

Mechanisch-thermische Konversion von Agrarreststoffen zur Herstellung geformter Adsorbentien

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Katja Schaldach, M.Sc.

geboren am 06.09.1990 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Bräuer, Freiberg

Prof. Dr.-Ing. Werner Sitzmann, Hamburg

Tag der Verleihung: 22.06.2022

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt und indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas S. Bräuer

Dr.-Ing. Volker Herdegen

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 21.10.2021

Katja Schaldach

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Bräuer für die Möglichkeit der Promotion am *Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Umwelt- und Naturstoffverfahrenstechnik* der *TU Bergakademie Freiberg* und für seine Begleitung der Promotion. Prof. Dr.-Ing. Werner Sitzmann danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens. Bei Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke bedanke ich mich für die initiale Möglichkeit zur Promotion und die Betreuung zu Beginn der Promotionszeit.

Ein weiterer Dank gilt Dr.-Ing. Hans-Werner Schröder, in dessen Arbeitsgruppe *Naturstoffverfahrenstechnik* ich die zahlreichen experimentellen Arbeiten durchführen, viele Versuchsanlagen nutzen und diese bei Bedarf anpassen konnte.

Die Umsetzung der experimentellen Arbeiten wurde durch die tatkräftige Unterstützung der technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter sowie durch die Mitarbeiter der elektronischen und mechanischen Werkstatt mitgetragen. Besonders danke ich dabei Regina Weber für ihre ausdauernde Hilfe bei der Probenherstellung sowie Dipl.-Ing. (FH) Carmen Müller für die Unterstützung bei der Probencharakterisierung.

Den zahlreichen Studierenden, die mich im Rahmen ihrer Qualifizierungsarbeiten sowie als studentische und/oder wissenschaftliche Hilfskräfte unterstützt haben, danke ich ebenfalls.

Weiterhin danke ich den Kolleginnen und Kollegen des Instituts, die mich in fachlichen Diskussionen aber auch moralisch, besonders in der letzten Phase der Promotion, unterstützt haben. Namentlich erwähnen möchte ich dabei Dr.-Ing. Franz Fehse sowie Martin Dirauf, M.Sc. und Felix Spiske, M.Sc..

Ein sehr großer Dank gilt Dr.-Ing. Volker Herdegen, mit dem ich in umfassenden Diskussionen die Ergebnisse der Arbeit besprechen und Lösungen für auftretende Hindernisse finden konnte, der mich bei Hürden mit Ratschlag und Motivation unterstützt und damit entscheidend zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Allen Freundinnen und Freunden, die mir mit offenem Ohr, gutem Rat sowie ab und an notwendiger Ablenkung zu Seite standen, danke ich gleichfalls.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt und hinter mir steht.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis.....	IX
Symbolverzeichnis.....	XII
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen	3
2.1 Zusammensetzung und struktureller Aufbau biogener Reststoffe	3
2.1.1 Aufkommen biogener Reststoffe	3
2.1.2 Stoffliche Zusammensetzung biogener Reststoffe.....	5
2.1.3 Struktureller Aufbau biogener Reststoffe.....	7
2.2 Pelletierung biogener Rohstoffe.....	10
2.2.1 Wirkungsweise der Pelletierung	10
2.2.2 Stand der Forschung zur Einflussnahme auf die spezifischen Eigenschaften von Pellets aus biogenen Rohstoffen.....	14
2.3 Charakterisierung und Herstellung technischer Adsorbentien.....	20
2.3.1 Begriffsklärung, Einteilung und typische Eigenschaften technischer Adsorbentien	20
2.3.2 Stand der Forschung zu Wandlungsvorgängen und ihren Effekten bei der Herstellung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien aus biogenen Rohstoffen.....	28
2.4 Ableitung der Aufgabenstellung zur Herstellung von geformten Adsorbentien aus Agrarreststoffen	42
3 Material und Methoden.....	45
3.1 Untersuchte biogene Reststoffe	45
3.2 Herstellung der Produkte und Begriffsklärung	47
3.2.1 Herstellung der Biomassepellets	49
3.2.2 Pyrolyse der biogenen Reststoffe und Pellets.....	50

3.2.3	Aktivierung der Biomassen und Formkohlen.....	53
3.3	Charakterisierung der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Produkte	57
3.3.1	Stoffliche Zusammensetzung	57
3.3.2	Mechanisch-physikalische Eigenschaften	59
3.3.3	Adsorptionsspezifische Eigenschaften.....	61
3.4	Vorgehensweise zur empirischen Modellentwicklung.....	63
3.5	Fehlerbetrachtung.....	65
4	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	68
4.1	Charakterisierung der eingesetzten Rohstoffe.....	68
4.2	Auswahl geeigneter Mischungszusammensetzungen und Pelletierbedingungen zur Herstellung von Formkohlen	71
4.3	Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Eigenschaften der Formkohle.....	79
4.3.1	Einfluss des Pelletwassergehaltes auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen.....	79
4.3.2	Einfluss des Pyrolyseregimes auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen	84
4.4	Einfluss von Aktivierungsschritten auf die Eigenschaften der Formaktivkohlen .	89
4.4.1	Einfluss der chemischen Aktivierung der Biomassen	89
4.4.2	Einfluss der Aktivierung der Formkohlen.....	96
5	Empirische mathematische Modellentwicklung	101
5.1	Auswahl relevanter Einflussgrößen und Zielgrößen für die empirische Modellentwicklung.....	101
5.2	Modellentwicklung zur Abbildung der spezifischen Oberfläche anhand ausgewählter Einflussgrößen.....	105
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	111
7	Literatur.....	115
8	Anhang	138
A.	Recherche zur Zusammensetzung ausgewählter Agrarreststoff	139

B. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Herstellung von Biomassepellets	149
C. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Aktivierung von (pyrolysierten) Agrarreststoffen.....	152
D. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Herstellung (geformter) Kohlenstoffadsorbentien aus Reisstroh und Bagasse	154
E. Übersicht über die Ball Pan Hardness und spezifische Oberfläche kommerziell erhältlicher Form(aktiv)kohlen	165
F. Übersicht über die genutzten Messgeräte und die zugehörigen Messfehler	166
G. Zusammensetzung der Aschen aus Bagasse und Reisstroh	167
H. Übersicht über ausgewählte Charakteristika der hergestellten Formkohlen und kommerziell erhältlicher Produkte	168

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1. Aufbau der Zellwand aus a) Mittellamelle, Primär-, Sekundärwand, b) Makro-, Mikrofibrillen und Micellen und c) Hemicellulose, Cellulose und Lignin nach [31]	7
Abbildung 2-2 Silica-Verteilung (violett) in der Struktur von Reisblättern nach [15]	9
Abbildung 2-3. Vorgänge im Schüttgut bei der Druckagglomeration nach [41 (S. 233)]	11
Abbildung 2-4. Prinzip der Pressagglomeration in einer Flachmatrizenpresse nach [41 (S. 270)]	13
Abbildung 2-5. Teilschritte der Adsorption nach [82 (S. 4)]	20
Abbildung 2-6. Isothermentypen (Physisorption) nach [83]	23
Abbildung 2-7. Klassifizierung von Hystereseschleifen nach [83]	24
Abbildung 2-8. Abbau von den Biomassehauptbestandteilen Hemicellulose, Cellulose, Lignin am Beispiel von Holz bei langsamer pyrolytischer Zersetzung nach [8 (S. 1237)]	29
Abbildung 2-9. Phasen und Reaktionsprodukte der pyrolytischen Zersetzung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin [106 (S. 17)]	30
Abbildung 2-10. Herstellung technischer, geformter, kohlenstoffhaltiger Adsorbentien nach [88 (S. 1-25), 90 (S. 234-239)]	40
Abbildung 3-1. Verwendetes a) Reisstroh nach der Vorzerkleinerung und b) Bagasse nach der Auflockerung	45
Abbildung 3-2. Prozessschema zur Herstellung der Form(aktiv)kohlen aus Biomassen mittels Pelletierung und Pyrolyse	47
Abbildung 3-3. Allgemeine Darstellung des genutzten Pyrolyse Regimes in Anlehnung an das Aufheizregime nach Vollmaier [161 (S. 19-33)]	50
Abbildung 3-4. Anordnung der Pyrolysegefäße in der Laborretorte zum Test der Temperaturverteilung und deren Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen	51
Abbildung 3-5. Temperaturentwicklung in der Laborretorte (links) und spezifische Oberfläche des pyrolysierten Reises (rechts) in Abhängigkeit von der Position in der Retorte	52

Abbildung 3-6. Versuchsstand zur chemischen Aktivierung von Biomassen für die Herstellung von Formaktivkohlen aus Reisstroh und Bagasse	54
Abbildung 3-7. Versuchsstand zur Gasaktivierung von Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh	55
Abbildung 3-8. Zusammenhang zwischen Ball Pan Hardness und Sturzfestigkeit als Maße für die Abriebfestigkeit von Pellets und Formkohlen.....	61
Abbildung 4-1. Zusammensetzung aus der Immediatanalyse und makromolekulare Zusammensetzung der genutzten Agrarreststoffe (Bagasse, Reisstroh).....	69
Abbildung 4-2. Zusammensetzung aus der Elementaranalyse der genutzten Agrarreststoffe (Bagasse, Reisstroh).....	70
Abbildung 4-3. Spezifische Oberfläche und Ball Pan Hardness von Formkohlen (FK) aus biogenen Mischungen auf der Basis von Bagasse und Reisstroh bei variablen Prozessbedingungen und Abnahme der Ball Pan Hardness der Formkohlen bezogen auf die zugehörigen Biomassepellets (Blasen); vgl. Tabelle 4-2 für Pelletierbedingungen und ermittelte Kennwerte	73
Abbildung 4-4. Formkohle (oben) und Biomassepellet (unten) aus a) Reisstroh und b) Bagasse.....	74
Abbildung 4-5. Spezifische Oberfläche bzw. ausbeutebezogene, spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Biomassepellets aus Bagasse (blau) und Reisstroh (rot) mit unterschiedlichen Wassergehalten.....	79
Abbildung 4-6. a) Verteilung und b) Anteil von Porenradienklassen nach DFT-Modell der Formkohlen aus Bagasse (links) und Reisstroh (rechts) in Abhängigkeit vom Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse	80
Abbildung 4-7. Ausschnitt der Porenradienverteilung nach DFT-Modell der Formkohlen aus Bagasse (links) und Reisstroh (rechts) in Abhängigkeit vom Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse	81
Abbildung 4-8. Spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Pellets aus Bagasse (B) und Reisstroh (RS) mit einem Wassergehalt von 10 wt%, die unter initialer regulärer Atmosphäre, N ₂ -, CO ₂ - oder H ₂ O-Atmosphäre pyrolysiert wurden	82
Abbildung 4-9. Spezifische Oberfläche von Formkohlen aus Bagasse (B) oder Reisstroh (RS) in Abhängigkeit von der Knickpunktemperatur a) ohne und b) mit einstündiger Knickpunkthaltezeit sowie der Einsatzposition der Biomassepellets in der Retorte (I – Retorteneingang; II – Retortenende).....	85

Abbildung 4-10. Einfluss der Knickpunktemperatur des Pyrolyseregimes a) ohne und b) mit einstündiger Knickpunkthaltezeit auf die Porenradienverteilung von Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh (Position I in der Retorte)	87
Abbildung 4-11. Relative Änderung der stofflichen Biomassezusammensetzung (Aschegehalt, Gehalt flüchtiger Bestandteile) und der spezifischen Oberfläche der chemisch aktivierten Bioaktivkohlen (ausgefüllte Blasen – Zunahme; nicht ausgefüllte Blasen – Abnahme) aus Reisstroh (RS) und Bagasse (B) in Abhängigkeit von der Aktivierungslösung bei unterschiedlichen Aktivierungskonzentrationen, -dauern, -temperaturen und Feststoff-Lösung-Mischungsverhältnissen (dargestellt sind alle durchgeführten Einzelversuche)	90
Abbildung 4-12. Optischer Eindruck von Reisstroh a) im Originalzustand und nach der chemischen Aktivierung mit b) Phosphorsäure, c) Zinkchlorid und d) Kalilauge.....	91
Abbildung 4-13. Einfluss der Konzentration der Aktivierungslösung und -dauer auf die prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche der Bioaktivkohle (ausgefüllte Blasen – Zunahme; nicht ausgefüllte Blasen – Abnahme) am Beispiel der chemischen Aktivierung von Reisstroh (RS) und Bagasse (B) mit siedenden KOH-Lösungen und Wasser	93
Abbildung 4-14. Spezifische Oberfläche und ausbeutebezogene spezifische Oberfläche von Formkohlen (FK) und biomasseaktivierten Formaktivkohlen (FAK) aus Reisstroh (RS) und Bagasse (B) in Abhängigkeit vom Pelletwassergehalt $w(P)$ vor der Pyrolyse	95
Abbildung 4-15. Einfluss der chemischen Aktivierung auf den Aschegehalt und die spezifische Oberfläche von Formaktivkohlen aus Reisstroh bei Raumtemperatur (RT) und Siedetemperatur (ST) mit a) Wasser, b) 10%iger Salzsäure und c) 2 mol/l Kalilauge.....	96
Abbildung 4-16. Einfluss der Gasaktivierung von Formkohlen (FK) aus Reisstroh (rot) und Bagasse (blau) mit Stickstoff, CO_2 , Wasserdampf sowie einer Mischung aus CO_2 und Wasserdampf für die Aktivierungsdauer von 1 h und 2 h.....	99
Abbildung 5-1. Korrelation zwischen Masseumsatz und spezifischer Oberfläche von Formkohlen (FK) aus Reisstroh (RS), Bagasse (B) mit tlw. Stärkezusatz in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.....	102
Abbildung 5-2. Boxplots der Zielgrößen a) Ball Pan Hardness und b) spezifischen Oberfläche von Formkohlen (FK) aus Reisstroh (RS), Bagasse (B) mit tlw. Stärkezusatz in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen.....	103
Abbildung 5-3. Darstellung der prozentualen Residuen aus der Modellentwicklung zur Abbildung der spezifischen Oberfläche von Formkohlen aus Reisstroh, Bagasse und	

Mischungen der Biomassen (tlw. Stärkezusatz) für den ausgewählten Datensatz für die beiden komplexen Modellansätze ($p < 0,2$).....	106
Abbildung 5-4. Paritätsplot für die experimentell und theoretisch ermittelten spezifischen Oberflächen anhand von multiplen, nicht-linearen Regressionsmodellen mit Wechselwirkungen sowie mit Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen für die Formkohlen aus Reisstroh, Bagasse und Stärke ($p < 0,2$).....	107
Abbildung 5-5. Einfluss der Summenglieder der Formel des multiplen, nicht-linearen Regressionsmodell mit Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen ($p < 0,2$) auf die theoretisch ermittelte, spezifische Oberfläche	109

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1. Vor- und Nachteile von Agrarreststoffen und Biomassen für die (Weiter-)Nutzung [7, 26, 27].....	4
Tabelle 2-2. Übersicht über die Elementarzusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe anhand gemittelter Literaturdaten mit absoluter Schwankungsbreite (vgl. Anhang A)	5
Tabelle 2-3. Übersicht über die mittlere Zusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose, Lignin anhand gemittelter Literaturdaten mit absoluter Schwankungsbreiten (vgl. Anhang 8).....	9
Tabelle 2-4. Einteilung technischer Adsorbentien mit ausgewählten Charakteristika, ihrem typischen Wertebereich und exemplarischen Anwendungsgebieten [82 (S. 13-41), 105 (S. 306)].....	27
Tabelle 2-5. Übersicht über die mittlere Immediatzusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe anhand gemittelter Literaturdaten mit absoluter Schwankungsbreite (vgl. Anhang A)	32
Tabelle 2-6. Vor- und Nachteile der Vorgehensweise bei der konventionellen chemischen Aktivierung der Biomassen vor der pyrolytischen Zersetzung [124, 126].....	33
Tabelle 2-7. Zielbereich der Ball Pan Hardness und spezifischen Oberfläche für die erzeugten Adsorbentien auf der Grundlage typischer Werte kommerziell erhältlicher Produkte.....	41
Tabelle 3-1. Übersicht über die zusätzlich eingesetzten Rohstoffe, Chemikalien und Gase mit ausgewählten Spezifikationen	46
Tabelle 3-2. Gewählte, konstante Einstellungen der eingesetzten Apparate und Maschinen für die Herstellung von Pellets.....	48
Tabelle 3-3. Übersicht über die verwendeten Vorschriften zur Bestimmung der Immediat- und Elementaranalyse, Aschezusammensetzung sowie des ADF- und ADL-Gehaltes für die Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Bio- bzw. Form(aktiv)kohlen	57
Tabelle 3-4. Aus der Agglomeratgröße resultierender Siebschnitt für die Bestimmung der Sturzfestigkeit.....	59

Tabelle 3-5. Aus der Agglomeratgröße resultierender Siebschnitt für die Bestimmung der Ball Pan Hardness nach ASTM D3802 [85]	60
Tabelle 3-6. Übersicht über die verwendeten Matlab-Funktionen zur Auswahl und Erstellung multipler Regressionsmodelle	64
Tabelle 3-7. Mittelwert und Standardabweichung der aufgenommenen Messwerte bei der Herstellung von Formkohlen aus Reisstroh zur exemplarischen Abweichungsabschätzung anhand der zehnfachen Versuchswiederholung.....	66
Tabelle 4-1. Extraktgehalt bei der Extraktion von Reisstroh und Bagasse mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Wasser vgl. [174 (S. 23-24)].....	69
Tabelle 4-2. Spezifische Oberfläche und Ball Pan Hardness von Formkohlen (FK) und Biomassepellets sowie Abnahme der Ball Pan Hardness durch Pyrolyse der Pellets bei variabler Mischungszusammensetzung und Flachmatrizenpresseneinstellungen	72
Tabelle 4-3. Günstige, vorgegebene Parameter (VG) zur Herstellung von Pellets aus Reisstroh und Bagasse sowie resultierende Reaktionsgrößen (RG) (Mittelwerte mit Standardabweichung).....	77
Tabelle 5-1. Übersicht über die Variationsbreite der einzelnen Einflussgrößen und Zielgrößen bei der Herstellung von Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse als Basis für die empirische Modellentwicklung.....	102
Tabelle 5-2. Modellgleichungen zur multiplen, linearen und nicht-linearen Regression mit Wechselwirkungen und quadratischen Zusammenhängen zur Abbildung der spezifischen Oberfläche von Formkohlen aus Reisstroh, Bagasse und Stärke in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Abhängigkeit von den Einflussgrößen sowie Angaben zur zugehörigen Modellgüte	105
Tabelle 5-3. Validierung der theoretisch ermittelten, spezifischen Oberfläche von Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse anhand multipler, nicht-linearer Regressionsmodelle mit Berücksichtigung von Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen	108
Tabelle 8-1. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Bagasse, Teil 1..	139
Tabelle 8-2. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Bagasse, Teil 2.	140
Tabelle 8-3. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Biertreber	141
Tabelle 8-4. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisspelzen, Teil 1	142

Tabelle 8-5. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisspelzen, Teil 2	143
Tabelle 8-6. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisstroh, Teil 1	144
Tabelle 8-7. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisstroh, Teil 2	145
Tabelle 8-8. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Weizenstroh, Teil 1	146
Tabelle 8-9. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Weizenstroh, Teil 2	147
Tabelle 8-10. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Weizenstroh, Teil 3.....	148
Tabelle 8-11. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Pelletierung von Biomassen und Agrarreststoffen inklusive eingestellter Herstellungsparameter (EPK-Einzelpresskanal; FMP-Flachmatrizenpresse; RMP-Ringmatrizenpresse).....	149
Tabelle 8-12. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur chemischen Aktivierung und Gasaktivierung von Agrarreststoffen bzw. den pyrolysierten Feststoffen	152
Tabelle 8-13. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Verarbeitung von Reisstroh zu (geformten) Kohlenstoffadsorbentien.....	154
Tabelle 8-14. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Verarbeitung von Bagasse zu (geformten) Kohlenstoffadsorbentien.....	160
Tabelle 8-15. Überblick über die Ball Pan Hardness und spezifische Oberfläche kommerziell erhältlicher Form(aktiv)kohlen (Herstellerangaben)	165
Tabelle 8-16. Genutzte Messgeräte mit zugehörigem Gerätefehler und Anwendungsgebiet	166
Tabelle 8-17. Zusammensetzung der Aschen aus Bagasse und Reisstroh.....	167
Tabelle 8-18. Vergleich von Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh mit kommerziell erhältlichen Produkten.....	168

Symbolverzeichnis

In der folgenden Übersicht werden die in den vorliegenden genutzten Abkürzungen, Symbole mit den zugehörigen Einheiten sowie die verwendeten Indices aufgeführt.

Abkürzung/ <i>Symbol</i>	Einheit	Bezeichnung
A		Asche
Ad		Additiv/ Bindemittel
ADF		nicht-säurelösliche Fasern
ADL		nicht-säurelösliches Lignin
b		Koeffizient
B		Bagasse
<i>BPH</i>	%	Ball Pan Hardness
<i>c</i>	mol/l	Konzentration
<i>C</i>		BET-Konstante
Cell		Cellulose
C_{fix}		fixer Kohlenstoff
<i>d</i>	mm	Durchmesser
div.		divers
DSZ		Doppelschneckenextruder
F		flüchtige Bestandteile
FAK		Formaktivkohle
FK		Formkohle
FMP		Flachmatrizenpresse
<i>i</i>	-	Schnittpunkt mit y-Achse
k.A.		keine Angabe
<i>l</i>	mm	Länge
Lig		Lignin
<i>m</i>	g	Masse
M		Mischung
<i>MAE</i>	div.	mittlerer, absoluter Fehler
<i>MAPE</i>	%	mittlerer, relativer Fehler
MB		Methylenblau
<i>n</i>	mol	Stoffmenge
<i>p</i>	-	Signifikanzwert
P		Pellet
<i>pH</i>	-	pH-Wert
p/p^0	-	Relativdruck (Partialdruck/Sättigungsdampfdruck)
p.a.		pro analysi (analysenrein)
<i>r</i>	nm	Radius
R^2	%	Bestimmtheitsmaß
R^2_{korr}	%	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
<i>Res</i>	div.	Residuum
RG		Reaktionsgröße
RS		Reisstroh

s	-	Geradenanstieg
S_{BET}	$m^2/g(FK)$	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
S_{BET}^*	$m^2/g(P)$	ausbeutebezogene spezifische Oberfläche
SF	%	Sturzfestigkeit
St		Stärke
t	s	Zeit
T	°C	Temperatur
techn.		technisch
V	l	Volumen
VG		Vorgabe
w	wt%	Wassergehalt
X		beliebiger Datensatz, Wert
Y	wt%	Masseumsatz
Z		beliebiger Spaltenvektor
zM		zerkleinerte Mischung
ω	wt%	Masseanteil

Indices	Bezeichnung
1, 2, 3, 4	laufende Nummer
abs	absolut
ads	adsorbiert
an	analysenfeucht
BET	nach Brunauer, Emmet, Teller
CA	chemische Aktivierung
exp	experimentell
f	feucht
GA	Gasaktivierung
ges	gesamt
j	Laufvariable
M	Monoschicht
Knick	Knickpunkt
Knick+1h	Knickpunkt mit 1h Haltezeit
Pore	Pore
Pyr	Pyrolyse
rel	relativ
t	trocken
th	theoretisch
waf	wasser- und aschefrei
wf	wasserfrei

1 Einleitung

Im Zuge des weltweit steigenden Nahrungsmittelbedarfs fallen zunehmend mehr Agrarreststoffe als Nebenprodukt der Ernte und der Verarbeitung von landwirtschaftlichen Erzeugnissen an. Weltweit in beträchtlichen Mengen vorkommende Agrarreststoffe sind beispielsweise Reisstroh und Bagasse [1]. Derzeit werden diese Reststoffe vor allem in Schwellen- und Entwicklungsländern kaum genutzt. Ein Großteil wird direkt auf dem Feld oder im feuchten Anfallzustand in der Fabrik verbrannt oder auf Deponien gelagert. Dabei bleibt, ungeachtet der entstehenden Umweltgefährdungen, vor allem das rohstoffliche Potential der Agrarreststoffe ungenutzt [2, 3]. Eine Alternative zur unkontrollierten Verbrennung bzw. Deponierung der Reststoffe bietet die wertsteigernde, stoffliche Nutzung, bei der die Biomassen zu marktfähigen Produkten weiterverarbeitet werden und sich so neben den ökologischen auch ökonomische Vorteile ergeben. Die gängigste Variante zur Verarbeitung von Agrarreststoffen ist deren Verwertung zu Biogas oder Biomassepellets als Einsatzstoffe für eine spätere energetische Nutzung. Aber auch die stoffliche Nutzung als Tierfutter, Düngemittel bzw. Bodenverbesserungsstoff oder Nährmedium für die Pflanzen- und Mikroorganismenzucht, als Baustoff oder Zusatz für Biokunststoffe, als Basis für die Papierherstellung sowie als Rohstoff zur Gewinnung von Plattformchemikalien, wie cyclischen organischen Verbindungen oder Kohlenhydraten, sind bereits untersucht worden [3–5].

Durch die weltweit immer weiter steigenden Anforderungen an die Abreinigung von Abluft- und Abwasserströmen ergibt sich auch die Nachfrage nach Adsorbentien, die für diese Zwecke eingesetzt werden können. Typische Einsatzstoffe zur Herstellung von biogenen Adsorbentien sind beispielsweise Kokoschalen, aber auch Braun- und Steinkohle, die mittels Pyrolyse in eine poröse Kohlenstoffmatrix gewandelt werden. Um fossile Ressourcen zu schonen, wird verstärkt nach alternativen, nachwachsenden Rohstoffquellen für die Aktivkohlenherstellung gesucht. Für deren Herstellung bieten sich Agrarreststoffe als Ausgangsmaterial an.

Besonders geformte Aktivkohlen besitzen den Vorteil, dass sie in durchströmten Schüttungen zur Reinigung fluider Ströme eingesetzt werden können, ohne dass zu große Druckverluste resultieren. Diese werden aktuell mittels bindemittelbasierter

Agglomeration des pyrolysierten, pulverförmigen Feststoffes hergestellt, bevor sich eine Nachpyrolyse anschließt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll daher eine neue vorteilhafte Prozessroute entwickelt werden, um die Agrarreststoffe Reisstroh und Bagasse zu geformten Adsorbentien umzuwandeln. Dabei werden umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Anpassung der einzelnen Prozessschritte durchgeführt, wie Zerkleinern/Zerfasern, Agglomeration, Pyrolyse und die zusätzliche Aktivierung mit chemischen Lösungen oder Gasen. Ziel ist es dabei, mit Fokus auf die mechanische Festigkeit und die spezifische Oberfläche Produkteigenschaften zu erreichen, die auf einem mit kommerziell erhältlichen Produkten vergleichbaren Niveau liegen.

Auf der Grundlage einer Vielzahl von experimentell ermittelten Datensätze wird außerdem ein empirisches mathematisches Modell entwickelt, um die Produkteigenschaften anhand der angepassten Herstellungsbedingungen abbilden zu können.

2 Grundlagen

Die Herstellung geformter Adsorbentien aus Agrarreststoffen erfordert Kenntnisse der Biomassezusammensetzung, welche sich auf das Agglomerations- und Pyrolyseverhalten auswirken bzw. mit diesen wechselwirken. In den folgenden Abschnitten werden daher ausgehend von der Zusammensetzung und Struktur von Biomassen deren Verhalten bei der Verarbeitung bzw. Umwandlung zu Biomassepellets bzw. kohlenstoffhaltigen Adsorbentien betrachtet und Möglichkeiten zur Charakterisierung der (Zwischen-)Produkte vorgestellt.

2.1 Zusammensetzung und struktureller Aufbau biogener Reststoffe

Üblicherweise erfolgt die Einteilung von Biomassen in holzartige, halmgutartige und aquatische. Teilweise wird noch die Gruppe industriell verarbeiteter Biomassen bzw. deren Rückstände hinzugefügt, wobei in diese Gruppe oftmals auch menschliche und tierische Reststoffe gezählt werden. Die Grenzen zwischen halmgutartigen Biomassen und industriell verarbeiteten Biomassen kann dabei fließend sein, wie z.B. bei Stroh und Spelzen. Diese können zu den halmgutartigen Biomassen gezählt werden, da keine Veränderung ihrer stofflichen Zusammensetzung bei der Ernte und Getreideverarbeitung erfolgt mit Ausnahme des Wassergehaltes durch eine eventuelle (Luft-)Trocknung. Manche Literaturstellen bezeichnen jedoch nur komplette Pflanzen als halmgutartige Biomassen und einzelne Pflanzenteile wie Halme/ Stroh als bereits industriell verarbeitete Biomassen. [6, 7, 8 (S. 5)]

Im Folgenden werden diese Grenzfälle zu den industriell verarbeiteten Biomassen, biogenen Reststoffen bzw. Agrarreststoffen gezählt. Weitere typische Agrarreststoffe sind z.B. Bagasse, Nussschalen, Maisstroh und -spindeln oder Ölpressekuchen [9 (S. 169)].

2.1.1 Aufkommen biogener Reststoffe

Weltweit steigt der Anfall von Agrarreststoffen an. Die größten Anteile sind dabei der Verarbeitung von Mais, Reis und Zuckerrohr zuzuschreiben [10, 11]. So fallen bei der Produktion von 1 kg Reiskörnern ca. 1,2 – 1,5 kg Nebenprodukte (Reisstroh, Reisspelzen,

Reiskleie) an [10, 12–14]. Weltweit ergibt das ca. eine Milliarde Tonnen an Reststoffen der Reisverarbeitung [15]. Die Herstellung von 1 kg Zucker aus Zuckerrohr erzeugt zusätzlich 3 - 12 kg Bagasse [14, 16, 17 (S. 117-123), 18].

Gerade in Schwellen- und Entwicklungsländern werden die Reststoffe, die nicht für die Tierhaltung genutzt werden können, oftmals am Anfallort im Anfallzustand ineffizient verbrannt oder auf Halden deponiert [9 (S. 169-177), 19]. Dabei werden zum einen Schadstoffe in die Luft bzw. den Boden emittiert [19, 20] und die eigentlich zur Verfügung stehende Energie bei der Verbrennung von feuchtem, loseem Material nicht vollständig genutzt. Zum anderen wird das vorhandene rohstoffliche Potential der Agrarreststoffe nicht ausgeschöpft. Zahlreiche Studien befassen sich daher mit der direkten oder indirekten energetischen Nutzung der Reststoffe als Agglomerate für die Verbrennung, Vergasung und Biogaserzeugung [10, 21, 22]. Eine stoffliche Nutzung bietet jedoch meist den Vorteil, dass im Sinne der Bioökonomie und Kreislaufwirtschaft das erzeugte Produkt zunächst entsprechend seiner Bestimmung genutzt werden kann und nach Ende der Lebensdauer weiter energetisch nutzbar ist [23, 24]. Potentielle stoffliche Nutzungsgebiete sind beispielsweise der Einsatz als Adsorbentien und Bodenverbesserungsstoffe, in der Papier- und Zellstoffherstellung sowie bei der Gewinnung von Grundchemikalien [18, 25 (S. 525-531)].

Grundsätzlich weisen Agrarreststoffe bzw. Biomassen allgemein eine Vielzahl von Vor- und Nachteilen auf (vgl. Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1. Vor- und Nachteile von Agrarreststoffen und Biomassen für die (Weiter-)Nutzung [7, 26, 27]

Vorteile	Nachteile
- Ersatz für fossile Rohstoffe	- schwankende Qualität z.B. durch Verschmutzungen
- nachwachsender Rohstoff bzw. dessen Nebenprodukt	- leichte Verderblichkeit durch hohen Wassergehalt und mikrobiologische Aktivität
- gute Verfügbarkeit	- unvollständiges Wissen zu Zusammensetzung sowie Aufbau und damit fehlende, allgemein gültige Terminologie und Klassifizierung
- günstiger Preis (vor allem Agrarreststoffe)	- geringe Schüttdichte, ungleichmäßige Form und Größe (vgl. S. 10)
- Minderung oben beschriebener Probleme durch Reststoffnutzung	
- meist geringer Gehalt an Asche, Schwefel und Spurenelementen	
- breite Einsatzgebiete aufgrund der variablen Zusammensetzung	
- hohe Reaktivität bei der thermischen Stoffwandlung aufgrund des hohen Anteils flüchtiger Bestandteile	
- regionale und saisonale Verfügbarkeit	

2.1.2 Stoffliche Zusammensetzung biogener Reststoffe

Die wesentlichen chemischen Elemente, aus denen sich Biomassen zusammensetzen, sind bei allen Biomassen ähnlich und damit auch die Zusammensetzung von Agrarreststoffen, wobei die einzelnen Bestandteile in unterschiedlichen Anteilen vorhanden sind, je nach Art und Herkunft der Biomassen bzw. Reststoffe. Grundsätzlich kann für Biomassen in die elementare und die biochemische Zusammensetzung unterschieden werden. Aus elementarer Sicht setzen sich Biomassen zu je etwa 45 % aus Kohlenstoff und Sauerstoff und zu ca. 6 % aus Wasserstoff in der Trockensubstanz zusammen. Weiterhin enthalten sie Makro- und Mikronährstoffe bzw. Spurenelemente. Typische Makronährstoffe sind Stickstoff, Kalium, Kalzium, Phosphor, Mangan, Schwefel und Eisen. Zu den Mikronährstoffen, die je nur in geringen Anteilen von 0,001 % bis 0,03 % vorhanden sind, zählen Bor, Mangan, Kupfer, Zink, Molybdän, Kobalt, Chlor und Natrium. In besonders aschereichen Pflanzen sind auch größere Mengen an Silicium zu finden. [8 (S. 88-89)]

Eine Übersicht über die Elementarzusammensetzung ausgewählter, für die Arbeit relevanter Agrarreststoffe zeigt Tabelle 2-2. Darin sind gemittelte Literaturwerte inklusive der absoluten Schwankungsbreite aufgeführt, deren Einzelwerte mit den zugehörigen Literaturangaben in Anhang 8 detailliert dargestellt sind.

Tabelle 2-2. Übersicht über die Elementarzusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe anhand gemittelter Literaturdaten mit absoluter Schwankungsbreite (vgl. Anhang A)

	Bagasse	Biertreber	Reis- spelzen	Reisstroh	Weizen- stroh
C	49,2 ± ^{2,7} / _{3,4}	60,0 ± ^{9,1} / _{9,1}	47,8 ± ^{3,8} / _{8,2}	49,5 ± ^{10,6} / _{6,2}	48,6 ± ^{4,0} / _{7,0}
O	44,4 ± ^{3,1} / _{2,8}	28,4 ± ^{9,5} / _{9,5}	45,5 ± ^{8,2} / _{3,4}	43,7 ± ^{6,7} / _{12,8}	43,9 ± ^{8,2} / _{4,5}
H wt%(waf)	6,0 ± ^{0,4} / _{0,5}	7,2 ± ^{0,1} / _{0,1}	6,2 ± ^{1,3} / _{0,9}	5,8 ± ^{1,3} / _{1,1}	6,1 ± ^{0,5} / _{0,6}
N	0,5 ± ^{1,4} / _{0,4}	4,0 ± ^{0,2} / _{0,2}	0,8 ± ^{1,8} / _{0,5}	1,2 ± ^{0,9} / _{0,4}	0,7 ± ^{1,3} / _{0,6}
S	0,1 ± ^{0,2} / _{0,1}	0,4 ± ^{0,0} / _{0,0}	0,2 ± ^{0,4} / _{0,2}	0,2 ± ^{0,1} / _{0,1}	0,2 ± ^{0,3} / _{0,1}

Die elementare Zusammensetzung unterscheidet sich je nach Art und Herkunft der Biomassen teilweise deutlich. Für die einzelnen Biomassen zeigen sich Schwankungsbreiten in den einzelnen Elementen von bis zu 20 wt%. Außerdem kann besonders eine intensive Behandlung der Biomassen durch die industrielle Verarbeitung zu deutlichen Verschiebungen der oben beschriebenen Zusammensetzung der resultierenden Reststoffe führen, was beispielsweise für Biertreber durch dessen mechanische, thermische und mikrobielle Aufbereitung bedingt ist.

Die einzelnen Elemente bilden das Grundgerüst für das Pflanzenwachstum bzw. die notwendigen Stoffwechselprozess. Auf deren Basis werden sogenannte Primärstoffe – wie Kohlenhydrate, Lipide, Proteine und Nucleinsäuren – und aus diesen die über 2000 bisher bekannten Sekundärstoffe – wie Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Phenole, Flavonoide, etc. – gebildet. Sowohl Primär- als auch Sekundärstoffe können als Struktur- oder Speicherstoffe fungieren. Zu den wichtigsten strukturbildenden Sekundärstoffen gehören Cellulose, Hemicellulose und Lignin, die einen Großteil des Pflanzengerüsts bilden und sich auf die technische Verarbeitung der Biomassen für die Herstellung von Pellets bzw. geformten Adsorbentien auswirken. [8 (S. 92-104), 28 (S. 279-286)]

Als *Hemicellulose* wird ein Gemisch von laugenlöslichen, neutral reagierenden Polysacchariden bezeichnet, wobei Pentosane und Hexosane die wesentlichen Bestandteile darstellen. Alle Hemicellulosen weisen einen typischen Aufbau mit verschiedenen Zuckern in der Hauptkette auf, an die weitere Zucker in den Nebenkettengruppen geknüpft sind. [28 (S. 282-283)]

Ein oftmals verwendetes Modellmolekül für zweikeimblättrige Pflanzen ist Xyloglucan. Für Gräser gelten hingegen Heteroxylyan und 1,3/1,4-verknüpftes Glucan als Modellmoleküle. [29 (S. 26)]

Cellulose ist ebenfalls ein Polysaccharid, setzt sich aber nur aus 300 bis maximal 3000 D-Glucose-Monomeren zusammen. Über die 1,4 β -glykosidische Bindung der Monomere entstehen die gestreckten, unverzweigten Makromoleküle mit einer Helixstruktur. Dadurch bilden sich spontan zwischen einzelnen Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche in der Entstehung der sogenannten (Mikro-)Fibrillen resultieren. [8 (S. 94), 28 (S. 283)]

Mikrofibrillen haben einen Durchmesser von etwa 20 nm bis 30 nm und können sich weiter zu Makrofibrillen zusammenlagern, deren Durchmesser ca. 400 nm beträgt. In den Zwischenräumen können dann andere Moleküle eingelagert werden (vgl. Abschnitt 2.1.3) [28 (S. 295-297)].

Lignin bezeichnet ein weitverzweigtes, dreidimensionales Polymer, das aus kovalent verknüpften Phenyl-Propan-Derivaten aufgebaut ist. [8 (S. 94), 28 (S. 350), 29 (S. 38)]

Die wichtigsten Bausteine des Mischpolymerisats sind Coniferyl-, Sinapyl- und 4-Cumarylalkohol [29 (S. 26)]. Grundsätzlich unterscheidet sich der Aufbau von Lignin zwischen den einzelnen Pflanzen deutlich, sowohl in seiner Zusammensetzung als auch in der Molekülgröße und -struktur. Eine detaillierte Analyse der genauen

Zusammensetzung ist jedoch aufgrund der starken Verzweigung und des vernetzten Einbaus in die Zellwand bisher nicht möglich. [29 (38; 363-365), 30]

2.1.3 Struktureller Aufbau biogener Reststoffe

Der Anteil bzw. die Verteilung der Biopolymere unterscheiden sich nicht nur zwischen verschiedenen Pflanzen, sondern auch innerhalb der Pflanze, so sind diese zu unterschiedlichen Anteilen in den Zellwänden der Pflanzen verteilt. Im Detail setzen sich die Zellwände von Pflanzen aus vier Schichten zusammen, die sich vor allem in ihrem Aufbau und ihrer Zusammensetzung unterscheiden: Mittellamelle, Primär-, Sekundär- und Tertiärwand (vgl. Abbildung 2-1 a)) [28 (S. 279)].

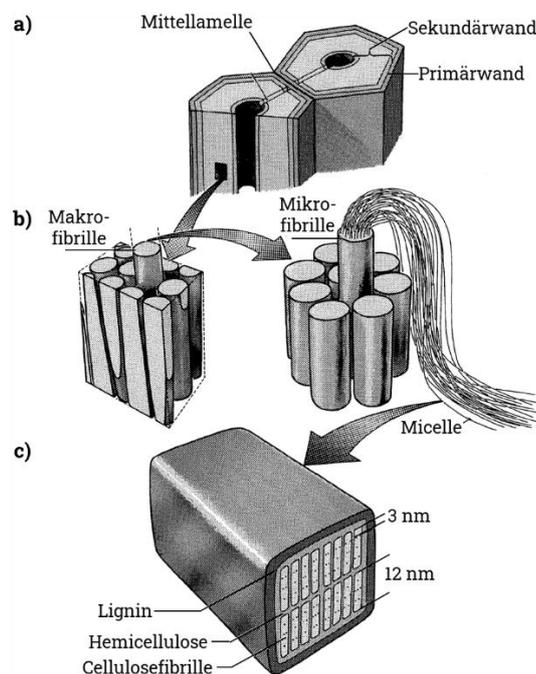


Abbildung 2-1. Aufbau der Zellwand aus a) Mittellamelle, Primär-, Sekundärwand, b) Makro-, Mikro-fibrillen und Micellen und c) Hemicellulose, Cellulose und Lignin nach [31]

Die vergleichsweise dünne, am äußeren Rand der Zelle befindliche Mittellamelle besteht vor allem aus Pektinen und grenzt einzelne Zellen voneinander ab [29 (S. 24-26)].

Die etwa 0,5 μm dicke Primärwand [28 (S. 300)], die dem Zellschutz, der Signalübermittlung zwischen und der Interaktion mit Nachbarzellen dient, besitzt neben dem Anteil an Pektinen von 10 % bis 35 % und Proteinen von 10 % außerdem 9 % bis 25 % Cellulose und 25 % bis 50 % Hemicellulose; Lignin ist hingegen nicht eingebaut [32]. Die Pektine und Proteine bilden dabei ein Netz, das in ein mittels Wasserstoffbrückenbindungen verknüpftes Netz aus Alphahelix-Cellulose und Hemicellulose eingebunden ist. Dadurch ist die Cellulose als unregelmäßige

Streuungstextur aus Mikrofibrillen verteilt und ermöglicht die Einlagerung von Zuckern und Flüssigkeiten [28 (S. 297-300), 32].

Die deutlich dickere, sekundäre Zellwand wird schließlich nach Beendigung des Zellwachstums ausgebildet und ist teilweise nach innen noch durch eine dünne Tertiärwand abgetrennt [28 (S. 300), 29 (S. 37-38)]. Die Sekundärwand setzt sich aus einem im Vergleich zu den anderen Zellwänden deutlich erhöhten Anteil an Cellulose von 40 wt% bis 80 wt% und Hemicellulose von 10 wt% bis 40 wt% sowie zusätzlich einem Ligninanteil von 5 wt% bis 25 wt% zusammen [32]. Die Cellulose ist jedoch im Gegensatz zur Primärwand meist parallel aus Mikro- bzw. Makrofibrillen angeordnet (vgl. Abbildung 2-1b)), wobei sich die Ausrichtung schichtenweise ändert und damit zusätzlich zum Lignin für eine weitere Stabilisierung der Zellwand sorgt [28 (S. 297-301), 32]. Wie in Abbildung 2-1c) dargestellt, werden die Lücken zwischen Makrofibrillen mit Hemicellulosemolekülen ausgefüllt und die Bündel aus Makrofibrillen und Hemicellulose wiederum von Lignin zur weiteren Festigkeitserhöhung umhüllt [33 (S. 344)]. Zwischen den Cellulosefibrillen können außerdem mineralische Verbindungen, wie Calciumcarbonat oder Kieselsäure, oder sekundäre Pflanzenstoffe, wie Gerbstoffe und Tannine, eingelagert werden [28 (S. 297-301)]. Grundsätzlich ist der Anteil von Aschbildnern in der Biomasse von deren Art und auch dem Boden, auf dem sie wachsen, abhängig. Besonders Pflanzen auf lehmigen Böden weisen hohe Silica-Anteile auf, da über die Wurzeln die gelöste Orthokieselsäure gut aufgenommen wird. Auch Pflanzen, die viel Wasser für ihr Wachstum benötigen, wie Reis, Zuckerrohr und Mais, zeigen einen entsprechend hohen Anteil an Kieselsäure, besonders in Blättern, der Blattscheide und den Blütenständen. [34] Der grundlegende Aufbau und die Zusammensetzung von Biomassen sind auch bei pflanzlichen Agrarreststoffen zu finden. Teilweise können aber z.B. Zellstrukturen durch eine mechanische Beanspruchung während der Verarbeitung der Ausgangsbiomassen zerstört oder Inhaltsstoffe durch Wasser oder andere Lösungsmittel aus den Zellstrukturen gelöst werden. Weiterhin können während der Ernte, Lagerung und Verarbeitung zusätzliche Stoffe, wie Sand oder Staub, angelagert oder die Agrarreststoffe durch mikrobiologische Aktivität abgebaut oder verändert werden.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung von ausgewählten Agrarreststoffen aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin gibt Tabelle 2-3. In der Tabelle sind gemittelte Literaturwerte mit ihren absoluten Schwankungsbreiten gezeigt. Die Einzelwerte sind zusammen mit den Literaturverweisen in Anhang 8 zusammengefasst.

Tabelle 2-3. Übersicht über die mittlere Zusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose, Lignin anhand gemittelter Literaturdaten mit absoluter Schwankungsbreiten (vgl. Anhang 8)

		Bagasse	Biertreber	Reis- spelzen	Reisstroh	Weizen- stroh
Cellulose		38,8 ± $\frac{4,3}{5,4}$	22,0 ± $\frac{4,0}{5,2}$	33,1 ± $\frac{3,1}{2,2}$	37,1 ± $\frac{6,3}{9,0}$	37,7 ± $\frac{13,9}{8,9}$
Hemicellulose	wt%(wf)	29,1 ± $\frac{17,9}{11,6}$	27,3 ± $\frac{14,6}{8,1}$	19,3 ± $\frac{5,0}{2,8}$	22,9 ± $\frac{3,6}{5,7}$	26,6 ± $\frac{12,5}{16,1}$
Lignin		18,3 ± $\frac{6,9}{7,3}$	21,0 ± $\frac{7,1}{9,1}$	22,8 ± $\frac{13,2}{8,5}$	16,6 ± $\frac{6,7}{6,7}$	17,8 ± $\frac{12,2}{9,8}$

Wie schon bei der Elementarzusammensetzung (vgl. Tabelle 2-2) ist für die Zusammensetzung der Agrarreststoffe aus den Biopolymeren die Beeinflussung durch die Verarbeitung (Biertreber) erkennbar. Außerdem zeichnen sich Reisspelzen und Biertreber, welcher unter anderem auch Gerstenspelzen beinhaltet, durch einen vergleichsweise höheren Ligningehalt für eine festere Struktur zum Schutz des Korns vor mechanischen und biologischen Einflüssen aus. Typisch für Reisstroh und -spelzen ist außerdem der hohe Silica-Anteil (vgl. Abbildung 2-2), der vor allem durch Einlagerungen in die Biomassestruktur verursacht wird und nur zu kleinen Teilen aus anhaftender Erde besteht [15, 35]. Besonders hoch ist der Silica-Anteil in der Wachsschicht der Blätter und Halme, um die Pflanze vor Fressfeinden und Umwelteinflüssen zu schützen [4, 36].

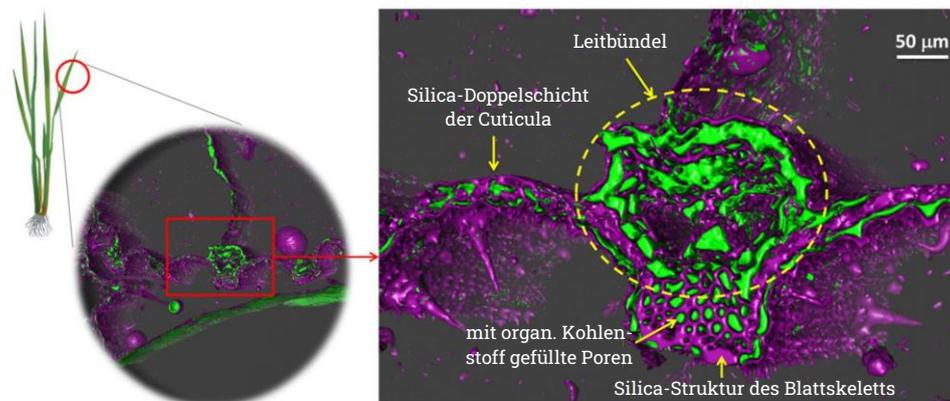


Abbildung 2-2 Silica-Verteilung (violett) in der Struktur von Reisblättern nach [15]

Charakteristisch für den Aufbau von Zuckerrohr ist hingegen vor allem der große Anteil an Speicherzellen (Parenchym) im Inneren des Halmes, in welchen der Zucker gespeichert wird. Diese sind mit einigen Leitbündeln für den Wasser- und Nährstofftransport durchsetzt. Daraus ergibt sich der für Bagasse höhere Anteil an Hemicellulose sowie die heterogene Struktur aus längeren, holzigeren Fasern und einem großen Feinanteil, der aus dem ausgekochten Parenchym entsteht. [37]

2.2 Pelletierung biogener Rohstoffe

Der Einsatz von Agglomeraten bietet in den verschiedensten Branchen Vorteile. Dabei gelten die folgenden Vorteile vor allem für die stoffliche Nutzung der Pellets und für den späteren Einsatz als Adsorbentien. Durch die Verringerung/ Vermeidung von Staub werden Produktverluste und ungewollte, schädliche Stofffreisetzungen in die Umwelt vermieden sowie die Sicherheit während des Handlings erhöht, vor allem bei giftigen oder explosiven Stoffen. Durch verbesserte Fließeigenschaften und die Vermeidung von Co-Agglomeration wird die Dosierung, das Mischen verschiedener Agglomerate und beispielsweise der pneumatische Transport erleichtert. Außerdem wird das Entmischen heterogener Gemische umgangen, wenn die Mischungskomponenten bereits im Agglomerat verteilt sind. Eine erhöhte Schüttdichte bewirkt die Einsparung von Lager- sowie Transportvolumina und ermöglicht beispielsweise die Verwendung kleinerer Adsorbervolumina. Durch ihre definierte Form und damit definierte Schüttung ergeben sich für den Einsatz in durchströmten Festbetten definierte fluiddynamische Eigenschaften. Außerdem können sowohl die Schüttungs- als auch Produktporosität bei der Agglomeratherstellung beeinflusst werden. [38 (S. 37-38), 39, 40 (S. 184)]

Die Agglomerationsverfahren werden allgemein in Aufbau-, Sinter- und Pressagglomeration eingeteilt. Das Pelletieren, das die Grundlage für die in der Arbeit betrachteten geformten Adsorbentien bildet, wird zur Pressagglomeration gezählt. [41 (S. 133)]

In den folgenden Kapiteln sollen zunächst die allgemeine Wirkungsweise der Pelletierung erläutert und anschließend die Einflussmöglichkeiten zur Anpassung von Pelleteigenschaften vorgestellt werden.

2.2.1 Wirkungsweise der Pelletierung

Die Verfahren der Pressagglomeration werden abhängig vom aufgewendeten Druck in Nieder-, Mittel- und Hochdruckpressverfahren unterschieden, wobei das Pelletieren zur Mitteldruckagglomeration zählt (vgl. Abbildung 2-3). [41 (S. 232)]

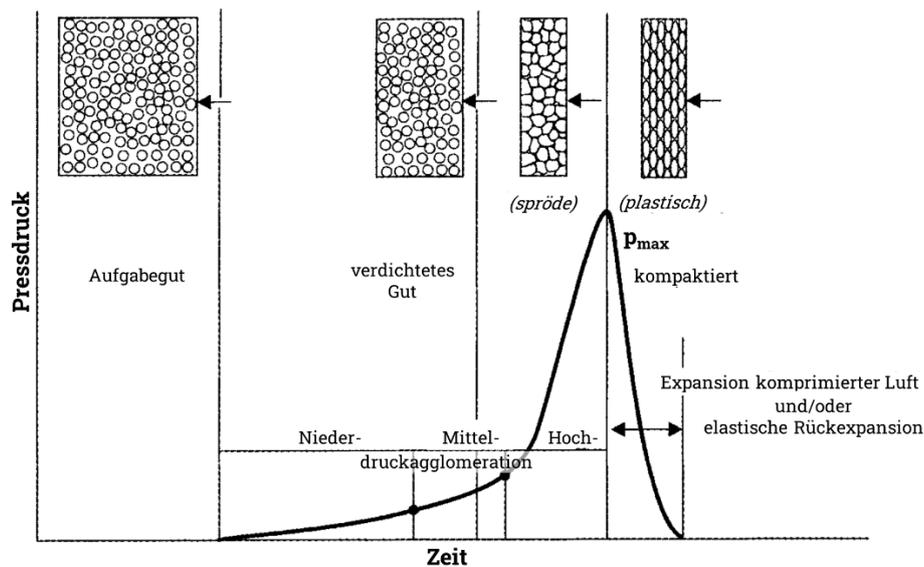


Abbildung 2-3. Vorgänge im Schüttgut bei der Druckagglomeration nach [41 (S. 233)]

Wie in Abbildung 2-3 dargestellt, wird bei den Pressverfahren zunächst die Partikelschüttung unter leicht ansteigendem Pressdruck umgeordnet und verdichtet. Steigt der Pressdruck weiter an, so brechen spröde Partikel bzw. elastische Partikel werden verformt. Oftmals treten Bruch- und Verformungsvorgänge parallel auf. Nach dem Erreichen eines maximalen Pressdruck p_{max} verlässt das Agglomerat die Pressform. Dabei findet eine Rückexpansion der Agglomerate statt, wenn in diesen beispielsweise komprimierte Luft oder plastisch verformte Partikel wieder expandieren. Dadurch kommt es zu einer Schwächung des Agglomeratverbunds. [41 (S. 232-234)]

Die Festigkeit der Agglomerate wird durch die Ausbildung von (I) Feststoffbrücken, (II) Adhäsions- und Kohäsionskräften in nicht freibeweglichen Bindemitteln, (III) Grenzflächenkräften und Kapillardruck in freibeweglichen Flüssigkeiten, (IV) Anziehungskräften zwischen festen Partikeln und (V) formschlüssigen Bindungen hervorgerufen [38 (S. 25)].

Für das Pelletieren von Biomassen mit dem Ziel fester Pellets sind vorrangig die folgenden Bindekräfte (Haupt- und Nebervalenzkräfte) und Bindemechanismen verantwortlich:

- (I) Einen großen Einfluss auf die Festigkeit von Pellets haben die Feststoffbrücken, die beispielsweise durch auskristallisierte Rückstände nach dem Verdampfen von Wasser oder durch Aushärten ehemals flüssiger Bestandteile entstehen [42]. Die am häufigsten auftretenden Varianten sind ausgehärtete Bindemittel, lokal geschmolzene oder erweichte und wieder erstarrte Biomassebestandteile oder feste Produkte chemischer Reaktionen [34, 42, 43].

- (II) Hochviskose Bindemittel, wie Teer oder Melasse, können besonders während der Kompaktierung starke Bindungen zwischen Partikeln auslösen, die mit der Bindungskraft von Feststoffbrücken vergleichbar sind [42, 44].
Dünne Adsorptionsschichten fördern besonders während der Kompaktierung die Ausbildung von Bindungen, indem sie beispielsweise raue Oberflächen glätten und damit die interpartikuläre Kontaktfläche vergrößern oder indem sie die Distanz zwischen Partikeln verringern und damit zwischenmolekulare Anziehungskräfte ermöglichen [34, 42].
- (III) Die Anwesenheit von Flüssigkeit im Pelletiergut ermöglicht die Ausbildung von Kohäsionskräften und/ oder Kapillarkräften zwischen den Partikeln, abhängig vom Verhältnis aus Luft und Flüssigkeit im Porenvolumen zwischen den Einzelpartikeln und der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Partikeloberfläche [42, 45].
- (IV) Werden die Einzelpartikel während der Kompaktierung nah genug zu einander gebracht, können van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und in sehr geringem Maß elektrostatische Kräfte wirken [34, 44, 45]. Die Anziehungskräfte zwischen festen Partikeln spielen im Pellet allerdings nicht immer eine zentrale Rolle, da sie sich bei längerer Lagerung der Pellets wieder lösen können [42, 45].
- (V) Die Ausbildung von formschlüssigen Bindungen tritt vorrangig auf, wenn faserige, flache oder voluminöse Partikel gegen einander bewegt und verdichtet werden [42]. Auch beim Bruch spröder Partikel können sich diese verhaken und zur Festigkeit beitragen [34]. Formschlüssige Bindungen wirken sich besonders positiv gegen die Rückexpansion der Pellets nach dem Verpressen aus, tragen allerdings je nach vorheriger Gutaufbereitung in unterschiedlichem Maß zur Festigkeit des Pellets bei [34, 42].

Die technische Umsetzung des Pelletierens erfolgt in Matrizenpressen, wie Ring- oder Flachmatrizenpressen. Abbildung 2-4 zeigt die Vorgänge am Beispiel einer Flachmatrizenpresse, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kam.

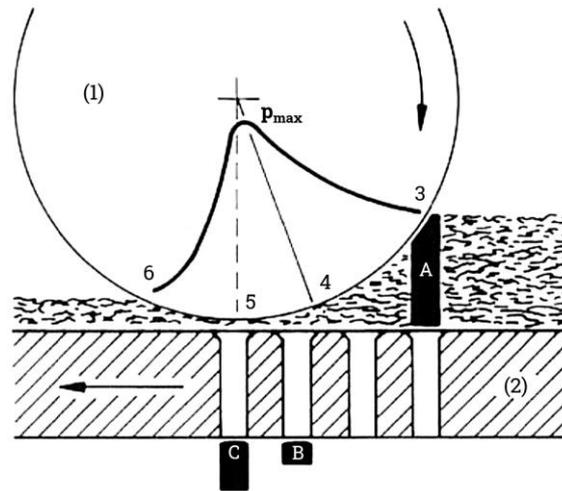


Abbildung 2-4. Prinzip der Pressagglomeration in einer Flachmatrizenpresse nach [41 (S. 270)]

Mithilfe eines Kollers (1), der über einer Matrize (2) abrollt, wird die aufgebrachte Schüttung zunächst verdichtet (3 → 4), wobei die Luft aus den Partikelzwischenräumen gepresst wird und anschließend die bereits beschriebene Materialumordnung und -verformung stattfindet. Bei weiter ansteigendem Pressdruck wird dann die Biomassestruktur zerstört und es können natürlich vorhandene Bindemittel aus den Zellen austreten, wie Lignin oder Proteine. Der steigende Druck ist jedoch noch zu gering, um die Reibung in den Presskanälen der Matrize zu überwinden, so dass kein Material in die Presskanäle eindringt. Am Punkt 4 wird dann dieser Punkt überschritten, Material dringt in die Presskanäle ein und die maximale Presskraft p_{\max} wird erreicht. Dadurch wird das Gut in die Presskanäle gepresst (4 → 5). Der Abstand zwischen Koller und Matrize (5) ist dabei nötig, um den Verschleiß durch das Rollen von Metall auf Metall zu vermeiden und auch damit sich beim nächsten Kollerdurchgang das neu hinzugefügte Material mit dem bereits vorhandenen, vorverdichteten Material besser verbinden kann. Nach dem Überschreiten der maximalen Presskraft erfolgt die Abnahme des Pressdrucks (5 → 6) und damit bei elastischen Materialien, wie beispielsweise Biomassen, auch die Rückexpansion des verdichteten Gutteppichs. Nach dem Verlassen der Presskanäle kann ebenfalls eine Rückexpansion der Pellets erfolgen (vgl. B und C in Abbildung 2-4). Typischerweise werden die Pellets unterhalb der Matrize auf eine vorgegebene Länge von Messern abgetrennt. [34, 41 (S. 269-270), 43, 46]

Die entscheidende Prozessgröße für die Verdichtung bzw. für die physikalisch-mechanischen Pelleteigenschaften ist der Pressdruck. Dieser ergibt sich aus dem Widerstand beim Intrudieren des Pressgutes in die Presskanäle der Matrize. Der Widerstand in den Presskanälen setzt sich aus der Reibung im Inneren des Gutes sowie zwischen Gut und Presskanalwand zusammen. Die Reibung im Gutinneren wird durch

Umordnungsvorgänge, wie beispielsweise durch das Lösen/ Aufbrechen verschiedener Bindekräfte bzw. Bindemechanismen, und durch die Reibung zwischen Partikeln in Folge der Kompaktierung erzeugt. Die Pelletieretemperatur ergibt sich dann als Reaktionsgröße aus der Temperatur des Aufgabegutes sowie der Reibung in den Presskanälen und im Pressgut in Abhängigkeit von dessen Zusammensetzung und weiteren Maschineneinstellungen. [47, 48]

2.2.2 Stand der Forschung zur Einflussnahme auf die spezifischen Eigenschaften von Pellets aus biogenen Rohstoffen

Die Effizienz der Pelletherstellung und vor allem die Produkteigenschaften werden maßgeblich durch die Maschineneinstellungen und die Eigenschaften des Aufgabegutes beeinflusst. Letztere stehen dabei ebenfalls in Wechselwirkung miteinander und müssen daher abhängig von den vorgegebenen Prozessrandbedingungen aneinander angepasst werden. [47, 49]

Dabei gilt, dass eine Erhöhung der Reibung und damit des Pressdrucks zu einer stärkeren Gutverdichtung führt und damit die Ausbildung von Bindekräften (vgl. S. 11) begünstigt wird [47]. Bis zu einem gewissen Grad ist das vorteilhaft, da so die Pelletfestigkeit erhöht wird. Allerdings kann eine zu starke Reibung zum Blockieren und in Folge dessen zum Verstopfen der Presskanäle führen, wenn durch apparative Grenzen kein weiter ausreichender Druck für die Extrusion des Gutes aufgebaut werden kann [50]. Weiterhin wird der Energiebedarf bei erhöhter Reibung größer [47]. Meist geht das auch mit einem verringerten Durchsatz des Pelletierprozesses einher [51].

Die Ausbildung von zusätzlichen Bindungen bzw. das Wirksamwerden von Bindemechanismen hat ebenfalls eine Erhöhung der Pelletfestigkeit zur Folge. Eine Rückexpansion der Pellets nach dem Verlassen der Matrize hat hingegen einen negativen Einfluss auf die Pelletfestigkeit, da so ein poröseres Produkt entsteht und ehemals wirksame Bindungen aufbrechen können. [34, 45]

In den folgenden Abschnitten soll ein Überblick über ausgewählte, relevante Einflussgrößen und ihre Auswirkungen gegeben werden.

Rohstoffliche Einflüsse

Ein hoher *Lignin*anteil wirkt sich positiv auf die Pelletfestigkeit aus, da Lignin sich ab seiner Glasübergangstemperatur plastisch verhält, sich somit zwischen den Fasern des Pressgutes bzw. Pellets durch den aufgebrauchten Pressdruck verteilt und nach dem

Abkühlen als Feststoffbrücke fungiert [52]. Die Glasübergangstemperatur von Lignin hängt dabei aufgrund seiner heterogenen Struktur von der Art der Biomasse und dem Wassergehalt ab und kann zwischen 50 °C und 100 °C liegen [53], wobei sie mit steigendem Wassergehalt sinkt [50].

Polysaccharide, wie *Cellulose* oder *Hemicellulose*, bilden in Biomassepellets intermolekulare Wasserstoffbrücken-, van-der-Waals-Bindungen und hydrophobe Wechselwirkungen aufgrund ihrer funktionellen Gruppen aus. In besonderem Maß tritt das bei verzweigten Polysacchariden, wie *Zucker*, *Stärke* oder Hemicellulose, aufgrund ihrer variablen Struktur, Flexibilität und teilweise unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf. [43]

Cellulose trägt jedoch nur in geringem Umfang zur Festigkeitssteigerung von Pellets bei, da sie auch maßgeblich die Rückexpansion der Pellets aufgrund ihrer unverzweigten Struktur verursacht [34].

Ähnlich wie Lignin kann auch *Hemicellulose* abhängig von der Molekülzusammensetzung und dem Wassergehalt erweichen und damit ebenfalls Feststoffbrücken nach dem Auskühlen der Pellets initiieren. Unter wassergesättigten Bedingungen kann die Glasübergangstemperatur von Hemicellulose bereits unterhalb der Raumtemperatur liegen. [53, 54]

Durch vorhandene *Stärke* in der Biomasse können zudem Feststoffbrücken im Pelletinneren nach der Pelletrocknung ausgebildet werden. Außerdem dient die Stärke während der Pelletierung als Pelletierhilfsmittel, das heißt sie reduziert die Reibung im Gutinneren sowie zwischen Gut und Presskanalwand beim Pelletieren, wenn sie mit vorhandenem Wasser verkleistert. [55]

Der *Protein-* und *Pektin*anteil im Pelletiergut führt zur Ausbildung von zusätzlichen Feststoffbrücken zwischen einzelnen Partikeln und mindert besonders auch die Rückexpansion der Pellets nach dem Verlassen der Matrize [34, 56].

Extrahierbare pflanzliche Primär- und Sekundärstoffe, wie Fette, Wachse, Terpene und Tannine, wirken meist als Pelletierhilfsmittel, wenn sie sich auf der Partikel- bzw. Pelletoberfläche befinden, und verringern somit die Verdichtung des Gutes [52]. Abhängig von ihrer Zusammensetzung und der Kettenlänge verhindern sie außerdem im Inneren des Pellets entweder den Aufbau von (polaren) Bindungen zwischen den Feststoffpartikeln [57] oder ermöglichen die Ausbildung von Feststoffbrücken [43, 58].

Durch *mineralische Bestandteile* in der Biomasse, besonders durch Silicium, findet ein erhöhter Verschleiß der Pelletpresse statt. Außerdem hemmen diese oftmals die Bindung zwischen Biomassepartikeln als inerte Matrix. [59 (S. 29)]

Der *Wassergehalt* der Pelletiermischung wirkt sich entscheidend auf die Verdichtung und die Rückexpansion der Pellets aus. Grundsätzlich ist Wasser im Pelletiergut notwendig, um Bindungen zu initiieren [34]. Ein zu hoher Wassergehalt kann allerdings zu einer zu starken Rückexpansion der Pellets nach dem Verlassen der Presskanäle führen [60]. Je höher der Wassergehalt ist, desto elastischer sind die Biomassen [61], so dass teilweise die Rückexpansion bereits im Presskanal stattfinden kann [62]. Weiterhin belegen Wassermoleküle die Bindungsstellen für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Partikeln, wobei der Partikelverbund im Pellet nach dem Trocknen geschwächt wird [46]. Als Pelletierhilfsmittel setzt Wasser die Wandreibung in den Presskanälen herab [63], wodurch der Durchsatz beim Pelletieren steigt [55]. Außerdem wirkt Wasser aufgrund seiner Inkompressibilität der Materialverdichtung in den Presskanälen entgegen [52]. Durch die dadurch geringere Materialverdichtung verringern sich Festigkeit und Dichte der Pellets [64]. Ein zu niedriger Wassergehalt hingegen führt durch die erhöhte Wandreibung zum Blockieren der Presskanäle, ohne dass Pellets entstehen [50, 65].

Einflüsse durch die Gutvorbehandlung

Durch das *Vorwärmen des Pelletiergutes* kann die Erweichung von Bestandteilen wie Lignin oder Zucker und damit das Herabsetzen der Wandreibung und somit der Gutverdichtung ermöglicht werden [63]. Bis zu einem gewissen Grad kann das den Pelletiervorgang verbessern, da ein Blockieren der Presskanäle verhindert wird. Andererseits verringert sich durch die verringerte Verdichtung auch die Pelletfestigkeit. Eine niedrige *Schüttdichte* des Aufgabegutes hat meist eine geringere Pelletfestigkeit zur Folge, da eine größere Verdichtungsarbeit geleistet werden muss und die elastische Rückexpansion des Gutes stärker ausgeprägt ist [52].

Ähnliches ist bei Gütern mit einer breiten oder groben *Partikelgrößenverteilung* zu beobachten, da hier zusätzlich zur Verdichtungsarbeit meist noch eine Zerkleinerung der Partikel in der Pelletpresse stattfindet [61], damit das Gut in die Presskanäle der Matrize ohne zu starke Rückexpansion gepresst werden kann [51]. Außerdem besitzen Aufgabegüter mit einer feinen Partikelgrößenverteilung eine größere Partikeloberfläche, wodurch mehr Bindungsstellen zur Verfügung stehen [66]. Sind im Aufgabegut hingegen besonders lange Fasern enthalten, so bilden diese mögliche Schwach- bzw. Bruchstellen.

Eine eher faserige Aufbereitung kann aber auch den Vorteil haben, dass formschlüssige Bindungen entstehen, zwischen denen teilweise sogar kleine Partikel eingebunden werden können. [67]

Durch die Zugabe von *Bindemitteln* oder das Mischen verschiedener Biomassen können positive rohstoffliche Einflüsse weiter verstärkt werden (vgl. S. 14). Typische Bindemittel bei der Pelletierung von Biomassen sind Zucker, Melasse, Stärke, Ölpressekuchen, Lignin, Lignosulphonate, Polyvinylalkohol und Bentonit [34, 43, 51, 55, 68, 69]. Wichtige Auswahlkriterien sind dabei der günstige Preis, eine gute Verfügbarkeit und das Vermeiden von Zusätzen mit ungewünschte Bestandteile, die die Anwendbarkeit der Agglomerate beeinträchtigen [69].

Bei der Behandlung der Biomasse mittels *Dampf* bzw. *Dampfexplosion* wird die geordnete, kompakte Struktur der Biomasse mechanisch aufgelöst. Dadurch entsteht ein faseriges Gut, in welchem die natürlich vorkommenden Bindemittel (vgl. S. 14) aus der Zellstruktur gelöst werden und beispielsweise Lignin besser zugänglich gemacht wird. Das ist beispielsweise auch durch den Einsatz von Säuren oder Laugen möglich. [69]

Durch den Einsatz von Dampf wird außerdem das Pelletiergut vorgeheizt, was weitere enthaltene natürliche oder zusätzliche Bindemittel aktiviert, wie z.B. Erweichen von Lignin, Gelieren von Stärke oder Denaturieren von Eiweißen [44].

Zur *Vorverdichtung und Zerfaserung* vor dem eigentlichen Pressvorgang können Expander oder Extruder eingesetzt werden. In beiden wird durch eine konisch zulaufende Schnecke bzw. eine Schnecke mit enger werdenden Gängen und eine verengte Auslassöffnung das Pelletiergut intensiv, mechanisch und durch die Wärmeentwicklung auch thermisch vorbehandelt. Dabei wird Luft aus dem Gut gepresst, welche bei der Pelletierung hinderlich sein könnte. Weiterhin werden durch das Erweichen von Biomassebestandteilen, durch hohen Druck und intensives Mischen Bindungen, wie Feststoffbrücken und formschlüssige Bindungen, gebildet, welche dann die Pelletqualität verbessern. [44]

Apparative Einflüsse

Einen großen Einfluss auf den Pelletdurchsatz hat die *Kollerdrehzahl*. Gleichzeitig kann durch einen größeren Durchsatz bei höherer Drehzahl auch die Wandreibung im Presskanal durch den gleichmäßigeren Transport des Pelletstranges verringert und ein Blockieren der Presskanäle, beispielsweise durch das partielle Abkühlen und Erhärten von schmierend wirkenden Pelletiergutbestandteilen, verhindert werden. [70]

Die Intensität der Gutverdichtung beim Pelletieren ist vom *Abstand zwischen Koller und Matrize* abhängig. Aus einem geringeren Abstand resultiert eine intensivere Verdichtung des Gutteppich und damit auch eine gesteigerte Pelletfestigkeit. Wird der Abstand zu klein, kann das Pressgut nicht mehr in die Presskanäle intrudiert werden, so dass der Durchsatz der Pelletpresse sinkt, die Pelletqualität herabgesetzt wird bzw. keine Pellets entstehen. [44]

Die Pelletqualität beim Pelletieren wird weiterhin durch das *Verhältnis aus Presskanallänge zu -durchmesser l/d* beeinflusst, da so die Verweilzeit des Materials in der Matrize angepasst wird [60]. Durch eine Verlängerung der Presskanäle bei gleichbleibendem Durchmesser [55] bzw. eine Verringerung des Presskanaldurchmessers bei gleicher Länge erhöht sich die Kompressionsarbeit durch die stärkere Wandreibung im Presskanal [26]. Dadurch steigt die Presstemperatur an [71].

Der *Neigungswinkel* des Presskanaleinlaufs hat einen Einfluss auf den Materialeinzug und damit auch auf die nachfolgende Verdichtung des Pelletiergutes. Bei größeren Winkeln gelangt das Material leichter in die Presskanäle, weshalb ein auftretender, niedrigerer Pressdruck zu einer verringerten Verdichtung führt [41 (S. 231-234)].

Ein Überblick über typische Literaturwerte für ausgewählte, einstellbare Einflussgrößen für verschiedene Biomassen bzw. Agrarreststoffe ist in Anhang B in Tabelle 8-11 aufgeführt. Gezeigt sind die Parameter, die die besten Pelleteigenschaften erzielten, wie eine hohe mechanische Festigkeit durch eine vorteilhafte stoffliche Zusammensetzung des Pelletiergutes und/ oder eine intensive Verdichtung durch Anpassungen der Vorbehandlung oder apparative Einstellungen der Flachmatrizenpresse.

Als wichtigster, einstellbarer Einflussfaktor auf den Durchsatz und die Festigkeit von Biomassepellets wurde in zahlreichen Veröffentlichungen der Wassergehalt identifiziert [46, 48, 51, 52, 56, 61, 62, 64–66, 71–76].

Üblicherweise werden Biomassen bei Wassergehalten < 20 wt% pelletiert (vgl. Anhang B). Dabei ist u.a. ein hoher Energieeintrag beim Pelletieren notwendig und es werden hohe Pelletiertemperaturen > 90 °C erreicht, so dass ein oftmals schonendes Abkühlen des Produktes notwendig ist. Gleichzeitig entstehen so feste Pellets u.a. durch die starke Gutverdichtung sowie beispielsweise das Erweichen und anschließende Aushärten von Lignin oder anderen Biomassebestandteilen und Bindemitteln. Eine Alternative zu dieser Vorgehensweise stellt die Feuchtpelletierung dar, bei welcher Biomassen mit Wassergehalten > 20 wt% pelletiert werden [26]. Je nach weiterer Verarbeitung oder

Einsatzgebiet schließt sich dann noch eine Trocknung der feuchten Pellets an, wodurch sie ihre finale Festigkeit erhalten [77 (S. 22)].

Diese Verfahrensweise bietet einige Vorteile:

- Die energieintensive Vortrocknung des Pelletiergutes ist nicht nötig [26]. So können bis zu 40 % der Pelletproduktionskosten eingespart werden [78]. Je nach Wassergehalt der Einsatzstoffe ist jedoch teilweise der Zusatz von Wasser notwendig.
- Für die Pelletierung sind geringere Pressdrücke erforderlich, wobei auch der Apparateverschleiß und der Energiebedarf beim Pelletieren verringert werden [77 (S. 22), 79].
- Durch den erhöhten Wassergehalt werden zusätzliche Bindungen aktiviert, indem die Glasübergangstemperatur beispielsweise von Lignin und Hemicellulose gesenkt wird. Die Bildung zusätzlicher Feststoffbrücken wird gefördert, da der erhöhte Wassergehalt das Lösen und Verteilen z.B. von Zucker oder Stärke ermöglicht. Durch die zusätzlich durch das Wasser ausgebildeten van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen wird die Kontaktfläche zwischen den Einzelpartikeln zusätzlich erhöht. [42, 80]
- Trotz eines geringeren Energieeintrags beim Feuchtpelletieren steigt die Temperatur der Matrice an, wodurch die Pellets bereits vorgetrocknet werden [76].
- Die eigentliche Trocknung der feuchten Pellets erfolgt im Gegensatz zur sonst üblichen Trocknung der Ausgangsstoffe kontrollierter, da sie eine einheitliche Größen- und Formverteilung aufweisen [77 (S. 22)]. Damit ist sie auch energieeffizienter [81].

2.3 Charakterisierung und Herstellung technischer Adsorbentien

Eines der ältesten Verfahren zur Reinigung wässriger oder gasförmiger Ströme ist die Adsorption [82 (S. 1)]. Dabei lagert sich ein Molekül an einem Feststoff an und wird somit aus dem fluiden Strom abgetrennt. Die folgenden Abschnitte dienen zunächst der Begriffsklärung und der Vorstellung typischer Charakteristika. Die technische Herstellung und Möglichkeiten zur Anpassung von Eigenschaften kohlenstoffhaltiger Adsorbentien bilden den anschließenden Schwerpunkt.

2.3.1 Begriffsklärung, Einteilung und typische Eigenschaften technischer Adsorbentien

Abbildung 2-5 zeigt die Teilschritte der Adsorption, die sich aus Stoff- und Wärmetransportprozessen zusammensetzen.

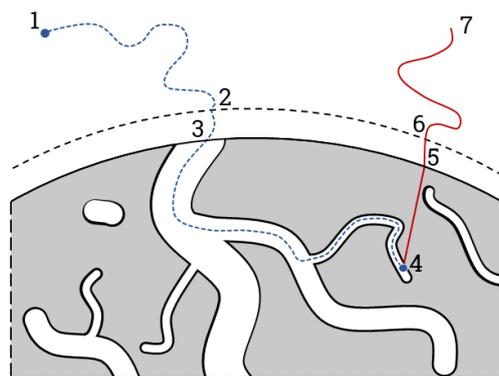


Abbildung 2-5. Teilschritte der Adsorption nach [82 (S. 4)]

Das Adsorptivmolekül (blau) bewegt sich durch konvektiven und diffusiven Stofftransport (1 → 2) an eine Grenzschicht heran, die sich um das feste Adsorbens (grau) bildet. Die Grenzschicht dient nur der Modellvorstellung für die mathematische Abbildung der Vorgänge. Anschließend diffundiert das Adsorptivmolekül durch die Grenzschicht (2 → 3) und bewegt sich in den Poren des Adsorbens mittels verschiedener Diffusionsvorgänge (3 → 4) fort. An Punkt 4 findet dann die Adsorption als exothermer Vorgang statt. Meist ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Stofftransport des Moleküls an den Adsorptionsplatz und nicht dessen Adsorption. Das adsorbierte Molekül wird als Adsorpt und der Komplex aus Adsorpt und Adsorbens als Adsorbat bezeichnet. Die freiwerdende Adsorptionswärme (rot) wird vorrangig über Wärmeleitung an die Oberfläche des Adsorbens (4 → 5) und anschließend mittels Konvektion und Wärmeleitung über die Grenzschicht (5 → 6) in die fluide Phase (6 → 7) transportiert, bis sich ein thermisches Gleichgewicht mit der fluiden Phase eingestellt hat. Der

entgegengesetzte endotherme Vorgang, bei dem die adsorbierten Moleküle vom Adsorbens gelöst werden, heißt Desorption. [82 (S. 2-5)]

Für den Transport des Adsorptivs an die Adsorptionsplätze ist die Größe und Struktur des Porensystems entscheidend. Makro- (Porenweite > 50 nm) und Mesoporen (Porenweite 2 - 50 nm) dienen vorrangig dem Stofftransport und damit der Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze. Der eigentlich relevante Anteil an Adsorptionsplätzen befindet sich in den Mikroporen (Porenweite < 2 nm). [83]

Die Bindung der Adsorptivmoleküle an das Adsorbens wird in Abhängigkeit der Größe der aufgetragenen Bindungsenthalpien in drei Formen unterschieden [82 (S. 6-7)]:

- *Physisorption*: Bindung durch intermolekulare Kräfte ohne Elektronenübergang, z.B. durch Dipol-, Dispersions- und Induktionskräfte
- *Chemisorption*: Bindung mit Elektronenübergang, d.h. chemische Bindung
- *Kapillarkondensation*: Bindung des Adsorptivs durch den Phasenübergang von gasförmig zu flüssig mittels Wechselwirkung der Adsorptivmoleküle untereinander

Durch sterische (Größenausschluss) und kinetische Effekte (stoffspezifische Diffusionsgeschwindigkeit) wird die Zugänglichkeit und Verfügbarkeit der Adsorptionsplätze sowohl für Reinstoffe als auch Stoffgemische maßgeblich beeinflusst. Das Streben nach einem Minimum der freien Enthalpie in thermodynamischen Systemen hat bei Adsorptionsprozessen zur Folge, dass Moleküle mit höheren Adsorptionseenthalpien bevorzugt adsorbiert werden (Gleichgewichtseffekt). Aufgrund des Gleichgewichts zwischen Ad- und Desorption werden weiterhin Moleküle mit einer geringen Desorptiongeschwindigkeit bevorzugt adsorbiert (statischer Kapazitätseffekt). [82 (S. 7-8)]

Abhängig von ihrer Zusammensetzung können technische Adsorbentien in drei Gruppen eingeteilt werden, die jeweils spezifische Charakteristika und damit auch Einsatzgebiete aufweisen [82 (S. 13)]:

- Kohlenstoffadsorbentien, wie Aktivkohle, Aktivkoks und Kohlenstoffmolekularsiebe
- oxidische Adsorbentien, wie Zeolithe, Kieselgel, Tonerde und Aktivtonerde
- Adsorberpolymere und -harze, wie Polystyrole, Polyacrylester und phenolische Adsorberharze

Typische Charakteristika von Kohlenstoffadsorbentien

Je nach Einsatzbedingungen und Adsorberdesign werden verschiedene Anforderungen an Adsorbentien gestellt. Die für die vorliegende Arbeit relevanten mechanisch-physikalischen und adsorptionstechnischen Eigenschaften sollen im Folgenden allgemein vorgestellt werden.

Die *Partikelgröße* hat Auswirkungen auf den Stoffaustausch und den Druckverlust über die Schüttungshöhe im Adsorber. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass kleinere Partikel den Stoffaustausch beschleunigen, da die Diffusionswege kürzer sind. Allerdings ist bei kleineren Partikeln auch der Druckverlust über die Schüttung größer. [82 (S. 14-15)]

Damit eignen sich Agglomerate für den Einsatz in durchströmten Schüttungen. Sie bieten außerdem die in Kapitel 2.2 beschriebenen Vorteile.

Vor allem beim Einsatz in Wanderbetten, Wirbelschichten oder anderen mechanisch belasteten Adsorbenschüttungen spielt die *mechanische Festigkeit* der Adsorbentien eine wichtige Rolle, um den Betriebsablauf möglichst störungsfrei zu gewährleisten und die Staubentwicklung gering zu halten [84 (S. 15)]. Ein typisches Maß für die prozentuale Abriebfestigkeit ist dabei die Ball Pan Hardness [85].

Um Kenntnisse über die Porosität der Adsorbentien oder ihrer Schüttung zu erhalten, ist Wissen über verschiedene Dichten notwendig. Unterschieden wird dabei in *Reindichte* (Dichte des Feststoffs), *Rohdichte* (Dichte des Feststoffes inklusive vorhandener Poren) und *Schüttdichte* (Dichte der Feststoffschüttung einschließlich vorhandener Hohlräume und Poren der Schüttung). Weiterhin kann die *Rütteldichte* (Schüttdichte nach definierter Verdichtung) von Feststoffen bestimmt werden. [86 (S. 330-337)]

Die *Porenradienverteilung* von Adsorbentien wird meist genutzt, um die Größe der Poren zu beurteilen und damit Rückschlüsse auf deren Zugänglichkeit ziehen zu können. Dazu wird das kumulierte Volumen den Porenradienklassen zugeordnet, wobei bei Adsorbentien meist mehrere Maxima auftreten. Die Bestimmung von Makro- und Mesoporen kann mittels Quecksilberintrusion erfolgen. Die Mikroporen können anhand von Sorptionsisothermen, beispielsweise mit Stickstoff und Wasserdampf, vermessen werden. [82 (S. 18-19)]

Sorptionsisothermen können weiterhin stoffspezifische Formen aufweisen, die u.a. ebenfalls Rückschlüsse auf die Porenstruktur des Adsorbens zulassen. Nach IUPAC [83] lassen sich die in Abbildung 2-6 gezeigten Isothermentypen unterscheiden.

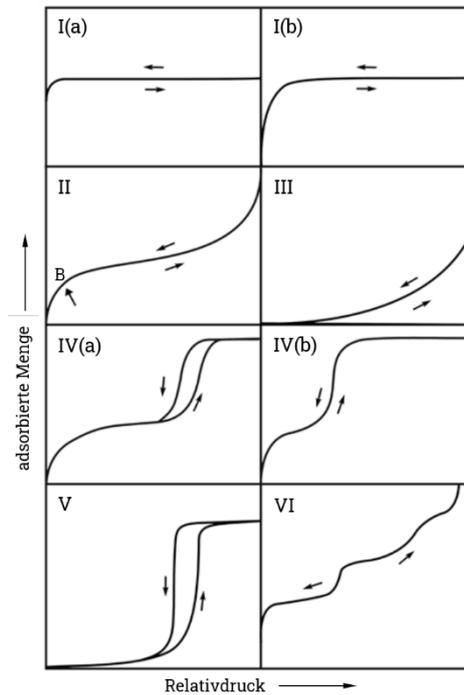


Abbildung 2-6. Isothermentypen (Physisorption) nach [83]

Typ I-Isothermen sind typisch für mikroporöse Adsorbentien mit einer geringen äußeren Oberfläche (z.B. einige Aktivkohlen, zeolithische Molekularsiebe). Die adsorbierte Stoffmenge strebt dabei einem Plateau zu, dessen Wert vor allem durch die Zugänglichkeit des Mikroporenvolumens bestimmt wird. Die Krümmung der ansteigenden Isotherme bei niedrigen Relativdrücken (Verhältnis aus Partialdruck und Sättigungsdampfdruck) ergibt sich vorrangig aus den Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkungen in engen Poren. Je steiler der Anstieg ist (vgl. Typ I(a)), umso enger ist meist auch die Porenradienverteilung des Adsorbens. [83]

Nicht- oder makroporöse Adsorbentien weisen oft Isothermen des Typs II auf. Ihre Form ergibt sich aus der bei höheren Relativdrücken teilweise parallelen, nicht begrenzten Ausbildung von Mono- und Multischichten. Ein steilerer Anstieg des mittleren Teils der Isotherme nach Punkt B deutet auf eine besonders starke Ausprägung dieses Effekts hin. [83]

Im Gegensatz dazu zeigen Typ III-Isothermen an, dass sich die Adsorptivmoleküle clusterartig um die Adsorptionsplätze eines nicht- oder makroporösen Adsorbens lagern. Dadurch laufen die Isothermen immer auf einen Grenzwert zu. [83]

Typ IV-Isothermen mit dem abschließenden Plateau sind charakteristisch für mesoporöse Adsorbentien, wie Kieselgele und mesoporöse Molekularsiebe. Analog zu Typ II-Isothermen bildet sich zunächst eine Monoschicht, wobei teilweise bereits parallel Multischichten ausgebildet werden. Außerdem erfolgt bei steigenden Relativdrücken vermehrt Porenkondensation. Typ IV(a)-Isothermen mit Desorptionshysterese ergeben sich abhängig von Feststoff-Fluid-System bei Adsorbentien mit einer Porengröße oberhalb eines kritischen Durchmessers (z.B. für Stickstoff bzw. Argon bei 77 K bzw. 87 K bei zylindrischen Poren > 4 nm). Adsorbentien mit Porengrößen unterhalb des kritischen Durchmessers oder mit konischen oder zylindrischen, am Ende geschlossenen Poren weisen keine Hysterese in ihren Isothermen auf. [83]

Tritt zusätzlich zur Molekülclusterbildung wie bei Typ III-Isothermen noch Porenkondensation auf, so ergibt sich die für Typ V-Isothermen typische Form mit Hysterese, beispielweise bei der Wasseradsorption an hydrophilen Adsorbentien. [83]

Die schichtweise Adsorption auf sehr einheitlichen, nicht-porösen Oberflächen resultiert in der stufenweisen Form von Typ VI-Isothermen. Die Höhe der Stufen zeigt dabei die Adsorptionskapazität für jeweils eine Schicht an. Die Prägnanz der Stufen hängt vom Stoffsystem und der herrschenden Temperatur ab. [83]

Auch die Form der auftretenden Hystereseschleifen kann Aussagen über die Art und Größe der Poren in den Adsorbentien liefern. In Abbildung 2-7 sind die typischerweise auftretenden Hystereseformen gezeigt.

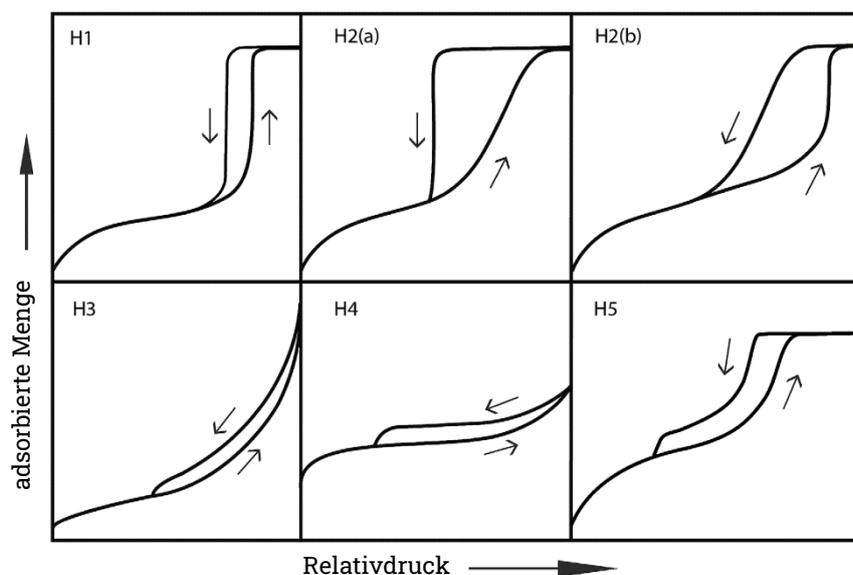


Abbildung 2-7. Klassifizierung von Hystereseschleifen nach [83]

Der steile Anstieg der Typ H1-Hysterese ist vor allem bei Stoffen mit einheitlichen Mesoporen oder Flaschenhalsporen aufgrund der auftretenden Kapillarkondensation zu finden. Effekte des Porennetzwerkes, wie das Blockieren von Porenzugängen oder Kavitationseffekte, zeigen sich in Hysteresen des Typs H2. Dabei treten Hysteresen vom Typ H2(b) vor allem bei Stoffen mit größeren Porenradien als bei Typ H2(a). Eine H3-Hysterese zeigt sich meist bei nicht starren, plättchenförmigen Partikeln wie Lehm oder wenn die Poren in einem makroporösen Netzwerk nicht vollständig mit Kondensat gefüllt sind. Ähnliches zeigt sich beim Typ H4, wobei der flachere Teil bei höheren Relativdrücken mit dem Füllen von Mikroporen beispielsweise in Zeolithen oder mikro- bis mesoporösen Kohlenstoffadsorbentien assoziiert wird. Die selten auftretenden Typ H5-Hysterese Schleifen ergeben sich aus einer Kombination von offenen und teilweise blockierten Poren. [83]

Anhand eines Teils der Adsorptionsisotherme kann auf Grundlage der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller (BET) die *spezifische Oberfläche* berechnet werden [87]. Dazu wurden die folgenden Annahmen getroffen [88 (S. 120-147), 89 (162-166), 90 (S. 21-24), 91 (S. 263-264), 92, 93]:

- Auf der gesamten Feststoffoberfläche adsorbiert zunächst eine einheitliche, dichte Monoschicht. Dabei wird angenommen, dass alle Adsorptionsplätze gleichwertig sind, so dass die einzige Interaktion zwischen dem Gasmolekül und dem Adsorptionsplatz stattfindet. Die Adsorptionenthalpie des Adsorptivs entspricht dabei dem 1,5- bis 3-fachen der Kondensationsenthalpie.
- Anschließend bauen sich die weiteren Schichten auf (Multischichtbildung), wobei die Moleküle an den Adsorptivmolekülen der Monoschicht adsorbieren und nur zwischen diesen Wechselwirkungen auftreten. Ab der zweiten Schicht entspricht die Adsorptionenthalpie damit der Kondensationsenthalpie. Dieser Vorgang kann bereits beginnen, bevor die Monoschicht vollständig ausgebildet ist.
- Eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen einer Schicht findet nicht statt. Die Anordnung der adsorbierten Moleküle wird als hexagonale Packung angenommen.
- Der Platzbedarf aller Adsorptivmoleküle ist gleich.
- Bis zum Erreichen des Sättigungsdampfdrucks können unendlich viele Adsorbatschichten geformt werden. Bei Erreichen dieses Zustands herrscht dann ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption.

Die Berechnung der BET-Oberfläche leitet sich aus der Anzahl der adsorbierten Moleküle ab, die sich bei einem Druck p über einem Adsorptionsplatz befinden. Aus der Anzahl der Monoschichten M und der Stoffmenge des darin jeweils adsorbierten Gases n_M ergibt sich die Stoffmenge des insgesamt adsorbierten Fluids n . Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens werden über den BET-Parameter C berücksichtigt. In linearisierter Form ergibt sich damit die BET-Gleichung in Abhängigkeit von Relativdruck p/p^0 [83, 91]:

$$\frac{p}{n(p^0-p)} = \frac{1}{n_M} + \frac{C-1}{n_M} \cdot \frac{p}{p^0} = i + s \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2-1)$$

Bei volumetrischen Messungen wird statt der Stoffmenge n oftmals das Volumen V verwendet:

$$\frac{p}{V(p^0-p)} = \frac{1}{V_M} + \frac{C-1}{V_M} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2-2)$$

Analog kann bei gravimetrischen auch die Masse anstelle der Stoffmenge bzw. des Volumens eingesetzt werden. Damit kann über den Geradenanstieg s und den Schnittpunkt i mit der Ordinate die Stoffmenge der Monoschichtbedeckung n_M berechnet werden (vgl. Formel (2-3)). Mit Kenntnis des Flächenbedarf a und der molaren Masse M eines Adsorbatmolekül sowie der Avogadro-Konstante N kann die spezifische Oberfläche S_{BET} berechnet werden (vgl. Formel (2-4)).

$$n_M = \frac{1}{s+i} \quad (2-3)$$

$$S_{BET} = n_M \cdot N \cdot a \quad (2-4)$$

Typische Messgase zur Bestimmung der BET-Oberfläche sind beispielsweise Argon und Kohlendioxid. Am häufigsten wird jedoch Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K verwendet. [91 (S. 166-172), 94, 95 (S. 362)]

Da die BET-Theorie ursprünglich für nicht poröse Feststoffe aufgestellt wurde, werden für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von mikroporösen Feststoffen verschiedene Randbedingungen festgelegt, um vergleichbare Ergebnisse für unterschiedliche Proben zu erzielen. Dazu zählen, dass die Konstante C einen positiven Wert annehmen muss, der Term $n(1-p/p^0)$ mit zunehmendem Relativdruck einen positiven Anstieg aufweist und sich die Monoschichtbeladung mit dem Relativdruck ändert. [83]

Typische Charakterisierungsmöglichkeiten für die Bewertung von Adsorptionsvorgängen aus wässrigen Lösungen sind die Bestimmung der *Iodzahl* bzw. die *Methylenblauzahl* [84 (S. 21)]. Dabei wird meist die Lösungsrestkonzentration der

entsprechenden Komponente nach einer vorgegebenen Zeit mittels Titration bzw. Photometrie bestimmt.

Zur Beurteilung von Stofftransportvorgängen aus einem Fluid bis zu den Adsorptionsplätzen im Adsorbens eignet sich die Bewertung der *Adsorptionskinetik*. Für die Untersuchung von Aktivkohlen werden dabei beispielweise wässrige Lösungen mit Farbstoffen wie Methylenblau [96, 97] und Direktororange 102 [98], Pestiziden [99, 100], Medikamenten(-rückständen) wie Salicylsäure [101], Paracetamol und Ibuprofen [102] oder mit gelösten Salzen wie Phosphate [103] oder Cadmium [104] verwendet.

Die aufgeführten Charakterisierungsmöglichkeiten von Adsorbentien bzw. Aktivkohlen stellen eine Auswahl der gebräuchlichsten Eigenschaftsbestimmung dar. Tabelle 2-4 gibt zusätzlich einen Überblick über typische technische Adsorbentien sowie ausgewählte Eigenschaften und beispielhafte Anwendungsgebiete.

Tabelle 2-4. Einteilung technischer Adsorbentien mit ausgewählten Charakteristika, ihrem typischen Wertebereich und exemplarischen Anwendungsgebieten [82 (S. 13-41), 105 (S. 306)]

Bezeichnung	Rüttel- dichte in g·l ⁻¹	Rein- dichte in g·cm ⁻³	Roh- dichte in g·cm ⁻³	Porenvolumen (Mikro-/ Makro-) in cm ³ ·g ⁻¹	spez. Oberfläche in m ² ·g ⁻¹
Kohlenstoffadsorbentien					
Aktivkohle	300 – 500	2,2	0,6	0,3 – 0,5/ 0,5 – 1,0	1000 – 1500
Aktivkohle, engporig	400 – 500	2,0	0,8	0,25 – 0,4/ 0,4 – 0,5	600 – 1000
<i>Gasphase:</i>	<i>Abluftreinigung, Adsorption von VOCs</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>Trink-, Prozess-, Abwasseraufbereitung, Getränke stabilisierung und -entfärbung, Goldgewinnung</i>				
Aktivkoks	~ 600	1,9	0,9	0,05 – 0,1/ 0,2 – 0,3	~ 100
<i>Gasphase:</i>	<i>Dioxin-/ Furan-Adsorption, SO_x-NO_x-Abscheidung</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	-				
Kohlenstoff- molekularsieb	600 – 900	2,6	1,1 – 1,5	0,25 – 0,3/ 0,3 – 0,4	100 – 1500
<i>Gasphase:</i>	<i>Adsorption polarer Stoffe, Luftzerlegung</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>p-Xylol-Abtrennung</i>				
Oxidische Adsorbentien					
Kieselgel, engporig	700 – 800	2,2	1,1	0,35 – 0,45/ <0,10	600 – 850
Kieselgel, weitporig	400 – 800	2,2	1,1	0,3 – 0,45/ 0,05 – 0,1	250 – 350
<i>Gasphase:</i>	<i>Gastrocknung, Geruchsminderung, Adsorption von VOC</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>Trocknung organischer Flüssigkeiten, chromatographische Trennungen</i>				
Aktivtonerde	700 – 950	3,0 – 3,1	1,2 – 2,4	0,4/ ~ 0,10	100 – 400
<i>Gasphase:</i>	<i>Abluftreinigung, Gastrocknung und -reinigung</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>Trink-, Prozess-, Abwasseraufbereitung, Trocknung organischer Flüssigkeiten</i>				

Tonminerale/ Bleicherde	500 – 700	2,2	1,6 – 1,7	0,25 – 0,35	120 – 300
<i>Gasphase:</i>	<i>Autoabgasreinigung, Gasentschwefelung</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>Speiseölherstellung, Altölaufbereitung, Waschwasseraufbereitung</i>				
Zeolithe	400 – 900	2,1 – 2,6	1,1 – 1,5	0,2 – 0,7	350 – 1100
<i>Gasphase:</i>	<i>Gastrocknung, Abluftreinigung, Kohlenwasserstofftrennung, Luftzerlegung, Adsorption von VOC</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>Abwasserbehandlung, Entfernung radioaktiver Nucleide, Olefin/Paraffin-Trennung, p-Xylol-Abtrennung, Trocknung organischer Flüssigkeiten</i>				
Adsorberpolymere und -harze					
Adsorberharz	300 – 800	1,0 – 1,3	0,4 – 1,0	0,37 – 1,43	80 – 1500
<i>Gasphase:</i>	<i>Lösungsmittelrückgewinnung, Abluftreinigung</i>				
<i>Flüssigphase:</i>	<i>Entbittern von Fruchtsäften, Reinstwassergewinnung, Trink-, Prozess-, Abwasseraufbereitung, Stofftrennung von z.B. Zuckern und Proteinen</i>				

2.3.2 Stand der Forschung zu Wandlungsvorgängen und ihren Effekten bei der Herstellung kohlenstoffhaltiger Adsorbentien aus biogenen Rohstoffen

Pyrolytische Stoffwandlung

Grundlage für die Herstellung von Kohlenstoffadsorbentien aus biogenen Rohstoffen ist die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes des festen Produktes durch die Abspaltung von wasser- und sauerstoffhaltigen, gasförmigen und kondensierbaren Substanzen. Die Stoffwandlung findet dabei durch Erhitzen auf ein ausreichend hohes Temperaturniveau unter Sauerstoffausschluss statt. Diese thermochemische Umwandlung wird der (langsamen) Pyrolyse zugeordnet. [106 (S. 15-16)]

Die am häufigsten genutzten Ausgangsstoffe für die Herstellung von Aktivkohle sind Holz (35 %), Steinkohle (28 %), Braunkohle (14 %), Kokosshalen (10 %) und Torf (10 %) [90 (S. 234)].

Grundsätzlich initiieren verschiedene, zum Teil parallel ablaufende Prozesse die Stoffwandlung während der Pyrolyse [107]:

- (I) Wärmeübergang von der Heizquelle auf den Ausgangsstoff
- (II) Beginn der pyrolytischen Stoffwandlung sobald eine ausreichend hohe Temperatur im Gut erreicht ist
- (III) Weiterer Wärmetransport mittels heißer, flüchtiger Reaktionsprodukte auf die kälteren Bereiche des Feststoffs
- (IV) Kondensation heißer, flüchtiger Reaktionsprodukte an kälteren Bereichen des Feststoffs und gegebenenfalls Anregung von Sekundärreaktionen

- (V) Beginn der intensiven Feststoffwandlung durch autokatalytische Sekundärreaktionen und in Konkurrenz auftretende Primärreaktionen
- (VI) weitere thermische Zersetzung und teilweise strukturelle Umordnung des Feststoffs

Die pyrolytische Umsetzung von Biomasse ist abhängig von verschiedenen rohstofflichen und verfahrenstechnischen Faktoren [108 (S. 26)].

Grundsätzlich haben die drei Biomassehauptkomponenten Hemicellulose, Cellulose und Lignin einen entscheidenden Einfluss auf die Masseänderung des Feststoffs während der Pyrolyse (vgl. Abbildung 2-8).

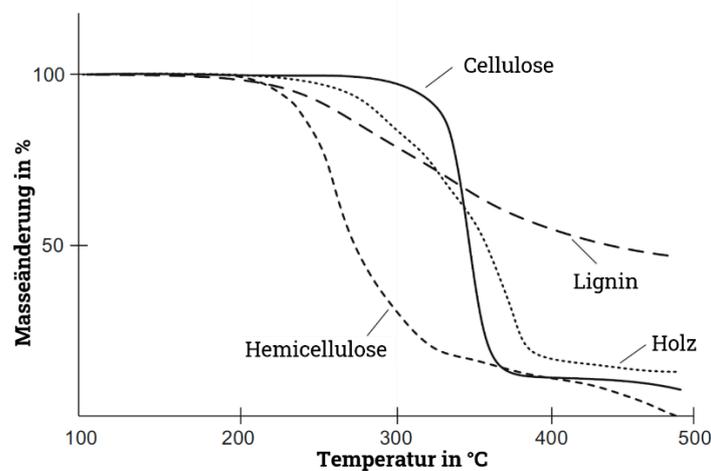


Abbildung 2-8. Abbau von den Biomassehauptbestandteilen Hemicellulose, Cellulose, Lignin am Beispiel von Holz bei langsamer pyrolytischer Zersetzung nach [8 (S. 1237)]

Der erkennbare Versatz des Beginns der Stoffwandlung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin ist auch in Abbildung 2-9 zu erkennen, in der den sechs Phasen der Pyrolyse die Reaktionen und Reaktionsprodukte zugeordnet sind. So beginnt sich Hemicellulose bereits bei Temperaturen knapp über 100 °C zu zersetzen, wogegen die Zersetzung von Cellulose bzw. Lignin erst bei ca. 150 °C bzw. 120 °C anfängt [8 (S. 1236-1237), 106 (S. 16-18)]. Generell besitzen Hemicellulose und Cellulose ein enges Temperaturfenster, in dem sie sich zersetzen, im Vergleich zu Lignin [109]. Auch der Gesamtumsatz in flüssige und gasförmige Produkte bzw. der für die Herstellung relevante Anteil des festen kohlenstoffhaltigen Rückstands ist stark von den Biopolymeren abhängig. So zersetzt sich Hemicellulose vollständig zu flüchtigen Produkten. Cellulose verflüchtigt sich zu knapp 90 % und von Lignin verbleiben ca. 50 % als festes Reaktionsprodukt. [8 (S. 1237)] Die entstehenden gasförmigen und kondensierbaren Produkte variieren abhängig von der Zusammensetzung der Biomasse, da auch Wechselwirkungen zwischen einzelnen Biomassebestandteilen bei der Entbindung auftreten. Im Allgemeinen bildet Cellulose vor

allem C2- bis C4-Kohlenstoffverbindungen, Hemicellulose C5- bis C6-Verbindungen und Lignin hauptsächlich phenolische Verbindungen. [110]

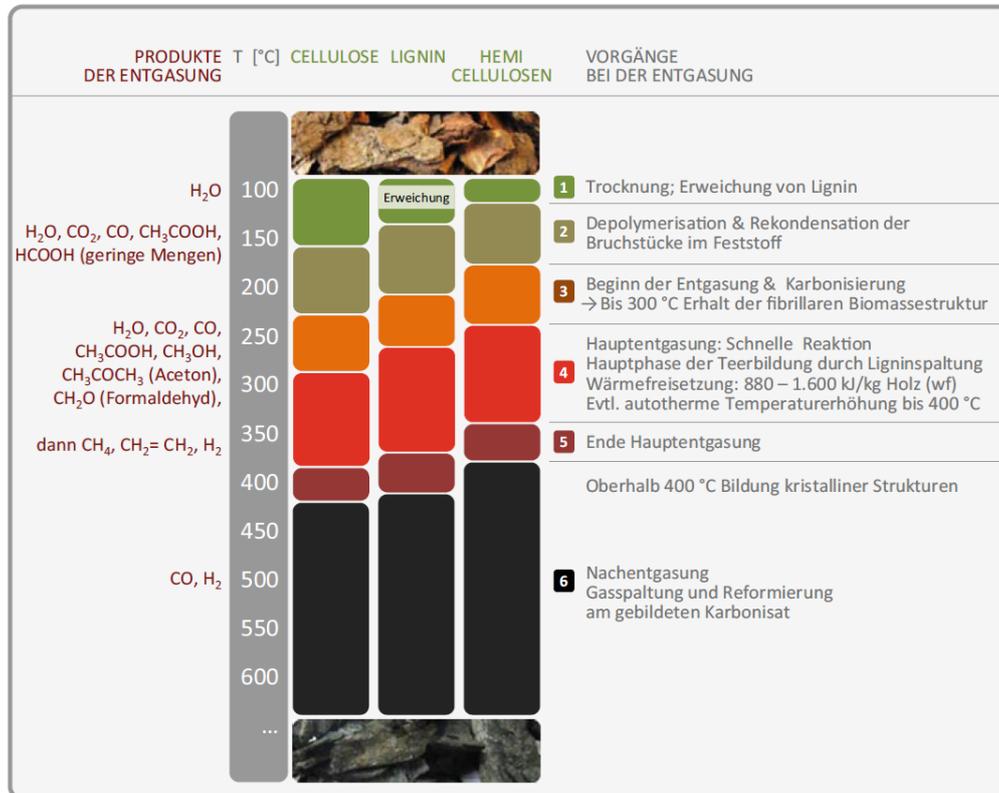


Abbildung 2-9. Phasen und Reaktionsprodukte der pyrolytischen Zersetzung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin [106 (S. 17)]

Damit ergibt sich abhängig von der Biomassezusammensetzung auch eine variierende Entwicklung der Porosität. Ein hoher *Ligningehalt* ermöglicht die Ausbildung einer offenen Porenstruktur besonders gut. *Hemicellulose*, *Cellulose* und *Stärke* scheinen die Entwicklung eher schlitzförmiger Poren zu begünstigen. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Zellwände von Biomassen (vgl. Kapitel 2.1.3) ergibt sich auch eine variierende Stärke der Porenwände im festen Pyrolyserückstand. So besitzen Zellen mit Primär- und Sekundärwand auch als Poren eine stärkere Wanddicke aufgrund des in der Sekundärwand vorhandenen Lignins, wenn die Entgasung ausreichend langsam stattfindet. [111] Eine langsame Aufheizrate während der Pyrolyse bietet den Vorteil, dass die entstehenden gasförmigen und kondensierbaren Produkte langsam durch natürlicherweise in der Biomasse vorhandene Risse und Poren entweichen. Damit wird der Entstehung einer zusätzlichen Makroporenstruktur durch eine schnelle Ausdehnung und das Reißen der vorhandenen Wände zwischen den Poren bei schneller Pyrolyse entgegengewirkt. Auch die Nutzung feiner zerkleinerter Einsatzgüter zeigt diesen Effekt,

da der Weg der flüchtigen Bestandteile aus dem Inneren des Partikels an dessen Oberfläche kürzer ist. [111, 112 (S. 110-113), 113]

Untersuchungen zur Pyrolyse von reiner Cellulose und reiner Hemicellulose zeigen, dass diese im Vergleich zu reinem Lignin deutlich größere spezifische Oberflächen ausbilden können [108 (S. 30-32)]. Höhere Gehalte an Cellulose und besonders Hemicellulose in der Biomasse scheinen sich jedoch negativ auf die spezifische Oberfläche auszuwirken, wohingegen Lignin positiv zur Ausbildung der spezifischen Oberfläche beiträgt, indem es besonders ein hohes Mikroporenvolumen ausbildet. Reines Lignin blockiert hingegen die bereits gebildeten Poren, da es sich bei höheren Temperaturen viskoelastisch verhält. Die Lignineinbindung in die feste Cellulosestruktur kann dem entgegenwirken. [114–116]

Bei der Pyrolyse von *Zuckern* im Ausgangsstoff entstehen glatte, glasartige Schmelzverbindungen, die die Porenzugänge blockieren bzw. Adsorptionsplätze unzugänglich machen [108 (S. 31)].

Stärke hingegen setzt sich bei der Pyrolyse zu sehr großen Teilen in kondensierbare Produkte um. In Kombination mit Cellulose wandeln sich die Reaktionsprodukte in Sekundärreaktionen hin zu gasförmigen Produkten um und tragen positiv zur Porositätsentwicklung bei. [117]

Pektin dagegen vermindert aufgrund seiner Struktur und dem Erweichen und Schmelzen während der Pyrolyse ebenfalls die Porenzugänglichkeit [108 (S. 30-32)].

In der Biomasse enthaltene *Extraktstoffe* scheinen keine Mikroporen zu bilden und tragen somit nur in geringem Maß zur Entwicklung der spezifischen Oberfläche bei [115].

Im Ausgangsmaterial vorhandene *anorganische und mineralische Bestandteile*, wie Silicium, verbleiben zu einem großen Teil im festen Rückstand. Das kann sich nachteilig auf die Entwicklung der spezifischen Oberfläche auswirken, indem Porenzugänge oder Adsorptionsplätze blockiert werden [114]. Ein Teil der anorganischen Bestandteile, wie Kalium-, Natrium-, Calcium-, Magnesium-, Chlorid-, Nitrat-, Hydroxid-, Carbonat- und Phosphationen, wirkt katalytisch bei der Umsetzung der Biomasse [118 (S. 45-69)]. Damit beeinflussen sie die Entwicklung der gasförmigen und kondensierbaren Produkte bzw. die Feststoffausbeute [107]. Besonders Alkali- und Erdalkalimetalle katalysieren Sekundärreaktionen, die den Anteil gebildeter, kondensierbarer Bestandteile verringern und somit die Feststoffausbeute erhöhen [108 (S. 32-33)].

Grundsätzlich ist bei der Pyrolyse von Biomassen immer die Wechselwirkung der einzelnen organischen und anorganischen Komponenten untereinander zu beachten. Ein

„Aufsummieren“ der Effekte ist aus den Betrachtungen des Verhaltens der Einzelkomponenten nicht möglich. [114, 119, 120]

Somit ergeben sich in der Literatur abhängig von den untersuchten Einzelstoffen, synthetischen Mischungen oder Biomassen Variationsbreiten in den erzielten Ergebnissen, die noch durch unterschiedliche Pyrolysebedingungen verstärkt werden (vgl. Abschnitt zur Aktivierung ab Seite 32 sowie Tabelle 8-13 und Tabelle 8-14).

Ein erstes Maß für die zu erwartende Feststoffausbeute und die Entwicklung der Porosität während der Pyrolyse bilden Immediatanalysen [121 (S. 297-337)], die sich aus Wassergehalt w , Aschegehalt $\omega(A)$, Gehalt flüchtiger Bestandteile $\omega(F)$ und dem Gehalt an fixem Kohlenstoff $\omega(C_{fix})$ zusammensetzen. Tabelle 2-5 gibt dazu eine Übersicht über die Mittelwerte der Immediatzusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe anhand von Literaturdaten.

Tabelle 2-5. Übersicht über die mittlere Immediatzusammensetzung ausgewählter Agrarreststoffe anhand gemittelter Literaturdaten mit absoluter Schwankungsbreite (vgl. Anhang A)

	Bagasse	Biertreber	Reis- spelzen	Reisstroh	Weizen- stroh
w_{an} in wt%	$20,8 \pm \begin{smallmatrix} 34,2 \\ 16,1 \end{smallmatrix}$	$4,3 \pm \begin{smallmatrix} 2,3 \\ 2,3 \end{smallmatrix}$	$10,0 \pm \begin{smallmatrix} 1,2 \\ 2,0 \end{smallmatrix}$	$8,3 \pm \begin{smallmatrix} 3,4 \\ 1,5 \end{smallmatrix}$	$10,6 \pm \begin{smallmatrix} 6,8 \\ 4,6 \end{smallmatrix}$
$\omega(A_{wt})$ in wt%	$5,7 \pm \begin{smallmatrix} 9,5 \\ 5,4 \end{smallmatrix}$	$3,4 \pm \begin{smallmatrix} 1,7 \\ 2,3 \end{smallmatrix}$	$18,0 \pm \begin{smallmatrix} 5,4 \\ 13,1 \end{smallmatrix}$	$17,2 \pm \begin{smallmatrix} 4,9 \\ 7,7 \end{smallmatrix}$	$6,9 \pm \begin{smallmatrix} 6,6 \\ 5,6 \end{smallmatrix}$
$\omega(F_{wat})$ in wt%	$81,5 \pm \begin{smallmatrix} 6,8 \\ 23,7 \end{smallmatrix}$	$72,0 \pm \begin{smallmatrix} 11,9 \\ 11,9 \end{smallmatrix}$	$77,5 \pm \begin{smallmatrix} 15,4 \\ 26,9 \end{smallmatrix}$	$84,2 \pm \begin{smallmatrix} 14,0 \\ 4,1 \end{smallmatrix}$	$81,3 \pm \begin{smallmatrix} 3,3 \\ 3,0 \end{smallmatrix}$
$\omega(C_{fix,wat})$ in wt%	$15,8 \pm \begin{smallmatrix} 9,7 \\ 4,1 \end{smallmatrix}$	$28,0 \pm \begin{smallmatrix} 11,9 \\ 11,9 \end{smallmatrix}$	$22,5 \pm \begin{smallmatrix} 26,9 \\ 15,4 \end{smallmatrix}$	$15,8 \pm \begin{smallmatrix} 4,1 \\ 14,0 \end{smallmatrix}$	$18,7 \pm \begin{smallmatrix} 3,0 \\ 3,3 \end{smallmatrix}$

Trotz der teilweise ungünstigen stofflichen Zusammensetzung von Agrarreststoffen bieten sie vor allem aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit und dem niedrigen Preis einen möglichen Rohstoff zur Herstellung von Kohlenstoffadsorbentien [122]. Dabei können die Produkteigenschaften noch durch zusätzliche Aktivierungsschritte angepasst bzw. verbessert werden.

Wandlungsvorgänge durch die chemische Aktivierung und Gasaktivierung

Zur zusätzlichen Anpassung der Produkteigenschaften von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien können die Ausgangsstoffe und der pyrolysierte Feststoff mit festen oder gelösten Chemikalien bzw. der pyrolysierte Feststoff mit Gasen behandelt werden. Im Folgenden soll daher die chemische Aktivierung von Biomassen sowie von pyrolysierten Biomassen und die Gasaktivierung pyrolysierter Biomassen betrachtet werden. Es wird meist in eine einstufige oder zweistufige Aktivierung unterschieden. Einstufige Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass z.B. der Feststoff mit der Aktivierungschemikalie gemischt und diese Mischung dann pyrolysiert wird. Bei

zweistufigen Verfahren finden Aktivierung und Pyrolyse getrennt voneinander statt, beispielsweise durch die Entfernung der Aktivierungslösung nach ihrer Anwendung und einer anschließenden Pyrolyse. Eine Literaturübersicht über ausgewählte Veröffentlichungen zur Aktivierung von Biomassen, besonders Agrarreststoffen, bzw. deren festen Pyrolyseprodukten ist im Anhang C in Tabelle 8-12 dargestellt.

Durch die *chemische Biomasseaktivierung* können die stofflichen und strukturellen Eigenschaften der Ausgangsstoffe vor der Pyrolyse angepasst und damit das Stoffwandlungsverhalten beeinflusst werden. Typische Aktivierungskemikalien sind u.a. Zink-, Aluminium-, Magnesium- und Eisenchlorid, Alkalimetallcarbonate, Phosphor- und Schwefelsäure sowie Natrium- und Kaliumhydroxid, wobei großtechnisch vor allem Zinkchlorid, Phosphorsäure sowie Natrium- und Kaliumhydroxid eingesetzt werden [88 (S. 8-13), 123 (S. 323)]. Meist werden die Biomassen mit diesen dehydrierend wirkenden Reagenzien gemischt, die Mischungen pyrolysiert und anschließend die Chemikalienrückstände aus dem Feststoff mit Wasser oder einer niedrig konzentrierten Säure gewaschen [88 (S. 8-11), 124]. Die Entfernung der Rückstände ist notwendig, um die Porezugänglichkeit zu gewährleisten und um außerdem die eingesetzten Aktivierungskemikalien nach Möglichkeit zurückzugewinnen [125 (S. 38-40)]. Die bei der Pyrolyse entstehende Poren haben oftmals eine Flaschenhalsform aufgrund der geänderten Biomassestruktur bzw. -entgasung [88 (S. 9-11)].

Diese Vorgehensweise bietet die folgenden Vor- und Nachteile (vgl. Tabelle 2-6):

Tabelle 2-6. Vor- und Nachteile der Vorgehensweise bei der konventionellen chemischen Aktivierung der Biomassen vor der pyrolytischen Zersetzung [124, 126]

Vorteile	Nachteile
- kurze Aktivierungszeiten	- hohe Kosten der Aktivierungskemikalien
- niedrigere Pyrolysetemperaturen	- Korrosionsgefahr u.a. der Retorten
- erhöhte Feststoffausbeute nach der Pyrolyse (v.a. im Vergleich zur Gasaktivierung)	- notwendiger Waschschrift zur Entfernung verbliebener Rückstände im Produkt
- Entwicklung einer großen spezifischen Oberfläche	
- gute Kontrolle und einfache Einflussnahme auf die Entwicklung der Mikroporosität	
- je nach Aktivierungskemikalie Abnahme oder Zunahme des mineralischen Anteils im Produkt	

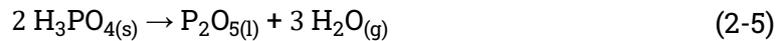
Beim Einsatz der unterschiedlichen Stoffgruppen (Salze, Säuren, Laugen) zur chemischen Biomasseaktivierung ergeben sich unterschiedliche Produkteigenschaften aufgrund der verschiedenen Wirkmechanismen. Allen gemeinsam ist jedoch, dass ab einem

bestimmten Anteil der Aktivierungschemikalie und Aktivierungsdauer keine weitere Verbesserung der Produkteigenschaften erfolgt bzw. teilweise sogar eine Verschlechterung eintritt [127].

Das Beimischen von *Zinkchlorid* bzw. wässrigen Pasten aus Zinkchlorid zum Ausgangsmaterial bewirkt eine veränderte Biomassestruktur durch das Aufquellen der Biomassematrix und die teilweise Zersetzung von Hemicellulose, Cellulose und Lignin [127]. Dadurch wird die Bildung von Teer bzw. anderen flüchtigen Bestandteilen wie Essigsäure und Methanol während der Pyrolyse und somit das Blockieren bzw. Reißen von Poren verhindert [88 (S. 9), 127], indem eine Quervernetzung von Kohlen-, Wasser- und Sauerstoffatomen auftritt [128, 129]. Diese Vernetzung verhindert außerdem das weitere Schrumpfen der Kohlenstoffmatrix [128]. Gleichzeitig wird so die Feststoffausbeute erhöht und durch die teilweise zersetzten Biomassebestandteile ist eine niedrigere Pyrolysetemperatur (< 500 °C) für eine vollständige Umsetzung ausreichend [88 (S. 9), 123 (S. 326)]. Außerdem ist nur das Schmelzen des Zinkchlorids notwendig, um über Redoxreaktionen eine oxidierende Wirkung auf die gebundenen Kohlenstoffatome zu entfalten und die Kohlenstoffmatrix auszubilden [130]. Besonders bei einer intensiven Vermischung des Zinkchlorids mit der Biomasse können so Aktivkohlen mit einer mikroporösen Struktur mit homogen verteilten, einheitlichen Poren hergestellt werden [123 (S. 324-326), 128]. Das Mikroporenvolumen und das Volumen des während der Pyrolyse anwesenden Zinkchlorids sind dabei gleich [123 (S. 326)]. Die Belegung von Adsorptionsplätzen in der Aktivkohle durch verbliebenes Zinkchlorid kann mittels Wasser oder gering konzentrierter Säure aufgrund der guten Löslichkeit problemlos entfernt werden [130].

Beim Einsatz von *Phosphorsäure* zur Biomasseaktivierung werden meistens Pasten aus Ausgangsmaterial und Aktivierungslösung hergestellt und pyrolysiert [130, 131]. Teilweise erfolgt noch eine Formgebung mittels Extrusion vor der Pyrolyse [88 (S. 10)]. Zunächst bewirkt die Phosphorsäure strukturelle Änderungen in der Biomasse durch Dehydratation und den teilweisen Abbau der Biopolymere, was besonders auch die schwächer werdende Vernetzung von Lignin und Cellulose miteinander betrifft [32, 131]. Die Zersetzung bzw. Spaltung erfolgt bei Lignin an den OH-Gruppen [132] und bei Cellulose an den glykosidischen Bindungen [133]. Durch die dehydrierende Wirkung und damit veränderte Biomassestruktur wird die Bildung von Teer und weiteren flüchtigen Bestandteilen gehemmt und eine feste (Kohlenstoff-)Struktur aufgebaut, die

Schrumpfprozesse sowie den Kollaps von Poren verhindert [131]. Die aktivierende Wirkung während der Pyrolyse ergibt sich aus der Zersetzung der Phosphorsäure und der oxidierenden Wirkung des entstehenden flüssigen Phosphorpentoxids [130]:



Dadurch werden partielle Vergasungsreaktionen initiiert und so die Porosität weiterentwickelt [131]. Die initiale Biomassezersetzung sowie die oxidierende Wirkung der Phosphorsäure während der Pyrolyse ermöglichen die Anwendung geringerer Pyrolysetemperaturen [123 (S. 327)]. Damit kann die Produktausbeute erhöht werden [134]. Die Einlagerung von Phosphat in die Biomassestruktur und die einhergehende Zersetzung bzw. die Bildung von C-O-P- und C-P-Bindungen während der Pyrolyse können jedoch auch die Bildung der spezifischen Oberfläche bzw. die Zugänglichkeit zu den Adsorptionsplätzen verhindern, weshalb zwingend eine (saure) Wäsche des pyrolysierten Produktes, beispielsweise mit Salzsäure, notwendig ist [130, 131, 135]. Gleichzeitig kann so die Aktivierungschemikalie teilweise zurückgewonnen werden [88 (S. 10), 131]. Die intensive Einlagerung der Phosphorverbindungen in die Kohlenstoffstruktur während der Pyrolyse und deren teilweise nur unvollständige Entfernung durch Waschen resultieren in der Entwicklung einer heterogenen Mikroporosität [123 (S. 327)].

Bei der chemischen Biomasseaktivierung mit *alkalischen Reagenzien*, wie KOH und NaOH, muss zwischen dem Einsatz der gelösten Lauge, die die Biomassestruktur bereits vor der Pyrolyse deutlich verändert [32], und dem festen Hydroxid unterschieden werden, das hauptsächlich während der pyrolytischen Zersetzung wirkt [123 (S. 329-330)]. Flüssige Laugen tragen zur Abspaltung des Lignins von der Cellulose bei [67, 136]. Außerdem quillt die Biomassestruktur auf, wodurch eine verbesserte Porenentwicklung zu beobachten ist [137]. Weiterhin werden Lignin und Hemicellulose teilweise aufgespalten und verändern damit das pyrolytische Zersetzungsverhalten, so dass weniger kondensierbare Produkte entstehen, die beispielsweise Porenzugänge blockieren können [137]. Damit wird aber auch die Feststoffausbeute aufgrund der chemischen Ligninzerlegung verringert [138]. Außerdem werden so die Zugänglichkeit und das Lösen von Aschebestandteilen, wie Siliciumdioxid, ermöglicht, wenn diese in die Biomassestruktur eingebaut sind, wie beispielsweise bei Reisstroh (vgl. Abbildung 2-2) [4]. Bei der alkalischen Aktivierung, beispielsweise mit Natronlauge, initiieren zwei Mechanismen das Lösen von Kieselsäure. Zum einen verschiebt sich das

Löslichkeitsgleichgewicht bei höheren pH-Werten in Richtung einer verbesserten Wasserlöslichkeit [139]:



Zum anderen reagiert sie beispielsweise direkt mit Natriumionen [140, 141]:



Das entstehende Wasserglas Na_2SiO_3 ist gut wasserlöslich und kann somit aus der Biomasse entfernt werden [130]. Der so verringerte Aschegehalt in der Biomasse ermöglicht die Herstellung von Aktivkohlen mit besser zugänglichen Adsorptionsplätzen, da diese sowie die Porenzugänge weniger blockiert werden [138].

Beim Einsatz fester Hydroxide als Aktivierungschemikalie vor der Pyrolyse findet keine Entfernung von Aschebestandteilen statt. Die Effekte der Biomassezersetzung sind dennoch zu beobachten. Außerdem wirkt das Vorhandensein von Alkalimetallen während der Pyrolyse zum einen katalytisch, wodurch die Zersetzung von Cellulose und Lignin bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnt. Zum anderen verflüchtigen sich die in die Biomasse- bzw. Kohlenstoffstruktur eingelagerten (Alkali-)Metalle und tragen so ebenfalls zur Porenbildung bei [135, 142]. Dabei reagieren sie mit der Kohlenstoffmatrix und Siliciumdioxid bei Temperaturen zwischen 200 °C und 600 °C wie folgt [123 (S. 327-331), 143]:



Die dargestellten Reaktionen gelten analog auch für Natriumhydroxid [143]. Das während der Reaktion (2-15) entstehende Wasserglas kann, wie bereits beschrieben, in einem anschließenden Waschschrift aus dem pyrolysierten Feststoff abgetrennt werden.

Durch die intensive chemische Beanspruchung der Biomassebestandteile bzw. deren Zersetzung zerfallen ursprünglich geformte oder grobe Ausgangsstoffe während der Pyrolyse in Anwesenheit alkalischer Aktivierungsreagenzien oftmals zu Pulvern [123 (S. 330)].

Weitere in Veröffentlichungen diskutierte Reagenzien sind beispielsweise Kaliumcarbonat [142], Zinkoxid [36], Harnstoff, Ammoniak [144] oder Schwefelsäure [145],

die ähnliche Effekte wie die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Auswirkungen erzielen.

Um unerwünschte Bestandteile wie kondensierte Pyrolysen Nebenprodukte, Asche oder Rückstände aus einem Biomasseaktivierungsschritt mittels *chemischer Aktivierung der pyrolysierten Feststoffe* zu entfernen, kommen vor allem saure und alkalische Lösungen zum Einsatz. Damit werden die Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze sowie die Porenzugänglichkeit und damit die Adsorptionskapazität des Produktes verbessert [130]. Außerdem können die vor der Pyrolyse zugesetzten Aktivierungschemikalien teilweise zurückgewonnen werden [131]. Zusätzlich gelten auch hier größtenteils die in Tabelle 2-6 aufgezählten Vor- und Nachteile.

Die einfachste und günstigste Methode, um Salze aus dem pyrolysierten Feststoff zu entfernen, ist das Waschen mit *Wasser*, wobei die Spüllösungen regelmäßig ausgetauscht werden sollten. Das findet besonders nach der Pyrolyse von Biomassen, die mit salzhaltigen Lösungen aktiviert wurden (vgl. S. 34), statt [127]. Auch die Entfernung von wasserlöslichen, siliciumreichen Aschebestandteilen nach der Pyrolyse alkalisch aktivierter Biomassen (vgl. S. 36) ist so möglich [130]. Das Lösen von kondensierten Pyrolyseprodukten ist aufgrund deren hydrophober Struktur so nicht möglich [146].

Auch *Salzsäure* findet typischerweise Anwendung, wenn Salze oder Metalle aus dem pyrolysierten Feststoff entfernt werden sollen, beispielsweise nach der Biomasseaktivierung mit Zinkchlorid [127]. Auch nach der Biomasseaktivierung mit Phosphorsäure und anschließender Pyrolyse verbleiben Polyphosphate in der Porenstruktur, welche durch eine intensive Säurewaschung entfernt werden können [147]. Damit wird die innere Porenstruktur zugänglich – besonders in den Mikroporen – und die Adsorptionskapazität steigt [130]. Gleichzeitig kann so ein Teil der Aktivierungschemikalien, vor allem beim Einsatz von Phosphorsäure, zurückgewonnen werden [131]. In geringem Maß können auch Silikate als Hauptaschebestandteil von Biomassen bzw. deren festen Pyrolyseprodukten durch den Einsatz von Salzsäure entfernt und damit die Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze erhöht werden [148]. Die Silikatlöslichkeit in (Salz-)Säure ist dabei vor allem vom strukturellen Aufbau bzw. der Art der Silikate abhängig [149].

Die Aktivierung mit *Alkalilaugen*, vorrangig mit Kaliumhydroxid, kann mit oder ohne anschließenden erneuten Pyrolyseschritt erfolgen. Üblicherweise findet jedoch eine Nachpyrolyse statt, um den Aktivierungseffekt zu verstärken.

Dabei wird der Feststoff zunächst mit der Lauge als Feststoff oder als hochkonzentrierte Lösung versetzt und die Mischung anschließend pyrolysiert [143, 150]. Die Reaktion der Lauge mit dem Feststoff kann dabei wie folgt zusammengefasst werden (vgl. auch Reaktionen (2-8) - (2-14)): Zunächst wird das Kohlenstoffgitter durch Reaktion mit der Aktivierungskemikalie teilweise vergast. Anschließend erfolgt die schichtweise Strukturierung der Kohlenstoffstruktur mit Einlagerung der zugesetzten Metallionen. Diese Struktur wird dann teilweise zerstört und vor allem aufgelockert, in dem die eingelagerten Ionen wieder freigesetzt werden. Damit ergibt sich ein Feststoff mit erhöhter Porosität. [115, 150]

In geringerem Umfang können auch vorhandene Silikate mit den Laugen reagieren (vgl. Reaktion (2-15)) und in einem anschließenden Waschschrift mit Wasser oder Salzsäure entfernt werden [143].

Die *Gasaktivierung der pyrolysierten Feststoffe* kann direkt während oder nach der Pyrolyse in der Retorte oder nach der Pyrolyse in einer separaten Apparatur durchgeführt werden. Dabei wird die Probe mit oxidierend wirkenden Gasen bei üblicherweise 800 °C bis 1100 °C versetzt, um die Porosität im Inneren zu vergrößern oder die Porenzugänglichkeit zu verbessern. Meistens werden Kohlendioxid, Wasserdampf oder eine Mischung aus beiden Gasen eingesetzt. Auch die Anwendung von geringen Konzentrationen Sauerstoff ist möglich, wird aber aufgrund der schlechteren Kontrollierbarkeit der Reaktion nur selten genutzt. [88 (S. 7-18), 123 (S. 274-277)]

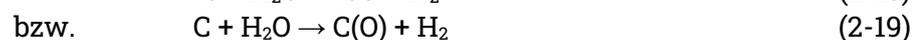
Die Wirkung von *Kohlendioxid* bei der Gasaktivierung beruht auf der endothermen Reaktion der Kohlenstoffmatrix bzw. noch vorhandenen kohlenstoffhaltigen Verbindungen im pyrolysierten Feststoff zu Kohlenmonoxid [88 (S. 13-14)]:



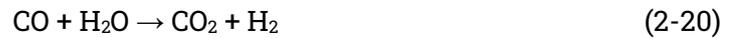
Aufgrund der chemisorptiven Anlagerung von Sauerstoffatomen an die Kohlenstoffmatrix bilden sich jedoch oft Sauerstoffkomplexe, so dass die Reaktion wie folgt dargestellt werden sollte [123 (S. 274-277)]:



Bei der Gasaktivierung mit *Wasserdampf* finden ähnliche endotherme Reaktionen wie bei der Nutzung von Kohlendioxid statt [123 (S. 274-277)]:



Die Reaktivität der Wasserdampfaktivierung ist jedoch durch die Reaktion des entstehenden Kohlenmonoxid mit Wasser sowie die Reaktion der Kohlenstoffmatrix mit dem entstehenden Wasserstoff höher [88 (S. 13-18), 123 (S. 274-277)]:



Die (Weiter-)Entwicklung der Porosität beruht bei der Gasaktivierung unabhängig vom Aktivierungsgas auf der Aufweitung der Mikroporosität, der Neubildung und der Verknüpfung von Poren [151]. Im Vergleich zur chemischen Aktivierung werden so vor allem Mikroporen erzeugt [152], die eine nach außen geöffnete Kegelform aufweisen, da die Reaktionen von außen auf den Feststoff einwirken [88 (S. 9-10)]. Diese als Porenausbrand bezeichneten Reaktionen sind bei der Wasserdampfaktivierung aufgrund der höheren Reaktivität stärker ausgeprägt, wodurch bei besonders intensiver Aktivierung eine Verschiebung von Mikro- zu Mesoporen erkennbar ist [128, 151]. Weiterhin kann durch Abbrand von im Feststoff verbliebenen Pyrolyse Nebenprodukten wie Teeren und Ölen die Zugänglichkeit der Poren verbessert werden [88 (S. 9-10), 123 (S. 274-277)].

Der Effekt einer Aktivierung ist neben der Art der Biomasse bzw. des resultierenden pyrolysierten Feststoffs von vielen weiteren Faktoren abhängig [114, 116, 153]. Dazu zählen für die chemische Aktivierung die Art und der Anteil der zugesetzten Aktivierungsschemikalie bzw. -lösung, die Aktivierungstemperatur und -dauer sowie die Art der Nachbehandlung wie die (Nach-)Pyrolyse [88 (S. 7-9), 154]. Bei der Gasaktivierung sind die Art bzw. Zusammensetzung des genutzten Gases, dessen Volumenstrom, die Aktivierungsdauer und -temperatur die maßgeblichen Einflussgrößen [116, 123 (S. 274-277)].

Einen Überblick über ausgewählte Veröffentlichungen zur Pyrolyse und Aktivierung von Reisstroh und Bagasse liefern Tabelle 8-13 und Tabelle 8-14 im Anhang D. Erkennbar sind unter anderem die Variationsbreite der Versuchsbedingungen und die sich dadurch ergebenden Produkteigenschaften. Die spezifische Oberfläche der Aktivkohlen aus Reisstroh bzw. Bagasse variiert dabei zwischen 0,3 m²/g und 1973 m²/g bzw. 0,6 m²/g und 1947 m²/g. Der Großteil der Veröffentlichungen befasst sich mit der Herstellung pulverförmiger Aktivkohlen meist im Grammbereich. Die Herstellung geformter Adsorbentien beschränkt sich auf nur wenige Veröffentlichungen, wobei die Biomassen mittels Brikettierung in geschlossener Pressform oder im Einzelpresskanal agglomeriert

werden. Nach der Pyrolyse werden die entstehenden Produkte dann gebrochen und auf eine vorgegebene Korngröße abgeseibt werden [113, 155–157]. Angaben zur mechanischen Festigkeit der geformten Adsorbentien wurden nicht gemacht. Außerdem kommen bei der chemischen Aktivierung der Biomassen oder Biokohlen oftmals hochkonzentrierte Aktivierungslösungen oder feste Chemikalien zum Einsatz, welche in zusätzlichen Waschschritten aus den Produkten entfernt werden müssen.

Bei der kommerziellen Herstellung von technischen, kohlenstoffhaltigen Adsorbentien erfolgt meist eine chemische Aktivierung des Ausgangsmaterials oder eine Gasaktivierung des pyrolysierten Produkts. Je nach gewünschter Art der Aktivierung und Produktform (pulverförmige, gebrochene oder geformte Aktivkohle) wird meist den in Abbildung 2-10 gezeigten Verfahrensabläufen gefolgt, indem gegebenenfalls die Schritte zur Agglomeration ausgelassen werden.

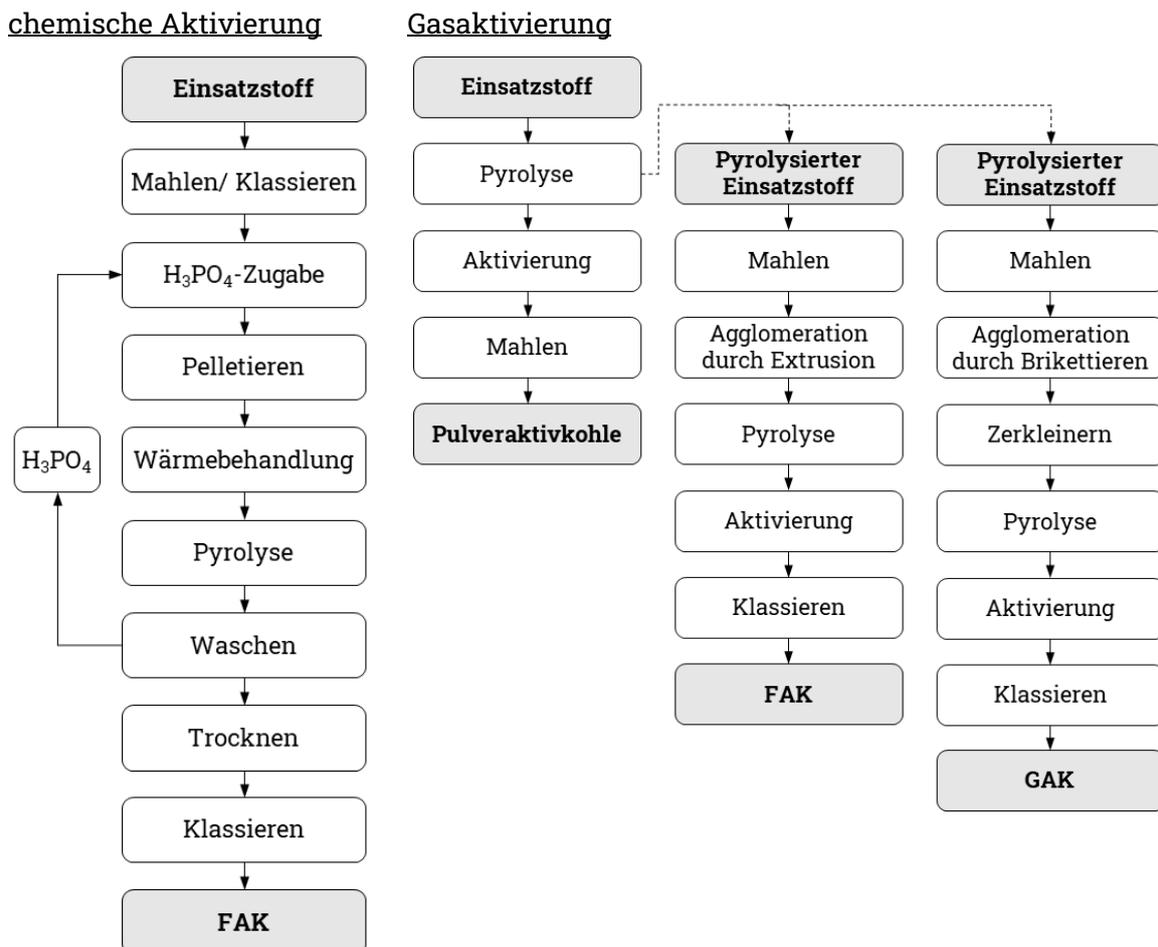


Abbildung 2-10. Herstellung technischer, geformter, kohlenstoffhaltiger Adsorbentien nach [88 (S. 1-25), 90 (S. 234-239)]

Dabei erfolgt die Herstellung geformter Adsorbentien, indem der Ausgangsstoff mit einer meist festen oder hochkonzentrierten Aktivierungschemikalie vermischt und geformt

wird und sich die notwendige Kohlenstoffstruktur in der anschließenden Pyrolyse ausbildet. Im Anschluss müssen dann die Überreste der Aktivierungskemikalie durch Waschvorgänge entfernt werden. Typischerweise kann die Herstellung der geformten Aktivkohlen auch mittels der Pyrolyse nachgeschalteter Agglomeration erfolgen. Dazu muss der pyrolysierte Ausgangsstoff fein gemahlen und mit Bindemitteln versetzt werden, bevor die Agglomeration erfolgt. [88 (S. 1-25), 90 (S. 234-239)]

Dabei ist der Zusatz größerer Mengen an Bindemitteln im Vergleich zur Agglomeration von Biomassen nötig, da durch die intensive thermische Wandlung während der Pyrolyse die im Ausgangsmaterial vorhandenen Bindekräfte zerstört werden. Ab einem bestimmten Grad ist das pyrolysierte Material dann nicht mehr ohne Bindemittel pelletierbar. [158, 159]

Anschließend an die Agglomeration ist ein weiterer Pyrolyseschritt notwendig, um die Bindemittel ebenfalls in die Kohlenstoffstruktur zu integrieren und blockierte Poren wieder zugänglich zu machen. Zusätzliche Aktivierungsschritte ermöglichen die Steigerung der spezifischen Oberfläche der geformten Adsorbentien. [88 (S. 1-25), 90 (S. 234-239)]

In Anhang E in Tabelle 8-15 befindet sich eine Übersicht über kommerziell erhältliche Aktivkohlen und die Herstellerangaben zur spezifischen Oberfläche und Ball Pan Hardness, soweit diese im Produktdatenblatt angegeben sind. Die spezifische Oberfläche liegt in einem Bereich zwischen 300 m²/g und 1050 m²/g. Die Ball Pan Hardness liegt zwischen 75 % und 100 %. Damit ergeben sich die folgendem Zielbereiche für die im Rahmen dieser Arbeit avisierten geformten Adsorbentien (vgl. Tabelle 2-7).

Tabelle 2-7. Zielbereich der Ball Pan Hardness und spezifischen Oberfläche für die erzeugten Adsorbentien auf der Grundlage typischer Werte kommerziell erhältlicher Produkte

Kenngroße der Form(aktiv)kohlen	Zielbereich für die hergestellten Produkte
Ball Pan Hardness	> 80 %
spezifische Oberfläche	> 300 m ² /g

2.4 Ableitung der Aufgabenstellung zur Herstellung von geformten Adsorbentien aus Agrarreststoffen

Die Herstellung von Adsorbentien aus Biomassen ist ein eingehend erforschter Bereich, für den zahlreiche Veröffentlichungen zur Verfügung stehen. Immer mehr steht dabei der Einsatz von Agrarreststoffen im Fokus, die weltweit in großen Mengen anfallen und bisher kaum stofflich genutzt werden. So gibt es beispielsweise auch Publikationen zur Nutzung von Reisstroh und Bagasse als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Adsorbentien. Diese Veröffentlichungen befassen sich u.a. mit den verschiedenen Einflussgrößen, wie der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, den Pyrolysebedingungen und verschiedenen Aktivierungsschritten sowie mit deren Auswirkungen auf die Produkteigenschaften. Sehr häufig finden diese Laboruntersuchungen jedoch nur im Grammmaßstab unter idealen Randbedingungen statt. Gerade bei der zusätzlichen chemischen Aktivierung werden außerdem hochkonzentrierte Chemikalien in großen Mischungsverhältnissen genutzt. Diese müssen dann in zusätzlichen Prozessschritten durch intensives Waschen wieder aus dem Produkt entfernt werden, woran sich oftmals eine thermische Nachbehandlung anschließt. Da sich die Reagenzien außerdem durch die pyrolytischen Prozesse wandeln und teilweise verflüchtigen, erhöht sich die Korrosionsgefahr der eingesetzten Pyrolyseapparaturen, auch die Rückgewinnung und Wiederverwertung der Chemikalien sind nur selten möglich.

Die Eignung der so hergestellten Adsorbentien wurde bereits prinzipiell für viele Anwendungsfälle untersucht. Dabei sind die Einsatzgebiete aufgrund der Pulverform oftmals auf den Bereich der Wasserreinigung beschränkt. Für den Einsatz in von Fluiden durchströmten Adsorbentenschüttungen ist es jedoch notwendig, geformte Adsorbentien einzusetzen, u.a. um Druckverluste zu verringern, eine homogene Durchströmung zu gewährleisten und den Austrag von Adsorbentien zu verhindern. In der Herstellung kommerzieller, geformter Adsorbentien werden dafür die pyrolysierten, pulverförmigen oftmals fossilen Ausgangsstoffe unter Zusatz von großen Bindemittelmengen mittels Brikettierung oder Pelletierung agglomeriert. Im Anschluss ist dann allerdings ein weiterer Pyrolyseschritt notwendig, damit durch die pyrolytische Bindemittelumsetzung die finale Festigkeit der Agglomerate ausgebildet und die Zugänglichkeit der porösen Kohlenstoffmatrix wieder gewährleistet wird. Findet die Agglomeration vor der Pyrolyse

statt, werden oftmals großformatige Agglomerate hergestellt, die dann im pyrolysierten Zustand zerkleinert und auf die gewünschte Partikelgröße, teilweise unter erheblichem Fehlkornanfall, abgesiebt werden.

Im Gegensatz zu den pyrolysierten Einsatzstoffen, welche kaum mehr über eigene Bindekräfte verfügen, lassen sich Biomassen aufgrund ihrer Zusammensetzung aus verschiedenen Primär- und Sekundärstoffen gut agglomerieren, beispielsweise mittels Pelletierung. Die dabei relevanten Einflussgrößen wurden bereits in einer Vielzahl an Veröffentlichungen untersucht, wobei sich zeigte, dass sowohl die rohstoffliche Zusammensetzung als auch die Aufbereitung des Ausgangsmaterials sowie die Einstellungen der Pelletpresse entscheidend auf die Pelletqualität auswirken. Üblicherweise werden Biomassepellets für eine anschließende energetische Nutzung hergestellt, indem die Ausgangsstoffe fein zerkleinert bzw. gemahlen mit einem Wassergehalt $< 20 \text{ wt\%}$ pelletiert werden. Dabei ist ein hoher Energieeintrag zur Materialverdichtung in den Presskanälen notwendig, was wiederum zu einem verstärkten Verschleiß der Apparaturen führt, besonders wenn aschereiche Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Gleichzeitig ergeben sich so hohe Pelletiertemperaturen $> 90 \text{ °C}$, was eine anschließende schonende Abkühlung erfordert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Entwicklung einer neuen Prozessroute zur Herstellung von geformten Adsorbentien aus Agrarreststoffen am Beispiel von Bagasse und Reisstroh für den Einsatz in Adsorbenschüttungen. Die bisherigen Nachteile sollen nach Möglichkeit minimiert oder geändert werden, um Produkte herzustellen, welche mit kommerziell erhältlichen geformten Adsorbentien vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Dafür werden als relevante Produkteigenschaften vor allem die mechanische Festigkeit (Ball Pan Hardness) und die spezifische Oberfläche als Maß für die Adsorptionsfähigkeit betrachtet. Anhand der Recherche ergeben sich die Zielgrößen Ball Pan Hardness mit $> 80 \text{ \%}$ und die spezifische Oberfläche mit $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Im Fokus stehen dabei die Auswahl einer geeigneten Aufbereitung der Agrarreststoffe mittels Zerkleinerung, die vorteilhafte Einstellung der stofflichen Eigenschaften des Agglomerationsgutes sowie der ApparateEinstellung für die Agglomeration, die Anpassung der Pyrolysebedingungen und des zugehörigen Temperaturregimes sowie zusätzliche Aktivierungsschritte zur weiteren Verbesserung der Produkteigenschaften.

Die so gewonnenen, experimentellen Daten bilden die Basis für ein mittels statistisch abgesicherter und unabhängiger Datensätze entwickeltes empirisches mathematisches

Regressionsmodell, das die Biomasseeigenschaften mit den Herstellungsparametern als Einflussgrößen und den Zielgrößen verknüpfen und quantifizieren soll.

Die experimentellen Untersuchungen und das Regressionsmodell tragen damit maßgeblich zum Prozessverständnis der Herstellung von geformten Adsorbentien aus den Agrarreststoffen Reisstroh und Bagasse bei.

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchte biogene Reststoffe

Für die Untersuchungen wurden Reisstroh aus Vietnam (Ernte 2016, Provinz Thanh Hoa) und Italien (Ernte 2015, Provinz Novara) sowie Bagasse aus Vietnam (Ernte 2016, Provinz Thanh Hoa) verwendet.

Die Biomassen wurden in Quaderballen angeliefert. Nach einer händischen Auflockerung und Entfernung unbrauchbarer Bestandteile (z.B. Schimmel, Pilzbewuchs) erfolgte die Vorzerkleinerung des Reisstrohs mittels einer Schneidmühle (Mewa Recycling Maschinen GmbH, Typ UNI-CUT UC 30) für ein vereinfachtes Handling (vgl. Abbildung 3-1a)). Die Bagasse musste ebenfalls in der Schneidmühle bzw. einer institutseigenen Stachelwalzenbrecher (vgl. [160 (S. 25-26)]) weiter aufgelockert werden (vgl. Abbildung 3-1b)), da die einzelnen Fasern aufgrund der Ballenverpressung schollenförmig verbunden waren.

Die Lagerung der Biomassen erfolgte bis zur Verwendung in Big Bags oder Fässern bei Umgebungsbedingungen.

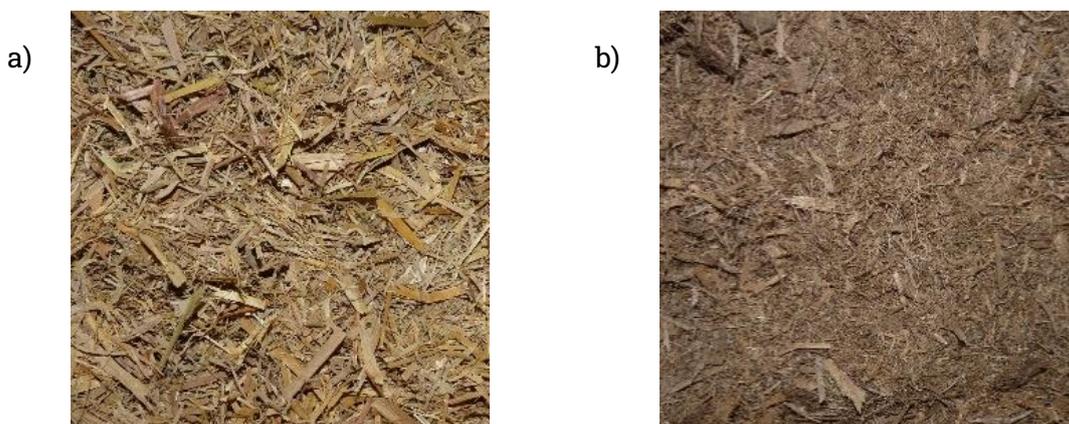


Abbildung 3-1. Verwendetes a) Reisstroh nach der Vorzerkleinerung und b) Bagasse nach der Auflockerung

Zusätzlich wurden die in der folgenden Tabelle 3-1 aufgeführten biogenen Rohstoffe, Chemikalien und Gase für die vorgestellten Untersuchungen verwendet.

Tabelle 3-1. Übersicht über die zusätzlich eingesetzten Rohstoffe, Chemikalien und Gase mit ausgewählten Spezifikationen

Rohstoff/ Chemikalie	Herkunft	Reinheit	Anwendung
Kartoffelstärke	<i>k.A.</i>	-	
Melasse	<i>k.A.</i>	-	
Biertreber	Freiberger Brauhaus GmbH	-	Bindemittel für die Biomassepelletierung
Braunkohle	Mitteldeutsche Braun- kohlengesellschaft mbH	-	
Braunkohlenxylit	<i>k.A.</i>	-	
KOH-Plätzchen		techn.	
NaOH-Plätzchen		techn.	chemische Aktivierung
H ₃ PO ₄	zentrale Chemikalien- versorgung TUBAF	techn.	der Biomassen und
ZnCl ₂		techn.	Formkohlen
HCl		techn.	
Schwefelsäure		p.a.	
Cetyltrimethyl- ammoniumbromid	Carl Roth GmbH & Co. KG	p.a.	Cellulose- und Ligningehalt
Stickstoff flüssig	zentrale Chemikalien- versorgung TUBAF	-	Isothermen/ spezifische Oberfläche
		2.8	Gasaktivierung der Formkohlen
Stickstoff	Praxair, Nippon Gases	5.0	Isothermen/spezifische Oberfläche
Kohlendioxid		2.7	Gasaktivierung der Formkohlen

3.2 Herstellung der Produkte und Begriffsklärung

Die Herstellung der verschiedenen (Zwischen-)Produkte folgte dem in Abbildung 3-2 dargestellten Prozessschema.

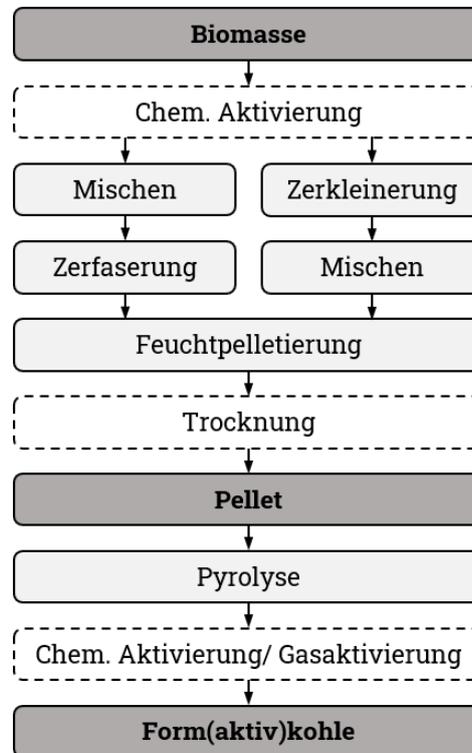


Abbildung 3-2. Prozessschema zur Herstellung der Form(aktiv)kohlen aus Biomassen mittels Pelletierung und Pyrolyse

Dazu wurde die vorzerkleinerte bzw. aufgelockerte Biomasse zunächst in einem Intensivmischer (Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, Typ R08W) mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusätzen vermischt und die Mischung anschließend in einem Doppelschneckenextruder (Lehmann Maschinenbau GmbH, Typ MSZ-F15/2) zerkasert. Alternativ wurde die vorbereitete Biomasse in einer Schlagnasenmühle (VEB Maschinen- & Anlagenbau Nossen, Typ Rekord A) zerklleinert und das entstandene Gut anschließend im Intensivmischer mit Wasser und teilweise weiteren Zusätzen vermischt.

Die so erzeugten Mischungen wurde anschließend auf einer Flachmatrizenpresse (Amandus Kahl GmbH & Co. KG, Typ 14-175) pelletiert. Anschließend wurden die entstandenen Pellets entweder auf vorgegebene Wassergehalte in einem Trockenschrank (Kombinat VEB Lokomotivbau Industrieofenbau Römheld, Typ RE100/1)

auf Blechen durch überströmende Luft getrocknet oder direkt im feuchten Zustand weiterverarbeitet.

Die Pyrolyse der Pellets erfolgte dann in einer Laborretorte (Fa. Willy Geburtig, Typ IS35PE) bei einem vorgegebenen Temperaturregime pyrolysiert. Das entstehende Produkt wird im Folgenden als Formkohle bezeichnet. Erfolgte vor der Pyrolyse keine Formgebung, so wird das Produkt im Rahmen der Arbeit Biokohle genannt.

Um die Eigenschaften der Adsorbentien zu verbessern, wurden außerdem Untersuchungen zur chemischen Aktivierung der Biomassen vor dem Mischen und Zerkleinern sowie zur chemischen Aktivierung und zur Gasaktivierung der Formkohlen durchgeführt. Die durch zusätzliche Aktivierungsschritte hergestellten Proben werden als Formaktivkohle bzw., wenn keine Formgebung erfolgte, als Aktivkohle bezeichnet.

Für die Herstellung der unterschiedlichen Produkte wurden immer mindestens 5 kg Biomasse genutzt, um das Erreichen eines stationären Betriebes – besonders im Doppelschneckenextruder und in der Flachmatrizenpresse – zu ermöglichen.

Die gewählten, konstanten Apparate- und Maschineneinstellungen für die Herstellung der Pellets sind in der folgenden Tabelle 3-2 aufgeführt.

Tabelle 3-2. Gewählte, konstante Einstellungen der eingesetzten Apparate und Maschinen für die Herstellung von Pellets

Apparat/ Maschine	gewählte, konstante Einstellungen	
Intensivmischer	Umfangsgeschwindigkeit Wirbler:	6,93 m/s
	Umfangsgeschwindigkeit Mischbehälter:	1,72 m/s
	Mischdauer:	10 min
Doppelschneckenextruder	Schneckendrehzahl:	80 U/min
	Durchmesser Öffnungsweite:	30 mm
Schlagnasenmühle	Drehzahl:	4000 U/min
Flachmatrizenpresse	Kollerndrehzahl:	90 U/min
Trockenschrank	Trocknungstemperatur:	105 °C

In den folgenden Teilkapiteln wird die Vorgehensweise in den einzelnen Prozessabschnitten für die Herstellung der Pellets, deren Umwandlung in Formkohle sowie die Aktivierung der Biomassen und Formkohlen detaillierter vorgestellt.

3.2.1 Herstellung der Biomassepellets

Die Pelletherstellung erfolgte nach dem Feuchtpelletierverfahren auf einer Flachmatrizenpresse. Dieses bietet den Vorteil eines geringen Apparateverschleißes und geringerer Pressdrücke durch die schmierende Wirkung des erhöhten Wassergehaltes. Dadurch findet jedoch auch eine weniger stark ausgeprägte Verdichtung der Pellets statt, was deren Festigkeit herabsetzen kann. Gleichzeitig kann sich die erhöhte Pelletporosität auch vorteilhaft auf das Entgasungsverhalten während der Pyrolyse auswirken. Um die finale Pelletfestigkeit zu erreichen, ist ein zusätzlicher Trocknungsschritt notwendig, welcher ggf. ausgelassen werden kann, wenn die Pyrolyse direkt an die Pelletierung angeschlossen wird.

Als Basisbiomassen für die Pelletherstellung wurden Reisstroh und Bagasse ausgewählt. Der Mischungswassergehalt und die Maße der Flachmatrizenpresskanäle wurden in Abhängigkeit voneinander sowie abhängig vom Bindemittelzusatz so ausgewählt, dass weder ein Blockieren der Presskanäle noch eine unzureichende Verdichtung des Aufgabegutes erfolgten. Weiterhin wurden Melasse, Kartoffelstärke, Birtreber, Braunkohlenxylit und Rohbraunkohle in Voruntersuchungen als Bindemittel eingesetzt. Teilweise wurde auch Reisstroh als Additiv zur Bagasse gemischt. Melasse erwies sich dabei weder für die Pellets noch für die Formkohlen als festigkeitssteigernd, weshalb diese nicht weiter berücksichtigt wurde. Die Bindemittel wurden in Anteilen $\omega(Ad)$ zwischen 1 wt% und 50 wt% (bezogen auf die genutzte Biomassemenge) zugesetzt.

In weiteren Voruntersuchungen ergab sich, dass die Zerkleinerung der Mischungen im Doppelschneckenextruder deutliche Vorteile gegenüber der Zerkleinerung in der Schlagnasenmühle mit anschließender Mischungsherstellung zeigt. Das ist vorrangig auf die intensivere Zerkleinerung und das Entstehen eines faserigen Gutes im Doppelschneckenextruder zurückzuführen, wodurch verstärkt formschlüssige Bindungen im Pellet ausgebildet werden können und auch vermehrt Feststoffbrücken, beispielsweise durch die Erweichung und anschließende Aushärtung von Lignin, entstehen. Außerdem führt die intensive Aufbereitung zu einer Erwärmung des Gutes und somit zum Herabsetzen der Reibung in den Presskanälen bei der anschließenden Pelletierung. Deshalb erfolgte für die folgenden Untersuchungen die Herstellung des Aufgabegutes für die Pelletierung im Intensivmischer mit anschließender Zerfaserung im Doppelschneckenextruder. Es wurden dafür die in Kapitel 4.2 (vgl. Tabelle 4-3) aufgeführten Mischungszusammensetzungen auf der Basis von Reisstroh und Bagasse

anhand der Voruntersuchungen ausgewählt. Die Temperatur bei der Zerkleinerung wurde dabei am Auslass des Doppelschneckenextruders mithilfe eines Thermoelements aufgenommen. Sie betrug in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung zwischen 64,8 °C und 102,6 °C.

Um vergleichbar große Pellets bzw. Formkohlen zu erhalten, wurden anhand der Voruntersuchungen und der vorhandenen Ausstattung am Institut Flachmatrizen mit Presskanaldurchmessern von 6 mm und ein Messerabstand von 15 mm zum Abtrennen der Pellets nach dem Verlassen der Presskanäle ausgewählt. Die Presskanallänge wurde abhängig von der Mischungszusammensetzung zwischen 20 mm, 30 mm und 40 mm variiert. Die sich einstellende Pelletieretemperatur wurde über eine seitliche, horizontale Bohrung in der Flachmatrize gemessen und betrug im stationären Betrieb je nach genutzter Mischungszusammensetzung zwischen 46,8 °C und 89,7 °C.

Die Trocknung der feuchten Pellets erfolgte in überströmter Schicht im Trockenschrank auf vorgegebene Wassergehalte von minimal 0 wt% (Massekonstanz). Teilweise wurden die Pellets auch im feuchten Anfallzustand weiterverarbeitet.

3.2.2 Pyrolyse der biogenen Reststoffe und Pellets

Die Pyrolyse der verschiedenen Biomassen und Pellets erfolgte in einer Laborretorte unter langsamer Aufheizung in Anlehnung an das Pyrolyse-Regime nach Vollmaier (vgl. Abbildung 3-3) [161 (S. 19-33)]. Die Temperaturregelung erfolgt dabei über die Temperaturmessung an einem Thermoelement, welches annähernd mittig in der Retorte angebracht ist (vgl. Abbildung 3-4).

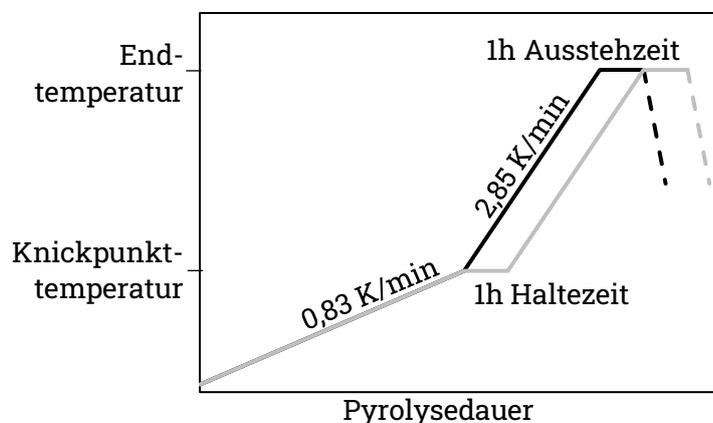


Abbildung 3-3. Allgemeine Darstellung des genutzten Pyrolyse-Regimes in Anlehnung an das Aufheizregime nach Vollmaier [161 (S. 19-33)]

Dabei folgt der langsamen Aufheizung mit 0,83 K/min bis zum Knickpunkt bei 320 °C eine etwas schnellere Aufheizrate von 2,85 K/min bis 850 °C. Nach dem Erreichen der Endtemperatur schließt sich eine einstündige Ausstehzeit an. Die Inertisierung der Retorte erfolgt durch die während der Pyrolyse entstehenden Gase, welche die anfangs noch vorhandene Luft verdrängen. Es wurden auch angepasste Pyrolyseregime mit zusätzlicher Haltezeit am Knickpunkt, veränderter Knickpunkt- und Endtemperatur untersucht.

Zum Test der Pyrolyseretorten wurden zunächst Voruntersuchungen zur Temperaturverteilung und der daraus resultierenden spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Position des Pyrolysegutes in der Retorte durchgeführt. Als homogener, biogener Rohstoff wurde Reis ausgewählt, da dieser bereits in pelletähnlicher Form vorliegt, wenn auch mit kleineren Abmessungen, und keine zusätzlichen Einflüsse durch eine vorhergehende Agglomeration zu erwarten sind. Wie in Abbildung 3-4 dargestellt, wurden je 15 g Reis in 9 bzw. 7 Pyrolysegefäße eingewogen und in die Retorte eingesetzt.

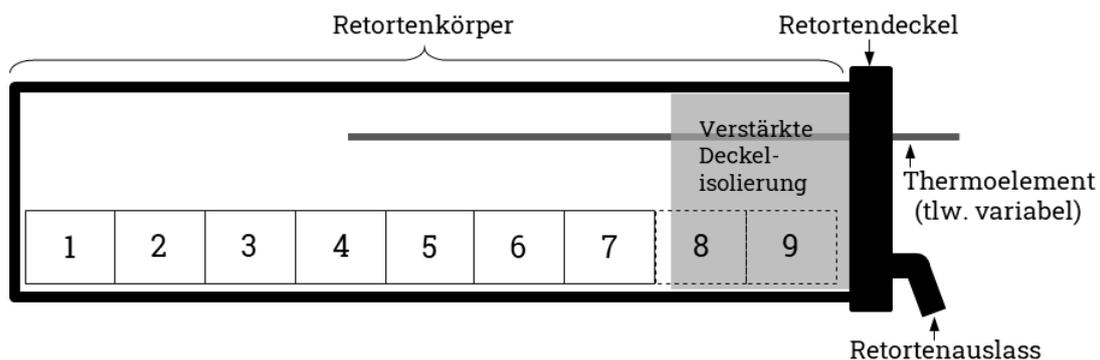


Abbildung 3-4. Anordnung der Pyrolysegefäße in der Laborretorte zum Test der Temperaturverteilung und deren Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen

Nach ersten Untersuchungen, bei denen keine wiederholbaren Ergebnisse der spezifischen Oberfläche des pyrolysierten Reises erzielt werden konnten, wurde die Deckelisolierung der Laborretorte verstärkt, so dass sie nur noch bis einschließlich Position 7 mit Probengefäßen bestückt werden kann (vgl. Abbildung 3-4). Damit wurden Wärmeverluste über den Deckel reduziert und gleichzeitig die Dichtigkeit der Retorte erhöht. In weiteren Vorversuchen wurde dann durch ein verschiebbares Thermoelement die Temperatur an den durch die Probengefäße definierten Punkten im Retorteninneren zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Pyrolyseregimes für jeweils mindestens 5 min gemessen. Dabei ergaben sich die in Abbildung 3-5 dargestellten Temperaturverläufe im Inneren der Laborretorte sowie die, in einem separaten Versuch erreichten, spezifischen Oberflächen des pyrolysierten Reises.

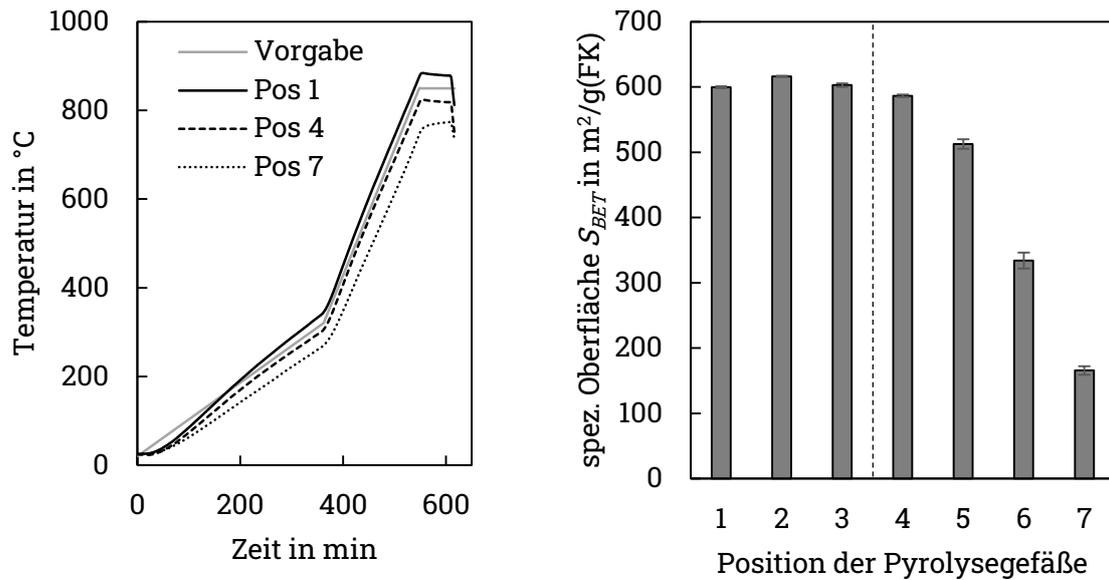


Abbildung 3-5. Temperaturentwicklung in der Laborretorte (links) und spezifische Oberfläche des pyrolysierten Reises (rechts) in Abhängigkeit von der Position in der Retorte

Daraus folgt, dass es für die Ausbildung einer annähernd gleichbleibenden, hohen spezifischen Oberfläche notwendig ist, die Pyrolysegefäße nah am Ende des Retorteninneren zu platzieren (Position 1-3 und ggf. auch Position 4), da dort auch die Temperaturentwicklung dem vorgegebenen Pyrolyse regime am nächsten ist.

Für die eigentlichen Untersuchungen zur Herstellung von Formkohlen wurden dann größere, quaderförmige Pyrolysegefäße mit einer Kantenlänge von ca. 15 cm gewählt. Dadurch konnten in zwei Gefäßen jeweils 200 g bis 300 g Pellets pyrolysiert werden. Es wurde außerdem sichergestellt, dass das Innere der Pyrolyseretorte auf mindestens 40 °C abgekühlt war, bevor die pyrolysierten Proben entnommen bzw. ein neuer Pyrolysevorgang gestartet wurde.

Um den Einfluss des Pyrolyse regimes zu testen, wurden außerdem Untersuchungen mit Endtemperaturen von 450 °C, 650 °C und 1000 °C bei sonst gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt. Außerdem wurde die Knickpunkttemperatur zwischen 170 °C und 620 °C variiert und teilweise eine zusätzliche einstündige Haltezeit am Knickpunkt eingeführt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Pyrolyseatmosphäre unter Anwendung des gewählten Standardpyrolyse regimes bis 850 °C untersucht, indem jeweils ein Gefäß mit entweder ca. 130 g Trockeneis, flüssigem Stickstoff oder Wasser mit in die Retorte vor die Proben gestellt wurden (ca. Position 7, vgl. Abbildung 3-4). Außerdem wurde für weitere Untersuchungen 60 g Wasser in die Pyrolysegefäße gefüllt und diese mit einem Lochblech abgedeckt, auf dem die Pellets positioniert wurden.

3.2.3 Aktivierung der Biomassen und Formkohlen

Chemische Aktivierung der Biomassen

Zur Herstellung von Formaktivkohlen aus chemisch aktivierter Biomasse wurden zunächst Voruntersuchungen ohne Agglomeration der aktivierten Ausgangsstoffe durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei Kali- und Natronlauge sowie Phosphorsäure und Zinkchloridlösungen mit Konzentrationen zwischen 0,5 mol/l und 2 mol/l, die bei Raumtemperatur bzw. bei den jeweiligen Siedetemperaturen eingesetzt wurden. Zu Vergleichszwecken wurde außerdem Wasser genutzt. Das Mischungsverhältnis der Masseanteile von Biomasse zu Aktivierungslösung wurde zwischen 1:10, 1:20 und 1:30 variierte ebenso wie die Aktivierungsdauer zwischen 2 min und 24 h. Dabei betrug die Biomasseeinwaage jeweils ca. 75 g und es wurde sichergestellt, dass die Biomasse über die Aktivierungszeit immer mit Lösung bedeckt war. Im Anschluss an die Aktivierung wurde die Aktivierungslösung abgetrennt und die Proben gewaschen, zunächst mit Leitungswasser und nach Erreichen eines annähernd neutralen pH-Werts der Spüllösung noch mindestens zweimal mit deionisiertem Wasser. Um eine ausreichende Entfernung der Aktivierungslösungen auch für die Versuche mit Zinkchlorid zu gewährleisten, wurden mindestens fünf Spüldurchgänge mit Leitungswasser durchgeführt. Die abgetrennten Aktivierungslösungen wurden teilweise wiederverwendet, um deren optionale Mehrfachnutzung zu prüfen und somit die Möglichkeit einer chemikaliensparenden Wiedernutzung zu ermöglichen. Die aktivierten Biomassen wurden bei Raumtemperatur luftgetrocknet.

Anhand dieser Voruntersuchungen wurde ein Versuchsstand unter dem Laborabzug aufgebaut, mit dem pro Aktivierungsdurchgang ca. 2 kg Biomasse mit Kalilauge aktiviert werden können (vgl. Abbildung 3-6). Um anhaftende Erde, Staub und Feinanteile aus dem genutzten Reisstroh und der Bagasse zu entfernen, wurden die Proben zunächst mit Wasser gespült und luftgetrocknet. Das geschah in den Voruntersuchungen händisch aufgrund der geringeren Probemengen. Anschließend wurden die Proben in den Probenkorb eingewogen.

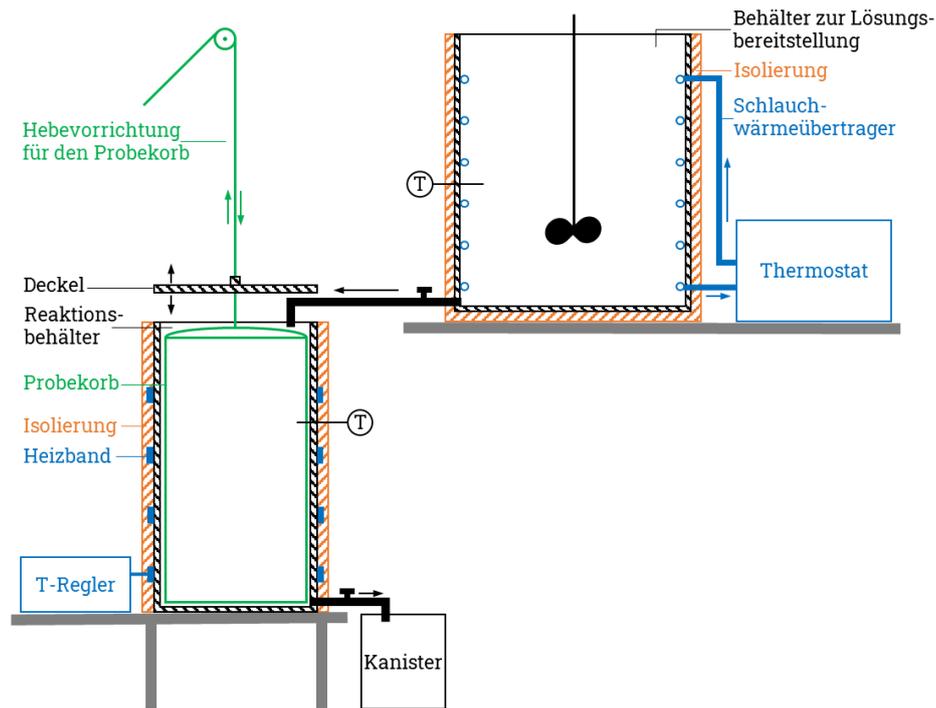


Abbildung 3-6. Versuchsstand zur chemischen Aktivierung von Biomassen für die Herstellung von Formaktivkohlen aus Reisstroh und Bagasse

Die Bereitstellung der notwendigen 40 l heißer Kalilauge als Aktivierungslösung erfolgte in einem isolierten Rührkessel, in dem zunächst Wasser mittels eines Schlauchwärmetauschers erhitzt und anschließend die entsprechende Menge an KOH-Plätzchen zugegeben wurde. Anschließend erfolgte die Überführung der ca. 95 °C heißen Kalilauge in den isolierten Reaktionsbehälter und das Herablassen des mit ca. 2300 g Biomasse gefüllten Probekorbs in die Lösung. Zur Minimierung von Wärmeverlusten wurde der Reaktionsbehälter mittels eines Heizschlauchs beheizt sowie mit einem Deckel verschlossen. Nach Ablauf der 30-minütigen Aktivierungsdauer wurde der Probekorb aus der Lösung gehoben und diese nach unten in Kanister abgelassen. Die Probe wurde anschließend zunächst mit ca. 50 °C heißem Leitungswasser und danach mit deionisiertem Wasser mehrfach gespült, bis ein annähernd neutraler pH-Wert der Spüllösung erreicht war. Die Lufttrocknung erfolgte anschließend im Labor auf Blechen. Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wurden die Biomassen dann mit einem Mischungswassergehalt von ca. 42 wt% nach der Zerkleinerung im Doppelschneckenextruder pelletiert (Presskanaldurchmesser: 6 mm, Presskanallänge: 20 mm, Messerabstand: 15 mm), teilweise getrocknet und anschließend pyrolysiert.

Für alle Versuche zur chemischen Biomasseaktivierung wurde die Bagasse auf < 6 mm abesiebt, um den Feinanteil in den (abgetrennten) Aktivierungslösungen gering zu halten und eine potentielle Weiterverwendbarkeit zu ermöglichen.

Chemische Aktivierung der Formkohlen

Die chemische Aktivierung der Formkohlen erfolgte ähnlich zur chemischen Aktivierung der Biomassen. Es wurden dazu 2 mol/l Kalilauge und 10 %ige Salzsäure bei Raum- und Siedetemperatur genutzt. Außerdem wurden teilweise Benetzungshilfsmittel verwendet, wie Isopropanol bei der Kalilauge- bzw. Spülmittel bei der Salzsäureaktivierung. Auch hier wurden Vergleichsversuche mit Wasser durchgeführt. Die Einwaage an Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse betrug 30 g bei einem Lösungsvolumen von 100 ml. Nach der Aktivierungsdauer von 30 min bis 180 min erfolgte das Spülen zunächst mit Leitungswasser bis zum Erreichen eines neutralen pH-Wertes der Spüllösung und anschließend mit deionisiertem Wasser. Die Lufttrocknung fand bei Raumtemperatur statt.

Gasaktivierung der Formkohlen

Die Gasaktivierung fand in einem umgebauten Versuchsstand (vgl. Abbildung 3-7) statt, der ursprünglich nach ISO 18894 [162] für die Reaktivitätsprüfung von metallurgischen Stückkoks konstruiert wurde.

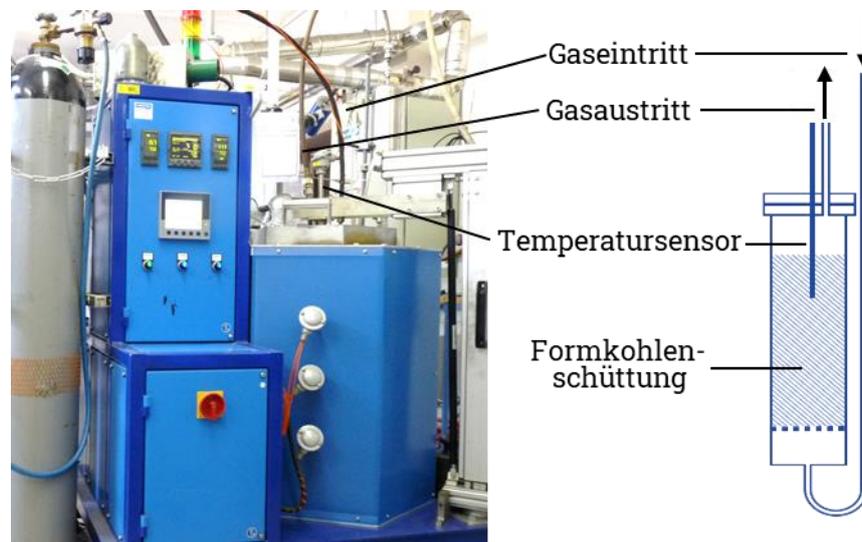


Abbildung 3-7. Versuchsstand zur Gasaktivierung von Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh

Dazu wurden 200 g bis 350 g Formkohle in den Probebehälter eingewogen, die Gaszuleitung angeschlossen und der Aufbau in den Heizraum eingebaut. Unter einem von unten durch die Probe strömenden Stickstoffstrom von 0,6 Nl/h wurde die Probe innerhalb von ca. 2 h auf 750 °C aufgeheizt und anschließend der Aktivierungsgasstrom zugeschaltet. Dabei wurde für alle Aktivierungsgase ein Stoffmengenstrom von 13,2 mol/h eingestellt. Die Aktivierung mit Kohlendioxid erfolgte direkt, ebenso die Vergleichsversuche mit Stickstoff. Für die Aktivierung mit Wasserdampf wurde

deionisiertes Wasser in den Trägergasstrom (Kohlendioxid oder Stickstoff) mittels einer HPL-Pumpe dosiert, welches aufgrund der Aktivierungstemperatur von 750 °C verdampfte. Die Aktivierungsdauer betrug für die jeweiligen Versuche 1 h bzw. 2 h. Anschließend wird die aktivierte Probe unter Stickstoffspülung abgekühlt und bei einer Temperatur < 40 °C aus dem Aktivierungsbehälter entnommen.

3.3 Charakterisierung der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Produkte

3.3.1 Stoffliche Zusammensetzung

Zur Charakterisierung der verschiedenen Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Produkte wurde deren stoffliche Zusammensetzung nach den in Tabelle 3-3 dargestellten Vorschriften bestimmt.

Tabelle 3-3. Übersicht über die verwendeten Vorschriften zur Bestimmung der Immediat- und Elementaranalyse, Aschezusammensetzung sowie des ADF- und ADL-Gehaltes für die Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Bio- bzw. Form(aktiv)kohlen

	Ausgangs- stoffe	Zwischen- produkte	Form-/ Bio- (aktiv)kohlen
Immediatanalyse	DIN 51718, DIN 51719, DIN 51720, DIN 51734, DIN EN ISO 18122 [163–167]		
Elementaranalyse	DIN 51724-3, DIN 51732, DIN 51733 [168–170]		
Aschezusammensetzung	DIN 51729 [171]	-	-
ADF-ADL-Gehalt	DIN EN ISO 13906 [172]	-	-

Zur Vorbereitung der Analysen wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle (VEB BHK Albert Funk Freiberg, Typ MSL2) für mindestens 2 min gemahlen, bis die in den Vorschriften geforderten Partikelgrößen erreicht waren.

Die Bestimmung des Wassergehaltes w erfolgte sowohl für die Ausgangsstoffe, Mischungen, Biomassepellets, Formkohlen als auch für die gemahlene Proben mittels eines Schnellfeuchtebestimmers (Sartorius AG, Typ MA30 und Typ MA35) mit einer Mindesteinwaage von 2 g abhängig von der vorhandenen Probengesamtmenge und dem erwarteten Wassergehalt.

Die Bestimmung des Aschegehaltes $\omega(A)$ wurde mit ca. 1 g Probeneinwaage in Keramikschaalen im Muffelofen (Carbolite GmbH & Co. KG, Typ OAF 1000) durchgeführt. Biomassen bzw. Pellets wurden dabei nach dem vorgegebenen Aufheizregime bei 550 °C verascht. Um die Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten, werden alle Aschegahlte im wasserfreien (wf) Bezugszustand angegeben (vgl. Formel (3-2)). Dieser berechnet sich auf der Grundlage des Aschegehaltes im analysenfeuchten Bezugszustand $\omega(A_{an})$ aus der Probeneinwaage m_1 und -auswaage m_2 (vgl. Formel (3-1)).

$$\omega(A_{an}) = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (3-1)$$

$$\omega(A_{waf}) = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \cdot \frac{100\%}{100\% - w} \quad (3-2)$$

Der Gehalt flüchtiger Bestandteile $\omega(F)$ wurde für 7 min bei 900 °C gemäß Norm in Quarzgefäßen mit Deckel im Muffelofen (VEB Elektrod Frankenhäusen, Typ MLW) bestimmt. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt im wasser- und aschefreien Bezugszustand (waf) (vgl. Formel (3-5)) und wird aus dem analysenfeuchten Bezugszustand $\omega(F_{an})$ aus der Probeneinwaage m_1 und -auswaage m_2 berechnet (vgl. Formel (3-3)). Die Berechnung im wasserfreien Bezugszustand (wf) ist in Formel (3-4) gezeigt.

$$\omega(F_{an}) = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100\% - w \quad (3-3)$$

$$\omega(F_{wf}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot \frac{100\%}{100\% - w} \quad (3-4)$$

$$\omega(F_{waf}) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot \frac{100\%}{100\% - w - \omega(A_{an})} \quad (3-5)$$

Aus dem Aschegehalt $\omega(A_{waf})$ und dem Gehalt flüchtiger Bestandteile $\omega(F_{waf})$ im jeweils wasserfreien Bezugszustand ergibt sich der Gehalt des fixen Kohlenstoffs $\omega(C_{fix,wf})$ (vgl. Formel (3-6)). Zur besseren Vergleichbarkeit eignet sich die Umrechnung auf den wasser- und aschefreien Bezugszustand $\omega(C_{fix,waf})$ (vgl. Formel (3-7)).

$$\omega(C_{fix,wf}) = 100\% - \omega(A_{waf}) - \omega(F_{waf}) \quad (3-6)$$

$$\omega(C_{fix,waf}) = (100\% - \omega(A_{waf}) - \omega(F_{waf})) \cdot \frac{100\%}{100\% - \omega(A_{waf})} \quad (3-7)$$

Die Elementaranalyse und die Ermittlung der Aschezusammensetzung wurden am Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der TUBAF nach den genannten Vorschriften durchgeführt.

Zur Bestimmung des Cellulose- und Ligningehaltes wurde entsprechend der Norm ca. 1 g Probe (m) mit Säure-Detergens-Lösung für 60 min aufgekocht und die Lösung anschließend abfiltriert. Nach mehrfachem Waschen mit Wasser und Aceton sowie der Trocknung für mindestens 5 h im Trockenschrank (Heraeus Instruments GmbH, Typ H32302) konnte dann aus der Rückwaage m_2 der nicht-säurelösliche Fasergehalt (ADF-Gehalt) bestimmt werden. Dieser setzt sich vorwiegend aus Cellulose, Lignin und Asche zusammen. Zum Lösen der Cellulose erfolgte anschließend die Reaktion der Probe mit 72 %iger Schwefelsäure für 3 h mit Wasserwaschen und einer Trocknung für mindestens 5 h im Trockenschrank. Nach der Ermittlung der Auswaage m_3 wurde diese Probe bei

525 °C für 3 h verascht und erneut die Auswaage m_4 bestimmt. Damit ergibt sich der Gehalt an nicht-säurelöslichem Lignin (ADL-Gehalt).

Der ADF-Gehalt $\omega(ADF)$ und ADL-Gehalt $\omega(ADL)$ können nach den Formeln (3-8) bis (3-11) im analysenfeuchten (an) und wasser- und aschefreien Bezugszustand (waf) berechnet werden.

$$\omega(ADF_{an}) = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (3-8)$$

$$\omega(ADF_{waf}) = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{100\%}{100\% - w - \omega(A_{an})} \quad (3-9)$$

$$\omega(ADL_{an}) = \frac{m_3 - m_4}{m_1} \cdot 100\% \quad (3-10)$$

$$\omega(ADL_{waf}) = \frac{m_3 - m_4}{m_1} \cdot \frac{100\%}{100\% - w - \omega(A_{an})} \quad (3-11)$$

Der Cellulosegehalt $\omega(Cell_{waf})$ ergibt sich dann aus der Differenz des ADF-Gehaltes $\omega(ADF_{waf})$ und des ADL-Gehaltes $\omega(ADL_{waf})$.

$$\omega(Cell_{waf}) = \omega(ADF_{waf}) - \omega(ADL_{waf}) \quad (3-12)$$

Der Ligningehalt $\omega(Lig_{waf})$ kann mit dem ADL-Gehalt $\omega(ADL_{waf})$ gleichgesetzt werden.

3.3.2 Mechanisch-physikalische Eigenschaften

Mechanische Festigkeit

In Voruntersuchungen wurde die Sturzfestigkeit als institutseigener Standard als Maß für die mechanische Abriebfestigkeit genutzt. Ursprünglich orientiert sich der Versuchsstand an einer Apparatur zur Bestimmung der Festigkeit von Brennstoffpellets aus Biomassen [173 (S. 42)]. Dazu werden ca. 100 g Probe in einen Drehzylinder mit im Inneren befindlichen Prallplatten (vgl. [173 (S. 42)]) eingewogen und durch 100 Umdrehungen des Rohrs mit 30 U/min beansprucht. Anschließend wird die Masse des Abriebs der Agglomerate bestimmt. Die entsprechenden Siebschnitte, die auf institutseigenen Erfahrungswerten beruhen, sind in Tabelle 3-4 dargestellt.

Tabelle 3-4. Aus der Agglomeratgröße resultierender Siebschnitt für die Bestimmung der Sturzfestigkeit

Agglomerat	Siebgröße in mm
Pellets	4,0
Formkohle	2,0

Aus der Einwaage m_1 und der Auswaage m_2 des Siebrückstandes wird die Sturzfestigkeit SF berechnet (vgl. Formel (3-13)).

$$SF = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (3-13)$$

Die mechanische Festigkeit der relevanten Pellets und Form(aktiv)kohlen wurde dann nach ASTM D3802 [85] bestimmt. Dazu wurden die Masse des in der Vorschrift vorgegebenen Probenvolumens von 100 ml bestimmt und die Probe für 30 min auf einer Klopfsiebmaschine (Retsch GmbH, Typ AS 200 tap) mittels Stahlkugeln sowie der Rotations- und Klopfbewegungen beansprucht. Die relevanten Siebschnitte zur Abtrennung des Feinanteils vor der Analyse sowie des Abriebs nach der Beanspruchung sind in der folgenden Tabelle 3-5 dargestellt. Sie beziehen sich auf die Vorgabe in der Norm und variieren zwischen den verschiedenen (Zwischen-)Produkten, abhängig von deren Größe.

Tabelle 3-5. Aus der Agglomeratgröße resultierender Siebschnitt für die Bestimmung der Ball Pan Hardness nach ASTM D3802 [85]

Agglomerat	Siebgröße in mm
Pellets	5,0
Formkohle	4,0
Formaktivkohle	4,0

Nach der Analyse wird aus der Einwaage m_1 und der Auswaage m_2 des Siebrückstands die Ball Pan Hardness *BPH* analog zur Sturzfestigkeit als prozentualer Anteil berechnet (vgl. Formel (3-14)).

$$BPH = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (3-14)$$

Es zeigt sich, dass die zunächst genutzte Sturzfestigkeit als Maß für die mechanische Festigkeit auch von Adsorbentien zur Vorauswahl relevanter Mischungen für die Herstellung von Pellets bzw. Formkohlen (vgl. Seite 49) möglich ist und Rückschlüsse auf die Ball Pan Hardness gezogen werden können (vgl. Abbildung 3-8).

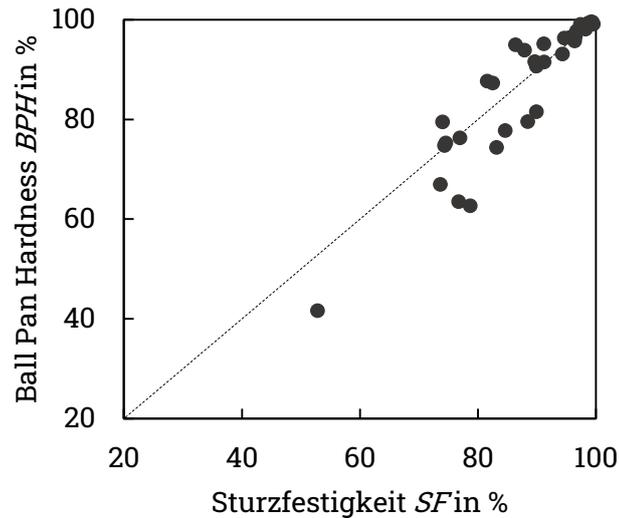


Abbildung 3-8. Zusammenhang zwischen Ball Pan Hardness und Sturzfestigkeit als Maße für die Abriebfestigkeit von Pellets und Formkohlen

Masseumsatz bei der Pyrolyse und der Gasaktivierung

Der durch die Stoffwandlungsprozesse während der Pyrolyse entstehende normierte Masseumsatz Y_{an} wird im analysenfeuchten Zustand anhand von Formel (3-15) bei Kenntnis der Probeneinwaage m_1 und -auswaage m_2 nach der pyrolytischen Zersetzung bestimmt. Die Umrechnung auf den wasserfreien Bezugszustand Y_{wff} erfolgt analog zu Formel (3-2).

$$Y_{an} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (3-15)$$

Gleichermaßen wird auch der Masseumsatz während der Gasaktivierung der Formkohlen berechnet.

3.3.3 Adsorptionsspezifische Eigenschaften

Spezifische Oberfläche und Sorptionsisothermen

Das wichtigste Kriterium zur Beurteilung der Adsorbentien im Rahmen dieser Arbeit war die spezifische Oberfläche S_{BET} auf der Grundlage einer Stickstoff(teil)isotherme. Dazu erfolgte die Bestimmung wie in DIN ISO 9277 [94] vorgeschrieben mithilfe des Gassorptionsgerätes Nova 3000e der Fa. Quantachrome Instruments. In die Messzellen wurden 0,2 g bis 1,0 g Probe eingewogen und für 30 min bei 100 °C und danach mindestens 3 h bei 250 °C im Vakuum ausgeheizt. Die Stickstoffadsorption fand anschließend im gesamten Relativdruckbereich von 0 bis mindestens 0,3 bei 77 K (Siedetemperatur von

flüssigem Stickstoff) statt. Die Datenauswertung erfolgte dann über die zugehörige Software NovaWin (Version 11.04) unter Berücksichtigung der nach IUPAC [83] empfohlenen Parameter zur Auswahl der relevanten Messpunkte mittels des implementierten „Micropore BET Assistant“.

Aus vollständigen N₂-Sorptionisothermen im Relativdruckbereich zwischen 0 und nahezu 1 können außerdem Informationen zum Isothermentyp, Hystereseverhalten und zur Porenradienverteilung der Proben ermittelt werden. Die Probenvorbereitung erfolgte analog zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Die Stickstoffadsorption erfolgte im Anschluss über den gesamten Relativdruckbereich mit 45 Adsorptionspunkten und 28 bis 35 Desorptionspunkten. Die Porenradienverteilung wurde über die Auswertesoftware mittels nicht-linearer Dichtefunktionaltheorie (NLDFT) berechnet. Dafür wurde die Adsorption von Stickstoff auf einer Kohlenstoffoberfläche in schlitzförmigen Poren angenommen, welche gängigerweise für die Analyse von Aktivkohlen verwendet wird.

Um eventuell vorhandene Zusammenhänge zwischen dem Masseumsatz während der Pyrolyse und der Entwicklung der spezifischen Oberfläche zu zeigen, wird die ausbeutebezogene spezifische Oberfläche S_{BET}^* eingeführt (vgl. Formel (3-16)), welche sich unter Berücksichtigung des Masseumsatzes Y_{an} während der Pyrolyse auf die Einwaage der Biomassepellets vor der Pyrolyse bezieht. Der Einfluss des Pelletwassergehaltes wird dabei in die Berechnung mit einbezogen.

$$S_{BET}^* = S_{BET} \cdot \left(1 - \frac{Y_{an}}{100\%}\right) \quad (3-16)$$

3.4 Vorgehensweise zur empirischen Modellentwicklung

Für ein vertiefendes Verständnis der bestehenden komplexen Zusammenhänge wurde ein empirisches Model zu deren Beschreibung auf der Basis von 61 ausgewählten Versuchsdatensätzen abgeleitet und angepasst. Die Datensätze wurde aufgrund zusammenpassenden Versuchsbedingungen ausgewählt.

Dafür erfolgte zunächst die Prüfung der verwendeten Datensätze auf Normalverteilung anhand des Anderson-Darling-Tests, da dieser eine höhere Trennschärfe und Testgenauigkeit gegenüber anderen Tests wie Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov oder Lilliefors aufweist. So kann damit die Unabhängigkeit der Datensätze untereinander sichergestellt werden. Anschließend erfolgte die Bewertung der Zielgrößen anhand von Boxplotdiagrammen, wobei der 2,5-fache Interquartilsabstand für die Identifizierung von Ausreißern festgelegt wurde. Weiterhin wurde eine einfaktorielles Varianzanalyse aller Einfluss- und Zielgrößen durchgeführt, um die Abhängigkeiten einzelner Messgrößen zu prüfen. Die abschließende lineare Korrelationsanalyse, bei der die einzelnen Datensätze gegeneinander aufgetragen wurden, soll die Verfälschung der Regressionsanalyse bei möglicherweise bestehenden Korrelationen zwischen Einflussgrößen verhindern. Als Merkmal für das Vorhandensein einer Korrelation zwischen zwei Größen wurde ein Pearson-Korrelationskoeffizient von mindesten 80 % festgelegt.

Anschließend erfolgte die Auswahl der relevanten Einflussgrößen anhand obiger Analysen sowie einer Prozessbetrachtung. Diese Einflussgrößen wurden dann zur Erstellung von drei verschiedenen multiplen Regressionsmodellen genutzt, um die ausgewählte Zielgröße vorherzusagen. Die Güte der Datenanpassung wurde dabei anhand der absoluten Residuen Res_{abs} und relativen Residuen Res_{rel} , der absoluten mittleren Fehler MAE und relativen mittleren Fehler $MAPE$, dem Bestimmtheitsmaß R^2 und dem korrigierten Bestimmtheitsmaß R^2_{adj} sowie der Ermittlung des Pearson-Korrelationskoeffizienten bewertet. Das korrigierte Bestimmtheitsmaß beschreibt das Bestimmtheitsmaß unter Berücksichtigung der Anzahl der unabhängigen Modellvariablen, indem es sich nur verbessert, wenn bei Hinzunahme weiterer Variablen auch der Erklärungsgehalt der angepassten Gleichung steigt.

Die Prüfung auf Normalverteilung aller Datensätze, die Varianzanalyse sowie die Erstellung der drei verschiedenen multiplen Regressionsmodelle und die Bewertung der Anpassung erfolgten im Programm MATLAB Version R2018b (MathWorks Inc.). Es

wurden die in Tabelle 3-6 dargestellten, in MATLAB implementierten Funktionen genutzt.

Tabelle 3-6. Übersicht über die verwendeten Matlab-Funktionen zur Auswahl und Erstellung multipler Regressionsmodelle

Datenanalyse, Test	Matlab-Funktion	Bemerkung - <i>relevante Ausgabewerte</i>
<u>Test auf Normalverteilung</u>		
Anderson-Darling-Test	<i>adtest(X)</i>	Prüfung eines Datensatzes <i>X</i> - <i>0 oder 1: Ablehnen oder Annahme der Nullhypothese</i>
<u>Varianzanalyse</u>		
einfaktorielle Varianzanalyse	<i>anova1(Z)</i>	Nutzung eines Spaltenvektors <i>Z</i> mit beiden zu testenden Datensätzen - <i>p-Wert</i>
<u>Korrelationsanalyse der Datensätze</u>		
Pearson-Korrelationskoeffizient	<i>corrcoeff(X1,X2)</i>	Vergleich der zweier Kenngrößen <i>X1</i> und <i>X2</i> für alle Datensätze - <i>Korrelationskoeffizient: -1 bis +1</i>
<u>Multiple Regression</u>		
Fit nonlinear regression model	<i>fitnlm(b,modelfun,beta0)</i>	Vorgabe der Modellfunktion <i>modelfun</i> mit <i>b</i> als anzupassende Koeffizienten und <i>beta0</i> als vorgegebene Startwerte - <i>angepasste Koeffizienten mit zugehörigem p-Wert</i> - <i>absolute und relative Residuen</i> - <i>absoluter und relativer, mittlerer Fehler</i> - <i>Bestimmtheitsmaß und korrigiertes Bestimmtheitsmaß</i>
<u>Korrelation zwischen experimentellen und theoretischen Werten</u>		
Pearson-Korrelationskoeffizient	<i>corrcoeff(X1,X2)</i>	Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte <i>X1</i> und <i>X2</i> - <i>Korrelationskoeffizient: -1 bis +1</i>

3.5 Fehlerbetrachtung

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden die in der Tabelle 8-16 in Anhang E dargestellten Messgeräte mit den dazugehörigen Messfehlern verwendet. Die angegebenen Messwertabweichungen zeigen unter Berücksichtigung der Probeneinwaagen und sonstigen Messgrößen einen maximalen Fehler von $< 1 \%$, so dass dieser Einfluss auf die Messergebnisse zu vernachlässigen ist.

Einen Einfluss auf die Messergebnisse kann jedoch die heterogene Zusammensetzung der Biomassen haben, da diese als Naturstoff beispielsweise aufgrund unterschiedlicher Standorte oder Witterungsbedingungen variable Stoffeigenschaften aufweisen können. Durch die Verwendung von Reisstroh und Bagasse aus jeweils einer gelieferten Charge sowie deren Homogenisierung durch Aussortieren nicht verwendbarer Bestandteile, der Auflockerung bzw. Vorzerkleinerung und anschließenden Lagerung wurden diese Heterogenitäten minimiert. Weiterhin wurde deren Einfluss verringert, indem für die Pelletierung der Proben Einwaagen von mindestens 5 kg verwendet wurden. Durch das Mischen und die Zerfaserung fand außerdem eine Angleichung der Mischungszusammensetzung statt. Die große Probemenge führte dazu, dass für alle verfahrenstechnischen Grundoperationen bei der Agglomeratherstellung stationäre Prozessbedingungen erreicht wurden, wie beispielsweise für die Temperatur im Doppelschneckenextruder oder in der Flachmatrizenpresse. Im Fall der Pelletrocknung wurden die Pellets außerdem regelmäßig vorsichtig gewendet, so dass eine gleichmäßige Trocknung von allen Seiten aus erfolgen konnte. Durch die anschließende Lagerung in abgeschlossenen Gefäßen konnte sich der Wassergehalt innerhalb der Chargen weiter angleichen.

Für die Untersuchungen zum Einfluss des Pyrolyseregimes sowie die Formkohlenaktivierung wurden außerdem Einzelproben der Pellets bzw. Formkohlen aus einer Charge von $> 50 \text{ kg}$ (vgl. Seite 77) entnommen, um möglichst homogene Ausgangsbedingungen zu gewährleisten.

Um den Einfluss eines Temperaturgradienten in der Retorte zu prüfen bzw. zu minimieren, wurden die bereits dargestellten Untersuchungen durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.2) und durch die Positionsauswahl sichergestellt, dass die Proben bei der Pyrolyse möglichst gleiche Bedingungen erfuhren.

Auch für die Aktivierungsuntersuchungen wurden, soweit möglich, größere Probemengen genutzt. Wenn dies nicht möglich war, wurden die Versuche mindestens doppelt durchgeführt.

Zur Abschätzung der durch die zahlreichen Verarbeitungsschritte auftretenden Abweichungen und deren Einfluss auf die Produkteigenschaften wurde ein Versuch mit Reisstroh mit identisch vorgegebener Mischungszusammensetzung zehnfach wiederholt. Daraus wurden für alle Messwerte die Mittelwerte einschließlich der Standardabweichung bestimmt (vgl. Tabelle 3-7).

Tabelle 3-7. Mittelwert und Standardabweichung der aufgenommenen Messwerte bei der Herstellung von Formkohlen aus Reisstroh zur exemplarischen Abweichungsabschätzung anhand der zehnfachen Versuchswiederholung

Messwert		Vorgabe	Mittelwert	Standardabweichung	
				absolut	relativ in % _{rel}
Wassergehalt in wt%	Reisstroh $w(RS)$	-	9,6	0,3	3,1
	Mischung $w(M)$	40	38,9	1,0	2,5
	zerkleinerte Mischung $w(zM)$	-	33,5	2,3	6,8
	Pellets feucht $w(P_f)$	-	26,6	4,7	17,9
	Pellets trocken $w(P_t)$	10	10,1	1,3	12,7
Masseumsatz Y_{an} in wt%		-	65,4	0,6	0,9
mechan. Festigkeit SF in wt%		-	99,6	0,1	0,1
spez. Oberfläche S_{BET} in m ² /g		-	200,7	25,0	12,5

Es zeigt sich, dass die Schwankungsbreite der verschiedenen Größen trotz der Vielzahl unterschiedlicher Prozessschritte in dem zu erwartenden Bereich für die Verarbeitung von Naturstoffen liegt. Für die einstellbaren Wassergehalte ist sie sehr gering. Die größte Schwankung zeigt der Wassergehalt der feuchten Pellets. Diese summiert sich vermutlich aus den vorhergehenden Prozessschritten auf. Um den geringen Abweichungen gerecht zu werden, sind in der folgenden Ergebnisdarstellung die gemessenen Wassergehalte anstelle der vorgegebenen Wassergehalte angegeben, wenn dies für die Bewertung relevant ist. Eine sehr geringe Schwankungsbreite zeigen die mechanische Festigkeit und der Masseumsatz. Auch die spezifische Oberfläche zeigt einen erwartbaren Schwankungsbereich, da diese Messgröße besonders sensibel auf Änderungen der stofflichen Zusammensetzung und variierenden Herstellungsbedingungen reagiert.

Die aufgeführte Fehlerbewertung dient der Einordnung der im Folgenden dargestellten Messwerte. Durch gute Laborpraxis, repräsentative Probenahme und Mehrfachbestimmung der Bewertungsgrößen wurde sichergestellt, dass reproduzierbare

Ergebnisse erzielt werden konnten. In den Abbildungen werden daher die Mittelwerte aller durchgeführten Messungen dargestellt. Außerdem werden über die Fehlerbalken die maximalen und minimalen Werte gezeigt.

4 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden zunächst die genutzten Biomassen hinsichtlich ihrer stofflichen Zusammensetzung charakterisiert. Die Bewertung der stofflichen und prozessspezifischen Einflussgrößen auf die Herstellung von Form(aktiv)kohlen erfolgt anschließend anhand der mechanischen Festigkeit (Ball Pan Hardness) sowie der spezifischen Oberfläche und Porengrößenverteilung als typische Kenngrößen für kohlenstoffhaltige Adsorbentien. Dabei gelten die in Kapitel 2.4 dargestellten Zielbereiche mit einer Ball Pan Hardness $> 80\%$ und einer spezifischen Oberfläche $> 300\text{ m}^2/\text{g}$. Ausgewählte, hergestellte Form(aktiv)kohlen werden außerdem umfassender charakterisiert und mit kommerziell erhältlichen, geformten Aktivkohlen verglichen.

4.1 Charakterisierung der eingesetzten Rohstoffe

Die als Basis für die folgenden Untersuchungen genutzten Biomassen Bagasse und Reisstroh sind in ihrem Zustand vor der Weiterverarbeitung bereits in Abbildung 3-1 gezeigt. Erkennbar ist die heterogene Zusammensetzung der Bagasse aus längeren, geraden Fasern sowie dem feineren, „bauschigen“ Markanteilen, aus denen bei der Zuckerrohrverarbeitung der Zucker ausgekocht wurde. Die Struktur des Reisstrohs ist homogener mit ähnlich langen Halmabschnitten. Außerdem ist ein geringer Staubanteil zu erkennen.

Die bereits aus der Literaturrecherche erwartete Zusammensetzung von Bagasse und Reisstroh bestätigen die Analysedaten in Abbildung 4-1.

Beide Biomassen besitzen einen Wassergehalt von ca. 10 wt%. Erkennbar ist der hohe Aschegehalt des Reisstrohs, der aus dem Aufbau der Biomasse bekannt ist (vgl. Abbildung 2-2). Der vergleichsweise höhere Anteil an flüchtigen Bestandteilen der Bagasse ergibt sich aus deren makromolekularer Zusammensetzung. Zwar ist der Cellulosegehalt für beide Biomassen annähernd gleich, es ist jedoch aus der Literatur bekannt, dass der Hemicelluloseanteil für Bagasse höher ist als für Reisstroh. Dieser bewirkt besonders das Entstehen flüchtiger Verbindungen. Lignin trägt nur in geringerem Maß zur Entstehung flüchtiger Bestandteile bei, weshalb der unterschiedliche Ligningehalt keinen deutlichen Einfluss hat.

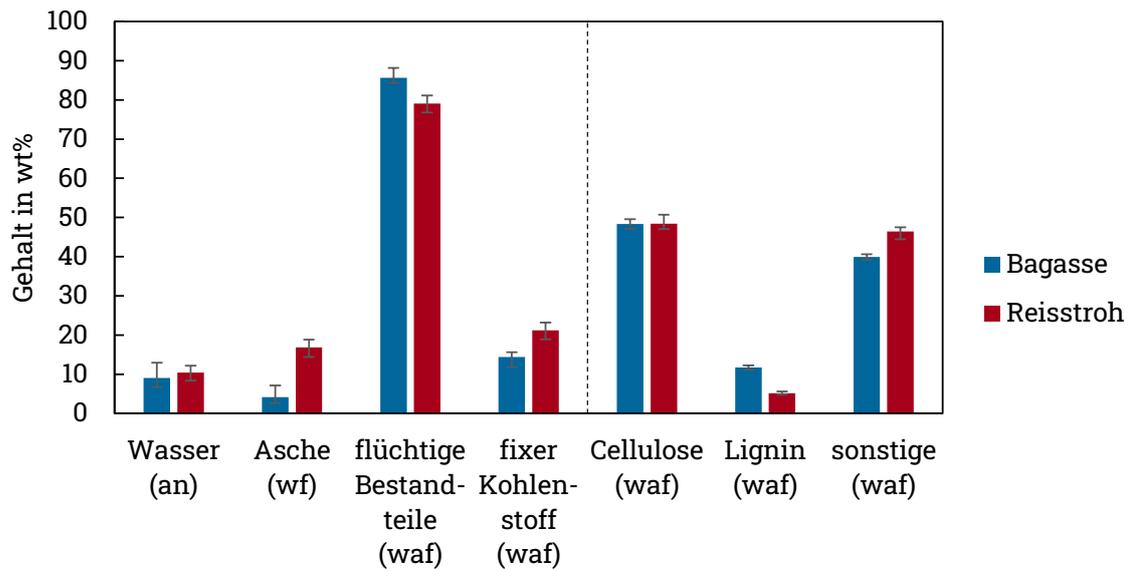


Abbildung 4-1. Zusammensetzung aus der Immediatanalyse und makromolekulare Zusammensetzung der genutzten Agrarreststoffe (Bagasse, Reisstroh)

Reisstroh besitzt jedoch im Vergleich zur Bagasse einen größeren Anteil sonstiger Bestandteile, zu denen neben Hemicellulose auch Primärstoffe, wie z.B. Kohlenhydrate, Proteine, Fette oder Wachse gehören. Diese werden durch die verschiedenen Extraktionsvorgänge bei der Zuckerherstellung aus dem Zuckerrohr gelöst und sind somit nur noch in geringem Maß in der Bagasse zu finden. Das hat sich auch in Extraktionsuntersuchungen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln bzw. Wasser gezeigt, die an die analytische Soxhlet-Extraktion angelehnt wurden (vgl. Tabelle 4-1) [174 (S. 23-24)].

Tabelle 4-1. Extraktgehalt bei der Extraktion von Reisstroh und Bagasse mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln und Wasser vgl. [174 (S. 23-24)]

	Extraktgehalt in wt% (wf)				
	(n-Hexan)	(Toluol)	(Isopropanol)	(Aceton)	(Wasser)
Reisstroh	1,4	1,7	2,7	1,7	13,2
Bagasse	0,5	0,5	1,3	0,9	2,8

Die stoffliche Zusammensetzung von Bagasse und Reisstroh spiegelt sich auch in der Elementarzusammensetzung wider (vgl. Abbildung 4-2). Der höhere Anteil an makromolekularen Bestandteilen, wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin, zeigt sich für Bagasse auch im größeren Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt im Vergleich zum Reisstroh.

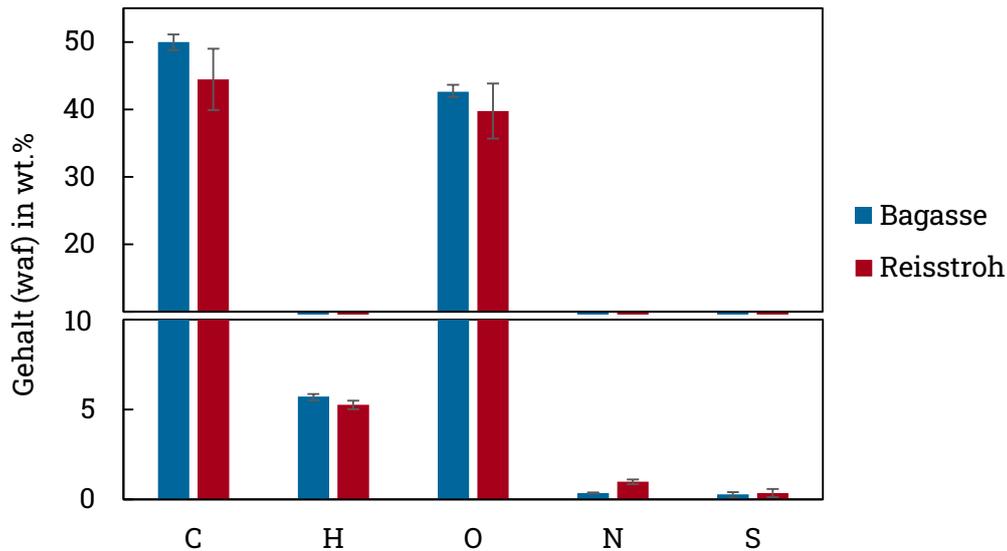


Abbildung 4-2. Zusammensetzung aus der Elementaranalyse der genutzten Agrarreststoffe (Bagasse, Reisstroh)

Weiterhin ist der dreifach so hohe Stickstoffgehalt des Reisstrohs erkennbar. Dieser beruht wahrscheinlich auf einem höheren Proteingehalt und dem höheren Anteil sonstiger, extrahierbarer Bestandteile, welche bei der Bagasse aufgrund des Entstehungsprozesses bereits gelöst sind (vgl. Tabelle 4-1).

Die in Anhang G dargestellte Aschezusammensetzung der Biomassen zeigt, dass die Asche neben dem aus den Oxiden stammenden hohen Sauerstoffgehalt zu einem Großteil aus Silicium besteht, welches für die Stabilität der Pflanze sorgt. Ansonsten weist Bagasse verglichen mit dem Reisstroh hohe Anteile an Magnesium, Aluminium und Eisen auf, da diese sich möglicherweise schlechter während des Kochvorgangs bei der Zuckerrohrverarbeitung herauslösen. Reisstroh hingegen zeigt große Anteile an Natrium, Kalium und Chlor, die vermutlich als Salze in der Biomasse eingelagert waren.

4.2 Auswahl geeigneter Mischungszusammensetzungen und Pelletierbedingungen zur Herstellung von Formkohlen

Für die Herstellung von Biomassepellets und Formkohlen auf der Basis von Reisstroh oder Bagasse unter dem teilweisen Zusatz von Additiven erfolgt zunächst die Vorauswahl geeigneter Mischungszusammensetzungen und Pelletierbedingungen. Als Maß für die mechanische Pelletfestigkeit dient dabei zunächst die einfach zu ermittelnde Sturzfestigkeit, die ein Maß für die Abriebfestigkeit von Biomassepellets darstellt [173 (S. 40-42)]. Es zeigt sich, dass die Spanne möglicher Wassergehaltsvariationen bei sonst gleichbleibender Versuchsdurchführung Mischungsspezifisch nur etwa 2 wt% bis 7 wt% beträgt. Andernfalls können die Presskanäle durch das Pelletiergut blockiert werden, so dass keine Pellets mehr erzeugt werden. Das ist beispielsweise auch für die Pelletierung von Stroh mit Wassergehalten < 30 wt% bekannt [76]. Ein zu niedriger Wassergehalt führt dazu, dass das Material ohne ausreichende Verdichtung durch die Presskanäle rieselt. Um das Entstehen fester Biomassepellets zu ermöglichen, ist außerdem eine Anpassung der Presskanallänge l und des Presskanaldurchmessers d der Matrize der genutzten Flachmatrizenpresse möglich. Zunächst soll nur der Einfluss der Mischungszusammensetzung und der Pelletierbedingungen auf die Formkohleneigenschaften bewertet werden. Deshalb wurden die Biomassepellets nach dem klassischen Vollmaier-Regime pyrolysiert (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Auf der Basis dieser umfangreichen Voruntersuchungen wurden die in Tabelle 4-2 dargestellte Auswahl relevanter Mischungszusammensetzungen aus Reisstroh bzw. Bagasse mit dem teilweisen Zusatz von Stärke, Biertreber, Rohbraunkohle (RBK) oder Xylit als Bindemittel sowie relevanter Presskanalmaße der Flachmatrize identifiziert. Weiterhin sind darin die resultierende Ball Pan Hardness der Pellets und Formkohlen, die spezifische Oberfläche der Formkohlen sowie die Abnahme der Ball Pan Hardness durch die pyrolytische Zersetzung der Biomassepellets zur Formkohle gezeigt.

Für Reisstroh wurden ebenfalls Untersuchungen zur Anpassung der Mischungszusammensetzung und der Pelletiereinstellungen durchgeführt. Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch hier nicht dargestellt, da die Einflüsse anhand der Versuche mit Bagasse deutlicher erkennbar sind.

Tabelle 4-2. Spezifische Oberfläche und Ball Pan Hardness von Formkohlen (FK) und Biomassepellets sowie Abnahme der Ball Pan Hardness durch Pyrolyse der Pellets bei variabler Mischungszusammensetzung und Flachmatrizenpresseneinstellungen

	Biomasse	Binde- mittel	$w(Ad)$	$w(M)$	$d(FMP)$	$l(FMP)$	$w(P)$	Pellet FK	BPH	Abnah- me BPH	S_{BET} m ² /g
			wt%	wt%	mm	mm	wt%		%	% _{rel}	
A	RS	-	-	40	6	40	9,6	Pellet FK	99,6 99,8	-0,2	225,7
B			-	-	40	6	40	11,5	Pellet FK	96,3 67,0	30,5
C	-	-	-	42	6	40	9,7	Pellet FK	96,5 63,5	34,1	403,8
D			Stärke	1	42	6	40	9,1	Pellet FK	99,3 91,6	7,8
E	-	Stärke	2	41	6	40	7,4	Pellet FK	99,5 95,2	4,3	461,9
F			5	47	6	40	9,8	Pellet FK	97,2 96,9	0,3	453,9
G	-	Treber	5	40	6	40	8,0	Pellet FK	95,8 75,3	21,4	448,2
H			5	38	6	40	9,6	Pellet FK	98,3 77,8	20,9	417,1
I	-	Treber	15	38	6	40	10,4	Pellet FK	99,1 91,6	7,6	354,5
J			RS	50	40	6	30	8,2	Pellet FK	98,7 87,3	11,6
K	Bagasse	RS	50	42	6	40	9,1	Pellet FK	99,3 87,7	11,6	374,1
L			50	41	6	40	9,3	Pellet FK	99,6 93,9	5,7	364,5
M	-	RBK	25	42	6	30	10,3	Pellet FK	96,7 62,7	35,1	470,4
N			25	42	6	40	10,9	Pellet FK	97,8 76,4	21,9	469,6
O	-	RBK	25	40	6	30	11,4	Pellet FK	96,5 74,8	22,5	417,2
P			50	38	3	20	8,9	Pellet FK	93,1 79,5	14,6	443,6
Q	-	RBK	50	42	6	30	10,4	Pellet FK	99,1 95,0	4,1	451,2
R			Xylit	50	40	6	40	9,3	Pellet FK	98,1 90,7	7,6
S	-	Xylit	50	47	6	40	11,1	Pellet FK	98,8 79,6	19,4	493,3

Abbildung 4-3 vergleicht die spezifische Oberfläche mit der Ball Pan Hardness der Formkohlen aus den Biomasse-mischungen und bei den genutzten Presskanalmaßen der Flachmatrize. Die Größe der Blasen spiegelt die Abnahme der mechanischen Festigkeit der Agglomerate bei der pyrolytischen Wandlung vom Biomassepellet zur Formkohle wider. Die genauen Kennwerte der Pellets bzw. Formkohlen können anhand der Buchstaben in Tabelle 4-2 zugeordnet werden. Der gekennzeichnete Zielbereich ergibt sich aus der Recherche zu typischen Eigenschaften kommerziell erhältlicher Form(aktiv)kohlen (vgl. Tabelle 2-7).

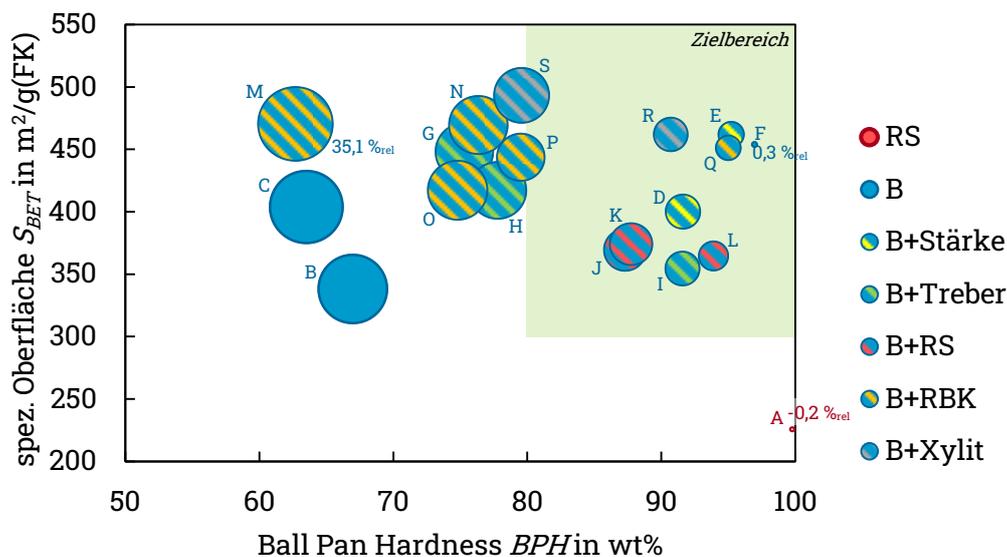


Abbildung 4-3. Spezifische Oberfläche und Ball Pan Hardness von Formkohlen (FK) aus biogenen Mischungen auf der Basis von Bagasse und Reisstroh bei variablen Prozessbedingungen und Abnahme der Ball Pan Hardness der Formkohlen bezogen auf die zugehörigen Biomassepellets (Blasen); vgl. Tabelle 4-2 für Pelletierbedingungen und ermittelte Kennwerte

Allgemein ist in Abbildung 4-3 erkennbar, dass es durch die Auswahl geeigneter Mischungszusammensetzungen sowie Presskanalmaße der Matrize möglich ist, Formkohlen aus Bagasse zu erzeugen, die die spezifische Oberfläche und Ball Pan Hardness mit maximal 97 % bzw. 462 m²/g im avisierten Zielbereich aufweisen. Nur die Formkohle aus Reisstroh weist zwar eine sehr hohe mechanische Festigkeit mit 99,8 %, jedoch eine vergleichsweise niedrige spezifische Oberfläche mit 226 m²/g auf. Diese ist vor allem auf den für Biomassen hohen Aschegehalt des Ausgangsstoffes zurückzuführen, wodurch mögliche Adsorptionsplätze oder der Zugang zu den Poren blockiert werden. Aber auch vorhandene Extraktstoffe und Proteine können sich negativ auf die spezifische Oberfläche auswirken, indem beispielsweise Schmelzkokse gebildet werden, die Poren blockieren können.

Die mit hohen mechanischen Festigkeiten kleiner werdenden Blasen zeigen außerdem, dass die Festigkeit der Agglomerate durch die pyrolytische Zersetzung weniger stark abnimmt, wenn Formkohlen mit hoher Ball Pan Hardness entstehen. Im Umkehrschluss kann gefolgert werden, dass alle Biomassepellets der dargestellten Mischungen hohe mechanische Festigkeiten aufweisen (vgl. Tabelle 4-2), deren Abnahme während der Pyrolyse unterschiedlich stark ausfällt. Das kann auf die unterschiedlichen Zersetzungsvorgänge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Biomassepellets und dem damit einhergehenden Masseumsatz und der Volumenschrumpfung während der Pyrolyse zurückgeführt werden.

Exemplarisch ist die Volumenänderung vom Biomassepellet zur Formkohle in Abbildung

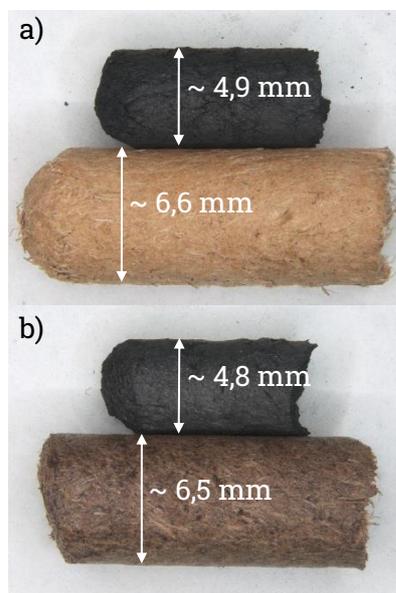


Abbildung 4-4. Formkohle (oben) und Biomassepellet (unten) aus a) Reisstroh und b) Bagasse mit Stärkezusatz

4-4 für Agglomerate aus Reisstroh und Bagasse gezeigt. Ist diese Volumenschrumpfung weniger stark ausgeprägt als die Masseänderung, so ergibt sich ein (makro-)poröseres Agglomerat, das weniger abriebfest ist. Zusätzlich wird der Agglomeratverbund geschwächt, wenn sich im Biomassepellet vorhandene Bindungen wandeln und damit in der Formkohle weniger zur mechanischen Festigkeit beitragen. Im umgekehrten Fall entstehen dichtere, weniger poröse Formkohlen. Die Schrumpfung der Pellets kann anhand der Durchmesseränderung bestimmt werden. Diese beträgt zwischen 24 vol% und 26 vol%, wobei aufgrund der vorhandenen Datenbasis, unabhängig von den eingesetzten Biomassen, kein Zusammenhang zur Mischungszusammensetzung oder den

Pelletierbedingungen hergestellt werden konnte. Die Entwicklung der mechanischen Festigkeit und der Porosität bzw. spezifischen Oberfläche der Formkohlen ist also vorrangig durch die Stoffwandlungsvorgänge und den sich damit ergebenden Masseumsatz während der pyrolytischen Zersetzung geprägt.

Wird zunächst die Ball Pan Hardness der Biomassepellets und Formkohlen betrachtet, so zeigt sich ein Unterschied zwischen den Pellets bzw. besonders den Formkohlen aus reinem Reisstroh (A) und reiner Bagasse (B) bei gleichen Pelletierbedingungen. Die Ball Pan Hardness der Pellets aus Reisstroh bleibt im Gegensatz zu den Pellets aus Bagasse auch nach der Pyrolyse sehr hoch aufgrund der elastischeren, fasrigen Struktur des

Reisstrohs und der damit verbundenen Ausbildung von formschlüssigen Bindungen, die auch während der Pyrolyse bestehen bleiben. Zusätzlich können sich formschlüssige Bindungen zu Feststoffbrücken umbilden. Diese hohen Festigkeiten ergaben sich auch für Mischungen aus Reisstroh mit Bindemitteln und angepassten Wassergehalten. Aufgrund ihrer Entstehung ist der Anteil an Primärstoffen, wie Zucker, Stärke oder Proteinen, in der Bagasse geringer als im Reisstroh, wodurch die Ausbildung von Feststoffbrückenbindungen während bzw. nach der Pelletierung und deren Wandlung zu beispielsweise Schmelzkoks weniger stark ausgeprägt ist und somit die Festigkeit der Formkohlen aus Bagasse durch die Pyrolyse stark abnimmt. Außerdem besitzt Bagasse einen größeren Hemicelluloseanteil, der maßgeblich zur Rückexpansion der Pellets nach dem Verlassen des Presskanals beiträgt. Damit lockert sich bereits im Pellet der Faserverbund, der dann während der Pyrolyse wie beschrieben weiter geschwächt wird. Die Festigkeit der Formkohlen aus Bagasse kann jedoch durch den Zusatz von Bindemitteln erhöht werden. So erweist sich der Zusatz von Treber (vgl. G, H, I) als vorteilhaft durch die Steigerung der Ball Pan Hardness um bis zu 30 %, da er aufgrund des hohen Proteingehaltes durch die Entstehung von Schmelzkoks während der Pyrolyse Feststoffbrücken bildet. Gleichzeitig wirkt sich ein höherer Treberzusatz (vgl. H und I) nachteilig auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche um $50 \text{ m}^2/\text{g}$ aus, da die Schmelzkokse Porenzugänge blockieren können.

Auch der Einsatz von Xylit (vgl. B mit R) und Rohbraunkohle (vgl. C mit N) bei ansonsten gleichen Pelletiereinstellungen führt zu einer gesteigerten Ball Pan Hardness der Formkohlen von 91 % bzw. 76 %. Die faserige Struktur des Xylits trägt vor allem zur Bildung von formschlüssigen Bindungen bei, wohingegen die Rohbraunkohle die Bagassefasern in einer homogenen Matrix einbettet. Beides sind außerdem fossile Rohstoffe, welche während der Pyrolyse einen geringeren Masseumsatz als nachwachsende Rohstoffe aufweisen, wodurch die Schwächung der Agglomeratstruktur weniger stark ist. Das unterschiedliche Schrumpfungsverhalten der fossilen und nachwachsenden Rohstoffe bewirkt außerdem eine gesteigerte spezifische Oberfläche, da sich an den Grenzflächen zwischen den Rohstoffpartikeln bzw. -fasern zusätzliche Poren ausbilden können, so dass eine spezifische Oberfläche von $462 \text{ m}^2/\text{g}$ beim Zusatz von Xylit und $470 \text{ m}^2/\text{g}$ beim Zusatz von Rohbraunkohle.

Alternativ kann auch Reisstroh zur Bagasse gemischt werden, um durch dessen faserige Struktur zur Festigkeitssteigerung um 24 % beizutragen (vgl. C mit K). Allerdings hat der

hohe Aschegehalt des Reisstrohs einen negativen Effekt auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen, welche dadurch um $30 \text{ m}^2/\text{g}$ abnimmt.

Einen festigkeitssteigernden Effekt um 23 % besitzt auch Stärke durch die Ausbildung zusätzlicher Feststoffbrückenbindungen bei der Pyrolyse (vgl. C mit D). Gleichzeitig begünstigt Stärke die Ausbildung der spezifischen Oberfläche, da sie sich während der Pyrolyse nahezu vollständig in flüchtige Bestandteile wandelt und so zur Entwicklung des Porensystems beiträgt. So ergibt sich eine spezifische Oberfläche von $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die beschriebenen Effekte verstärken sich weiter durch die Erhöhung des Bindemittelzusatzes für alle genutzten Bindemittel.

Gleichzeitig muss für die Pelletierung der Mischungswassergehalt in unterschiedlichem Maß angepasst werden, da dieser die Gleitwirkung in den Presskanälen während der Pelletierung und damit die Verdichtung des Materials beeinflusst. So findet bei Mischungen mit geringerem Wassergehalt eine stärkere Materialverdichtung und damit ein vorteilhafter Aufbau von Bindekräften und Bindemechanismen durch das nähere Zusammenbringen der Feststoffpartikel und -fasern in den Presskanälen statt. Dadurch erhöht sich die Ball Pan Hardness der Biomassepellets sowie der Formkohlen (vgl. beispielsweise G mit H, K mit L). Im Gegenzug kann sich die verstärkte Verdichtung auch in einer geringfügigen Abnahme der spezifischen Oberfläche der Formkohlen äußern, da die während der Pyrolyse entstehenden flüchtigen Reaktionsprodukte die Feststoffmatrix schwerer verlassen können und somit möglicherweise größere Poren gebildet werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Einflussnahme auf die Verdichtung des Materials während der Pelletierung ist die Anpassung der Presskanallänge oder des Presskanaldurchmessers. Sowohl das Verkürzen der Länge als auch das Aufweiten des Durchmessers führen zu weniger dichten Pellets und damit zu einer geringeren Ball Pan Hardness der Biomassepellets und besonders der Formkohlen (vgl. M mit N) mit einer Abnahme um 2 % bzw. 16 % aufgrund der zuvor beschriebenen Effekte.

Im Vergleich zur nicht pelletierten, pyrolysierten Biomasse ist die spezifische Oberfläche der Formkohlen jedoch immer geringer, was vermutlich mit dem gehemmten Entgasungsverhalten durch die Verdichtung zusammenhängt. Außerdem werden in den Zellen gebundene Primär- und Extraktstoffe durch die Aufbereitung im Doppelschneckenextruder frei, welche u.a. zur Schmelzkoksbildung beitragen. So ergeben sich für Biokohlen aus nicht pelletiertem Reisstroh spezifische Oberflächen von maximal $410 \text{ m}^2/\text{g}$ und aus nicht pelletierter Bagasse $610 \text{ m}^2/\text{g}$. Es kann hingegen ausgeschlossen

werden, dass eine behinderte Porenzugänglichkeit die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Formkohlen verfälscht. Dies wurde mit Formkohlen aus Reisstroh sowie Bagasse mit Stärkezusatz im Originalzustand und in Pulverform geprüft. Dabei ergaben sich für die gemahlten Proben um bis zu 15 % kleinere spezifische Oberflächen, was auf die teilweise Zerstörung des Porensystems während der Zerkleinerung zurückgeführt werden kann.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen zur Ball Pan Hardness der Biomassepellets und Formkohlen sowie zur spezifischen Oberfläche der Formkohlen wurde der Einsatz von reinem Reisstroh sowie der Einsatz von Bagasse unter Beimischungen von Stärke mit den in Tabelle 4-3 dargestellten Herstellungsbedingungen für die Pellets als günstig befunden. Die Auswahl der Versuchsparameter erfolgte so, dass die geforderte mechanische Festigkeit für beide Formkohlen und die spezifische Oberfläche für die Formkohle aus Bagasse im festgelegten Zielbereich erreicht werden.

Tabelle 4-3. Günstige, vorgegebene Parameter (VG) zur Herstellung von Pellets aus Reisstroh und Bagasse sowie resultierende Reaktionsgrößen (RG) (Mittelwerte mit Standardabweichung)

	Biomasse		Reisstroh	Bagasse
VG	Bindemittel		-	Stärke
VG	Bindemittelzusatz	wt%	-	5
VG	Wassergehalt (Mischung, soll)	wt%	40,0	48,0
	Wassergehalt (Mischung, ist)	wt%	39,9 ± 2,0	47,2 ± 2,4
RG	Temperatur (DSZ)	°C	97,1 ± 2,2	95,4 ± 5,0
RG	Wassergehalt (zerkleinerte Mischung)	wt%	31,9 ± 1,1	40,1 ± 2,0
VG	Länge (Presskanal)	mm	40	40
VG	Durchmesser (Presskanal)	mm	6	6
VG	Abstand (Messer)	mm	15	15
RG	Temperatur (FMP)	°C	77,4 ± 4,1	62,3 ± 3,0
RG	Wassergehalt (Pellets feucht)	wt%	26,1 ± 1,5	36,9 ± 3,3

In je zwei größeren Versuchskampagnen mit Reisstroh und Bagasse, bei denen jeweils ca. 50 kg bis 60 kg Pellets hergestellt wurden, konnte die Umsetzbarkeit der gewählten Versuchsparameter bestätigt werden. Dabei ergaben sich die in Tabelle 4-3 gezeigten Wassergehalte der Mischungen und der feuchten Pellets sowie die Temperaturen im Doppelschneckenextruder und in der Flachmatrizenpresse als Reaktionsgrößen aus der gewählten Mischungszusammensetzung und den Maßen des Presskanals. Die so hergestellten Pellets wurden auf einen Wassergehalt von ca. 10 wt% getrocknet, um eine lange Lagerbarkeit gewährleisten zu können. Soweit nicht anders angegeben, werden diese für die folgenden Untersuchungen zu weiteren Einflussgrößen auf die spezifische

Oberfläche von Formkohlen genutzt, wie die Anpassung des Pyrolyseregimes und die Formkohlenaktivierung. Damit wird gewährleistet, dass kein zusätzlicher Effekt durch geringfügig variierende Herstellungsparameter die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen beeinflusst.

Mit den in Tabelle 4-3 abgebildeten Herstellungsparametern wurden in den Versuchskampagnen ohne weitere Anpassungen Formkohlen mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 226 m²/g aus Reisstroh bzw. von etwa 454 m²/g aus Bagasse erzeugt, die sehr gute mechanische Festigkeiten von 99,8 % bzw. 96,9 % aufweisen. Für diese Formkohlen wurden auch weitere Charakteristika, wie die Immediatzusammensetzung, Rein-, Roh-, Schütt- und Rütteldichte sowie die Iod- und Methylenblauzahl bestimmt. Die so ermittelten Werte zeigen, dass die hergestellten Formkohlen mit ausgewählten kommerziell erhältlichen Produkten vergleichbare Ergebnisse erzielen (vgl. Anhang H, Tabelle 8-18). Allerdings gibt es auch kommerziell erhältliche geformte Kohlenstoffadsorbentien, die vor allem durch die zusätzliche Aktivierung günstigere Adsorptionseigenschaften aufweisen. Um die spezifische Oberfläche der aus Bagasse und Reisstroh hergestellten Formkohlen zu verbessern, wurden die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen zum Einfluss der Pyrolysebedingungen und verschiedener Aktivierungsschritte durchgeführt.

4.3 Einfluss der Pyrolysebedingungen auf die Eigenschaften der Formkohle

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden Pellets bzw. Formkohlen basierend auf den in Tabelle 4-3 dargelegten Zusammensetzungen und Herstellungsbedingungen untersucht. Für alle vorgestellten Untersuchungen gilt, dass sich die Ball Pan Hardness der erzeugten Formkohlen mit Werten $> 93\%$ nicht maßgeblich ändert und somit weiterhin Formkohlen mit einer sehr guten mechanischen Festigkeit erzeugt werden können.

4.3.1 Einfluss des Pelletwassergehaltes auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen

Neben der stofflichen Zusammensetzung der Biomassepellets wurde auch der Einfluss des Wassergehaltes auf die spezifische Oberfläche der entstehenden Formkohlen untersucht. Dazu wurden Biomassepellets analog zu den Bedingungen in Tabelle 4-3 hergestellt, auf verschiedene Wassergehalte getrocknet und im Anschluss pyrolysiert. Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Formkohlen vom Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse ist in Abbildung 4-5 gezeigt.

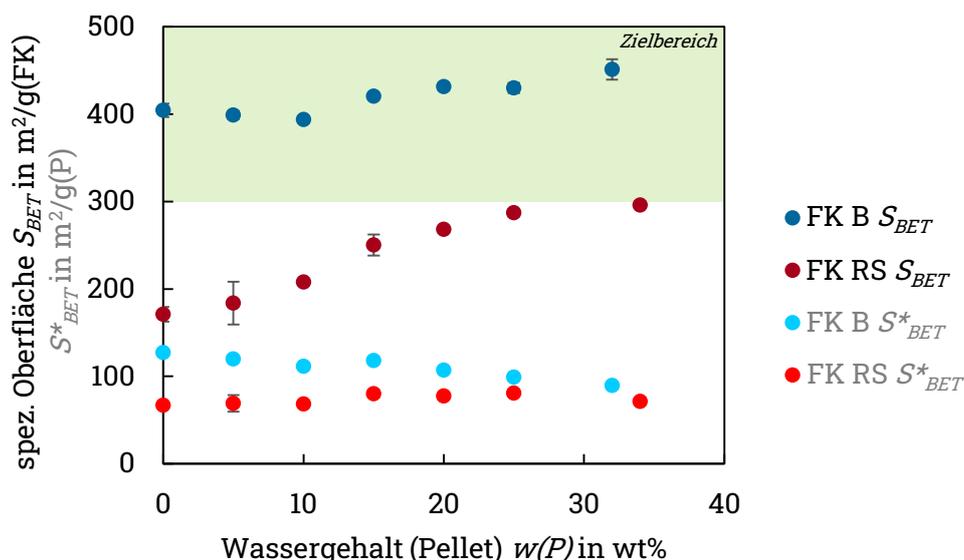


Abbildung 4-5. Spezifische Oberfläche bzw. ausbeutebezogene, spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Biomassepellets aus Bagasse (blau) und Reisstroh (rot) mit unterschiedlichen Wassergehalten

Es zeigt sich eine begünstigte Entwicklung der spezifischen Oberfläche der Formkohlen, wenn Biomassepellets mit höheren Wassergehalten pyrolysiert werden. Für die

Formkohlen aus Bagasse ist dieser Effekt mit einer um 15 % größeren spezifischen Oberfläche weniger stark ausgeprägt als für die Formkohlen aus Reisstroh mit einer um 73 % größeren spezifischen Oberfläche. Gleichzeitig bleibt die mechanische Festigkeit der so erzeugten Formkohlen auf einem konstant hohen Niveau (vgl. S. 77). Für beide Biomassen scheint sich die spezifische Oberfläche einem Plateau anzunähern. Damit lässt eine weitere, indirekte Erhöhung des Pelletwassergehaltes durch die Erhöhung des Ausgangsmischungswassergehaltes keinen weiteren deutlichen Gewinn an spezifischer Oberfläche erwarten. Diese Änderung würde mit einer negativ zu bewertenden Abnahme der mechanischen Festigkeit der Pellets und Formkohlen einhergehen und ist damit auch aus dieser Sicht nicht zu empfehlen.

Der Großteil der spezifischen Oberfläche ergibt sich aus den Mikroporen, wie in Abbildung 4-6 beispielhaft für ausgewählte Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh erkennbar ist. Dabei ist in der folgenden Abbildung nur der Teil der Porenradienverteilung bzw. des Porenradienanteils dargestellt, der über das DFT-Modell aus den Stickstoffsorptionsisothermen ermittelt werden kann.

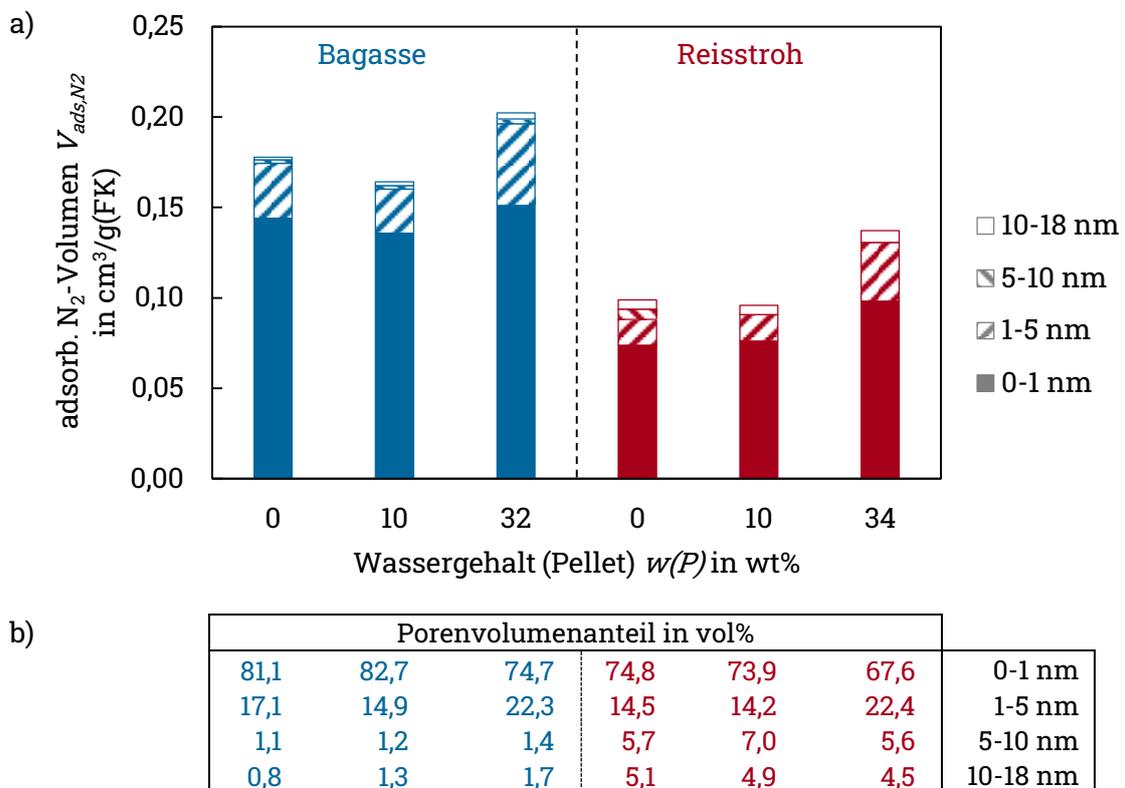


Abbildung 4-6. a) Verteilung und b) Anteil von Porenradienklassen nach DFT-Modell der Formkohlen aus Bagasse (links) und Reisstroh (rechts) in Abhängigkeit vom Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse

Neben dem Mikroporenanteil ist auch die Porenradienklasse von 1 nm bis 5 nm mit einem größeren Anteil in den Formkohlen vertreten. Dieser Anteil vergrößert sich mit

zunehmendem Wassergehalt der Biomassepellets vor der Pyrolyse. Gleichzeitig nimmt der Mikroporenanteil leicht ab. Das absolute Porenvolumen in diesen beiden vor allem für die spezifische Oberfläche interessanten Klassen und damit auch die spezifische Oberfläche nehmen dennoch mit zunehmendem Pelletwassergehalt weiter zu. Das ist auch in Abbildung 4-7 erkennbar.

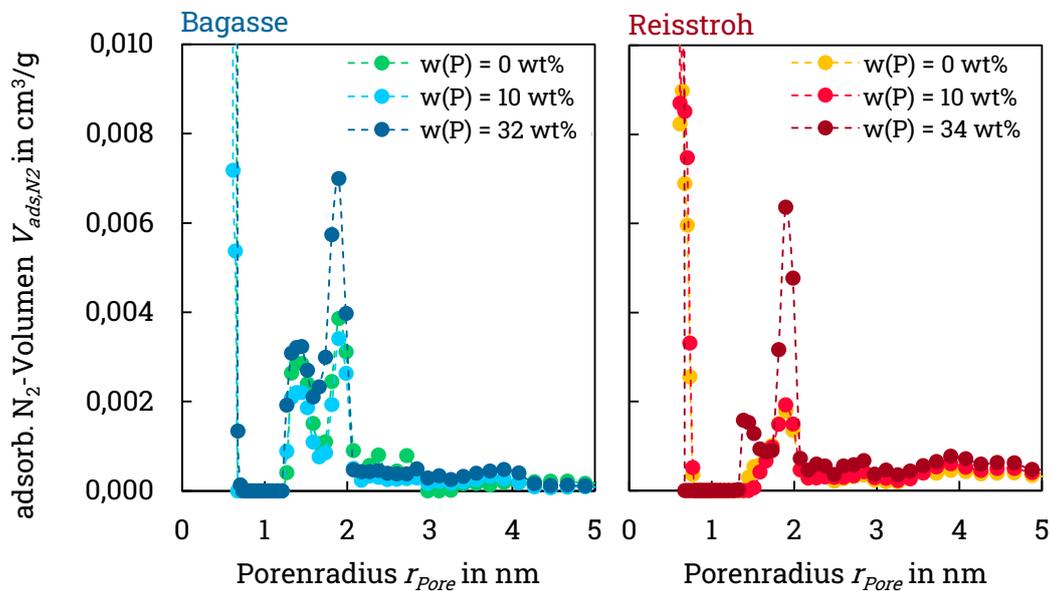


Abbildung 4-7. Ausschnitt der Porenradienverteilung nach DFT-Modell der Formkohlen aus Bagasse (links) und Reisstroh (rechts) in Abhängigkeit vom Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse

In der Porenklasse 1 nm bis 5 nm scheinen sich biomasseunabhängig bei etwa 1,5 nm und 2 nm jeweils Peaks auszubilden, welche das Porenvolumen bzw. den -anteil prägen. Diese entwickeln sich vor allem bei Formkohlen mit höherer spezifischer Oberfläche bzw. bei allen Formkohlen aus Bagasse und der Formkohle aus Reisstroh, die mit einem Pelletwassergehalt von 34 wt% hergestellt wurden.

Die beschriebenen Trends in der Ausbildung der spezifischen Oberfläche und der Porenradienverteilung bzw. der Verteilung der Porenradienanteile können mit der Entwicklung einer geänderten Atmosphäre in der Retorte zu Beginn der pyrolytischen Zersetzung der Biomassepellets zusammenhängen, da zunächst vor allem Wasserdampf entsteht und die vorhandene Atmosphäre verdrängt. Diese Annahme wurde durch ergänzende Untersuchungen überprüft (vgl. S. 52), deren Ergebnisse in Abbildung 4-8 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die Änderung der Pyrolyseatmosphäre zwar keinen Einfluss auf den Masseumsatz hat, sich jedoch positiv auf die Entwicklung der spezifischen Oberfläche auswirkt.

Durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff, Trockeneis und Wasser die zu Beginn der Pyrolyse wird in der Retorte vorhandene Umgebungsluft mit ihrem Sauerstoffanteil schneller verdrängt. Somit können die Biomassewandlung bzw. die Entwicklung der Porosität vorteilhaft beeinflusst werden, da weniger durch die Atmosphäre verursachte Oxidationsvorgänge stattfinden. Besonders hoch ist die Steigerung der spezifischen Oberfläche der Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh beim Einsatz von Wasser mit einer Steigerung um 8 % und 31 %. Dabei

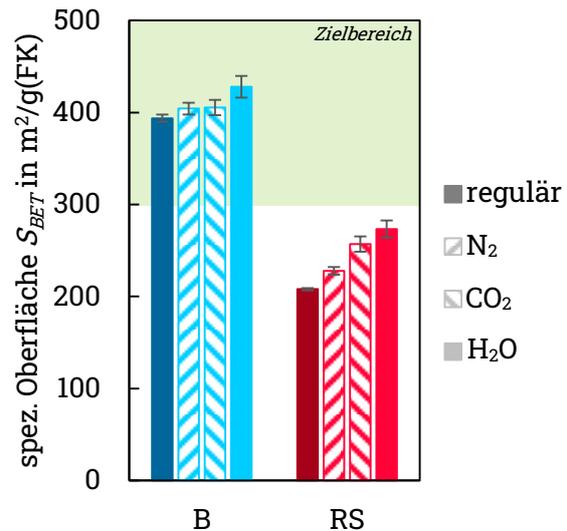


Abbildung 4-8. Spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Pellets aus Bagasse (B) und Reisstroh (RS) mit einem Wassergehalt von 10 wt%, die unter initialer regulärer Atmosphäre, N₂, CO₂- oder H₂O-Atmosphäre pyrolysiert wurden

erfolgte die Zugabe des Wassers unterhalb der Biomassepelletschüttung und die Pellets stehen bei zunehmender Pyrolysetemperatur mit Wasserdampf in Kontakt.

Im Vergleich zur Pyrolyse der feuchten Biomassepellets ist die Steigerung der spezifischen Oberfläche unabhängig von der Ausgangsbiomasse ungefähr halb so groß, was vermutlich auf zusätzliche Effekte durch eine geänderte pyrolytische Zersetzung auf Faser- oder Zellebene zurückgeführt werden kann. So verdunstet an den Biomassefasern angelagertes Wasser langsam aufgrund der geringen Aufheizgeschwindigkeit des Pyrolyserregimes. Dadurch entstehen keine großen Risse, die als Meso- oder Makroporen nur einen zu vernachlässigenden Beitrag zur spezifischen Oberfläche beitragen. Stattdessen wird vermutlich ein feineres Porensystem ausgebildet. Zusätzlich schrumpft das Biomassepellet während dieser Trocknungsphase langsam, so dass bereits vorhandene Poren eher stabilisiert werden. Weiterhin steht mit dem Wasser, das an der Faseroberfläche angelagert, aber auch im Biomassezellverbund vorhanden ist, ein Reaktionspartner im ersten Schritt der Pyrolyse zur Verfügung, so dass leicht flüchtige Reaktionsgase gebildet werden können, die zur Porenbildung beitragen. Zusätzlich bleiben die Elastizität und Flexibilität der Biomassefasern bei höheren Wassergehalten im Pellet länger bestehen. So sinkt beispielsweise die Erweichungstemperatur von Lignin mit zunehmendem Wassergehalt. Dadurch können die entstehenden Gase, die am Anfang der pyrolytischen Zersetzung vor allem bei der Umwandlung von Hemicellulose und

Lignin entstehen, leichter aus dem Agglomerat entweichen und die feinere Porenstruktur ausbilden. Die bei den Pellets bzw. Formkohlen aus Reisstroh deutlicher ausgeprägte Zunahme der spezifischen Oberfläche kann auf die im Vergleich zur Bagasse heterogene Zusammensetzung zurückgeführt werden. So besitzt Reisstroh mit dem hohen Ascheanteil möglicherweise Bestandteile, die katalytisch die Biomassezersetzung positiv beeinflussen. Auch vorhandene Primärstoffe wie Kohlenhydrate oder Proteine verbleiben bei erhöhtem Pelletwassergehalt möglicherweise besser zwischen/ in den Fasern und im Pellet verteilt und werden damit so zersetzt, dass sie positiv zur spezifischen Oberflächenentwicklung beitragen oder weniger Schmelzkoksverbindungen bilden und somit die Porenzugänge nicht blockieren.

Allerdings nimmt mit steigender spezifischer Oberfläche auch die Produktausbeute vor allem bei den Formkohlen aus Bagasse nach der Pyrolyse ab. Damit verringert sich die ausbeutebezogene, spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Bagasse mit zunehmendem Wassergehalt (vgl. Abbildung 4-5). Bei den Formkohlen aus Reisstroh bleibt der Wert auf einem ähnlichen Niveau unabhängig vom Pelletwassergehalt. Zum einen ist der Aschegehalt in den Reisstrohagglomeraten höher, die während der Pyrolyse nicht zersetzt werden. Somit tritt ein geringerer Masseumsatz auf. Zum anderen hat ein höherer Pelletwassergehalt einen stärkeren Effekt auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche bei den Agglomeraten aus Reisstroh, so dass die Zunahme der spezifischen Oberfläche stärker ist als bei den Formkohlen aus Bagasse.

4.3.2 Einfluss des Pyrolyseregimes auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen

Der Einfluss des Pyrolyseregimes wurde auf der Basis eines aus Voruntersuchungen als günstig bekannten Regimes mit einer langsamen Aufheizrate von 0,83 K/min im ersten Teil und nach der Knickpunkttemperatur von 320 °C etwas schnelleren Aufheizrate von 2,85 K/min untersucht. Nach Erreichen der Endtemperatur schließt sich eine einstündige Haltezeit bei dieser an. Als vorteilhafte Endtemperatur der Pyrolyse mit langsamer Aufheizrate haben sich 850 °C erwiesen.

Bei ebenfalls untersuchten Endtemperaturen von 400 °C und 650 °C entstanden Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse, welche einen hohen Anteil noch vorhandener flüchtiger Bestandteile aufwiesen. Diese unvollständige Biomassezersetzung resultierte außerdem in niedrigen spezifischen Oberflächen von $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Eine Endtemperatur von 1000 °C wirkt sich ebenfalls negativ auf die spezifische Oberfläche aus ($< 100 \text{ m}^2/\text{g}$), da nach Abschluss der Zersetzungsreaktionen Umordnungsvorgänge zu einer höheren Packungsdichte im Pyrolysegut stattfinden und somit die spezifische Oberfläche wieder abnimmt. Weiterhin wurde die in der Literatur für Pulveraktivkohlen oft genutzte, schnellere Aufheizung der Pyrolyseretorte mit 5 K/min bis zu einer Temperatur von 850 °C untersucht. Dabei ergaben sich niedrige spezifische Oberflächen von 98 m^2/g bzw. 370 m^2/g für die Formkohlen aus Reisstroh bzw. Bagasse, da durch die Schnellaufheizung besonders zu Beginn der Pyrolyse große Mengen an Reaktionsprodukten schnell entgasen, wodurch eine eher grobporöse Struktur in der Formkohle entsteht.

Um die günstigste Knickpunkttemperatur im beschriebenen, langsamen Pyrolyseregime zu finden, wurde diese zwischen 170 °C und 620 °C mit und ohne einstündiger Haltezeit am jeweiligen Knickpunkt variiert. Für die entstehenden Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse wurde die spezifische Oberfläche ermittelt. Dabei wurde zwischen den Proben unterschieden, die eher am Retorteneingang (I) bzw. am Retortenenende (II) pyrolysiert wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-9 dargestellt.

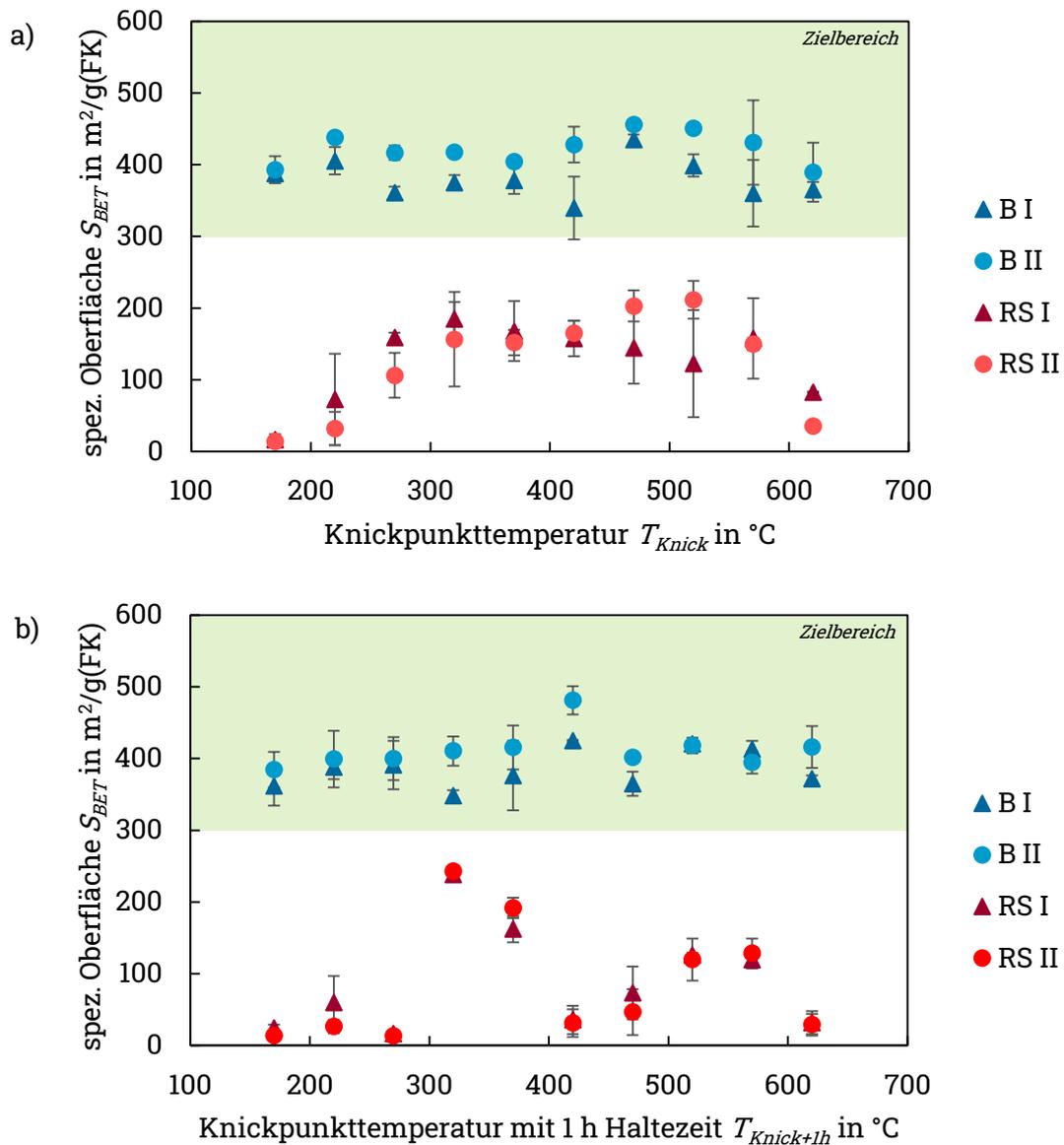


Abbildung 4-9. Spezifische Oberfläche von Formkohlen aus Bagasse (B) oder Reisstroh (RS) in Abhängigkeit von der Knickpunkttemperatur a) ohne und b) mit einstündiger Knickpunkthaltezeit sowie der Einsatzposition der Biomassepellets in der Retorte (I – Retorteneingang; II – Retorteneende)

Grundsätzlich zeigt sich auch hier, dass die Formkohlen aus Bagasse unabhängig von der Knickpunkttemperatur höhere spezifische Oberflächen aufweisen als die Formkohlen aus Reisstroh mit ihrem hohen Aschegehalt. Außerdem haben Änderungen der Knickpunkttemperatur größere Auswirkungen auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Reisstroh auf Grund dessen heterogener Zusammensetzung aus einer größeren Zahl an Primärstoffen. Besonders auffällig ist dies bei zusätzlicher einstündiger Haltezeit am Knickpunkt, da so die in diesem Temperaturbereich stattfindenden Zersetzungsreaktion und Strukturänderungsvorgänge umfangreicher ablaufen können und entscheidend auf die Entwicklung der spezifischen Oberfläche einwirken.

Für die Formkohlen aus Reisstroh steigt die spezifische Oberfläche der Produkte bis zu einer Knickpunkttemperatur von 320 °C ohne Haltezeit auf bis zu ca. 200 m²/g an. Bei den Proben mit einstündiger Haltezeit gibt es einen sprunghaften Anstieg bei der Knickpunkttemperatur von 320 °C auf ca. 250 m²/g. Für die Untersuchungen ohne Haltezeit am Knickpunkt bleibt die spezifische Oberfläche dann auf einem Niveau bzw. steigt nur noch geringfügig weiter. Mit zusätzlicher Haltezeit sinkt die spezifische Oberfläche bei Temperaturen über 320 °C wieder ab, da die Wandlungsvorgänge bei der jeweiligen Knickpunkttemperatur vollständig ablaufen können.

Dabei finden die entscheidenden Zersetzungsreaktionen von Cellulose und Hemicellulose, die aufgrund des hohen Masseumsatzes einen großen Anteil an der Porenbildung haben, biomasseabhängig bis etwa 370 °C statt. In diesem Bereich nimmt damit die spezifische Oberfläche zu, da Reaktionen langsamer ablaufen können und somit ein feineres Porensystem mit vorrangig Mikroporen aufgrund der geringeren Aufheizrate ausgebildet wird.

Ab etwa 400 °C ist dann die Hauptentgasung abgeschlossen und es bildet sich die kristalline Kohlenstoffstruktur aus bzw. es finden Nachentgasungsreaktionen der pyrolytisch gebildeten Kohlenstoffverbindungen statt. Wenn diese Prozesse aufgrund der langsameren Aufheizrate vor der Knickpunkttemperatur vollständig ablaufen können, führt das zur nachträglichen Zerstörung der spezifischen Oberfläche indem vorhandene (Mikro-)Poren entweder vergrößert werden oder Porenzugänge durch entstehende Reaktionsprodukte blockiert werden. Im günstigen Fall können durch die Umstrukturierung der Kohlenstoffstruktur jedoch auch zusätzliche Poren gebildet werden bzw. vorhandene Meso- und Makroporen schrumpfen, was den erneuten Anstieg der spezifischen Oberfläche der Formkohlen aus Reisstroh bei Knickpunkttemperaturen oberhalb von 500 °C begründen kann. Das deckt sich auch mit den aus der Literatur bekannten Untersuchungen bei denen die Aufheizgeschwindigkeit variiert wurde [120].

Für die Formkohlen aus Bagasse scheinen sich die Effekte aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung zu etwas anderen Temperaturen hin zu verschieben. So ist ein Maximum der spezifischen Oberfläche für Knickpunkttemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C mit 438 m²/g sowie zwischen 400 °C und 500 °C mit 456 m²/g ohne Haltezeit am Knickpunkt bzw. bei 420 °C mit 481 m²/g mit Haltezeit zu erkennen.

Die beschriebenen Wandlungsvorgänge und ihr Einfluss auf die spezifische Oberfläche sind für die Formkohlen aus Reisstroh deutlicher ausgeprägter aufgrund der

heterogeneren Biomassezusammensetzung aus einem größeren Anteil an Primärstoffen und einem höheren Aschegehalt im Vergleich zur Bagasse.

Die beschriebenen Auswirkungen auf die Porenstruktur sind auch in Abbildung 4-10 besonders für die Formkohlen aus Reisstroh erkennbar. Exemplarisch sind die Werte für Position I (Retorteneingang) dargestellt.

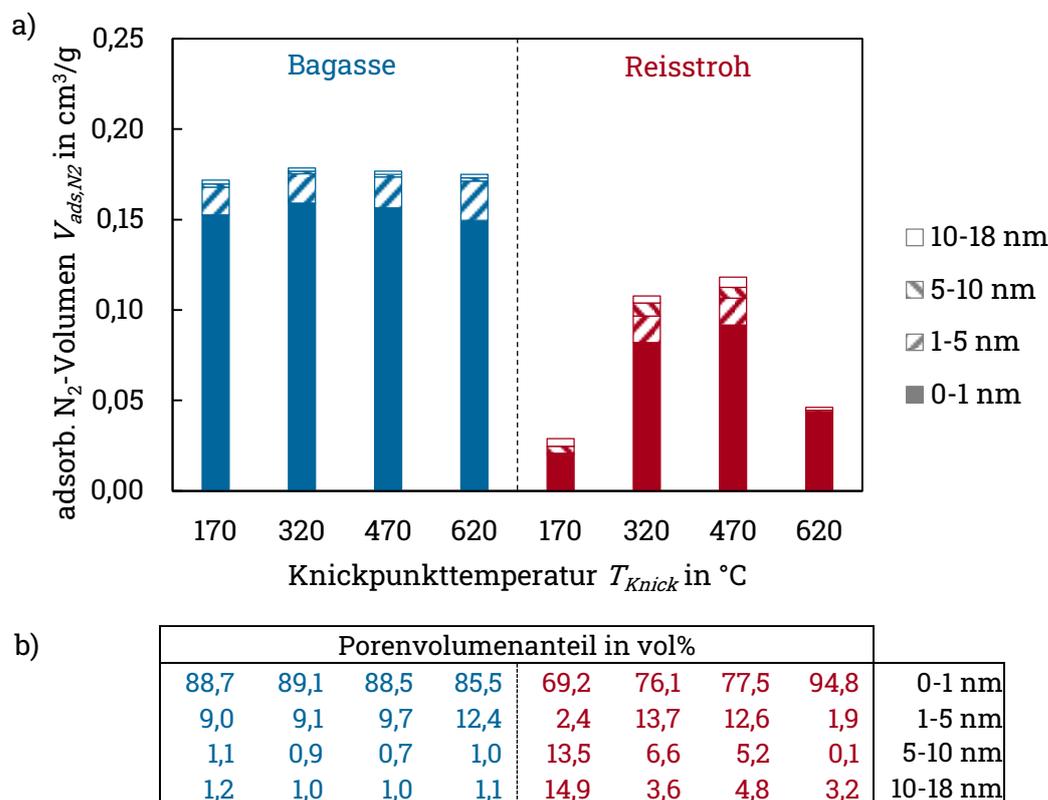


Abbildung 4-10. Einfluss der Knickpunkttemperatur des Pyrolyseregimes a) ohne und b) mit einstündiger Knickpunkthaltezeit auf die Porenradialverteilung von Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh (Position I in der Retorte)

Das zunehmende Gesamtporenvolumen im Bereich der Knickpunkttemperatur bei 320 °C und 470 °C für die Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh spiegelt sich auch in der hohen spezifischen Oberfläche der Proben wider. Die Entwicklung der spezifischen Oberfläche der Formkohlen aus Bagasse erfolgt dabei vor allem durch die Zunahme des Anteils an Mikroporen mit einem Maximum bei der Knickpunkttemperatur von 320 °C. Bei weiter ansteigender Knickpunkttemperatur nimmt dann der Volumenanteil der Mikroporen zugunsten der Mesoporen < 5 nm ab, was auf die strukturellen Umordnungsvorgänge bzw. auf die Zersetzung der bereits gebildeten Kohlenstoffstruktur zurückgeführt werden kann. Bei den Formkohlen aus Reisstroh wird der Einfluss der Knickpunkttemperatur noch deutlicher. Der zunehmende Mikroporenanteil ist für den Knickpunkt bei 320 °C und 470 °C erkennbar. Dabei ist auch ein deutlicher Mesoporenanteil feststellbar. Bei weiter

ansteigender Knickpunkttemperatur nimmt dieser aufgrund der Umordnungsvorgänge stark ab, ebenso wie das Mikroporenvolumen.

Neben dem deutlichen Einfluss der Knickpunkttemperatur hat auch die Position der Pyrolysegefäße in der Retorte einen Einfluss auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche der Formkohlen (vgl. Abbildung 4-9). Dabei unterscheiden sich die spezifischen Oberflächen bei gleichem Pyrolyse regime um bis zu 15 % abhängig von der Position in der Retorte. Position I am Ende der Retortenkörpers hat eine etwas höhere Temperatur und eine vermutlich zu früheren Zeitpunkten des Pyrolysevorgangs inertisierte Atmosphäre zur Folge (vgl. Abbildung 3-5). Das wirkt sich unabhängig von der Knickpunkttemperatur positiv auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Bagasse aus. Bei Reisstroh ist Position II am Retorteneingang bei niedrigen Knickpunkttemperaturen vorteilhaft. Ab Knickpunkttemperaturen $> 300\text{ °C}$ führt dann Position I zu höheren spezifischen Oberflächen. Die Unterschiede zwischen beiden Biomassen beruhen auf deren unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung. So bewirken beim Reisstroh dessen heterogenere Zusammensetzung sowie der erhöhte Aschegehalt stärkere Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Biomassebestandteilen während der pyrolytischen Zersetzung.

Zur Auswahl einer geeigneten Knickpunkttemperatur mit eventueller Haltezeit sollte jedoch nicht nur die Ausbildung der spezifischen Oberfläche berücksichtigt werden. So steigt mit zunehmender Knickpunkttemperatur und zusätzlicher Haltezeit auch die Dauer des Pyrolysevorgangs. Damit erweist sich für die Pyrolyse von Pellets aus Reisstroh eine Knickpunkttemperatur von 320 °C ohne Haltezeit als günstig, da der Zugewinn an spezifischer Oberfläche mit zunehmender Knickpunkttemperatur nur noch gering ausfällt. Für die Pyrolyse von Bagassepellets wurde diese Temperatur ebenfalls ausgewählt, da der Einfluss der Knickpunkttemperatur über den untersuchten Bereich nur einen geringen Einfluss hat und somit die Vergleichbarkeit zwischen den Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse erhalten bleibt, wenn weitere Variationen der Herstellungsbedingungen untersucht werden. In Hinblick auf eine möglichst hohe Produktausbeute muss auch der Masseumsatz berücksichtigt werden. Dieser nimmt unabhängig von der Haltezeit am Knickpunkt mit steigender Knickpunkttemperatur im untersuchten Bereich um etwa 2 wt% zu aufgrund der vollständiger ablaufenden Zersetzungsreaktionen. Auch unter diesem Aspekt ist demnach eine niedrigere Knickpunkttemperatur vorteilhafter.

4.4 Einfluss von Aktivierungsschritten auf die Eigenschaften der Formaktivkohlen

Zur Verbesserung der spezifischen Oberfläche von Kohlenstoffadsorbentien eignen sich die chemische Aktivierung von Biomassen und Formkohlen und die Gasaktivierung von Formkohlen. Die entstehenden Produkte werden als Formaktivkohlen bezeichnet.

4.4.1 Einfluss der chemischen Aktivierung der Biomassen

Herstellung von Bioaktivkohlen aus chemisch aktivierten Biomassen

In Voruntersuchungen wurde zunächst der Einfluss der chemischen Aktivierung der Biomassen mit anschließender Pyrolyse ohne dazwischengeschaltete Pelletierung durchgeführt. Dazu wurden Reisstroh und Bagasse mit Wasser als Referenz sowie Kalilauge, Natronlauge, Phosphorsäure und Zinkchloridlösungen als übliche Aktivierungsreagenzien mit unterschiedlichen Konzentrationen, Aktivierungsdauern und Aktivierungstemperaturen behandelt. Dabei ändern sich der Aschegehalt und Gehalt flüchtiger Bestandteile der Biomassen sowie die spezifische Oberfläche der Aktivkohlen im Vergleich zu den nicht aktivierten Biomassen sowie Biokohlen. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4-11 gezeigt. Die Blasengröße gibt dabei die Zunahme (ausgefüllte Blasen) bzw. die Abnahme (ungefüllte Blasen) der spezifischen Oberfläche an.

Der Einfluss der chemischen Biomasseaktivierung ist bei Reisstroh stärker als bei Bagasse. Dabei wird bei einem Großteil der dargestellten Untersuchungen mit Reisstroh der Aschegehalt der Biomasse reduziert. Das liegt vorrangig an dem für Biomassen sehr hohen Aschegehalt des Reisstrohs und dessen Einbau in die Zellstruktur. Wird diese durch den Einsatz von Laugen oder Säuren angegriffen oder zerstört, so können bis zu 64 % der Asche gelöst werden. Weiterhin werden oberflächlich anhaftende Aschebestandteile abgespült. Bei Bagasse ist dies nur in geringem Umfang möglich, da diese bereits in ihrer Entstehung zahlreichen intensiven Extraktionsvorgängen mit Wasser ausgesetzt war und somit leicht zugängliche Aschebestandteile bereits während der Zuckerrohrverarbeitung herausgelöst wurden, die sich u.a. im Carbokalk und der Melasse wiederfinden.

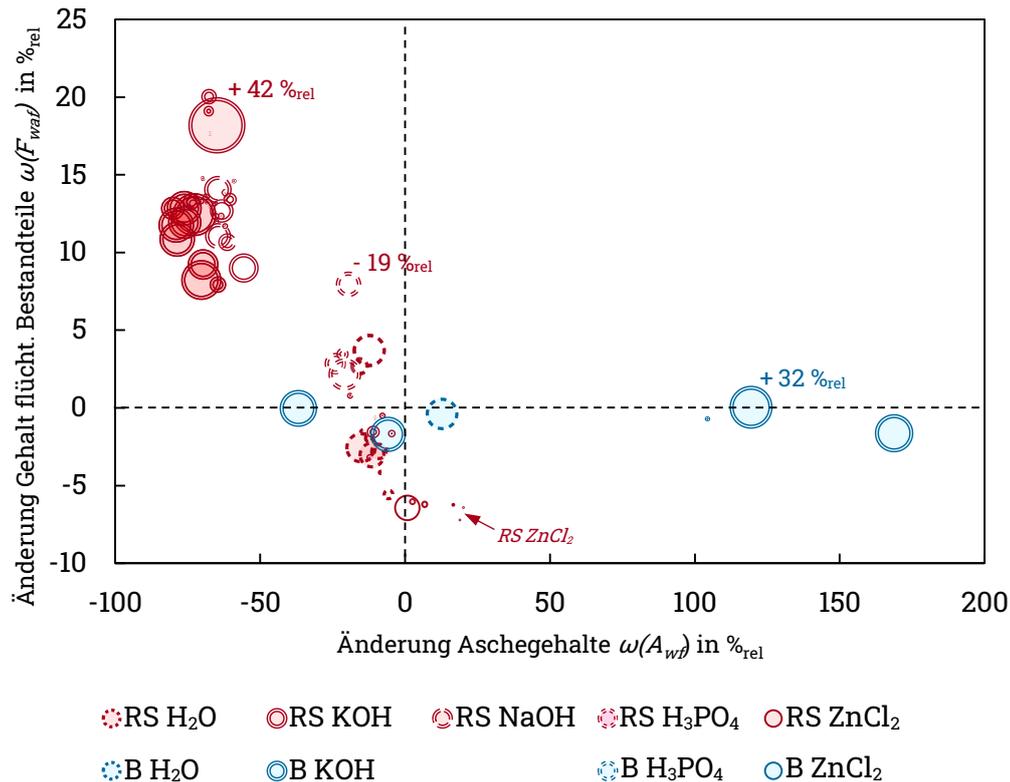


Abbildung 4-11. Relative Änderung der stofflichen Biomassezusammensetzung (Aschegehalt, Gehalt flüchtiger Bestandteile) und der spezifischen Oberfläche der chemisch aktivierten Bioaktivkohlen (ausgefüllte Blasen – Zunahme; nicht ausgefüllte Blasen – Abnahme) aus Reisstroh (RS) und Bagasse (B) in Abhängigkeit von der Aktivierungslösung bei unterschiedlichen Aktivierungskonzentrationen, -dauern, -temperaturen und Feststoff-Lösung-Mischungsverhältnissen (dargestellt sind alle durchgeführten Einzelversuche)

Außerdem liegt für Bagasse eine geringere Versuchszahl zu Grunde. Bei den Proben, bei denen eine Zunahme des Aschegehaltes detektiert wurde, haben sich Bestandteile der Aktivierungslösungen vor allem beim Einsatz von ZnCl₂ in die Biomassestruktur des Reisstrohs eingelagert, die durch die anschließenden Spülvorgänge nicht herausgelöst wurden. Die Zunahme des Aschegehaltes für die chemisch aktivierten Bagasseproben ist möglicherweise auf unzureichende Spülvorgänge nach der Aktivierung oder auf die heterogene Zusammensetzung der eingesetzten Ausgangsproben zurückzuführen.

Die Änderung des Gehaltes flüchtiger Bestandteile zeigt an, dass die Biomassestruktur durch die Aktivierungslösungen verändert wurde (vgl. Abbildung 4-12). Das ist vor allem für Reisstroh besonders bei der Behandlung mit Laugen erkennbar. Für Bagasse ist im untersuchten Bereich kaum ein Einfluss erkennbar aufgrund der technischen Verarbeitung von Zuckerrohr und des entstehenden faserigen Rückstands, der eine sehr homogene Zusammensetzung besitzt.



Abbildung 4-12. Optischer Eindruck von Reisstroh a) im Originalzustand und nach der chemischen Aktivierung mit b) Phosphorsäure, c) Zinkchlorid und d) Kalilauge

Bereits der Einsatz von Wasser als Waschlösung hat einen positiven Effekt auf die Zusammensetzung der Biomassen. So sinkt der Aschegehalt der Proben durch das Abspülen äußerlich anhaftender Verschmutzungen. Außerdem werden wasserlösliche Bestandteile wie beispielsweise Zucker entfernt, was zu einer vorteilhaften Entwicklung der spezifischen Oberfläche während der Pyrolyse führt mit einer Steigerung um bis zu 19 %, da die Bildung von Schmelzkoks oder Teer verhindert wird, die die Porenzugänge blockieren können.

Der aus der Literatur bekannte Einsatz von ZnCl_2 -Lösungen zur chemischen Biomasseaktivierung beruht vor allem auf der Einlagerung der Ionen in die Biomassestruktur und ihre Wirkung während der Pyrolyse. Eine Veränderung der Biomassezusammensetzung ist, wie in Abbildung 4-12c) gezeigt, optisch nicht erkennbar. Die Einlagerung der Zinkchloridionen in die Biomassestruktur mit resultierender Zunahme des Aschegehaltes und die Abnahme des Gehaltes flüchtiger Bestandteile der aktivierten Biomasse führen zu keinen eindeutig erkennbaren Veränderungen der spezifischen Oberfläche der Biokohlen. Damit eignet sich die gewählte Vorgehensweise nicht. Die Änderung der Biomassestruktur vor der Pyrolyse ist nicht ausreichend, um einen positiven Effekt auf die Entwicklung der spezifischen Oberfläche auszuüben, da die Ionen aus der Biomasse durch die Wasserspülung nach der Aktivierung entfernt werden, um die Aktivierungslösung zurückzugewinnen und Korrosion an der Pyrolyseretorte zu vermeiden. Damit können sie allerdings ihre Wirkung während der Pyrolyse nicht entfalten.

Deutlicher ist ein Einfluss der Biomasseaktivierung mit Phosphorsäure erkennbar (vgl. Abbildung 4-12b)). Diese bewirkt die teilweise Spaltung von Lignin und Cellulose, wodurch die Biomasse zerfasert wird. Gleichzeitig wird die Biomassezusammensetzung deutlich geändert, da durch die teilweise Zersetzung der Biopolymerstrukturen Asche aus der Biomasse gelöst werden kann. Auch der Gehalt flüchtiger Bestandteile in der Biomasse nimmt etwas zu, was die Produktausbeute leicht erhöht. Ein positiver Effekt auf

die Entwicklung der spezifischen Oberfläche kann jedoch nur in vergleichsweise geringem Maß mit einer Zunahme um maximal 17 % detektiert werden, da die geänderte Biomassestruktur die Porenbildung scheinbar hemmt. Die positiven Effekte durch in die in der Biomasse eingelagerte Phosphorsäure fallen nur minimal aus, da die Aktivierungslösung aufgrund der Wasserspülung nach der Aktivierung zu sehr großen Teilen wieder entfernt wird, um Korrosion der für die weitere Verarbeitung genutzten Geräte zu vermeiden und Säure zurückzugewinnen.

Die Nutzung von Laugen zur chemischen Biomasseaktivierung hat den stärksten Einfluss auf die strukturelle Veränderung der Biomassen (vgl. Abbildung 4-12d)). Dabei werden Lignin und Hemicellulose aufgespalten und in Lösung gebracht, wodurch das in den Zellen und besonders in der Epidermis der Biomassen eingebaute Silikat gelöst wird. Damit sinkt der Aschegehalt der Proben besonders bei Reisstroh deutlich um bis zu 80 % und der Gehalt flüchtiger Bestandteile wird erhöht um bis zu 18 %, da das Lignin durch die Zersetzung eher zu gasförmigen Pyrolyseprodukten umgesetzt wird. Der Ligninanteil sinkt dabei im untersuchten Bereich um bis zu 50 %. Beides führt zu einer Zunahme der spezifischen Oberfläche der resultierenden Biokohlen um bis zu 42 %, wobei jedoch auch die Ausbeute etwas reduziert wird.

Die beschriebenen Effekte konnten in weiteren Untersuchungen auch für Weizenstroh und Reisspelzen festgestellt werden.

Die Intensität der chemischen Aktivierung der Biomassen kann neben der Auswahl der Aktivierungslösungen auch von deren Konzentration, der Aktivierungsdauer und -temperatur abhängig sein. Untersuchungen zeigten, dass kein Einfluss des Mischungsverhältnisses zwischen Feststoff und Lösung festgestellt werden konnte. Daher wurde das Verhältnis Feststoff zu Lösung auf 1/20 festgesetzt. So wird zum einen eine ausreichende Benetzung des Feststoffs mit Aktivierungslösung gewährleistet und zum anderen dennoch möglichst wenig Lösung verbraucht. Die Nutzung der Aktivierungslösungen bei Raumtemperatur zeigte ebenfalls keinen deutlichen Einfluss auf das Aktivierungsergebnis, weshalb die weiteren Untersuchungen bei den Siedetemperaturen der jeweiligen Lösungen durchgeführt wurden.

Für die chemische Aktivierung von Reisstroh und Bagasse mit KOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration und bei unterschiedlicher Aktivierungsdauer wurden die in Abbildung 4-13 gezeigten Ergebnisse zur Steigerung (ausgefüllte Blasen) bzw. zur Abnahme (nicht ausgefüllte Blasen) der spezifischen Oberfläche erzielt.

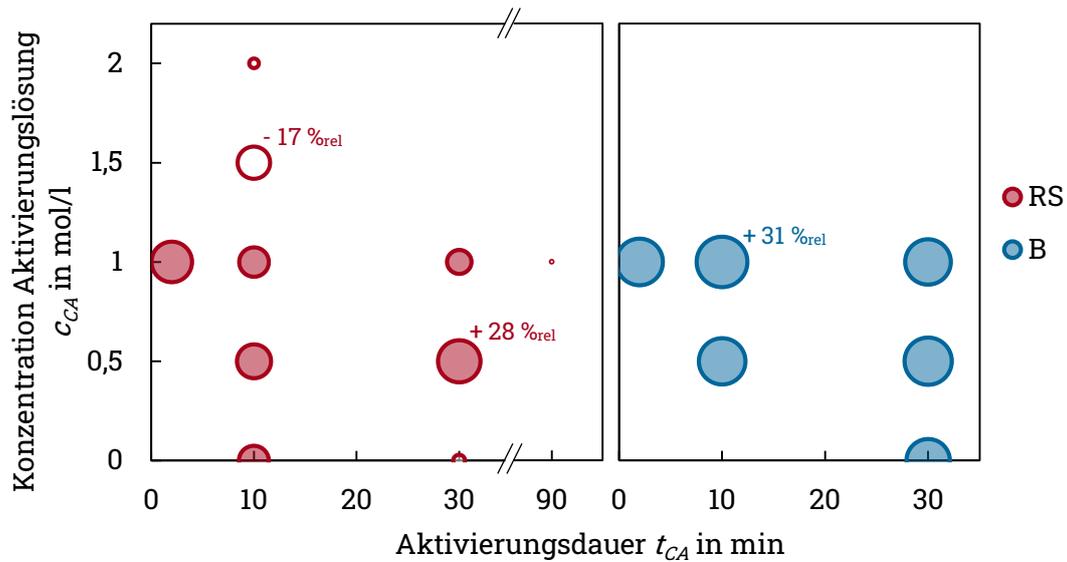


Abbildung 4-13. Einfluss der Konzentration der Aktivierungslösung und -dauer auf die prozentuale Änderung der spezifischen Oberfläche der Bioaktivkohle (ausgefüllte Blasen – Zunahme; nicht ausgefüllte Blasen – Abnahme) am Beispiel der chemischen Aktivierung von Reisstroh (RS) und Bagasse (B) mit siedenden KOH-Lösungen und Wasser

Es ist erkennbar, dass der Effekt der Aktivierungsdauer und Konzentration der Aktivierungslösung in Abhängigkeit zueinander gesehen werden müssen, wobei für Reisstroh deutlichere Veränderungen sichtbar sind. Für beide Biomassen kann die spezifische Oberfläche der Biokohlen um ca. 30 % durch die alkalische Aktivierung gesteigert werden. Für Reisstroh ergeben sich damit $624 \text{ m}^2/\text{g}$ und für Bagasse $782 \text{ m}^2/\text{g}$. Die besten Ergebnisse werden für Bagasse bei einer Konzentration von $1,0 \text{ mol/l}$ mit 10 min Aktivierungsdauer bzw. für Reisstroh bei $0,5 \text{ mol/l}$ für 30 min erzielt.

Bei Reisstroh bewirken eine größere Lösungskonzentration und/ oder eine längere Aktivierungsdauer eine stärkere Zersetzung der Struktur und gleichzeitig die Entfernung von Silikaten. Übersteigt die Biopolymerzerersetzung jedoch einen gewissen Grad, so kann sich das wiederum negativ auf die pyrolytische Zersetzung auswirken, so dass das Porensystem möglicherweise vorrangig in einem engen Temperatur- bzw. Zeitfenster gebildet wird. Damit könnte vor allem die Entstehung von Meso- oder Makroporen gefördert werden. Auch die teilweise, chemische Zersetzung von Primärstoffen kann sich durch die pyrolytische Bildung von Schmelzkoksen negativ auswirken. So nimmt die spezifische Oberfläche der Bioaktivkohlen durch die Aktivierung mit Kalilaugen mit einer Konzentration von $1,5 \text{ mol/l}$ oder $2,0 \text{ mol/l}$ sogar ab. Dieser Einfluss ist bei Bagasse weniger stark ausgeprägt, da diese bereits durch den Entstehungsprozess stark ausgewaschen und in ihrer stofflichen Zusammensetzung geändert wurde und somit

inert auf die chemische Aktivierung reagiert und negative Effekte damit nicht so stark ausgeprägt sind.

In weiteren Untersuchungen wurde außerdem die Wiederverwendbarkeit bereits genutzter Aktivierungslösungen untersucht, um Chemikalienmengen einzusparen. Es zeigt sich, dass damit ebenfalls ein positiver Effekt auf die spezifische Oberfläche der Produkte erzielt werden kann. Allerdings ist die Steigerung der spezifischen Oberfläche immer um etwa 15 % geringer als bei der Verwendung ungenutzter Lösungen. Vermutlich wird das Löslichkeitsgleichgewicht durch in der Aktivierungslösung bereits vorhandene gelöste Biomassebestandteile und Silikate ungünstig verschoben. Eine Möglichkeit ist es daher beispielsweise, nur einen Teil der bereits verwendeten Lösungen mit frischen Lösungen zu versetzen oder die Lösungen mittels selektiver Trennverfahren, wie beispielsweise Membrantechnologien, aufzureinigen.

Herstellung von Formaktivkohlen aus chemisch aktivierten Biomassen

Unter Berücksichtigung der erzielten Ergebnisse aus den Voruntersuchungen und von ökonomischen Aspekten wird eine KOH-Lösung mit 0,5 mol/l für eine 30-minütige Aktivierung als vorteilhafteste Variante gewählt. Dabei wird für beide Biomassen eine deutliche Verbesserung der spezifischen Oberfläche erzielt. Durch die mittlere Aktivierungsdauer wird außerdem die vollständige Benetzung der Biomasse mit Lösung sowie eine ausreichende Reaktionszeit erwartet. Die mittlere Lösungskonzentration benötigt gleichzeitig einen geringeren Chemikalieneinsatz und die zur Neutralisation der Biomasse notwendige Spülwassermenge wird verringert. Daher werden diese Aktivierungsparameter für die Herstellung großer Mengen aktivierter Biomassen genutzt, um anschließend Pellets und daraus Formaktivkohlen aus Bagasse und Reisstroh herzustellen.

Aus den Untersuchungen zum Einfluss des Pelletwassergehaltes ist bekannt, dass größere Wassergehalte zur Entwicklung einer größeren spezifischen Oberfläche beitragen. Daher wurden die Pellets aus chemisch aktivierter Biomasse im feuchten Zustand sowie mit einem Wassergehalt von ca. 10 wt% pyrolysiert. Die resultierende spezifische bzw. ausbeutebezogene spezifische Oberfläche sind in Abbildung 4-14 gezeigt. Bei der Darstellung der ausbeutebezogenen spezifischen Oberfläche wird der Masseumsatz während der chemischen Aktivierung nicht berücksichtigt sondern nur während der Pyrolyse. Zum Vergleich sind außerdem die jeweiligen Werte der Formkohlen aus nicht aktivierten Biomassen dargestellt.

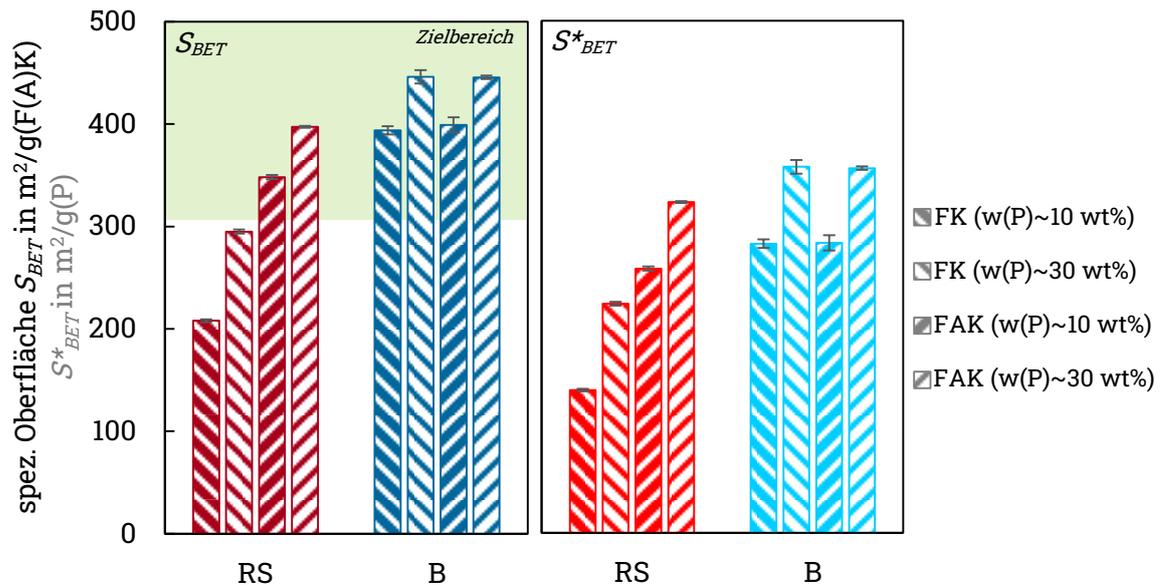


Abbildung 4-14. Spezifische Oberfläche und ausbeutebezogene spezifische Oberfläche von Formkohlen (FK) und biomasseaktivierten Formaktivkohlen (FAK) aus Reisstroh (RS) und Bagasse (B) in Abhängigkeit vom Pelletwassergehalt $w(P)$ vor der Pyrolyse

Erwartungsgemäß ergeben sich für Formaktivkohle aus aktiviertem Reisstroh um bis zu $148 m^2/g$ höhere Werte für die spezifische bzw. ausbeutebezogene spezifische Oberfläche als für die Formkohle, was auf die stoffliche Änderung der Biomassezusammensetzung und vor allem auf die Ascheentfernung zurückgeführt werden kann. Durch die chemische Aktivierung wird die Bagasse stofflich so beeinflusst, dass keine Stärke mehr für die Pelletierung zugesetzt werden muss, um feste Pellets bzw. Formaktivkohlen zu erzeugen. Das ist vor allem auf die teilweise Spaltung von Lignin sowie Hemicellulose und die daraus entstehenden Feststoffbrückenbindungen sowie durch die verstärkte Ausbildung formschlüssiger Bindungen durch die schmalere und flexiblere Biomassefasern begründbar (vgl. Abbildung 4-12). Obwohl keine Stärke bei der Herstellung der Formaktivkohlen aus Bagasse verwendet wurde, bleibt die spezifische bzw. die ausbeutebezogene spezifische Oberfläche auf dem Niveau der Werte für die Formkohlen. Eine Steigerung der spezifischen Oberfläche der Formaktivkohlen ist zu erwarten, wenn zusätzlich Stärke für die Pelletierung zugegeben wird (vgl. Abbildung 4-3). Die Steigerung durch den erhöhten Pelletwassergehalt und die damit vorteilhaft angepasste geänderte pyrolytische Stoffwandlung ist hingegen für die Formaktivkohlen und die Formkohlen aus beiden Biomassen im gleichen Maß erkennbar. Demnach scheint der erhöhte Pelletwassergehalt vor allem durch die Ausbildung einer geänderten Pyrolyseatmosphäre und durch die Erhaltung der Flexibilität der Biomassefasern zu einer erhöhten spezifischen Oberfläche beizutragen. Die stoffliche

Zusammensetzungsänderung der aktivierten Biomassen scheint diese Prozesse nicht zu beeinflussen.

Die erzeugten Pellets und Formaktivkohlen aus chemisch aktivierten Biomassen weisen ähnlich hohe mechanische Festigkeiten (Ball Pan Hardness) von 98,9 % bzw. 99,1 % wie die Pellets und Formkohlen aus nicht aktivierten Biomassen auf.

4.4.2 Einfluss der Aktivierung der Formkohlen

Chemische Aktivierung der Formkohlen

Die für die Untersuchungen zur chemischen Formkohlenaktivierung genutzten Formkohlen stammen aus den zuvor beschriebenen Versuchskampagnen zur Herstellung größerer Produktmengen. Dafür wurde der Einfluss von Wasser als Referenz sowie Kalilauge und Salzsäure mit unterschiedlicher Aktivierungsdauer und -temperatur, mit und ohne Zusatz von Benetzungshilfsmittel sowie mit und ohne anschließender Nachpyrolyse untersucht. Der Einfluss der Formkohlenaktivierung auf den Aschegehalt und die spezifische Oberfläche der Formaktivkohlen aus Reisstroh ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

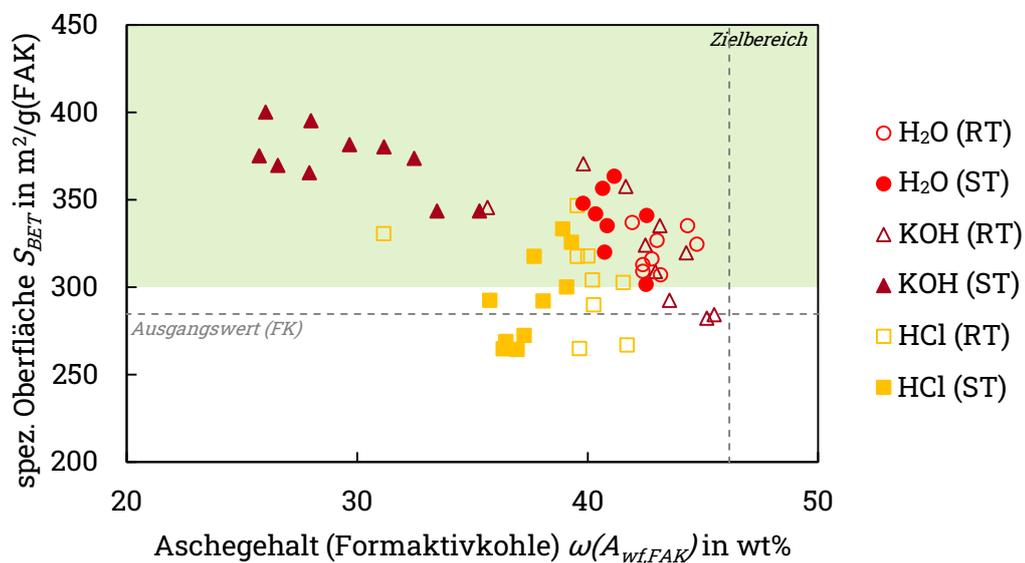


Abbildung 4-15. Einfluss der chemischen Aktivierung auf den Aschegehalt und die spezifische Oberfläche von Formaktivkohlen aus Reisstroh bei Raumtemperatur (RT) und Siedetemperatur (ST) mit a) Wasser, b) 10%iger Salzsäure und c) 2 mol/l Kalilauge

Erwartungsgemäß geht die Nutzung der heißen Aktivierungslösungen bei Siedetemperatur mit einer stärkeren Abnahme des Aschegehaltes von bis zu 20 wt% meist auch mit einer größeren Steigerung der spezifischen Oberfläche um bis zu 116 m²/g

einher. Beim Einsatz von Wasser werden vermutlich vor allem leicht lösliche Salze wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumchlorid bzw. Metallionen aus der Kohlenstoffstruktur herausgelöst. Dadurch wird die Verfügbarkeit von Adsorptionsplätzen verbessert und ggf. blockierte Porenzugänge werden geöffnet, wodurch die verfügbare spezifische Oberfläche der Proben vergrößert wird. Leitfähigkeitsmessungen des Wasser bestätigen das Herauslösen von leitfähigen Bestandteilen aus den Formkohlen. Gleichzeitig werden alkalische pH-Werte der Lösung festgestellt. Beides beruht auf dem Herauslösen u.a. von Aluminium- und Übergangsmetallverbindungen (z.B. Mangan, Eisen, Titan) [175], welche in relevanten Anteilen in der Biomasse und damit auch in den Formkohlen vorhanden sind, wie aus der Aschezusammensetzung ersichtlich ist (vgl. Tabelle 8-17 in Anhang G). Die Lösevorgänge nehmen mit zunehmender Aktivierungsdauer zu, nähern sich jedoch einem Grenzwert an. Ein ähnlicher Effekt ist auch für Salzsäure zu erwarten, wobei auch kondensierte Pyrolyserückstände entfernt werden können. Dennoch sinkt die spezifische Oberfläche der Formaktivkohlen teilweise nach der Salzsäureaktivierung. Das kann durch die Einlagerung von Lösungsrückständen bspw. durch Ionenaustausch verursacht werden, wodurch zuvor vorhandene Adsorptionsplätze belegt werden. Der stärkste Effekt für die Aktivierung ist mit Kalilauge erkennbar. Vor allem bei der Nutzung heißer Lauge sinkt der Aschegehalt deutlich, was zu einer Steigerung der spezifischen Oberfläche um bis zu 40 % führt. Dieser Effekt beruht vorrangig aus der Entfernung von Silikatbestandteilen (vgl. Formel (2-15)).

Für alle genutzten Lösungen bzw. Wasser zeigt sich bei den oben beschriebenen allgemeinen Trends, dass ab einer Aktivierungsdauer von mehr als 60 min keine deutliche Steigerung der Effekte mehr erkennbar ist. Eine längere Aktivierungsdauer ist also nicht sinnvoll. Positiv kann sich der Zusatz von Benetzungshilfsmitteln auswirken. Das der Kalilauge zugesetzte Isopropanol bzw. der Salzsäure und dem Wasser zugesetzte Spülmittel dienen dazu, dass die Aktivierungslösungen leichter und schneller die Formkohle auch in der inneren Porenstruktur benetzen. Damit wird im Vergleich zur Nutzung der reinen Aktivierungslösungen eine weitere Steigerung der spezifischen Oberfläche um bis 35 m²/g möglich. Auch die Anwendung eines zweiten Pyrolyseschrittes nach Abschluss des Aktivierungsvorgangs mit Salzsäure führt zu einer gesteigerten spezifischen Oberfläche, da vermutlich eingelagerte Ionen durch die Erhitzung expandieren bzw. aus dem Feststoff entfernt werden und zu einer Aufweitung der Kohlenstoffstruktur führen. Dieser Effekt ist bei der Nutzung von Wasser und

Kalilauge nicht feststellbar. Zum einen können sich aus dem Wasser keine Ionen einlagern. Zum anderen scheinen sich die Kaliumionen durch den Lösevorgang von Silikaten nicht in die Kohlenstoffstruktur einzulagern bzw. können durch den abschließenden Spülvorgang nach der Aktivierung wieder aus dieser entfernt werden. Auch die Ionengröße hat einen Einfluss auf die Einlagerung bzw. Nicht-Einlagerung von Ionen der Aktivierungslösungen.

Für die Formaktivkohlen aus Bagasse wurden die beschriebenen Effekte ebenfalls festgestellt, allerdings in weniger starker Ausprägung. Hier wurde im Maximum eine Steigerung der spezifischen Oberfläche um 12 % auf 416 m²/g für die 30-minütige Aktivierung mit Kalilauge erzielt.

Auch für die chemische Aktivierung der Formkohlen wurden Untersuchungen zur Wiederverwendbarkeit der Aktivierungslösung durchgeführt. Das ist vor allem bei Kalilauge und Salzsäure sinnvoll, um den Chemikalieneinsatz zu minimieren. Es zeigte sich, dass die Wiederverwendung der Lauge gut möglich ist, jedoch die zuvor beschriebenen Effekte, wie die Ascheentfernung, etwas geringer ausfallen. Das kann umgangen werden, wenn die genutzte Lauge nur zu Teilen wiederverwendet wird und mit einem Teil frischer Lauge versetzt wird.

Im Vergleich zur chemischen Aktivierung der Biomassen ist bei der chemischen Aktivierung der Formkohlen ein geringerer Masseumsatz von maximal 10 wt% durch den Aktivierungsvorgang erkennbar, da die Struktur der Form(aktiv)kohlen erhalten bleibt und durch die Lösungsabtrennung gelöste Salze und höchstens geringe Mengen Abrieb ausgespült werden.

Gasaktivierung der Formkohlen

Die Gasaktivierung als Alternative zur chemischen Aktivierung der Formkohlen wurde mittels Kohlendioxid, Wasserdampf, einer Mischung beider Gase und als Vergleichswert mit Stickstoff durchgeführt. Die Entwicklung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Masseumsatz ist für die genutzten Gase bzw. Gasgemische bei ein- und zweistündiger Aktivierungsdauer in Abbildung 4-16 dargestellt.

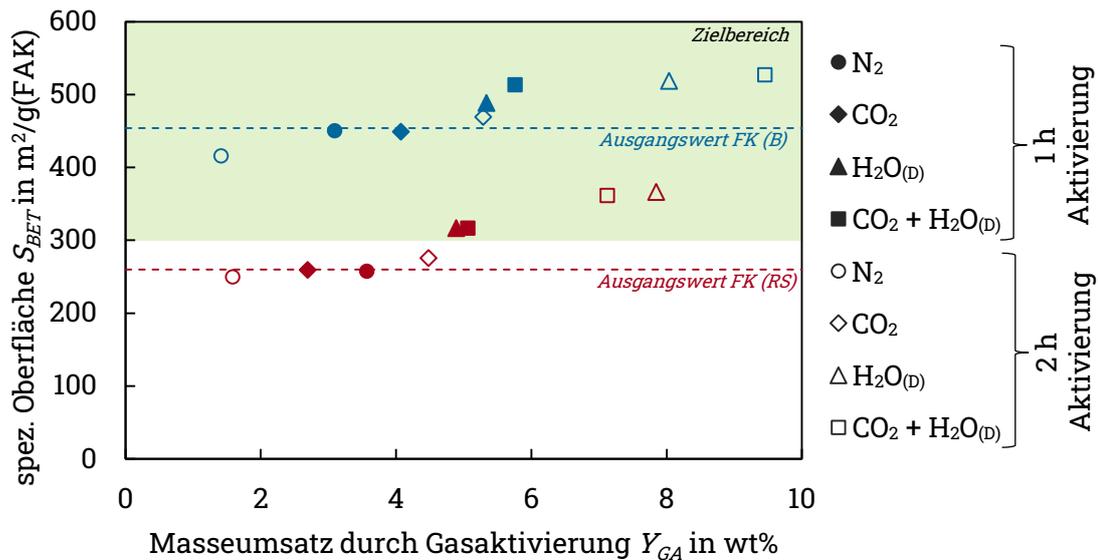


Abbildung 4-16. Einfluss der Gasaktivierung von Formkohlen (FK) aus Reisstroh (rot) und Bagasse (blau) mit Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf sowie einer Mischung aus Kohlendioxid und Wasserdampf für die Aktivierungsdauer von 1 h und 2 h

Für die Formaktivkohlen aus Reisstroh und Bagasse ist jeweils erkennbar, dass mit zunehmendem Masseumsatz auch die spezifische Oberfläche zunimmt. Das ist auf den sogenannten Porenausbrand zurückzuführen, bei dem die Kohlenstoffstruktur der Formkohlen mit den Aktivierungsgasen unter Entstehung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Wasserstoff reagiert (vgl. Formeln (2-16)-(2-21)). Dadurch werden zum einen kondensierte Pyrolyseprodukte aus den Porenzugängen oder von potentiellen Adsorptionsplätzen entfernt und zum anderen das Porensystem der Formaktivkohlen erweitert, indem die Poren kegelförmig vom Eingang her erweitert werden. Der Masseumsatz ist für die Formkohlen aus Reisstroh bei vergleichbaren Versuchsbedingungen etwas geringer ausgeprägt, da die Formkohle aufgrund der Biomassezusammensetzung einen hohen Ascheanteil aufweist, der für die Reaktion mit den Aktivierungsgasen als inerte Substanz zu betrachten ist. Bei der Nutzung von Stickstoff ist für beide Formkohlen kein positiver Effekt auf die spezifische Oberfläche trotz geringem Masseumsatz erkennbar, vermutlich da die Kohlenstoffstruktur der Formkohlen aufgrund der Temperatur von 750 °C umgeordnet wird, aber das Porensystem nicht erweitert wird, da Stickstoff eine inerte Atmosphäre im Reaktionsraum gewährleisten soll. Eine erkennbare Steigerung der spezifischen Oberfläche mit moderatem Masseumsatz ist für die Aktivierung mit Kohlendioxid erkennbar. Stärker sind beide Effekte beim Einsatz von Wasserdampf bzw. einer Mischung aus Kohlendioxid und Wasserdampf, da bei der Reaktion des Wasserdampfes

mit der Kohlenstoffstruktur Kohlendioxid als Zwischenprodukt entsteht, was erneut reagieren kann. Damit ist Wasserdampf das reaktivere Aktivierungsgas. Gleichzeitig geht das mit einem stärkeren Masseumsatz und damit einer geringeren Ausbeute einher. Diese Effekte werden noch durch eine längere Aktivierungsdauer von 2 h statt 1 h verstärkt. Es ist daher der Zugewinn an spezifischer Oberfläche gegen den Masseumsatz abzuwägen. Daraus folgt, dass für die Formkohlen aus Bagasse die Aktivierung mit einer Mischung aus Kohlendioxid und Wasserdampf für 1 h empfehlenswert ist, da hier ein Masseumsatz von 5,8 wt% zur einer Steigerung der spezifischen Oberfläche um 14 % auf 518 m²/g erfolgt. Dagegen ist für die Formkohle aus Reisstroh die zweistündige Aktivierung mit der Mischung beider Gase mit einem Masseumsatz von 7,1 wt% und einer am Steigerung der spezifischen Oberfläche um 39 % auf 361 m²/g vorteilhaftesten.

5 Empirische mathematische Modellentwicklung

Als Basis für die Erstellung eines empirischen Modells zur Abbildung der Eigenschaften von Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse wurde ein Datensatz von 60 Versuchen genutzt.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die relevanten Einflussgrößen ausgewählt, die im Anschluss für die Erstellung von Regressionsmodellen genutzt werden. Die Modelle werden anhand verschiedener Parameter bewertet und mit unabhängigen Datensätzen validiert.

5.1 Auswahl relevanter Einflussgrößen und Zielgrößen für die empirische Modellentwicklung

Ein Datensatz mit 60 Versuchen zur Herstellung von Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse wird als Grundlage für die Modellentwicklung genutzt. Dabei variieren die Anteile an Reisstroh $w(RS)$, Bagasse $w(B)$ und Stärke $w(St)$, der Wassergehalt der Ausgangsmischung $w(M)$, der zerkleinerten Mischung $w(zM)$, der Pellets bzw. der ggf. getrockneten Pellets $w(P)$, die Temperatur im Doppelschneckenextruder $T(DSZ)$ und in der Flachmatrizenpresse $T(FMP)$ sowie der Masseumsatz während der Pyrolyse Y_{an} . Die hergestellten Formkohlen wurden anhand der Zielgrößen Ball Pan Hardness BPH und der spezifischen Oberfläche S_{BET} charakterisiert. Dabei konnte die Ball Pan Hardness nicht für den gesamten Datensatz bestimmt werden. Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die Variationsbreite der einzelnen Größen. Zur Lösbarkeit des Modells wurden nur Versuche mit konstanten Pelletier- und Pyrolysebedingungen betrachtet. Die Maße der Presskanäle der Flachmatrize wurden mit einem Durchmesser von 6 mm, einer Kanallänge von 40 mm und einem Messerabstand von 15 mm konstant gehalten. Auch das Pyrolyse regime wurde nicht variiert (0,83 K/min bis 320 °C; 2,85 K/min bis 850 °C; 1 h Haltezeit bei 850 °C).

Tabelle 5-1. Übersicht über die Variationsbreite der einzelnen Einflussgrößen und Zielgrößen bei der Herstellung von Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse als Basis für die empirische Modellentwicklung

Größe		Kleinster Wert	Größter Wert	
Einflussgrößen	Wassergehalt (Mischung)	$w(M)$	37,0 wt%	48,8 wt%
	Anteil (Reisstroh)	$\omega(RS)$	0 wt%	100 wt%
	Anteil (Bagasse)	$\omega(B)$	0 wt%	100 wt%
	Anteil (Stärke)	$\omega(St)$	0 wt%	5 wt%
	Temperatur (DSZ)	$T(DSZ)$	93,1 °C	99,8 °C
	Wassergehalt (zerkl. Mischung)	$w(zM)$	27,8 wt%	49,5 wt%
	Temperatur (FMP)	$T(FMP)$	36,8 °C	74,1 °C
	Wassergehalt (Pellets)	$w(P)$	0 wt%	42,6 wt%
	Masseumsatz (Pyrolyse)	Y_{an}	61,0 wt%	80,3 wt%
Zielgrößen	Spez. Oberfläche (FK)	S_{BET}	156,2 m ² /g	491,6 m ² /g
	Ball Pan Hardness (FK)	BPH	63,5 %	99,8 %

Diese Daten sind alle normalverteilt und eignen sich somit grundsätzlich zur Modellentwicklung. Weiterhin wurden Varianz- und lineare Korrelationsanalysen zwischen den Einfluss- und Zielgrößen durchgeführt. Dabei wurde nur eine lineare Korrelation zwischen Masseumsatz und spezifischer Oberfläche mit einem Pearson-Korrelationskoeffizient von 83 % gefunden (vgl. Abbildung 5-1). Alle anderen Korrelationskoeffizienten lagen unter dem festgelegten Wert von 80 %.

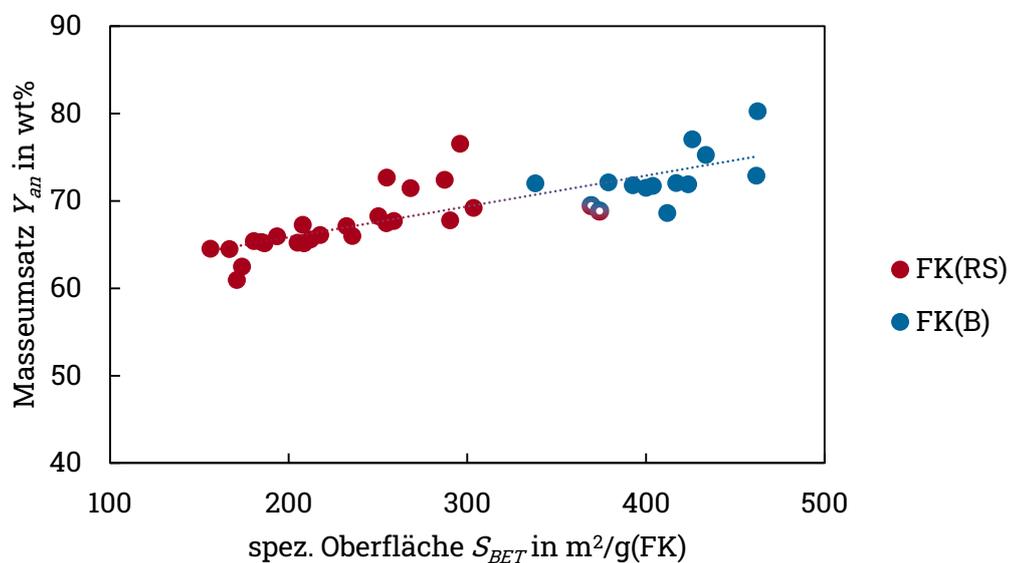


Abbildung 5-1. Korrelation zwischen Masseumsatz und spezifischer Oberfläche von Formkohlen (FK) aus Reisstroh (RS), Bagasse (B) mit tlw. Stärkezusatz in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Damit lässt sich die spezifische Oberfläche bei Kenntnis des Masseumsatzes im untersuchten Variationsbereich vorhersagen. Somit ist der Masseumsatz als Einflussgröße für die Modellentwicklung nicht relevant.

Anhand der Prozessbetrachtung können weitere genannte Größen als Einflussgrößen für die empirische Modellentwicklung ausgeschlossen werden. So ergeben sich die Temperaturen im Doppelschneckenextruder und in der Flachmatrizenpresse direkt aus der Mischungszusammensetzung und den jeweiligen Wassergehalten. Auch der Wassergehalt der zerkleinerten Mischung ergibt sich als Reaktionsgröße aus der eingestellten Mischungszusammensetzung vor der Zerkleinerung im Doppelschneckenextruder und der sich so einstellenden Temperatur während der Zerkleinerung. Als Einflussgrößen verbleiben somit die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und der Wassergehalt der Pellets vor der Pyrolyse, da dieser durch Trocknung eingestellt werden kann. Für die Zusammensetzung der Mischung gilt dabei, dass sich der Anteil an Reisstroh, Bagasse und Stärke zu 100 wt% addieren. Somit ist es ausreichend, den Reisstroh- und Stärkenanteil zu kennen, um auf den Anteil an Bagasse zu schließen.

Bei der Betrachtung der Produkteigenschaften zeigen sich Unterschiede in der Variationsbreite der Ball Pan Hardness und spezifischen Oberfläche für die Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse (vgl. Abbildung 5-2).

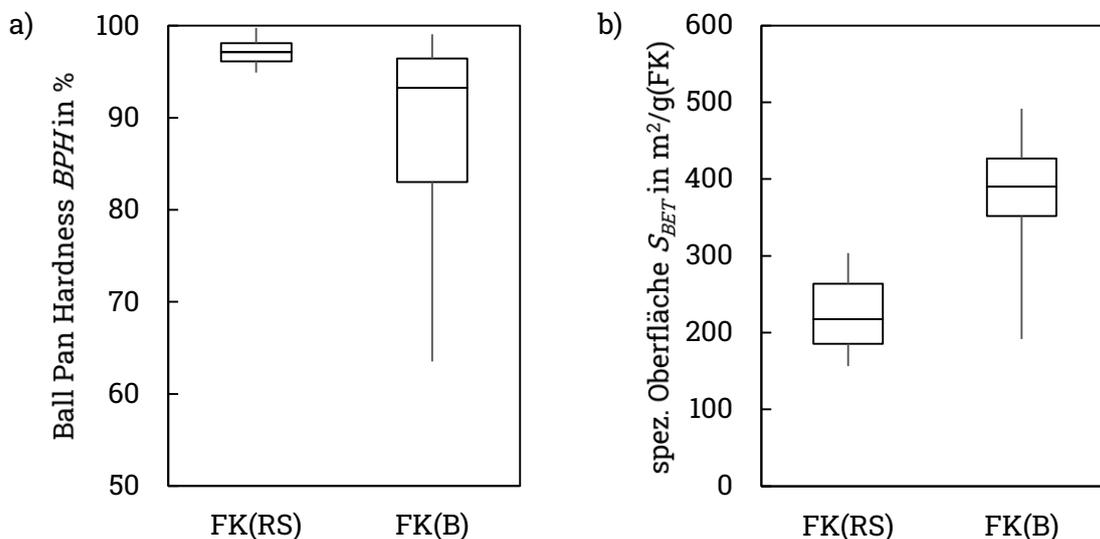


Abbildung 5-2. Boxplots der Zielgrößen a) Ball Pan Hardness und b) spezifischen Oberfläche von Formkohlen (FK) aus Reisstroh (RS), Bagasse (B) mit tlw. Stärkezusatz in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen

Die Variationsbreite der Ball Pan Hardness der Formkohlen aus Reisstroh bewegt sich nur in einem engen Rahmen im Gegensatz zu den Formkohlen aus Bagasse. Das ergibt sich aus der bereits beschriebenen stofflichen Zusammensetzung der jeweiligen Biomassen (vgl. Kapitel 4.2). Aufgrund der teilweise geringen Variationsbreite für die Formkohlen

aus Reisstroh und vor allem der gleichzeitig geringeren Datenbasis kann kein empirisches Modell für die Ball Pan Hardness aufgestellt werden.

Für die spezifische Oberfläche ist anhand des Boxplotdiagramms der bereits beschriebene Einfluss der stofflichen Zusammensetzung der Biomassen erkennbar. So liegen die Werte für die Formkohlen aus Bagasse im Mittel über den Werten für die Formkohlen aus Reisstroh. Außerdem zeigt die Variationsbreite auch den deutlichen Einfluss der Einflussgrößen. Somit wird die spezifische Oberfläche als Zielgröße für die empirische Modellentwicklung ausgewählt. Als Einflussgrößen werden der Anteil an Reisstroh $\omega(RS)$, der Anteil an Stärke $\omega(St)$, der Mischungswassergehalt $w(M)$ und der Wassergehalt der Pellets vor der Pyrolyse $w(P)$ untersucht.

5.2 Modellentwicklung zur Abbildung der spezifischen Oberfläche anhand ausgewählter Einflussgrößen

Auf Grundlage der beschriebenen Annahmen wurden drei unterschiedlich detaillierte multiple Regressionsmodelle für die Vorhersage der spezifischen Oberfläche anhand der identifizierten Einflussgrößen entwickelt: ein lineares Modell, ein nicht-lineares Modell mit binären Wechselwirkungen und ein nicht-lineares Modell mit binären Wechselwirkungen und zusätzlichen quadratischen Beziehungen. Die resultierenden Modellgleichungen sind zusammen mit dem Bestimmtheitsmaß, dem korrigierten Bestimmtheitsmaß sowie dem mittleren, absoluten und relativen Fehler angegeben. Die relevanten Gleichungsglieder wurden dabei anhand des angegebenen Signifikanzwertes p ausgewählt und die resultierende Gleichung erneut zur Bestimmung der konstanten Faktoren angepasst.

Tabelle 5-2. Modellgleichungen zur multiplen, linearen und nicht-linearen Regression mit Wechselwirkungen und quadratischen Zusammenhängen zur Abbildung der spezifischen Oberfläche von Formkohlen aus Reisstroh, Bagasse und Stärke in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Abhängigkeit von den Einflussgrößen sowie Angaben zur zugehörigen Modellgüte

multiple, lineare Regression (aus 5 Regressionsgliedern)				
$p < 0,1$	$S_{\text{BET}} = 369,93 - 1,59 \cdot \omega(\text{RS}) + 2,07 \cdot \omega(\text{P})$			
$p < 0,2$	$R^2 = 0,80$	$R^2_{\text{adj}} = 0,79$	$MAE = 37,4 \text{ m}^2/\text{g}$	$MAPE = 14,4 \%$
multiple, nicht-lineare Regression mit Wechselwirkungen (aus 11 Regressionsgliedern)				
$p < 0,1$	$S_{\text{BET}} = 676,38 - 7,49 \cdot \omega(\text{RS}) + 0,14 \cdot \omega(\text{RS}) \cdot \omega(\text{M}) + 0,29 \cdot \omega(\text{St}) \cdot \omega(\text{P}) - 6,33 \cdot \omega(\text{M})$			
	$R^2 = 0,81$	$R^2_{\text{adj}} = 0,79$	$MAE = 34,5 \text{ m}^2/\text{g}$	$MAPE = 12,6 \%$
$p < 0,2$	$S_{\text{BET}} = 389,12 - 6,50 \cdot \omega(\text{RS}) + 0,12 \cdot \omega(\text{RS}) \cdot \omega(\text{M}) + 0,14 \cdot \omega(\text{St}) \cdot \omega(\text{P}) - 0,34 \cdot \omega(\text{M}) - 0,27 \cdot \omega(\text{M}) + 13,43 \cdot \omega(\text{P})$			
	$R^2 = 0,84$	$R^2_{\text{adj}} = 0,82$	$MAE = 30,3 \text{ m}^2/\text{g}$	$MAPE = 10,8 \%$
multiple, nicht-lineare Regression mit Wechselwirkungen und quadratischen Abhängigkeiten (aus 15 Regressionsgliedern)				
$p < 0,1$	$S_{\text{BET}} = 396,13 + 0,05 \cdot \omega(\text{RS}) \cdot \omega(\text{M}) + 0,17 \cdot \omega(\text{St}) \cdot \omega(\text{P}) - 0,04 \cdot \omega(\text{RS})^2$			
	$R^2 = 0,81$	$R^2_{\text{adj}} = 0,80$	$MAE = 34,8 \text{ m}^2/\text{g}$	$MAPE = 12,5 \%$
$p < 0,2$	$S_{\text{BET}} = 368,39 - 3,04 \cdot \omega(\text{RS}) + 0,10 \cdot \omega(\text{RS}) \cdot \omega(\text{M}) + 0,10 \cdot \omega(\text{St}) \cdot \omega(\text{P}) - 0,24 \cdot \omega(\text{M}) \cdot \omega(\text{P}) + 12,50 \cdot \omega(\text{P}) - 0,03 \cdot \omega(\text{RS})^2$			
	$R^2 = 0,86$	$R^2_{\text{adj}} = 0,84$	$MAE = 28,2 \text{ m}^2/\text{g}$	$MAPE = 10,1 \%$

Für die Bewertung der Modelle sind vor allem die Parameter bei $p < 0,2$ relevant, da aufgrund der vielen Einflussgrößen und deren Schwankungsbreite (vgl. Tabelle 3-7) auch die Anpassung der Modellglieder beeinflusst wird. Ein höherer Signifikanzwert dabei zu einer besseren Modellanpassung, was auch an den höheren Bestimmtheitsmaßen sowie den kleineren absoluten und relativen Fehlern erkennbar ist. Mit zunehmender Modellkomplexität nehmen dabei das Bestimmtheitsmaß zu sowie die mittleren, absoluten und relativen Fehler ab. Das spricht für eine bessere Anpassung der theoretisch berechneten spezifischen Oberfläche an die experimentell ermittelten Werte. Die dargestellten Modellgleichungen bleiben außerdem von der Wahl der Startwerte unabhängig. Dazu wurden Startwerten zwischen -1000 und 1000 variiert und auch die berechneten Modellwerte als Startwerte eingesetzt. Da bereits die zugrunde liegenden experimentell ermittelten Werte aufgrund der Verknüpfung von vier Prozessschritten (Mischen, Zerkleinern, Agglomerieren, Pyrolyse) Schwankungen aufweisen, wird ein p -Wert von 0,2 als ausreichend für die Auswahl der relevanten Modellparameter erachtet. Die sich daraus für die nicht-linearen Regressionsmodelle mit binären Wechselwirkungen und mit binären Wechselwirkungen sowie quadratischen Beziehungen ergebende Residuenverteilung ist in Abbildung 5-3 gezeigt. Die Residuen der untersuchten Modelle weisen dabei alle eine Normalverteilung auf, so dass angenommen werden kann, dass keine unberücksichtigten Zusammenhänge in die Modellgleichungen eingehen.

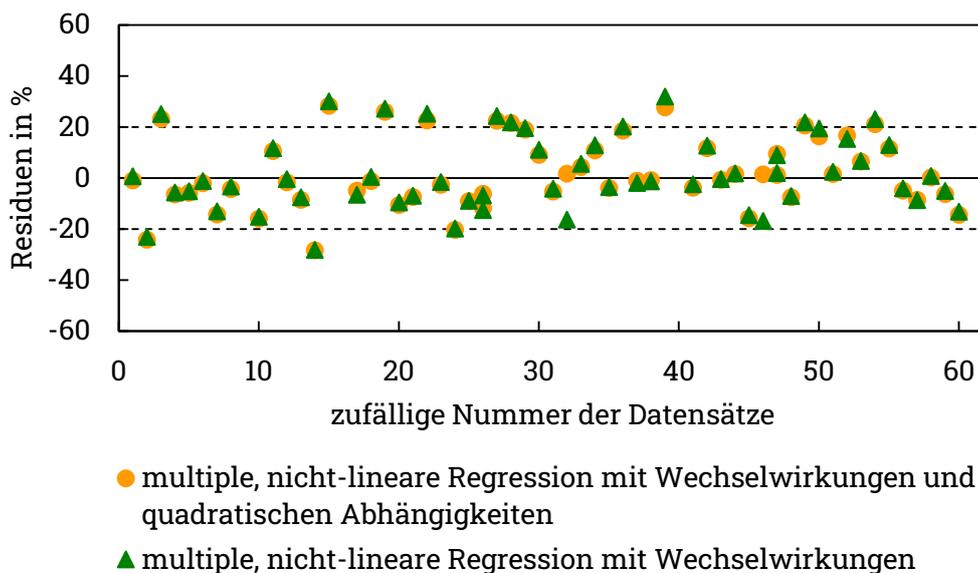


Abbildung 5-3. Darstellung der prozentualen Residuen aus der Modellentwicklung zur Abbildung der spezifischen Oberfläche von Formkohlen aus Reisstroh, Bagasse und Mischungen der Biomassen (tlw. Stärkezusatz) für den ausgewählten Datensatz für die beiden komplexen Modellansätze ($p < 0,2$)

Zwischen beiden dargestellten Modellen sind keine deutlichen Unterschiede in der Residuenverteilung erkennbar, was aus den sehr nah beieinanderliegenden mittleren absoluten und relativen Fehlern aus Tabelle 5-2 zu erwarten war. Mit jeweils 12 Datenpunkten liegt außerdem der Großteil innerhalb einer Schwankungsbreite von 20 %, was ebenfalls die gute Modellanpassung bestätigt, da die Messwertabweichung der spezifischen Oberfläche in Wiederholungsversuchen bis zu 15 % betragen kann (vgl. Kapitel 3.5). Die erfolgreiche Modellanpassung ist auch im Paritätsdiagramm in Abbildung 5-4 erkennbar.

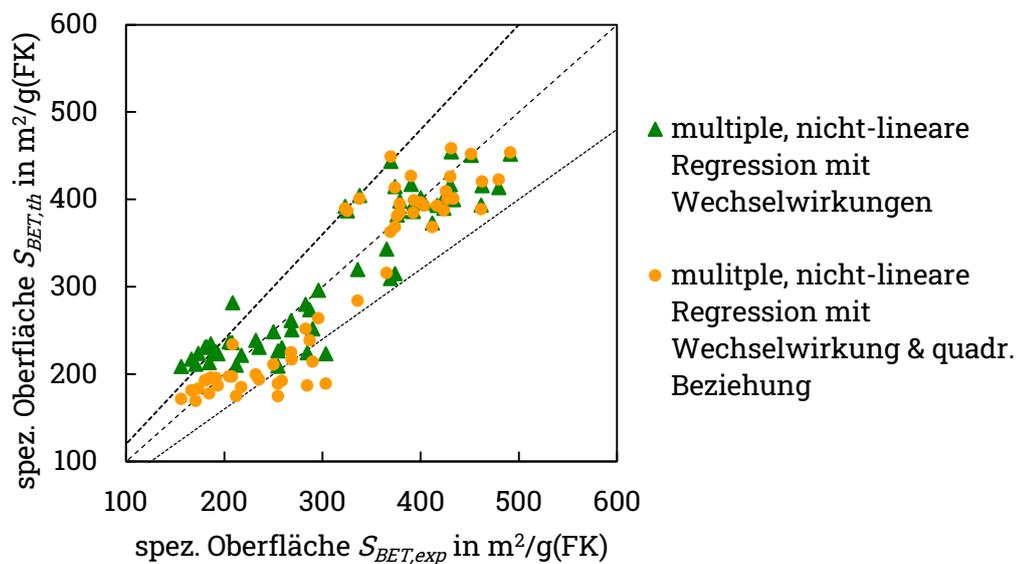


Abbildung 5-4. Paritätsplot für die experimentell und theoretisch ermittelten spezifischen Oberflächen anhand von multiplen, nicht-linearen Regressionsmodellen mit Wechselwirkungen sowie mit Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen für die Formkohlen aus Reisstroh, Bagasse und Stärke ($p < 0,2$)

Hierbei ist außerdem sichtbar, dass sich die beiden dargestellten Modelle im Bereich höherer spezifischer Oberflächen (Formkohlen aus Bagasse) kaum unterscheiden und sich die Werte innerhalb der dargestellten Schwankungsbreite befinden. Für niedrigere spezifische Oberflächen (Formkohlen aus Reisstroh) unterscheiden sich die Modelle voneinander. Auch die Schwankungsbreite ist größer als 20 %. Das Modell mit binären Wechselwirkungen überschätzt dabei die theoretischen Werte, wohingegen das Modell mit binären Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen die theoretischen Werte eher unterschätzt. Dennoch kann anhand der linearen Pearson-Korrelation bestätigt werden, dass beide Modelle die experimentellen Werte mit Korrelationskoeffizienten von 93 % bzw. 94 % für die Berücksichtigung der binären Wechselwirkungen bzw. die zusätzlichen quadratischen Beziehungen abbilden.

Zur Validierung der ausgewählten Modelle wurden außerdem zwei Datensätze genutzt, die vorher nicht für die Modellentwicklung verwendet wurden, um die spezifische Oberfläche anhand der beiden nicht-linearen, multiplen Regressionsmodelle vorherzusagen (vgl. Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3. Validierung der theoretisch ermittelten, spezifischen Oberfläche von Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse anhand multipler, nicht-linearer Regressionsmodelle mit Berücksichtigung von Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen

spez. Oberfläche S_{BET} in $m^2/g(FK)$	experimentell	multiple, nicht-lineare Regressionsmodelle ($p < 0,2$) mit Berücksichtigung von Wechselwirkungen	
			Wechselwirkungen, quadrat. Beziehungen
Reisstroh (vgl. Tabelle 4-3)	182,0	231,5	193,3
Bagasse (vgl. Tabelle 4-3)	379,0	412,9	384,8

Es zeigt sich, dass beide Modelle gut geeignet sind, um die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse vorherzusagen. Dabei ist die Vorhersagegenauigkeit für die Formkohlen aus Bagasse mit einer Abweichung von 9 % bzw. 1,5 % besser im Vergleich zur Formkohle aus Reisstroh mit einer Abweichung von 27 % bzw. 6 %. Dies bestätigt nochmals die vorhergehenden Ausführungen beispielsweise zum Paritätsplot. Von beiden Modellen zeigt das komplexere Modell mit Berücksichtigung der Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen jedoch die genauere Vorhersage für die Validierungsdatensätze im Vergleich zur experimentell ermittelten spezifischen Oberfläche mit einer maximalen Abweichung von 6 %. Da dieses Modell auch etwas höhere Bestimmtheitsmaße und Pearson-Korrelation sowie geringere mittlere, absolute und relative Fehler aufweist, wurde es ausgewählt, um die minimale und maximale Sensitivität der einzelnen Modellglieder auf die Größe der theoretischen spezifischen Oberfläche zu ermitteln (vgl. Abbildung 5-5).

Einen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche weisen der Reisstrohanteil $w(RS)$ sowie die Wassergehalte der Mischung $w(M)$ und der Pellets $w(P)$ vor der Pyrolyse auf, wobei auch Wechselwirkungen zwischen diesen Größen sowie der Reisstrohanteil als quadratische Beziehung zur spezifischen Oberfläche beitragen. Das entspricht auch den Erwartungen aus den vorgestellten experimentellen Untersuchungen zum Einfluss der Mischungszusammensetzung (vgl. Kapitel 4.2) und zum Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse (vgl. Kapitel 4.3.1).

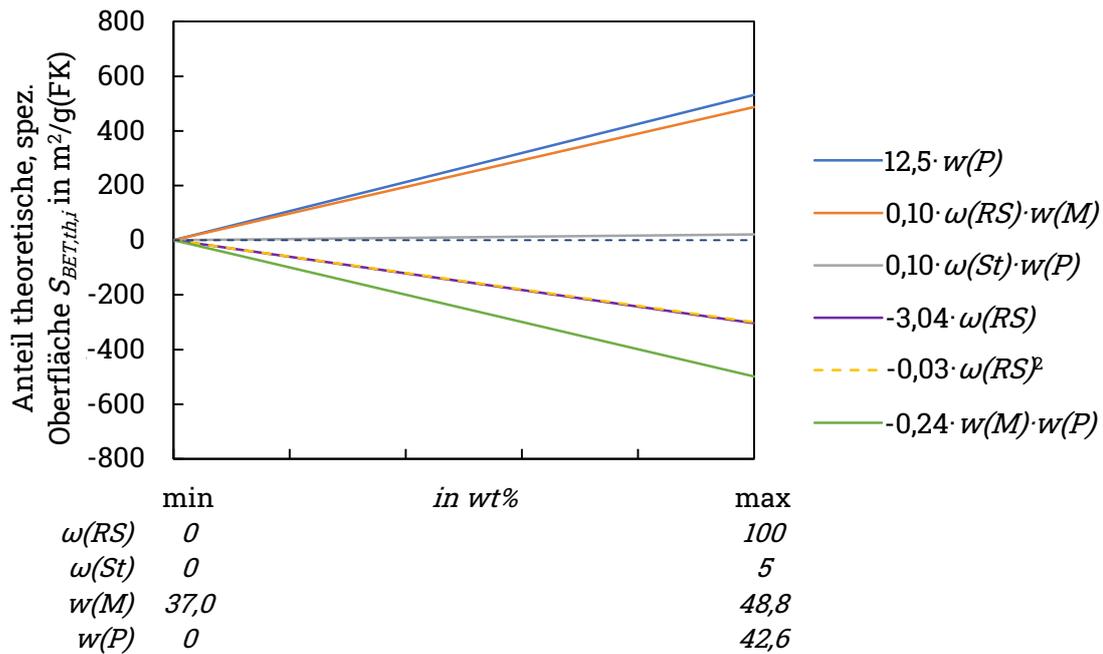


Abbildung 5-5. Einfluss der Summenglieder der Formel des multiplen, nicht-linearen Regressionsmodell mit Wechselwirkungen und quadratischen Beziehungen ($p < 0,2$) auf die theoretisch ermittelte, spezifische Oberfläche

Aufgrund der Zusammensetzung des Reisstrohs trägt dessen Anteil auch entscheidend zur Ausbildung der spezifischen Oberfläche bei, so dass diese Größe in drei von sieben Gleichungsgliedern enthalten ist. Nur in Kombination mit dem Mischungswassergehalt, kann der Reisstrohanteil positiv zur spezifischen Oberfläche beitragen. Als alleiniger Faktor bzw. als quadratischer Faktor hat er einen negativen Einfluss. Die experimentellen Untersuchungen zeigten bereits, dass sich der hohe Aschegehalt negativ auf die spezifische Oberfläche auswirkt (vgl. Kapitel 4.2). Die Auswahl des Mischungswassergehaltes hat einen Einfluss auf die Aufschlussintensität bei der Zerkleinerung im Doppelschneckenextruder und auf die Pelletverdichtung in der Flachmatrizenpresse, wodurch das Entgasungsverhalten während der Pyrolyse beeinflusst wird. Der Pelletwassergehalt bewirkt hingegen die Ausbildung der Atmosphäre in der Pyrolyseretorte und wirkt sich außerdem auf die pyrolytische Stoffwandlung und damit die Ausbildung des inneren Porensystems der Formkohlen aus. Zu berücksichtigen ist dennoch, dass die Wechselwirkung aus dem Mischungs- und dem Pelletwassergehalt eine negative Auswirkung auf die Ausbildung der spezifischen Oberfläche hat. Der Stärkeanteil in der Mischung zeigt in Verbindung mit dem Pelletwassergehalt nur eine geringe Auswirkung auf die spezifische Oberfläche. Das ist hauptsächlich auf die geringe Varianzbreite des Stärkeanteils im untersuchten Bereich zurückzuführen. Dennoch ist der Beitrag durch einen steigenden Stärkeanteil positiv, da

sich dieser vorteilhaft auf die pyrolytische Stoffwandlung und damit die Porenentwicklung auswirkt. Die Zugabe von Stärke ist außerdem elementar, um auch aus Bagasse Formkohlen mit einer hohen Ball Pan Hardness zu erzeugen (vgl. Kapitel 4.2).

Aus dem Modell und der zugehörigen Sensitivitätsanalyse folgt für die Herstellung von Formkohlen mit einer möglichst hohen spezifischen Oberfläche, dass der Reisstrohgehalt geringgehalten bzw. ein hoher Bagasseanteil gewählt werden sollte. Gleichzeitig sollte der Pelletwassergehalt vor der Pyrolyse so hoch wie möglich sein, d.h. ein zusätzlicher Trockenschritt wirkt sich eher negativ aus. Dabei ergibt sich der Pelletwassergehalt indirekt aus dem eingestellten Mischungswassergehalt, welcher mit einer gewissen Spannbreite wiederum von der Mischungszusammensetzung abhängig ist, um die Erzeugung fester Pellets zu ermöglichen. Damit werden die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 4 bestätigt.

Die Abbildung der spezifischen Oberfläche anhand der dargestellten Einflussgrößen ist also möglich. Damit können die Biomasseeigenschaften sowie deren Einflüsse und Wechselwirkungen auf die Produkteigenschaften während der Verarbeitung von Reisstroh und Bagasse zur Herstellung von Formkohlen in ersten Ansätzen quantifiziert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde anhand einer neu entwickelten Prozessroute untersucht, wie die Agrarreststoffe Reisstroh und Bagasse zu geformten kohlenstoffhaltigen Adsorbentien umgewandelt werden können. Dabei erfolgt zunächst die Agglomeration der Biomassen mittels Pelletierung und im Anschluss deren Pyrolyse zu Formkohlen. Dieser Prozessablauf bietet entgegen der oftmals umgekehrten Verfahrensreihenfolge in der industriellen Herstellung u.a. die Vorteile, dass durch die Pelletierung der Biomassen mit anschließender Pyrolyse Bindemittel eingespart werden können und weiterhin nur ein Pyrolyseschritt notwendig ist. Zusätzlich kann durch das angewandte Feuchtpelletierverfahren der Apparateverschleiß vermindert werden, was besonders für aschereiche Agrarreststoffe wie Reisstroh von Interesse ist. Die angepassten Aktivierungsschritte der Biomassen und der Formkohlen ermöglichen außerdem die Verbesserung der Adsorptionseigenschaften der resultierenden Formaktivkohlen. Dabei können Aktivierungsschemikalien mit vergleichsweise niedriger Konzentration eingesetzt, zurückgewonnen und anschließend wiederverwendet werden, was in der industriellen Herstellung oftmals nicht durchgeführt wird. Zur Charakterisierung der erzeugten Form(aktiv)kohlen lag der Fokus auf der mechanischen Festigkeit (Ball Pan Hardness) und der spezifischen Oberfläche. Dafür wurden > 80 % als Zielbereich für die Ball Pan Hardness und > 300 m²/g für die spezifische Oberfläche anhand der Recherche zu kommerziell erhältlichen geformten Kohlenstoffadsorbentien definiert. Außerdem wurde die ausbeutebezogene spezifische Oberfläche eingeführt, um den Zugewinn an spezifischer Oberfläche mit dem Masseumsatz bei der Herstellung von Form(aktiv)kohlen in Bezug zu setzen.

Für den ersten Schritt der Prozessroute wurden Pellets aus unterschiedlichen Mischungen auf der Basis von Bagasse und Reisstroh mit teilweisem Bindemittelzusatz bei angepassten Wassergehalten und Einstellungen der Flachmatrizenpresse hergestellt. Die Pellets wurden im nächsten Schritt mittels Pyrolyse in Formkohlen gewandelt. Für Reisstroh zeigte sich, dass der Zusatz von Bindemitteln nicht notwendig ist, da bereits durch Anpassung des Mischungswassergehaltes Pellets bzw. Formkohlen mit einer Ball Pan Hardness von > 99 % erzielt werden konnten. Für Bagasse war das erst durch den Zusatz von Bindemitteln möglich, da dieser Reststoff während der

Zuckerrohrverarbeitung bereits viele Bestandteile verloren hat, die zur Ausbildung von Bindemechanismen beitragen können. Als vorteilhaftes Bindemittel erwies sich Stärke, da diese zusätzlich einen positiven Effekt auf die Entwicklung der spezifischen Oberfläche besitzt. So ergab sich eine spezifische Oberfläche von $455 \text{ m}^2/\text{g}$. Für die Formkohlen auf Reisstrohbasis war diese mit $225 \text{ m}^2/\text{g}$ niedriger, vor allem aufgrund des hohen Aschegehaltes von ca. 16 wt% in der Biomasse, der Adsorptionsplätze und Porenzugänge blockiert.

Die auf Grundlage der Mischungszusammensetzung und der Pelletierbedingungen erzielten mechanischen Festigkeiten der Pellets und Formkohlen blieb für alle weiteren Prozessanpassungen in einem sehr guten Bereich von $> 93 \%$.

Weiterhin war es in Untersuchungen zur Anpassungen des Pelletwassergehaltes vor der Pyrolyse möglich, die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Reisstroh um 73 % bei hohen Pelletwassergehalten zu erhöhen. Bei den Formkohlen aus Bagasse zeigte sich dieser Effekt mit 15 % aufgrund der homogeneren stofflichen Zusammensetzung weniger deutlich. Die Verbesserungen können zum einen auf eine schonendere Porositätsbildung während der Anfangsphase der Pyrolyse und zum anderen auch auf die veränderte Zusammensetzung der Atmosphäre in der Pyrolyseretorte zurückgeführt werden.

Auch der Temperaturverlauf des Pyrolyseregimes zeigte einen Einfluss auf die spezifische Oberfläche. So ist eine langsame Aufheizrate bis in den Bereich zwischen $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ vorteilhaft, da in diesem Bereich die Hauptentgasung der Biomassen stattfindet und so eine vorteilhafte Porenstruktur in der Formkohle ausgebildet werden kann. Auch die Endtemperatur wirkt sich auf die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus. Dabei erweist sich eine Temperatur von $850 \text{ }^\circ\text{C}$ als positiv, da so die Biomasse vollständig umgesetzt und die Porenstruktur ausgebildet wird. Wird eine niedrigere Temperatur gewählt, so findet keine vollständige Biomasseumwandlung statt. Höhere Endtemperaturen begünstigen hingegen die Umstrukturierung des Porensystems hin zu einer dichteren Packung, wodurch die spezifische Oberfläche abnimmt.

Eine weitere Steigerung der spezifischen Oberfläche ist durch zusätzliche Aktivierungsschritte möglich. Für die chemische Aktivierung der Biomassen wurden verschiedene Aktivierungslösungen getestet. Dabei wurde die Verfahrensweise so angepasst, dass durch die Entfernung der Lösung nach der Biomasseaktivierung der Apparateverschleiß bei der Weiterverarbeitung der Biomasse verringert und die Lösungen zurückgewonnen und wiederverwendet werden können. Der Einsatz von Kalilauge zeigte den größten Effekt. Mit dieser wird zum einen die Biomassestruktur vor

allem durch die teilweise Lignin- und Hemicellulosezersetzung vorteilhaft verändert, so dass sich ein ausgeprägteres Porensystem während der Pyrolyse entwickelt. Gleichzeitig können besonders Silikatverbindungen als Aschehauptbestandteil aus der Biomasse gelöst werden, so dass die Adsorptionsplätze und Poren in der Biokohle besser zugänglich sind. Dadurch konnte eine Steigerung der spezifischen Oberfläche bei Reisstroh bzw. Bagasse um 28 % bzw. 32 % erreicht werden. Von diesen Untersuchungen ausgehend wurde ein Versuchsstand zur chemischen Aktivierung im Kilomaßstab an Biomasse aufgebaut. Die darin mit Kalilauge aktivierten Biomassen wurden dann zu Formaktivkohlen weiter verarbeitet, die vor allem für die Formaktivkohlen aus Reisstroh deutlich gesteigerte spezifische Oberflächen von $402 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu den Formkohlen aus den nicht aktivierten Biomassen aufweisen. Für die Formaktivkohlen aus aktivierter Bagasse ohne Bindemittelzusatz wurden $449 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt.

Auch in den Voruntersuchungen zur chemischen Aktivierung der hergestellten Formkohlen mit verschiedenen Lösungen stellte sich ebenfalls Kalilauge als zu favorisierende Aktivierungslösung heraus. Aber auch nur das einfache Waschen mit Wasser zeigte bereits geringeren positiven Effekt. Mit diesen Lösungen ist es möglich, Asche und im Fall der Kalilauge, kondensierte Pyrolyserückstände aus den Formkohlen bzw. Formaktivkohlen zu entfernen und so vorrangig die Zugänglichkeit zu den Adsorptionsplätzen und Porenzugängen zu verbessern. Damit konnte die spezifische Oberfläche der Formaktivkohlen aus Bagasse und Reisstroh gegenüber den jeweiligen Formkohlen um 12 % bzw. 40 % gesteigert werden.

Die dritte Aktivierungsmöglichkeit ist die Gasaktivierung, die mittels Kohlendioxid, Wasserdampf und einer Mischung aus beiden untersucht wurde. Dabei erwies sich Wasserdampf als reaktiver, da bei der Umsetzungsreaktion Kohlendioxid entsteht, das dann erneut als Aktivierungsgas reagieren kann. Eine längere Aktivierungsdauer wirkt sich ebenfalls positiv auf die Entwicklung der spezifischen Oberfläche aus. Allerdings geht diese auch mit einem zunehmenden Masseumsatz einher. Durch den dabei wirksamen Porenausbrand werden zum einen kondensierte Pyrolyserückstände aus der Formkohle entfernt und zum anderen auch das Porenvolumen vergrößert. Damit wurde die spezifische Oberfläche gegenüber den jeweiligen nicht aktivierten Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh um 14 % bzw. 39 % auf $518 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $361 \text{ m}^2/\text{g}$ gesteigert.

Aus den experimentellen Untersuchungen im Rahmen der neuen Prozessroute lässt sich festhalten, dass die Herstellung von Form(aktiv)kohlen auf der Basis von Bagasse und Reisstroh erfolgreich ist. Die erzeugten Produkte weisen Eigenschaften auf, die mit

kommerziell erhältlichen Produkten vergleichbar sind. So liegt die Ball Pan Hardness der untersuchten Formkohlen und Formaktivkohlen auch bei Anpassungen des Pyrolyseregimes und verschiedener Aktivierungsschritte mit >93 % im Zielbereich. Durch die Pyrolyse von Pellets mit hohem Wassergehalt und die Anpassung des Pyrolyseregimes kann der Zielbereich für die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse ohne zusätzliche Aktivierung mit bis zu 297 m²/g bzw. 493 m²/g erreicht werden. Die spezifische Oberfläche der Formaktivkohlen aus Reisstroh ergibt sich im Maximum mit 402 m²/g bei der chemischen Aktivierung mit Kalilauge durch die vorrangige Strukturänderung der Biomasse und die Entfernung von Aschebestandteilen. Für die Formaktivkohlen aus Bagasse ergeben sich 527 m²/g im Maximum durch den Porenausbrand bei der Gasaktivierung.

Auf der Grundlage dieser umfangreichen, experimentellen Untersuchungen sowie statistischer Methoden wurde ein empirisches mathematisches Modell entwickelt, mit dem die spezifische Oberfläche der Formkohlen aus Reisstroh und Bagasse anhand der als relevant identifizierten Prozessbedingungen – Mischungswassergehalt, Anteil der Reststoffe, Stärkegehalt der Ausgangsmischung und Wassergehalt der Pellets vor der Pyrolyse – mit einem guten Korrelationskoeffizient von 94 % vorhergesagt werden kann. Dieses zeigt sich konsistent zu den gefunden Zusammenhängen aus den experimentellen Untersuchungen.

Mit den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden die Grundlagen gelegt, um die Prozesse und die Interaktion zwischen einzelnen Prozessschritten während der Herstellung von Form(aktiv)kohlen anhand einer neu entwickelten Prozessroute detaillierter zu verstehen. Diese Erkenntnisse sollten zukünftig durch weitere Untersuchungen beispielsweise zur temperatur- und zeitabhängigen Volumen- und Masseänderung der Agglomerate während der Pyrolyse bestätigt werden. Durch den Ausbau der Datenbasis, die dem empirischen Modell zugrunde liegt, kann außerdem die Vorhersage von Produkteigenschaften rohstoffunabhängig anhand allgemeingültigerer Parameter wie Cellulose-, Lignin-, Hemicellulose- und Aschegehalt erweitert werden. Damit ist die technische Herstellung von geformten Adsorbentien aus Agrarreststoffen auch mit einer flexiblen Rohstoffbasis möglich.

7 Literatur

- [1] Delegation der Deutschen Wirtschaft in Vietnam, *Bioenergie in Vietnam 2014: Zielmarktanalyse - mit Profilen der Marktakteure*, Hanoi, Ho Chi Minh City, http://www.erneuerbare-energien.de/EEE/Redaktion/DE/Downloads/Publikationen/AHK_Zielmarktanalysen/zma_vietnam_2014_bio.pdf?__blob=publicationFile&v=2 2014.
- [2] K.-L. Chang, C.-C. Chen, J.-H. Lin, J.-F. Hsien, Y. Wang, F. Zhao, Y.-H. Shih, Z.-J. Xing, S.-T. Chen, *New Carbon Materials* 2014, *29 (1)*, S. 47 – 54. DOI: 10.1016/S1872-5805(14)60125-6.
- [3] Y. Xian, Y. Chen, C. Chen, R. He, X. Chen, Y. Chen, X. Wang, *Journal of Cleaner Production* 2020, *264*, S. 121508. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121508.
- [4] B. A. Goodman, *Journal of Bioresources and Bioproducts* 2020. DOI: 10.1016/j.jobab.2020.07.001.
- [5] A. H. Basta, V. Fierro, H. El-Saied, A. Celzard, *Bioresource technology* 2009, *100 (17)*, S. 3941 – 3947. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.02.028.
- [6] A. Tursi, *Biofuel Res. J.* 2019, *6 (2)*, S. 962 – 979. DOI: 10.18331/BRJ2019.6.2.3.
- [7] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, *Fuel* 2010, *89 (5)*, S. 913 – 933. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [8] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2016.
- [9] *Modeling and Optimization of Biomass Supply Chains: Top Down and Bottom Up Assessment for Agricultural, Forest and Waste Feedstock* (Eds: C. Panoutsou), Academic Press, London 2017.
- [10] E. R. Abaide, M. V. Tres, G. L. Zobot, M. A. Mazutti, *Biomass and Bioenergy* 2019, *120*, S. 240 – 256. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.11.032.
- [11] Y. Dai, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, J. Xu, W. Zheng, Z. Hu, Y. Yang, Y. Gao, Y. Chen, X. Zhang, F. Gao, Y. Zhang, *Chemosphere* 2018, *211*, S. 235 – 253. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.179.
- [12] IRRI, *Rice Straw*, <http://ricestraw.irri.org/> 2020.

- [13] IRRI, *Rice By-Products*, <http://www.knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/rice-by-products> 2020.
- [14] D. N. Vinh, *Anfall von Reststoffen der Reis- und Zuckerrohrverarbeitung, Persönliches Gespräch*, Freiberg, Sachsen 2019.
- [15] A. T. Q. Nguyen, M. N. Nguyen, *Scientific reports* 2019, *9 (1)*, S. 20043. DOI: 10.1038/s41598-019-56735-x.
- [16] A. Russell, *Brown Sugar - Technical Brief*.
- [17] R. Fauconnier, *Sugar cane*, The Tropical agriculturalist, The Macmillan Press Ltd, London, Basingstoke 1993.
- [18] O. Almazan, L. Gonzalez, L. Galvez, *The sugar cane, its by-products and co-products* 1998.
- [19] J. S. Lim, Z. Abdul Manan, S. R. Wan Alwi, H. Hashim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, *16 (5)*, S. 3084 – 3094. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.051.
- [20] P. Bhattacharyya, D. Bhaduri, T. Adak, S. Munda, B. S. Satapathy, P. K. Dash, S. R. Padhy, A. Pattanayak, S. Routray, M. Chakraborti, M. J. Baig, A. K. Mukherjee, A. K. Nayak, H. Pathak, *Industrial Crops and Products* 2020, *143*, S. 111919. DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111919.
- [21] M. Danish, M. Naqvi, U. Farooq, S. Naqvi, *Energy Procedia* 2015, *75*, S. 2974 – 2980. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.604.
- [22] C. L. Williams, R. M. Emerson, J. S. Tumuluru. DOI: 10.5772/65777.
- [23] Bundesministerium für Bildung und Forschung, *Nationale Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030 - Unser Weg zu einer bio-basierten Wirtschaft* 2010.
- [24] Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz, *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG)* 2012.
- [25] K. W. Waldron, *Advances in biorefineries: Biomass and waste supply chain exploitation*, Woodhead Publishing in energy, Vol. 53, Woodhead Pub, Cambridge, UK 2014.
- [26] J. S. Tumuluru, *Carbon Resources Conversion* 2018, *1 (1)*, S. 44 – 54. DOI: 10.1016/j.crcon.2018.06.002.
- [27] V. Dhyani, T. Bhaskar, *Renewable Energy* 2018, *129*, S. 695 – 716. DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035.

- [28] U. Lüttge, M. Kluge, G. Thiel, *Botanik: Die umfassende Biologie der Pflanzen*, Wiley-VCH, Weinheim, Bergstr 2010.
- [29] P. Schopfer, A. Brennicke, *Pflanzenphysiologie*, 7th ed., Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg 2016.
- [30] J. J. Meister, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 2002, *42* (2), S. 235 – 289. DOI: 10.1081/MC-120004764.
- [31] A. Hüttermann, C. Mai, A. Kharazipour, *Applied microbiology and biotechnology* 2001, *55* (4), S. 387 – 394. DOI: 10.1007/s002530000590.
- [32] J. U. Hernández-Beltrán, I. O. Hernández-De Lira, M. M. Cruz-Santos, A. Saucedo-Luevanos, F. Hernández-Terán, N. Balagurusamy, *Applied Sciences* 2019, *9* (18), S. 3721. DOI: 10.3390/app9183721.
- [33] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe: Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, s.l. 2014.
- [34] R. Samson, S. Mani, R. Boddey, S. Sokhansanj, D. Quesada, S. Urquiaga, V. Reis, C. Ho Lem, *Critical Reviews in Plant Sciences* 2005, *24* (5-6), S. 461 – 495. DOI: 10.1080/07352680500316508.
- [35] Y. Kurokochi, M. Sato, *Industrial Crops and Products* 2015, *77*, S. 949 – 953. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.10.007.
- [36] P. J. van Soest, *Animal Feed Science and Technology* 2006, *130* (3-4), S. 137 – 171. DOI: 10.1016/j.anifeedsci.2006.01.023.
- [37] C. Driemeier, W. D. Santos, M. S. Buckeridge, *Cellulose* 2012, *19* (5), S. 1507 – 1515. DOI: 10.1007/s10570-012-9743-z.
- [38] W. Pietsch, *Size enlargement by agglomeration*, Wiley, Chichester u.a 1991.
- [39] W. Pietsch, *Chemie Ingenieur Technik* 2002, *74* (11), S. 1517 – 1530. DOI: 10.1002/1522-2640(20021115)74:11<1517:AID-CITE1517>3.0.CO;2-R.
- [40] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik*, Springer-Lehrbuch, Springer, Berlin, Heidelberg 1997.
- [41] W. Pietsch, *Agglomeration processes: Phenomena, technologies, equipment*, Wiley-VCH, Weinheim 2002.
- [42] S. Mani, L. Tabil, S. Sokhansanj, *Powder Handling and Processing* 2003, S. 160 – 168.
- [43] S. Frodeson, G. Henriksson, J. Berghel, *BioResources* 2017, *13* (1). DOI: 10.15376/biores.13.1.1202-1222.

- [44] N. Kaliyan, R. Vance Morey, *Biomass and Bioenergy* 2009, *33* (3), S. 337 – 359. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.08.005.
- [45] M. Thomas, A.F.B. van der Poel, *Animal Feed Science and Technology* 1996, *61* (1-4), S. 89 – 112. DOI: 10.1016/0377-8401(96)00949-2.
- [46] S. Frodeson, G. Henriksson, J. Berghel, *Biomass and Bioenergy* 2019, *122*, S. 322 – 330. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.01.048.
- [47] S. K. Nielsen, M. Mandø, A. B. Rosenørn, *Powder Technology* 2020, *364*, S. 971 – 985. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.10.051.
- [48] N. P. Nielsen, D. J. Gardner, T. Poulsen, C. Felby, *Wood and Fiber Science* 2009, *41*, S. 414 – 425.
- [49] N. C. Crawford, A. E. Ray, N. A. Yancey, N. Nagle, *Fuel Processing Technology* 2015, *140*, S. 46 – 56. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.08.023.
- [50] P. Lehtikangas, *Biomass and Bioenergy* 2001, *20* (5), S. 351 – 360. DOI: 10.1016/S0961-9534(00)00092-1.
- [51] P. Adapa, L. Tabil, Schoenau, G. Opoku, A., *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 2010 (3), S. 62 – 79.
- [52] C. Whittaker, I. Shield, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, *71*, S. 1 – 11. DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.119.
- [53] W. Stelte, J. K. Holm, A. R. Sanadi, S. Barsberg, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, *Biomass and Bioenergy* 2011, *35* (2), S. 910 – 918. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.11.003.
- [54] W. Stelte, C. Clemons, J. K. Holm, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, A. R. Sanadi, *Industrial Crops and Products* 2011, *34* (1), S. 1053 – 1056. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.03.014.
- [55] I. Mediavilla, L. S. Esteban, M. J. Fernández, *Fuel Processing Technology* 2012, *104*, S. 7 – 15. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.05.031.
- [56] J. S. Tumuluru, S. Sokhansanj, S. Bandyopadhyay, A. S. Bawa, *Food Bioprocess Technol* 2013, *6* (2), S. 403 – 415. DOI: 10.1007/s11947-011-0764-7.
- [57] W. Stelte, C. Clemons, J. K. Holm, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, A. R. Sanadi, *Bioenerg. Res.* 2012, *5* (2), S. 450 – 458. DOI: 10.1007/s12155-011-9169-8.
- [58] N. P. K. Nielsen, D. J. Gardner, C. Felby, *Fuel* 2010, *89* (1), S. 94 – 98. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.06.025.

- [59] S. Döring, *Pellets als Energieträger*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2011.
- [60] J. S. Tumuluru, *Energy Sci Eng* 2015, *3* (4), S. 327 – 341. DOI: 10.1002/ese3.74.
- [61] L. Guo, D. Wang, L. G. Tabil, G. Wang, *Biosystems Engineering* 2016, *148*, S. 101 – 110. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2016.05.009.
- [62] M. Peleg, R. Moreyra, *Powder Technology* 1979, *23* (2), S. 277 – 279. DOI: 10.1016/0032-5910(79)87018-7.
- [63] M. Segerström, S. H. Larsson, *Fuel Processing Technology* 2014, *123*, S. 122 – 126. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.02.008.
- [64] S. Mani, L. G. Tabil, S. Sokhansanj, *Biomass and Bioenergy* 2006, *30* (7), S. 648 – 654. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.01.004.
- [65] J. Jackson, A. Turner, T. Mark, M. Montross, *Fuel Processing Technology* 2016, *148*, S. 43 – 49. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.02.024.
- [66] A. Zafari, M. H. Kianmehr, *Environmental technology* 2014, *35* (1-4), S. 478 – 486. DOI: 10.1080/09593330.2013.833639.
- [67] M. Thomas, T. van Vliet, A.F.B. van der Poel, *Animal Feed Science and Technology* 1998, *70* (1-2), S. 59 – 78. DOI: 10.1016/S0377-8401(97)00072-2.
- [68] S. P. Rajput, S. V. Jadhav, B. N. Thorat, *Fuel Processing Technology* 2020, *199*, S. 106255. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.106255.
- [69] P. Pradhan, S. M. Mahajani, A. Arora, *Fuel Processing Technology* 2018, *181*, S. 215 – 232. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.09.021.
- [70] W. Kai, S. Shuijuan, D. Wuxue, P. Binbin, S. Yu, in *International Conference on Computing, Control and Industrial Engineering (CCIE), 2010: Wuhan, China, 5 - 6 June 2010*, IEEE. Piscataway, NJ 2010.
- [71] E. Monedero, H. Portero, M. Lapuerta, *Fuel Processing Technology* 2015, *132*, S. 15 – 23. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.12.013.
- [72] R. García, M. V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, *Fuel* 2019, *251*, S. 739 – 753. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.03.141.
- [73] D. A. Agar, M. Rudolfsson, G. Kalén, M. Campargue, D. Da Silva Perez, S. H. Larsson, *Fuel Processing Technology* 2018, *180*, S. 47 – 55. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.08.006.
- [74] M. Gil, I. Arauzo, E. Teruel, *Energy Fuels* 2013, *27* (5), S. 2649 – 2659. DOI: 10.1021/ef4000787.

- [75] K. Ishii, T. Furuichi, *Waste Management* 2014, 34 (12), S. 2621 – 2626. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.08.008.
- [76] C. Serrano, E. Monedero, M. Lapuerta, H. Portero, *Fuel Processing Technology* 2011, 92 (3), S. 699 – 706. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.11.031.
- [77] B. Lehmann, Verfahrensoptimierung der Pelletierung von Braunkohle Faserholz mit Biomasse unter besonderer Berücksichtigung der Bindemechanismen, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg 2012.
- [78] A. Pirraglia, R. Gonzalez, D. Saloni, *BioResources* 2010, 5 (4), S. 2374 – 2390.
- [79] J. Hu, T. Lei, S. Shen, Q. Zhang, *BioResources* 2013 (1), S. 663 – 675.
- [80] J. S. Tumuluru, *Biosystems Engineering* 2014, 119, S. 44 – 57. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2013.11.012.
- [81] *Techno-economic Analysis of Conventional, High Moisture Pelletization and Briquetting Process* (Eds: J. S. Tumuluru, K. G. Cafferty, K. Kenney) 2014.
- [82] D. Bathen, M. Breitbach, *Adsorptionstechnik*, VDI, Springer, Berlin [etc.] 2001.
- [83] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87 (9-10) DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [84] D. O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*, Lewis Publishers, Boca Raton, Fla. 1999.
- [85] ASTM D 4607, American Society for Testing and Materials 2010. DOI: 10.1520/D3802-10.
- [86] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Particle Technology Series, Vol. 16, Springer, Dordrecht 2004.
- [87] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60 (2), S. 309 – 319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- [88] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active carbon*, Dekker, New York 1988.
- [89] H. Marsh, *Introduction to Carbon Science*, Elsevier 1989.
- [90] *Porosity in carbons: Characterization and applications* (Eds: J. W. Patrick), Arnold, London 1995.

- [91] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. L. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*, 2nd ed., Elsevier/Academic Press, Amsterdam 2014.
- [92] K. S.W. Sing, *Advances in Colloid and Interface Science* 1998, 76-77, S. 3 – 11. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00038-4.
- [93] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, in *Characterization of porous solids VII: Proceedings of the 7th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VII), Aix-en-Provence, France, 26 - 28 May 2005*, Vol. 160, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 160 (Eds: P. L. Llewellyn), Elsevier. Amsterdam [u.a.] 2007.
- [94] DIN ISO 9277, Deutsches Institut für Normung 2014.
- [95] F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, *Sciences of carbon materials*, Universidad de Alicante, Alicante, Spain 2000.
- [96] S. Sangon, A. J. Hunt, T. M. Attard, P. Mengchang, Y. Ngernyen, N. Supanchaiyamat, *Journal of Cleaner Production* 2018, 172, S. 1128 – 1139. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.210.
- [97] Z. Liu, B. Mi, Z. Jiang, B. Fei, Z. Cai, X.'e. Liu, *Renewable Energy* 2016, 86, S. 1 – 7. DOI: 10.1016/j.renene.2015.08.011.
- [98] P. Srinivasan, A. John Bosco, R. Kalaivizhi, J. Arockia Selvi, P. Sivakumar, *Materials Today: Proceedings* 2021, 34, S. 389 – 394. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.198.
- [99] Y. Wang, S.-L. Wang, T. Xie, J. Cao, *Bioresource technology* 2020, 316, S. 123929. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123929.
- [100] B. H. Hameed, J. M. Salman, A. L. Ahmad, *Journal of hazardous materials* 2009, 163 (1), S. 121 – 126. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.069.
- [101] M. J. Ahmed, B. H. Hameed, *Journal of Cleaner Production* 2018, 195, S. 1162 – 1169. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.05.257.
- [102] A. F. M. Streit, G. C. Collazzo, S. P. Druzian, R. S. Verdi, E. L. Foletto, L. F. S. Oliveira, G. L. Dotto, *Chemosphere* 2021, 262, S. 128322. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128322.
- [103] X. Liu, F. Shen, X. Qi, *Science of The Total Environment* 2019, 666, S. 694 – 702. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.227.
- [104] H. Zhang, X. Yue, F. Li, R. Xiao, Y. Zhang, D. Gu, *The Science of the total environment* 2018, 631-632, S. 795 – 802. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.071.

- [105] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik*, Wiley 2006.
- [106] P. Quicker, K. Weber, D. Blöhse, T. Echterhof, S. Eichenauer, S. Heger, C. Kammann, A. Kruse, M.-A. Schulten, *Biokohle: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden 2017.
- [107] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy Fuels* 2006, *20* (3), S. 848 – 889. DOI: 10.1021/ef0502397.
- [108] D. Reichel, Rohstoffliche und verfahrenstechnische Einflussfaktoren der Pyrolyse biogener Rohstoffe, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg 2017.
- [109] L. Shi, S. Yu, F.-C. Wang, J. Wang, *Fuel* 2012, *96*, S. 586 – 594. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.01.013.
- [110] P. Zong, Y. Jiang, Y. Tian, J. Li, M. Yuan, Y. Ji, M. Chen, D. Li, Y. Qiao, *Energy Conversion and Management* 2020, *216*, S. 112777. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.112777.
- [111] E. Lester, C. Avila, C. H. Pang, O. Williams, J. Perkins, S. Gaddipatti, G. Tucker, J. M. Barraza, M. P. Trujillo-Uribe, T. Wu, *Fuel* 2018, *232*, S. 845 – 854. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.05.153.
- [112] W. Naundorf, J.-U. Repke, H.-W. Schröder, C. Müller, F. Fehse, *Beiträge zur Veredlung von Weichbraunkohle und nachwachsenden Rohstoffen durch Pyrolyse*, 1st ed., Freiburger Forschungshefte A Verfahrenstechnik, Vol. 916, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, Sachsen 2015.
- [113] T. Wang, D. Meng, J. Zhu, X. Chen, *Fuel* 2020, *264*, S. 116909. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116909.
- [114] C. Rodriguez Correa, T. Hehr, A. Voglhuber-Slavinsky, Y. Rauscher, A. Kruse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2019, *140*, S. 137 – 147. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.03.007.
- [115] C. Rodriguez Correa, T. Otto, A. Kruse, *Biomass and Bioenergy* 2017, *97*, S. 53 – 64. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.12.017.
- [116] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, *Bioresource technology* 2009, *100* (1), S. 292 – 298. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.009.
- [117] J. Xue, S. Ceylan, J. L. Goldfarb, *Thermochimica Acta* 2015, *618*, S. 36 – 47. DOI: 10.1016/j.tca.2015.09.002.

- [118] P. R. Patwardhan, *Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis* 2010.
- [119] C. Couhert, J.-M. Commandre, S. Salvador, *Fuel* 2009, *88* (3), S. 408 – 417. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.09.019.
- [120] W. Tao, W. Duan, C. Liu, D. Zhu, X. Si, R. Zhu, P. Oleszczuk, B. Pan, *The Science of the total environment* 2020, *715*, S. 136575. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136575.
- [121] *Stoffliche Nutzung von Braunkohle* (Eds: S. Krzack, H. Gutte, B. Meyer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2018.
- [122] D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, *Biomass and Bioenergy* 2001, *21* (2), S. 133 – 142. DOI: 10.1016/S0961-9534(01)00027-7.
- [123] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam 2006.
- [124] T. M. Alslaibi, I. Abustan, M. A. Ahmad, A. A. Foul, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013, *88* (7), S. 1183 – 1190. DOI: 10.1002/jctb.4028.
- [125] H. v. Kienle, E. Bäder, *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Enke, Stuttgart 1980.
- [126] M. M. Yeganeh, T. Kagazchi, M. Soleimani, *Chem. Eng. Technol.* 2006, *29* (10), S. 1247 – 1251. DOI: 10.1002/ceat.200500298.
- [127] D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, *Bioresource technology* 2008, *99* (15), S. 6809 – 6816. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.01.041.
- [128] P. Williams, A. Reed, *Biomass and Bioenergy* 2006, *30* (2), S. 144 – 152. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.11.006.
- [129] Z. Cao, J. Niu, Y. Gu, R. Zhang, Y. Liu, L. Luo, *Journal of Cleaner Production* 2020, *269*, S. 122079. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122079.
- [130] T.-H. Liou, S.-J. Wu, *Journal of hazardous materials* 2009, *171* (1-3), S. 693 – 703. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.056.
- [131] B. S. Girgis, A.-N. A. El-Hendawy, *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, *52* (2), S. 105 – 117. DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00481-4.
- [132] W. Qin, L. Wu, Z. Zheng, C. Dong, Y. Yang, *Molecules* 2014, *19* (12), S. 21335 – 21349. DOI: 10.3390/molecules191221335.

- [133] I. Kassem, Z. Kassab, M. Khouloud, H. Sehaqui, R. Bouhfid, J. Jacquemin, A. E. K. Qaiss, M. El Achaby, *International journal of biological macromolecules* 2020, *162*, S. 136 – 149. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.136.
- [134] A. H. Basta, V. Fierro, H. Saied, A. Celzard, *Biomass and Bioenergy* 2011, *35* (5), S. 1954 – 1959. DOI: 10.1016/j.biombioe.2011.01.043.
- [135] H. Nan, L. Zhao, F. Yang, Y. Liu, Z. Xiao, X. Cao, H. Qiu, *Journal of Cleaner Production* 2020, *255*, S. 120162. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120162.
- [136] D. Barana, A. Salanti, M. Orlandi, D. S. Ali, L. Zoia, *Industrial Crops and Products* 2016, *86*, S. 31 – 39. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.03.029.
- [137] A. Modenbach, S. Nokes, *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 2014, S. 1187 – 1198. DOI: 10.13031/trans.57.10046.
- [138] E. Menya, P. W. Olupot, H. Storz, M. Lubwama, Y. Kiros, *Waste management (New York, N.Y.)* 2018, *81*, S. 104 – 116. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.09.050.
- [139] G. B. Alexander, W. M. Heston, R. K. Iler, *J. Phys. Chem.* 1954, *58* (6), S. 453 – 455. DOI: 10.1021/j150516a002.
- [140] N. M. Hieu, V. V. Korobochkin, N. V. Tu, *Procedia Chemistry* 2015, *15*, S. 308 – 312. DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.049.
- [141] H. K. Tchakouté, C. H. Rüscher, S. Kong, E. Kamseu, C. Leonelli, *Construction and Building Materials* 2016, *114*, S. 276 – 289. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.03.184.
- [142] T. Tay, S. Ucar, S. Karagöz, *Journal of hazardous materials* 2009, *165* (1), S. 481 – 485. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.011.
- [143] Y. Guo, S. Yang, K. Yu, J. Zhao, Z. Wang, H. Xu, *Materials Chemistry and Physics* 2002, *74* (3), S. 320 – 323. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00473-4.
- [144] L. Zhou, H. Yang, H. Wu, M. Wang, D. Cheng, *Fuel Processing Technology* 2013, *106*, S. 385 – 391. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.003.
- [145] T. E. Motaung, R. D. Anandjiwala, *Industrial Crops and Products* 2015, *74*, S. 472 – 477. DOI: 10.1016/j.indcrop.2015.05.062.
- [146] B. Das, A. Bhattacharya, A. Datta, *Fuel* 2020, *280*, S. 118582. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118582.
- [147] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturra, M. J. Sellés, *Carbon* 1996, *34* (4), S. 457 – 462. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00209-X.

- [148] V. Lenher, H. B. Merrill, *J. Am. Chem. Soc.* 1917, *39* (12), S. 2630 – 2638.
DOI: 10.1021/ja02257a013.
- [149] B. Terry, *Hydrometallurgy* 1983, *10* (2), S. 135 – 150. DOI: 10.1016/0304-386X(83)90002-6.
- [150] S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, *Carbon* 2004, *42* (8-9), S. 1723 – 1729. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.006.
- [151] M. Molina-Sabio, M. T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Carbon* 1996, *34* (4), S. 505 – 509. DOI: 10.1016/0008-6223(96)00006-1.
- [152] J. M. V. Nabais, P. Nunes, P. J.M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, A. M. García, M. A. Díaz-Díez, *Fuel Processing Technology* 2008, *89* (3), S. 262 – 268.
DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.11.030.
- [153] W. M. A. W. Daud, W. S. W. Ali, *Bioresource technology* 2004, *93* (1), S. 63 – 69.
DOI: 10.1016/j.biortech.2003.09.015.
- [154] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004, *241* (1), S. 15 – 25. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- [155] M. Ahmedna, W.E. Marshall, R.M. Rao, *Bioresource technology* 2000, *71* (2), S. 113 – 123. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00070-X.
- [156] M. Ahmedna, M. M. Johns, S. J. Clarke, W. E. Marshall, R. M. Rao, *J. Sci. Food Agric.* 1997, *75* (1), S. 117 – 124. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0010(199709)75:1<117:AID-JSFA850>3.0.CO;2-M.
- [157] B. Pendyal, M. M. Johns, W. E. Marshall, M. Ahmedna, R. M. Rao, *Bioresource technology* 1999, *69* (1), S. 45 – 51. DOI: 10.1016/S0960-8524(98)00172-2.
- [158] T. Distler, W. Sitzmann, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2018, *12* (6), S. 958 – 965.
DOI: 10.1002/bbb.1919.
- [159] W. Sitzmann, S. Sternowsky, T. Böckmann, *WO 2013/092884 A1*.
- [160] W. Naundorf, Beitrag zu den Gesetzmäßigkeiten bei der Zerkleinerung von Weichbraunkohle in Stachelwalzen- und Flügelbrechern, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg 1969.
- [161] A. Vollmaier, *Das Verhalten von Braunkohlenbriketts bei ruhender Schwelung*, Freiburger Forschungshefte / A, Akademie-Verl, Berlin 1954.
- [162] ISO 18894, Internationale Organisation für Normung 2018.
- [163] DIN 51718, Deutsches Institut für Normung 2002.

- [164] DIN 51719, Deutsches Institut für Normung 1997.
- [165] DIN 51720, Deutsches Institut für Normung 2001.
- [166] DIN EN ISO 18122, Deutsches Institut für Normung 2016.
- [167] DIN 51734, Deutsches Institut für Normung 2008.
- [168] DIN 51724-3, Deutsches Institut für Normung 2012.
- [169] DIN 51732, Deutsches Institut für Normung 2014.
- [170] DIN 51733, Deutsches Institut für Normung 2016.
- [171] DIN 51729, Deutsches Institut für Normung 2011.
- [172] DIN EN ISO 13906, Deutsches Institut für Normung 2008.
- [173] Bastian Lehmann, *Herstellung von Verbundpellets aus Braunkohlenfaserholz mit Biomassen* 2013.
- [174] K. Schaldach, V. Herdegen, *"Bioökonomie international: BioMatUse - Untersuchungen zur Herstellung und zum Einsatz von neuen, hochwertigen und nachhaltig biobasierten Produkten aus Abfall- und Reststoffen der Zucker- und Reisherstellung - Teilprojekt A" Schlussbericht Laufzeit: 01.12.2015-30.04.2019 Berichtszeitraum: 01.12.2015-30.04.2019*, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg 2019.
- [175] *Aktivkohle pH-Wert* / Desotec, <https://www.desotec.com/de/carbonology/carbonology-academy/aktivkohle-ph-wert> 2021.000Z.
- [176] R. J. Leemhuis, R. M. de Jong, *Biomassa: Samenstellung en conversiemethoden* 1997.
- [177] *Production of ethanol from the lignocellulosic fraction of MSW* (Eds: M. D. Ackerson, E. C. Clausen, J. L. Gaddy) 1992.
- [178] R. S. Miller, J. Bellan, *Combustion Science and Technology* 1997, 126 (1-6), S. 97 – 137. DOI: 10.1080/00102209708935670.
- [179] *Evaluation of hydrolysis methods for conversion of selected tropical biomass to fuel ethanol* (Eds: W. A. Mellowes) 1993.
- [180] N. Trautmann, E. Olynciw, *Compost Microorganisms*, <http://compost.css.cornell.edu/microorg.html>.
- [181] *Properties of Nonwood fibers* (Eds: J. S. Han) 1998.
- [182] M. M. Nassar 1998, 20 (9), S. 831 – 837. DOI: 10.1080/00908319808970101.

- [183] M. García-Pérez, A. Chaala, C. Roy, *Fuel* 2002, *81* (7), S. 893 – 907. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00215-0.
- [184] M. García-Pérez, A. Chaala, C. Roy, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002, *65* (2), S. 111 – 136. DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00184-X.
- [185] J. Lee, *Journal of Biotechnology* 1997, *56-1*, S. 1 – 24.
- [186] G.J.M. Rocha, A. R. Gonçalves, B. R. Oliveira, E. G. Olivares, C.E.V. Rossell, *Industrial Crops and Products* 2012, *35* (1), S. 274 – 279. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.07.010.
- [187] N. Magasiner, J. W. de Kock, *Energy World* 1987 (150), S. 4 – 12.
- [188] T. R. Miles, Miles, T. R., Jr., Baxter, L. L., Bryers, R. W., B. M. Jenkins, L. L. Oden, Alkali Deposits Found in Biomass Power Plant: A Preliminary Study of their Extent and Nature 1996.
- [189] S. Q. Turn, C. M. Kinoshita, D. M. Ishimura, *Biomass and Bioenergy* 1997, *12* (4), S. 241 – 252. DOI: 10.1016/S0961-9534(97)00005-6.
- [190] *Biomass Handbook* (Eds: O. Kitani, C. W. Hall), Gordon and Breach Science Publishers, New York 1989.
- [191] P. D. Grover, Thermochemical Characteristics of Biomass Residues for Gasification 1989.
- [192] S. Gaur, T. B. Reed, *Thermal data for natural and synthetic fuels*, Dekker, New York 1998.
- [193] M. Öhman, A. Nordin, *Energy Fuels* 1998, *12* (1), S. 90 – 94. DOI: 10.1021/ef970049z.
- [194] R. Jorapur, A. K. Rajvanshi, *Biomass and Bioenergy* 1997, *13* (3), S. 141 – 146. DOI: 10.1016/S0961-9534(97)00014-7.
- [195] M. Gabra, A. Nordin, M. Öhman, B. Kjellström, *Biomass and Bioenergy* 2001, *21* (6), S. 461 – 476. DOI: 10.1016/S0961-9534(01)00042-3.
- [196] S. Q. Turn, B. M. Jenkins, L. A. Jakeway, L. G. Blevins, R. B. Williams, G. Rubenstein, C. M. Kinoshita, *Biomass and Bioenergy* 2006, *30* (6), S. 565 – 574. DOI: 10.1016/j.biombioe.2005.12.008.
- [197] S. I. Mussatto, I. C. Roberto, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006, *81* (3), S. 268 – 274. DOI: 10.1002/jctb.1374.
- [198] O. Kanauchi, K. Mitsuyama, Y. Araki, *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 2001, *59* (2), S. 59 – 62. DOI: 10.1094/ASBCJ-59-0059.

- [199] F. Carvalheiro, *Bioresource technology* 2004, *91 (1)*, S. 93 – 100. DOI: 10.1016/S0960-8524(03)00148-2.
- [200] J. Pedro Silva, S. Sousa, J. Rodrigues, H. Antunes, J. J. Porter, I. Gonçalves, S. Ferreira-Dias, *Separation and Purification Technology* 2004, *40 (3)*, S. 309 – 315. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.03.010.
- [201] N. G.T. Meneses, S. Martins, J. A. Teixeira, S. I. Mussatto, *Separation and Purification Technology* 2013, *108*, S. 152 – 158. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.02.015.
- [202] D. M. Waters, F. Jacob, J. Titze, E. K. Arendt, E. Zannini, *Eur Food Res Technol* 2012, *235 (5)*, S. 767 – 778. DOI: 10.1007/s00217-012-1805-9.
- [203] N. N. X. Dung, L. H. Manh, P. Udén, *Animal Feed Science and Technology* 2002, *102 (1-4)*, S. 109 – 124. DOI: 10.1016/S0377-8401(02)00253-5.
- [204] M. J. Antal, S. G. Allen, X. Dai, B. Shimizu, M. S. Tam, M. Grønli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, *39 (11)*, S. 4024 – 4031. DOI: 10.1021/ie000511u.
- [205] M.-H. Rei, F.-S. Lin, T.-B. Su, *Applied Catalysis* 1986, *26*, S. 27 – 37. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82539-7.
- [206] M. M. Kucuk, *Fuel Science and Technology International* 1994, *12 (6)*, S. 845 – 871. DOI: 10.1080/08843759408916210.
- [207] V. M. Tiangco, B. M. Jenkins, J. R. Goss, *Biomass and Bioenergy* 1996, *11 (1)*, S. 51 – 62. DOI: 10.1016/0961-9534(95)00110-7.
- [208] K. S. Lin, H.P. Wang, C.-J. Lin, C.-I. Juch, *Fuel Processing Technology* 1998, *55 (3)*, S. 185 – 192. DOI: 10.1016/S0378-3820(98)00049-6.
- [209] P. V. R. Iyer, T. R. Rao, P. D. Grover, *Biomass and Bioenergy* 2002 (*22*), S. 195 – 203.
- [210] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, *Fuel* 2010, *89 (10)*, S. 3063 – 3068. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.06.003.
- [211] S.-H. Jung, B.-S. Kang, J.-S. Kim, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008, *82 (2)*, S. 240 – 247. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.04.001.
- [212] I. C. Roberto, S. I. Mussatto, R. C.L.B. Rodrigues, *Industrial Crops and Products* 2003, *17 (3)*, S. 171 – 176. DOI: 10.1016/S0926-6690(02)00095-X.
- [213] H. Hofbauer, <http://cdmaster2.vt.tuwien.ac.at/biobib/grass.html>.
- [214] R. R. Bakker, B. M. Jenkins, R. B. Williams, *Energy Fuels* 2002, *16 (2)*, S. 356 – 365. DOI: 10.1021/ef010197w.

- [215] Y. Lu, L. Guo, C. Ji, X. Zhang, X. Hao, Q. Yan, *International Journal of Hydrogen Energy* 2006, *31* (7), S. 822 – 831. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.08.011.
- [216] P. Thy, B. M. Jenkins, C. E. Lesher, S. Grundvig, *Fuel Processing Technology* 2006, *87* (5), S. 383 – 408. DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.08.015.
- [217] P. Thy, B. M. Jenkins, R. B. Williams, C. E. Lesher, R. R. Bakker, *Fuel Processing Technology* 2010, *91* (11), S. 1464 – 1485. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.05.024.
- [218] A. Demirbaş, *Fuel* 1997, *76* (5), S. 431 – 434. DOI: 10.1016/S0016-2361(97)85520-2.
- [219] B. Sander, *Biomass for Energy and the Environment* 1996, S. 490 – 495.
- [220] A. Lucchesi, G. Maschio, *Energy from Biomass* 1983 (5), S. 289 – 296.
- [221] Lynd, Wyman, Gerngross, *Biotechnology progress* 1999, *15* (5), S. 777 – 793. DOI: 10.1021/bp990109e.
- [222] J.N. Nigam, *Journal of Biotechnology* 2001, *87* (1), S. 17 – 27. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00385-0.
- [223] M. Adamović, G. Grubić, I. Milenković, R. Jovanović, R. Protić, L. Sretenović, L. Stoićević, *Animal Feed Science and Technology* 1998, *71* (3-4), S. 357 – 362. DOI: 10.1016/S0377-8401(97)00150-8.
- [224] D. Montane, X. Farriol, J. Salvadó, P. Jollez, E. Chornet, *Biomass and Bioenergy* 1998, *14* (3), S. 261 – 276. DOI: 10.1016/S0961-9534(97)10045-9.
- [225] K. Singh, H. Honig, M. Wermke, E. Zimmer, *Animal Feed Science and Technology* 1996, *61* (1-4), S. 137 – 153. DOI: 10.1016/0377-8401(96)00953-4.
- [226] W. R. Livingston, *Straw Ash Characteristics* 1991.
- [227] A. E. Ghaly, A. Ergüdenler, E. Laufer, *Biomass and Bioenergy* 1993, *5* (6), S. 467 – 480. DOI: 10.1016/0961-9534(93)90042-3.
- [228] B. M. Jenkins, R. R. Bakker, J. B. Wei, *Biomass and Bioenergy* 1996, *10* (4), S. 177 – 200. DOI: 10.1016/0961-9534(95)00058-5.
- [229] J. B. Illerup, O. Rathmann, *CO₂ gasification of wheat straw, barley straw, willow and giganteus*, Risø-R, Vol. 873, Risø National Laboratory, Roskilde 1996.
- [230] E. Kurkela, *Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes*, VTT publications, Vol. 287, Technical Research Centre of Finland, Espoo 1996.

- [231] A. van der Drift, A. Olsen, Conversion of biomass, prediction and solution methods for ash agglomeration and related problems 1999.
- [232] R. Zanzi, K. Sjöström, E. Björnbom, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2* (Eds: A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock), Springer Netherlands; Imprint; Springer. Dordrecht 1997.
- [233] A. Moilanen, P. Oesch, E. Leppämäki, in *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2* (Eds: A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocock), Springer Netherlands; Imprint; Springer. Dordrecht 1997.
- [234] R. van Ree, A. B. J. Oudhuis, A. P. C. Faaij, Curvers, A. P. W. M., Modelling of a Biomass-Integrated-Gasifier/Combined-Cycle (BIG/CC)system with the flowsheet simulation programme ASPENplus 1995.
- [235] E. Koukios, S. Arvelakis, *Biomass: A Growth Opportunity in Green Energy and Value-Added Products* 1999 (1), S. 299 – 305.
- [236] C. Storm, H. Spliethoff, K. R. G. Hein, *New and Renewable Technologies for Sustainable Development* 2000, S. 689 – 699.
- [237] I. Romey, M. Adomi, J. Wartmann, G. Herdin, R. Beran, K. Sjöström, C. Rosn, in *Progress in thermochemical biomass conversion* (Eds: A. V. Bridgwater), Blackwell Science. Oxford, Malden, MA 2001.
- [238] B. B. Miller, D. R. Dugwell, R. Kandiyoti, *Fuel* 2002, 81 (2), S. 159 – 171. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00134-X.
- [239] S. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, K. Jacobson, A. K. Dalai, *Renewable Energy* 2010, 35 (8), S. 1624 – 1631. DOI: 10.1016/j.renene.2009.08.033.
- [240] P. Pradhan, A. Arora, S. M. Mahajani, *Energy for Sustainable Development* 2018, 43, S. 1 – 14. DOI: 10.1016/j.esd.2017.11.005.
- [241] C. Kirsten, V. Lenz, H.-W. Schröder, J.-U. Repke, *Fuel Processing Technology* 2016, 148, S. 163 – 174. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.02.013.
- [242] K. Theerarattananoon, F. Xu, J. Wilson, R. Ballard, L. McKinney, S. Staggenborg, P. Vadlani, Z. J. Pei, D. Wang, *Industrial Crops and Products* 2011, 33 (2), S. 325 – 332. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.11.014.
- [243] M. Puig-Arnavat, L. Shang, Z. Sárosy, J. Ahrenfeldt, U. B. Henriksen, *Fuel Processing Technology* 2016, 142, S. 27 – 33. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.09.022.

- [244] N. Kaliyan, R. V. Morey, *Bioresource technology* 2010, *101* (3), S. 1082 – 1090. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.064.
- [245] M. Zamorano, V. Popov, M. L. Rodríguez, A. García-Maraver, *Renewable Energy* 2011, *36* (11), S. 3133 – 3140. DOI: 10.1016/j.renene.2011.03.020.
- [246] M. T. Carone, A. Pantaleo, A. Pellerano, *Biomass and Bioenergy* 2011, *35* (1), S. 402 – 410. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.08.052.
- [247] Z. Liu, X.'e. Liu, B. Fei, Z. Jiang, Z. Cai, Y. Yu, *Renewable Energy* 2013, *55*, S. 1 – 5. DOI: 10.1016/j.renene.2012.12.014.
- [248] N. Said, M. M. Abdel daiem, A. García-Maraver, M. Zamorano, *Fuel Processing Technology* 2015, *138*, S. 56 – 64. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.05.011.
- [249] R. Hilton, D. E. Ciolkosz, D. Swomley, H. Yi, V. M. Puri, G. W. Roth, in *2013 Kansas City, Missouri, July 21 - July 24, 2013*, American Society of Agricultural and Biological Engineers. St. Joseph, MI.
- [250] A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal, *Journal of hazardous materials* 2005, *119* (1-3), S. 189 – 194. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.006.
- [251] J. C. Moreno-Piraján, L. Giraldo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2010, *87* (2), S. 288 – 290. DOI: 10.1016/j.jaap.2009.12.003.
- [252] N. Yalçın, V. Sevinç, *Carbon* 2000, *38* (14), S. 1943 – 1945. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00029-4.
- [253] M. Belhachemi, M. Jeguirim, L. Limousy, F. Addoun, *Chemical Engineering Journal* 2014, *253*, S. 121 – 129. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.004.
- [254] A. A. Ceyhan, Ö. Şahin, O. Baytar, C. Saka, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2013, *104*, S. 378 – 383. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.06.009.
- [255] I. Ozdemir, M. Şahin, R. Orhan, M. Erdem, *Fuel Processing Technology* 2014, *125*, S. 200 – 206. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.04.002.
- [256] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002, *62* (1), S. 93 – 109. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00216-3.
- [257] M. Baquero, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003, *70* (2), S. 779 – 784. DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00180-8.
- [258] A.-N. A. El-Hendawy, S.E. Samra, B.S. Girgis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, *180* (3), S. 209 – 221. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00682-8.

- [259] Z. Wang, J. Wu, T. He, J. Wu, *Bioresource technology* 2014, *167*, S. 551 – 554. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.05.123.
- [260] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002, *63 (2)*, S. 283 – 301. DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00160-7.
- [261] D. Montane, V. TORNEFERNANDEZ, V. Fierro, *Chemical Engineering Journal* 2005, *106 (1)*, S. 1 – 12. DOI: 10.1016/j.cej.2004.11.001.
- [262] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A. A. Ghoreyshi, *Chemical Engineering Journal* 2014, *254*, S. 503 – 513. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.004.
- [263] C. Qin, Y. Chen, J.-m. Gao, *Materials Letters* 2014, *135*, S. 123 – 126. DOI: 10.1016/j.matlet.2014.07.151.
- [264] P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.A.M. Mourão, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006, *75 (2)*, S. 120 – 127. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.04.013.
- [265] J. Xu, L. Chen, H. Qu, Y. Jiao, J. Xie, G. Xing, *Applied Surface Science* 2014, *320*, S. 674 – 680. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.178.
- [266] V. Fierro, G. Muñiz, A. H. Basta, H. El-Saied, A. Celzard, *Journal of hazardous materials* 2010, *181 (1-3)*, S. 27 – 34. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.062.
- [267] G. H. Oh, C. R. Park, *Fuel* 2002, *81 (3)*, S. 327 – 336. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00171-5.
- [268] H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, J. Tang, *Chemical Engineering Journal* 2010, *163 (3)*, S. 373 – 381. DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.019.
- [269] Y. Guo, K. Yu, Z. Wang, H. Xu, *Carbon* 2003, *41 (8)*, S. 1645 – 1648. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00084-8.
- [270] H. Jin, X. Wang, Y. Shen, Z. Gu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, *110*, S. 18 – 23. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.07.010.
- [271] P. Liu, W.-J. Liu, H. Jiang, J.-J. Chen, W.-W. Li, H.-Q. Yu, *Bioresource technology* 2012, *121*, S. 235 – 240. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.085.
- [272] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Bioresource technology* 2011, *102 (20)*, S. 9814 – 9817. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.07.102.
- [273] R.-L. Tseng, S.-K. Tseng, F.-C. Wu, C.-C. Hu, C.-C. Wang, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 2008, *39 (1)*, S. 37 – 47. DOI: 10.1016/j.jcice.2007.11.005.
- [274] R.-L. Tseng, S.-K. Tseng, *Journal of colloid and interface science* 2005, *287 (2)*, S. 428 – 437. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.033.

- [275] R.-L. Tseng, S.-K. Tseng, F.-C. Wu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006, *279 (1-3)*, S. 69 – 78. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.042.
- [276] J. V. Nabais, P. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, V. Luz, A. L. Ortiz, *Bioresource technology* 2008, *99 (15)*, S. 7224 – 7231. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.12.068.
- [277] S. Deng, H. Wei, T. Chen, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *Chemical Engineering Journal* 2014, *253*, S. 46 – 54. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.115.
- [278] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang, *Journal of colloid and interface science* 2005, *283 (1)*, S. 49 – 56. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.037.
- [279] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, C.-C. Hu, *Microporous and Mesoporous Materials* 2005, *80 (1-3)*, S. 95 – 106. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.12.005.
- [280] K. Nuithitikul, S. Srikhun, S. Hirunpraditkoon, *Bioresource technology* 2010, *101 (1)*, S. 426 – 429. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.07.040.
- [281] S. Román, J. F. González, C. M. González-García, F. Zamora, *Fuel Processing Technology* 2008, *89 (8)*, S. 715 – 720. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.12.015.
- [282] J. Pastor-Villegas, C. J. Durán-Valle, *Carbon* 2002, *40 (3)*, S. 397 – 402. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00118-X.
- [283] A. C. Lua, T. Yang, *Journal of colloid and interface science* 2004, *276 (2)*, S. 364 – 372. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.071.
- [284] A. C. Lua, F. Y. Lau, J. Guo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006, *76 (1-2)*, S. 96 – 102. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.08.001.
- [285] S.-H. Jung, J.-S. Kim, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014, *107*, S. 116 – 122. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.02.011.
- [286] P. K. Malik, *Dyes and Pigments* 2003, *56 (3)*, S. 239 – 249. DOI: 10.1016/S0143-7208(02)00159-6.
- [287] J. F. González, S. Román, J. M. Encinar, G. Martínez, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2009, *85 (1-2)*, S. 134 – 141. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.11.035.
- [288] M. Carrier, A. G. Hardie, Ü. Uras, J. Görgens, J. Knoetze, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, *96*, S. 24 – 32. DOI: 10.1016/j.jaap.2012.02.016.
- [289] D. Iruretagoyena, K. Bikane, N. Sunny, H. Lu, S. G. Kazarian, D. Chadwick, R. Pini, N. Shah, *Chemical Engineering Journal* 2020, *379*, S. 122356. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122356.

- [290] N. A. Ahmad, K. A. Al-attab, Z. A. Zainal, P. Lahijani, *Bioresource Technology Reports* 2021, *15*, S. 100785. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100785.
- [291] Y. Li, L. Lu, S. Lyu, H. Xu, X. Ren, Y. A. Levendis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2021, *156*, S. 105137. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105137.
- [292] X. Sun, T. Zhong, L. Zhang, K. Zhang, W. Wu, *The Science of the total environment* 2019, *660*, S. 512 – 518. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.450.
- [293] U. Ali, M. Shaaban, S. Bashir, R. Gao, Q. Fu, J. Zhu, H. Hu, *Chemosphere* 2020, *244*, S. 125418. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125418.
- [294] S. Chandra, I. Medha, J. Bhattacharya, *The Science of the total environment* 2020, *712*, S. 136337. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.136337.
- [295] J. Dai, X. Meng, Y. Zhang, Y. Huang, *Bioresource technology* 2020, *311*, S. 123455. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123455.
- [296] M. H. Park, S. Jeong, J. Y. Kim, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, *7* (2), S. 103039. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103039.
- [297] S. Vendra Singh, S. Chaturvedi, V. C. Dhyani, G. Kasivelu, *Bioresource technology* 2020, *314*, S. 123674. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123674.
- [298] L. Luo, G. Wang, G. Shi, M. Zhang, J. Zhang, J. He, Y. Xiao, D. Tian, Y. Zhang, S. Deng, W. Zhou, T. Lan, O. Deng, *Journal of environmental management* 2019, *245*, S. 1 – 7. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.072.
- [299] S. Chandra, J. Bhattacharya, *Journal of Cleaner Production* 2019, *215*, S. 1123 – 1139. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.01.079.
- [300] S. A. Younis, R. A. El-Salamony, Y. F. Tsang, K.-H. Kim, *Journal of Cleaner Production* 2020, *250*, S. 119442. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119442.
- [301] Y. Deng, S. Huang, C. Dong, Z. Meng, X. Wang, *Bioresource technology* 2020, *303*, S. 122853. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122853.
- [302] Z. Shen, D. Hou, F. Jin, J. Shi, X. Fan, D. C. W. Tsang, D. S. Alessi, *The Science of the total environment* 2019, *655*, S. 751 – 758. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.282.
- [303] T. Chen, L. Luo, S. Deng, G. Shi, S. Zhang, Y. Zhang, O. Deng, L. Wang, J. Zhang, L. Wei, *Bioresource technology* 2018, *267*, S. 431 – 437. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.074.
- [304] Y. Deng, S. Huang, D. A. Laird, X. Wang, Z. Meng, *Chemosphere* 2019, *218*, S. 308 – 318. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.081.

- [305] Y. Zhang, X. Yue, W. Xu, H. Zhang, F. Li, *Journal of hazardous materials* 2019, *379*, S. 120783. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120783.
- [306] Z. Shen, X. Fan, D. Hou, F. Jin, D. O'Connor, D. C. W. Tsang, Y. S. Ok, D. S. Alessi, *Chemosphere* 2019, *233*, S. 149 – 156. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.238.
- [307] L. Xiang, L.-J. Zeng, P.-P. Du, X.-D. Wang, X.-L. Wu, B. Sarkar, H. Lü, Y.-W. Li, H. Li, C.-H. Mo, H. Wang, Q.-Y. Cai, *The Science of the total environment* 2020, *702*, S. 134878. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134878.
- [308] H.-j. Huang, T. Yang, F.-y. Lai, G.-q. Wu, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2017, *125*, S. 61 – 68. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.04.018.
- [309] S. Manna, N. Singh, T. J. Purakayastha, A. E. Berns, *Arabian Journal of Chemistry* 2020, *13 (1)*, S. 1247 – 1258. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.10.005.
- [310] J. Jang, W. Miran, S. D. Divine, M. Nawaz, A. Shahzad, S. H. Woo, D. S. Lee, *The Science of the total environment* 2018, *615*, S. 698 – 707. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.023.
- [311] P. Gao, Z.-h. Liu, G. Xue, B. Han, M.-h. Zhou, *Bioresource technology* 2011, *102 (3)*, S. 3645 – 3648. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.11.080.
- [312] S. Mashhadi, R. Sohrabi, H. Javadian, M. Ghasemi, I. Tyagi, S. Agarwal, V. K. Gupta, *Journal of Molecular Liquids* 2016, *215*, S. 144 – 153. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.040.
- [313] C. H. Yun, Y. H. Park, C. R. Park, *Carbon* 2001, *39 (4)*, S. 559 – 567. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00163-9.
- [314] M. Rizwan, Q. Lin, X. Chen, Y. Li, G. Li, X. Zhao, Y. Tian, *The Science of the total environment* 2020, *714*, S. 136532. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136532.
- [315] S. Manna, N. Singh, *Geoderma* 2019, *334*, S. 63 – 71. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.07.032.
- [316] H. Wang, J. Xu, L. Sheng, *Journal of Cleaner Production* 2020, *273*, S. 123131. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123131.
- [317] H. Nam, W. Choi, D. A. Genuino, S. C. Capareda, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018, *6 (4)*, S. 5221 – 5229. DOI: 10.1016/j.jece.2018.07.045.
- [318] G. d. C. Gonçalves, N. C. Pereira, M. T. Veit, *Biomass and Bioenergy* 2016, *85*, S. 178 – 186. DOI: 10.1016/j.biombioe.2015.12.013.

- [319] S. Biswas, S. S. Mohapatra, U. Kumari, B. C. Meikap, T. K. Sen, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8 (1), S. 103637. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103637.
- [320] Z. Wan, K. Li, *Chemosphere* 2018, 194, S. 370 – 380. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.181.
- [321] Y. Guo, C. Tan, J. Sun, W. Li, J. Zhang, C. Zhao, *Chemical Engineering Journal* 2020, 381, S. 122736. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122736.
- [322] G. B. Daware, P. R. Gogate, *Environmental Technology & Innovation* 2020, 19, S. 100921. DOI: 10.1016/j.eti.2020.100921.
- [323] J. A. Solís-Fuentes, F. Galán-Méndez, M. d. R. Hernández-Medel, R. S. García-Gómez, M. Bernal-González, S. Mendoza-Pérez, M. d. C. Durán-Domínguez-de-Bazúa, *Food Bioscience* 2019, 32, S. 100437. DOI: 10.1016/j.fbio.2019.100437.
- [324] J. Han, L. Zhang, B. Zhao, L. Qin, Y. Wang, F. Xing, *Industrial Crops and Products* 2019, 128, S. 290 – 297. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.11.028.
- [325] K. Y. Foo, L. K. Lee, B. H. Hameed, *Bioresour. Technol.* 2013, 134, S. 166 – 172. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.01.139.
- [326] N. K. Amin, *Desalination* 2008, 223 (1-3), S. 152 – 161. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.203.
- [327] S. P. C. Gonçalves, M. Strauss, F. S. Delite, Z. Clemente, V. L. Castro, D. S. T. Martinez, *The Science of the total environment* 2016, 565, S. 833 – 840. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.03.041.
- [328] H.D.S.S. Karunarathne, B.M.W.P.K. Amarasinghe, *Energy Procedia* 2013, 34, S. 83 – 90. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.06.736.
- [329] T. Adinaveen, L. J. Kennedy, J. J. Vijaya, G. Sekaran, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013, 19 (5), S. 1470 – 1476. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.01.010.
- [330] D. Kalderis, D. Koutoulakis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, E. Otal, J. O. d. Valle, C. Fernández-Pereira, *Chemical Engineering Journal* 2008, 144 (1), S. 42 – 50. DOI: 10.1016/j.cej.2008.01.007.
- [331] R.-S. Juang, F.-C. Wu, R.-L. Tseng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2002, 201 (1-3), S. 191 – 199. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01004-4.
- [332] K. J. Cronje, K. Chetty, M. Carsky, J. N. Sahu, B. C. Meikap, *Desalination* 2011, 275 (1-3), S. 276 – 284. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.019.

- [333] W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, *Chemosphere* 2001, *45* (1), S. 51 – 58. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00016-9.
- [334] D. Mohan, K. P. Singh, *Water Research* 2002, *36* (9), S. 2304 – 2318. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00447-X.
- [335] H. Zhang, L. Tang, J. Wang, J. Yu, H. Feng, Y. Lu, Y. Chen, Y. Liu, J. Wang, Q. Xie, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, *599*, S. 124904. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.124904.
- [336] K. Anoop Krishnan, T. S. Anirudhan, *Journal of hazardous materials* 2002, *92* (2), S. 161 – 183. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00014-6.
- [337] E. C. Bernardo, R. Egashira, J. Kawasaki, *Carbon* 1997, *35* (9), S. 1217 – 1221. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00105-X.
- [338] M. M. Jacob, M. Ponnuchamy, A. Kapoor, P. Sivaraman, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, *8* (4), S. 103904. DOI: 10.1016/j.jece.2020.103904.
- [339] L. Divband Hafshejani, A. Hooshmand, A. A. Naseri, A. S. Mohammadi, F. Abbasi, A. Bhatnagar, *Ecological Engineering* 2016, *95*, S. 101 – 111. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.035.
- [340] G. D. Vyavahare, R. G. Gurav, P. P. Jadhav, R. R. Patil, C. B. Aware, J. P. Jadhav, *Chemosphere* 2018, *194*, S. 306 – 315. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.180.
- [341] P. Chakraborty, S. Show, S. Banerjee, G. Halder, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018, *6* (4), S. 5287 – 5300. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.017.
- [342] W. Ding, X. Dong, I. M. Ime, B. Gao, L. Q. Ma, *Chemosphere* 2014, *105*, S. 68 – 74. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.042.
- [343] A. A. Abdelhafez, J. Li, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016, *61*, S. 367 – 375. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.01.005.
- [344] A. E. Creamer, B. Gao, M. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 2014, *249*, S. 174 – 179. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.105.
- [345] A. Hass, I. M. Lima, *Environmental Technology & Innovation* 2018, *10*, S. 16 – 26. DOI: 10.1016/j.eti.2018.01.007.
- [346] G. Banitalebi, M. R. Mosaddeghi, H. Shariatmadari, *Waste management (New York, N.Y.)* 2019, *87*, S. 577 – 589. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.034.
- [347] B. S. Girgis, L. B. Khalil, T. A. M. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1994, *61* (1), S. 87 – 92. DOI: 10.1002/jctb.280610113.

8 Anhang

Im folgenden Abschnitt werden ergänzende Tabellen gezeigt, die die Ausführungen der vorhergehenden Kapitel stützen:

A. Recherche zur Zusammensetzung ausgewählter Agrarreststoff	139
B. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Herstellung von Biomassepellets	149
C. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Aktivierung von (pyrolysierten) Agrarreststoffen.....	152
D. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Herstellung (geformter) Kohlenstoffadsorbentien aus Reisstroh und Bagasse	154
E. Übersicht über die Ball Pan Hardness und spezifische Oberfläche kommerziell erhältlicher Form(aktiv)kohlen	165
F. Übersicht über die genutzten Messgeräte und die zugehörigen Messfehler	166
G. Zusammensetzung der Aschen aus Bagasse und Reisstroh	167
H. Übersicht über ausgewählte Charakteristika der hergestellten Formkohlen und kommerziell erhältlicher Produkte	168

A. Recherche zur Zusammensetzung ausgewählter Agrarreststoff

Tabelle 8-1. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Bagasse, Teil 1

Bagasse, Teil 1															
w	wt%(an)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	4,70	k.A.	k.A.	k.A.	10,00	k.A.	7,00	k.A.	k.A.	k.A.
A	wt%(wf)	2,90	k.A.	k.A.	k.A.	5,72	k.A.	k.A.	0,25	2,30	k.A.	1,60	2,80	k.A.	2,80
F	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	83,43	k.A.	k.A.	k.A.						
C _{fix}	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	16,57	k.A.	k.A.	k.A.						
C	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	49,60	k.A.	k.A.	k.A.						
H	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	6,00	k.A.	k.A.	k.A.						
O	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	43,80	k.A.	k.A.	k.A.						
N	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,67	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,50	k.A.	k.A.	k.A.
S	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,10	k.A.	k.A.	k.A.						
Cell.	wt%(wf)	41,30	38,00	41,30	36,00	42,80	33,40	36,60	43,10	33,60	35,80	42,40	38,10	37,90	43,10
Lig.	wt%(wf)	18,30	11,00	14,90	17,00	15,80	18,90	19,00	19,87	18,50	21,10	20,80	18,40	17,10	25,20
Hemicell.	wt%(wf)	22,60	34,00	20,40	47,00	k.A.	30,00	22,50	26,68	29,00	43,10	35,30	26,90	17,50	22,90
Literaturangabe		[176] *	[176] *	[177] *	[178] *	[179] *	[180] *	ATO Labo- ratories *	[181] *	[182] *	[183] *	[184] *	[185] *	ATO Labo- ratories *	[186] *

ff

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-2. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Bagasse, Teil 2

Bagasse, Teil 2													Mittelwert	Schwankung		
w	wt%(an)	55,00	10,39	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	10,29	6,40	50,00	8,35	46,00	20,81	+ 34,19	- 16,11	
A	wt%(wf)	3,78	2,44	3,61	11,27	8,03	13,30	1,68	15,20	4,20	7,70	12,38	5,66	+ 9,54	- 5,41	
F	wt%(waf)	87,53	57,75	87,68	83,15	81,66	74,51	86,89	<i>k.A.</i>	79,12	86,24	88,29	81,48	+ 6,81	- 23,73	
C _{fix}	wt%(waf)	12,47	12,25	12,32	16,85	18,34	25,49	13,11	<i>k.A.</i>	20,88	13,76	11,71	15,80	+ 9,69	- 4,09	
C	wt%(waf)	47,70	49,86	49,99	50,49	49,70	45,79	49,84	50,00	46,03	48,97	51,87	49,15	+ 2,72	- 3,36	
H	wt%(waf)	5,90	6,02	5,86	6,03	6,40	6,34	5,97	6,13	5,49	5,85	6,00	6,00	+ 0,40	- 0,51	
O	wt%(waf)	44,60	43,89	43,92	44,57	43,89	47,52	44,01	43,40	46,35	45,29	41,63	44,41	+ 3,11	- 2,78	
N	wt%(waf)	1,80	0,16	0,12	0,43	<i>k.A.</i>	0,35	0,10	0,35	<i>k.A.</i>	0,22	0,26	0,45	+ 1,35	- 0,35	
S	wt%(waf)	<i>k.A.</i>	0,04	0,08	0,01	<i>k.A.</i>	0,00	0,06	0,26	<i>k.A.</i>	0,02	0,06	0,07	+ 0,19	- 0,07	
Cell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	39,23	+ 3,87	- 5,63											
Lig.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	18,23	+ 6,97	- 7,23											
Hemicell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	28,99	+ 18,01	- 11,49											
Literaturangabe		[187]	[188]	[189]	[190]	[191]	[192]	[188]	[193]	[194]	[195]	[196]				

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-3. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Biertreber

Biertreber												Mittelwert	Schwankung		
w	wt%(an)	k.A.	k.A.	6,60	1,99	4,30	+ 2,31	- 2,31							
A	wt%(wf)	4,60	2,40	1,20	4,60	4,20	1,10	k.A.	5,10	3,80	3,78	3,42	+ 1,68	- 2,32	
F	wt%(waf)	k.A.	83,91	60,06	71,99	+ 11,93	- 11,93								
C _{fix}	wt%(waf)	k.A.	16,09	39,94	28,02	+ 11,93	- 11,93								
C	wt%(waf)	k.A.	50,8	69,07	59,94	+ 9,14	- 9,14								
H	wt%(waf)	k.A.	7,10	7,31	7,21	+ 0,11	- 0,11								
O	wt%(waf)	k.A.	37,89	18,95	28,42	+ 9,47	- 9,47								
N	wt%(waf)	k.A.	3,83	4,24	4,04	+ 0,21	- 0,21								
S	wt%(waf)	k.A.	0,38	0,44	0,41	+ 0,03	- 0,03								
Cell.	wt%(wf)	16,80	25,40	21,90	25,30	21,70	26,00	17,00	14,70	k.A.	k.A.	21,10	+ 4,90	- 6,40	
Lig.	wt%(wf)	27,80	11,90	21,70	16,90	19,40	k.A.	28,00	6,10	k.A.	k.A.	18,83	+ 9,17	- 12,73	
Hemicell.	wt%(wf)	28,40	21,80	29,60	41,90	19,20	22,20	28,00	30,30	k.A.	k.A.	27,68	+ 14,23	- 8,48	
Literaturangabe		[197]	[198]	[199]	[200]	[201]	[202]	[202]	[203] *	ECN *	ECN *				

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-4. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisspelzen, Teil 1

Reisspelzen, Teil 1															
w	wt%(an)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	8,00	k.A.	10,94	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
A	wt%(wf)	k.A.	20,10	20,97	16,30	23,37	16,50	20,26	17,86	4,91	19,50	20,60	10,91	15,80	
F	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	50,63	92,93	79,66	79,71	84,73	75,28	80,10	k.A.	82,30	
C _{fix}	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	49,37	7,07	20,34	20,29	15,27	24,72	19,90	k.A.	17,7	
C	wt%(waf)	k.A.	k.A.	49,17	k.A.	49,40	47,31	48,7	49,87	49,55	49,81	48,24	49,64	46,2	
H	wt%(waf)	k.A.	k.A.	6,15	k.A.	6,20	6,59	5,96	5,23	6,37	7,49	5,49	5,98	6,06	
O	wt%(waf)	k.A.	k.A.	47,01	k.A.	43,70	45,15	44,48	43,66	42,12	42,70	45,15	46,93	45	
N	wt%(waf)	k.A.	k.A.	0,53	k.A.	0,30	k.A.	0,65	0,49	1,27	k.A.	1,05	0,56	2,58	ff
S	wt%(waf)	k.A.	k.A.	0,08	k.A.	0,40	k.A.	0,06	0,02	0,44	k.A.	0,08	0,57	0,14	
Cell.	wt%(wf)	31,30	36,10	30,90	33,89	k.A.									
Lig.	wt%(wf)	14,30	19,40	35,90	21,40	k.A.									
Hemicell.	wt%(wf)	24,30	19,70	16,80	16,48	k.A.									
Literaturangabe		[176] *	[185] *	[204] *	[181] *	[187] *	[205] *	[188] *	[190] *	[190] *	[191] *	[192] *	[206] *	[192] *	

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-5. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisspelzen, Teil 2

Reisspelzen, Teil 2							Mittelwert	Schwankung	
w	wt%(an)	<i>k.A.</i>	10,00	<i>k.A.</i>	11,20	<i>k.A.</i>	10,04	+ 1,17	- 2,04
A	wt%(wf)	20,58	17,13	22,20	20,60	18,00	17,98	+ 5,39	- 13,07
F	wt%(waf)	76,78	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	68,51	81,71	77,49	+ 15,44	- 26,86
C _{fix}	wt%(waf)	23,22	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	31,49	18,29	22,51	+ 26,86	- 15,44
C	wt%(waf)	51,57	46,97	46,81	39,60	43,9	47,78	+ 3,79	- 8,18
H	wt%(waf)	5,41	6,7	6,31	6,00	6,34	6,15	+ 1,34	- 0,92
O	wt%(waf)	45,15	45,78	46,12	53,70	46,34	45,53	+ 8,17	- 3,41
N	wt%(waf)	0,50	0,42	0,76	0,70	0,37	0,78	+ 1,80	- 0,48
S	wt%(waf)	0,03	0,02	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	0,05	0,17	+ 0,40	- 0,15
Cell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	33,05	+ 3,05	- 2,15
Lig.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	22,75	+ 13,15	- 8,45
Hemicell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	19,32	+ 4,98	- 2,84
Literaturangabe		[207] *	[208] *	[209] *	[210] *	ECN *			

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-6. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisstroh, Teil 1

Reisstroh, Teil 1

w	wt%(an)	k.A.	9,00	k.A.	k.A.	k.A.	6,80	k.A.	k.A.	k.A.	11,73	7,93	k.A.	9,00	
A	wt%(wf)	19,80	18,10	16,00	17,5	12,40	9,55	11,4	19,09	19,80	20,15	18,67	13,42	18,30	
F	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	98,18	k.A.	k.A.	k.A.	82,18	80,50	80,08	k.A.	
C _{fix}	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	1,82	k.A.	k.A.	k.A.	17,82	19,50	19,92	k.A.	
C	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	43,25	k.A.	48,09	60,05	49,15	47,02	48,26	48,47	
H	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	5,62	k.A.	5,86	7,01	6,23	6,39	5,35	5,63	
O	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	48,80	k.A.	43,64	30,84	42,13	44,58	42,24	44,55	
N	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	2,11	k.A.	1,69	1,17	1,59	1,07	0,81	0,86	ff
S	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,22	k.A.	0,14	0,19	0,13	0,22	0,09	0,13	
Cell.	wt%(wf)	37,00	28,10	40,25	32,10	41,00	37,80	43,40	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
Lig.	wt%(wf)	13,60	12,50	21,60	12,50	9,90	23,30	22,90	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
Hemicell.	wt%(wf)	22,70	26,50	k.A.	24,00	21,50	25,30	17,20	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
Literaturangabe		[176] *	[182] *	[179] *	[180] *	[185] *	[211] *	[212] *	[213] *	[213] *	[213] *	[188] *	[190] *	[214] *	

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-7. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Reisstroh, Teil 2

Reisstroh, Teil 2					Mittelwert	Schwankung	
w	wt%(an)	7,01	7,50	7,50	8,31	+ 3,42	- 1,51
A	wt%(wf)	16,82	22,10	22,10	17,20	+ 4,90	- 7,65
F	wt%(waf)	80,09	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	84,21	+ 13,97	- 4,13
C _{fix}	wt%(waf)	19,91	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	15,79	+ 4,13	- 13,97
C	wt%(waf)	47,78	53,43	49,42	49,49	+ 10,56	- 6,24
H	wt%(waf)	5,92	4,94	4,62	5,76	+ 1,25	- 1,14
O	wt%(waf)	44,94	50,38	44,42	43,65	+ 6,73	- 12,81
N	wt%(waf)	1,12	0,76	0,77	1,20	+ 0,92	- 0,44
S	wt%(waf)	0,23	0,08	0,13	0,16	+ 0,07	- 0,08
Cell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	37,09	+ 6,31	- 8,99
Lig.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	16,61	+ 6,69	- 6,71
Hemicell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	22,87	+ 3,63	- 5,67
Literaturangabe		[215] *	[216] *	[217] *			

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-8. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Weizenstroh, Teil 1

Weizenstroh, Teil 1

w	wt%(an)	k.A.														
A	wt%(wf)	1,30	6,50	10,00	11,20	13,50	6,00	3,50	8,10	8,00	11,00	1,30	10,30	k.A.	k.A.	8,00
F	wt%(waf)	k.A.														
C _{fix}	wt%(waf)	k.A.														
C	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	52,60	k.A.									
H	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	5,90	k.A.									
O	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	39,42	k.A.									
N	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	2,08	k.A.									
S	wt%(waf)	k.A.														
Cell.	wt%(wf)	34,00	51,50	30,00	30,50	28,80	37,00	45,00	40,00	40,00	30,50	34,00	38,20	46,40	45,20	32,30
Lig.	wt%(wf)	18,00	30,00	19,00	16,40	18,60	24,00	16,00	21,00	14,00	18,00	18,00	23,40	18,30	10,90	17,10
Hemicell.	wt%(wf)	27,60	10,50	24,00	28,90	39,10	28,00	24,00	24,00	31,00	28,40	27,60	24,70	31,00	26,30	23,60
Literaturangabe		[176] *	[176] *	[176] *	[176] *	[218] *	[176] *	[219] *	[220] *	[180] *	[180] *	[180] *	[221] *	[222] *	[223] *	[224] *

ff

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-9. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Weizenstroh, Teil 2

Weizenstroh, Teil 2																	
w	wt%(an)	k.A.	k.A.	k.A.	15,10	12,90	13,01	10,50	k.A.	10,00	17,41	9,89	7,04	6,00	11,10	11,10	
A	wt%(wf)	9,60	k.A.	7,80	8,95	7,00	9,55	3,41	12,78	6,40	3,89	4,32	7,02	6,10	7,10	7,20	
F	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	80,62	81,51	78,62	81,58	k.A.	82,59	84,53	82,17	80,95	80,72	80,62	80,71	
C _{fix}	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	19,38	18,49	21,38	18,42	k.A.	17,41	15,47	17,83	19,05	19,28	19,38	19,29	
C	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	48,24	49,74	47,43	47,59	48,72	50,43	49,74	49,08	48,31	49,09	49,30	49,35	
H	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	6,07	6,33	5,65	5,98	5,87	6,20	6,10	5,95	5,87	5,96	6,42	6,42	
O	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	44,36	42,55	43,74	45,71	41,87	42,26	43,54	44,18	44,92	44,01	43,20	43,14	
N	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	0,80	1,06	0,59	0,57	0,78	0,75	0,61	0,45	0,47	0,53	0,48	0,48	ff
S	wt%(waf)	k.A.	k.A.	k.A.	0,25	0,17	0,32	0,12	0,45	0,18	0,09	0,20	0,17	0,09	0,17	0,17	
Cell.	wt%(wf)	36,60	44,50	33,20	k.A.												
Lig.	wt%(wf)	14,50	8,00	15,10	k.A.												
Hemicell.	wt%(wf)	24,80	30,10	24,60	k.A.												
Literaturangabe		[185] *	[225] *	[176] *	[226] *	[226] *	[188] *	[227] *	[228] *	[229] *	[188] *	[188] *	[188] *	[230] *	[231] *	[231] *	

* Daten über www.phyllis.nl

Tabelle 8-10. Übersicht über die Recherche zur Zusammensetzung von Weizenstroh, Teil 3

Weizenstroh, Teil 3														Mittelwert	Schwanknung		
w	wt%(an)	11,10	<i>k.A.</i>	7,10	<i>k.A.</i>	10,50	9,70	15,00	6,50	8,30	<i>k.A.</i>	8,70	6,00	10,60	+ 6,81	- 4,60	
A	wt%(wf)	6,70	8,90	3,20	4,50	4,80	5,90	8,90	7,50	5,20	7,70	3,07	1,38	6,86	+ 6,64	- 5,56	
F	wt%(waf)	80,28	78,27	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	79,94	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	82,16	82,07	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	84,47	81,28	+ 3,25	- 3,01	
C _{fix}	wt%(waf)	19,72	21,73	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	20,06	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	17,84	17,93	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	15,53	18,72	+ 3,01	- 3,25	
C	wt%(waf)	49,09	47,42	46,50	49,74	49,89	47,61	48,90	47,24	49,70	49,19	49,3	41,6	48,63	+ 3,97	- 7,03	
H	wt%(waf)	6,39	5,49	6,30	6,39	6,20	6,06	5,70	5,49	6,10	6,61	6,10	6,10	6,07	+ 0,54	- 0,58	
O	wt%(waf)	43,44	43,25	46,30	43,35	43,28	45,27	44,50	45,51	42,40	42,1	43,4	52,1	43,91	+ 8,19	- 4,49	
N	wt%(waf)	0,48	0,67	0,90	0,52	0,63	0,85	0,70	0,85	0,50	1,84	0,70	0,14	0,74	+ 1,34	- 0,60	
S	wt%(waf)	0,17	0,12	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	0,10	0,12	0,46	0,20	0,26	0,15	0,06	0,19	+ 0,27	- 0,13	
Cell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	37,65	+ 13,85	- 8,85												
Lig.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	17,79	+ 12,21	- 9,79												
Hemicell.	wt%(wf)	<i>k.A.</i>	26,57	+ 12,53	- 16,07												
Literaturangabe		[231] *	[190] *	[232] *	[233] *	[230] *	[193] *	[234] *	[235] *	[236] *	[237] *	[238] *	[239] *				

* Daten über www.phyllis.nl

B. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Herstellung von Biomassepellets

Tabelle 8-11. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Pelletierung von Biomassen und Agrarreststoffen inklusive eingestellter Herstellungsparameter (EPK-Einzelpresskanal; FMP-Flachmatrizenpresse; RMP-Ringmatrizenpresse)

Biomasse	Presse	w wt%	Bindemittel/ Zusatz (Anteil) (wt%)	Siebschnitt mm	Koller- drehzahl U/min	Abstand Koller- Matrize mm	Presskanal- durchmesser/ -länge mm/mm	Pelletier- temperatur ° C	Literaturverweis
Bambus	FMP*	16	-	0-2,0	235	k.A.	6/ k.A.	70	[97]
Birkenholz	RMP	13,1	-	0-4,0	3000	k.A.	8,0/ 37,5	110	[73]
Forstabfälle	RMP	9,5	-	0-4,0	3000	k.A.	8,0/ 60,0	102	[73]
Gartenabfälle	FMP	5	-	0-6,3	k.A.	k.A.	15/ 40	80-90	[240]
Gerstenstroh	EPK	12/15	-	0-0,8	-	-	6,4/ -	100	[64]
Gerstenstroh	RMP	19-23	-	0-2,8/ 0-8,0	k.A.	0,01	6,0/ 17,0	93	[76]
Gerstenstroh	RMP	12	Kieferspäne (2-12)	0-2,8/ 0-8,0	k.A.	0,01	6,0/ 17,0	94-105	[76]
Heu	RMP	12	-	0-4,0	148	0,25	6/ 30	75-80	[241]
Hirsestroh	FMP	33	-	0-4,8	380	k.A.	10/ k.A.	70	[26]
Hirsestroh	RMP	14-16	-	0-6,5	10650	k.A.	6,4/ 44,5	74-82	[242]
Hirsestroh	RMP	11	-	0-2,8	k.A.	k.A.	7,8/ 33,5	75-80	[243]
Kiefernholz	FMP	33	-	0-4,8	380	k.A.	10/ k.A.	70	[26]
Kiefernrinde	RMP	10,4	-	0-4,0	3000	k.A.	8,0/ 57,5	113	[73]
Luzerne	RMP	11	-	0-2,0	k.A.	k.A.	7,8/ 33,5	80-85	[243]
Maisstroh	EPK	12/15	-	0-0,8	-	-	6,4/ -	100	[64]
Maisstroh	FMP	33	-	0-4,8	380	k.A.	10/ k.A.	70	[26]
Maisstroh	FMP	33-34	-	0-4,8	1750	k.A.	8/ k.A.	>70	[80]
Maisstroh	FMP	33	-	0-4,8	380	k.A.	6/ k.A.	30-70	[60]
Maisstroh	FMP	15-25	-	0-5,0	1730	k.A.	6,0/ 3,8	90	[65]
Maisstroh	RMP	k.A.	-	0,34-0,66	k.A.	k.A.	9,8/ k.A.	51-81	[244]

Biomasse	Presse	w	Bindemittel/ Zusatz (Anteil)	Siebschnitt	Koller- drehzahl	Abstand Koller- Matrize	Presskanal- durchmesser/ -länge	Pelletier- temperatur	Literaturverweis
		wt%	(wt%)	mm	U/min	mm	mm/mm	° C	
Maisstroh	RMP	9-14	-	0-6,5	10650	<i>k.A.</i>	6,4/ 44,5	74-82	[242]
Mandelschnitt	RMP	<15	-	6,0-8,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	6,0/ <i>k.A.</i>	200	[245]
Miscanthus	FMP	25	-	0-5,0	1730	<i>k.A.</i>	6,0/ 3,8	90	[65]
Olivenschnitt	RMP	<15	-	6,0-8,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	6,0/ <i>k.A.</i>	200	[245]
Olivenzweige	EPK	<10	-	0-1,0	-	-	6,0/ -	150	[246]
Pappelholz	FMP	26-28	Maisstärke (3) + Sulfitablauge (1)	0-4,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	6,0/ 26,0	<i>k.A.</i>	[55]
Pappelholz	RMP	14,6	-	0-4,0	3000	<i>k.A.</i>	8,0/ 50,0	118	[73]
Pappelschnitt	RMP	<15	-	6,0-8,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	6,0/ <i>k.A.</i>	200	[245]
Pinienholz	FMP*	16	-	0-2,0	235	<i>k.A.</i>	6/ <i>k.A.</i>	70	[97]
Präriegras	RMP	9-11	-	0-6,5	10650	<i>k.A.</i>	4,0/ 31,8	74-82	[242]
Reisstroh	FMP*	15-16	-	0-2,0	235	<i>k.A.</i>	6,0/ 20,0	>70	[247]
Reisstroh	FMP*	15-16	Bambus (40)	0-2,0	235	<i>k.A.</i>	6,0/ 20,0	>70	[247]
Reisstroh	FMP*	17	Maisstärke (2)	0-4,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	8/ 32	<50	[248]
Reisstroh	<i>k.A.</i>	13-20	-	5,0-20,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	6,0/ <i>k.A.</i>	60-80	[75]
Rutenhirse	EPK	12/15	-	0-0,8	-	-	6,4/-	100	[64]
Rutenhirse	FMP	25	-	0-5,0	1730	<i>k.A.</i>	6,0/ 3,8	90	[65]
Rutenhirse	RMP	<i>k.A.</i>	-	0,34-0,66	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	9,8/ <i>k.A.</i>	51-81	[244]
Rutenhirse	RMP	12-18	-	0-6,3	342	<i>k.A.</i>	6/ 25	<i>k.A.</i>	[249]
Schilf	RMP	15,3	-	0-4,0	3000	<i>k.A.</i>	8,0/ 57,5	99	[73]
Schwingel	RMP	9	-	0-1,0	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	7,8/ 33,5	75	[243]
Triticale	RMP	10	-	0-2,8	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	7,8/ 33,5	87-90	[243]
Wacholderholz	FMP	33	-	0-4,8	380	<i>k.A.</i>	8/ <i>k.A.</i>	70	[26]
Weidenholz	RMP	13,8	-	0-4,0	3000	<i>k.A.</i>	8,0/ 57,5	115	[73]
Weizenstroh	EPK	12/15	-	0-3,2	-	-	6,4/ -	100	[64]
Weizenstroh	FMP	33	-	0-4,8	380	<i>k.A.</i>	8/ <i>k.A.</i>	70	[26]

Biomasse	Presse	w	Bindemittel/ Zusatz (Anteil)	Siebschnitt	Koller- drehzahl	Abstand Koller- Matrize	Presskanal- durchmesser/ -länge	Pelletier- temperatur	Literaturverweis
		wt%	(wt%)	mm	U/min	mm	mm/mm	° C	
Weizenstroh	FM P	25	-	0-5,0	1730	<i>k.A.</i>	6,0/ 3,8	90	[65]
Weizenstroh	RMP	9-14	-	0-6,5	10650	<i>k.A.</i>	6,4/ 44,5	74-82	[242]
Weizenstroh	RMP	14,7	-	0-4,0	3000	<i>k.A.</i>	8,0/ 55,0	100	[73]

*für die vorliegende Arbeit genutzte Flachmatrizenpresse Fa. Amandus Kahl, Typ 14-175

C. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Aktivierung von (pyrolysierten) Agrarreststoffen

Tabelle 8-12. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur chemischen Aktivierung und Gasaktivierung von Agrarreststoffen bzw. den pyrolysierten Feststoffen

Aktivierungsmittel	Biomasse	Literaturangabe
Zinkchlorid (s/aq)	Bagasse, Reisspelzen	[127]
	Flachsfaser	[128]
	Reisspelzen	[130]
	Kaffeesatz	[250]
	Maniokschalen	[251]
	Reisspelzen	[252]
	Dattelkerne	[253]
	Ölweidensamen	[254]
	Traubenstiele	[255]
	Apfelpülpe	[256]
Phosphorsäure	Süßholz, Reisspelzen, Pistazienschalen, Aprikosensteine, Mandelschalen, Walnusschalen	[126]
	Bagasse, Reisspelzen	[127]
	Reisspelzen	[130]
	Kaffeesatz	[250]
	Kaffeebohnenhülsen	[257]
	Maiskolben	[258]
		[259]
	Apfelpülpe	[260]
		[256]
	Kraftlignin	[261]
	Eukalyptusholz	[262]
	Ringelblumenstroh	[263]
	Kork	[264]
	Schilfblätter	[265]
	Dattelkerne	[131]
	Reisstroh	[266]
Reisspelzen, Riesenschilf	[136]	
Natriumhydroxid (s/aq)	Bagasse, Reisspelzen	[127]
	Reisspelzen	[130]
	Reisstroh	[5]
	Bagasse	[145]
	Kork	[264]
Kaliumhydroxid (s/ aq)	Kork	[264]
	Apfelpülpe	[256]
	Reisstroh	[5]
		[267]
	Sojaölpresskuchen Baumwollstiele	[142] [268]
Natriumhydroxid (aq)	Reisspelzen	[269]
	Maisstroh	[143] [270]
Kaliumhydroxid (aq)	Reisspelzen	[269]
		[143]
		[271]
		[272]
	Maisstroh	[270]
	Maiskolben	[273]
		[274]
Reisstroh Kaffeeendokarp	[275] [267] [276]	

		Pinienkernhülsen	[277]
		Tannenholz, Pistazienschalen	[278]
			[279]
	Salzsäure	Reisspelzen	[130]
		Pinienkernhülsen	[277]
		Durianfruchtschalen	[280]
Gasaktivierung der pyrolysierten Biomassen	Kohlendioxid	Bagasse, Reisspelzen	[127]
		Dattelkerne	[253]
		Maiskolben	[275]
		Olivenkerne	[151]
			[281]
		extrahierte Zistrosen	[282]
		Pistazienschalen	[283]
		Ölpalmenschalen	[284]
		Durianfruchtschalen	[280]
		Maisstroh	[259]
	Eichenholz	[285]	
	Kaffeeendokarp	[276]	
	Wasserdampf	Tannenholz, Pistazienschalen	[278]
			[279]
		Maiskolben	[258]
		extrahierte Zistrosen	[282]
		Olivenkerne	[151]
		[281]	
Mahagonispäne, Reisspelzen		[286]	
Mandelschalen, Walnussschalen, Mandelbaumäste,	[287]		
	Olivenkerne	[288]	
	Bagasse	[288]	
	Kaffeeendokarp	[276]	
Wasserdampf mit Kohlendioxid	Olivenkerne	[281]	
	Kokoschalen	[289]	
	Ölpalmenschalen	[290]	
		Pappelrinde	[291]

D. Übersicht über ausgewählte, wissenschaftliche Veröffentlichungen zur Herstellung (geformter) Kohlenstoffadsorbentien aus Reisstroh und Bagasse

Tabelle 8-13. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Verarbeitung von Reisstroh zu (geformten) Kohlenstoffadsorbentien

Literatur- angabe	Vorbehandlung	Pyrolyse	Nachbehandlung	Eigenschaften Anwendungsgebiet
Herstellung geformter Adsorbentien aus Biomasseagglomeraten				
[113]	Mahlen, sieben: < 88, 88 - 150, 150 - 250, 250 - 425 µm Wassergehalteinstellung durch Wasserzugabe Agglomeration: Einzelpresskanal (d = 8 mm, p = 0,5; 1; 1,5; 3,0; 6,5 MPa)	T _{PyR} = 600 °C t _{PyR} = 50 min N ₂ -Atmosphäre <i>Festbettreaktor</i>	k.A.	S _{BET} = 93 - 160 m ² g ⁻¹ Y = 69,2 - 72,3 wt%
[155-157]	Mahlen: 0,84 - 2,0 mm Mischen mit Bindemitteln (Melasse, Teer) bei 80 bzw. 140 °C Brikkettierung in geschlossener Pressform bei ~ 50 MPa Abkühlen bei Raumtemperatur	T _{PyR} = 750 °C t _{PyR} = 1 h N ₂ -Atmosphäre <i>Retortenofen</i>	Brechen, Sieben der Briketts: 0,42 - 1,7 mm CO ₂ -Aktivierung (13 %) bei 900 °C für 4 - 20 h Waschen mit HCl (0,1 M) Waschen mit Wasser bis pH ~ 6 - 8 Trocknen (50 °C) über Nacht	S _{BET} = 100 - 160 m ² g ⁻¹ pH = 8,0 - 8,9 Asche: 19 - 28 wt% <i>u.a. Entfernung von Paracetamol- und Ibuprofen-Verunreinigungen aus wässrigen Lösungen</i>
Herstellung pulverförmiger Adsorbentien				
[2]	Trocknung bei 110 °C für 2 h	zweistufige Pyrolyse: (1) T _{PyR} = 280 °C (5 K min ⁻¹) t _{PyR} = 2 h (2) T _{PyR} = 450 °C (10 K min ⁻¹) t _{PyR} = 2 h	Mischen mit KOH-Pulver im Verhältnis 1:2, Wasserzugabe bis 4 mol/l (Einwirken 30 min) Nachpyrolyse: (1) T _{PyR} = 450 °C (10 K min ⁻¹) t _{PyR} = 2 h (2) T _{PyR} = 850 °C (10 K min ⁻¹) t _{PyR} = 3 h Waschen mit Wasser bis zur Neutralität Trocknung bei 110 °C für 12 h	S _{BET} = 1305 m ² g ⁻¹ C _{ges} : 41,9 wt% <i>Adsorption von Carbofuran</i>

[134]	Unterschiedliche mechanische Vorbehandlung (u.a. zerkleinern, mahlen, pülpfen) alle: Imprägnierung mit H ₃ PO ₄ für 1 h	T _{Pyr} = 450 °C (5 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 2 h N ₂ -Atmosphäre	Soxhlet-Extraktion mit Wasser für 5 Tage	S _{BET} = 368 - 857 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,48 - 0,91 cm ³ g ⁻¹ MB-Adsorption: 34,4 - 107,1 mg g ⁻¹ Y = 55,6 - 65,3 wt%
[266]	Imprägnierung mit H ₃ PO ₄ für 1 h	T _{Pyr} = 450 - 500 °C (5 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 0 - 2 h N ₂ -Atmosphäre	Soxhlet-Extraktion mit Wasser für 5 Tage Trocknung (105 °C) über Nacht	S _{BET} = 27 - 786 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,04 - 1,05 cm ³ g ⁻¹ MB-Adsorption: 21,4 - 111,5 mg g ⁻¹ Asche: 36,4 - 65,5 wt% Y = 16,7 - 53,3 wt%
[292]	k.A.	T _{Pyr} = 400 - 500 °C t _{Pyr} = 3 h O ₂ -reduzierte Bedingungen	k.A.	S _{BET} = 111,5 m ² g ⁻¹ pH = 10,58 <i>Minderung NH₃-Emissionen nach Harnstoffdüngung im Reisanbau</i>
[293]	k.A.	T _{Pyr} = 500 °C t _{Pyr} = 2 h <i>automatisierter Muffelofen</i>	Mahlen: < 0,25 mm	S _{BET} = 14,5 m ² g ⁻¹ pH = 10,3 Asche: 65,3 wt% Y = 67 wt% <i>Nickel-Immobilisierung in verschmutzten Böden</i>
[294]	tlw. Behandlung mit FeCl ₃ -Lösung oder KOH	T _{Pyr} = 400 °C; 600 °C t _{Pyr} = 2 h	Mahlen: < 0,5 mm tlw. Waschen mit HCl oder Behandlung mit KOH oder hydrothermale Nachbehandlung	S _{BET} = 42,1 - 189,2 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,11 - 0,33 cm ³ g ⁻¹ C _{fix} : 8,4 - 12,8 wt% F: 44,2 - 55,9 wt% Asche: 23,9 - 36,1 wt% <i>Entfernung von NO₃⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺ aus wässrigen Lösungen</i>
[295]	k.A.	T _{Pyr} = 300 °C t _{Pyr} = 1 h O ₂ -reduzierte Bedingungen	tlw. Behandlung mit NaOH und CH ₃ COOH oder H ₃ PO ₄ oder HNO ₃ tlw. zusätzliche Beladung mit Fe ²⁺ , Fe ³⁺	S _{BET} = 28,1 - 185,3 m ² g ⁻¹ <i>Tetracyclin-Entfernung aus Abwasser</i>
[296]	Mahlen, sieben: < 4 mm Trocknung für 24 h	T _{Pyr} = 300; 400; 500; 600 °C (5 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 2 h N ₂ -Atmosphäre <i>Röhrenofen</i>	k.A.	S _{BET} = 0,31 - 1,78 m ² g ⁻¹ <i>Entfernung von NH₃-N aus wässrigen Lösungen</i>
[297]	Vorzerkleinern: 0,5 - 1 mm Trocknung (70 °C) für 48 h Mahlen: < 1 mm	T _{Pyr} = 300; 450; 600 °C t _{Pyr} = 1 h CO ₂ -Atmosphäre	k.A.	<i>Urea-Sorption aus wässriger Lösung und Regenerierbarkeit</i>

[298]	Lufttrocknung Mahlen: < 2 mm	$T_{\text{Pyr}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{Pyr}} = 2 \text{ h}$ O ₂ -reduzierte Bedingungen	tlw. Behandlung mit MgCl ₂ -Lösung für 4 h bei Raumtemperatur Abzentrifugieren der Lösung Trocknung (80 °C)	$S_{\text{BET}} = 24,88 - 369,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,05 - 0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Asche: 41,01 - 60,56 wt% <i>Entfernung von N und P aus eutrophen Gewässern</i>
[299]	Lufttrocknung Schneiden: 5 - 10 mm	$T_{\text{Pyr}} = 400; 500; 600; 700 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{Pyr}} = 1; 1,5; 2 \text{ h}$	Mahlen: < 1 mm Waschen in Wasser (2 h bei 90 °C) NaOH (10 M) bei 85 °C für 6 h Trocknung bei 110 °C für 48 h	pH: 7,8 - 9,6 C_{fix} : 6,3 - 13,7 wt% F: 41,6 - 50,6 wt% Asche: 31,2 - 40,6 wt% <i>Pflanzenversorgung mit Nährstoffen</i>
[300]	k.A.	$T_{\text{Pyr}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 K min ⁻¹) $t_{\text{Pyr}} = 0,5 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre	Waschen mit HCl (3x für je 2 h) Waschen mit Wasser Trocknung (110 °C über Nacht)	$S_{\text{BET}} = 167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,164 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <i>Entfernung von Ba und Sr aus salzhaltigen Wässern</i>
[301]	Mahlen, Sieben: < 0,3 mm	$T_{\text{Pyr}} = 400; 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 K min ⁻¹) $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ Muffelofen	Waschen mit HCl (0,1 M) tlw. Altern im Klimaschrank	$S_{\text{BET}} = 4,0 - 161,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH = 9,4 - 11,3 Asche: 40,7 - 53,0 wt% <i>Entfernung von Cd, Ni, NH₃ aus wässrigen Lösungen</i>
[302]	Trocknung	$T_{\text{Pyr}} = 300; 500; 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (10 K min ⁻¹) $t_{\text{Pyr}} = 1 \text{ h}$ O ₂ -reduzierte Atmosphäre	Sieben: < 0,15 mm	$S_{\text{BET}} = 6,8 - 115,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH = 7,9 - 10,7 Y = 62,0 - 70,0 wt% <i>Entfernung von Pb aus wässrigen Lösungen</i>
[303]	k.A.	$T_{\text{Pyr}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{Pyr}} = 2 \text{ h}$ O ₂ -reduzierte Atmosphäre	Mahlen, sieben: < 0,15 mm Waschen mit H ₃ PO ₄ (14 5ig; 25 °C, 24 h) Waschen mit dest. Wasser Trocknen	$S_{\text{BET}} = 227,6 - 372,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,14 - 0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Asche: 44,0 - 60,7 wt% <i>Entfernung von Tetracycline aus wässrigen Lösungen</i>
[304]	Mahlen, Sieben: < 0,3 mm	$T_{\text{Pyr}} = 400; 700 \text{ }^\circ\text{C}$ (15 K min ⁻¹) $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ Muffelofen	tlw. Waschen mit HCl (0,1 M)	$S_{\text{BET}} = 4,4 - 161,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH = 10,7 - 11,7 Asche: 40,7 - 52,2 wt% Y = 63,0 - 73,0 wt% <i>Entfernung von Cd und Ni aus wässrigen Lösungen</i>

[305]	Waschen Trocknen Mahlen: 0,1 - 5 mm	$T_{\text{Pyr}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{Pyr}} = 1 \text{ h}$ N_2 -Atmosphäre	Sieben: 0,250 mm Waschen mit dest. Wasser Trocknen (105 °C) tlw. Behandlung mit HNO_3 und H_2SO_4 (2 h), Waschen mit Wasser und Isopropnaol tlw. weitere Behandlung mit NH_3 - und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung	$S_{\text{BET}} = 154,3 - 170,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,146 - 0,163 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <i>Entfernung von Cd aus wässrigen Lösungen</i>
[306]	Cd-belastetes Reisstroh vom Feld Trocknung (60 °C)	$T_{\text{Pyr}} = 300; 500; 700 \text{ }^{\circ}\text{C} (10 \text{ K min}^{-1})$ $t_{\text{Pyr}} = 1 \text{ h}$ O_2 -reduzierte Atmosphäre	k.A.	$S_{\text{BET}} = 1,8 - 188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH = 7,5 - 10,5 Y = 56,0 - 70,2 wt% <i>Verarbeitung von kontaminiertem Reisstroh und Cd-Rückgewinnung</i>
[307]	Schneiden Waschen mit deion. Wasser Trocknen (80 °C)	$T_{\text{Pyr}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{Pyr}} = 4 \text{ h}$ N_2 -Atmosphäre	Waschen mit HCl (0,1 M) Waschen mit deion. Wasser Trocknen (80 °C) Mahlen, sieben: 0,15 mm	$S_{\text{BET}} = 116 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH = 11,3 $V_{\text{Pore}} = 0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <i>Ad- und Desorption von Di-n-Butyl- Phthalat</i>
[308]	Lufttrocknung Mahlen: < 0,149 mm Trocknen (105 °C, 24 h) Mischen mit Klärschlamm 1:1	$T_{\text{Pyr}} = 300 - 700 \text{ }^{\circ}\text{C} (20 \text{ K min}^{-1})$ $t_{\text{Pyr}} = 1 \text{ h}$ N_2 -Atmosphäre	k.A.	$S_{\text{BET}} = 6,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,0566 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $C_{\text{fix}}: 0,4 - 2,9 \text{ wt}\%$ F: 31,6 - 63,2 wt% Asche: 36,4 - 65,5 wt% Y = 52,0 - 67,9 wt% <i>Möglichkeiten zur stofflichen Klärschlammnutzung</i>
[309]	Trocknen (60 °C, 24 h) Zerkleinern: < 50 mm	$T_{\text{Pyr}} = 400; 600 \text{ }^{\circ}\text{C} (3 \text{ K min}^{-1})$ $t_{\text{Pyr}} = 1 \text{ h}$ N_2 -Atmosphäre	Waschen mit HF (10%ig) und HCl (1M)	$S_{\text{BET}} = 7,0 - 127 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,05 - 0,371 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pH: 3,2 - 3,9 <i>Adsorption von Pyrazosulfuronethyl</i>
[310]	k.A.	$T_{\text{Pyr}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{Pyr}} = 1 \text{ h}$ <i>Festbettreaktor (gerührt)</i>	Mahlen, sieben: 300 - 710 μm tlw. Herstellung von Kugeln mittels Na- Alginats und CaCl_2	$S_{\text{BET}} = 44,4 - 71,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH: 9,6 - 10,0 $C_{\text{fix}}: 40,1 - 58,6 \text{ wt}\%$ Asche: 20,5 - 31,2 wt% <i>Strontiumadsorption im Batch- Festbettsystem</i>

[311]	<p>Vorzerkleinerung: 2 - 3 cm Aktivieren mit NaOH (2 wt%) für 48 h Spülen mit Wasser bis Neutralität Trocknen tlw. zusätzliche Aktivierung mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$</p>	<p>tlw. Voroxidierung mit Luft bei 200 °C für 2 h $T_{\text{PYR}} = 500 - 800 \text{ °C}$ (20 K min⁻¹) N₂-Atmosphäre <i>Röhrenofen</i></p>	<p>Waschen mit HCl (1 M) Spülen mit heißem Wasser Trocknen im Vakuumtrockenschrank (105 °C) für 24 h</p>	<p>$S_{\text{BET}} = 351 - 1154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,168 - 0,670 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ MB-Adsorption: 59,9 - 129,5 mg g⁻¹ Y = 51,0 - 84,4 wt%</p>
[312]	<p>Waschen mit Wasser Trocknen (110 °C) für 24 h Schneiden Imprägnieren mit H₂SO₄ (konz.) Trocknen (110 °C) für 24 h Vorpyrolyse bei 450 °C für 5 h</p>	<p>Mikrowellenpyrolyse (700 W) für 20 min <i>Glasreaktor</i></p>	<p>Waschen mit Wasser KOH-Waschen (Säureneutralisierung) Waschen mit Wasser bis pH = 6,5 Trocknen (105 °C) Sieben: < 120 µm</p>	<p>pH = 6,5 <i>Entfernung von Quecksilberionen aus wässrigen Lösungen</i></p>
[96]	<p>Reinigen und Schneiden: 1,0 - 1,5 cm Trocknen (110 °C) für 4 h tlw. Aktivierung mit KOH oder H₃PO₄ für 24 h mit anschließender Trocknen und Vorpyrolyse bei 400 °C für 1 h tlw. Vorpyrolyse bei 400 °C für 1 h und anschließende Aktivierung mit KOH oder H₃PO₄ für 24 h und Trocknen</p>	<p>$T_{\text{PYR}} = 700 \text{ °C}$ $t_{\text{PYR}} = 1 \text{ h}$</p>	<p>tlw. CO₂-Aktivierung für 1 h bei 700 °C Waschen aller Proben mit deion. Wasser Trocknen (110 °C) für 1 h</p>	<p>$S_{\text{BET}} = 158,1 - 1973,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,13 - 1,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ MB-Adsorption: 34,7 - 527,6 mg g⁻¹ Y = 64,4 - 89,5 wt% <i>Entfärben von wässrigen Lösungen (Methylenblau, Kongorot)</i></p>
[313]	<p>Schneiden: 3 cm Trocknen (110 °C) für 3 h</p>	<p>$T_{\text{PYR}} = 700 - 900 \text{ °C}$ (10 K min⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 0 - 1 \text{ h}$ N₂-Atmosphäre</p>	<p>CO₂-Aktivierung (700 - 900 °C) für 1 - 6 h Mahlen: < 65 µm</p>	<p>$S_{\text{BET}} = 280 - 790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,13 - 1,13 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Asche: 30,4 - 73,3 wt%</p>
[129]	<p>Trocknen (105 °C) über Nacht Mahlen, sieben: auf 0,3 - 0,45 µm Zugabe von 10 % verschiedener Metallchloride, -oxide, -carbonate oder Zeolithe</p>	<p>$T_{\text{PYR}} = 350 - 500 \text{ °C}$ (10 K min⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 1 \text{ h}$ N₂-Atmosphäre <i>Labor-Festbettreaktor</i></p>	<p>k.A.</p>	<p>Y = 51,4 - 64,8 wt%</p>
[314]	<p>Trocknen (105 °C) für 24 h Mahlen: < 1 mm Aktivierung mit NaOH (1 M) bei 121 °C, 15 psi für 20 min mit anschließendem Wasserwaschen bis pH ~ 7 und Trocknen tlw. H₃PO₄-Aktivierung (7,7 M) bei 85 °C für 2 h mit anschließendem Trocknen und Waschen</p>	<p>$T_{\text{PYR}} = 500 \text{ °C}$ (20 K min⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 2 \text{ h}$ N₂-Atmosphäre</p>	<p>mehrfaches Waschen mit HCl (1 M) und HCl+HF (1 M) Waschen mit Wasser bis pH ~ 7 Trocknen (60 °C)</p>	<p>$S_{\text{BET}} = 12,3 - 581,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,03 - 0,37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Asche: 13,0 - 25,6 wt% <i>Bodenzusatz oder Altlastsanierung zur Metalladsorption</i></p>

[315, 316]	Trocknen (60 °C) für 24 h Schneiden: < 5 cm	T _{Pyr} = 400, 600 °C (3 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 1 h N ₂ -Atmosphäre Muffelofen	Mahlen: < 0,154 mm	S _{BET} = 10,2 - 20,4 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,02 - 0,03 cm ³ g ⁻¹ pH = 8,1 - 11,1 <i>Bodenzusatz zur Adsorption und bedarfsgerechten Verfügbar des Herbizids PYRAZO</i>
[103]	Lufttrocknen, Vorzerkleinern Mahlen, Sieben: < 0,25 mm Mischen mit Eierschalen < 0,25 mm in einer Kugelmühle	T _{Pyr} = 800 °C (5 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 2 h N ₂ -Atmosphäre Rohröfen	k.A.	S _{BET} = 7,9 - 25,8 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,01 - 0,05 cm ³ g ⁻¹ <i>Phosphatadsorption aus wässrigen Lösungen/ Multifunktionsdünger</i>
[317]	k.A.	T _{Pyr} = 500 °C t _{Pyr} = 0,5 h	Sieben: 85 - 425 µm Imprägnieren mit KOH (8 M) für 3 h Trocknen (105 °C) über Nacht Nachpyrolyse bei 550, 650, 750, 850 °C für 0,5 h unter N ₂ -Atmosphäre Waschen mit deion. Wasser und HCl (0,1 M) Waschen mit deion. Wasser bis pH ~ 7 Trocknen (105 °C) über Nacht tlw. zusätzliche Imprägnierung mit Ni	S _{BET} = 6,0 - 1330,5 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,20 - 0,52 cm ³ g ⁻¹ Asche: 13,6 - 45,0 wt% <i>u.a. Entfernung von Paracetamol- und Ibuprofen-Verunreinigungen aus wässrigen Lösungen</i>

Tabelle 8-14. Übersicht ausgewählter, wissenschaftlicher Veröffentlichungen zur Verarbeitung von Bagasse zu (geformten) Kohlenstoffadsorbentien

Literatur- angabe	Vorbehandlung	Pyrolyse	Nachbehandlung	Eigenschaften Anwendungsgebiet
<i>Herstellung geformter Adsorbentien aus Biomasseagglomeraten</i>				
[155–157]	Mahlen: 0,84 - 2,0 mm Mischen mit Bindemitteln (Melasse, Teer) bei 80 bzw. 140 °C Brikettierung in geschlossener Pressform bei ~ 50 MPa Abkühlen bei Raumtemperatur	$T_{\text{PYR}} = 750 \text{ °C}$ $t_{\text{PYR}} = 1 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre <i>Retortenofen</i>	Brechen, Sieben der Briketts: 0,42 - 1,7 mm CO ₂ -Aktivierung (13 %) bei 900 °C für 4 - 20 h Waschen mit HCl (0,1 M) Waschen mit Wasser bis pH ~ 6 - 8 Trocknen (50 °C) über Nacht	$S_{\text{BET}} = \sim 100 - 160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pH = ~8,0 - 8,9 Asche: ~19 - 28 wt% <i>u.a. Entfernung von Paracetamol- und Ibuprofen-Verunreinigungen aus wässrigen Lösungen</i>
[318]	Sieben: < 1,7 mm Trocknen (105 °C) für 1 h Brikettierung mit Laborpresse (d = 1,5 cm, h = 1,0 cm)	$T_{\text{PYR}} = 850 \text{ °C}$ (14 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 1 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre <i>Festbettreaktor</i>	CO ₂ -Aktivierung bei 850 °C für 0,5 – 4,5 h tlw. HCl-Wäsche (0,1 M) für 5 min, anschließend Waschen und Trocknen Mahlen, Sieben: 1,0 - 2,8 mm	$S_{\text{BET}} = 4,3 - 844 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,01 - 0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Y = 26,0 wt% <i>Zuckerentfärbung</i>
<i>Herstellung geformter Adsorbentien durch Agglomeration des pyrolysierten Feststoffs</i>				
[319]	Waschen mit Wasser Trocknen (85 °C) für 24 h Mahlen in Kugelmühle	$T_{\text{PYR}} = 500 \text{ °C}$ (10 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 1,5 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre <i>Muffelofen</i>	Mischen mit Alginatlösung, Tropfen in CaCl ₂ -Lösung, Waschen der Agglomerate	MB-Adsorption: 30,1 – 113,0 mg g ⁻¹ <i>Methylenblauadsorption</i>
<i>Herstellung pulverförmiger Adsorbentien</i>				
[320]	Waschen mit Wasser Trocknen (110 °C) für 10 h Mahlen: < 0,3 mm H ₃ PO ₄ -Aktivierung (15 wt%) für 24 h, mit anschließendem Trocknen (6 h bei 110 °C)	$T_{\text{PYR}} = 500 \text{ °C}$ (5 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 1,5 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre <i>Glasreaktor</i>	Aktivierung mit konz. H ₂ SO ₄ und HNO ₃ Filtrieren, Waschen bis pH~7, Trocknen Aktivierung mit Na ₂ S ₂ O ₄ und CH ₃ COOH Filtrieren, Waschen bis pH~7, Trocknen Lagerung im Vakuumtrockenschrank (105 °C)	$S_{\text{BET}} = 61 - 978 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,13 - 1,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Y = 53,4 – 57,2 wt% <i>Cu(II)-Adsorption</i>
[321]	Trocknen (105 °C) für 12 h Mahlen: 20 - 50 µm tlw. H ₃ PO ₄ -Aktivierung (30 wt%) für 12 h tlw. NaOH-Aktivierung (30 wt%) für 12 h mit anschließendem Trocknen (12 h bei 85 °C)	$T_{\text{PYR}} = 750 - 850 \text{ °C}$ $t_{\text{PYR}} = 1 - 1,5 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre <i>Glasreaktor</i>	tlw. CO ₂ -Aktivierung (850 °C) für 1,5 h tlw. Waschen bis pH~7, Trocknen (8 H bei 85 °C)	$S_{\text{BET}} = 1149 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 1,73 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <i>CO₂-Adsorption</i>

[322]	Waschen mit Wasser Lufttrocknen Mahlen, Trocknen (125 °C) für 24 h H ₃ PO ₄ -Aktivierung (15 wt%) für 24 h, mit anschließendem Trocknen (6 h bei 110 °C)	T _{Pyr} = 500 °C t _{Pyr} = 2 h	tlw. H ₃ PO ₄ -Aktivierung (30 wt%) für 24 h Waschen bis pH~7 Trocknen (50 °C) für 4 h Sieben: 100 - 220 µm	S _{BET} = 119,8 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,09 cm ³ g ⁻¹ <i>Adsorption von 3-Aminopyridin</i>
[323]	Lufttrocknung für 62 h	T _{Pyr} = 600 °C t _{Pyr} = 1 min N ₂ -Atmosphäre <i>Muffelofen</i>	Mahlen chem. Aktivierung mit H ₃ PO ₄ und ZnCl ₂ (20 - 40 wt%) für 16 h bei 600 °C Waschen bis pH~7 Trocknen (110 °C) für 48 h	Y = 41 wt% <i>Zuckerrohrsaftreinigung</i>
[324]	Trocknen Mahlen, Sieben: 0,6 - 0,8 mm CH ₄ N ₂ O-Behandlung (5 - 25 wt%) für 12 h Trocknen (105 °C) für 12 h	T _{Pyr} = 600 °C (10 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 0,5 h N ₂ -Atmosphäre	Waschen Trocknen (105 °C für 12 h) Aktivierung mit KOH für 12,5 h und Trocknen (105 °C) für 12 h Nachpyrolyse (500 - 800 °C) für 1 h unter N ₂ -Atmosphäre Waschen mit HCl und Wasser bis pH~7 Trocknen (105 °C) für 12 h	S _{BET} = 3,5 - 1947 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,01 - 1,03 cm ³ g ⁻¹ <i>CO₂-Adsorption</i>
[127]	Trocknen (110 °C) für 6 h Mahlen, Sieben: < 2,0 mm Mischen mit ZnCl ₂ , NaOH, H ₃ PO ₄ oder Wasser (85 °C)	T _{Pyr} = 400 - 800 °C t _{Pyr} = 0,5 - 1 h N ₂ -Atmosphäre <i>Festbettreaktor</i>	tlw. CO ₂ -Aktivierung bei 600 - 700 °C für 0,5 h	S _{BET} = 13 - 674 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,01 - 0,34 cm ³ g ⁻¹ Asche: 36,5 wt%
[325]	Waschen und Trocknen Mahlen, Sieben: 1 - 2 mm	T _{Pyr} = 700 °C N ₂ -Atmosphäre	KOH-Aktivierung mit Mikrowellenpyrolyse (600 W; 2,45 GHz) für 5 min Waschen mit HCl (0,1 M) und Wasser bis pH~7	S _{BET} = 29 - 1621 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,02 - 0,98 cm ³ g ⁻¹ <i>Ammoniak- und Phosphatadsorption aus Deponiesickerwasser</i>
[326]	Waschen, Trocknen Schneiden, Sieben: 0,05 mm tlw. Aktivierung mit H ₃ PO ₄ (28 wt%), ZnCl ₂ (50 wt%) für 24 h	T _{Pyr} = 600 °C t _{Pyr} = 1 h <i>Muffelofen</i>	<i>k.A.</i>	S _{BET} = 29 - 1621 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,02 - 0,98 cm ³ g ⁻¹ <i>Entfärben wässriger Lösungen</i>
[327]	Trocknen (110 °C) für 48 h Mahlen in Messermühle	T _{Pyr} = 400 °C (20 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 0,5 h N ₂ -Atmosphäre	NaOH-Aktivierung für 2 h Trocknen (110 °C) für 48 h Nachpyrolyse (700 °C) für 1,5 h Waschen mit HCl (0,1 M) und Wasser bis pH~7 Trocknen (110 °C) für 24 h ggf. Modifikation mit AgNP	S _{BET} = 1489 - 1581 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,67 - 0,70 cm ³ g ⁻¹ Y = 50 wt% MB-Adsorption: 374 - 396 mg g ⁻¹ <i>Umweltsanierung (v.a. Abwasser- und Wasserreinigung)</i>

[328]	Waschen, Trocknen (70 °C) für 24 h	$T_{\text{PYR}} = 600 \text{ °C}$ $t_{\text{PYR}} = 1 \text{ h}$ <i>Muffelofen</i>	Waschen, Trocknen (70 °C) für 24 h Sieben: 1 - 2 mm	<i>Phenoladsorption aus wässrigen Lösungen</i>
[329]	<i>k.A.</i>	$T_{\text{PYR}} = 400 \text{ °C}$ (5 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 4 \text{ h}$	H ₃ PO ₄ -Aktivierung (85 wt%) bei 85 °C für 4 h Vakuumtrocknung (110 °C) für 24 h Nachpyrolyse (600 - 800 °C) für 1 h Waschen mit heißem Wasser bis pH~7 Waschen mit kaltem Wasser Trocknen (110 °C)	$S_{\text{BET}} = 169 - 677 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,246 - 0,424 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Y = 47 - 64 wt%
[330]	Trocknen (110 °C) für 6 h Mahlen, Sieben: 0,5 - 2,0 mm Mischen mit ZnCl ₂ -Lösung (80 - 100 °C) für 2 h	$T_{\text{PYR}} = 700 \text{ °C}$ $t_{\text{PYR}} = 0,5 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre <i>Drehrohrföfen</i>	CO ₂ -Aktivierung (700 °C) für 30 min Brechen Waschen mit HCl (0,1 M) und Wasser Trocknen (105 °C) für 6 h	$S_{\text{BET}} = 864 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Asche: 40,6 wt%
[288]	Lufttrocknung für 3 Tage Mahlen, Sieben: 0,425 - 0,850 mm	$T_{\text{PYR}} = 460 \text{ °C}$ (17 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 1 \text{ h}$ $p_{\text{PYR}} = 8 \text{ kPa}$ <i>Vakuumreaktor</i>	Gasaktivierung mit Gemisch aus Dampf (60 mol%) und N ₂ (700 - 900 °C) für 1 h	$S_{\text{BET}} = 259 - 570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,136 - 0,526 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Asche: 12,8 - 22,7 wt% MB-Adsorption: 3890 - 5220 mg g ⁻¹ <i>Entfärben von Abwasser</i>
[331]	Trocknen (110 °C) für 24 h	$T_{\text{PYR}} = 450 \text{ °C}$ (5 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 2 \text{ h}$ Dampf-atmosphäre	weitere Dampfkaktivierung (750 - 840 °C) für 2 h Mahlen, Waschen, Trocknen Sieben: 0,25 - 0,42 mm	$S_{\text{BET}} = 446 - 593 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,287 - 0,445 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <i>Abwasserreinigung</i>
[332]	Waschen und Lufttrocknen Mahlen, Sieben: 0,18 - 0,25 mm Aktivierung mit ZnCl ₂ (50 °C) für 1 h Vakuumtrocknung (100 °C) 24 h	$T_{\text{PYR}} = \text{k.A.}$ (5 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 0,67 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre	HCl-Waschen (0,5 M) Waschen mit Wasser Trocknen (110 °C) Mahlen in Kugelmühle	<i>Chrom(VI)-Adsorption aus wässrigen Lösungen</i>
[333]	Mahlen: 0,3 - 0,6 mm ZnCl ₂ -Aktivierung	$T_{\text{PYR}} = 500 \text{ °C}$ (10 K min ⁻¹) $t_{\text{PYR}} = 0,5 \text{ h}$ N ₂ -Atmosphäre	<i>k.A.</i>	$S_{\text{Langmuir}} = 5 - 790 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{Pore}} = 0,003 - 0,288 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ <i>Adsorption von Säurefarbstoff aus wässrigen Lösungen</i>
[334]	Aktivierung mit H ₂ SO ₄ (150 - 165 °C) für 24 h Waschen mit Wasser Trocknen (105 - 110 °C) für 24 h	$T_{\text{PYR}} = 800 - 850 \text{ °C}$ $t_{\text{PYR}} = 0,5 \text{ h}$	Mahlen, Sieben: < 0,044 mm	$S_{\text{BET}} = 960 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ Asche: 52 wt% <i>Cd(II)- und Zn(II)-Adsorption aus wässrigen Lösungen</i>

[335]	Waschen, Trocknen (60 °C) für 10 h Mahlen, Sieben: < 0,075 mm tlw. Aktivieren mit CaCl ₂ oder KOH (80 °C) für 8 h	T _{Pyr} = 800 °C (5 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 2 h N ₂ -Atmosphäre	tlw. Aktivieren mit KOH Waschen mit HCl (1 M) und Wasser Trocknen (80 °C) für 12 h	S _{BET} = 432 - 1209 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,314 - 1,231 cm ³ g ⁻¹ <i>Entfernung organischer Schadstoffe aus wässrigen Lösungen</i>
[336]	Waschen mit HCl und Wasser Trocknen	T _{Pyr} = 200 °C (10 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 2 h <i>Muffelofen</i>	tlw. Dampfaktivierung (400 °C) für 1 h Waschen mit HCl (1 M) und Wasser Trocknen, Sieben: 0,063 - 0,18 mm	S _{BET} = 537 m ² g ⁻¹ <i>Hg(II)-Entfernung aus Abwässern</i>
[337]	<i>k.A.</i>	T _{Pyr} = 300 °C t _{Pyr} = 1 h N ₂ -Atmosphäre	Dampfaktivierung (800 °C) für 0,5 - 2 h	S _{BET} = 1394 m ² g ⁻¹ Y = 83 wt% <i>Entfärbung von Melasseabwässern</i>
[338]	Waschen, Trocknen (105 °C) für 8 h Mahlen, Sieben: 0,10 - 0,15 mm tlw. Waschen mit Aceton oder Benzol für 2 h, Filtern, Trocknen (105 °C) für 8 h	T _{Pyr} = 450 °C t _{Pyr} = 0,25 h N ₂ -Atmosphäre	<i>k.A.</i>	Asche: 1 - 2 wt% <i>Insektizid-Entfernung aus Wasser</i>
[339]	Lufttrocknen, Mahlen	T _{Pyr} = 200 - 600 °C t _{Pyr} = 4 h	<i>k.A.</i>	Y = 70,7 - 88,0 wt% <i>NO₃⁻-Adsorption in wässrigen Lösungen</i>
[340]	<i>k.A.</i>	T _{Pyr} = 400 - 800 °C t _{Pyr} = 1 h N ₂ -Atmosphäre	<i>k.A.</i>	<i>Entfernung von Farbstoffen aus wässrigen Lösungen</i>
[341]	Waschen, Lufttrocknen für 3 Tage Trocknen (85 °C) bis zur Massekonstanz tlw. Aktivierung mit H ₃ PO ₄ (85 wt%) für 24 h, Waschen bis pH~7 Trocknen (85 °C) bis zur Massekonstanz	T _{Pyr} = 400 °C (2,67 K min ⁻¹) t _{Pyr} = 1 h	tlw. Dampfaktivierung (500 °C) für 1 h Sieben: < 0,25 mm	S _{BET} = 557 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,583 cm ³ g ⁻¹ <i>Entfernung von Ibuprofen aus Abwässern</i>
[342]	Trocknen (105 °C)	T _{Pyr} = 250 - 600 °C (10 K min ⁻¹) N ₂ -Atmosphäre	Mahlen, Sieben: 0,5 - 1,0 mm	S _{BET} = 0,6 - 14 m ² g ⁻¹ Y = 23,9 - 77,1 wt%
[343]	Waschen, Lufttrocknen für 1 Woche Trocknen (80 °C) für 2 Tage	<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>	S _{BET} = 92 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,045 cm ³ g ⁻¹ Asche: 12,2 wt% <i>Pb(II)-Entfernung aus wässrigen Lösungen</i>
[344]	Trocknen	T _{Pyr} = 300 - 600 °C N ₂ -Atmosphäre	Mahlen, Sieben: 0,5 - 1,0 mm Waschen mit Wasser Trocknen	S _{BET} = 5 - 388 m ² g ⁻¹ <i>CO₂-Speicherung</i>

[345]	Lufttrocknen Mahlen in Schneidmühle: < 2 mm	T _{PYR} = 350 - 800 °C (6 K min ⁻¹) t _{PYR} = 1 h N ₂ -Atmosphäre <i>Laborretorte</i>	tlw. Dampfaktivierung (800 °C) für 1 h tlw. Waschen mit HCl (0,1 M) und Wasser, Trocknen (90 °C) über Nacht	S _{BET} = 2 - 530 m ² g ⁻¹ C _{fix} : 32 - 74 wt% F: 4 - 38 wt% Asche: 14 - 64 wt% <i>Metallionensorption</i>
[346]	Trocknen (70 °C) für 24 h Mahlen, Sieben: < 2 mm	T _{PYR} = 300 - 500 °C (2 K min ⁻¹) t _{PYR} = 2 h N ₂ -Atmosphäre		Y = 61 - 64 wt% <i>Substrat für Pflanzenzucht</i>
[347]	Trocknen bis Massekonstanz Mahlen H ₃ PO ₄ -Aktivierung (30 - 50 wt%) über Nacht tlw. Zufügen von Melasse, H ₃ SO ₄ , HCl oder HNO ₃	T _{PYR} = 300 - 500 °C (3,33 K min ⁻¹) t _{PYR} = 1 - 10 h N ₂ -Atmosphäre	Waschen bis pH > 6,5 Trocknen (120 °C)	S _{BET} = 62 - 1145 m ² g ⁻¹ V _{Pore} = 0,042 - 1,238 cm ³ g ⁻¹ <i>Metallsorption</i>

E. Übersicht über die Ball Pan Hardness und spezifische Oberfläche kommerziell erhältlichlicher Form(aktiv)kohlen

Tabelle 8-15. Überblick über die Ball Pan Hardness und spezifische Oberfläche kommerziell erhältlichlicher Form(aktiv)kohlen (Herstellerangaben)

Produktbezeichnung	Abkürzung	Hersteller/ Vertrieb	Ball Pan Hardness in %	spez. Oberfläche in m ² /g(FK)
Aktivkohle GPR RECTAPUR	-	VWR Avantor	93,0	<i>k.A.</i>
Carbon, activated, -4+8 mesh (stock number: 43118)	-	Alfa Aesar	99,1	<i>k.A.</i>
Carbon slug, activ., 6-8 mesh (stock number: 88764)	-	Alfa Aesar	100,0	<i>k.A.</i>
Carbon, activated, < 2mm (stock number: 10926)	-	Alfa Aesar	95,0	950
Norit GAC 1240 12-40 mesh	Norit	VWR Avantor	≥ 75,0	<i>k.A.</i>
Norit ROW 0,8 mm pellets, steam activated	-	Alfa Aesar	97,0	<i>k.A.</i>
HOK – Granulat 1,25 – 5 mm	HOK	Rheinbraun Brennstoff	<i>k.A.</i>	300
Aktivkohle ~ 3 mm, dampfaktiviert	Roth		<i>k.A.</i>	<i>k.A.</i>
Aktivkohle K835	-	SBF Wasser und Umwelt	<i>k.A.</i>	1050
Aktivkohle F100	-	SBF Wasser und Umwelt	<i>k.A.</i>	900
niedrigste Kennwerte				

F. Übersicht über die genutzten Messgeräte und die zugehörigen Messfehler

Tabelle 8-16. Genutzte Messgeräte mit zugehörigem Gerätefehler und Anwendungsgebiet

Gerät	Gerätefehler	Anwendung
Analysenwaagen	0,0001 g	Bestimmung von Ein- und Auswaagen für Immediatanalyse, N ₂ -Adsorption (Isotherme, S _{BET})
Handelswaagen	0,01 g	Bestimmung von Ein- und Auswaagen für Pelletier-, Pyrolyse- und Aktivierungsuntersuchungen
Schnellfeuchtebestimmer	0,01 wt%	Bestimmung des Wassergehaltes
Messschieber	0,01 mm	Bestimmung der Agglomeratgröße
Thermoelemente	Typ K	Doppelschneckenextruder
	Typ K	Flachmatrizenpresse
	Typ S	Pyrolyseretorte

G. Zusammensetzung der Aschen aus Bagasse und Reisstroh

Tabelle 8-17. Zusammensetzung der Aschen aus Bagasse und Reisstroh

Element	Bagasse	Reisstroh
Kohlenstoff	0,764	0,454
Sauerstoff	40,900	35,700
Natrium	0,218	0,428
Magnesium	1,849	0,654
Aluminium	2,350	0,145
Silicium	26,800	25,900
Phosphor	0,802	0,423
Selen	0,423	0,277
Chlor	0,034	3,322
Kalium	3,349	12,670
Calcium	3,536	1,600
Titan	0,346	0,040
Vanadium	0,008	-
Chrom	0,100	0,074
Mangan	0,329	0,331
Eisen	2,427	0,252
Nickel	0,021	0,010
Kupfer	0,011	-
Zink	0,072	0,050
Strontium	0,016	0,005
Molybdän	0,025	0,027
Barium	0,051	0,052
Blei	0,006	0,003

H. Übersicht über ausgewählte Charakteristika der hergestellten Formkohlen und kommerziell erhältlicher Produkte

Tabelle 8-18. Vergleich von Formkohlen aus Bagasse und Reisstroh mit kommerziell erhältlichen Produkten

Zuordnung	Größe	Einheit	FK Bagasse	FK Reisstroh	HOK	Roth	Norit	Bemerkung
Immediat-analyse	w	%	2,3	6,8	3,3	2,5	3,5	550°C
	$\omega(A_{wf})$	%	16,7	48,3	10,1	6,0	4,7	
	$\omega(F_{wat})$	%	3,7	1,7	3,0	1,0	0,0	
Festigkeit	BPH	%	97,2	99,8	93,2	99,9	n.b.	
Dichten	Schüttdichte	g/cm^3	0,290	0,343	0,410	0,404	0,404	Formkohle gemahlen
	Rütteldichte	g/cm^3	0,316	0,422	0,460	0,470	0,462	
	Rohdichte	g/cm^3	0,66	0,817	0,890	0,721	0,620	
	Reindichte	g/cm^3	2,027	2,142	2,087	2,206	2,342	
	Reindichte	g/cm^3	2,018	2,120	2,093	2,277	2,303	
Kenn-zahlen	Spez. Oberfläche	m^2/g	425,4	182,0	229,5	1130,2	1396,0	Formkohle gemahlen
	Spez. Oberfläche	m^2/g	378,9	129,4	243,3	1104,7	1369,9	Formkohle gemahlen
	Isothermentyp	-	II/ IV(a)	II/ IV(a)	II/ IV(a)	II/ IV(a)	II/ IV(a)	Formkohle gemahlen
	I_2 -Zahl	$\text{mg}(I_2)/\text{g}$	30,1	22,2	65,3	82,6	297,1	Formkohle gemahlen
	I_2 -Zahl	$\text{mg}(I_2)/\text{g}$	252,4	185,3	270,9	1129,8	1313,7	Formkohle gemahlen
	MB-Zahl	$\text{mg}(\text{MB})/\text{g}$	2,9	3,1	15,3	17,0	49,8	Formkohle gemahlen
	MB-Zahl	$\text{mg}(\text{MB})/\text{g}$	11,0	22,3	29,9	312,7	296,0	Formkohle gemahlen