30 t/a)	PK pur	400-500 €/m ³ für feine PK, 200 €/m ³	(Brooko, 2018)

			Sägewerk- Restholz)					für grobe PK	
Finzelberg GmbH (Vertrieb durch HerbaCarbo)	56575 Anderna ch	Pyreg P500	biogene Reststoffe von Pharmaprod uktion (Trester aus Heilpflanzen)	zur Vortrocknun g	-	45 t/a	EBC premium - zertifizierte PK pur, 3in1 Startpaket (PK+Gesteinsmehl+Effekt ive MO - mit 1m ³ Kompost mischen für "Terra Preta"), Futterkohle (zur Zufütterung)	320,90 €/m ³	(Pfaff, 2018)
Pyrolyx AG	39291 Stegelitz	Batch - Verfahren	Altreifen- Shreds	-	-	3600 t/a Carbon Black	recycled Carbon Black (rCB) zertifiziert nach ISO 9001:2008 und ISO 14001:2004 , Öl, Stahl		(Pyroly x, s.a.)
RWE Power AG	59071 Hamm	"Contherm" Anlage – Kraftwerks- integrierte Abfallpyrolyse mit 2 Drehrohr- reaktoren	Selektierte heizwert- reiche Abfallstoffe - 100000 t/a Durchsatz	5,1 GJ/h	282 GJ/h (Gas) + 28,3 GJ/h (Kohle)	3300 kg/h Pyrolyseko ks, 8940 kg/h Pyrolysega s	Pyrolysegas (direkt) und - koks (gemahlen mit KW- Kohle) zur anschließenden Verbrennung in Kesselanlage		(DGEN gineeri ng, 2009)
Handelsagentur Diehn (GRYF SKAND - Gruppe)	33397 Rietberg Neuenki rchen	Retorten- verfahren "Automatic Closed Distillation System" (Reichert / Lambiotte)	sortenreines Holz (v.a. Buche)	zur Trocknung und für Prozess	-	Holzkohle - Hauptprod ukt (inkl. drei anderen Werken: 60000 t/a)	Holzkohle, Briketts, Aktivkohle		(Hand elsage ntur Diehn, s.a.)

Carbo-Mob	mobil	mobiler Etagenofen "BiGchar" (Rotorofen- ähnlich)	Schnittgut - Durchsatz 80-120 kg/h TM	-	-	PK	PK		(Holw eg, 2014)
-----------	-------	---	--	---	---	----	----	--	-----------------------

13.1.4 Weitere europäische Biokohleproduzenten

In Tabelle 12 sind exemplarisch weitere europäische Biokohleproduzenten aufgelistet.

Tabelle 12: Weitere europäische Biokohleproduzenten (exemplarisch)

PRODUZENTEN	Firmensitz	Reaktor- / Anlagentyp	Input	Wärme	Strom	Kohle	Produkte	Preis PK im Großhandel	Ref.
BASNA d.o.o.	SRB - 32233 Viča	Kontinuierlicher Kon-Tiki Reaktor	Hartholz	Trocknen, Heizen	-	0,5 - 1 t/d	EBC - Premium - zertifizierte Holzkohle und Futterkohle	800 - 900 €/t (120 - 130 €/m ³ bei 149 kg/m ³)	(Baur, 2018)
3-R AgroCarbon / Terra Humana Ltd.	SE / HU - 2472 Kajászó	indirekt beheizter Drehrohr-ofen	Tiernebenprodukte wie v.a. Tierknochenmehl, Biomasse		-	bis zu 12500 t/a "ABC" (Animal Bone Char), Bioöl, Adsorptionsprodukte			(Terra Humana, 2017)
VERONA GmbH	CH - 6313 Edlibach	Pyreg P500	Baum- und Strauchschnitt	Trocknen, Raumheizung	-	250 - 350 t/a	EBC - zertifizierte PK und Futterkohle	Futterkohle gemahlen: 510 €/m ³ , PK: 307 - 330 €/m ³ (nach C-Gehalt)	(Verora, s.a.)
Swiss Biochar GmbH	CH-1092 Belmont-sur-Lausanne	Pyreg P500	Biomasse aus Kompostwerk, Kern- und Obstpressgut		-		PK pur, "Swiss Terra Preta"	286 €/m ³ bzw. 827 €/t	(Swiss Biochar, s.a.)

Stockholm Vatten och Avfall	SE-10636 Stockholm	Pyreg P500	Grünschnitt	Nahwärme	-				(Stockholm Vatten och Avfall, s.a.)
Carbona	RUS - 614000 Perm	Drehrohr-ofen					Hochofenkohle, Eisenkohlenstoff, Holzkohle, metallische Schlackenbriketts		(Cabona, s.a.)

13.1.5 Verkäufer von Pflanzenkohle und pflanzenkohlehaltigen Substraten in Österreich und Deutschland

In Tabelle 13 werden exemplarisch österreichische und deutsche Firmen angeführt, die mit Pflanzenkohle bzw. pflanzenkohlehaltigen Substraten handeln. Neben dem Firmensitz sind Bezugspartnerfirmen, Inputmaterial und die Art der vermarkteten Produkte inklusive ihrer Preise angegeben.

Tabelle 13: Verkäufer von Pflanzenkohle und pflanzenkohlehaltigen Substraten (exemplarisch)

Verkäufer	Firmensitz	PK - Bezug	Input	Produkte	Preis PK im Großhandel	Ref.
Terra Tirol KG	A - 6385 Schwendt			"Tiroler Schwarzerde", Schwarzerde Starter, Pflanzenkohle pur (45 €/50l, 12€/10l)	nur kleine Mengen	(Terra Tirol, s.a.)
CarboVerte GmbH (Koop. mit GreenCarbon und Garden's Best)	D - 08309 Elbenstock	GreenCarbon GmbH / Garden's Best GmbH	Holz	Pflanzenkohle pur, Diverse PK-Dünger, Buchen-Holzkohlestaub (zur Infektionsbehandlung und Heilungsförderung von Schnittflächen), Buchengrillkohle, Futterkohle	380 €/m ³	(CarboVerte, 2018)

Carbuna AG	D - 87700 Memmingen			AminoTerra Substrat (Langzeit-PK-Dünger), Carbuna Bioaktive Kohle (PK mit Mikroorganismen als Einstreu)		(Carbuna, 2018)
EM- Technologie Tentrum-Süd GmbH	D - 87490 Haldenwang			PK (24,95 €/30l), Diverse PK-Dünger (Bokashi, Flüssigdünger,..)		(EM-Technologie Zentrum-Süd, 2017)
Kompostbau Wagner	D - 01662 Meißen	Köhlerei mit Stahlmeilern	Holz	Diverse PK-Dünger (Bokashi, Flüssigdünger, Weinerde..)		(Terra Anima, 2017)
HUMANUSVIT AL	D - 75385 Bad Teinach- Rötenbach			Diverse PK-Dünger, PK pur (34,90 €/20l)		(Xt:Commerce, 2011)
Ravera	D - 89561 Dischingen			PK pur, diverse PK-Dünger, Futterkohle		(Ravera, s.a.)
Terra Magica GmbH	D - 90766 Fürth			Kon-Tiki Ofen, PK-Dünger und Kompoststarter		(Terra Magica, s.a.)
Timo Ferdinand und Andreas Scherer HerbaCarbo GbR	D - 56626 Andernach		Trester von Heilpflanze n	EBC premium - zertifizierte PK pur, 3in1 Startpaket (PK+Gesteinsmehl+Effektive MO - mit 1m ³ Kompost mischen für "Terra Preta"), Futterkohle (zur Zufütterung)	320,90 €/m ³	(Pfaff, 2018)

RU Recycling- und Umweltdienst GmbH	D - 34576 Homberg	Fetzer Rohstoffe und Recycling GmbH (moola)	Holzhack-schnitzel, Getreide-spelzen	Kooperation mit "moola" und "Terra Magica": EBC-zertifizierte PK		(Huss, 2018)
Biomassehof Allgäu eG	D - 87437 Kempten	Deutschland und Österreich	Holzhack-schnitzel, Getreide-spelzen	EBC-zertifizierte Futterkohle, PK pur	PK: 357 €/m ³ bzw. 1190 €/t; Futterkohle: 501 €/m ³ bzw. 1670 €/t; Gülle-/Biogasgülle (staubig): 208 €/m ³ bzw. 500 €/t	(Biomassehof.de, 2018)

13.2 Experteninterview mit Herrn Erhard Seiffert Reinike in der Originalfassung

Folgende Fragen wurden per E-Mail an Herrn Seiffert Reinike gestellt:

- 1) Welche Produktionsschritte werden in Ihrer Produktionsanlage durchgeführt?
- 2) Welche Jahresproduktion an Haselnüssen leisten Sie und wieviel davon sind Schalen?
- 3) Gibt es Prognosen für das/die nächste/n Jahre betreffend Jahresproduktion und Preise?
- 4) Was wurde bisher mit den Schalen gemacht und gibt es Ideen oder Pläne für die Zukunft?
- 5) Zu welchem Preis werden die Schalen verkauft und wie verhält sich der Preis der Haselnüsse?
- 6) Wie sieht der Markt in Chile grob aus? Wie viele andere Firmen mit welcher Jahresproduktion gibt es?

Die Antwort in der spanischen Originalfassung:

1 – La avellana se cosecha directamente del suelo con máquinas de barrido y succión, otras con barrido y sistema de paletas giratorias. Debido a que el producto cosechado contiene muchas impurezas como tierra, hojas, ramas etc., debe ingresar a las plantas de limpieza y secado. En estas plantas se separan las impurezas con sistemas de harneros rotativos, ventiladores e inmersión de la avellana en agua, para separar las piedras que tienen un peso y calibre semejante a la avellana. (La avellana flota por lo tanto es sencillo hacer esta separación). Posterior a esto la avellana ingresa a los silos secadores donde se analiza la humedad del grano y cáscara para poder programar los ciclos de secado, bajando la humedad de la pepa al 6% (normalmente la cáscara queda con 8% de humedad) El secado es en base a quemadores diésel con inyección de aire a 52°C, con una eficiencia de -0,5% H°/hora.

Posterior a esto la avellana ingresa a la planta descascaradora , donde se proceda a la selección en 18 calibres distintos. Cada uno de estos calibres pasan a la etapa de descascarado en base a discos de giro contrapuesto, luego se procede a la separación de la pepa de la cáscara, eliminación por medio de ultrasonido y sistema laser de las avellanas imperfectas (malformaciones, daños por insectos, hongos presentes y podredumbre oculta), calibración final, embalaje, cámara de frío, exportación a las fábricas de Ferrero (Sudamérica, América del Norte, Europa y China).

2- La producción de la presente temporada fue de 29.000 toneladas de avellana con cáscara, lo cual representan 17.400 toneladas de cáscara.

Proyección a 5 años

AÑO	TON. CASCARA
2020	19.322
2021	21.456
2022	22.785

2023 26.813

2024 31.300

3- La cáscara se vende por ahora a una fábrica peletizadora, para calefacción de hogares.

El precio de venta de la cáscara es de \$20/kg.

El precio actual de compra de la avellana con cáscara por parte de Agrichile varía entre U\$ 2,3 y U\$ 3,2 por kilogramo, dependiendo de la variedad y calidad del producto.

El precio de la avellana depende casi exclusivamente de la producción de Turquía, pero además influye su situación política. Hay que considerar que Turquía posee 650.000 hectáreas de avellano con un promedio de 1,5 hectáreas por productor. Un sistema de producción muy rudimentario con un producto de baja calidad. Turquía tiene como ventaja el volumen y la cercanía a los centros de consumo. Claramente en el futuro, cuando tengamos una mayor de producción se podrá marcar una diferenciación en el precio con respecto a Turquía, debido a la alta calidad de la avellana chilena y así también la contra estacionalidad, que permite a Ferrero elaborar sus productos con avellana fresca. Por estos motivos debiera producirse un aumento en el precio de entre un 15%-20% con respecto a la avellana turca.

4- La idea para el futuro es estudiar la factibilidad de generar electricidad mediante el proceso de pirolisis. Otras propuestas son bienvenidas, para obtener un mayor valor por este subproducto.

5- El mercado interno de la avellana es mínimo para no decir inexistente.

Existen otras 3 empresas que producen y compran avellanas, con un volumen aún muy reducido, con un total de 1.000 toneladas de avellana con cáscara anuales. A medida que Chile aumente su producción, habrán otros grandes compradores de avellanas, por ahora Ferrero puede ser catalogado como monopsonio.