

INTERREG VA-Projekt
Grünes Gold
Abschlussbericht



Herausgeber: Johannes Reef/Frederik Wanink

DNL-contact, Steinfurt, August 2019

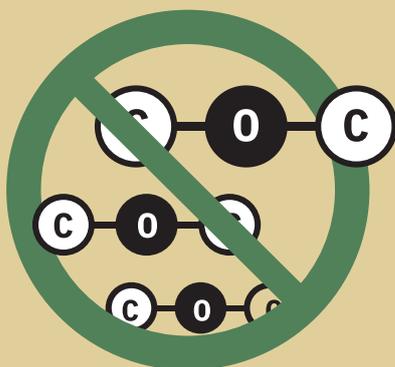
FH Münster, Saxion Hogeschool, Alba Baving GmbH, Foreco,

BTG Biomass Technology Group B.V., Lohmann GmbH,

Döpik Umwelttechnik GmbH, WESSLING Holding GmbH & Co. KG

GRÜNES GOLD – POTENTIALE

Biomasse: 4 Millionen t/a



**CO₂-Reduzierung:
500.000 t CO₂-Äquivalente
Emissionen**

**Wirtschaft und Arbeitsplätze:
Einsparungen von 17 Millionen €/a
und 400 direkte Arbeitsplätze**



**Erneuerbare Energie:
10 Millionen GJ/a entspricht
150.000 Haushalte**

IMPRESSUM

INTERREG VA-Projekt Grünes Gold, Leadpartner DNL-contact

www.groen-goud.eu

Herausgeber:

Johannes Reef / Frederik Wanink, DNL-contact, Steinfurt

Copyright ©: DNL-contact

Grafik & Layout:

Dirk Sandbaumhüter

Übersetzung:

DNL-contact

Kontakt:

DNL-contact,
Dr. Johannes Reef,
Bahnhofstraße 35,
48565 Steinfurt,
Tel.: +49 (0)2551 7047110
info@dnl-contact.de

Dieses Projekt wurde im Rahmen des INTERREG-Programms von der Europäischen Union und den INTERREG-Partnern finanziell unterstützt.

www.deutschland-nederland.eu



Ministerium für Wirtschaft, Innovation,
Digitalisierung und Energie
des Landes Nordrhein-Westfalen



Ministerie van Economische Zaken
en Klimaat



PROJEKTPARTNER

Leadpartner

DNL-contact GmbH & Co KG
Bahnhofstraße 35
48565 Steinfurt
Tel. +49 (0) 2551 70 47 110
Fax +49 (0) 2551 70 47 118
info@dnl-contact.de
www.dnl-contact.de



Hochschulen:

FH Münster
Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt
Stegerwaldstraße 39
48565 Steinfurt
+49 (0)2551/962725
www.fh-muenster.de/egu



Saxion Hogeschool
Academie Life Science, Engineering & Design
M. H. Tromplaan 28
7513 AB Enschede
+31 (0)88 0191422
www.saxion.nl



KMU:

Alba Baving GmbH
Dieselstraße 14
48485 Neuenkirchen
+49 (0)5973 9499-0
www.alba-baving.de



Foreco
Postbus 73
7720 AB Dalfsen
+31 (0)529 - 43 15 48
www.foreco.nl



BTG Biomass Technology Group B.V.
Josink Esweg 34
7545 PN Enschede
+31 (0)53 486 1186
www.btgworld.com



Lohmann GmbH
Gutenbergstraße 7
48282 Emsdetten
+49 (0)2572 93050
www.lohmann-entsorgung.de



Döpik Umwelttechnik GmbH
Südlohner Weg 23
48703 Stadtlohn
+49 (0)2563 93633-0
www.doepik.de



WESSLING Holding GmbH & Co. KG
Oststraße 7
48341 Altenberge
+49 (0)2505 89-0
www.wessling.de



INHALTSVERZEICHNIS

Das Projekt Grünes Gold	
Zusammenfassung	6
Arbeitspaket Projektleitung	11
Arbeitspaket 1	
Inventarisierung und Vorbereitung der Rohstoffe	12
Arbeitspaket 2	
Pyrolyse und Fraktionierung	18
Arbeitspaket 3	
Aufarbeitung von Pyrolyseöl	27
Pyrolysefraktionen zur Holzverarbeitung	32
Arbeitspaket 4	
Aufwertung der anorganischen Fraktion	37
Arbeitspaket 5	
Life-Cycle-Analyse	41
Schlusswort	49

DAS PROJEKT GRÜNES GOLD

Leadpartner:

- DNL-contact GmbH & Co KG, Steinfurt

Projektpartner:

Hochschulen:

- FH Münster
- Saxion Hochschule Enschede

KMU:

- BTG Biomass Technology Group B.V., Enschede
- Döpik Umwelttechnik GmbH, Stadtlohn
- WESSLING Holding GmbH & Co. KG, Altenberge
- Alba Baving GmbH, Neuenkirchen
- Foreco, Dalfsen
- Lohmann GmbH, Emsdetten

Projektbudget:

- 2,2 Mill. Euro

Projektlaufzeit:

- 01.04.2015 – 31.08.2019

Gefördert durch:

- EFRE / EFRO INTERREG VA
- Ministerie van Economische Zaken
- Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen
- Provincie Overijssel

Zusammenfassung

Die Eindämmung der CO₂-Emissionen sowie der Schutz des Klimas stellen Deutschland und die Niederlande vor große Herausforderungen. Ein Baustein, der dazu beitragen kann, die Klimaziele zu erreichen, ist der Einsatz von Biomasse zur Gewinnung nachhaltiger Energie oder als Rohstoffträger für neue hochwertige Produkte. Die meisten der beiderseits der Grenze verfügbaren Biomasserückstände sind jedoch nicht für hochwertige Anwendungen geeignet. Die Pyrolyse bietet dafür eine Lösung: eine Technik zur Umwandlung von Biomasse in Flüssigkeit.

Dabei wird unter hohen Temperaturen und unter Abwesenheit von Sauerstoff eine thermische Spaltung chemischer Verbindungen herbeigeführt mit dem Ergebnis, dass aus der Biomasse Öl entsteht. Im Prinzip ist dies derselbe Prozess, den das Erdöl über Hunderte von Jahren tief in der Erde durchgemacht hat, nur künstlich herbeigeführt. Ende 2014 wurde in Hengelo die erste eigenständige Pyrolysefabrik in Europa in Betrieb genommen.

Im Projekt Grünes Gold wurden minderwertige Biomasseströme systematisch inventarisiert und geprüft, inwieweit sie für die Pyrolyse geeignet sind. Darüber hinaus wurde die Fraktionierung (eine Trenntechnik) von Pyrolyseöl weiter vorangetrieben und eine Reihe hochwertiger Anwendungen wie Holzschutzmittel, Farbe und Harze identifiziert. Die ersten Holzprodukte mit Pyrolysekomponenten wurden kürzlich auf den Markt gebracht. Eine Lebenszyklusanalyse (Life Cycle Assessment, LCA) hat gezeigt, wie nachhaltig der Einsatz von Pyrolyseöl in Holzprodukten sein kann. Dies wurde in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlicht.

Ziel

Mit dem INTERREG VA-Projekt Grünes Gold hat sich ein deutsch-niederländisches Konsortium von zwei Hochschulen und verschiedenen kleinen und mittleren Unternehmen (KMU) aus beiden Ländern zusammengeschlossen, um gemeinsam an Innovationen für die Produktion von Pyrolyseöl zu forschen, das anschließend als Rohstoff für die Entwicklung qualitativ hochwertiger Produkte und Chemikalien genutzt werden kann.

Das Ziel des Projekts war zweigeteilt:

1. Die Entwicklung von Pyrolyse als Anwendung für minderwertige Biomasseströme.
2. Die Nutzung des Pyrolyseöls für Energieziele und die Veredelung des Öls zu hochwertigen Chemikalien.

Vorgehensweise, Arbeitspakete und Ergebnisse

Zur Erreichung dieser Ziele wurden fünf inhaltliche Arbeitspakete (AP) durchgeführt. In diesen Arbeitspaketen haben die Projektpartner intensiv zusammengearbeitet, wobei die Leitung jeweils von dem Projektpartner übernommen wurde, der in dem entsprechenden Bereich über die größte Expertise verfügte. Inhaltlich haben die Arbeitspakete aufeinander aufgebaut.

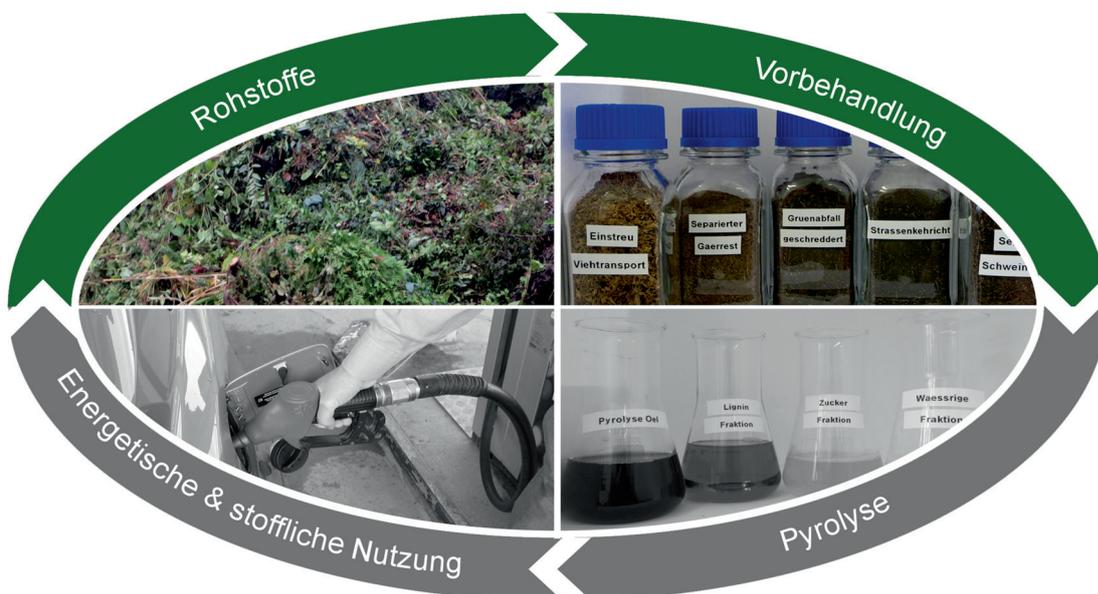
Inventarisierung und Pyrolysetests

Im AP 1 wurde unter der Leitung der FH Münster eine Inventarisierung von biogenen Reststoffen vorgenommen. Auf dieser Basis wurde eine Auswahl von zehn Restmassenströmen getroffen, die anschließend in AP 2 unter der Leitung von BTG (Biomass Technology Group) im Pyrolyse- und Fraktionierungsverfahren getestet wurde. Dabei wurde ein weiteres Selektionsverfahren angewendet, aus dem drei Reststoffe hervorgegangen sind, die in großem Maßstab in der Mini Pyrolyse Anlage und in der Pilotanlage bei BTG getestet wurden. Diese Experimente haben ergeben, dass sich die Gärreste aus einer NawaRo-Anlage (Biogasanlage, die mit nach-

wachsenden Rohstoffen betrieben wird) am besten für das Pyrolyseverfahren eignen. Die Verarbeitung verlief am reibungslosesten und die Ölproduktion war am ergiebigsten. Dieses Pyrolyseöl kann als Brennstoff verwendet werden. Es war allerdings phasengetreunt, weshalb eine weitere Fraktionierung technisch nicht möglich war. Bei Maissilage, einem später hinzugezogenen alternativen Biomassestrom, konnte das Öl wohl weiter fraktioniert und getestet werden für die Entwicklung hochwertiger Produkte.

Aufarbeitung

Die Aufarbeitung des Pyrolyseöls war Gegenstand von AP 3: Unter der Leitung der Saxion Hochschule wurde geprüft, ob und wie die verschiedenen Fraktionen für höherwertige Anwendungen verwendet werden konnten. Dabei lag der Fokus auf der Nutzung der sauren Wasserfraktion und der pyrolytischen Zuckerfraktion. Die Anwendung einer innovativen Gefrierkristallisation, bei der das Wasser gefriert und als Eis aus der Flüssigkeit entfernt werden kann, hat sich als erfolgreich für beide Fraktionen erwiesen. Mit diesem Verfahren besteht die Möglichkeit, die saure Wasserfraktion und die pyrolytische Zuckerfraktion effizient zu einem anwendbaren Brennstoff und gereinigtem Wasser (Eis) umzusetzen. Aufgrund der wässrigen Eigenschaften dieser Pyrolysefraktionen wurden auch mikrobiologische Aufarbeitungstechniken geprüft, da viele Mikroorganismen gerade in wässrigen Milieus sehr gut wachsen. Eine Dauerprobe, bei der die saure wässrige



Fraktion zu Biogas vergoren wurde, hat gezeigt, dass die Bakterien auch nach einem halben Jahr noch in der Lage sind, Biogas zu produzieren. Die Bakterien können nachweislich in einer verdünnten sauren wässrigen Fraktion überleben, obwohl möglicherweise für Mikroorganismen giftige Stoffe darin enthalten sind. Das bedeutet, dass es in Zukunft möglich sein wird, einen neuen Vergärer zu entwerfen, bei dem die saure wässrige Fraktion kontinuierlich in nachhaltiges Biogas und relativ sauberes Abwasser umgesetzt wird. Neben der Methanproduktion hat es sich auch als günstig erwiesen, pyrolytische Zucker und die saure Wasserfraktion als wertvolle Elektronenspende für verschiedene mikrobiologische Prozesse, zum Beispiel in Kläranlagen, zu verwenden. Es hat sich gezeigt, dass Sulfat zu Sulfid und Selenat zu Selen umgesetzt werden können. Die Ersetzung der gegenwärtig verwendeten Elektronenspende, wie Glycerol oder Ethanol, kann zu einer effektiven Kosteneinsparung führen.

Produkte für die Holzindustrie

Darüber hinaus wurden beim Projektpartner Foreco in Zusammenarbeit mit BTG erfolgversprechende Experimente mit Formulierungen, die aus Pyrolysol produziert waren, zur Konservierung von Holz durchgeführt. Es wurden 21 Mischungen (Formulierungen) hergestellt, die gegenwärtig in einer Pilotanlage (Imprägnierung) getestet werden. Bis zur Marktreife dieser Produkte sind noch weitere Entwicklungsschritte erforderlich, die nach Ablauf der Förderphase durchgeführt werden. Eine Patentanfrage wird gegenwärtig in Erwägung gezogen. Darüber hinaus wurden bei BTG Tests mit Lignin in der Verwendung bei Farben und Kompositen durchgeführt.

Aufwertung der anorganischen Fraktion

Parallel wurde in Arbeitspaket 4, ebenfalls unter der Leitung von Saxion, die Aufwertung der anorganischen Fraktion untersucht. Verwendet man für die Pyrolyse minderwertige Biomasseströme wie beispielsweise getrocknete Gärreste, dann steigt die Menge der anorganischen Fraktion auf 40-50 % an. Bei diesem hohen Prozentsatz erscheint es sinnvoll, zusätzlich zum Pyrolyseöl auch die anorganische Fraktion in ein nützliches

Produkt umzuwandeln. Die anorganische Fraktion besteht im Wesentlichen aus Asche. Diese wird vom Gesetzgeber gegenwärtig als gefährlicher Abfall betrachtet, da sie Schwermetalle enthält. Obwohl das in der Asche vorhandene Calcium und Magnesium nützlich sind, um den pH-Wert des Bodens zu stabilisieren, machen es die Schwermetalle derzeit unmöglich, die Asche direkt als Dünger zu verwenden. Filtrations-Experimente haben jedoch gezeigt, dass es möglich ist, die Schwermetalle aus der Asche zu entfernen. Das bietet Perspektiven, die bislang als Abfall zu betrachtende Asche umzuwandeln in ein Produkt zur Bodenverbesserung.

Life Cycle Analyse

In Arbeitspaket 5 wurden im Rahmen einer Life Cycle Analyse (LCA) unter der Leitung von BTG die Umweltbelastungen bei der Herstellung und Anwendung von Pyrolyseöl untersucht. Dabei ging es speziell um die Verwendung von Gärresten aus der NawaRo-Anlage (betrieben mit Maissilage) als alternativen Rohstoff im Vergleich zur Verwendung von forstwirtschaftlichen Reststoffen. Zwar hat sich die Umweltbelastung bei der Verwendung von forstwirtschaftlichen Rest-



Abb. 1: Testphase im Labor

stoffen als geringer erwiesen, was aber nicht bedeutet, dass diese immer die bessere Alternative darstellen. Schließlich handelt es sich bei den Gärresten um minderwertige Reststoffe.

Darüber hinaus wurde die Anwendung von Pyrolysefraktionen als Holzschutzmittel untersucht. In dieser Anwendung könnten die pyrolytischen Zucker, die durch die Trennung der Pyrolyseölfractionen gewonnen werden, Kreosot ersetzen. Das aus Steinkohlenteer erzeugte Kreosot wird derzeit verwendet, um Holz haltbar zu machen. Die Verwendung von pyrolytischem Zucker zur Holzschutzbehandlung erzielt in Bezug auf die Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit und die Zunahme der Ressourcenverknappung, zwei entscheidende Parameter zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit, wesentlich bessere Werte als Kreosot.

Die gleichzeitig durchgeführte Wirtschaftlichkeitsanalyse hat gezeigt, dass die gesamte Wertschöpfungskette vom Pyrolysieren der Maissilage bis hin zur Fraktionierung des Öls und der Verwendung der Zuckerfraktion als Holzschutzmittel wirtschaftlich machbar ist.

Deutsch-niederländische Zusammenarbeit

Die intensive deutsch-niederländische Zusammenarbeit hat wesentlich zur Erreichung dieser Ziele beigetragen, da sich die Projektpartner in idealer Weise ergänzt haben. An der FH Münster wurde die Inventarisierung unterschiedlichster biogener Reststoffströme vorgenommen und die Vorbehandlung derselben im halbtechnischen Maßstab entwickelt. Dazu wurde mit der Entsorgungsgesellschaft Steinfurt in Saerbeck zusammengearbeitet, die verschiedene Arten von Gärresten aus Biogasanlagen geliefert hat. Weitere Restströme wurden von dem Stra-

ßenreinigungsunternehmen Alba Baving GmbH und von der Entsorgungsgesellschaft Lohmann GmbH für die Projektzwecke bereitgestellt. Die enge Verzahnung der KMU, der Hochschulen und der Biomass Technology Group in dem Projekt hat die reibungslosen Testläufe mit den unterschiedlichsten Abfallströmen ermöglicht.

Im zweiten Schritt wurden ausgewählte Restströme bei der Biomass Technology Group B.V. (BTG) in verschiedenen Reaktoren pyrolysiert. In dieser experimentellen Phase hat es eine besonders intensive personelle Zusammenarbeit zwischen der BTG und der FH Münster gegeben, die u.a. darin zum Ausdruck kam, dass der wissenschaftliche Mitarbeiter der FH Münster und spätere Leiter des ersten Arbeitspakets, Tobias Weide, im Rahmen seiner Masterarbeit die BTG bei den Pyrolyseversuchen vor Ort in Enschede unterstützt hat. Anschließend wurden die Arbeitsergebnisse – die unterschiedlichen Arten von Pyrolyseöl – von der zweiten am Projekt beteiligten Hochschule untersucht. Bei dieser Analyse arbeitete die Saxion Hochschule intensiv mit der WESSLING Holding GmbH & Co KG, einem weltweit tätigen Analytik- und Prüfunternehmen aus Altenberge, zusammen. Auch hier ergänzten sich deutsches und niederländisches Know-how im Zusammenspiel zwischen Hochschule und KMU. Die Aufbereitung des pyrolytischen Zuckers zu einem Holzschutzmittel wurde durch die Zusammenarbeit zwischen der BTG und Foreco ermöglicht – ein weiteres Beispiel für die außergewöhnliche Produktivität, die aus der Kooperation zwischen Wirtschaft und Wissenschaft hervorgehen kann. In den regelmäßigen Projekttreffen und Workshops fand ein kontinuierlicher Austausch zwischen allen Projektpartnern statt, der nicht nur dem Gesamtprojekt, sondern auch den einzelnen Projektpartnern im Hinblick auf deren grenzüberschreitenden Tätigkeiten sehr zugute kam.

Schlussfolgerung

Mehr als 30 biogene Reststoffe wurden gründlich untersucht, von denen zehn in die engere Auswahl für den Pyrolyseprozess genommen wurden. Aufgrund weiterer Auswahl- und Testverfahren wurden drei dieser Stoffströme ausgiebig in verschiedenen Pyrolyseverfahren verschiedener Größenordnungen (Schneckenreaktor, Mini-Pyrolyseanlage und Pilotanlage) getestet. Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass sich die Gärreste aus einer NawaRo-Anlage am besten für den Pyrolyseprozess eignen, da deren Verarbeitung am reibungslosesten verlief und die Ölproduktion am effektivsten war. Das auf diese Art gewonnene Pyrolyseöl lässt sich für Energiezwecke verwenden.

Darüber hinaus wurde das Pyrolyseverfahren auch mit Maissilage durchgeführt. Der Vorteil des so gewonnenen Pyrolyseöls bestand darin, dass es fraktioniert werden konnte. Verschiedene Behandlungstechniken, wie z.B. Gefrierkristallisation, haben gezeigt, dass es in Zukunft möglich sein wird, einen Vergärer zu entwickeln, in dem die saure wässrige Fraktion kontinuierlich in nachhaltiges Biogas und relativ sauberes Abwasser umgewandelt wird. Weitere Forschungen haben gezeigt, dass pyrolytischer Zucker und die saure Wasserfraktion als wertvolle Elek-

tronenspender für verschiedene mikrobiologische Prozesse, wie zum Beispiel in Kläranlagen, verwendet werden können.

Pyrolytisches Lignin konnte in dem Projekt als Rohstoff für Farben und Resins/Kompositen und die pyrolytischen Zucker als Holzschutzmittel verwendet werden. Es wurden 21 Mischungen hergestellt, die in einer Imprägnieranlage getestet und voraussichtlich zu hochwertigen Chemikalien/Produkten weiterentwickelt werden.

Das Projekt hat auch wertvolle Erkenntnisse geliefert bezüglich der Verarbeitung der anorganischen Fraktion. Mit Hilfe von Filtrationsexperimenten ist es gelungen, die Schwermetalle aus der Asche zu entfernen. Somit wird voraussichtlich die Möglichkeit geschaffen, die Asche, die bislang ein Abfallprodukt darstellt, zu einem Produkt für die Bodenverbesserung zu verarbeiten.

Die Life-Cycle und Wirtschaftlichkeitsanalyse haben schließlich gezeigt, dass die im Projekt untersuchten Entwicklungsschritte machbar sind. Das „Grünes Gold-Projekt“ hat damit eine ausgezeichnete Basis geschaffen für die weitere Entwicklung und Anwendung minderwertiger Biomasseströme in der Pyrolyse, sowie für die Verwendung von Pyrolyseöl für Energiezwecke und die Aufwertung des Öls zu hochwertigen Chemikalien.



Abb. 2: Mit der neu entwickelten Farbe gestrichenes Gartenhaus.

**Dr. Johannes Reef**

Projektleiter
DNL-contact

**ing. Frederik Wanink**

Projektleiter
DNL-contact

Arbeitspaket Projektleitung

Die Projektleitung wurde von DNL-contact Steinfurt übernommen. DNL-contact hat für die Koordinierung sämtlicher Projektaktivitäten, die Kommunikation nach außen, mit den Fördergebern sowie dem INTERREG-Programmmanagement gesorgt.

Sämtliche Tätigkeiten, Arbeitstreffen und Workshops wurden von DNL-contact koordiniert. Dies hat sich insbesondere für die grenzüberschreitenden Abläufe als sehr hilfreich und effektiv erwiesen. So standen zum Beispiel immer Dolmetscher zur Verfügung und alle Projektdokumente wurden zweisprachig deutsch-niederländisch erstellt beziehungsweise übersetzt. Bei der Überwindung kultureller Unterschiede in den Arbeitsprozessen bot DNL-contact ebenfalls eine willkommene Hilfestellung.

Bei der Zusammenstellung des Projektkonsortiums und Einreichung des Projektantrags hat DNL-contact ebenfalls eine entscheidende Rolle gespielt. Hierfür wurde das bestehende Netzwerk zu Unternehmen und wissenschaftlichen Einrichtungen in der Euroregion genutzt.

Die administrative Abwicklung des Projektes ist reibungslos verlaufen. Sämtliche bewilligten Projektmittel wurden dem Projektantrag entsprechend verwendet. DNL-contact war als Leadpartner juristisch für das Projekt verantwortlich.



Abb 1: Abschlussworkshop Grünes Gold vom 9. April 2019 in Enschede.



Dr. Elmar Brüggling

Leiter des Forschungsteams
und Arbeitspakets
FH Münster



Tobias Weide, M.Sc.

Arbeitsgruppenleiter
Abwasser- und Umwelttechnik
FH Münster

AP 1: Biogene Reststoffströme zur Herstellung von Pyrolyseöl in der deutsch-niederländischen Grenzregion

Grünschnitt, Straßenkehrsicht, Viehstreu – das sind biologische Reststoffe mit hohem energetischen Potential, aber wie kann dieses Potential nutzbar gemacht werden? Welche Reststoffe sind in welchem Umfang verfügbar? Wie können diese Reststoffe möglichst energiesparend zum Einsatz in der Pyrolyse vorbehandelt werden? Diese und weitere Fragen waren Gegenstand der Untersuchungen von Arbeitspaket 1 unter der Leitung der FH Münster.

Ziele und Vorgehensweise:

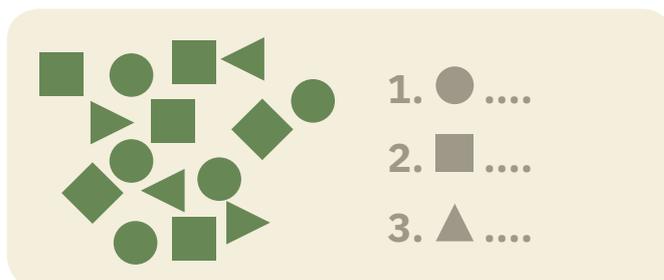
1. Erstellung einer Reststoffdatenbank im deutsch-niederländischen Grenzgebiet
2. Erstellung von Vorbehandlungskonfigurationen für Pyrolyseversuche
3. Vorbehandlung und Bereitstellung geeigneter Reststoffströme
4. Erfassung der Vorbehandlungsenergien und -kosten



Im deutsch-niederländischen Grenzgebiet wurde die Inventarisierung in den Kreisen Steinfurt und Borken sowie der Provinz Overijssel durchgeführt.

Inventarisierung

- Substraterfassung im deutsch-niederländischen Grenzgebiet
- Erstellung einer Datenbank mit Merkmalregister
- 30 biogene Reststoffe wurden erfasst



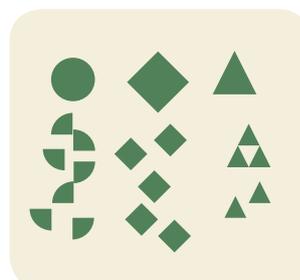
Vorbehandlung

- Vorbehandlung von 10 Reststoffen
- Einhaltung pyrolyse-relevanter Grenzwerte
- Ermittlung sinnvoller Vorbehandlungskonfigurationen
- Trocknung
- Separation
- Zerkleinerung

1. Vorbehandlungskonfiguration:
→Trocknen

2. Vorbehandlungskonfiguration:
→Separieren und Trocknen

3. Vorbehandlungskonfiguration:
→Trocknen und Zerkleinern



Bewertung

- 30 Steckbriefe mit Kenndaten erstellt
- Vorbehandlungskosten und -energien ermittelt
- 3.000.000 t/a Reststoffe erfasst



Biogene Reststoffströme sind Nebenprodukte, Reststoffe oder Abfälle, die in unterschiedlichen Wirtschafts- und Produktionsbereichen neben den eigentlichen Produkten entstehen, und verwertet oder beseitigt werden müssen. Es wurden dabei folgende Wirtschaftsbereiche unterschieden:

- Stoffströme aus der Forst-, Holz- und Papierwirtschaft,
- Stoffströme aus der Landwirtschaft,
- Stoffströme aus der Biotop- und Landschaftspflege,
- Stoffströme aus der Industrie und Abfallwirtschaft.

Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, Substrate mit geringen mineralischen Anteilen auszuwählen. Im Rahmen der Substraterfassung wurden somit 30 biogene Reststoffe (inklusive Prozessteilströme) aufgenommen. Für eine wirtschaftliche Einordnung waren dabei vor allem die Substratkosten bzw. der Erlös, die Verfügbarkeit und der Standort entscheidend. Des Weiteren wurden die Substrate energetisch und stofflich charakterisiert, um die Eignung für den Pyrolyseprozess definieren zu können. Die zu bewertenden Parameter waren hierbei: Trockenrückstand (TR), organischer Trockenrückstand (oTR), Brennwert (Hs) und Korngrößenverteilung. Auf Basis dieser Entscheidungskriterien wurden acht Substrate für Pyrolyseversuche ausgewählt und vorbehandelt (siehe Tabelle 1).

Über den Projektpartner und Entsorger Lohmann GmbH wurden die Substrate Grünabfall, Straßenkehricht und Sägespäne aus dem Viehtransport als zu untersuchende Substrate ausgewählt. Darüber hinaus wurden Bioabfall, Gärreste aus Bioabfall sowie Kompost der Entsorgungs GmbH Steinfurt (EGST) untersucht. Hinzu kamen landwirtschaftliche Substrate wie Schweinegülle (feste Phase) und Gärrest aus Maissilage. Die Projektpartner Alba Städte- und Industriereinigung Baving GmbH und die Hochschule Saxion stellten ebenfalls Substrate zur Verfügung.



Abb. 1: Inventarisierte Substrate aus der Datenbank: Grünabfall, Sägespäne und Straßenkehricht.

Da die Substrate vor allem in dem Verfahren der Schnellpyrolyse eingesetzt werden sollten, mussten die dafür benötigten substratspezifischen Grenzwerte, ein Trockenrückstand von TR>94 Gew.-% und eine Partikelgröße von dm<5 mm, eingehalten werden. Für den Fall, dass diese Grenzwerte nicht erreicht wurden, erfolgte eine Vorbehandlung (fest/flüssig Separation, Trocknung, Zerkleinerung).

Für die Zerkleinerung wurden ein Prallreaktor im technischen Maßstab (500 kg/h) und eine Schneidmühle im halbtechnischen Maßstab (30 kg/h) verwendet. Die Trocknung wurde mittels Trockenschränken (im Labormaßstab) und eines Gärresttrockners (großtechnischer Maßstab) durchgeführt. Zur fest/flüssig Separation wurde eine Feinst-Filter-Anlage technischen Maßstabs (1 m³/h) genutzt. Zur Vorbehandlung wurden drei verschiedene Konfigurationen kombiniert:

1. Trocknung (sofern die Reststoffe schon die benötigte Partikelgröße besaßen),
2. Separation und Trocknung (sofern die Reststoffe besonders flüssig waren),
3. Trocknung und Zerkleinerung (sofern beide Vorbehandlungsschritte nötig waren).

Der Gärrest aus Maissilage musste nicht vorbehandelt werden, da das Substrat bereits an der Biogasanlage getrocknet und zerkleinert worden ist. Deshalb waren aller-

dings auch die Substratkosten höher und lagen bei 35 €/t. Die Substrate Sägespäne aus Viehtransport und Kompost mussten nur getrocknet werden, der Partikeldurchmesser lag bereits innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte. Die Substrate Grünabfall, Gärrest aus Bioabfall, Straßenkehricht und Bioabfall mussten sowohl getrocknet als auch zerkleinert werden. Die substratspezifischen Kosten und Vorbehandlungsenergien sind besonders vom Trocknungsaufwand abhängig, da dies der energieintensivste Prozessschritt ist. Deshalb wurde beispielsweise die Schweinegülle separiert und dann getrocknet. Die Feinst-Filter-Separation eignete sich vor allem bei Substraten mit hohen Wasseranteilen. Durch die Abscheidung des Wassers konnte Trocknungsenergie eingespart werden.

Die genannten Substrate wurden schließlich in einer Schnellpyrolyse-Anlage im Labormaßstab (0,3 kg/h) pyrolysiert. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ergab, dass die Substrate Schweinegülle (feste Phase), Gärrest aus Maissilage und Gärrest aus Bioabfall zur Pyrolyse geeignet waren. Deshalb wurden mit diesen Substraten weitere Versuchsreihen in einer Pyrolyseanlage im halbtechnischen Maßstab (3 kg/h) durchgeführt.

Um diese Versuchsreihen wirtschaftlich bewerten zu können, wurden für die Vor-

Nr.	Substrat	Verfügbarkeit	Kosten (+) Erlös (-)	TR	oTR	Hs	Partikelgröße
(-)	(-)	(t/a)	(€/t)	(%)	(%)	(MJ/kg)	(mm)
1	Gärrest Maissilage	10.000	35	97,5	79,5	15,5	1,3
2	Straßenkehricht	8.400	25	46,6	35,5	11,3	>5
3	Grünabfall	12.000	25	76,3	93,4	7,6	>5
4	Sägespäne Viehtransport	3.000	-10	26,6	96,6	14,9	1,4
5	Gärrest Bioabfall	34.000	-10	38,2	30,0	10,4	>5
6	Bioabfall	40.000	-30	35,0	50,0	12,0	>5
7	Schweinegülle (feste Phase)	4.000	25	20,0	82,3	14,9	0,5
8	Kompost	18.000	0	65,3	33,2	6,4	0,9

Tabelle 1: Parameter-Übersicht der Substrate für Pyrolyseversuche

TR= Trockenrückstand, oTR=organischer Trockenrückstand, Hs= Brennwert

behandlungen dieser Substrate und die entsprechenden Vorbehandlungskonfigurationen, Energie- und Kostenschätzungen durchgeführt.

Die genannten Substrate wurden zusätzlich zerkleinert, um einen möglichst reibungslosen Versuchsablauf der Pyrolyse sicherzustellen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

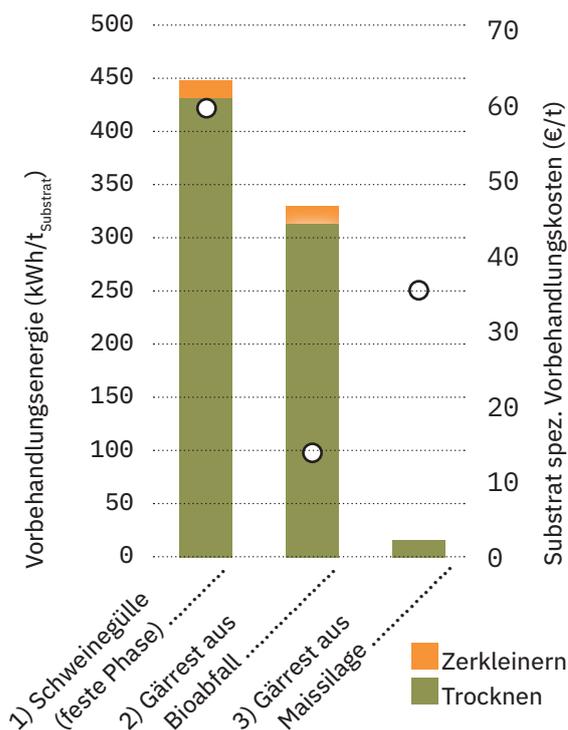


Abb. 2: Inventarisierte Substratspezifische Vorbehandlungsenergien und -kosten der drei vielversprechendsten Substrate: Schweinegülle (feste Phase), Gärrest aus Bioabfall und Gärrest aus Maissilage.

Bei der Betrachtung der Vorbehandlungsenergie fiel auf, dass die Energie, die zur Trocknung erforderlich war, mit Abstand den größten Anteil darstellt. Der Schweinegülle Feststoff verfügte nach der Separation über einen Wasseranteil von 80 %. Die Separation benötigte eine Leistung von 1,2 kWh/t und war damit energieintensiv. Die Trocknung verbrauchte schließlich deutlich mehr Energie (2.182 kWh/t). Eine Zerkleinerung des Substrats mittels des Prallreaktors benötigte 11,0 kWh/t. Mit kostenspezifischen Erlösen von 10 €/t führte dies zu Vorbehandlungskosten (Betriebskosten, ohne Anschaffungskosten) von 23,06 €/t.

Der Gärrest aus Bioabfall war nicht geeignet für eine Separation. Die benötigte Trocknungsenergie lag bei 821 kWh/t. Eine weitere Zerkleinerung verbrauchte 11,5 kWh/t. Mit einem substratspezifischen Erlös von 10 €/t wurden schließlich Vorbehandlungskosten von 2,73 €/t erreicht.

Die Vorbehandlung des bereits getrockneten Gärrests aus Maissilage beschränkte sich mit 12,9 kWh/t auf die Zerkleinerung. Mit vergleichsweise hohen Substratkosten von 35 €/t lagen die substratspezifischen Kosten schließlich bei 35,99 €/t.

Ein weitverbreitetes Substrat, welches zur Pyrolyse genutzt wird, ist Holz, welches hier mit einem Preis von 135 €/t als Vergleichswert dargestellt ist. Somit lassen sich durch die Verwendung von biogenen Reststoffströmen deutlich Substrat-Kosten einsparen. Inwieweit sich die Verwendung von Reststoffen auf die Qualität der Pyrolyseprodukte auswirkt, wurde im weiteren Projektverlauf ermittelt.

Schlussfolgerung

Zusammenfassend wurden durch die beschriebenen Arbeiten insgesamt 30 biogene Reststoffe erfasst und charakterisiert. Jedes in dieser Reststoff-Datenbank erfasste Substrat wurde in Form eines Steckbriefs beschrieben, siehe Abbildung 3. Die Vielzahl an zur Pyrolyse geeigneten Reststoffen stellt das hohe Potential einer großtechnischen Implementierung in der Grenzregion dar. Es wurden Reststoffströme mit einem Gesamtaufkommen von 3.000.000 t/a erfasst. Schließlich wurden davon 8 Substrate für eine Versuchsreihe ausgewählt und erfolgreich pyrolysiert. Später sind noch die Substrate Kokos und Flachs hinzugekommen. Weitere, größer skalierte Versuche wurden mit drei der vorbehandelten Substrate durchgeführt: Schweinegülle, Gärrest aus Bioabfall und Gärrest aus Maissilage. Die Kosten für die drei Vorbehandlungskonfigurationen wurden ebenfalls ermittelt. Dabei stellte sich u.a. heraus, dass die Trocknungsenergie den größten Anteil an diesen Kosten ausmacht. Deshalb wird das Ziel weiterer Untersuchungen sein, diese Kosten weiter zu senken. Ein Lösungsansatz ist hier, die aus dem Pyrolyseprozess überschüssige Wärmeenergie für die Trocknung einzusetzen.



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences

A-1-Einstreu Viehtransport

Allgemeine Informationen

Eigenschaften	Aussagen/Werte	Einheit
Firma	Lohmann GmbH	[-]
Verfügbarkeit	3.000	[t/a]
Abfallschlüsselnummer	03 01 04	[-]

Vorbehandlungsaufwand

Eigenschaften	Aussagen/Werte	Einheit
Vorbehandlungsschritte	Trocknen, Charakterisieren	[-]
Trockenrückstand	26,6	[Gew.-%]
benötigte Trocknungswärme	485	[kWh]
Ranking	7	[1-10]

Substrateigenschaften

Eigenschaften	Aussagen/Werte	Einheit
Org. Trockenrückstand	96,5	[Gew.-%]
Preis	-10	[€/t]
Brennwert	14,9	[kJ]
Ranking	6	[1-10]

Gesamtbewertung	7	[1-10]
------------------------	---	--------

Substrat vor der Vorbehandlung



Substrat nach der Vorbehandlung



Substratbewertung

Vielversprechendes Substrat, da sehr hoher oTR-Gehalt mit hohem Ligninanteil. Kostengünstig und keine weitere Zerkleinerung nötig. Handhabung und Trocknung aufgrund von entstehenden Emissionen (Urin, weitere Verunreinigungen) jedoch anspruchsvoll.

Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter
Dr.-Ing. Elmar Brüggling
Tobias Weide, M.Sc.

wetter@fh-muenster.de
bruegging@fh-muenster.de
tobias.weide@fh-muenster.de

+49 2551 9 62 725
+49 2551 9 62 420
+49 2551 9 62 021

Abb. 3: Beispiel: Steckbrief aus der Reststoffdatenbank.
Substrat: Sägespäne Einstreu aus dem Viehtransport.



Ir. Pd ENG Patrick Reumerman

Leiter des
Forschungsteams
und Arbeitspakets
BTG



Dr. Ir. Hans Heeres

Leiter der
Pyrolyseversuche
BTG

AP 2: Pyrolyse und Fraktionierung

In Arbeitspaket 2 wurden die Pyrolyse und Fraktionierung von 10 ausgewählten minderwertigen Biomasseströmen untersucht. In vielen Fällen sind diese Art der Ströme in großen Mengen in der Region verfügbar und die Preise sind oft niedrig oder sogar negativ (das heißt man bekommt Geld, wenn man sie abnimmt). Es ist daher sehr interessant zu untersuchen, ob diese Arten von minderwertiger Einspeisung in dem obigen Verfahren eingesetzt werden können, um Rohstoffe für anspruchsvolle Anwendungen zu erzeugen. Arbeitspaket 2 wurde unter der Leitung der Biomass Technology Group B.V. (BTG) durchgeführt.

Wenn man Biomasse unter Abwesenheit von Sauerstoff schnell erhitzt (450-600° C), wird sie gecrackt (pyrolysiert). Wenn der damit erzeugte Dampf anschließend kondensiert wird, entsteht Pyrolyseöl, das auch als Bioöl bezeichnet wird. Bei der schnellen Pyrolyse ist die Verweilzeit der Biomasseteilchen im Reaktor sehr kurz, was zu einem hohen Ertrag von Pyrolyseöl führt. Bis zu 70 % der Biomasse (sauberes Holz) können so in Pyrolyseöl umgewandelt werden. Nebenprodukte, die dabei entstehen, sind nicht kondensierbare Gase (15 %) und Asche (15 %). In kommerziellem Maßstab werden diese Nebenprodukte verbrannt, um so den Energiebedarf des Prozesses (Trocknen der Biomasse, Aufwärmen des Reaktors) zu decken. Der Überschuss an thermischer Energie kann für die Produktion von grünem Dampf und Strom verwendet werden. Pyrolyseöl besteht aus gespaltenen Komponenten aus der in der Biomasse befindlichen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Aus der Cellulose

und Hemicellulose werden vor allem Zucker, organische Säuren und Wasser gebildet. Aus dem Lignin wird pyrolytisches Lignin gebildet. Eine bewährte Anwendung ist die Verwendung von Pyrolyseöl als Kesselbrennstoff als Ersatz für Erdgas. Der Projektpartner BTG ist jedoch ständig auf der Suche nach qualitativ hochwertigeren Anwendungen. So kann Pyrolyseöl beispielsweise durch Fraktionierung in eine Lignin-Fraktion (25-30 %), einen Zuckeranteil (30-40 %) und eine Fraktion, die hauptsächlich aus organischen Säuren besteht (10-20 %), aufgeteilt werden. Diese einzelnen Ströme können dann als Rohstoff für beispielsweise grüne Chemikalien und Produkte verwendet werden. Insofern stellt die Kombination aus Pyrolyse und Fraktionierung eine sehr gute Technik dar, besonders störende Biomasse zu entfernen, indem die Feststoffe zuerst in eine mineralische freie Flüssigkeit umgewandelt werden, die anschließend relativ leicht in verarbeitbare Fraktionen getrennt werden kann.

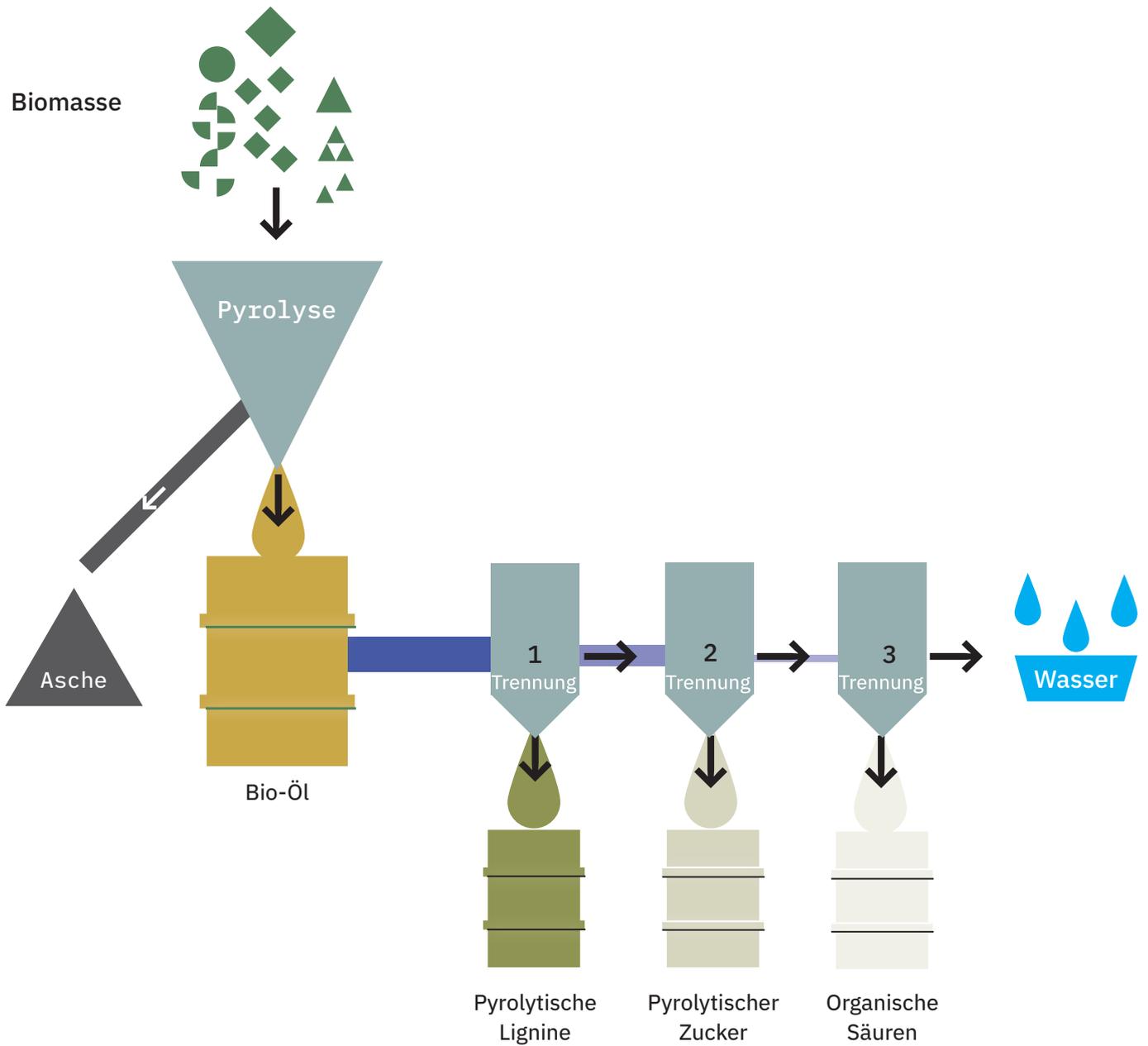


Abb. 1: Biomassepyrolyse schematisch mit anschließender Bioöl-Trennung (Fraktionierung) dargestellt

Die Pyrolyseanlagen

BTG verfügt über drei verschiedenen schnelle Pyrolyseanlagen: einen Schneckenreaktor (SP), eine Mini-Pyrolyseanlage (MPP) und eine Pilotanlage (PP). Der Unterschied zwischen diesen Systemen liegt vor allem in der Verarbeitungskapazität der Biomasse. Bei dem SP handelt es sich um einen Schneckenreaktor, wohingegen die MPP und PP Reaktoren den zirkulierenden Sand als Wärmeträger nutzen, um die Biomasse zu pyrolysieren. Der SP ist die kleinste Anlage und wird vor allem für die anfänglichen Screening Pyrolyse Experimente verwendet. Er hat eine Biomasse Verarbeitungskapazität von etwa 0,2-1,0 kg/h und die erzeugte Kohle wird in dieser Anlage nicht verbrannt. Der MPP wird verwendet, wenn größere Mengen an Biomasse pyrolysiert werden müssen. Der MPP hat eine Kapazität von 1-5 kg/h und arbeitet wie ein PP. Für die Umwandlung von noch größeren Mengen an Biomasse (Tonnen) kann der PP verwendet werden, der einen Biomasse-Durchsatz von 100 bis 150 kg/h hat. Bei BTG wurde darüber hinaus eine bestehende Fraktionierungseinheit für die kontinuierliche Extraktion von Pyrolyseöl komplett modifiziert (siehe Abbildung 2). So wurden unter anderem doppelwandige Lagertanks aus Metall eingebaut, die es ermöglichen, die eingehenden Ströme durch ein Wärmebad und einen Tauchsieder zu erwärmen. In

dem alten Setup war dies nicht möglich. Dort konnte nur der Separator/Mischer erwärmt werden, wodurch sich bestimmte Ergebnisse nicht richtig erklären ließen, und es war oft schwierig, einen stabilen Zustand zu erhalten. Mit den aktuellen Anpassungen kann zum Beispiel alles auf dieselbe Temperatur eingestellt werden, wodurch schneller ein stabiler Zustand erreicht werden und die Fraktionierung besser kontrolliert und optimiert werden kann. Auch der Rahmen wurde erneuert und es wurde ein Ablassventil eingebaut, durch das Pyrolyseöl aus einem Fass oder IBC Tank mit Hilfe einer Pumpe in den Vorratsbehälter gepumpt werden kann, so dass nicht mehr manuell mit der Hand aufgefüllt werden muss (umgießen). Darüber hinaus wurde der Schaltkasten angepasst, Kabel zur Steuerung wurden ersetzt und für die Datenerfassung wurden verschiedene Thermokoppels Thermoventile, Tracings und Druckmesser installiert, und es wurde eine Isolierung angebracht etc. Mit Standardöl wurde eine Reihe von erfolgreichen Langzeittests (jeweils 4-6 h) durchgeführt und große Mengen an Fraktionen produziert. Bedauerlicherweise erwies es sich als unmöglich, mit dem aus Gärresten erzeugten Öl Fraktionierungsexperimente im PP durchzuführen, da dieses Öl bereits phasengetreunt erzeugt worden ist. Wohl aber wurde ein Durchlauf mit dem Öl aus Maissilage durchgeführt, der gut funktioniert hat.



Abb. 2 und 3: Die modifizierte Fraktionierungseinheit.

Das Projektkonsortium hat zehn verschiedene minderwertige Biomasseströme ausgewählt, um diese in der Pyrolyse zu testen. Das sind die acht in AP 1 ausgewählten Restströme, sowie zwei weitere Restströme: Kokos und Flachs. Zuerst wurden von den verschiedenen Strömen Standard-Analysen durchgeführt, die zur Erstellung von Energie- und Massenbilanzen erforderlich waren. Diese Standardanalysen umfassten eine Elementaranalyse (CO₂, H₂O, NO_x), Flüssigkeitsanalyse und die Bestimmung des Aschegehalts. Die Zusammensetzung der zehn Ströme wird in Abbildung 4 dargestellt. Die Zusammensetzung wird hier auf Trockenbasis angegeben, wobei der Sauerstoff (O) ausschlaggebend ist für die Differenz in

der CHN-Analyse (100-% C% H% N). Auf der Grundlage dieser Daten konnte bereits eine seriöse Vorhersage getroffen werden, welche Einspeisungen einen ordentlichen Ölertrag in der Pyrolyse ergeben würden. Asche in Biomasse ist im wesentlichen anorganisch und liefert somit keinen Beitrag zur Ölproduktion. Darüber hinaus kann von der Asche während der Pyrolyse eine negative katalytische Wirkung ausgehen, wodurch mehr Gas oder Kohle anstelle des gewünschten Öls hergestellt wird. Ein gutes Beispiel hierfür sind die hohen Asche-Messwerte in der Biomasse 3-5 (in Abbildung 4), die weit über 60% (Reinholz ~ 0,4-1,0%) liegen. Mit diesen Strömen kann offensichtlich kein hoher Ertrag an Bioöl erzielt werden.

Biomasse-Eigenschaften

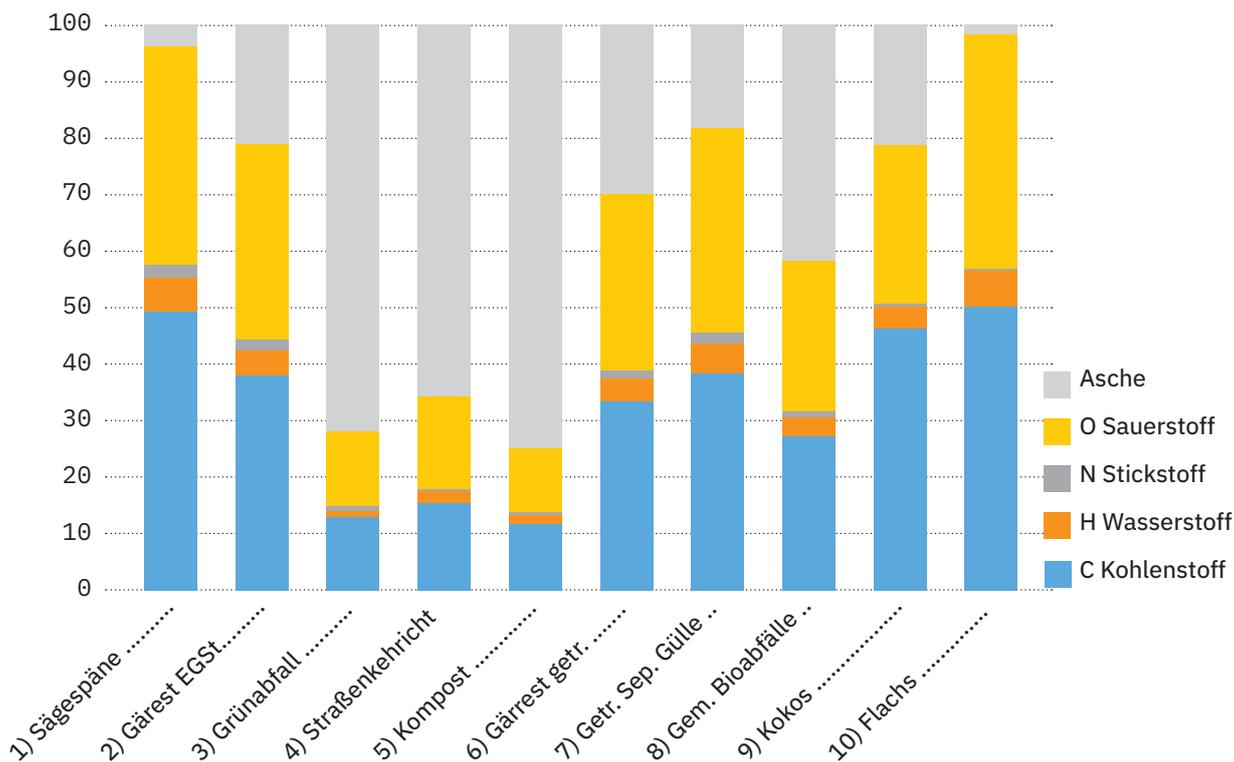


Abb. 4: Zusammensetzung der ausgewählten minderwertigen Biomasseströme

Mit Blick auf die Ergebnisse ist der höchste Ertrag an Bioöl mit Sägespänen und Flachs zu erwarten. Die 10 Biomasseströme wurden zunächst getrocknet und dann im Schneckenreaktor bei 500°C, 0,32 kg/h und mit einer Gesamtlauzeit von etwa 2 Stunden pyrolysiert. Abbildung 5 zeigt die Produkterzeugung der Pyrolyse pro Einspeisung. Hier geht es vor allem darum, dass möglichst viel Ertrag an Flüssigkeit (Pyrolyseöl) generiert wird. Asche und Gas werden in dem Pyrolyseverfahren (in kommerziellem Maßstab) schließlich verbrannt und können daher nicht als Produktstrom wiedergewonnen werden (Abbildung 5).

Der höchste Ertrag an Flüssigkeit wird mit Flachs und Sägespänen erzielt. Wie bereits erwähnt, sind diese beiden Einspeisungen recht sauber und enthalten wenig Asche, außerdem wurden diese Einspeisungen nicht vorher in einem Vergärer oder als Tierfutter verwendet. Zwei andere Einspeisungen, die einen angemessenen Ertrag an Bioöl erga-

ben, waren getrocknete Gärreste (gemischte Bioabfälle) und getrocknete und separierte Gülle.

Mit Biomasse 3-5 aus Abbildung 5 (Grünabfall, Straßenkehricht, Kompost) wurden die niedrigsten Mengen an Bioöl (Flüssigkeitsproduktion) erzeugt, auch wenn die Gesamtmenge an Pyrolyseprodukten (Asche + Gas + Flüssigkeit), die aus Biomasse 4 (Straßenkehricht) erzeugt wurde, leicht höher war als erwartet. Dieser höhere Wert ist aufgrund der starken Inhomogenität dieser Einspeisung zu erklären. Mit anderen Worten, jedes Mal, wenn eine Probe von dieser Einspeisung genommen wird, ist die Zusammensetzung anders. In der Regel wurden alle produzierten Bioöle in Phasen getrennt generiert. Das bedeutet, dass ein (nicht-polarer) organischer Teil (Ölphase) und eine Wasserphase (die noch polare organische Komponenten enthält) erzeugt wurden, lediglich bei der Verwendung von Flachs als Einspeisung wurde ein ‚homogenes‘ Öl produziert.

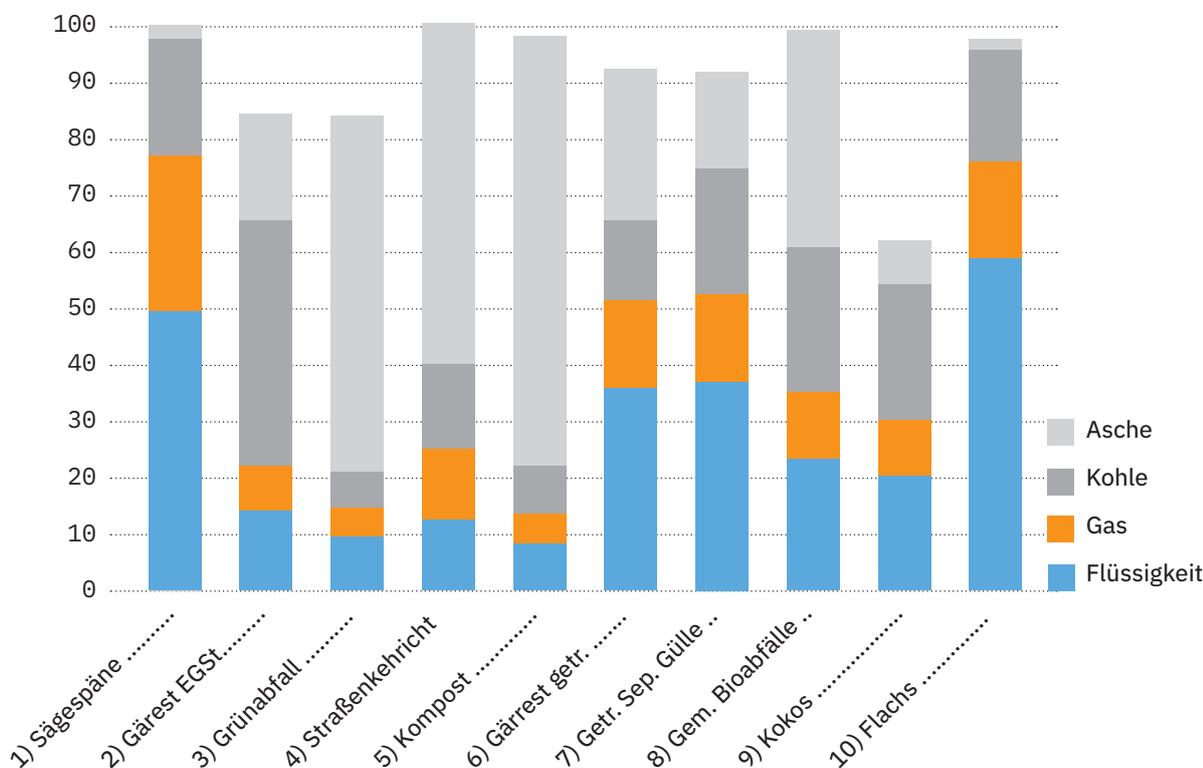


Abb. 5: Ertrag an Produkten im Schneckenpyrolyse-Screening

In den Abbildungen 6 und 7 sind die Eigenschaften der beiden verschiedenen Phasen aufgezeigt. Diese Abbildungen zeigen unter anderem auf, wie groß der Anteil der organischen beziehungsweise Wasserphase in der

erzeugten Pyrolyse-Flüssigkeit ist. Zusammen ergeben die organische und die Wasserphase 100%. Ferner geben die Abbildungen den Wassergehalt in den Fraktionen und den LHV (Lower Heating Value) pro Fraktion wieder.

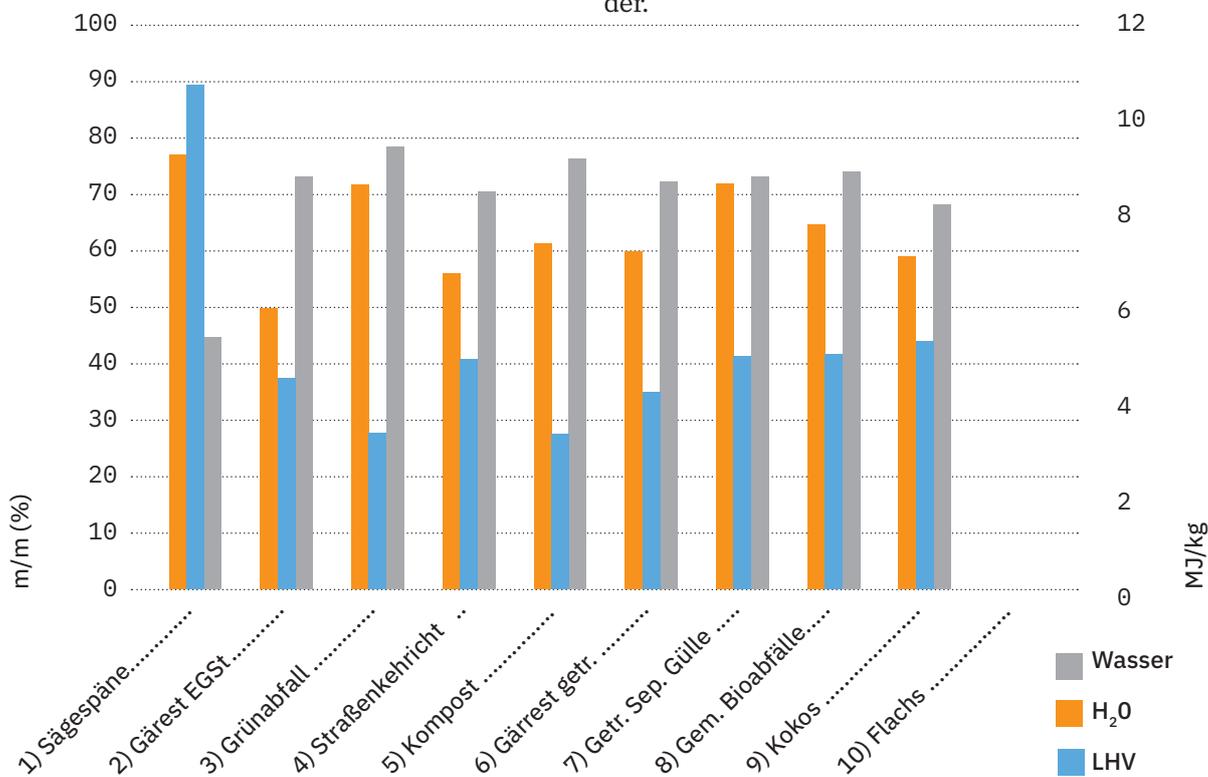


Abb. 6: Ertrag und Eigenschaften der Wasserphase

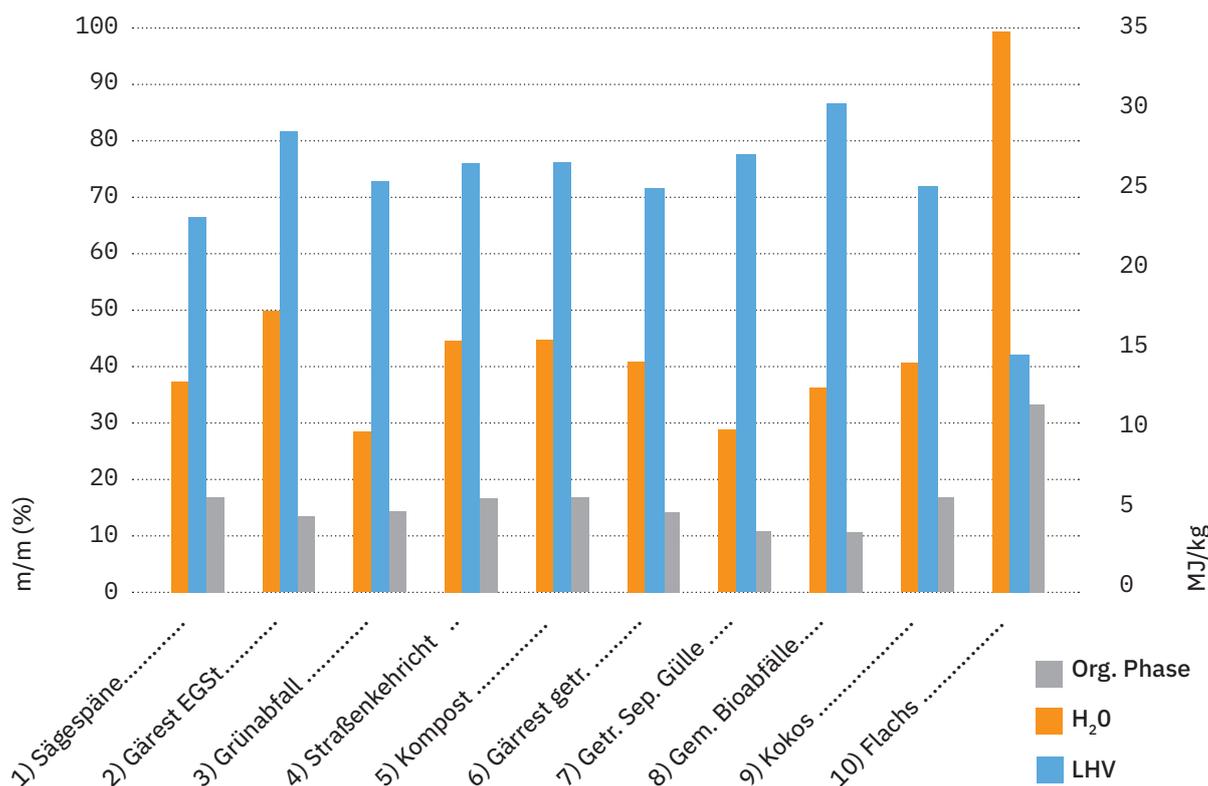


Abb. 7: Ertrag und Eigenschaften der organischen Phase

Schließlich wurde entschieden, die folgenden drei Biomassen im MPP weiter zu testen:

1. Gärreste EGST (aus der Entsorgungsgesellschaft Steinfurt in Saerbeck),
2. Gärreste aus einer NawaRo-Anlage (Biogasanlage betrieben mit nach wachsenden Rohstoffen, z.B. Maissilage),
3. Feste Phase separierter Schweinegülle.

Diese Auswahl hat sich durch die Untersuchung (1) der Verfügbarkeit dieser Einspeisungen in der Region, (2) der erforderlichen Vorbehandlung, (3) des Lagerpreises, (4) der Einfachheit der Verarbeitung in der Pyrolyse und (5) des Ertrags an Pyrolyseflüssigkeit ergeben. Die zwei attraktivsten und leistungsstärksten Biomasseströme, die Holzspäne und der Flachs, wurden für die Fortsetzung der Tests im MPP nicht ausgewählt, da sich die Verfügbarkeit dieser Ströme in der Region als zu gering für die Pyrolyse in kommerziellem Maßstab erwiesen hat und weil die Pyrolyse von Holz beziehungsweise holzartigen Stoffen bereits erprobt ist.

In Abbildung 8 werden die Pyrolyse-Produkterträge (MPP) für jede Einspeisung aufgezeigt. Jeder Versuch wurde in zweifacher Ausfertigung durchgeführt, die angezeigten Werte enthalten somit die durchschnittlichen Erträge von Doppelversuchen. Die Verarbeitung der Gärreste EGST erwies sich im MPP als sehr schwierig. Dies wurde vor allem durch den hohen Gehalt an anorganischem Material und der Inhomogenität des Materials verursacht. Bei der Verarbeitung dieser Einspeisung wurden Aschegehalte von 50-80 m/m% gemessen. Dieser hohe Gehalt hat zu einem schnellen Zuwachs beziehungsweise einer Verstopfung von anorganischem Material im MPP-Reaktor geführt.

Die beiden anderen Einspeisungen waren etwas leichter zu verarbeiten, obwohl die separierte Schweinegülle während der Tests zu einer Verstopfung führte, wodurch das System festlief. Mit der Gülle wurden ein Flüssigkeitsertrag von 35 m/m%, ein Gasertrag von 17 m/m%, ein Kohlertrag von 23 m/m% und ein Ascheertrag von 15 m/m% erreicht mit einer Bilanz von 90 %. Mit Gärresten aus Maissilage wurde ein Flüssigkeitsertrag von 35 m/m%, ein Gasertrag von 17 m/m%, ein

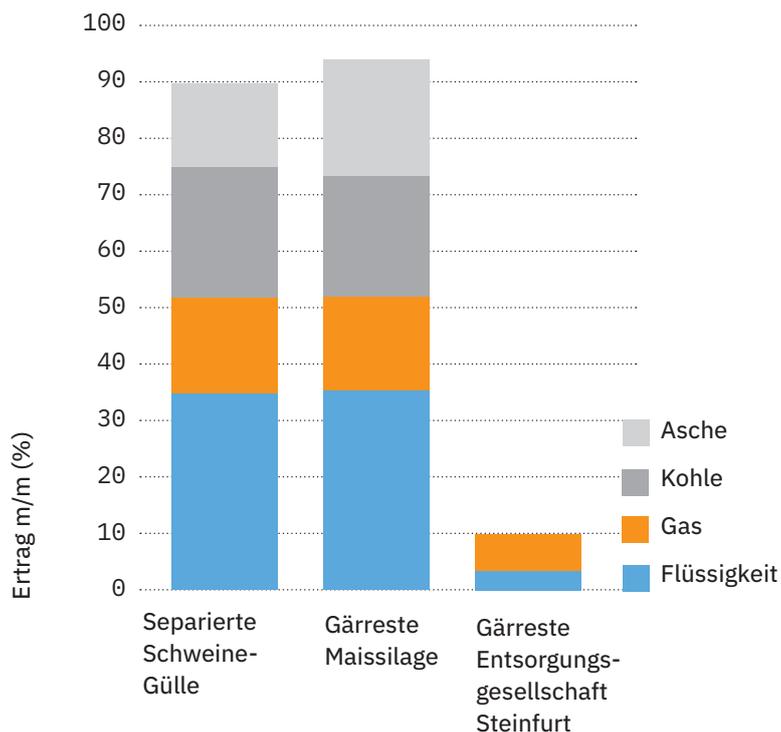


Abb. 8: Ertrag Pyrolyseprodukte pro Einspeisung im MPP

Kohleertrag von 21 m/m% und ein Ascheertrag von 21 m/m% erreicht mit einer Bilanz von 94 % (siehe Abb. 8). Mit beiden genannten Einspeisungen wurde gleichviel Pyrolyseflüssigkeit generiert, beide Flüssigkeiten wurden phasentrennt erzeugt. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, wieviel tatsächlich an organischer Phase hergestellt wurde. Bei der aus Gülle erzeugten Pyrolyseflüssigkeit beinhaltet diese 45 m/m% und bei den Gärresten 73 m/m%, wie in Abbildung 9 dargestellt.

Schlussfolgerung

Schlussfolgernd kann konstatiert werden, dass von den drei Einspeisungen die Gärreste (aus Maissilage) am einfachsten im MPP zu verarbeiten waren und den höchsten Ertrag an Öl (organische Phase) gebracht haben, obwohl anzumerken ist, dass auch diese Einspeisung einen hohen Gehalt an Asche enthielt. Da die Gärreste die besten Ergebnisse im MPP erzielt haben, wurde beschlossen, diese Einspeisung auch im PP zu testen. Für den PP-Test wurden von der FH Münster sechs Big-Bags (~ 1000 kg) an trockenen Gärresten aus Maissilage an BTG geliefert. Die gelieferten Gärreste hatten einen Feuchtigkeitsgehalt von 5,5 w/w% und einen Aschegehalt von 20,4 m/m%. Trotz des hohen Aschegehalts der Einspeisung war es noch möglich, ~ 770 kg dieses Materials zu verarbeiten. Bei diesem Test wurde das erzeugte Öl kontinuierlich durch einen angeschlossenen Filmverdampfer geleitet, um möglichst viel Wasser zu entfernen und so ein homogenes Fast Pyrolysis Bio Oil (FPBO) zu erzeugen. Trotz der Verwendung des Filmverdampfers wurde schließlich doch ein zweiphasiges FPBO produziert, insgesamt ~ 440 kg (inkl. Wasser). Der Test wur-

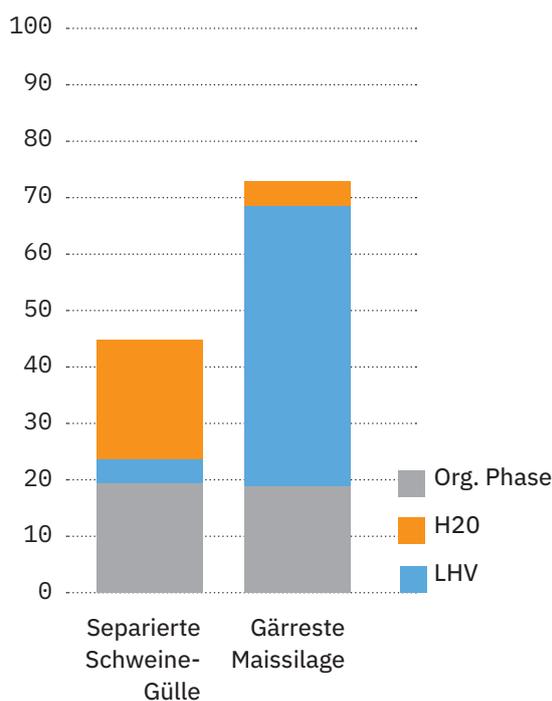


Abb. 9: Ertrag und Eigenschaften der organischen Phase

de schließlich aufgrund einer Verstopfung im Kondensator und durch die Phasentrennung des FPBO im Kondensator gestoppt. Es wurde geprüft, ob das erzeugte FPBO aus dem Gärrest nochmal durch den Verdampfer geleitet werden konnte, um so trotzdem noch ein homogenes FPBO zu erhalten. Da die Phasentrennung so extrem und der organische Teil zu dick viskos war, erwies sich dies als unmöglich. Zum Vergleich wurde neben der Verarbeitung der Gärreste ein zusätzlicher Test im PP mit nicht-fermentierter Maissilage durchgeführt. Maissilage wird heute in großem Maßstab vergärt, um Methan zu produzieren. Hierbei wird eigentlich nur die Stärke (Zucker) durch Mikroorganismen umgewandelt. In der Pyrolyse werden alle Komponenten zu einem Öl umgewandelt. Dadurch wird also kein minderwertiger Biomasserückstand (Gärrest) mit einem hohen Mineralgehalt gebildet. Die Erträge an Pyrolyseprodukten dieser beiden Einspeisungen sind in Abbildung 10 aufge-

führt. Mit der Maissilage wurde ein Ertrag von ~ 67 m/m% an Öl erzielt, während dieser Prozentsatz für die Gärreste etwa 44 m/m% an phasenetrenntem Öl betrug. Zudem fällt der große Unterschied in Bezug auf die Produktion von Asche deutlich ins Auge.

Es wurde eine Auswahl getroffen, bei der unter anderem die Verfügbarkeit, der Preis und die Pyrolyseerträge berücksichtigt worden sind. Es wurden schließlich drei Abfallströme ausgewählt. Von diesen dreien erzielte der fermentierte Mais die besten Pyrolyseergebnisse. Die Verarbeitung war am einfachsten und die Ölproduktion am höchsten. Dieses Öl kann für Energieanwendungen verwendet werden. Das produzierte Öl war jedoch phasenetrennt, was eine weitere Fraktionierung technisch unmöglich machte. Mit Maissilage – einem alternativen Biomassestrom, der später ausgewählt wurde – war es möglich, zu fraktionieren. Die verschiedenen Fraktionen können für höherwertige Anwendungen, wie zum Beispiel für die Holzverarbeitung, eingesetzt werden. Dies führte im weiteren Verlauf des Projekts zu wertvollen Ergebnissen (siehe AP 3).

Damit wurde ein wichtiger Meilenstein des Projekts – die Gewinnung von Erkenntnissen über die Anwendbarkeit von Biomasserestströmen als Alternative zu sauberem Holz – erfolgreich erreicht.

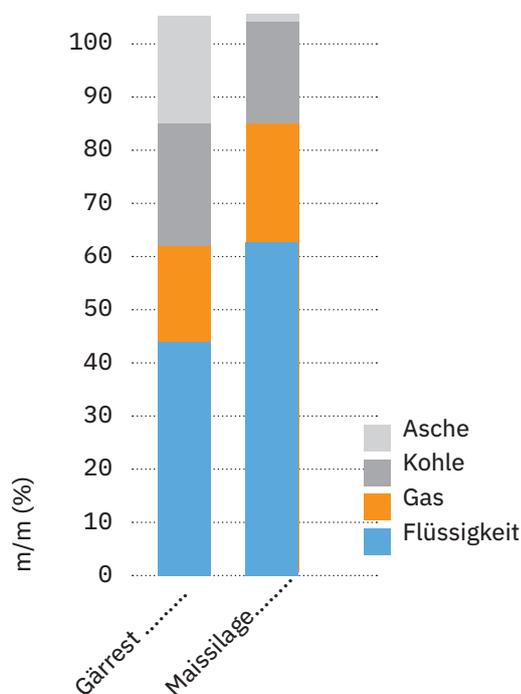


Abb. 10: Ertrag Pyrolyseprodukte pro Einspeisung im PP



Dr. ir. Simon Hageman

Leiter Forschungsteam
Saxion



ing. Albert Rosendahl

Forschungsteam
Saxion

AP 3: Aufarbeitung von Pyrolyseöl

Das Pyrolyseöl und die Fraktionen (pyrolytische Zuckerfraktionen und saure Wasserfraktionen) besitzen spezifische Eigenschaften und damit auch unterschiedliche ökonomische Werte und Anwendungsgebiete. Aus diesem Grunde wurden zunächst diese Eigenschaften, wie zum Beispiel die Verbrennungswärme des Pyrolyseöls und der Fraktionen, bestimmt. Anschließend wurde die Aufarbeitung der verschiedenen Fraktionen mit Hilfe von physikalisch-chemischen, biologischen und chemisch-katalytischen Verfahren untersucht. Arbeitspaket 3 wurde unter der Leitung der Saxion Hochschule in enger Zusammenarbeit mit BTG durchgeführt.

Die direkte Anwendung von Pyrolyseöl: Verbrennung

Der Energiewert der verschiedenen Ölsorten und Fraktionen wurde mit einem Bombenkalorimeter analysiert. Das Bombenkalorimeter misst den Brennwert des Öls in einem thermisch isolierten Druckbehälter über die bei einer Verbrennung freigesetzte Energie (Abb. 1). Der gemessene Temperaturanstieg wird dann in Brennwerte umgerechnet (Abb. 3). Abbildung 3 zeigt, dass die Öle in Bezug auf ihre Energiewerte unterschiedli-



che Erträge liefern und daher unterschiedliche ökonomische Werte für die Verbrennung besitzen. Eine der wässrigen Fraktionen aus dieser Messung enthielt sogar so viel Wasser, dass sie nicht verbrannte, was es unmöglich machte, den Energiewert zu bestimmen.

Aufarbeitung

Nach einem ersten Screening wurden folgende Aufarbeitungstechniken für die Ölfraktionen ausgewählt:

1. Aufarbeitung durch Entfernen von Wasser, wodurch ein reineres Öl entsteht;
2. die biologische Aufarbeitung der wässrigen Phase, was unter anderem die Produktion von Brennstoffen durch Vergärung beinhaltet;
3. Pyrolyseöl Fraktionen zur Holzverarbeitung (diese Komponente wird im nächsten Kapitel separat behandelt).

Abb. 1: Die Nutzung des Bombenkalorimeters bei Saxion im Rahmen des Projektes Grünes Gold. In dem isolierten gelben Schrank befindet sich der Reaktorbehälter. Eine Sauerstoffzufuhr mit Druckregler ist für die Zuführung der korrekten Menge an Sauerstoff erforderlich.

Ad 1) Physikalische Aufarbeitung: Aufarbeiten durch Entfernen von Wasser

Um die saure Wasserfraktion trotzdem mit dem Bombenkalorimeter verbrennen und analysieren zu können, ist eine Entfernung des Wassers erforderlich. Es wurde geprüft, ob das Einfrieren der Ölfractionen Eiskristalle erzeugt, wodurch gereinigtes Öl zurückbleibt. Das feste Eis hat eine geringere Dichte als das Öl und schwimmt dadurch (siehe Abb. 2). Das Öl bleibt in der flüssigen Phase und auf diese Weise kann das Öl durch Filtern der Eiskristalle konzentriert werden. Das ergibt Öl und Eis.

Vor diesem Experiment konnte der Brennwert der sauren Wasserfraktion nicht analysiert werden, weil zu viel Wasser in der Fraktion war. Nach dem Einfrieren der Probe war das Öl hinreichend konzentriert, um die Verbrennungsenergie bestimmen zu können (Abb. 3). Gefrierkristallisation ist womöglich eine gute Methode, um die Bioöle und Fraktionen mit hohem Wassergehalt zu konzentrieren, sodass sie als Rohstoff oder Brennstoff verwendet werden können. Das entfernte Eis besteht hauptsächlich aus Wasser und ist daher relativ rein (Abb. 4).

Die Entfernung von stickstoffhaltigen Substanzen aus dem Öl mit Hilfe von Aktivkoh-



Abb. 2: Eingefrorenes wässriges Pyrolyseöl mit Eiskristallen

le und Filtration erwies sich als unmöglich. Das lag daran, dass durch die Entfernung von Stickstoff auch ein Teil der Verbrennungswärme weggenommen wurde. Der Grund dafür ist, dass die stickstoffhaltigen Komponenten im Öl auch Verbrennungsenergie enthalten. Dies macht es schwierig, Stickstoff zu entfernen, ohne den Energiewert zu beeinflussen.

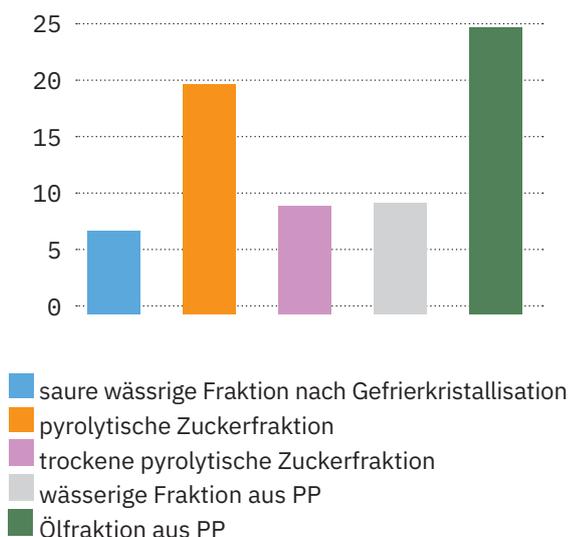


Abb. 3: Gemessene Verbrennungswärme der verschiedenen Ölfractionen. Die letzten Fraktionen wurden in der Pilot Pyrolyse Anlage (PP) gewonnen. Dabei handelt es sich um das Pyrolyseergebnis aus Gärresten von Maissilage (siehe AP 2).



Abb. 4: Verschiedene Fraktionen von Öl. In der Mitte nicht gefrorene, saure wässrige Ölfractionen.



Abb 5: Der Pyrolyse Fermentationsreaktor, wie er in der Studie verwendet wurde. Der Reaktor ist temperatur- und pH-kontrolliert

Ad 2) Biologische Aufarbeitung der wässrigen Phase

Die saure Wasserfraktion besteht hauptsächlich aus einer Mischung vieler Arten von Säuren (siehe auch Tabelle 1) und ist darüber hinaus sehr wässrig. Mikroorganismen sind in der Lage, verschiedene Stoffe wie Säuren abzubauen, brauchen dafür aber eine wässrige Umgebung. Daher wurden die mikrobiologischen Umwandlungen der wässrigen Fraktionen geprüft, um (1) ein Produkt zu generieren, um (2) das Öl abzubauen, und so (3) auch reines Wasser zu erzeugen.

Bei der anaeroben Vergärung wird eine Vielzahl von Substraten in Biogas umgesetzt (Tabelle 1). Die Studie hat gezeigt, dass es möglich ist, unterschiedliche Fraktionen zu Methan (Biogas) zu vergären. Auf diese Weise kann aus den wässrigen Fraktionen ein Brennstoff hergestellt werden. Vor dem Gärungsprozess muss der pH-Wert neutralisiert werden. Die Biogasproduktion kann nur bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8 stattfinden. Ohne den Neutralisierungsschritt des Öls läge der pH-Wert bei etwa 3 und wäre damit viel zu niedrig für die Biogasproduktion. Es war möglich, über einen Zeitraum von mehreren Monaten Biogas zu produzieren. Das zeigt, dass die Mikroorganismen, die für die Biogasproduktion verantwortlich sind, resistent sind gegen möglicherweise vorhandene Stoffe, die für Mikroorganismen normalerweise giftig sind. Der für den Test

verwendete Reaktor ist temperatur- und pH-gesteuert. Der ausgehende Biogasstrom wird mit einem Kondensator gekühlt und der Gasvolumenstrom gemessen. Wässrige Proben aus dem Reaktor wurden auf unter anderem Essigsäurekonzentration analysiert.

Neben der Methan-Produktion erwies es sich auch als möglich, Ethanol mit Hefe im Pyrolyseöl herzustellen (Abb. 6). Allerdings war die Ethanolkonzentration mit <1% sehr niedrig. Darüber hinaus konnte Essigsäure aus den wässrigen Fraktionen erzeugt werden. Essigsäure wird unter anderem für die Produktion von Leim, Fasern und Plastik genutzt. Daher ist die Produktion von Essigsäure sehr vielversprechend.

Die pyrolytische Zuckerfraktion enthält auch

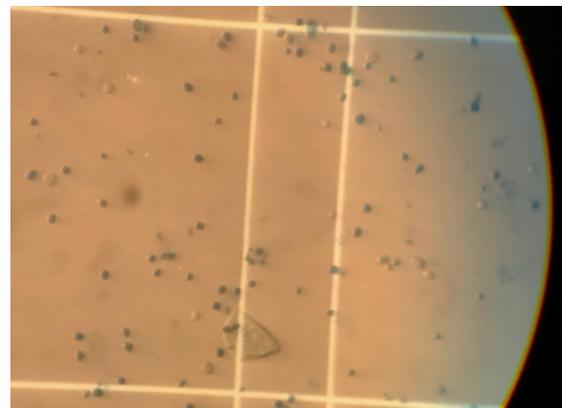


Abb. 6: Hefezellen (kugelförmig) mit Methyleneblau gefärbt für Toxizitätstests. Die Komponenten im Öl können für Mikroorganismen giftig sein. Die ungefärbten Zellen weisen auf lebende Hefezellen hin, die gefärbten Zellen sind nicht mehr lebensfähig.

Stoff	Konzentration mg/L	Reaktionsgleichung	Die maximale Produktion von Methan mg/L Öl
Acetat	33000	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	8800
Propionat	1500	$8 \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 13 \text{CH}_4 + 11 \text{CO}_2$	534
n-Butane	110	$8 \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 21 \text{CH}_4 + 11 \text{CO}_2$	52
Isobutan	450	$4 \text{C}_4\text{H}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 13 \text{CH}_4 + 3 \text{CO}_2$	405
Valeriansäure	240	$4 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 13 \text{CH}_4 + 7 \text{CO}_2$	120
Isovalerat	<100	$4 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 13 \text{CH}_4 + 7 \text{CO}_2$	<50
Caprylsäure	<100	$2 \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 11 \text{CH}_4 + 5 \text{CO}_2$	<60
Isocrapylsäure	340	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{CH}_4 + 2 \text{CO}_2$	188

Tabelle 1: Säuren in wässrigem Pyrolyseöl mit der Reaktionsgleichung zum Methan.

Levoglucosan. Dieser Stoff ist für viele Mikroorganismen inert und wird daher nicht umgesetzt. Thermische, Säure getriebene oder chemische Vorbehandlung der pyrolytischen Zuckerfraktion kann dieses Levoglucosan in Glukose umwandeln. Glukose ist für die Mehrzahl der Mikroorganismen wie Süßigkeiten, wodurch es mehr Möglichkeiten gibt, aus der pyrolytischen Zuckerfraktion Gärungsprodukte zu erstellen. Die Umsetzung von Levoglucosan zu Glucose kann führen zu: (1) einer Erhöhung der Acetat- und Ethanolproduktion und -konzentration und (2) zu anderen Gärungsprodukten, wie z.B. Milchsäure als Baustein für Bioplastics und Butanol als Brennstoff und zugleich als Basis für Farbe und für die Gummiindustrie.

Sulfate oder andere gelöste Stoffe werden in Kläranlagen aus dem Abwasser entfernt, da diese Stoffe giftig sind. In der Kläranlage

werden für diesen Zweck Mikroorganismen verwendet. Für dieses Reinigungsverfahren brauchen die Mikroorganismen eine Elektronenquelle, als solche könnte eine wässrige Fraktion dienen. Die Untersuchung hat gezeigt, dass es beispielsweise möglich ist, gelöstes Selenat zu festem Selen zu reduzieren. Festes Selen schlägt sich nieder und so kann der Stoff aus dem Wasser extrahiert werden (Abbildung 7). Darüber hinaus hat es sich als möglich erwiesen, Sulfat umzusetzen in Sulfid. Dieses Experiment zeigt, dass die saure Wasserfraktion oder die pyrolytischen Zuckerfraktionen als Elektronengeber in Wasseraufbereitungsverfahren verwendet werden können. Andere bekannte Elektronengeber in der Wasseraufbereitung sind Glycerin und Ethanol, die aber sehr teuer sind. Die wässrigen Fraktionen können eine gute Alternative darstellen.



Abb. 7: Mikrobiologischer Reduktionsprozess mit Hilfe von Öl als Elektronengeber. In der oben stehenden Reihe wurden verschiedene Tests mit Schwefel und Selen Reduktion durchgeführt. Die gelbliche Färbung wird durch die Zugabe von Öl verursacht. Der rote Niederschlag zeigt deutlich die Reduktion von Selen, die festen Ausscheidungen lagern sich am Boden ab (die 3. und 4. Flasche von rechts zeigen eine klare rote Farbe auf dem Boden der Flaschen).

Schlussfolgerungen

In dieser Studie lag der Schwerpunkt auf der Aufarbeitung der sauren Wasserfraktion und in geringerem Maße auf der Aufwertung der pyrolytischen Zuckerfraktion. Der Einsatz der Gefrierkristallisation, bei der Wasser gefriert und als Eis aus der Flüssigkeit entfernt werden kann, hat sich für beide Fraktionen bewährt. Die durch Gefrierkristallisation konzentrierte saure Wasserfraktion kann sich immer noch in einem Bombenkalorimeter entzünden, unbehandelte saure Wasserfraktion entzündet sich nicht. Somit dürften sich durch die innovative Gefrierkristallisationstechnik sehr wahrscheinlich die saure wässrige Fraktion und die pyrolytische Zuckerfraktion effizient in einen brauchbaren Brennstoff und in gereinigtes Wasser (Eis) umwandeln lassen.

Aufgrund der wässrigen Eigenschaften dieser Pyrolysefraktionen wurden auch mikrobiologische Aufbereitungstechniken in Betracht gezogen, da viele Mikroorganismen in einer wässrigen Umgebung wachsen können. Ein Dauertest, bei dem die saure wässrige Fraktion zu Biogas fermentiert wurde, hat gezeigt, dass die Bakterien auch nach sechs Monaten noch Biogas produzieren können. In einer verdünnten sauren wässrigen Fraktion können die Bakterien nachweislich überleben, auch wenn darin Substanzen enthalten sind,

die für Mikroorganismen potenziell toxisch sind. Dies ermöglicht es, in Zukunft einen neuen Fermenter zu entwickeln, bei dem der saure wässrige Strom kontinuierlich in nachhaltiges Biogas und relativ sauberes Abwasser umgewandelt wird.

Neben der Methanproduktion hat es sich auch als machbar erwiesen, die pyrolytischen Zucker und die saure Wasserfraktion als wertvollen Elektronenspende für alle Arten von mikrobiologischen Prozessen, zum Beispiel in der Wasseraufbereitung, zu nutzen: Unter anderem wurde nachgewiesen, dass Sulfat in Sulfid und Selenat in Selen umgewandelt werden können. Wenn man gegenwärtig übliche Elektronenspende durch diese wässrigen Fraktionen ersetzt, sind effektive Einsparungen möglich. Es hat sich auch gezeigt, dass Reinkulturen wie Hefen in diesen Pyrolysefraktionen überleben können. Dies erhöht die Möglichkeit, beide Fraktionen als praktischen Nährstoff für die Herstellung spezifischer nützlicher fermentierter biobasierter Produkte zu nutzen: Acetat, Butanol und chemische Bausteine für die Herstellung aller Arten von nachhaltigen Materialien. Die Ergebnisse dieses Arbeitspakets belegen, dass die Kombination von Pyrolysefraktionen mit mikrobiologischer Wiederaufbereitung ein vielversprechendes und starkes Potenzial für eine energieneutrale, zirkuläre und biobasierte Wirtschaft in der Euregio besitzt.

**Adam Turi**Versuchsleiter
Foreco**Dr. Ir. Hans Heeres**Forscher
BTG

AP 3: Pyrolysefraktionen zur Holzverarbeitung

Mit dem pyrolytischen Lignin aus dem Standard-Pyrolyseöl wurden bei BTG Experimente durchgeführt, um zu prüfen, ob Lignin möglicherweise als Rohstoff für bestimmte Resins/Kompositen oder Farben geeignet sein kann. Mit den pyrolytischen Zuckern aus dem Standard-Pyrolyseöl wurden von BTG und Foreco Formulierungen erstellt und als Holzschutzmittel getestet.

Bei der Herstellung von Harzen/Kompositen wurden verschiedene grüne Crosslinker (kein Formaldehyd) und Katalysatoren getestet. Darüber hinaus wurde die Verwendung von verschiedenen Füllmaterialien wie Sand, Sägemehl, Glasfaser, etc. geprüft. Mit den vielversprechendsten Mischungen wurden anschließend Proben von verschiedenen Pressungen hergestellt. Abbildung 1 zeigt eine

rechteckige Pressform (20 cm mal 15 cm) zusammen mit einigen anderen Proben. In der dargestellten Pressform wird eine Mischung mit Füllstoff/Fasermaterial gepresst und in einem Ofen ausgehärtet, um eine rechteckige Platte (Probe) zu bekommen.

Bei der Entwicklung von Formulierungen zur Konservierung von Holz als eine Art von Beize (die mit einem Quast aufgetragen wird) wurden unterschiedliche Typen modifizierter pyrolytischer Lignine hergestellt und getestet. Bei dieser Anwendung ist es sehr wichtig, grüne Lösungsmittel zu verwenden, die biologisch abbaubar sind und keine oder nur sehr wenige Volatile Organic Components (VOC) freisetzen. Die Entwicklung von zwei Arten von Farbe wurde geprüft: eine auf Basis eines organischen Lösungsmittels und eine auf Wasserbasis. Insgesamt wurden für diese beiden Arten von Farbe mehr als 70 Formulierungen erstellt und getestet, wobei bis zu 60 m/m% (exkl. Lösungsmittel) an Lignin in den Mischungen verarbeitet werden konnte. Anschließend wurde eine Auswahl der leistungsfähigsten Formulierungen vorgenommen, die weiter optimiert wurden. Dabei wurde unter anderem geprüft, ob die Homogenität der Farben, die Verwendung von (mehr) natürlichen Pigmenten, die Produkttrocknung, Ausdämpfung, Verfärbung,



Abb. 1: Pressform

die Streichfähigkeit mit dem Pinsel und das Maß an Holzschutz usw. verbessert werden konnten. Die vielversprechendsten Formulierungen der beiden entwickelten Arten von Farben wurden auf hölzernen und metallischen Platten weiter getestet. Zu diesem Zweck wurden unter anderem spezielle Gestelle gebaut, die dafür sorgten, dass die Holz- und Metallplatten in einem Winkel von 30° stehen. Die Prüfung der hergestellten Farben auf Metall könnte zu einer zusätzlichen Anwendung führen und zusätzliche Daten über beispielsweise die Haft Eigenschaften liefern.

Proben, die mit den besten Formulierungen gestrichen wurden, wurden nach einer Trocknungszeit (von üblicherweise 24 Stunden) mehrere Monate auf einem Flachdach installiert und der vollen Sonneneinstrahlung, Regen und Wind ausgesetzt. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die ersten Ergebnisse (nach mehreren Monaten) dieser Tests auf. Insbesondere die wasserbasierte Farbe (# 3, # 4) scheint nicht geeignet zu sein für Metall (haftet nicht genug), aber hervorragend für die Holzbretter. Inzwischen wurden ein Gartenhaus und ein Zaun mit der vielverspre-



Abb. 2: Die Proben auf dem Flachdach.

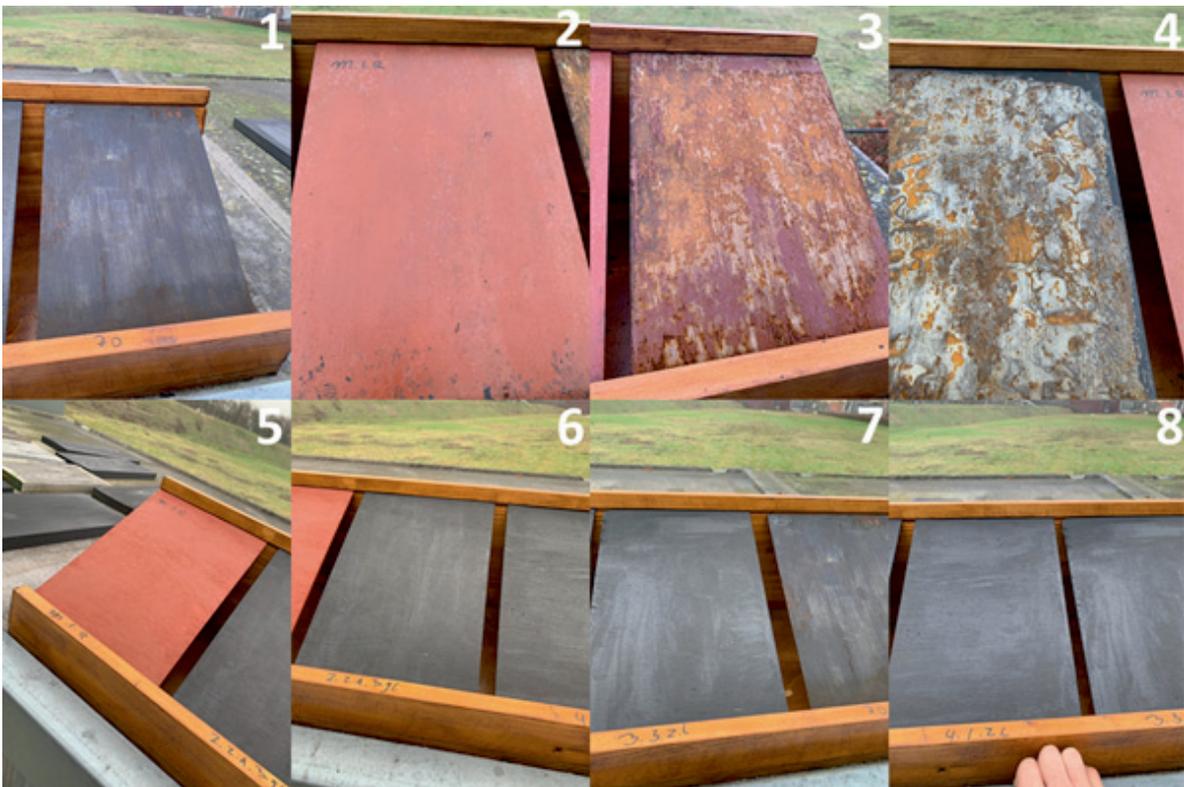


Abb. 3: Die Verwitterung der Farbe nach ein paar Monaten.



Abb. 4: Dieses Gartenhaus wurde mit der neuentwickelten Wasserbasierten Farbe gestrichen.

chendsten wasserbasierten Farbe gestrichen (siehe Abb. 4). Hierfür wurden mehr als 20 kg Farbe produziert. Der organische Lack scheint nichtsdestotrotz eher für Metall (# 2) geeignet zu sein, funktioniert aber auch auf dem Holz ganz gut. Zum Vergleich wurden auch Platten mit kommerziellen Farben und Beizen (viermal) auf dieselbe Art und Weise getestet.

Die schwere Fraktion, die bei der Pyrolyse von Gärresten in der Pilotanlage (PP) erzeugt worden ist, wurde ebenfalls für die Herstellung von Farben (sowohl für wasserbasierte als auch für organisch basierte Formulierungen) getestet. Diese Fraktion wurde zuerst in einem Filmverdampfer behandelt, um Restwasser zu entfernen und den Geruch zu reduzieren. Anschließend wurden verschiedene Mischtests mit dieser trockenen Fraktion durchgeführt. Mit der trockenen Fraktion konnte (in beiden Fällen) keine homogene Farbe, wie sie durch das pyrolytische Lignin aus Standardöl gewonnen wurde, hergestellt werden, außerdem roch das Produkt enorm.

Für Foreco wurden für die Modifizierung von Holz verschiedene Imprägnierungsmischungen produziert. Die erforderlichen Pyrolyseöl-Fraktionen wurden hergestellt, indem Standard-Pyrolyseöl kontinuierlich in der angepassten Einheit fraktioniert wurde. Zunächst wurden diese Mischungen im Labor präpariert und getestet. Hierbei wurde unter

anderem auf den anzuwendenden Katalysator, die erforderliche Härtungstemperatur und Zeit, das Maß der Härtung (Aushärtung in einem Ofen), Ausdämpfung und Aufschäumen der verschiedenen Formulierungen geachtet. Abbildung 5 zeigt eine Reihe von Beispielen ausgehärteter Mischungen und



Abb. 5: Im Ofen ausgehärtete Formulierungen, vor (obere Reihe) und nach Zugabe von Wasser (untere Reihe)

ausgehärteter Proben, denen anschließend Wasser zugefügt wurde. In jedem Becher wurde jeweils dieselbe Menge an Mischung verwendet. Die Mischungen in den Bechern wurden unter den gleichen Bedingungen ausgehärtet. Alle ausgehärteten Proben (obere Reihe) scheinen zunächst gut ausgehärtet zu sein, aber wenn Wasser zugegeben wird und die Proben für eine Weile stehen gelassen werden (24 Stunden stehen gelassen, dann gerührt), dann fangen die Proben 18 und 19 (untere Reihe) an auszulaugen. Probe 17 wurde mit einer Fraktion von Standard-Pyrolyseöl und einem Katalysator hergestellt und laugt nicht aus. Die Proben 18 und 19 wurden mit dem Wasser hergestellt, das aus der Pilot Pyrolyse Anlage (PP) mit Gärresten und einem Katalysator generiert worden ist. Dieses starke Auslaugen ist bei der Behandlung von Holz natürlich unerwünscht. Die Mischungen 18 und 19 scheinen ausgehärtet zu sein, sind es aber nicht. Offensichtlich enthält die wässrige Fraktion keine reaktiven Komponenten (unter anderem Zucker) mehr, die für die Aushärtung und Fixierung sorgen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass diese Wasserphase nach der Aushärtung auch noch enorm gestunken hat. Nach Rücksprache mit Foreco wurde deshalb entschieden, mit diesem Material keine Imprägniertests durchzuführen.

Von den vielversprechendsten Formulierungen (21 Mischungen) wurden anschließend größere Mengen an Material (insgesamt 610 kg) für Foreco hergestellt, um sie in einer Pilotanlage (Imprägnierung) zu testen.

Bei Foreco wurden die Formulierungen dann mit Hilfe eines Vakuum-Druckverfahrens in Holzproben imprägniert. Holzproben von einem halben Meter Länge wurden in einem Prüfkessel imprägniert. Dieser Prüfkessel wurde speziell für dieses Projekt angeschafft. Nach der Imprägnierung wurden die Proben getrocknet und einer hohen Temperatur ausgesetzt. Während dieser Aussetzung polymerisiert das Harz und haftet an den Holzzellen, wodurch sich Eigenschaften wie Schrumpfung, Aufquellen und Haltbarkeit deutlich verbessern. Anschließend wurde die Laugung gemessen und der Trocknungsprozess bei Bedarf angepasst, um eine höhere Aufnahme und bessere Qualität zu erreichen.

Schließlich wurde die Qualität der verarbeiteten Holzmuster beurteilt, um festzustellen, ob sie für kommerzielle Zwecke ästhetisch ausreichend sind. Die Holzproben wurden dann bearbeitet, um ihre Haltbarkeit zu testen. Bei diesem Test wurden kleine (5 x 1 x 1,5 cm) Holzstäbe in den Boden eingeführt oder in direkten Schimmelpilzkontakt gebracht. Daraufhin wurde ihr Gewichtsverlust durch den Schimmelpilzbefall gemessen. Je höher die Haltbarkeit des Holzes, desto geringer ist der Gewichtsverlust. Foreco war besonders an einem modifizierten, konservierenden Produkt interessiert, das in einer späteren Phase auch kommerziell genutzt werden kann.

Für den Test wurde das am schnellsten wachsende Holz verwendet: Radiata Pine. Die Eigenschaften dieser Holzart sind bekannt und dienen als Vergleichsgrundlage.



Abb. 6: Haltbarkeit gegen Einflüsse von außen

Hinsichtlich der Haltbarkeit hat sich das Holz nach der Behandlung durch die Formulierungen erheblich verbessert. Die Auswirkung der verschiedenen Katalysatoren war nicht signifikant. Eine kommerzielle Anwendung bedarf jedoch noch weiterer Forschung.

Darüber hinaus wurden weitere Eigenschaftstests durchgeführt. Das neue Produkt wurde im Schrumpf- und Aufquellverhalten verbessert. Die Rissbildung während des Prozesses wurde ebenfalls gemessen, da dies für die weitere Qualitätskontrolle sehr wichtig ist.

Neben der reinen Anwendung von Zucker- und Ölfractionen im Holz wurde diese Lösung teilweise im Original-Harz von Foreco bestehendem Produkt NobelWood verwendet. NobelWood wird momentan mit einem Bioharz, das auf Rohrzucker und anderen Biomasseresten basiert, hergestellt. Daher wurde beschlossen, einzelne Tests bezüglich der Kompatibilität, der Nachhaltigkeit und der Kosteneinsparung der Bioölalternativen durchzuführen.

Den Testergebnissen ist zu entnehmen, dass die Beständigkeit gegen Schimmel, Schrumpfen und Aufquellen des imprägnierten Holzes unverändert ist im Vergleich zu den Standard NobelWood Holzmustern (Abb. 7). Die Auslaugungseigenschaften haben leicht abgenommen. Andererseits machen die verfügbaren Biomasseströme, die bewährte innovative Technik und der niedrigere Herstellungspreis deutlich, dass die Anwendung von Zuckerfraktionen eine sehr interessante Alternative darstellt.

Dies erfordert zwar noch weitere Forschungen, ist aber ein sehr vielversprechendes Ergebnis dieses Arbeitspaketes. Als erster Schritt im Rahmen von Grünes Gold wurde ein DUBO-Zertifikat beantragt, um die Umweltauswirkungen der neuen Produkte zu messen.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird Foreco nach Ablauf der Förderperiode weiter an diesem Ansatz arbeiten, um langfristig zu einem kommerziellen Produkt zu kommen. Die Möglichkeiten einer Patentanmeldung werden derzeit geprüft.

	Pyrowood	Zuckerfraktion + Bioharz
Haltbarkeit	nicht ausreichend	ausreichend
Auslaugen	ausreichend	ausreichend
Schrumpfen und Aufquellen	verbessert	ausreichend
Rissbildung	ausreichend	ausreichend
Umweltbelastung	nicht gemessen	DUBO-zertifiziert

Abb. 7: Vergleich Pyrowood - Zuckerfraktion + Bioharz

AP 4: Aufwertung der anorganischen Fraktion

In diesem Arbeitspaket wurde das Potenzial zur Aufwertung der anorganischen Fraktion mittels biologischer, physikalischer und chemischer Techniken zu einem Produkt mit Mehrwertschöpfung untersucht. Die anorganische Fraktion besteht aus Asche und Sand. Die Asche stammt aus der Biomasse und der Sand aus dem Pyrolyseverfahren. Arbeitspaket 4 wurde wie Arbeitspaket 3 auch unter der Leitung von Dr. ir. Simon Hagemann und Ing. Albert Rosendahl von der Saxion Hochschule durchgeführt.

Die Pyrolyse hochwertiger holziger Biomasse ergibt einen anorganischen Gehalt von 0,4–1,0 wt% oder weniger. Im Rahmen dieses Forschungsschrittes wird geprüft, ob minderwertige Biomasseströme für die Pyrolyse verwendet werden können. Die Menge der anorganischen Fraktion kann auf die Art auf 40–50 % steigen, wenn beispielsweise getrocknete Gärreste verwendet werden. Bei einem so hohen Prozentsatz ist es erforderlich, zusätzlich zum Pyrolyseöl auch die anorganische Fraktion als vollwertiges Produkt abzusetzen. Das Hauptaugenmerk bei der Verarbeitung der anorganischen Fraktion liegt auf den Schwermetallen. Abhängig vom Ausgangsprodukt können diese mehr oder weniger vorhanden sein und sich negativ auf die Umwelt auswirken und damit können die Anwendungsmöglichkeiten begrenzt sein. So ist Holzasche von Verbrennungsprozessen zum Beispiel vom Gesetzgeber nicht als vollwertiger Düngestoff anerkannt.

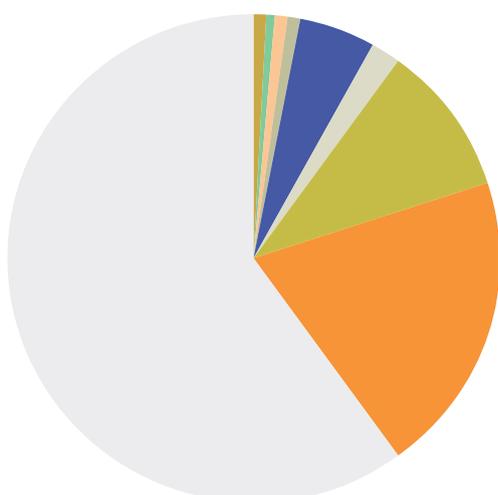


Abb. 1: In der Studie wurden drei Ascheproben überprüft. Die unterschiedlichen Farben zeigen eine jeweilige unterschiedliche Zusammensetzung.

Die verschiedenen minderwertigen Biomasseströme liefern verschiedene Aschezusammensetzungen (Abbildung 1). Die Zusammensetzung der Verbrennungaschen ist theoretisch für die Verwendung als Bodendünger/künstliches Düngemittel (wie beispielsweise nach einem Waldbrand) geeignet. Die Asche von minderwertigen Biomasserohstoffen, auf die sich das Projekt konzentriert, wird aller Wahrscheinlichkeit nach signifikante Mengen an Natrium, Phosphor, Kalium usw. enthalten. Wegen der hohen Temperaturen, die während der Behandlung und Pyrolyse erreicht werden, kommt Ammoniak nicht mehr in der Asche vor. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass das vorhandene Calcium und Magnesium nützlich sind, um den pH-Wert des Bodens konstant zu halten. Die beiden letzteren Elemente sind ebenfalls in der Asche vorhanden. Nachfolgend sind die nächsten Forschungsschritte beschrieben: Zunächst wurde die Zusammensetzung der verschiedenen Arten von Asche bestimmt, dann das Ergebnis verschiedener Separationstechnologien und letztlich eine bestimmte Alternative zur Problemlösung der Aufbereitung der Asche aufgezeigt.

Zusammensetzung der Asche

Asche besteht im Wesentlichen aus mehreren Elementen, von denen Calcium, Kalium, Natrium, Magnesium und Chlor die wichtigsten sind. Die Prozentsätze dieser Elemente in den verschiedenen Fraktionen der Asche können aufgrund der Verwendung verschiedener Biomasseströme, der Pyrolyseprozessdurchführung (z.B. Boden- oder Flugasche) und der Menge an zugefügtem Sand aus dem Pyrolyseprozess beträchtlich variieren. Neben diesen Elementen wurden auch Schwermetalle in der Asche gefunden. Diese Schwermetalle ergeben den negativen Wert der Asche, da sie giftig sein können. Es ist auch deutlich geworden, dass diese Elemente einschließlich der Schwermetalle in unterschiedlichen Zusammensetzungen in der Asche vorhanden sein können. Eine Übersicht einer typischen Zusammensetzung von Asche ist in Abbildung 2 dargestellt.



Rest	60%
Calcium (Ca)	20%
Kalium (Ka)	10%
Natrium (Na)	2%
Magnesium (Ma)	5%
Eisen (Fe)	1%
Aluminium (Al)	0%
Mangan (Mn)	0%
Zink (Zn)	0%

Abb. 2: Eine typische Zusammensetzung von Asche. Das Verhältnis kann durch die Menge an Sand variieren. Indikation: weniger als 0,1 % wird für die Elemente Kupfer, Nickel, Cadmium usw. ermittelt.

Darüber hinaus wurde die Zusammensetzung der Asche, unter anderem mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und mit Röntgenstrahlung (XRD), hinsichtlich ihrer Form und Struktur ermittelt. Aus der Analyse des REM wird ersichtlich, dass die Partikelgröße (Abbildung 3) variiert. Außerdem zeigt die REM-Aufnahme, dass die Partikel in der Zusammensetzung variieren: Das heißt auf der Mikroebene ist die Asche eine heterogene Mischung. Dieser Verdacht wird durch die XRD-Analyse bestätigt, welche zeigt, dass das Aschegemisch teilweise aus kleinen Kristallen besteht. Möglicherweise können daher Partikel nach Dichte und Größe getrennt werden, um so auch die Elemente voneinander trennen zu können. Im Idealfall können die Schwermetalle entfernt und die verbleibende Asche kann zur Biomasse als Düngemittel zurückgeführt werden, wodurch ein Kreislauf entstehen könnte.

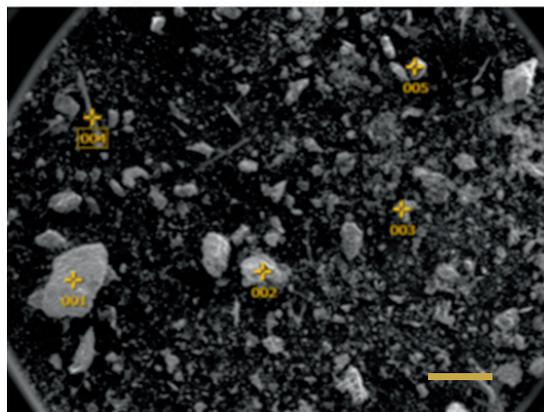


Abb. 3: REM-Aufnahme der Asche. Die Maßeinheit ist einen halben Millimeter lang. Partikel # 1 besteht hauptsächlich aus CaO, # 2 aus einer Vielzahl von Elementen, # 3 insbesondere aus CaO, # 5 hauptsächlich aus SiO (Sand). Partikel # 4 besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, was vermutlich aus dem Verfahren von REM herrührt.

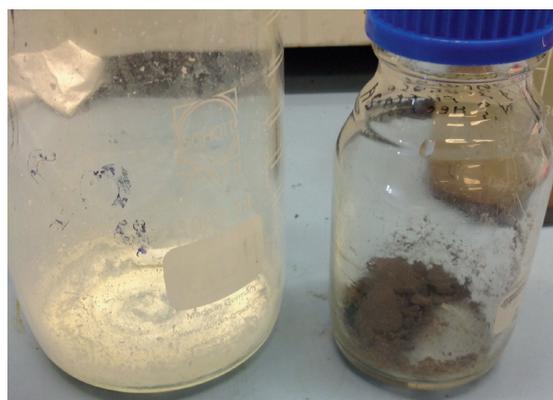
Die Aufbereitung der Asche

Während der Studie wurde nach einer einfachen und kostengünstigen Verfahrensweise der Ascheaufbereitung gesucht. Diese Schritte basieren auf einem einfachen Prinzip und geringen Investitions-, Energie- und Chemikalienkosten. Die im Folgenden beschriebenen Techniken wurden angewandt:

- (1) Die Trennung nach Größe durch Siebung erbrachte nicht die gewünschte Wirkung, die Zusammensetzung der Elemente in den verschiedenen Fraktionen änderte sich nicht.
- (2) Die Gewinnung von magnetischen Eisenteilchen aus der Asche war zwar möglich, allerdings ist der Anteil von Eisen sehr klein und darüber hinaus wiesen diese Partikel auch Verunreinigungen auf, wodurch es wirtschaftlich nicht attraktiv erscheint, die Asche magnetisch zu reinigen.
- (3) Die Trennung von elektrostatischer Ladung ergab geladene und ungeladene Teilchen, aber keine Trennung der Elemente.
- (4) Das Absinken von Partikeln in Wasser brachte keine signifikante Trennung der Elemente.
- (5) Filtrationsexperimente wurden umfangreich untersucht, die Variationen von Temperatur und pH-Wert bieten vielfältige Möglichkeiten.



Abb. 4: Beispiel für ein Filtrationsexperiment: Pyrolyse-Asche wird mit entmineralisiertem Wasser gemischt. Schließlich wird diese Lösung durch einen Filter geleitet, wobei die unlöslichen Teilchen in dem Filter (als Rückstand) zurückbleiben. Auf der rechten Seite ist das Ergebnis eines Filtrationsschritts zu sehen. Die linke Flasche enthält das getrocknete Filtrat (weißer Rückstand). Dieser Rückstand besteht aus Kalium-, Natrium- und Chlorid-Verbindungen. Der rechte Behälter enthält den Rückstand.



Ein großer Teil der Asche, wie die Elemente Kalium, Natrium und Calcium, ist in Wasser löslich. Daher wurden verschiedene Filtrationstechniken bei verschiedenen pH-Werten und Temperaturen (Abbildungen 4 und 5) durchgeführt. Die Filtrationstests zeigen, dass es möglich ist, den Großteil von Kalium, Chlor, Schwefel und teilweise Calcium aus der Asche zu filtern. Durch die Steuerung der Temperatur und des pH-Werts kann die Menge an Calcium im Filtrat beeinflusst werden. Wenn ein großer Teil dieses Calciums im Filtrat endet, dann ist das Endprodukt schließlich gut geeignet für die Landwirtschaft. Die meisten der Schwermetalle und störenden Bestandteile bleiben im Rückstand vorhanden, wodurch am Ende also ein Teil der Nährstoffe von den Schwermetallen getrennt ist.

Schlussfolgerung: Lösung für die Verarbeitung von Pyrolyse-Asche

Momentan wird die Pyrolyseasche vom Gesetzgeber als Abfall definiert, da sie Schwermetalle enthält. Die Schwermetalle machen es derzeit unmöglich, die Asche direkt als Dünger zu verwenden. Die Aufbereitung der Asche mittels Filtration bietet allerdings Perspektiven für ein Produkt zur Bodenverbesserung. In diesem Zusammenhang macht es Sinn, die Möglichkeit einer gesetzlichen Änderung zu inventarisieren, um Pyrolyseasche dennoch als Bodenverbesserer zu nutzen. Wenn es gelingt, die Schwermetalle herauszufiltern, könnte eine solche gesetzliche Änderung eine Lösung für die Verarbeitung von Pyrolyseasche bieten: zum Beispiel die Rückführung der Asche dorthin, wo sie herkommt (Biomassefermentation) oder zurück in den Wald. Dadurch ist kaum Vorbehandlung nötig.



Abb. 5: Filtrat und Rückstand. Die obige Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus getrocknetem Filtrat (links) und Rückstand (rechts). Nach dem Trocknen der Fraktionen bleibt eine harte Substanz übrig (daher die Klumpen auf dem Bild)



Dr. Jurjen Spekreijse

Projektleiter LCA
BTG

AP 5: Life-Cycle-Analyse

In diesem Arbeitspaket wurden die Umweltbelastungen bei der Herstellung und Anwendung von Pyrolyseöl aus biogenen Reststoffen untersucht. Für die Herstellung von Pyrolysezuckern zur Modifizierung von Holz wurde ein integraler Businesscase einschließlich Wirtschaftlichkeitsanalyse erstellt. Arbeitspaket 5 wurde unter der Leitung von BTG durchgeführt.

1. LCA Produktion und Anwendung von Pyrolyseöl

Pyrolyseöl wird durch schnelles Erwärmen von Biomasse, meist aus forstwirtschaftlichen Rückständen, unter Entzug von Sauerstoff gewonnen. Das resultierende Öl hat eine höhere Dichte und ist homogener als die Biomasse, was seine Nutzung als industrielle Wärmequelle erleichtert. In diesem Arbeitspaket wird die Verwendung von Gärresten aus einer NawaRo-Anlage (Biogasanlage in

der nachwachsende Rohstoffe verwendet werden), betrieben mit Maissilage, als alternativer Rohstoff untersucht. Darüber hinaus wird die Anwendung von Pyrolysefraktionen zur Holzschutzmittelbehandlung analysiert. In dieser Anwendung könnten die pyrolytischen Zucker, die durch die Trennung der Pyrolyseölfractionen gewonnen werden können, Kreosot ersetzen. Kreosot, das aus Steinkohlenteer gewonnen wird, wird derzeit verwendet, um Holz haltbar zu machen, wenn es mit Erde oder Wasser in Berührung kommt.

Diese Life-Cycle-Assessment-Analyse (LCA) zielt darauf ab, die Umweltbelastungen bei der Herstellung von Pyrolyseöl aus zwei verschiedenen Rohstoffen zu vergleichen: forstwirtschaftliche Reststoffe und Gärreste aus Maissilage. Darüber hinaus werden die Umweltbelastungen der Holzschutzbehandlung mit pyrolytischen Zuckern, die aus Pyrolyseölen aus forstwirtschaftlichen Rückständen gewonnen werden, bewertet und mit der Verwendung von Kreosot verglichen. Neben diesen Vergleichen zielt die LCA darauf ab, die Prozesse in den Systemen zu identifizieren, die die größten Auswirkungen auf die Umwelt haben, um die Entscheidungsfindung bezüglich der Fortsetzung der Prozessentwicklung zu erleichtern. Dieses Kapitel enthält eine Zusammenfassung der LCA, der vollständige Bericht der Analyse ist öffentlich zugänglich und eine wissenschaftliche Publikation ist in Vorbereitung.

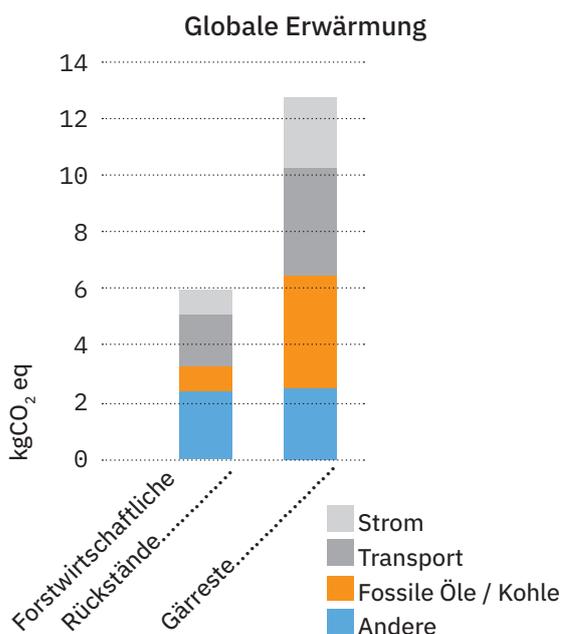


Abb. 1: Globale Erwärmung – Treibhausgasemissionen aus der Herstellung von 1 GJ Pyrolyseöl aus forstwirtschaftlichen Rückständen oder Gärresten, ausgedrückt in kg CO₂-Äquivalenten.

Methode

Die vorliegende LCA berechnet die Umweltauswirkungen von zwei Systemen. Erstens vergleicht sie die Auswirkungen der Verwendung eines anderen Biomasse-Rohstoffs für die Herstellung von Pyrolyseöl. Dabei wird die Wirkung von 1 GJ Pyrolyseöl aus forstwirtschaftlichen Rückständen mit der Produktion von 1 GJ Pyrolyseöl aus Gärresten aus Maissilage verglichen. Zweitens wird die Holzschutzbehandlung mit einem Bruchteil des Pyrolyseöls mit fossilem Kreosot verglichen. Diese Fraktion, der pyrolytische Zucker, wird aus Pyrolyseöl aus forstwirtschaftlichen Rückständen hergestellt.

Bei dem Vergleich von Pyrolyseöl aus verschiedenen Biomassequellen handelt es sich um eine Cradle-to-Gate-LCA, bei der die Auswirkungen der Pyrolyseölproduktion verglichen, aber die Auswirkungen auf die Nutzung und das Ende der Lebensdauer nicht berechnet werden. Dies ist beim Vergleich der beiden Rohstoffe nicht erforderlich, da die Verwendung und die Auswirkungen des Pyrolyseöls am Ende der Lebensdauer für jede Art von Pyrolyseöl identisch sind.

Bei dem Vergleich der Holzbehandlungsmethoden handelt es sich um eine vollständige Cradle-to-Grave-Analyse. Dies ist erforder-

lich, da die Verwendung und das Ende der Lebensdauer des fossilbasierten Kreosot und der biobasierten pyrolytischen Zucker am Ende ihrer Lebensdauer unterschiedliche Umweltauswirkungen haben. In der Sensitivitätsanalyse hat sich jedoch bestätigt, dass die Wahl des End-of-Life, auch wenn sie Auswirkungen auf die Umwelt hat, die Schlussfolgerungen dieser LCA nicht beeinträchtigt.

Ergebnisse

Der Rohstoff für 1 GJ-Pyrolyseöl wird in drei Kategorien von Umweltauswirkungen verglichen: (1) Schäden für die menschliche Gesundheit, (2) Schäden an Ökosystemen und (3) die Zunahme der Ressourcenverknappung. Diese Auswirkungen ergeben sich aus den zugrunde liegenden Wirkungskategorien wie Landnutzung, Ökotoxizität und globale Erwärmung. Der Einfluss von 1 GJ Pyrolyseöl auf die globale Erwärmung ist in Abbildung 1 dargestellt.

Bei zwei von drei Wirkungskategorien, der Schädigung der menschlichen Gesundheit und der Zunahme der Ressourcenknappheit, weist die Verwendung von Gärresten aus Maissilage deutlich höhere Auswirkungen auf als die Verwendung von forstwirtschaftlichen Reststoffen. Für die dritte Wirkungskategorie, die Schäden an Ökosystemen, wurde kein signifikanter Unterschied festgestellt. Für die Holzschutzbehandlungen wurden die gleichen drei Kategorien verwendet, um die

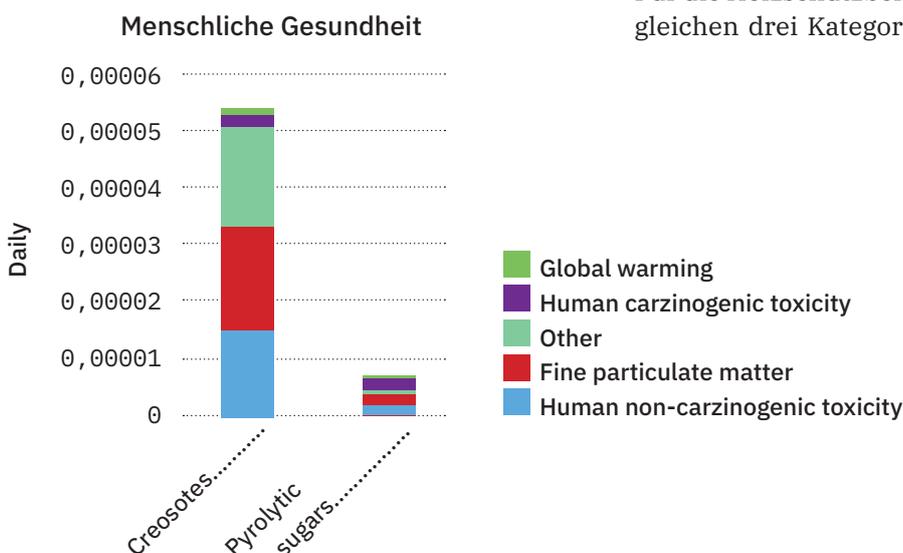


Abb. 2: Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit – Gesundheitsschäden von 1 m³a behandeltem Holz durch Kreosot oder pyrolytischen Zucker, ausgedrückt in behindertengerechten Lebensjahren.

Umweltauswirkungen von 1 m³ behandelten Holzmasten für ein Jahr zu bestimmen, einschließlich der Herstellung des Holzschutzmittels, der Verwendung des Holzmastes und des End-of-Life. Von den drei Kategorien zeigen zwei eine deutlich geringere Wirkung bei der Verwendung von pyrolytischem Zucker: Schäden für die menschliche Gesundheit und die Zunahme der Ressourcenverknappung. Die dritte Kategorie, die Schäden an Ökosystemen, zeigt keinen signifikanten Unterschied. Die größeren Auswirkungen auf die zunehmende Ressourcenknappheit sind vor allem auf die Produktion von Kreosot aus fossilen Ressourcen zurückzuführen. Die Schäden an den Ökosystemen entstehen meist durch die Landnutzung, die die nachhaltige Forstwirtschaft zur Herstellung der Holzmasten und Forstreste benötigt. Die Schädigung der menschlichen Gesundheit zeigt ein komplexeres Wirkungsmuster, das in Abbildung 2 dargestellt ist. Hier werden die wichtigsten Beiträge sowohl für das Kreosot-System als auch für das pyrolytische Zuckersystem dargestellt. Die Hauptauswirkungen für pyrolytischen Zucker sind die globale Erwärmung und die nicht krebserregende Toxizität. Der Einfluss der globalen Erwärmung entsteht durch die Energie, die beim Auftragen des pyrolytischen Zuckers auf den Holzmast benötigt wird. Die nicht krebserregende Toxizität entsteht durch die bei der Pyrolyse entstehende Asche. Für Kreosot sind die Hauptauswirkungen die globale

Erwärmung, die Produktion von Feinstaub und die krebserregende Toxizität. Die globale Erwärmung kommt hier aus dem Anwendungsprozess sowie der Produktion des Kreosots. Der Feinstaub wird hauptsächlich bei der Herstellung von Kreosot produziert. Die krebserregende Toxizität kann auf das Auslaugen von Kreosot während der Anwendung auf dem Holzmast und das Auslaugen von Kreosot während der Lebensdauer des Holzmastes zurückgeführt werden.

2. Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die wirtschaftlichen Perspektiven der zu entwickelnden neuen Produkte und Ketten wurden untersucht und eine wirtschaftliche Bewertung und Konzeption eines integrierten Business Case der vielversprechendsten Produkte wurde vorgenommen.

Im Hinblick auf den Umfang dieser ökonomischen Bewertung wurde der vielversprechendste Business Case als Ausgangspunkt genommen: die Herstellung von Pyrolysezuckern zur Modifizierung von Holz. Diese Wertschöpfungskette wurde im Rahmen des Grünes Gold Projekt weiterentwickelt, bis hin zur Entwicklung von Mustern (samples), so dass an dem Ausbau der Wertschöpfungskette weitergearbeitet werden kann. Die Ergebnisse werden in einem ausführlichen Bericht publiziert.¹ Im Folgenden findet sich eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

1 “Maissilage tot suikerfractie”, Koen Bensing en Casper Adams, afstudeerverslag Technische Bedrijfskunde (BK5) Saxion Hogeschool, Juni 2019.

Fokus

Die Studie umfasst die Ermittlung der Machbarkeit der Wertschöpfungskette vom Rohstoff bis zum Produkt. Beim Rohstoff fiel die Wahl auf die Verwendung von Maissilage. Dieser Rohstoff wurde aus einer Reihe von biogenen Reststoffen, die im Rahmen des Projektes Grünes Gold untersucht worden sind, ausgewählt, da weitere Untersuchungen gezeigt haben, dass damit die beste Pyrolyseölqualität erzielt werden konnte. Bei dem Produkt handelt es sich um den Zuckeranteil des Pyrolyseöls. Die Wertschöpfungskette setzt sich aus den folgenden vier Schritten zusammen (siehe Abb. 3):

In Bezug auf den Rohstoff (Maissilage) wird davon ausgegangen, dass er gekauft werden kann. Insbesondere in Deutschland gibt es ein großes Angebot (und eine große Nachfrage) an Maissilage. Die Zuckerfraktion ist das 'Endprodukt'. Die Struktur dieser Wertschöpfungskette sieht vor, dass dieses Produkt als Rohstoff für die Holzverarbeitung geliefert wird. Die Weiterverarbeitung dieser Zuckerfraktion erfolgt durch spezialisierte Unternehmen und ist daher nicht Gegenstand der Untersuchung. In Bezug auf die Mengen basiert die Studie auf einer Produktion von Pyrolysezuckern in einer 'typischen' Pyrolysefabrik mit einer Kapazität von 5 Tonnen (trockener) Biomasse pro Stunde (Input).

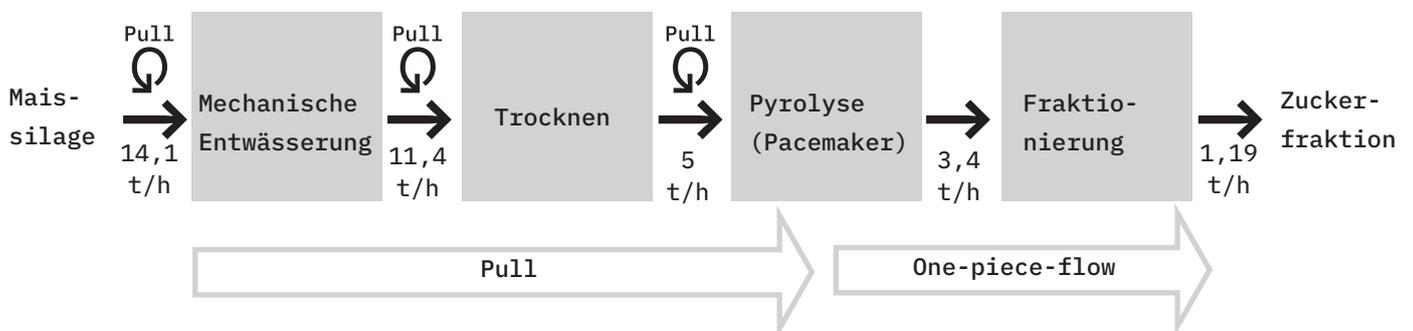


Abb. 3: Schematische Darstellung der gesamten Wertschöpfungskette von der Maissilage bis zur Zuckerfraktion.

Nähere Ausarbeitung der Prozessschritte

Vorbehandlung

Jährlich müssen 37.500 Tonnen Trockenmaissilage zur Verfügung stehen, um ausreichend pyrolysieren zu können. Das heißt 106.000 Tonnen Maissilage müssen vorbehandelt werden, da Maissilage nach der mechanischen Entwässerung immer noch einen Trockenmassegehalt von mindestens 42 % aufweist. Die Vorbehandlung dieser Maissilage wird auf die Pyrolyse abgestimmt. Die Zusammensetzung der Maissilage variiert von Jahr zu Jahr leicht, so dass sich die Wirkung auf den gesamten Prozess leicht ändert. Abhängig vom Prozentsatz des trockenen Stoffgehalts wird für die Vorbehandlung mehr oder weniger Energie benötigt.

Pyrolyse

Nach der Vorbehandlung der Maissilage wird diese zu Pyrolyseöl verarbeitet. Die Pyrolysefabrik wird im Prinzip 24 Stunden am Tag, 7 Tage die Woche betrieben. Unter der Annahme, dass der Prozess hin und wieder für Wartung oder Störungen unterbrochen wird, wird davon ausgegangen, dass die Pyrolyseanlage 7.500 Stunden im Jahr betrieben wird. Bei der Pyrolyse werden 5 Tonnen vorverarbeitete Maissilage zu 3,4 Tonnen Pyrolyseöl pro Stunde verarbeitet. Da die Maissilage bereits anforderungsgerecht vorbehandelt wurde, müssen vor der Verarbeitung zu Pyrolyseöl keine separaten Schritte durchgeführt werden, was die Voraussetzungen für einen kontinuierlichen Arbeitsprozess schafft.

Fraktionierung

Das entstehende Pyrolyseöl wird anschließend durch Extraktion fraktioniert, die mit Hilfe einer speziell entwickelten Fraktionierungsanlage durchgeführt wird. Eine weitere Vorbehandlung des Pyrolyseöls ist nicht erforderlich. Der Fraktionierungsaufbau kann gegebenenfalls so groß wie nötig skaliert werden. Dadurch kann die Fraktionierung mindestens 3,4 Tonnen Pyrolyseöl pro Stunde fraktionieren. Dabei entsteht kein Zwischenlager an Pyrolyseöl. Wie die Pyrolyseanlage muss auch die Fraktionierung 7.500 Stunden pro Jahr laufen, um die gewünschte Menge an Zuckerfraktion produzieren zu können. Das Pyrolyseöl wird in Lignin, eine wässrige Fraktion und eine Zuckerfraktion getrennt. Einen Überblick gibt die Tabelle 1.

Fraktion	Menge (v/v %)	Menge (t)
Lignin	25-30	0,85-1,02
Wässrige Fraktion	25	0,85
Zuckerfraktion	30-40	1,02-1,36

Tabelle 1: Ertrag an fraktioniertem Pyrolyseöl mit einem Input von 3,4 Tonnen Pyrolyseöl pro Stunde

Logistik

In der Wertschöpfungskette lassen sich zwei wichtige logistische Schritte unterscheiden:

- Transport (und Lagerung) der Maissilage zur Pyrolysefabrik,
- Transport der Zuckerfraktion zum Endkunden.

Da der erste Schritt in Bezug auf LKW-Verkehr und -Kosten der wichtigste ist, sollte die Pyrolysefabrik so nah wie möglich an den Gebieten, in denen der Markt für Maissilage am günstigsten ist, angesiedelt sein. Eine Analyse des deutschen Maissilagemarktes zeigt, dass die Länder Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen und Bayern die interessantesten Standorte sind. In diesen Ländern wird der größte Teil des Silomais produziert und in einem dieser Länder sollte demnach die Fabrik gebaut werden.

Ergebnis

Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse wurde an der Wertschöpfungskette Maissilage-Zuckerfraktion durchgeführt. Dabei wurden auch die Investitionskosten sowie die Betriebskosten und Erlöse der gesamten Wertschöpfungskette mitberücksichtigt. Auf der Ertragsseite wurden drei mögliche Preise für die Zuckerfraktion berücksichtigt:

- **Herstellungspreis plus:** Dabei wird ein Zuschlag von 12 % auf den Break-Even-Herstellungspreis angenommen. Daraus ergibt sich ein Verkaufspreis von 888 Euro/Tonne Zuckerfraktion.
- **Gleicher Ertrag wie bei der Energiegewinnung aus Pyrolyseöl.** Wenn von Einkünften in Höhe von 300 Euro/Tonne Rohpyrolyseöl (das ist der aktuelle Verkaufspreis des Pyrolyseöls) ausgegangen wird, dann wird für die Zuckerfraktion ein Verkaufspreis von 734 Euro/Tonne Zuckerfraktion benötigt. Dabei ist schon mitberücksichtigt, dass das Nebenprodukt Lignin zum gleichen Preis wie Pyrolyseöl (auf Energiebasis) verkauft werden kann.
- **Eine dritte mögliche Preisoption ist die wettbewerbsfähige Preisgestaltung.** Der Preis der Zuckerfraktion wird um 10% unter dem des zu ersetzenden Produkts (Furfurylalkohol) festgelegt. Daraus ergibt sich ein Preis von 930 Euro/Tonne für die Zuckerfraktion.

Die folgende Abbildung zeigt den Netto-Cashflow aus der Wertschöpfungskette für diese drei Preismodelle. Die Amortisationszeiträume reichen von 13 Jahren für die niedrigste Preisgestaltung bis zu 8 Jahren für die höchste Preisgestaltung.

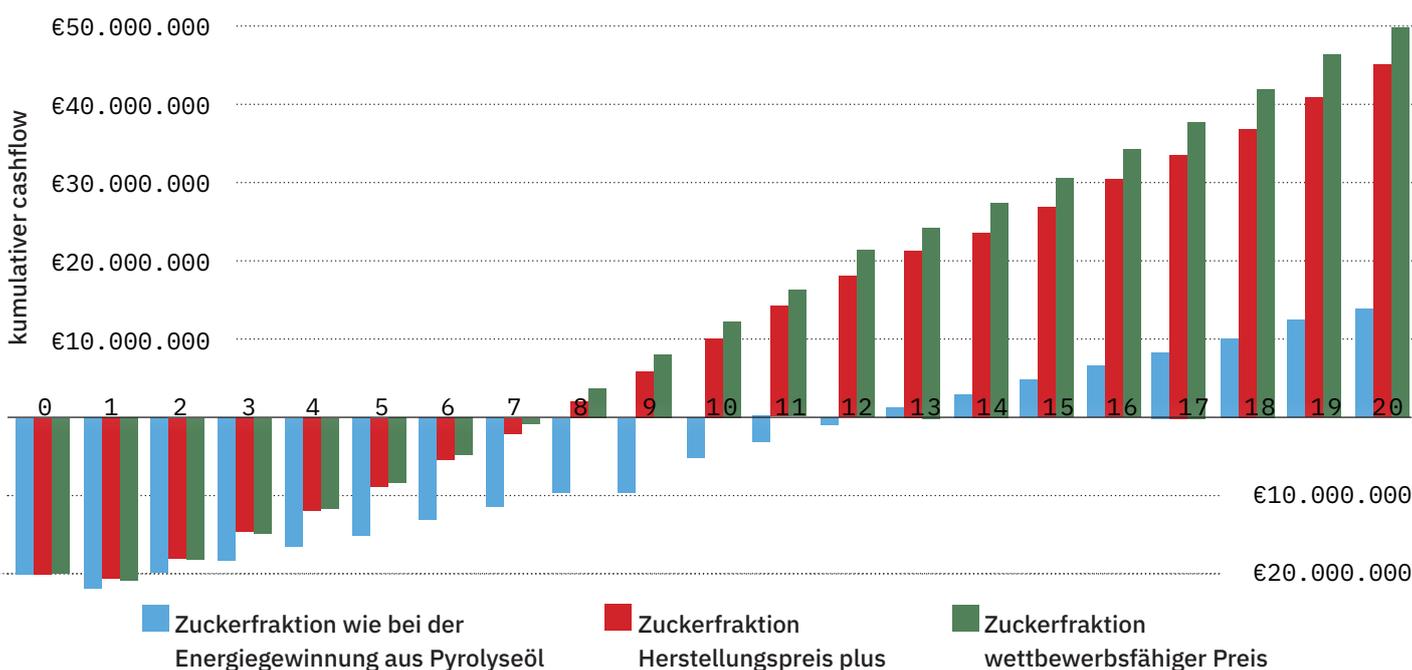


Abb. 4: Cashflow aus Maissilage - Zuckerfraktion für drei Preisgestaltungen

Die Struktur der Kosten – im Falle der wettbewerbsfähigen Preisgestaltung – ist in Abbildung 5 dargestellt, wobei deutlich wird, dass die Kosten der Maissilage eine wichtige Kostenkomponente darstellen. Dies gilt auch für holzige Rohstoffe wie bei der Empyro-Fabrik. Die Abschreibungen machen einen wesentlichen Teil der Kosten aus, gefolgt von den Transportkosten. Wie erwartet, sind die Transportkosten der Maissilage deutlich höher als die Transportkosten der Zuckerfraktion. Das bedeutet, dass die Wahl, die Transportkosten für Maissilage zu minimieren, indem die Transportwege so gering wie möglich gehalten werden, die richtige war.

Schlussfolgerungen

In diesem Arbeitspaket wurden die Umweltauswirkungen der Pyrolyse und ihrer Anwendung in Produkten mit Hilfe einer Lebenszyklusanalyse untersucht. Darüber hinaus wurde eine Wirtschaftlichkeitsanaly-

se der gesamten Wertschöpfungskette vom Biomasserohstoff bis zur Pyrolyseölfraction durchgeführt.

Im Hinblick auf die Umweltverträglichkeitsprüfung wurden zwei Fallstudien durchgeführt. Zunächst wurden die Umweltauswirkungen der Herstellung von Pyrolyseöl aus forstwirtschaftlichen Rückständen mit den Umweltauswirkungen der Pyrolyseölproduktion aus Maisgärresten verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Herstellung von Pyrolyseöl aus forstwirtschaftlichen Rückständen eine geringere Umweltbelastung hat als Pyrolyseöl aus Maisgärresten. Das bedeutet nicht automatisch, dass forstwirtschaftliche Reststoffe immer der bessere Rohstoff sind, sondern nur, dass dies in dieser ausgewählten Situation der Fall ist, schließlich handelt es sich bei den Gärresten um minderwertige Rohstoffe.

Der zweite Fall, der verglichen wurde, betrifft den Holzschutz. Der Holzschutz mit Pyrolysezucker wurde mit dem Holzschutz auf fossiler Basis (Kreosotöl) verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Verwendung von Pyrolysezuckern eine geringere Umweltbelastung hat als die fossile Alternative, zum einen, weil die Pyrolysezucker aus natürlichen Rohstoffen (biobasiert) hergestellt werden und zum anderen, weil die Toxizität geringer ist als bei Kreosotöl.

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse hat gezeigt, dass die gesamte Wertschöpfungskette von der Pyrolyse der Maissilage über die Fraktionierung des Öls bis hin zur Erstellung der Zuckerfraktion für die Holzverarbeitung wirtschaftlich machbar ist.

Der Wertstrom, der Prozess, vom Einkauf der Maissilage bis zur Lieferung des Endprodukts der Zuckerfraktion an den Abnehmer, sollte

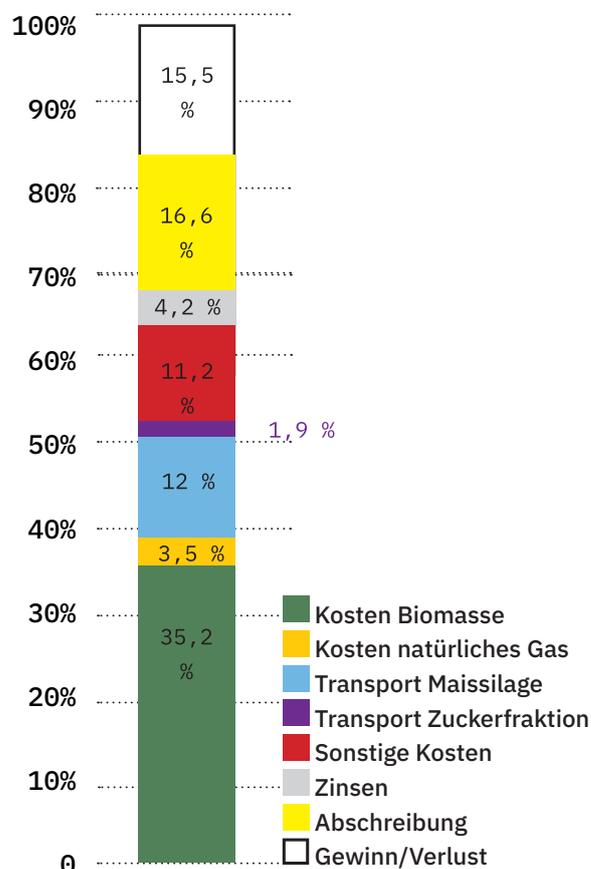


Abb. 5: Struktur der Herstellungspreise der Zuckerfraktion (wettbewerbsfähige Preisgestaltung)

vom Trockenmasseanteil der Maissilage ausgehen. Wenn die Kapazität auf die Kundennachfrage des Endverbrauchers abgestimmt wird, führt dies zu einem wirtschaftlich tragfähigen Prozess, der Einnahmen aus dem Hauptprodukt, der Zuckerfraktion, generiert, unabhängig von der Preisgestaltung und den Zusatzprodukten Lignin und elektrischem Strom.

Es wird empfohlen, zu untersuchen, ob die Energiekosten der Pyrolysefabrik gesenkt werden können, da sie unter den derzeiti-

gen Annahmen (42 % des Maissilageinsatz) nicht energieautark läuft. Weitere Empfehlungen sind, den politischen Widerstand in Deutschland gegen die energetische Nutzung von Mais bei der Entscheidungsfindung zu berücksichtigen. Es wird auch empfohlen, Anwendungen für zwei Abfallströme aus der Wertschöpfungskette, die wässrige Fraktion (Nebenprodukt der Fraktionierung) und die Druckfeuchtigkeit (Nebenprodukt der mechanischen Entwässerung) zu entwickeln. Eine Fermentation der wässrigen Fraktion könnte möglich sein.

SCHLUSSWORT

Mit dem Projekt Grünes Gold ist es gelungen, erstens nachhaltige Pyrolyseverfahren für minderwertige Biomasseströme auszuarbeiten und zweitens durch Fraktionierung hochwertige Anwendungen von Pyrolyseöl für Holzschutzmittel, Farben und Harze zu entwickeln. Der Schlüssel zu diesem Erfolg lag vor allem in der in zweifacher Hinsicht grenzüberschreitenden Zusammenarbeit: zwischen Deutschland und den Niederlanden und zwischen Wirtschaft und Wissenschaft. Mit den beiden Hochschulen, dem Fachbereich Energie Gebäude Umwelt von der FH Münster und der Academie Life Science, Engineering & Design von der Saxion Hochschule, waren zwei Institute eingebunden, die nicht nur sehr viel Expertise beisteuerten, sondern sich auch optimal ergänzten. Der Analyseprozess wurde von WESSLING, einem der beteiligten KMU, unterstützt. Von Seiten der übrigen Unternehmen wurden einerseits Rohstoffe und Biomasseströme geliefert (Lohmann und Alba Baving) und an-

dererseits wichtige Beiträge zur Umsetzung der Forschungsergebnisse in die Praxis geleistet (BTG und Foreco). Bei BTG wurden die Pyrolyseverfahren in großem Maßstab getestet und fortentwickelt und bei Foreco wurden die Anwendungen als Holzschutzmittel und Farbe in der Praxis getestet und weiter optimiert. Die bevorstehende Marktreife der Produkte und geplante Patentanfragen sind greifbare Ergebnisse dieses Prozesses.

Allen Projektpartnern und Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die sich in dieses Projekt eingebracht haben, sei an dieser Stelle ein herzlicher Dank ausgesprochen. Wir sind davon überzeugt, dass die enge Zusammenarbeit und die vertrauensvollen Netzwerke, die sich daraus ergeben haben, weit über die Förderperiode hinaus Bestand haben werden. Ein besonderer Dank gilt auch dem INTERREG Programmmanagement, das uns zu jeder Zeit bei der administrativen und förderrechtlichen Durchführung des Projektes tatkräftig unterstützt hat.

Johannes Reef / Frederik Wanink
DNL-contact

Steinfurt, im August 2019