Holzkohle als CO₂-neutrales Reduktionsmittel in Recyclingprozessen der Nichteisenmetallurgie

Jürgen Antrekowitsch · Christian Dornig · Gustav Hanke

Angenommen: 27. Oktober 2021 / Online publiziert: 30. November 2021
 © Der/die Autor(en) 2021

Zusammenfassung Die Metallurgie ist wie viele andere Industriezweige seit einigen Jahren geprägt von Bemühungen, den CO₂-Footprint entscheidend zu senken. Im Vordergrund stehen Technologien auf Basis von Wasserstoff, welche allerdings aus unterschiedlichsten Gründen wie beispielsweise hohen Kosten, notwendiger Umstellung von Verfahren oder erhöhter Sicherheitstechnik, schwierig umzusetzen sind. Eine Alternative kann in der Verwendung von pyrolysierten Biomasse gesehen werden, welche in mehreren Bereichen in der Lage ist, fossilen Kohlenstoff direkt zu substituieren. Die vorliegende Arbeit beschreibt die grundsätzliche Charakteristik von Holzkohlen aus Biomasse sowie Anwendungsmöglichkeiten und damit verbundene Vorteile und Nachteile. Dabei sind aus technischer Sicht vor allem die Reaktivität und die Festigkeit wesentliche Kriterien. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus müssen Verfügbarkeit und Preisbildung im Detail betrachtet werden. Zusammengefasst lässt sich ein positives Resümee ziehen, was den Einsatz entsprechender Holzkohlen vor allem in kleineren metallurgischen Einheiten betrifft, speziell in Hinblick auf eine zeitnahe wirtschaftliche Umsetzung.

Schlüsselwörter CO₂-footprint · Metallrecycling · Holzkohle · Biomasse

Charcoal as CO₂-neutral reducing agent for recycling processes in nonferrous metallurgy

Abstract Similar to many industrial sectors, the metallurgical business is dominated by efforts to essentially reduce the carbon footprint. Predomi-

nantly, technologies based on hydrogen are under investigation, which, for different reasons like high costs, the necessity for the development of new processes or high safety measures, are difficult to realize. One alternative could be seen in the utilization of pyrolyzed biomass, which would allow a direct substitution of fossil carbon in different fields. The present work describes the basic characterization of charcoal out of biomass as well as possible applications and related pros and cons. For this, especially from the technical point of view reactivity and mechanical strength are important criteria. From the economic perspective availability and pricing have to be studied in detail. Summarizing, a positive conclusion can be drawn regarding utilization of appropriate charcoals first of all for smaller metallurgical units, especially with the view on an economic, short-term realization.

Keywords CO₂-footprint · Metal recycling · Charcoal · Biomass

1 Einleitung

Seit einigen Jahren befindet sich die metallurgische Verfahrenstechnik in einem Umbruch. Waren es noch in den letzten Jahrzehnten Themen wie Circular Economy und Zero Waste, welche Neuentwicklungen entscheidend mitbestimmen, so dominiert heute vor allem die Minimierung des CO₂-Ausstoßes sowie generell die Verwendung von alternativen CO₂-neutralen Energieträgern und Reduktionsmitteln. Angetrieben durch ambitionierte Klimaschutzziele sowie hohe Energiepreise findet ein Wettlauf um die Verbannung von fossilem Kohlenstoff aus Reduktions- und Beheizungsprozessen statt. Besonderes Augenmerk wird auf eine mögliche Substitution von zumindest Reduktionsmitteln durch Wasserstoff gelegt, während die alternative Energiebereitstellung durch Wasserstoff schon deutlich schwieriger realisierbar ist.

Ergänzend zu zahlreichen Projekten, die versuchen Wasserstoff in Verfahren zu implementieren, müssen jedoch auch kritische Fragen gestellt werden, die über den zentralen Prozessschritt hinausgehen. Dazu gehören:

- Wie wird der Wasserstoff bereitgestellt? Verursacht dieser einen CO₂-Footprint mit?
- Wie effizient ist die Herstellung und welche Ressourcen werden dafür verbraucht?
- Was bewirkt eine Umstellung auf Wasserstoff aus sicherheitstechnischer Sicht? Wie groß ist der damit verbundene zusätzliche Aufwand?
- Werden dadurch weitere Energieträger zur Beheizung von Prozessen notwendig, da Kohlenstoff in einigen Verfahren zugleich als Reduktionsmittel und Energieträger dient?

Über diese generellen Fragen hinaus ist zu evaluieren, ob die Substitution eines festen Reduktionsmittels wie Kohlenstoff mit einem gasförmigen überhaupt möglich ist, ohne dabei einen völlig neuen Prozess entwickeln zu müssen bzw. welche umwelttechnischen Probleme ein völlig neues Verfahren mit sich bringt.

2 Biomasse als CO₂-neutrales Substitut

Eine Alternative, welche die herkömmlichen Prozesse weitgehend unverändert belassen würde, ist der Einsatz von pyrolysierten Biomasse, welche per Definition CO₂-neutral ist. Der Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Optimierung von Holzkohlen zum gezielten Einsatz in verschiedenen metallurgischen Prozessen. Die wesentlichen Unterschiede von Holzkohle gegenüber den meisten fossilen Kohlenstoffträgern sind:

- ein geringerer Schwefelgehalt,
- die deutlich geringere Festigkeit sowie

Assoc. Prof. DI Dr. J. Antrekowitsch (✉) ·
 C. Dornig · G. Hanke
 Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie,
 Montanuniversität Leoben,
 Erzherzog-Johann-Straße
 3/II, 8700 Leoben, Deutschland
juergen.antrekowitsch@unileoben.ac.at

- die zum Teil deutlich höhere Reaktivität.

Die Druckfestigkeit von metallurgischem Koks liegt bei 130 bis 160 kg/cm³, wohingegen Biomasse Werte von nur 10 bis 80 kg/cm³ erreicht (Monsen et al. 2004). Daraus ergeben sich Einschränkungen für den Einsatz in Aggregaten mit zunehmender Schichthöhe und erforderlicher Durchgasbarkeit.

Die Reaktivität von pyrolysierten Biomassen und auch fossilen Kohlenstoffträgern lässt sich über den Coke Reactivity Index (CRI) bestimmen. Die Berechnung des Wertes erfolgt über den Gewichtsverlust unter der Reaktion mit CO₂ (Gl. 1). Dabei steht m_0 für das Gewicht in Gramm vor und m_1 für das Gewicht in Gramm nach der Reaktion mit CO₂ (ISO 18894:2018-02 2018).

$$CRI [\%] = 100 \cdot \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (1)$$

Typische Werte für den CRI von metallurgischer Kohle schwanken in einem Bereich von 32 bis 50 % und bei Petrolkoks in einem Bereich von 11 bis 20 % (Rodero et al. 2015; Griessacher 2012). Im Vergleich zu diesen Werten zeigt Abb. 1 den CRI für die bisher getesteten Biomassen mit unterschiedlichen Verweilzeiten im Pyrolyseaggregat über die Temperatur.

Abb. 1 Coke Reactivity Index (CRI) von Holzkohlen aus unterschiedlichen Biomassen in Abhängigkeit von der Verkohlungs-temperatur. (Griessacher 2012)

Die Ergebnisse in Abb. 1 zeigen, dass Holzkohlen aus unterschiedlichen Biomassen zumeist erhöhte Reaktivitäten aufweisen. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur entweichen mehr flüchtige Bestandteile, was zur Erniedrigung der Reaktivität führt. Ebenfalls verringert eine erhöhte Pyrolysezeit in gewissem Ausmaß den CRI-Wert.

3 Mögliche Einsatzgebiete

Berücksichtigt man die geringe Festigkeit sowie die höhere Reaktivität, bietet sich für die folgenden Prozesse die grundsätzliche Möglichkeit zumindest einer teilweisen Substitution:

- Reduktionsprozess in Kurztrommelöfen (z. B. Bleirecycling),
- Schmelz-/Reduktionsverfahren in Flammöfen (z. B. Zinnmetallurgie),
- Reduktionsprozesse in Elektroniederschachtöfen (z. B. Ferrolegierungsherstellung),
- Reduzierende Drehrohrverfahren (z. B. Stahlwerksstaubrecycling),
- Aufkohlung von Metallschmelzen (z. B. Gusseisen),
- Direktreduktionsverfahren (z. B. primäre Bleigewinnung).

4 Biomasse im Wälzprozess

Die größte Herausforderung stellte dabei der Einsatz im Drehrohrprozess dar, da im Speziellen die Reaktivität den Prozess beeinflusst und damit den Einsatz von Holzkohle erschwert. Die Untersuchungen und Entwicklungen hierzu sind im Folgenden zusammengefasst.

Der Drehrohrprozess zum Stahlwerksstaubrecycling, auch Wälzprozess genannt, gilt als „Best available Technology“ und findet sich allein in Europa an zehn verschiedenen Standorten.

In der ersten Stufe wird das Rohmaterial in einen Mischer dosiert und zu sogenannten Mikropellets verarbeitet. Aufgrund der Zugabe von feinen Anteilen an Reduktionsmittel werden diese Mikropellets auch als „Self Reducing Pellets“ (SRP) bezeichnet. Das Material gelangt in das Wälzrohr und wird in den ersten etwa 20 Metern auf eine Temperatur von 1100 °C aufgeheizt. In der Reduktionszone reagiert das oxidische Material mit Kohlenstoff, das Zink wird reduziert und verflüchtigt. Im oberen Bereich des Rohres werden dieses Zink sowie gebildetes Kohlenmonoxid durch Einbringen von Luft verbrannt und im Gegenstrom zum festen Einsatzgut geführt. Das heiße Gas liefert dabei die Energie zum Aufheizen des Gutes. Der Kohlenstoff dient somit als Reduktionsmittel, aber auch indirekt als Wärmelieferant.

Grundsätzlich findet Petroleumkoks bzw. Anthrazit beim herkömmlichen Wälzverfahren Einsatz. Bei der Substitution ist zu beachten, wie eine höhere Reaktivität den Prozess beeinflusst. Diese birgt die Gefahr, dass bereits im Aufheizbereich Holzkohle reagiert und zum Teil verbraucht wird, was zu einer unerwünschten erhöhten Abgastemperatur führt. Zugleich ist bei Erreichen der Reduktionszone nicht mehr ausreichend Kohlenstoff vorhanden. Beides stört den ansonsten gut ausbalancierten Wärmehaushalt des Wälzrohres, welcher neben dem Kohlenstoff keine weiteren Energieträger benötigt. Der Untersuchung der Reaktivität und deren Optimierung kommt daher große Bedeutung zu.

Versuche mit unterschiedlichen Biomassen als Basismaterial zeigen die in Tab. 1 zusammengefassten Ergebnisse aus den Wälzrohrversuchen im Labormaßstab. Anhand der Analysen der Wälzschlacken kann demonstriert werden, dass die eingesetzten Biomassen

Tab. 1 Analysen der Schlacken nach der Reduktion mit diskontinuierlich hergestellten Holzkohlen bei 1200 °C unter CO₂-Atmosphäre im Drehrohr. (Griessacher 2012)

Reduktionsmittel	Zn [%]	Fe _{ges} [%]	Fe _{met} [%]	S [%]	C [%]	Zinkausbringen [%]
Petrolkoks	0,75	56,1	40,0	2,28	4,16	97,44
Holzkohle aus Obstbaumschnitt (1000 °C)	0,1	58,4	48,0	1,36	1,74	99,66
Holzkohle aus Eichenbaumschnitt (1000 °C)	0,04	64,1	45,0	1,08	1,81	99,86
Holzkohle aus Olivenkernen (1000 °C)	0,12	58,0	43,9	1,09	4,64	99,59

sen bessere Ergebnisse in Bezug auf Zinkausbringen liefern als Petrolkoks. Zusätzlich bringt Biomasse den Vorteil des niedrigeren Schwefelgehaltes mit sich.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde jedoch lediglich die Reduktionszone simuliert. Ob größere Mengen an Holzkohle im Vergleich zu anderen Kohlenstoffträgern notwendig sind, da ein Teil bereits im Aufheizprozess verloren geht, kann hieraus nicht beurteilt werden und ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

5 Wirtschaftliche Betrachtung

Aufgrund der stark gestiegenen CO₂-Zertifikatspreise stellt mittlerweile die Holzkohle aus Biomasse auch eine wirtschaftlich realisierbare Alternative dar. Betrachtet man einen Prozess, welcher beispielsweise einen Kohlenstoffverbrauch von 150 kg pro Tonne Einsatzmaterial aufweist und nimmt vergleichsweise niedrige Kosten (wie beispielsweise für Petroleumkoks) von 120 € pro Tonne als Basis an, ergeben sich Prozesskosten von 18 € pro Tonne Einsatz. Rechnet man hier Kosten für CO₂-Zertifikate hinzu und berücksichtigt einen Preis von etwa 55 € pro Tonne (siehe Preisentwicklung in Abb. 2), kommen zu dem oben errechneten Betrag noch etwa 24 € hinzu, was Gesamtkosten für das Reduktionsmittel von 42 € ergibt. Dies würde bedeuten, dass ein Äquivalent in Holzkohle einen Preis von bereits 280 € pro Tonne erreichen könnte, um die gleiche Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten. Je nach Verwertbarkeit des Pyrolysegases liegen Schätzungen der Kosten für entsprechende Holzkohlen aus Biomasse bei 300 bis 400 € pro Tonne und damit durchaus nahe an der Umsetzbarkeit, ohne Prozesskosten in höherem Ausmaß zu belasten.

Ein entsprechender Vergleich mit Wasserstoff, die prozesstechnische Möglichkeit des Einsatzes vorausgesetzt (welche im vorliegenden Fall unwahr-

scheinlich ist), würde zu einem Vielfachen dieser Kosten führen.

6 Verfügbarkeit

Häufig wird bei der Thematik Holzkohle als Reduktionsmittel in der Metallurgie die fehlende Verfügbarkeit von geeigneten Biomassen angeführt. Der Hintergrund dieser Einschätzung liegt zumeist in der Betrachtung der Eisen- und Stahlmetallurgie, wo vergleichsweise sehr große Mengen benötigt werden und die Einschätzung der nicht ausreichenden Verfügbarkeit durchaus berechtigt ist. Betrachtet man allerdings oben angeführte Prozesse der Nichteisenmetallurgie, so sind die notwendigen Mengen für einzelne Produktionseinheiten durchaus moderat und auch regional ohne große Transportwege darstellbar. Bleibt man beim Beispiel Wälzrohr, so ergibt sich bei einem typischen Durchsatz von 100.000 t Stahlwerksstaub pro Jahr eine notwendige Menge an Kohlenstoff von 15.000 t. Schätzt man eine Pyrolyseausbeute von etwa 30 %, resultiert eine Menge an benötigter Biomasse, im Idealfall Holz, von etwa 50.000 t pro Jahr. Betrachtet man den Schadholzanfall in deutschen oder österreichischen Wäldern im Jahr 2020, so sollten alleine aus dieser Fraktion problemlos regional entsprechende Mengen generierbar sein. Daneben sind weitere holzartige Abfälle beispielsweise aus der Agrarwirtschaft, wie Baum- und Strauchschnitt sowie andere Fraktionen, als Potenzial zu sehen.

Betrachtet man kleinere Anlagen, beispielsweise für die sekundäre Bleiherstellung, liegt der Bedarf für Kohlenstoffträger lediglich im Bereich von 4000 bis 8000 t pro Jahr.

Ebenfalls sind mittlerweile geeignete Pyrolysetechnologien im industriellen Maßstab verfügbar, um auch aus verfahrenstechnischer Sicht keine Hindernisse in einer möglichen Umsetzung zu generieren.

7 Verwertung von Pyrolysegas

Wie bereits angeführt, ist die Verwertung des entstehenden Pyrolysegases von zentraler Bedeutung für die Preisbildung der Holzkohle.

Eine gängige Verwertungsvariante ist der Einsatz als Brennstoff zur Bereitstellung von Wärme oder elektrischer Energie. Die Extraktion von Ölen und Treibstoffen stellt eine weitere Option dar, ist aber mit hohem verfahrenstechnischen Aufwand verbunden.

Um eine möglichst effiziente Verwertung zu finden und schlechte Wirkungsgrade zu vermeiden, wurde auch der direkte Einsatz in der Metallurgie als Reduktionsmittel untersucht. Da das Nebenprodukt Wälzschlacke aus dem Stahlwerksstaubreycling zunehmend zu Problemen hinsichtlich Deponiemöglichkeiten führt, wurde eine Reduktion mithilfe des Pyrolysegases angedacht. Dabei galt es, noch vorhandenes Zink zu reduzieren und in gasförmigem Zustand auszubringen, sowie eine Form von niederqualitativem Eisenschwamm zu erzeugen.

Die Untersuchungen erfolgten in Retorten unterschiedlicher Größen, die Ergebnisse der Versuche im 25-kg-Maßstab sind im Folgenden detaillierter diskutiert. In den einzelnen Kampagnen wurde die Temperatur zwischen 1000 und 1150 °C variiert. Die Behandlungsdauer betrug 2 h, die Stöchiometrie, gemessen an Zink- und Eisenoxid, lag bei einem Faktor von eins bis drei. Ebenfalls wurde zwischen zwei Pyrolysegasvarianten unterschieden. Gas I enthielt neben CH₄, CO und H₂ als Hauptkomponenten auch 20 % CO₂, Gas II enthielt kein CO₂ und die anderen Komponenten in gleichem Verhältnis wie Gas I.

Abb. 3 illustriert die Retorte sowie die erzielten Metall-Ausbringungsraten ausgewählter Versuche.

Die Ergebnisse zeigen eine fast vollständige Eisenreduktion. Für Zink werden Ausbringen von bis zu 80 % erreicht, was bei einem Zink-Ausgangs-

EUA (EU ETS) Futures Prices

Abb. 2 Entwicklung von CO₂-Preisen in den letzten 6 Monaten. (Ember 2021)

Abb. 3 Versuchsreaktor (a) und Metallausbringen (b) in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur, Korngröße und Gaszusammensetzung. (Pichler 2015)

gehalt von lediglich 8% ein zufriedenstellender Wert ist (Pichler 2015).

Das unverbrauchte Gas kann nachverbrannt werden, um damit die Retorte zu beheizen. Somit wäre sowohl der Wälzprozess als auch die nachgeschaltete Schlackenreduktion im vorliegenden Konzept CO₂-neutral.

8 Zusammenfassung

Die Verwendung von Holzkohle aus Biomasse zeigt eine vergleichsweise kurzfristig realisierbare Möglichkeit zur Vermeidung eines CO₂-Footprints in metallurgischen Prozessen. Berücksichtigt man die steigenden Kosten für CO₂-Zertifikate, sind auch die erhöhten Kosten von Holzkohle kaum noch als negatives Argument zu nennen. Speziell im Bereich kleinerer metallurgischer Anlagen sollte auch die Verfügbarkeit von notwendigen Biomassen kein Hindernis darstellen und bei geeigneter Planung und Logistik die Bereitstellung größerer Mengen ebenfalls realisierbar sein. Eine wesentliche Rolle nimmt die Verwertung des entstehenden Pyrolysegases ein. Dabei sind energetische Verwertungsszenarien als wahrscheinlich am einfachsten realisierbare Variante zu sehen. Untersuchungen zur

Nutzung in metallurgischen Prozessen zeigen zufriedenstellende Ergebnisse, benötigen aber noch weitere Forschung und Entwicklung. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Holzkohlen aus Biomasse eine interessante Alternative zu fossilen Kohlenstoffträgern in der Nichteisenmetallurgie darstellen, ohne dabei neue Prozessentwicklungen notwendig zu machen.

Nutzung in metallurgischen Prozessen zeigen zufriedenstellende Ergebnisse, benötigen aber noch weitere Forschung und Entwicklung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Holzkohlen aus Biomasse eine interessante Alternative zu fossilen Kohlenstoffträgern in der Nichteisenmetallurgie darstellen, ohne dabei neue Prozessentwicklungen notwendig zu machen.

Funding Open access funding provided by Montanuniversität Leoben.

Das Projekt wurde unterstützt von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), der steirischen Wirtschaftsförderungsgesellschaft (SFG) und dem Land Steiermark.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und

Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden.

Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Materi-

al nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen.

Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>. ■

Literatur

CO₂-Zertifikatspreise, Ember, <https://ember-climate.org/data/carbon-price-viewer/> abgerufen am 21.10.2021

Griessacher T.: Einsatzmöglichkeiten von Biomasse als Reduktionsmittel in metallurgischen Recyclingprozessen. Dissertation, Montanuniversität, Leoben (2012).

ISO 18894:2018-02: Coke—Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR) (2018).

Monsen B., Tangstad M., Midtgaard H.: Use of Charcoal in Silicomanganese Production. Proc. of the Innovations in the Ferro Alloy Industry, Infacon X (2004), 392–404.

Pichler, Ch.: Verwertungsstrategien von Wälzschlacke, Dissertation, Montanuniversität, Leoben (2015)

Rodero J. I. et al.: Blast furnace and metallurgical coke's reactivity and its determination by ther-

mal gravimetric analysis. Ironmaking and Steelmaking, 42 (2015), 618–625.

Hinweis des Verlags Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.