Co-Pyrolyse von Biomasse und mineralischen Rohstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der Co-Pyrolyse von Biomasse und mineralischen Rohstoffen zur Aktivierung der mineralischen Rohstoffe sowie die Verwendung des so hergestellten Pyrolyseprodukts im bautechnischen Bereich, im Garten- und Landschaftsbau, als Träger- und Filtermaterial, in der Batterietechnik sowie als CO_2-Senke.

Technischer Hintergrund

Industriell hergestellte Karbonisate, die aus vielfältigen Biomassequellen wie Altholz, Faserresten aus der Industrie, landwirtschaftlichen Nebenprodukten und sogar Algen gewonnen werden können, bieten innovative Lösungen im modernen Bauwesen. Diese Karbonisate können als ökologisch nachhaltige Komponenten in Bauwerken dienen, indem sie als Additive, Bindemittelkomponente, Zementersatz oder Füllstoffe in sowohl zementbasierten als auch zementfreien Baustoffsystemen eingesetzt werden. Ihre Fähigkeit, Kohlendioxid, das von Pflanzen während ihres Wachstums aufgenommen wurde, in Form von Kohle zu speichern, macht sie zu einem Schlüsselelement in der Strategie zur Reduzierung des CO_2-Fußabdrucks in der Baubranche. Die Verwendung von Karbonisaten in Baustoffen trägt nicht nur zur CO_2-Kompensation bei, sondern eröffnet auch Wege für nachhaltiges Bauen. Durch sie können Kohlenstoffsenken geschaffen werden, die dazu beitragen, den Global Warming Potential (GWP)-Wert in Baumaterialien wie Beton zu senken. Darüber hinaus können die Karbonisate auch die technischen Eigenschaften bzw. technischen Merkmale der Baustoffe adaptieren. Ein wesentliches Hindernis bei der Anwendung industrieller Karbonisate liegt in ihrer Heterogenität. Die Vielfalt der Ausgangsmaterialien und unterschiedlichen Herstellungsverfahren führt dazu, dass die Endprodukte unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, was wiederum die norm- und standardgemäße Integration in Baustoffsysteme bzw. deren Produktion erschwert. Weiterhin erschweren industrielle Karbonisate den Einsatz anderer Rohstoffe. Bei Einsatz beispielsweise in Beton besteht die Gefahr verminderter Druckfestigkeit. Die Herstellung von Karbonisaten in gleichbleibender Qualität und in ausreichenden Mengen ist für den industriellen Einsatz essenziell. Derzeit konzentrieren sich die Bemühungen auf die Optimierung der Pyrolysetechnologie, die Anpassung der Rezepturen, die Auswahl geeigneter Biomassen sowie die Bearbeitung der Materialen (z.B. Aktivierung), um dieses Ziel zu erreichen. Außerdem wird die Entwicklung neuer Verfahren und Technologien

vorangetrieben, die die Leistungsfähigkeit und Effizienz von Karbonisaten in verschiedenen Anwendungen maximieren sollen.

Die Aktivierung von mineralischen Rohstoffen spielt eine entscheidende Rolle in der Baustoffindustrie, insbesondere bei der Herstellung alternativer Bindemittel und Isolierstoffe. Um mineralische Rohstoffe wie Tonminerale, Vermiculite und Perlite für technische Anwendungen in der Baubranche nutzbar zu machen, ist oftmals ein hoher Energieaufwand erforderlich. Beispielsweise wird Kaolin, ein tonmineralhaltiger Rohstoff, thermisch aktiviert, um als alternative Bindemittelkomponente in zementbasierten aber auch nicht zementbasierten Baustoffsystemen eingesetzt werden zu können. Diese thermische Behandlung verändert die chemische und physikalische Struktur des Materials, wodurch es reaktiver und somit als Bindemittelkomponente geeigneter wird und zur Festigkeitsentwicklung in Bindemittelsystemen betragen kann. Ähnlich verhält es sich mit Roh-Vermiculit und Roh-Perlit, die jeweils bei Temperaturen zwischen etwa 700 und 1000 °C expandieren. Diese Expansion führt zu einer signifikanten Volumenzunahme, die die isolierenden Eigenschaften dieser Materialien verbessert und einer damit einhergehenden Verbesserung der wärmedämmenden Eigenschaften. Vermiculit, das einen hohen Gehalt an Magnesiumoxid aufweist, und Perlit, das reich an amorphem Silica ist, werden dadurch zu effizienten Wärmedämmstoffen in der Bauindustrie. Ein wesentliches Problem bei diesen Prozessen ist jedoch der hohe Energieaufwand. Die Aktivierung, Kalzinierung und Expansion erfordern intensive Wärmebehandlung, die oft mit einem hohen Verbrauch fossiler Brennstoffe und entsprechenden CO_2-Emissionen verbunden ist. Dies steht im Widerspruch zu den globalen Bestrebungen, die Treibhausgasemissionen zu reduzieren und nachhaltigere Produktionsmethoden zu entwickeln. Um diese Herausforderung zu bewältigen, wird in der Baustoffindustrie an alternativen Technologien geforscht insbesondere, um Zement als Standardbaumaterial durch nachhaltigere und weniger energieintensive Materialien zu ersetzen. Dazu gehören energieeffizientere Kalzinierungsverfahren, die Nutzung erneuerbarer Energiequellen und die Entwicklung von Materialien, die bei niedrigeren Temperaturen aktiviert werden können. Ebenso wird die Wiederverwertung und Aufbereitung von Nebenprodukten aus anderen Industriezweigen erforscht, um den Bedarf an primären Rohstoffen und die damit

verbundenen Umweltauswirkungen zu reduzieren. Die fortlaufende Forschung und Entwicklung in diesem Bereich zielt darauf ab, die Umweltauswirkungen der Baustoffproduktion zu minimieren und gleichzeitig die Qualität und Leistungsfähigkeit der Materialien zu erhalten oder sogar zu verbessern. Ein weiteres Ziel ist die Bereitstellung von langlebigen Baumaterialen, die in eine Kreislaufwirtschaft eingebunden werden können. Dies ist ein wichtiger Schritt in Richtung einer nachhaltigeren Bauindustrie, die sowohl ökologisch als auch ökonomisch verantwortungsvoll agiert.

Es werden neue Verfahren gesucht, die den Entwicklungen in verschiedenen Branchen, insbesondere in der Bauindustrie, Rechnung tragen und neue Materialien hervorbringen, die auf regenerativen und ubiquitären Rohstoffen beruhen und vorzugsweise einen Beitrag zur Reduktion des CO_2-Fußabdrucks und zur Erhöhung der Nachhaltigkeit verschiedener Branchen liefert. Die neuen Verfahren sollten einen möglichst geringen Energieaufwand haben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der Co-Pyrolyse von Biomasse und mineralischen Rohstoffen zur Aktivierung von mineralischen Rohstoffen. Während der Co-Pyrolyse entstehen gleichzeitig aus der Biomasse Biomassekarbonisat und aus den mineralischen Rohstoffen aktivierte Minerale. Es wurde dabei überraschenderweise festgestellt, dass die Ausgangsmaterialien keine der beiden Reaktionen, also der Karbonisierung der Biomasse und der Aktivierung der mineralischen Rohstoffe beeinträchtigen und die beiden Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Die so vorzugsweise aus einem einzigen Pyrolyseschritt erhaltenen Mischmaterialien aus Biomassekarbonisat und aktivierten Minerale lassen sich vielfältig einsetzen, beispielsweise im bautechnischen Bereich, im Garten- und Landschaftsbau, als Träger- und Filtermaterial, in der Batterietechnik oder als Sorptionsmaterial. Durch die Verwendung von Biomasse als Ausgangmaterial kann das mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Pyrolyseprodukt zur CO_2 Kompensation beitragen. Die Biomasse kann dabei pflanzliche Biomasse, tierische Biomasse und/oder biogene Reststoffe enthalten. Als mineralische Rohstoffe können Primärminerale, aber auch mineralische Abfallprodukte beispielsweise aus dem Bergbau oder aus

industriellen Prozessen dienen. Somit kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung von kostengünstigen Materialien, ggf. unter Vermeidung von Lieferkettenproblemen, dienen.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der Co-Pyrolyse von Biomasse und mineralischen Rohstoffen zur Aktivierung der mineralischen Rohstoffe, enthaltend folgende Schritte:

- Bereitstellung einer Mischung enthaltend Biomasse und mineralischen Rohstoffe in einem Gewichtsverhältnis von Biomasse und mineralischen Rohstoffen in der Mischung im Bereich von 75 : 25 zu 55 : 45, bevorzugt 75 : 25 zu 65 : 35, stärker bevorzugt 73 : 27 zu 67 : 33, besonders bevorzugt 72 : 28 zu 66 : 32, insbesondere 70 : 30, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen;
- Pyrolyse der Mischung enthaltend Biomasse und mineralischen Rohstoffe unter sauerstoffarmen Bedingungen bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 1500°C, bevorzugt von 250 bis 1250°C, am stärksten bevorzugt von 300 bis 1100°C;
- Erhalt eines Pyrolyseproduktes enthaltend Biomassekarbonisat und aktivierte Minerale.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren wie hierin beschrieben im bautechnischen Bereich, beispielsweise als Gesteinskörnung, Bindemittel, Zementersatz oder Füllstoff für Baustoffe in zementären Baustoffsystemen, als Additiv, Gesteinskörnung, Bindemittel, Zementersatz oder Füllstoff für Baustoffe in Baustoffsystemen mit alkalisch-aktivieren Bindern, als Farbstoff, als Gesteinskörnung zur Verbesserung der Hydratation in fließfähigen Baustoffen und/oder als Gesteinskörnung für Asphalt.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren wie hierin beschrieben im Garten- und Landschaftsbau, beispielsweise als Pflanzensubstrat, als Gesteinskörnung für Hinterbeton, als

Fugenschüttung, in Palisaden, als Bettungsmaterial, als Dämmmaterial, ggf. in Kombination mit Lehm, in Baumscheiben, im Deich- oder Dammbau und/oder zur Begrünung von Dächern und Fassaden.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren wie hierin beschrieben als Träger- und/oder Filtermaterial, beispielsweise als Trägermaterial für Katalysatoren, als Filtermaterial für Abgase oder flüssige Abfallströme, als Trocknungsmittel, als Ausgleichs- und Adsorptionsmaterial für Schlacken und/oder als Absorber für Verunreinigungen und Verschmutzungen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren wie hierin beschrieben in der Energiespeichertechnik, beispielsweise in Kondensatoren.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren wie hierin beschrieben als CO_2-Senke.

Der Begriff „Co-Pyrolyse“ meint im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren einen einzigen Pyrolyseschritt unter sauerstoffarmen Bedingungen in einem bestimmten Temperaturbereich und über einen bestimmten Zeitraum, in dem gleichzeitig und unter den gleichen Bedingungen Biomasse in Biomassekarbonisat überführt wird und die mineralischen Rohstoffe aktiviert werden. Vom Begriff „Co-Pyrolyse“ ausgeschlossen sind Verfahrensschritte, in denen zeitlich und/oder räumlich unabhängig voneinander Biomasse in Biomassekarbonisat überführt wird und die mineralischen Rohstoffe aktiviert werden.

Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der Co-Pyrolyse von Biomasse und mineralischen Rohstoffen zur Aktivierung der mineralischen Rohstoffe, enthaltend folgende Schritte:

- Bereitstellung einer Mischung enthaltend Biomasse und mineralischen Rohstoffe in einem Gewichtsverhältnis von Biomasse und mineralischen Rohstoffen in der Mischung im Bereich von 75 : 25 zu 55 : 45, bevorzugt 75 : 25 zu 65 : 35, stärker bevorzugt 73 : 27 zu 67 : 33, besonders bevorzugt 72 : 28 zu 66 : 32, insbesondere 70 : 30, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen;
- Pyrolyse der Mischung enthaltend Biomasse und mineralischen Rohstoffe unter sauerstoffarmen Bedingungen bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 1500°C, bevorzugt von 250 bis 1250°C, am stärksten bevorzugt von 300 bis 1100°C;
- Erhalt eines Pyrolyseproduktes enthaltend Biomassekarbonisat und aktivierte Minerale.

Das Gewichtsverhältnis von Biomasse und mineralischen Rohstoffen in der Mischung liegt im Bereich von 75 : 25 zu 55 : 45, bevorzugt 75 : 25 zu 65 : 35, stärker bevorzugt 73 : 27 zu 67 : 33, besonders bevorzugt 72 : 28 zu 66 : 32, insbesondere 70 : 30, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen.
Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass eine Mischung in diesem Gewichtsverhältnis eine höhere Reaktivität als Mischungen mit höherem und niedrigerem Gewichtsverhältnis aufweist.
Weiterhin zeigt das Pyrolyseprodukt, das aus einer Mischung in diesem Gewichtsverhältnis hergestellt wurde, überraschenderweise bessere mechanische Eigenschaften, insbesondere in Hinblick auf die Druck- und Biegezugfestigkeiten, gegenüber Pyrolyseprodukten, die aus einer Mischung mit niedrigeren Gewichtsverhältnissen hergestellt wurde.

Die Biomasse und die mineralischen Rohstoffe liegen bevorzugt als Feststoffe, beispielsweise als Granulate, Pulver, Körner, Presslinge, Pellets, Mahlgut, Schnittgut, Häckselgut, Scheite, Scherben, Kugeln, Schuppen oder in ähnlicher Form vor.
Die Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 0.01 bis 1000 mm, vorzugsweise 0.1 bis 300 mm.

Vor oder nach dem Mischen können die Biomasse und die mineralischen Rohstoffe durch entsprechende Formungsverfahren in die gewünschte Form gebracht werden, beispielsweise durch Mahlen, Pelletieren, Pressen, Schneiden, Häckseln, oder ähnliche übliche Formungsverfahren. Die Auswahl hängt von den jeweiligen Ausgangsmaterialien und der gewünschten Form ab und liegt in der üblichen Sachkenntnis des Fachmanns.
Es ist jedoch, üblicherweise aus Kostengründen, bevorzugt, dass die Biomasse und die mineralischen Rohstoffe in ihrer ursprünglichen Form verbleiben.

Die Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen enthält üblicherweise einen Wassergehalt von weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, am stärksten bevorzugt im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Der Wassergehalt der Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen kann, wenn nötig, durch Trocknung der Mischung oder der einzelnen Ausgangsstoffe vor dem Mischen gesenkt werden.

Die Biomasse enthält bevorzugt pflanzliche Biomasse, vorzugsweise lignin- und/oder zellulosehaltige Biomasse wie Holz und Bambus, landwirtschaftliche Produkte, Grünschnitt, Algen, Wasserpflanzen und Mischungen daraus, insbesondere lignin- und/oder zellulosehaltige haltige Biomasse wie Holz und Bambus, landwirtschaftliche Produkte und Mischungen daraus.
Die Biomasse kann auch tierische Biomasse, wie beispielsweise Schlachtabfälle enthalten.
Weiterhin kann die Biomasse auch biogene Reststoffe enthalten, also biogene Materialen, die bereits einen Nutzungszyklus durchlaufen haben, wie Altholz und landwirtschaftliche Reststoffe, Schlämme, wie Klärschlamm, Kompost, Faserreste und Mischungen daraus.

Die Biomasse wird vorzugsweise aus landwirtschaftlichen Nebenprodukten, holz- und forstwirtschaftlichen Nebenprodukten, biogenen Siedlungsabfällen, Reststoffen von sonstigen Flächen und Klarschlamm sowie industriellen Reststoffen und Reststoffen aus Energieproduktion gewonnen.

Landwirtschaftliche Nebenprodukte sind insbesondere Ernterückstände, wie Stroh, Blätter oder Schalen, tierische Exkremente und überschüssige Biomasse.

Holz- und forstwirtschaftliche Nebenprodukte sind insbesondere Industrierestholz, das auch Altholz enthalten kann, Holzreste aus der Holzverarbeitung, Rinde, Sägespäne, Holzstaub, Äste und Kronenreste nach der Holzernte und Nebenprodukte aus der Zellstoffherstellung.

Biogene Siedlungsabfälle, Reststoffe von sonstigen Flächen und Klarschlamm sind insbesondere Biomasse aus der Landschaftspflege und Wegbegleitflächen, Grünschnitt, Grüngut, Klärschlamm aus Abwasserreinigungsanlagen, und Biomasse von Wasserflächen.

Industrielle Reststoffe und Reststoffe aus Energieproduktion sind insbesondere Nebenprodukte aus der Biodiesel- und Bioethanolproduktion, biogene Reststoffe aus der Papier- und Zellstoffindustrie, Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie, Reststoffe aus der Futtermittelindustrie und allgemeine Produktionsabfälle wie Schalen, Trester, Fette und Molke.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Biomasse lignin- und/oder zellulosehaltige haltige Biomasse wie Holz, Bambus, landwirtschaftliche Produkte und Mischungen daraus, enthält.

Der Anteil von pflanzlicher Biomasse an der Biomasse beträgt üblicherweise mindestens 50 Gew.-%, wie beispielsweise 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 100 Gew.-%.

In einer speziellen Ausführungsform enthält die Biomasse 90 bis 100 Gew.-% ligninhaltige Biomasse, beispielsweise 95 bis 100 Gew.-% ligninhaltige Biomasse.

Je nach Ursprung kann die Biomasse auch Fremdstoffe, wie Plastik, Metall, Salze oder ähnliches, enthalten. Der Anteil an Fremdstoffen in der Biomasse liegt üblicherweise im Bereich von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%.

Die mineralischen Rohstoffe enthalten vorzugsweise Tonminerale, wie beispielsweise Vermiculit, Kaolinit oder Illit, Minerale der Olivingruppe, wie beispielsweise Forsterit, Minerale der Glimmergruppe, wie beispielsweise Muskovit oder Biotit, vulkanische Gesteine, wie beispielsweise Perlit, und Mischungen daraus.

Geeignete Minerale der Glimmergruppe sind beispielsweise Muskovit oder Biotit.
Geeignete vulkanische Gesteine sind beispielsweise Perlit.
Geeignete Minerale der Olivingruppe sind beispielsweise Forsterit.
Geeignete Tonminerale sind beispielsweise Vermiculit, Kaolinit und Illit. Dabei eignen sich auch Kaolinite mit geringem Kaolinanteil von beispielsweise weniger als 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an Kaolinit, enthält. Diese Kaolinite mit geringem Kaolinanteil fallen beispielsweise in großen Mengen als Sekundärrohstoff an und sind nicht für die Keramik- und Papierherstellung geeignet.

Die mineralischen Rohstoffe können Primärminerale, mineralische Abfallprodukte beispielsweise aus dem Bergbau oder aus industriellen Prozessen, oder Mischungen daraus enthalten.

Die mineralischen Rohstoffe werden vorzugsweise aus Tonerden und Reststoffen aus der Tonproduktion, Reststoffen aus der Feldspatproduktion, Bodenaushub, Reststoffen aus der Kaolin- und Tonproduktion, wie glimmerhaltige Rückstände, beispielsweise Muskovit, und tonhaltige Schlämme, kaolinhaltige Schlämme aus der Keramik- und Zellstoff- sowie Papierproduktion, kaolinhaltige Schlämme aus der Fliesen- und Ziegelherstellung, kaolinhaltige Schlämme aus der Kunststoff- und Farbenindustrie, mineralhaltige Klärschlämme, mineralhaltige Schlämme aus der Wasseraufbereitung,

Rotschlamm, Zementfaserplatten, Vermiculite Reststoffe, Perlite Reststoffe, mineralhaltige Tester aus der Lebensmittelindustrie, Rückbau und Abbruch von Gebäuden und Infrastruktur wie Ziegel, Reststoffe aus der Magnesit- und Dolomitherstellung, Reststoffe aus Bergbau, Rohstoffgewinnung und Erzeugnisverarbeitung wie Abraum und Haldenmaterial, Aufbereitungsrückstände aus der Erzaufbereitung, Reststoffe aus chemischer Industrie und Metallurige und Reststoffe aus der Kalksteinverarbeitung.

Vorzugsweise enthalten die mineralischen Rohstoffe einen Calciumcarbonat-Anteil von weniger als 10 Gew.-%, beispielsweise von 0 bis 7,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5,0 Gew.-%, stärker bevorzugt 0 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der mineralischen Rohstoffe.

Die Mischung kann Fremdstoffe, wie Plastik, Metall, Salze oder ähnliches, in einem Anteil von 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% enthalten. Diese Fremdstoffe entstammen üblicherweise der Biomasse und sind beispielsweise während des Nutzungs- und Verarbeitungszyklus in die Biomasse gelangt.

Die Mischung kann vorgemischt und als Mischung in einen Pyrolyseofen eingeführt werden.
Alternativ kann zunächst eine Komponente der Mischung, üblicherweise die Biomasse, in den Pyrolyseofen vorgelegt werden, und dann die zweite Komponente, üblicherweise die mineralischen Rohstoffe, zu der ersten Komponente in den Pyrolyseofen zudosiert werden.

Nach Herstellung der Mischung enthaltend Biomasse und mineralische Rohstoffe wird diese der Pyrolyse unterzogen.
Die Pyrolyse erfolgt üblicherweise in einem Pyrolyseofen.
Hierzu wird die Mischung unter sauerstoffarmen Bedingungen einer Temperatur im Bereich von 200 bis 1500°C, bevorzugt von 250 bis 1250°C, am stärksten bevorzugt von 300 bis 1100°C ausgesetzt.

Unter sauerstoffarmen Bedingungen sind Sauerstoffgehalte im Pyrolyseofen während des Pyrolyseschritts von 0 bis 20 Vol.-%, bevorzugt 0 bis 10 Vol.-% umfasst. Der Sauerstoff kann dabei aus der Gasphase im Pyrolyseofen stammen oder durch chemische Reaktion während der Pyrolyse aus der Mischung entstehen.

Die Zeitdauer der Pyrolyse liegt üblicherweise im Bereich von 1 Sekunde (Flashpyrolyse) bis 3 Tage je nach Pyrolyseart. Vorzugsweise beträgt die Zeitdauer der Pyrolyse 1 Minute bis 10 Stunden, bevorzugt 15 Minuten bis 4 Stunden.

Die Pyrolyse wird üblicherweise bei einem Druck im Bereich von 0 bis 5 bar(g), bevorzugt von 0 bis 1 bar(g), stärker bevorzugt bei 0 bar(g), durchgeführt.

Die Pyrolyse wird üblicherweise in einem Pyrolyseofen, wie beispielsweise einem Pyrolysereaktor, Drehrohrofen, Biomasseverbrenner, ggf. nach Umrüstung, oder einem Gasgenerator, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann einen oder mehrere Pyrolyseschritte, die zeitlich nacheinander durchgeführt werden, enthalten.

Hierzu wird in einer Ausführungsform die Mischung zunächst einem ersten Pyrolyseschritt ausgesetzt. Nach diesem ersten Pyrolyseschritt kann die Mischung nacheinander einem oder mehreren weiteren Pyrolyseschritten ausgesetzt werden. Hierbei können sich die Pyrolysebedingungen innerhalb der oben genannten Bereiche von den vorhergehenden Pyrolyseschritten unterscheiden. Üblicherweise werden nicht mehr als 4 Pyrolyseschritte nacheinander durchgeführt.

In einer weiteren Ausführungsform wird eine Komponente, üblicherweise die Biomasse, in einem ersten Schritt torrefiziert werden. Die torrefizierte Komponente wird dann mit der zweiten Komponente, üblicherweise den mineralischen Rohstoffen, gemischt. Diese Mischung wird dann einem oder mehrerer Pyrolyseschritte unterzogen. Die Bedingungen der Torrefizierung und der nachfolgenden Pyrolyseschritte können sich innerhalb der oben genannten Bereiche von den vorhergehenden Pyrolyseschritten

unterscheiden. Üblicherweise werden nicht mehr als 4 Torrefizierungs- und Pyrolyseschritte nacheinander durchgeführt.

In einem dieser mehreren Pyrolyseschritte, vorzugsweise dem letzten Pyrolyseschritt, kann die Biomasse, vorzugsweise die pyrolysierte Biomasse vergast werden. Die Vergasungsbedingungen können sich der oben genannten Bereiche von den vorhergehenden Pyrolyseschritten unterscheiden.

In einer weiteren Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein einziger Pyrolyseschritt durchgeführt.

Während der Pyrolyse finden unterschiedliche Reaktionen statt.

Die Pyrolyse findet üblicherweise unter autothermen Bedingungen statt. Hierbei dienen Bestandteile der Biomasse, vorzugsweise leicht flüchtige Bestandteile der Biomasse, als Brennstoff für die Pyrolyse. Hierdurch kann der Einsatz von externen Brennstoffen reduziert werden. Üblicherweise wird externer Brennstoff zum Starten der Pyrolysereaktion benötigt. Während der Pyrolyse kann üblicherweise auf externen Brennstoff verzichtet werden.

Der externe Brennstoff für die Pyrolyse ist üblicherweise ausgewählt aus fossilen Brennstoffen, wie beispielsweise Erdgas, Erdöl und Kohle, bevorzugt Erdgas, und regenerativen Brennstoffen, wie beispielsweise Wasserstoff, Bioalkohole, Biogas, Pflanzenöl und Holzmaterialien, und Mischungen daraus. Für eine Erhöhung der Nachhaltigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Übergang zu höheren Anteilen an regenerativen Brennstoffen wünschenswert.

Die Biomasse wird zu Biomassekarbonisat karbonisiert. Hierbei erfolgt bei den erhöhten Temperaturen der Pyrolyse eine Zersetzung der Biomassebestandteile, z.B. bei Holz von Lignin, Zellulose und Hemizellulose, in kleinere Moleküle, wie Kohlenstoff, flüssiges Pyrolyseöl und gasförmiges Pyrolysegas.

Die flüssigen und gasförmigen Bestandteile werden nach dem Pyrolyseschritt vorzugsweise von den festen Bestandteilen zumindest teilweise abgetrennt. Dabei werden die meisten flüssigen Bestandteile unter Pyrolysebedingungen gasförmig und mit den gasförmigen Bestandteilen von den festen Bestandteilen abgetrennt.
Die gasförmigen Bestandteile können als Brennstoff in der Pyrolyse verwendet werden. Hierdurch verringert sich der Einsatz von externen Brennstoffquellen.
Das Biomassekarbonisat enthält vorzugsweise einen Kohlenstoffanteil von mindestens 1 Gew.-%, beispielsweise im Bereich von 1 bis 95 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Biomassekarbonisats.

Die mineralischen Rohstoffe werden aktiviert. Dabei hängt die Form der Aktivierung von der Art der mineralischen Rohstoffe, dem Temperaturbereich und dem Energieeintrag ab.
Bestimmte Minerale werden durch Umwandlung aktiviert.
So werden bestimmte Tonminerale umgewandelt, wie beispielsweise Kaolinit in Metakaolin. Hierbei werden die OH-Gruppen der enthaltenen Tonminerale bei den erhöhten Temperaturen der Pyrolyse Temperaturen abgespalten (Dehydroxylierung). Dadurch erhöht sich die Löslichkeit von Silizium- und Aluminiumionen im alkalischen Milieu erheblich. Für diese endotherme Reaktion sind üblicherweise Aktivierungsenergien im Bereich von 100 bis 200 kJ/mol nötig.
Carbonat -haltige Materialien werden in die entsprechenden Oxide umgewandelt.
Andere Tonminerale, wie beispielsweise Vermiculit, und vulkanische Gesteine, wie beispielsweise Perlite, expandieren bei den erhöhten Temperaturen der Pyrolyse. Durch die Expansion erhöht sich das Porenvolumen der expandierten Minerale. Dabei wird das chemisch und physikalisch gebundene Wasser in die Gasphase überführt. Für diese endotherme Reaktion sind üblicherweise Aktivierungsenergien im Bereich von 10 bis 50 kJ/mol nötig.

Während und/oder nach dem Pyrolyseschritt werden üblicherweise die flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukte von den festen Pyrolyseprodukten getrennt.
Die flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukte können beispielsweise als Energieträger und/oder als Brennstoff für die Pyrolyse verwendet werden.

Ein weiteres Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist üblicherweise ein festes Pyrolyseprodukt enthaltend Biomassekarbonisat und aktivierte Minerale.

Das Pyrolyseprodukt kann entsprechend seines Einsatzgebietes mit den üblichen Formmethoden geformt werden.
Hierbei kann das Pyrolyseprodukt auch mit anderen Materialien gemischt und geformt werden. Hierzu kann in einer Ausführungsform auf eine Vernässung, wie heute üblich, verzichtet werden.
Das Pyrolyseprodukt kann in fester Form oder in Form von eines Slurries, wie beispielsweise einer Suspension in Wasser, verwendet werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte sind vielseitig einsetzbar.

So können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte im bautechnischen Bereich verwendet werden.

Beispielsweise können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte verwendet werden als Additiv, Gesteinskörnung, Bindemittel, Zementersatz oder Füllstoff für Baustoffe in zementären Baustoffsystemen, als Gesteinskörnung, Bindemittel, Zementersatz oder Füllstoff für Baustoffe in Baustoffsystemen mit alkalisch-aktivieren Bindern, als Farbstoff, als Gesteinskörnung zur Verbesserung der Hydratation in fließfähigen Baustoffen und/oder als Gesteinskörnung für Asphalt.

Dabei zeigt sich, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte gegenüber reinen industriellen Karbonisaten durch einen höheren Ascheanteil sowie den höheren Mineralgehalt eine erhöhte Reaktivität und eine verbesserte Integration in Baustoffsystemen aufweisen.
Neben einer effizienteren Nutzung der Karbonisate könnte, insbesondere bei Verwendung von Tonminerale wie Kaolinit in den mit den mit dem erfindungsgemäßen

Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukten potenziell auch der Bedarf an Zement reduziert und so die Baustoffproduktion nachhaltiger gestaltet werden.
Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte können beispielsweise in sogenannten LC^3-Zementen eingesetzt werden, wodurch der Klinkergehalt im Zement erheblich verringert werden kann. Der Grund hierfür ist, dass die kalzinierten Tonminerale eine erhöhte Löslichkeit von Silizium- und Aluminiumionen im alkalischen Milieu aufweisen und die freigesetzten Ionen u.a. mit Calciumhydroxid im hydratisierenden Zement reagieren und zusätzliche Hydratphasen bilden, die zur Festigkeitsentwicklung beitragen.
Bei Verwendung von Vermiculit und vulkanischen Gesteinen, wie Perlit, in den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukten können durch die Expansion dieser Minerale Baumaterialien erhalten werden mit geringer Kornrohdichte und guten thermischen und akustischen Dämmeigenschaften. Beispiele sind konstruktiver Leichtbeton.

Weiterhin können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte im Garten- und Landschaftsbau verwendet werden.

Beispielsweise können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte verwendet werden als Pflanzensubstrat, als Gesteinskörnung für Hinterbeton, als Fugenschüttung, in Palisaden, als Bettungsmaterial, als Dämmmaterial, ggf. in Kombination mit Lehm, in Baumscheiben, im Deich- oder Dammbau und/oder zur Begrünung von Dächern und Fassaden.

Zudem können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte als Träger- und/oder Filtermaterial verwendet werden.

Beispielsweise können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte verwendet werden als Träger- und/oder Filtermaterial, beispielsweise als Trägermaterial für Katalysatoren, als Filtermaterial für Abgase oder flüssige Abfallströme, als Trocknungsmittel, als Ausgleichs- und Adsorptionsmaterial für Schlacken und/oder als Absorber für Verunreinigungen und Verschmutzungen.

Außerdem können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte in der Energiespeichertechnik, beispielsweise in Kondensatoren, verwendet werden.

Schließlich können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Pyrolyseprodukte als CO_2-Senke verwendet werden.

Beispiele

Mischungen aus Weichholz als Biomassekomponente und kaolinhaltigen Produktionsreststoffen als mineralischem Rohstoff mit einem Gewichtsanteil an kaolinhaltigen Produktionsreststoffen in Bereich von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% wurden bei Temperaturen von 650°C und 750°C co-pyrolysiert.

Mineralogische Analysen mittels Röntgendiffraktometer ergaben, dass Kaolinit (kristallin) bei den Versuchen erfolgreich in Metakaolin (amorph) umgewandelt wurde und die Co-Pyrolyse somit eine Phasenumwandlung der Mineralik bewirkt hatte.

Außerdem wiesen die Kohleprodukte der Co-Pyrolyse aus Weichholz und kaolinhaltigen Produktionsreststoffen eine Reaktivität auf, die deutlich über der Reaktivität von üblicher Pflanzenkohle liegt, wie ein R^3-Test mittels Kalorimeter zeigte.

Hierbei wurden die Kohleprodukte hergestellt aus Mischungen von Ton zu Biomasse im Verhältnis 23 : 77, 30 : 70 und 50 :50 miteinander verglichen. Die Co-Pyrolyse erfolgte bei 650°C über 15 min.

Die chemische Zusammensetzung der Kohleprodukte gemessen über Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sowie der Glühverlust (loss of ignition – LOI) ist in der folgenden Tabelle aufgelistet:

Tabelle: Chemische Zusammensetzung und Glühverlust bei verschiedenen Gewichtsverhältnissen

Gewichtsverhältnis Ton : Biomasse	23 : 77	30 : 70	50 : 50
LOI [%]	45.0	25.1	19.9
Zusammensetzung:			
Al_2O_3 [%]	21,22	29,45	31,98
SiO_2 [%]	28,99	39,73	42,64
P_2O_5 [%]	0,29	0,21	-
K_2O [%]	1,60	2,04	2,13
CaO [%]	0,56	0,50	0,50
TiO_2 [%]	0,51	0,72	0,70
MnO [%]	0,07	0,05	0,05
CuO [%]	-	0,02	-
Fe_2O_3 [%]	-	-	1,48
ZnO [%]	-	-	0,02
Rb_2O [%]	-	0,01	0,01
SnO_2 [%]	0,57	0,69	0,64

Ein Kalorimeter ermittelt die freigesetzte Reaktionswärme eines Materials, indem es den Wärmefluss misst, der bei physikalischen oder chemischen Prozessen erzeugt wird. Der R^3-Test ist eine schnelle, relevante und zuverlässige (engl. *rapid, relevant and reliable* = *R^3*) Methode zur Bewertung der puzzolanischen Reaktivität von kalzinierten Tonen und weiteren Zementersatzstoffen.

Verweis:

Avet, François; Snellings, Ruben; Alujas Diaz, Adrian; Ben Haha, Mohsen; Scrivener, Karen (2016): Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. In: Cement and Concrete Research 85, S. 1–11. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.02.015.

Figur 1 zeigt das Ergebnis des R^3-Tests für Kohleprodukte hergestellt aus Mischungen von Ton zu Biomasse im Verhältnis 23 : 77, 30 : 70 und 50 :50 im Vergleich zu Referenzprodukten wie calciniertem Ton, Hüttensand, Flugasche und Quarz.
Es wurde überaschenderweise festgestellt, dass das Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 30 : 70 die höchste Reaktivität aufweist. Das Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 30 : 70 ist dabei um rund 20 % reaktiver als das Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 50 : 50 und um rund 40 % reaktiver als das Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 23 : 77.

Die Kohleprodukte hergestellt aus Mischungen von Ton zu Biomasse im Verhältnis 30 : 70 und 50 :50 in Mörtelprismen als Zementersatz (10 %) eingesetzt. Die Mörtelprismen wurden Druckfestigkeitstests und Biegezugfestigkeitstests nach DIN EN 1015-11 nach 7 Tagen und 28 Tagen ausgesetzt und mit Mörtelprismen mit 10 % Zement als Standard verglichen. Die Ergebnisse sind in Figur 2 und 3 aufgeführt.
Die Mörtelprismen mit 10 % Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 30 : 70 weisen generell eine höhere Druck- und Biegezugfestigkeit auf als Mörtelprismen mit 10 % Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 50 : 50. Die Druckfestigkeiten der Mörtelprismen mit 10 % Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 30 : 70 sind dabei vergleichbar mit den Druckfestigkeiten der Standardmörtelprismen. Die 28 Tage-Werte der Biegezugfestigkeiten der Mörtelprismen mit 10 % Kohleprodukt hergestellt aus einer Mischung von Ton zu Biomasse im Verhältnis 30 : 70 übertreffen die der Standardmörtelprismen.

Ansprüche

1. Verfahren der Co-Pyrolyse von Biomasse und mineralischen Rohstoffen zur Aktivierung der mineralischen Rohstoffe, enthaltend folgende Schritte:
   - Bereitstellung einer Mischung enthaltend Biomasse und mineralischen Rohstoffe in einem Gewichtsverhältnis von Biomasse und mineralischen Rohstoffen in der Mischung im Bereich von 75 : 25 zu 55 : 45, bevorzugt 75 : 25 zu 65 : 35, stärker bevorzugt 73 : 27 zu 67 : 33, besonders bevorzugt 72 : 28 zu 66 : 32, insbesondere 70 : 30, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen;
   - Pyrolyse der Mischung enthaltend Biomasse und mineralischen Rohstoffe unter sauerstoffarmen Bedingungen bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 1500°C, bevorzugt von 250 bis 1250°C, am stärksten bevorzugt von 300 bis 1100°C;
   - Erhalt eines Pyrolyseproduktes enthaltend Biomassekarbonisat und aktivierte Minerale.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die mineralischen Rohstoffe Tonminerale, wie beispielsweise Vermiculit, Kaolinit oder Illit, Minerale der Glimmergruppe, wie beispielsweise Muskovit oder Biotit, vulkanische Gesteine, wie beispielsweise Perlit, Minerale der Olivingruppe, wie beispielsweise Forsterit und Mischungen daraus enthalten.

3. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Biomasse pflanzliche Biomasse, vorzugsweise lignin- und/oder zellulosehaltige haltige Biomasse wie Holz und Bambus, landwirtschaftliche Produkte, Grünschnitt, Algen, Wasserpflanzen und Mischungen daraus, tierische Biomasse, vorzugsweise Schlachtabfälle, biogene Reststoffe, vorzugsweise Altholz und landwirtschaftliche Reststoffe, Schlämme, wie Klärschlamm, Kompost, Faserreste und Mischungen daraus, enthält.

4. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Biomasse aus landwirtschaftlichen Nebenprodukten, holz- und forstwirtschaftlichen Nebenprodukten, biogenen Siedlungsabfällen, Reststoffen von sonstigen Flächen und Klarschlamm sowie industriellen Reststoffen und Reststoffen aus Energieproduktion gewonnen wird.

5. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Biomasse und die mineralischen Rohstoffe als Feststoffe vorliegen.

6. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Mischung aus Biomasse und mineralischen Rohstoffen einen Wassergehalt von weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt im Bereich von 0 bis 30 Gew.-%, am stärksten bevorzugt im Bereich von 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthält.

7. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Pyrolyse unter autothermen Bedingungen stattfindet.

8. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Minerale durch Umwandlung, beispielsweise durch Dehydroxylierung aktiviert werden.

9. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei Kaolinit durch Umwandlung in Metakaolin aktiviert wird.

10. Das Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Minerale durch Expansion, wie beispielsweise der Expansion von Perlit und/oder Vermiculit, aktiviert werden.

11. Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren gemäß eines der vorherigen Ansprüche im bautechnischen Bereich, beispielsweise als Additiv, Gesteinskörnung, Bindemittel, Zementersatz oder Füllstoff für Baustoffe in zementären Baustoffsystemen, als Gesteinskörnung, Bindemittel, Zementersatz

oder Füllstoff für Baustoffe in Baustoffsystemen mit alkalisch-aktivieren Bindern, als Farbstoff, als Gesteinskörnung zur Verbesserung der Hydratation in fließfähigen Baustoffen und/oder als Gesteinskörnung für Asphalt.

12. Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 10 im Garten- und Landschaftsbau, beispielsweise als Pflanzensubstrat, als Gesteinskörnung für Hinterbeton, als Fugenschüttung, in Palisaden, als Bettungsmaterial, als Dämmmaterial, vorzugsweise in Kombination mit Lehm, in Baumscheiben, im Deich- oder Dammbau und/oder zur Begrünung von Dächern und Fassaden.

13. Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 10 als Träger- und/oder Filtermaterial, beispielsweise als Trägermaterial für Katalysatoren, als Filtermaterial für Abgase oder flüssige Abfallströme, als Trocknungsmittel, als Ausgleichs- und Adsorptionsmaterial für Schlacken und/oder als Absorber für Verunreinigungen und Verschmutzungen.

14. Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 10 in der Energiespeichertechnik, beispielsweise in Kondensatoren.

15. Verwendung des Pyrolyseproduktes hergestellt nach dem Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 10 als CO_2-Senke.