

Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 15384 N

Keramische Einbindung von Getreidereinigungsrückständen zur Ausschleusung belasteter Partien aus dem Ernährungskreislauf in Kombination mit einer Energieeinsparung bei der Herstellung von Ziegeln durch die vollständige Nutzung der in den organischen Rückständen enthaltenen Energie

Laufzeit **01.10.2007 bis 31.03.2009**

Forschungsstellen



Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA)
Bliersheimer Strasse 60, 47229 Duisburg
Projektleiter: Dr. Christine Kube



Institut für Ziegelforschung Essen e.V. (IZF)
Am Zehnthof 197-203, 45307 Essen
Projektleiter: Dipl.-Ing. Eckhard Rimpel

Inhaltsverzeichnis

1	Mitglieder des Projektbegleitender Ausschusses	3
2	Zusammenfassung	4
3	Problemstellung.....	6
4	Forschungsziel / Lösungsweg	7
4.1	Forschungsziel	7
4.2	Lösungsweg.....	8
5	Ergebnisse	8
5.1	Reststofffraktionen und Laborversuche	8
5.2	Umbau und Optimierung der Förderschnecke	14
5.3	Zusammensetzung des Schwelgases beim Rösten.....	17
5.3.1	Kontinuierliche Messverfahren.....	17
5.3.2	Diskontinuierliche Messverfahren	21
5.4	Herstellung von Prüfziegeln.....	24
5.5	Untersuchung der Prüfziegel	30
5.5.1	Produkteigenschaften	30
5.5.2	Eluatanalysen der Ziegel	35
6	Bewertung der Ergebnisse.....	37
7	Gegenüberstellung des Arbeitsplanes und Mittelverbrauchs.....	39
8	Projektbegleitender Ausschuss	42
9	Tabellenverzeichnis	43
10	Abbildungsverzeichnis.....	44
11	Literatur	46

1 Mitglieder des Projektbegleitender Ausschusses

Buch GmbH & Co. KG Ziegelwerk

Dipl.-Ing. Robert Buch

Hansastr. 1, 37671 Hörter

Baustoffwerke Hüning GmbH

Herr Dominik Jung

Hauptstrasse 1, 59399 Olfen

JUWÖ-PROTONWERKE Ernst Jungk & Sohn GmbH

Herr Heiko Paselt

Ziegelhüttenstrasse 42, 55597 Wöllstein

Lücking GmbH & Co KG

Dipl.-Kaufm. Joachim Thater

Eggestrasse 2, 34414 Warburg

Pasel & Lohmann Ziegelwerke GmbH

Claus Lohmann

Salzkottener Str. 35, 33178 Borchten

Ziegelwerk Bellenberg Wiest GmbH & Co. KG

Dipl.-Ing. Rüdiger Sattler

Tiefenbacher Str. 1, 89287 Bellenberg

2 Zusammenfassung

Die gestiegenen Anforderungen an die Qualität von Hochlochziegeln erfordert die Produktion von Ziegeln mit hinreichender Festigkeit und zugleich sehr guten Wärmedämmeigenschaften. Letztere werden durch die Ausbildung kleiner Poren in den Ziegeln gewährleistet. Deshalb werden bei der Ziegelherstellung Porenbildner eingesetzt. Besonders geeignete Porosierungsmittel sind organische Stoffe, i. d. R. Sägemehl, Papierfangstoffe oder Reste aus anderen Industriezweigen, da diese neben einer guten Porosierung aufgrund ihres eigenen Energieinhaltes auch den zur Ziegelherstellung benötigten Energieaufwand reduzieren können. Ein zu hoher Energieinhalt der Porosierungsmittel erschwert allerdings den direkten Einsatz im Ziegelrohstoff. Das Brennen der Ziegel wird durch diesen indirekten Energieeintrag besonders anspruchsvoll und schwierig. Es werden daher immer wieder „neue“ Porosierungsmittel gesucht oder Wege zur Konditionierung von potentiellen Porosierungsmitteln untersucht.

Durch die Einführung einer thermischen Vorbehandlung von Porenbildnern, ähnlich dem Rösten von Getreide zur Herstellung von Kaffeersatz, soll dieses Problem beseitigt werden. Als mögliche Porenbildner wurden in diesem Forschungsvorhaben Getreidereinigungsrückstände und belastete Getreidepartien eingesetzt.

Zu Beginn des Projektes wurden daher Getreidereststofffraktionen aus verschiedenen Mühlen beschafft und in umfangreichen Vorversuchen geröstet. Die dabei erzielten Ergebnisse wurden genutzt, um eine im IUTA vorhandene Förderschnecke zur Rösteinrichtung umzubauen und für den kontinuierlichen Prozess zu optimieren. Dazu zählte die Weiterentwicklung der Steuerung und Datenerfassung. Neben einer geschlossenen Getreidedosierung wurden auch die Isolierung, Heizung und die Abgasführung komplett erneuert bzw. dem Vorhaben angepasst eingebaut. Für Getreidekörnerbruch erwiesen sich eine Rösttemperatur von 300-400°C und eine Verweilzeit von ca. 30 Minuten in der Schnecke als optimale Röstbedingungen. Die Röstversuche wurden durch eine Vielzahl messtechnischer Untersuchungen begleitet, so dass eine umfangreiche Analyse der entstehenden Schwelgase vorliegt. Neben hohen CO und CO₂-Konzentrationen bilden sich während des Röstens NO_x, SO₂ und HCl. Aufgrund der Chlor-, Schwefel- und Stickstoffgehalte des Getreides ist die Bildung dieser Abgaskomponenten plausibel. Für eine Ziegelei stellen diese Parameter aufgrund der vorhandenen Abgasreinigung kein Problem dar. Besonders hoch ist die kontinuierlich erfasste Kohlenwasserstoffbelastung im entstehenden Schwelgas aus der Getreideröstung.

Die unter diesen Bedingungen gerösteten Getreidekörner wurden mit Tonen gemischt, zu Ziegelprüfkörpern verpresst und gebrannt. Die anschließende und für Mauerziegel übliche Prüfung auf Glühverlust, Wasseraufnahme, Rohdichte, Druckfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit zeigte positive Ergebnisse. Ergänzt wurden diese Prüfungen durch die Dokumentation der keramischen Einbindung möglicher Schwermetallbelastungen der Getreidekörner.

Der Röstprozess der Getreidereinigungsrückstände führt zum Einen zu einer Art organischem Porosierungsmittel, das durch die thermische Behandlung sehr stark verprödet, sodass eine weitere Zerkleinerung dieses Materials durch die mahelnden Aufbereitungsmaschinen bei der Ziegelherstellung gegeben ist. Zum Anderen entweicht bei der thermischen Behandlung ein Großteil der flüchtigen Kohlenwasserstoffe, so dass der verbleibende Kohlenstoffrest durch die höhere Zündtemperatur seine Energie erst im höheren Temperaturbereich des Tunnelofens freisetzt und somit annähernd vollständig genutzt werden kann.

Bei den sonst üblichen organischen Porosierungsmitteln setzt der Schwelprozess im Tunnelofen bei Temperaturen zwischen 150 und 450 °C ein. Die dabei entstehenden Schwelgase können, aufgrund der im Tunnelofen mit seinem Gegenstrom Wärmeaustauschprinzip herrschenden niedrigen Temperaturen in der Schwelzone, nicht vollständig verbrennen und werden, für den Prozess ungenutzt, der thermischen Nachverbrennung zugeführt.

Der Prozess des Röstens selbst ist allerdings sehr aufwändig. Das entstehende Schwelgas enthält sehr hohe Kohlenwasserstoffmengen (bis ca. 30 g/m³ Schwelgas). Dieses Gas könnte zwar direkt im Tunnelofen zur Verbrennung eingesetzt werden. Problematisch ist jedoch der Teergehalt im Schwelgas. Insbesondere die Teerkondensation im System beeinflusst die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachhaltig. Die dementsprechend notwendige technische Ausgestaltung des Röstprozesses zu einem sicheren, geschlossenen System erfordert einen höheren Investitionsaufwand, als durch die positiven Effekte zu erwarten sind. Die Diskussion der Ergebnisse im projektbegleitenden Ausschuss, der ausschließlich aus Vertretern der Ziegelindustrie besteht, führte zu der Entscheidung die Ergebnisse des Vorhabens nicht umzusetzen. Die mögliche Kondensation der teerhaltigen Komponenten und der daraus resultierende finanzielle Aufwand zur Umsetzung wird als zu hoch erachtet. Gleichwohl bilden die gerösteten Getreidereinigungsrückstände ein gutes Porosierungsmittel. Der Röstvorgang ist jedoch aufgrund der Teerproblematik nicht ohne weiteres in den Prozess der Ziegelherstellung zu integrieren. Als zusätzlicher Prozessschritt ist das Rösten organischer Porosierungsmittel jedoch nach wie vor interessant. Eine Ausarbeitung dieses Prozesses war jedoch nicht Inhalt dieses Forschungsvorhabens.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Forschungsziel erreicht wurde.

3 Problemstellung

Aufgrund der gestiegenen Anforderungen an die Qualität von Hochlochziegeln steht die Ziegelindustrie unter dem Zwang, Produkte mit sehr guten Wärmedämmeigenschaften und hinreichender Festigkeit am Markt anzubieten. Ein hohes Maß an Porosität und festigkeitssteigernden Reaktionen, verbunden mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit im Ziegelscherben erzeugt die Zugabe von Porenbildnern.

Besonders geeignete Porosierungsmittel sind organische Stoffe, i. d. R. Sägemehl, Papierfangstoffe oder Reste aus anderen Industriezweigen, da diese neben einer guten Porosierung aufgrund ihres eigenen Energieinhaltes auch den zur Ziegelherstellung benötigten Energieaufwand reduzieren können. Ein übermäßig hoher Energieinhalt der Porosierungsmittel erschwert aber, aufgrund der für die Porosierung notwendigen Zugabemenge und der entstehenden Schwelgase (flüchtige Kohlenwasserstoffe), oft den direkten Einsatz im Ziegelrohstoff. Die Fahrweise des Tunnelofens, d.h. das Brennen der Ziegel, wird durch diesen indirekten Energieeintrag (durch die Ziegel selbst) besonders anspruchsvoll und schwierig oder gar unmöglich. In der Ziegelindustrie werden daher immer wieder „neue“ Porosierungsmittel gesucht, die trotz hoher notwendiger Zugabemenge an Porenbildnern keinen negativen Einfluss auf den Brennvorgang ausüben. Zusätzlich sind Bearbeitungsmethoden interessant, bei denen die vorhandene Energie des Porosierungsmittels möglichst vollständig genutzt werden kann.

Durch die Einführung einer thermischen Vorbehandlung von Porenbildnern, ähnlich dem Rösten von Getreide zur Herstellung von Kaffeeersatz, soll dieses Problem beseitigt werden. Als mögliche Porenbildner wurden in diesem Forschungsvorhaben Getreidereinigungsrückstände und belastete Getreidepartien eingesetzt.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens (IGF-Nr. 12994; „Keramische Einbindung von Getreidereinigungsrückständen zur Ausschleusung belasteter Partien aus dem Ernährungskreislauf in Kombination mit einer Energieeinsparung bei der Herstellung von Ziegeln“) wurde ein Verwertungsweg für Getreidereinigungsrückstände als mögliches organisches Porosierungsmittel in der Ziegelindustrie aufgezeigt. Dazu wurden in der ersten Projektphase in Abhängigkeit verschiedener, bei der Herstellung von Ziegeln eingesetzter Rohstoffe, Rezepturen zur Einbindung von Getreidereinigungsrückständen in Ziegel erarbeitet. In diesem Projekt war es jedoch nur möglich, die relativ feinen staubförmigen Reinigungsrückstandsfraktionen einzusetzen. Problematisch bei der Einbindung von Getreidereinigungsrückständen in die Ziegelrohmasse waren Bruchkorn oder ganze bzw. unbeschädigte Getreidekörner, die in allen Reinigungsrückstandsfraktionen vorkommen können bzw. im Kontaminationsfall (z.B. Schimmelpilzbelastung) als Getreidepartie insgesamt entsorgt werden müssen. Die im Rahmen des Vorhabens im Originalformat hergestellten Probekörper, die Reinigungsrückstände bis zu 30 Vol.-% (entspricht ca. 10 Gew.-%) enthielten, zeigten bei den anschließenden Normprüfungen sowie den Schadstoffuntersuchungen vielver-

sprechende Ergebnisse. Es konnte gezeigt werden, dass selbst bei relativ hohen Zugabemengen verkaufsfähige, ökologisch unbedenkliche und hochwertige Ziegel hergestellt werden können.

Der Brennprozess im Tunnelofen war bedingt durch den hohen Energieinhalt der Getreidereinigungsrückstandsfraktionen jedoch nur schwer zu beherrschen. Hierbei stellt insbesondere der hohe Gehalt an flüchtigen Komponenten, die in einem Temperaturbereich von 150 bis 450 °C abschwelen, ein Problem dar.

Weiterhin ist die Verarbeitung ganzer Getreidekörner nicht ohne Weiteres möglich, da die elastischen Körner in den vorhandenen mahlenden Aufbereitungsmaschinen der Ziegelwerke (Kollergang und Walzwerke mit Spaltweiten von ca. 1 mm) nicht bzw. nicht hinreichend zerkleinert werden, so dass sie während des Brennprozesses punktuell unkontrolliert ausgasen und so den Ziegel zerstören. Die **Abbildung 1** zeigt die Zerstörungskraft von Getreidekörnern in den Ziegeln.



Abbildung 1 Zerstörung eines Ziegels durch die plötzliche Entgasung eines Getreidekorns

Um auch ganze Getreidereinigungsfraktionen einsetzen zu können, soll dieses Problem durch eine thermische Vorbehandlung der Getreidereinigungsrückstände gelöst werden.

4 Forschungsziel / Lösungsweg

4.1 Forschungsziel

Ziel des Vorhabens war, ein Röstverfahren zu entwickeln, das eine einfache technische und wirtschaftliche Möglichkeit schafft, energetisch hoch befrachtete organische

Porosierungsmittel für den Einsatz im Ziegelwerk vorzubereiten. Als organisches Porosierungsmittel wurden in diesem Vorhaben Getreidereinigungsrückstände bzw. belastete Getreidepartien eingesetzt.

Das Projektziel sollte erreicht werden, indem die bei der Getreidereinigung anfallenden Reststoffe thermisch vorbehandelt, mit Tonen vermischt zu Grünlingen geformt und anschließend zu Ziegel gebrannt werden.

4.2 Lösungsweg

Der erste wichtige Schritt im Rahmen des Projektes war die Ausarbeitung und Festlegung eines geeigneten Verfahrens zum Rösten von Getreidekörnern, der an die Gegebenheiten einer Ziegelei, die über die notwendige Abwärme für den Röstvorgang verfügt, angepasst sein muss. Zielstellung war dabei, die Getreidekörner so zu rösten, dass sie kaum noch Schwelgase enthalten, das Material dennoch eine entsprechende Porosität aufweist und während des Röstvorganges so versprödet, dass eine Zerkleinerung in den normalen Mahlwerkzeugen einer Ziegelei stattfinden oder direkt als Platzhalter für die entstehende Pore dienen kann.

Dazu sollte eine vorhandene beheizbare Förderschnecke weiterentwickelt und optimiert werden, die in der Lage ist, ein Porosierungsmittel mit den gestellten Anforderungen bei gleichzeitiger Einbindung in den normalen Fertigungsprozess eines Ziegelwerkes herzustellen. Während des Projektes waren Fragen zur Temperaturführung und Verweilzeit des Getreides innerhalb der beheizten Zone der Schnecke zu klären.

Das entsprechend geröstete Material sollte anschließend im Labormaßstab zu Prüfkörpern verarbeitet werden. Die so erhaltenen Prüfkörper sind auf Glühverlust, Wasseraufnahme, Rohdichte, Druckfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit zu überprüfen. Zur Kontrolle der keramischen Einbindung der Schadstoffe, hier insbesondere der Schwermetalle, dienen Eluatanalysen der Prüfkörper.



5 Ergebnisse

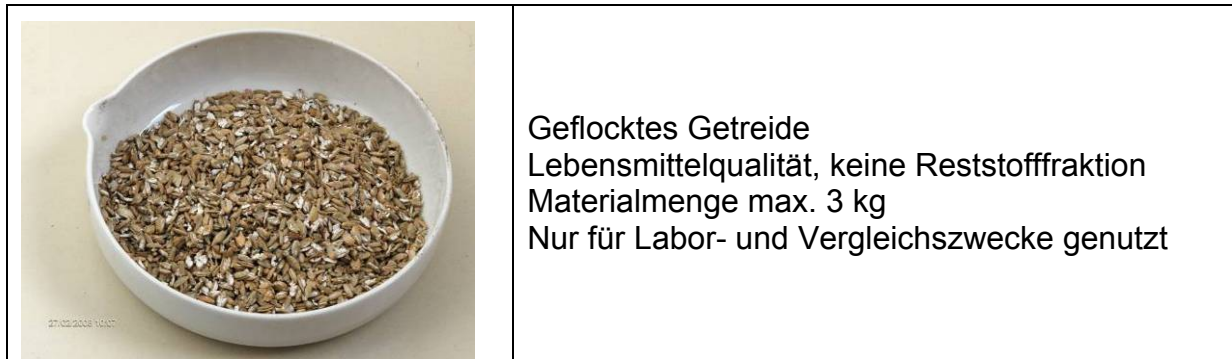
5.1 Reststofffraktionen und Laborversuche

Zu Beginn der Arbeiten mussten die verschiedenen Reststoffe aus Mühlen der Region beschafft werden. Dabei zeigte sich, dass sich während der Bewilligungsphase des FuE-Antrages die Entsorgungssituationen in den Mühlen geändert hatte. In vielen Mühlen werden die anfallenden Getreideabfälle mittlerweile im eigenen Betrieb thermisch, d.h. zum Heizen genutzt oder über feste Verträge von Entsorgungsfirmen übernommen, so dass es schwierig war, eine entsprechend große Menge an Rückständen zu beschaffen (vgl. Antrag zur Mittelumstellung vom 30.4.2008). Es wurden daher von den Mühlen verschiedene nur kleinere Mengen an Getreidereinigungsrückständen für die Durchführung der Versuche bereitgestellt.

In der **Tabelle 1** sind die vorhandenen Reststofffraktionen dargestellt und beschrieben. Aufgrund der zum Teil sehr geringen verfügbaren Reststoffmengen mussten die durchzuführenden Versuche dahingehend optimiert werden.

Tabelle 1 Getreidereststofffraktionen

	<p>Getreidekörnerbruch incl. Steine Abfallfraktion in einer Mühle Materialmenge ca. 2 -3 Säcke (max. 100 kg) interessanteste Reststofffraktion, da viele Körner enthalten sind Diese Fraktion wurde von beiden Forschungsstellen für die Röstversuche und die anschließende Herstellung der Ziegel ausgewählt.</p>
	<p>Haferspelzen (Testfraktion) Abfallfraktion in einer Mühle Materialmenge ca. 250 kg Enthält keine Körner könnte direkt bei der Ziegelherstellung eingesetzt werden (Vorversuche), aber der Energieinhalt ist sehr hoch, sodass auch diese im gerösteten Zustand besser einzusetzen sind (Fraktion wurde zur Optimierung der Schnecke genutzt)</p>
	<p>Getreidekörner, Stroh, Spelzen, Steine und Staub - Mischfraktion Gemischte Abfallfraktion einer Mühle Materialmenge ca. 2-3 Säcke (max. 100 kg) Enthält neben Körnerbruch viel Staub und Stroh (Testfraktion)</p>
	<p>Weizenkleie Sehr feines Material Materialmenge ca. 2 Säcke (max. 50 kg) kann direkt bei der Ziegelherstellung eingesetzt werden (Vorversuche) Energieinhalt sehr hoch (nicht in der Schnecke geröstet)</p>



Bei der Herstellung von Kaffeeersatz wird Getreide industriell bei ca. 170°C (Korn-temperatur) und einer Verweilzeit von ≥ 60 Minuten im Röster behandelt. Unter diesen Bedingungen entstehen Kaffeeersatzprodukte, die von verschiedenen Anbietern vertrieben werden, wie z.B. Linde's Kornkaffee. Versuchsweise wurde Linde's Kornkaffee (enthält u. a. Gerste und Roggen) in ersten Laborversuchen in Ziegel eingebunden.

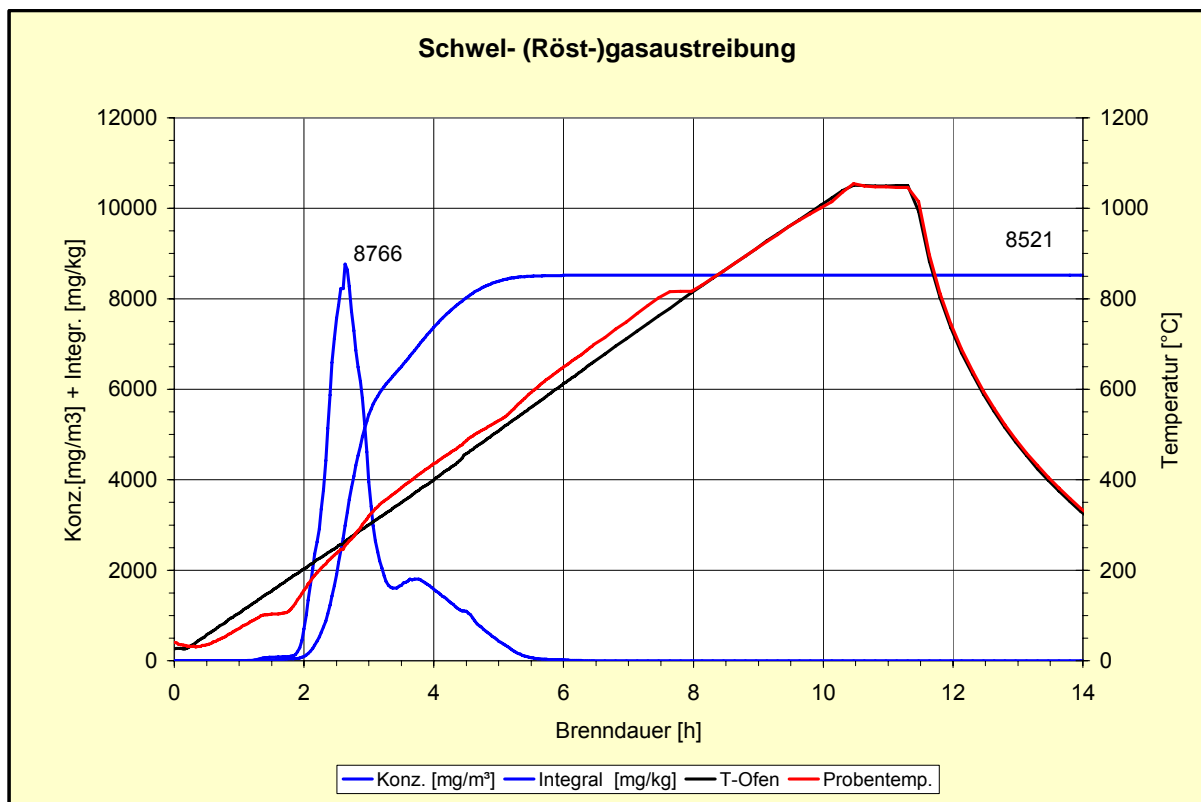


Abbildung 2 Austreibungsverhalten des Probenmaterials während der Aufheizung

Die **Abbildung 2** zeigt das Austreibungsverhalten eines mit Linde's Kornkaffee vermischten Probenmaterials während des Brennprozesses. Bemerkenswert ist, dass ab ca. 270 °C die Temperatur der Prüfkörper höher wird als die Ofentemperatur, was darauf zurückzuführen ist, dass in diesem Temperaturbereich nach wie vor eine Entgasung des bereits zuvor (bei 170 °C) gerösteten Korns stattfindet. Der „Röstpro-

zess“ der Getreidereinigungsrückstände muss daher über diesen Temperaturbereich hinaus ausgedehnt werden, um die nahezu vollständige Entfernung der Schwelgase aus den Getreidekörnern zu gewährleisten.

Zur Ermittlung optimaler Röstbedingungen wurden daher alle Reststoffe zuerst in einem Muffelofen behandelt. Dabei wurden die Rückstandsfraktionen bei Temperaturen von 120 bis 240 °C über einen Zeitraum von 10 bis 60 Minuten behandelt.

In der **Tabelle 2** sind die durchgeführten Vorversuche zusammengefasst.

Tabelle 2 Versuchsdokumentation der Vorversuche zum Rösten der Reststofffraktionen im Muffelofen

Ver- suchs- Nr.:	Getreideart	Zeit [min]	Tempera- tur [°C]	Einwaage Getreide [g]	Verlust [g]	Verlust [%]
1	Haferschalen	10	120	100,00	6,52	6,52
2	Haferschalen	30	120	100,01	7,13	7,13
3	Haferschalen	60	120	100,09	7,51	7,50
4	Haferschalen	10	150	100,08	6,62	6,61
5	Haferschalen	30	150	100,01	7,50	7,50
6	Haferschalen	60	150	100,01	8,03	8,03
7	Haferschalen	10	180	100,03	7,59	7,59
8	Haferschalen	30	180	100,03	6,03	6,03
9	Haferschalen	60	180	n. a.	n. a.	n. a.
10	Haferschalen	10	200	100,02	31,66	31,65
11a	Haferschalen	30	220	20,00	5,82	29,10
11b	Getreidekör- nerbruch	30	220	20,00	4,44	22,20
12a	Haferschalen	30	240	20,05	11,91	59,40
12b	Getreidekör- nerbruch	30	240	20,05	9,79	48,83
13a	Getreidekör- nerbruch	30	240	40,01	24,50	61,23
13b	Haferschalen	30	240	40,00	23,18	57,95
14	Getreidekör- nerbruch	30	240	50,00	14,85	29,70
15	Mischfraktion gesiebt	30	240	50,00	24,18	48,36

Ver- suchs- Nr.:	Getreideart	Zeit [min]	Tempera- tur [°C]	Einwaage Getreide [g]	Verlust [g]	Verlust [%]
16	Kleie	30	240	40,16	15,86	39,49
17	Getreidekör- nerbruch	30	240	50,67	13,12	25,89
18	Geflocktes Ge- treide	30	240	40,04	23,50	58,69
19	Haferschalen	30	240	40,17	9,12	22,70
20	Getreidekör- nerbruch	15	240	40,05	19,80	49,44
21	Getreidekör- nerbruch	15	240	40,13	10,16	25,32
22	Haferschalen	15	240	40,01	11,38	28,44
23	Geflocktes Ge- treide	15	240	40,17	6,37	15,86
24	Mischfraktion gesiebt	15	240	39,99	8,44	21,11
25	Kleie	15	240	40,90	16,70	40,83
26	Getreidekör- nerbruch	15	240	40,19	6,49	16,15
27	Getreidekör- nerbruch	20	240	40,06	7,06	17,62
28	Getreidekör- nerbruch	25	240	40,13	8,83	22,00

Bereits die thermische Behandlung der Reststoffe bei Temperaturen von 150 bis ca. 200 °C über ungefähr 30 Minuten führte zu einer deutlichen Versprödung des Materials, so dass eine weitere Zerkleinerung dieses Materials durch die Aufbereitungsmaschinen bei der Ziegelherstellung gegeben war und damit der Einsatz als Porosierungsmittel möglich wurde. Der chargenabhängige Massenverlust bis zum Teil 60 % zeigt, dass erhebliche Mengen an Wasser und Schwelgasen aus den Reststofffraktionen freigesetzt werden.

Bei Temperaturen von 240°C sind die Getreidereststofffraktionen bereits nach 15 Minuten optimal geröstet. In der **Abbildung 3** sind die bei verschiedenen Temperaturen behandelten Getreidefraktionen dargestellt.



Getreidekörner; $T < 200^{\circ}\text{C}$, $t_R = 30$ min



Getreidekörner; $T = 240^{\circ}\text{C}$, $t_R = 30$ min



Haferspelzen; $T < 200^{\circ}\text{C}$, $t_R = 30$ min



Haferspelzen; $T = 240^{\circ}\text{C}$, $t_R = 30$ min



Weizenkleie; $T < 200^{\circ}\text{C}$, $t_R = 30$ min



Geflocktes Getreide; $T < 200^{\circ}\text{C}$, $t_R = 30$ min

Abbildung 3 In einem Muffelofen thermisch behandeltes Material (t_R = Verweilzeit)

Bei den Versuchen im Muffelofen wurde bereits die Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas ermittelt. Es ist festzustellen, dass erhebliche Schwelgasmengen mit einer Kohlenwasserstoffkonzentration von über > 2000 mg/Nm³ freigesetzt werden. Dabei wurden vor allem leichtflüchtige Bestandteile und Wasser, deren Beitrag zum Brennwert der Reststoffe klein ist, ausgetrieben.

Die Bestimmung der Brennwerte bestätigte diese Vermutung (vgl. **Tabelle 3**).

Tabelle 3 Brennwerte zweier Reststofffraktionen

Reststofffraktion	Brennwert [kJ/kg]
Getreidekörnerbruch (original)	17.390
Getreidekörnerbruch (behandelt) (T = 240°C, t _R = 30 min)	25.900
Haferspelzen (original)	17.850
Haferspelzen (behandelt) (T = 240°C, t _R = 30 min)	22.980

Die Brennwerte des gerösteten Materials liegen deutlich über denen der Originalreststofffraktionen.

Aus den Vorversuchen ist zu erkennen, dass für die Förderschnecke eine Rösttemperatur von ca. 240°C und eine Verweilzeit der Reststofffraktion von maximal 20 bis 30 Minuten ausreichend ist, um eine optimale Verwendbarkeit als Porosierungsmittel zu erreichen.

5.2 Umbau und Optimierung der Förderschnecke

Die automatisierte thermische Behandlung der Getreiderückstände erfolgte in einer im IUTA vorhandenen, beheizbaren Förderschnecke, die dazu weiterentwickelt und optimiert wurde. Die Förderschnecke ist in **Abbildung 4** dargestellt.

Die Steuerung, Datenerfassung, Heizung, Isolierung und Abgasführung mussten weiterentwickelt und an die Aufgabenstellung angepasst werden. Zusätzlich war der Einbau einer geschlossenen Getreidedosierung (zweite Förderschnecke) notwendig.



Abbildung 4 Förderschnecke zum Rösten des Getreides

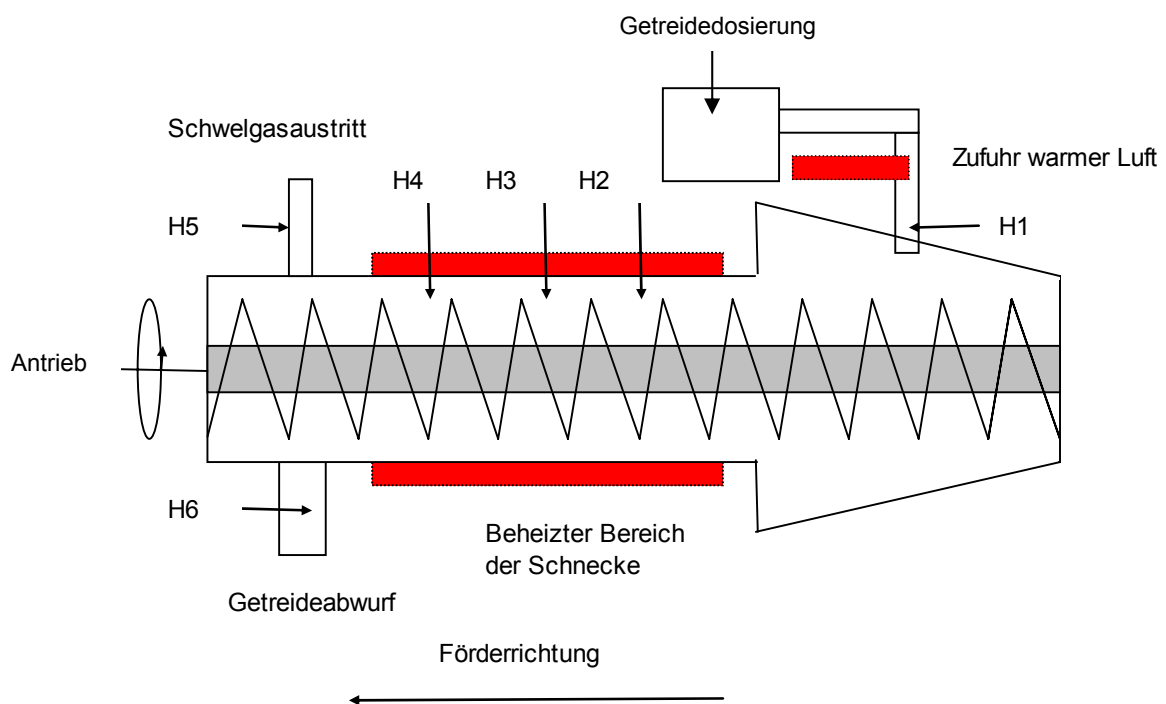


Abbildung 5 Schematische Darstellung der Schnecke

Die Heizung der Förderschnecke erfolgte von außen über Heizbänder, wobei die Temperaturen an 6 Stellen über Thermoelemente erfasst wurden. Die Thermoelemente befinden sich an den folgenden Punkten der Schnecke (**Abbildung 5**):

- 1 (H1/1) unbeheizter Teil der Schnecke, direkt unter der Getreidedosierung

- 2 (H1/2) Heizband 1, Messstelle 1 der Schnecke
- 3 (H1/3) Übergang vom Heizband 1 zum Heizband 2, Messstelle 2 der Schnecke
- 4 (H2/1) Heizband 2, Messstelle 3 der Schnecke
- 5 (H2/2) Gasaustritt (unbeheizt), hinter dem Heizband 2
- 6 (H2/3) Getreideabwurf (unbeheizt).

Neben der Bestimmung der Rösttemperatur spielte die Optimierung der Verweilzeit des Getreides in der Schnecke in den Vorversuchen eine entscheidende Rolle. Die Schnecke ist 2 m lang und verfügt über einen Durchmesser von 0,2 m. Der kleinste einstellbare Vorschub des Getreides in der Schnecke beträgt 0,56m/min, d.h. nach 3,5 min verlässt das Getreide bei konstanter Förderung die Schnecke. Verweilzeiten von 30 Minuten und mehr wurden durch den Wechsel von Förder- und Ruhephasen des Getreides in der Schnecke realisiert. Ein typischer Wechsel von Förder- und Ruhephase, der insgesamt eine Verweilzeit von 30 Minuten in der Förderschnecke ergibt, liegt bei 0,5 Minuten Förderung des Getreides mit anschließender 5 minütiger Ruhephase in der Förderschnecke.

Für die Haferschalen entstand so bei einer Verweilzeit von 30 Minuten in der Schnecke und durchschnittlichen Rösttemperaturen von ungefähr 240°C (wie in den Vorversuchen ermittelt) ein geröstetes Produkt, das in die Ziegel eingebunden werden kann.

Die mit den Haferschalen ermittelten Einstellungen der Förderschnecke konnten nicht direkt auf den Getreidekörnerbruch übernommen werden. Vor allem die Temperaturen innerhalb der Förderschnecke schwankten aufgrund der schlechteren Wärmeübertragung so stark, dass die ersten gerösteten Reststofffraktionen nicht als Porosierungsmittel einsetzbar waren. Sie waren zu schwach geröstet. Erst durch eine Temperaturerhöhung, die zu einer homogenen Temperaturverteilung führte, konnten die gewünschten, optimalen Resultate erzielt werden. Dazu war es notwendig, die Temperatur in der Schnecke auf 270 bis 320°C (vgl. dazu die Temperaturmesspunkte 3 und 4 in der **Abbildung 6**) zu erhöhen.

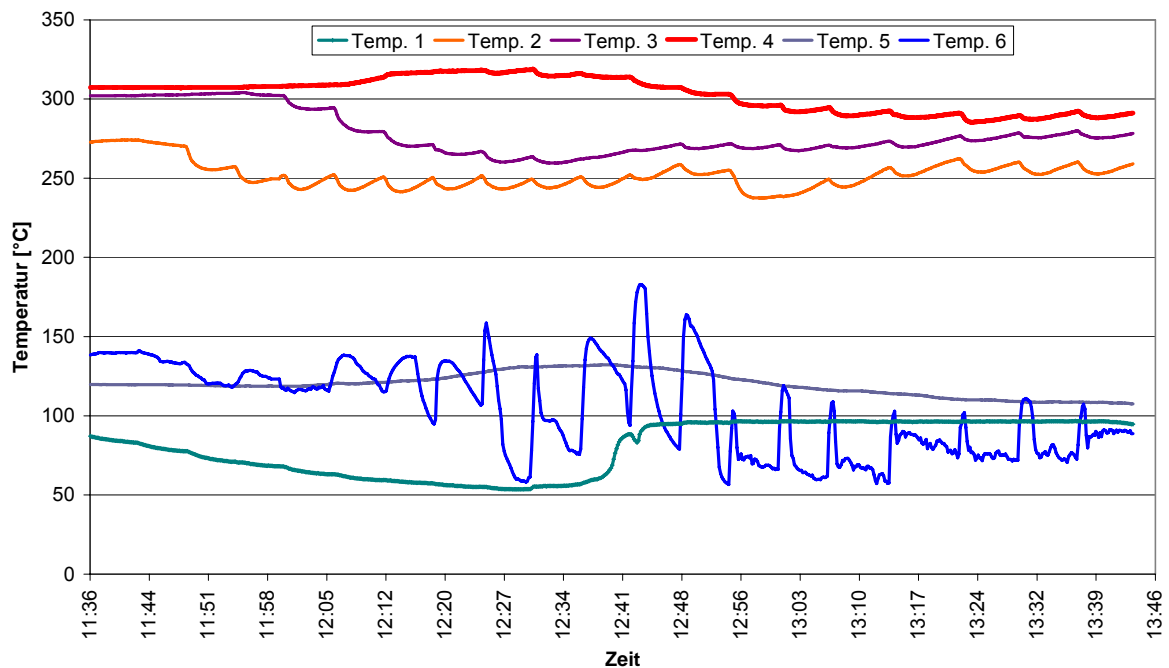


Abbildung 6 Temperaturverläufe bei Rösten der Getreidekörner

Das geröstete Produkt entspricht optisch dennoch eher dem leicht gerösteten Material aus den Vorversuchen im Muffelofen. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche, besonders stark geröstete Getreidebruchfraktion hergestellt. Dazu wurde die Temperatur in der Schnecke auf über 400 °C erhöht, die Verweilzeit wurde auf ungefähr 30 Minuten konstant gehalten.

5.3 Zusammensetzung des Schwelgases beim Rösten

Im Folgenden werden die beim Rösten des Getreidekörnerbruchs ermittelten Daten näher ausgewertet und diskutiert. Diese Reststofffraktion wurde in Absprache zwischen beiden Forschungsstellen und dem projektbegleitenden Ausschusses als besonders interessant eingestuft.

5.3.1 Kontinuierliche Messverfahren

Die Zusammensetzung des Schwelgases beim Rösten der Reststofffraktionen spielt für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens eine entscheidende Rolle.

Bei den Versuchen entstanden bei den gegebenen Temperaturen und der Verweilzeit der Getreidebruchkörner in der Förderschnecke während der Röstversuche teerhaltige Verbindungen. Da diese langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen in der Schwelgasleitungen und an kalten Stellen in der Förderschnecke kondensieren und

dabei zu starken, zum Teil irreversiblen Verschmutzungen führen, musste ein aufwändiger Versuchsaufbau zur Erfassung der Schwelgasparameter gewählt werden. Dazu wurden die teerhaltigen Bestandteile vor der messtechnischen Erfassung, wie in **Abbildung 7** dargestellt, auskondensiert.



Abgaskühlung, Entfernung teerhaltiger Komponenten



Messgeräte zur kontinuierlichen Erfassung von Summe der KW, CO₂, CO und NO_x*

* KW = Kohlenwasserstoffe; CO₂ = Kohlendioxid, CO = Kohlenmonoxid und NO_x= Stickoxide

Abbildung 7 Messaufbau zur Erfassung der Schwelgaskomponenten

Bei den Versuchen wurden CO₂, NO (Stickstoffmonoxid), NO₂ (Stickstoffdioxid), SO₂ (Schwefeldioxid) und die Summe der Kohlenwasserstoffe (leichtflüchtige Verbindungen) kontinuierlich erfasst.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Schwelgasuntersuchungen während des Röstversuches der Getreidebruchkörner bei Temperaturen bis 400°C in der Förderschnecke.

Die periodischen Schwankungen der Messergebnisse verlaufen zeitlich proportional zum eingestellten Verweilzeitprogramm, d.h. mit den Ruhe- und Förderphasen der Getreidekörner in der Förderschnecke.

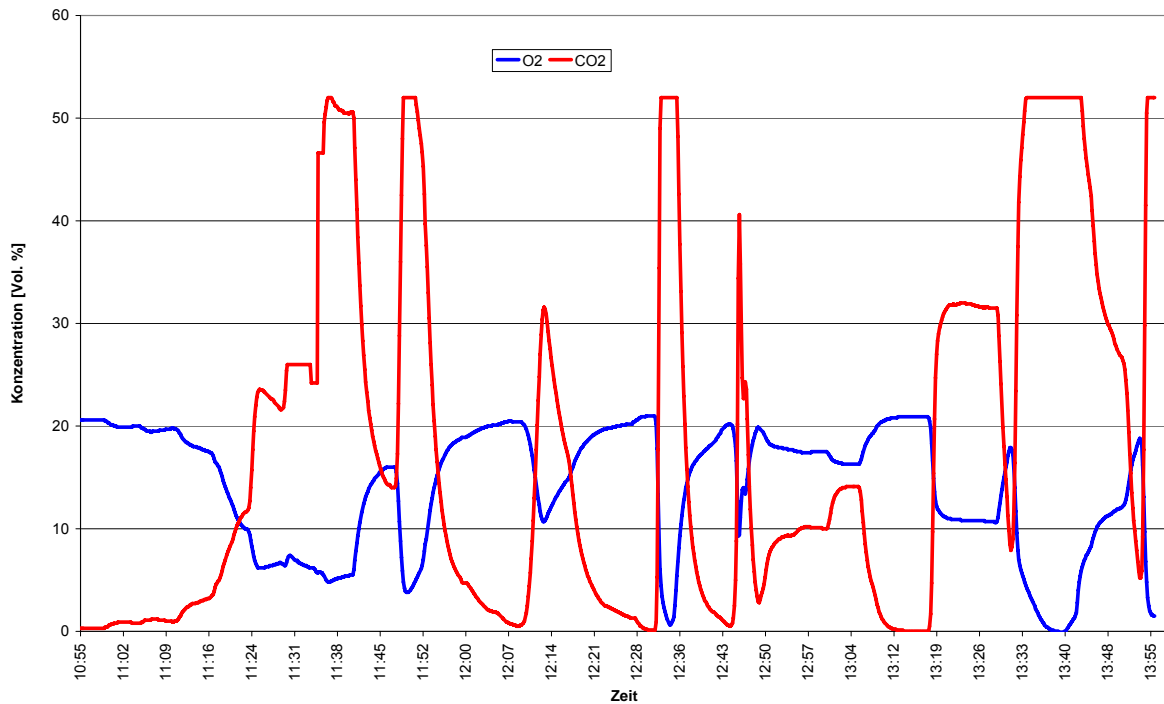


Abbildung 8 CO₂- und O₂-Konzentration des Schmelgases (kontinuierliche Messung) am Gasaustritt während des Röstversuches

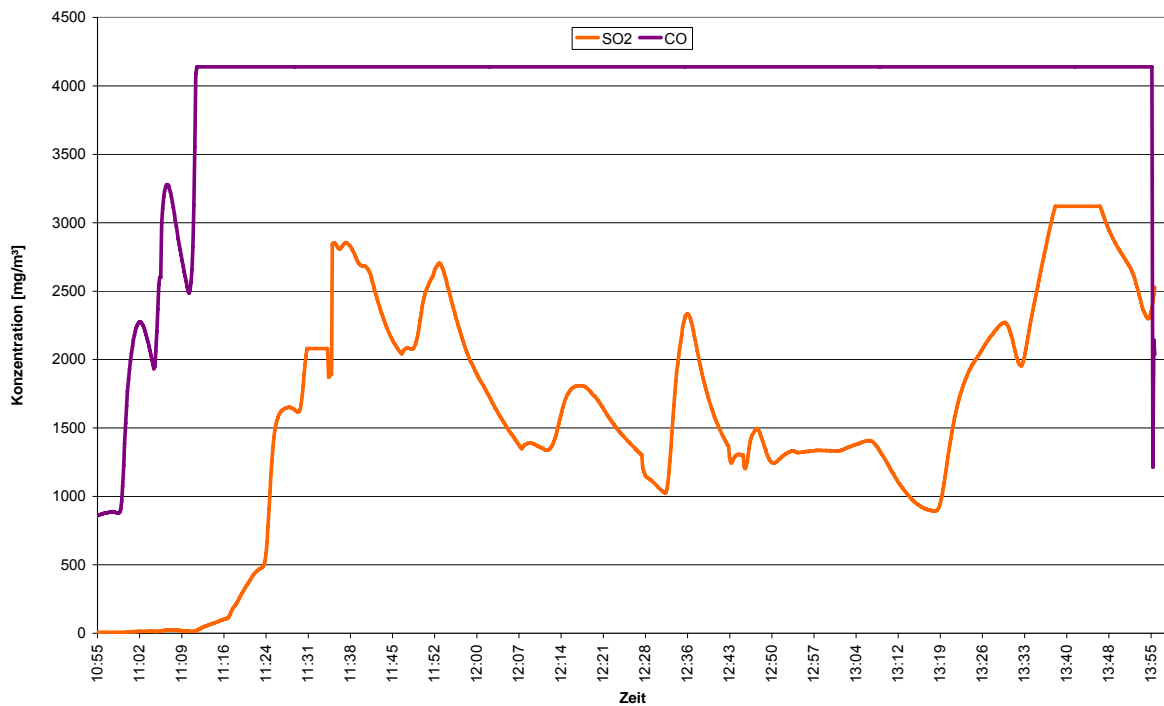


Abbildung 9 SO₂- und CO-Konzentration des Schmelgases (Kontinuierliche Messung) am Gasaustritt während des Röstversuches

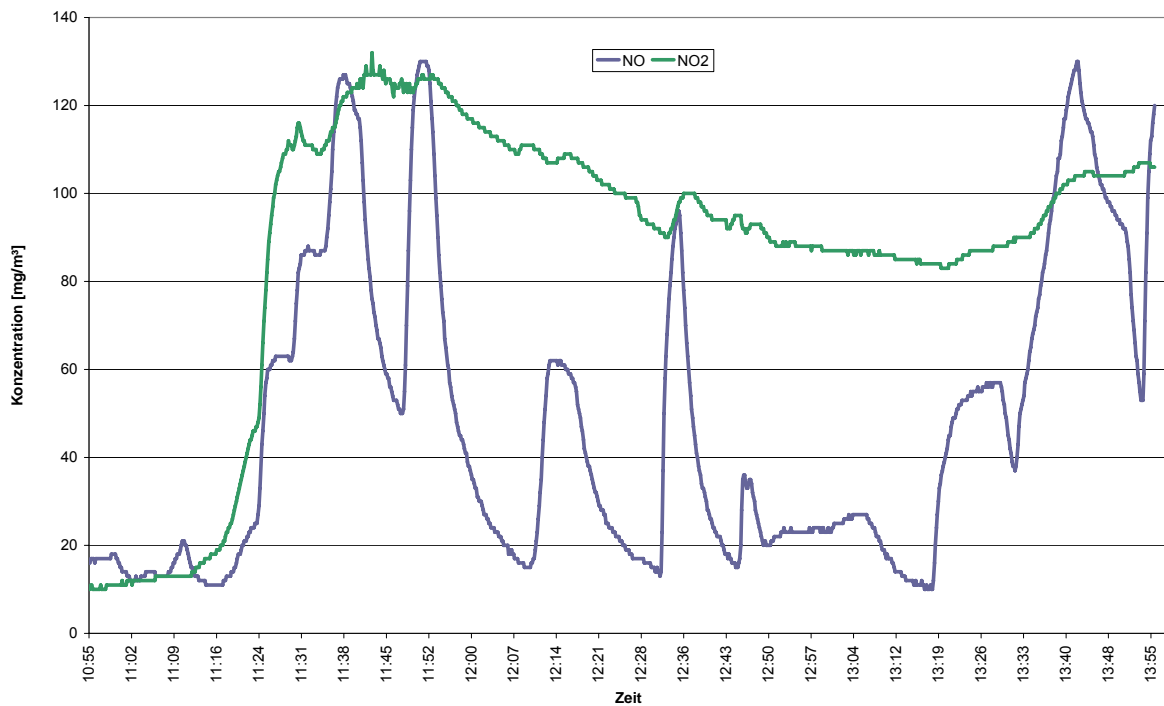


Abbildung 10 NO- und NO₂-Konzentration des Schwelgases (kontinuierliche Messung) am Gasaustritt während des Röstversuches

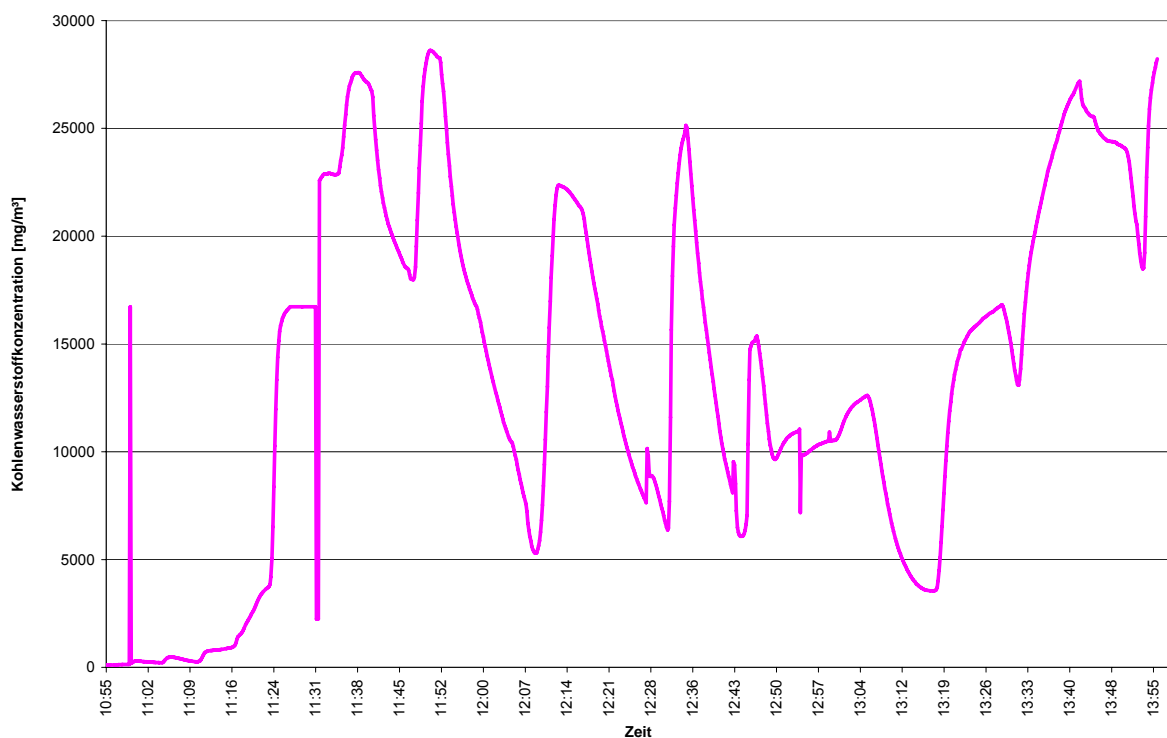


Abbildung 11 Kontinuierlich erfasste Kohlenwasserstoffkonzentration im Schwelgas am Gasaustritt während des Röstversuches

Die CO-Konzentration übersteigt im dargestellten Fall (**Abbildung 9**) den Messbereich des Messgerätes. Die dargestellten Ergebnisse sind plausibel. Eine Elementar-

analyse des gerösteten und ungerösteten Getreides belegt beträchtliche Stickstoff- und Schwefelgehalte, die während des Röstens zu Schwefel- bzw. Stickoxiden umgesetzt werden (siehe **Abbildung 9 und 10**).

Tabelle 4 Zusammensetzung des Getreideskörnerbruchs

Parameter	Getreidekörnerbruch, original
Trockenrückstand [Gew.-%]	89,4
Kohlenstoff [Gew.-%]	41
Wasserstoff [Gew.-%]	41
Stickstoff [Gew.-%]	1,7
Schwefel [Gew.-%]	0,09
Chlor [Gew.-%]	0,07

5.3.2 Diskontinuierliche Messverfahren

Im Gegensatz zu den kontinuierlichen liefern diskontinuierliche Messverfahren einen zeitlichen Mittelwert für einen bestimmten Parameter. Diskontinuierlich wurden die Konzentrationen von SO₂ und HCl (Chlorwasserstoff) ermittelt. Zusätzlich wurden Aktivkohleröhrchen mit Schwelgas beaufschlagt, die zur Auftrennung der Kohlenwasserstoffe im Schwelgas in einzelne Fraktionen dienen.

Die Bestimmung von HCl erfolgte gemäß DIN EN 1911, d.h. Absorption der Schwelgaskomponenten in bidestilliertem Wasser mit anschließender ionenchromatographischer Bestimmung (IC) des Chloridanteils.

Des Weiteren wurde SO₂ in einer 3%igen H₂O₂ (Wasserstoffperoxid) - Lösung zu Sulfat umgesetzt und ebenfalls ionenchromatographisch detektiert (gemäß DIN EN 14791). Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5 Ergebnisse der diskontinuierlichen Messung zur Schwelgaszusammensetzung

Messzeit	HCl [mg/Nm ³]	SO ₂ [mg/Nm ³]
10:58 – 11:13	182	19
11:22 – 11:32	118	1610
11:46 – 11:56	471	1857
12:17 – 12:27	122	389
12:49 – 12:59	18	61
13:42 – 13:52	133	281

Die ersten drei gemessenen SO₂-Konzentrationen passen sehr gut zu den Ergebnissen der kontinuierlichen Messungen und erscheinen damit plausibel. Kursiv sind die drei folgenden Messungen dargestellt. Hier hatte sich der Probenahmestutzen zugesetzt (mit kondensierten teerhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen), so dass die Messwerte nicht mehr mit denen der kontinuierlichen Messung korrelieren. Die Bildung von HCl im Abgas ist plausibel, da die Getreidereststofffraktion Chlor enthält.

Die ermittelten Blindwerte sind vernachlässigbar.

Genauere Aussagen zur Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffbelastung des Schwelgases sind durch die Analytik der Aktivkohleröhrchen möglich. Dabei ist allerdings zu beachten, dass kondensierbare, längerkettige und damit teerhaltige Verbindungen mit dieser Methode nicht erfasst werden. Vor der Adsorption der gasförmigen Komponenten wurden diese längerkettigen Kohlenwasserstoffe durch Kondensation aus dem Abgas entfernt (wie in **Abbildung 7** dargestellt). Diese Komponenten hätten ein Verkleben der Aktivkohleröhrchen und damit eine nichtreproduzierbare Probenahme bewirkt.

Die Aktivkohleröhrchen wurden im Labor dann mit 2 ml n-Hexan 20 Minuten im Ultraschallbad extrahiert und anschließend am GC/FID (Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektion) untersucht. Für die Untersuchungen stand ein Trace GC 2000 Series der Firma Thermoquest Finnigan zur Verfügung mit einer Optima 1 – Säule incl. Vorsäule zur Verfügung.

Von den n-Hexan-Extrakten wurden je 2 µl injiziert, wobei ein PTV (programmed temperature vaporiser)- Injektor genutzt wurde. Dieser Injektor trägt zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Messmethode bei, da hier ein zusätzliches Temperaturprogramm eingestellt werden kann.

GC-Methode:

Säule	Optima 1 (25m x 0,32mm x 0,1µm) incl. Vorsäule
PTV-Temperaturprogramm	80°C isotherm für 0,05 Minuten 14°C/Minute auf 350°C aufheizen 350°C isotherm für 10 Minuten
GC-Temperaturprogramm	50°C isotherm für 3 Minuten 35°C/Minute auf 340°C 340°C isotherm für 5 Minuten
Detektortemperatur	360°C

Die Kohlenwasserstoffe werden im Bereich der n-Alkane von n-C10 bis n-C40 bewertet, d.h. die im jeweiligen Retentionszeitbereich der n-Alkane vorhandenen Peaks werden dem entsprechenden n-Alkan zugeordnet und aufsummiert. Die detektierten Peaks werden dem Siedebereich der n-Alkane zugeordnet. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe einer Kalibrierkurve.

Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft ein unter o. g. Bedingungen aufgenommenes Chromatogramm.

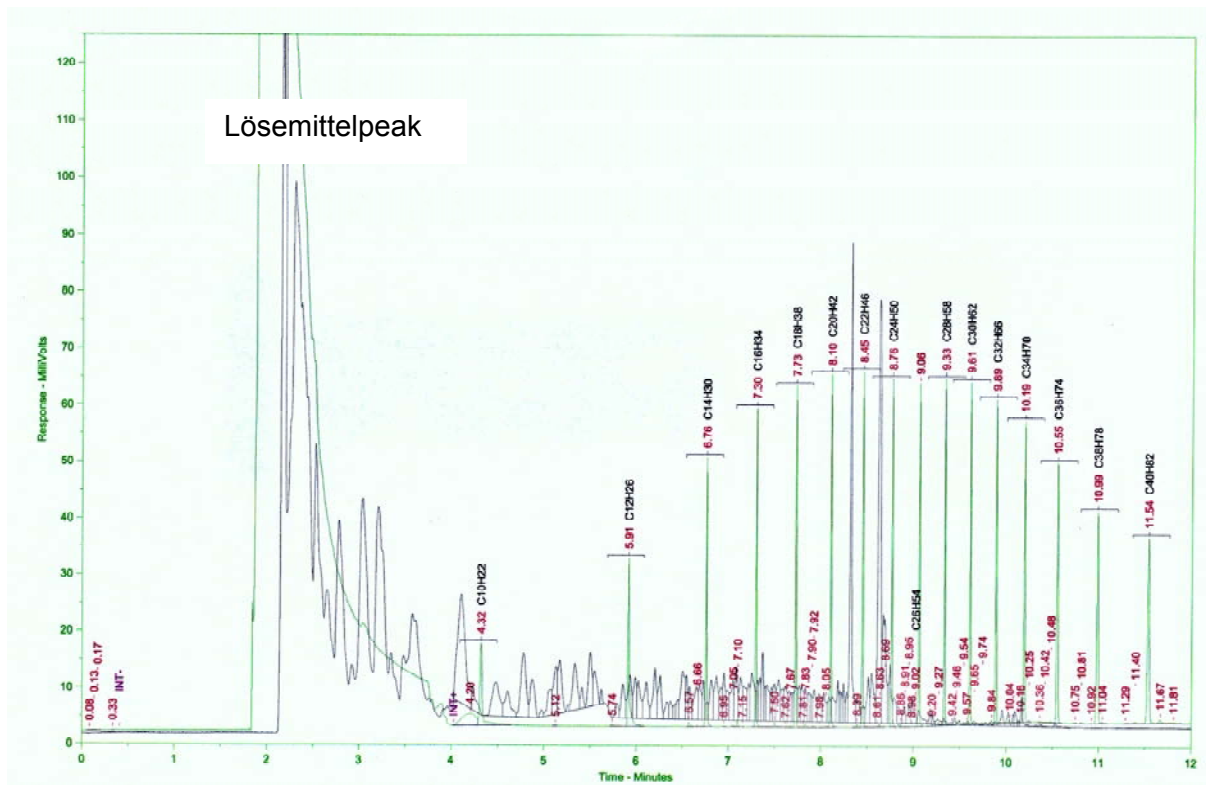


Abbildung 12 Beispielchromatogramm einer Probe incl. n-C10 bis n-C40 Florida-Standard

Im Chromatogramm ist, beginnend nach dem Lösemittelpeak bis ca. n-C14, eine Vielzahl leichtflüchtiger Verbindungen zu erkennen. Deutlich treten außerdem die

Peaks zwischen n-C20 und n-C24 hervor. Diese Kohlenwasserstoffe sind eher als mittel- bis zum Teil schwerflüchtig zu bezeichnen.

Die **Abbildung 13** zeigt die zusammengefasste Auswertung der Kohlenwasserstoffe. Eine genaue Identifizierung der einzelnen gefundenen Substanzen erfolgte nicht.

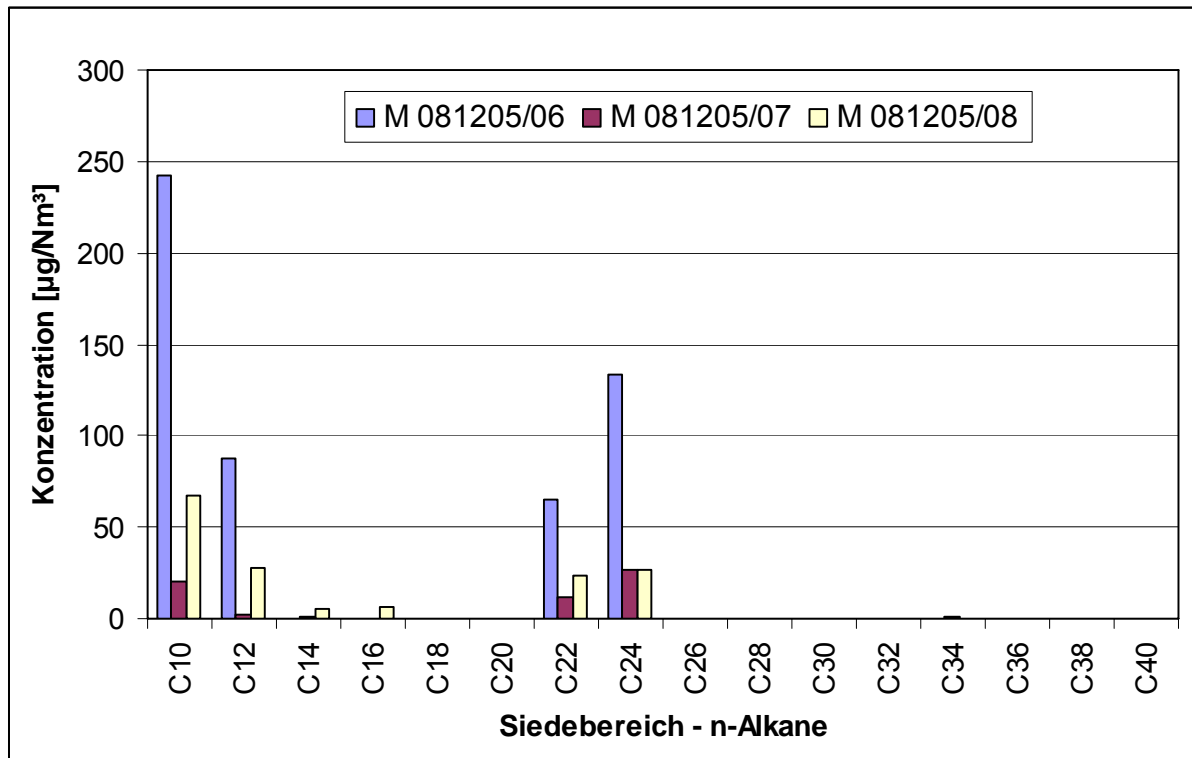


Abbildung 13 Darstellung der Kohlenwasserstofffraktionen aus dem Schmelgas des Röstens

In der gewählten Darstellung wird deutlich, dass beim Rösten viele leichter flüchtige Verbindungen aus den Getreidebruchkörnern freigesetzt werden.

5.4 Herstellung von Prüfziegeln

Die im IUTA hergestellten, gerösteten Materialien wurden vor dem Einbinden in Prüfziegel auf ihr thermisches Verhalten untersucht. Dazu wurden die verschiedenen gerösteten Getreidebruchfraktionen miteinander verglichen. Die gerösteten Materialfraktionen sind in der folgenden Abbildung zu sehen.



Abbildung 14 Schwach und stark geröstete Getreidekörnerbruchfraktion

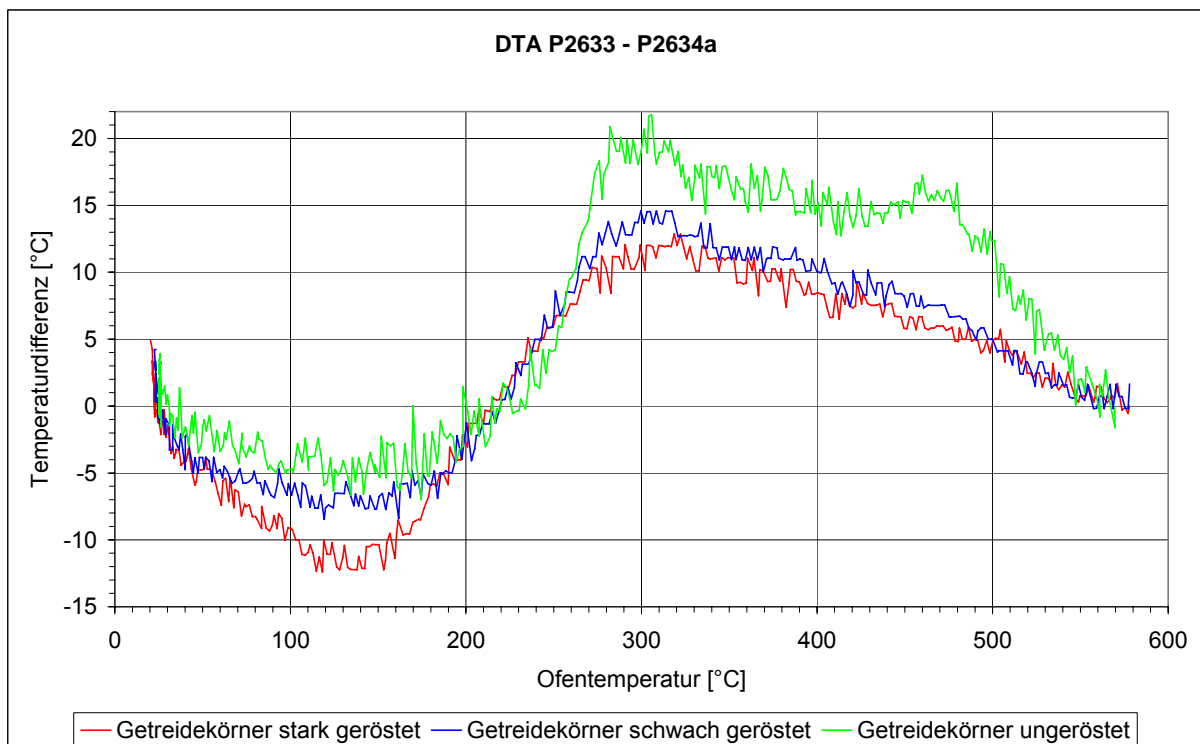


Abbildung 15 Differentialthermoanalyse (DTA) der gerösteten Getreidekörnerbruchfraktion

Die **Abbildung 15** zeigt die Ergebnisse einer Differential-Thermo-Analyse (DTA). Hierbei werden die Temperaturverläufe einer ungebrannten und einer bereits gebrannten Probe während der Aufheizung gemessen und ihre Differenz gebildet, die ein Indiz für energiefreisetzende bzw. energieverbrauchende Reaktionen während der Aufheizung ist. Es ist im Diagramm erkennbar, dass ab einer Temperatur von

150 °C die Temperaturdifferenz aufgrund des exothermen Schwelprozesses in den positiven Bereich geht. Im Bereich ab 270 °C ist die Temperaturdifferenz der ungerösteten Probe am höchsten, da sich hier, wie erwartet, durch die höchste Freisetzung flüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen und durch die exotherme Reaktion des Schwelprozesses die größte Temperaturdifferenz ergibt. (vgl. **Abbildung 13**). Ebenso ist dieser Effekt bereits bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen, bei denen z.B. die Restwasserverdampfung stattfindet. Auch scheint der langsam einsetzende Schwelprozess bereits zu geringeren Temperaturdifferenzen zwischen gebrannter und ungerösteter Probe zu führen.



Abbildung 16 Prüfkörper zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffausstreibung

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffausstreibung wurden zunächst entsprechende Versuchsmischungen mit ungeröstetem, schwach und stark geröstetem Getreide (**Abbildung 16**) hergestellt und daraus zylindrische Probekörper mit 20 mm Durchmesser bei ca. 150 mm Länge geformt und getrocknet. Anschließend wurden die Körper in einen wie in der **Abbildung 17** skizzierten Röhrenofen eingebracht und kontrolliert aufgeheizt.

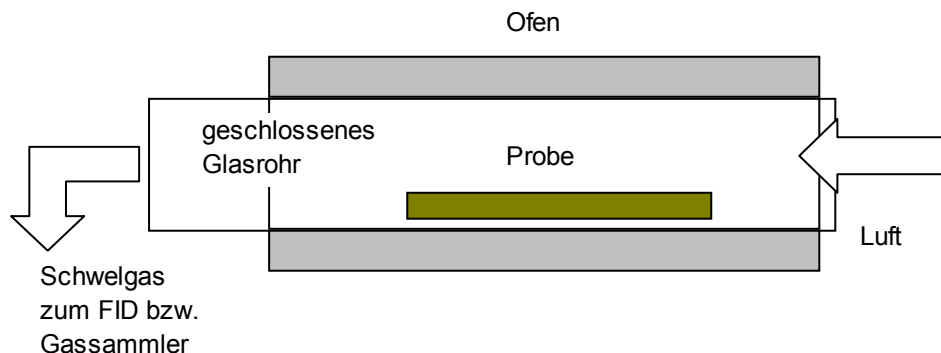


Abbildung 17 Schematische Darstellung des Ofens

Die Aufheizgeschwindigkeit wurde bei jedem Versuch konstant bei 100 °C/h gehalten.

ten. Die dem Probekörper zugeführte Luftmenge in l/h wurde entsprechend dem Gewicht des Probekörpers eingestellt (z.B. Probekörper 200 g; dosierte Luftmenge 200 l/h), was im Tunnelofen einem Luft-/Ziegelverhältnis von 1 (L/Z = 1) entspricht. Die einzelnen Probekörper wurden jeweils mit einem Thermoelement versehen, dessen Ausgangssignale registriert wurden, um so nicht nur die Ofentemperatur sondern auch die exakte Rohlingstemperatur während der Versuche erfassen zu können. Das jeweils austretende Schwelgas wurde zum einem über einen Flammenionisationsdetektor geführt, um die Kohlenwasserstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Stücktemperatur zu messen, und zum anderen wurden die Kohlenwasserstoffe auf Aktivkohleröhrchen adsorbiert. Die Aktivkohle wurde anschließend eluiert und die Eluate wurden mit einer simulierten Destillation analysiert. Aus den Messungen der Gesamtkohlenstoffkonzentration wurde zudem die Gesamtmenge an ausgetriebenem Kohlenstoff berechnet.

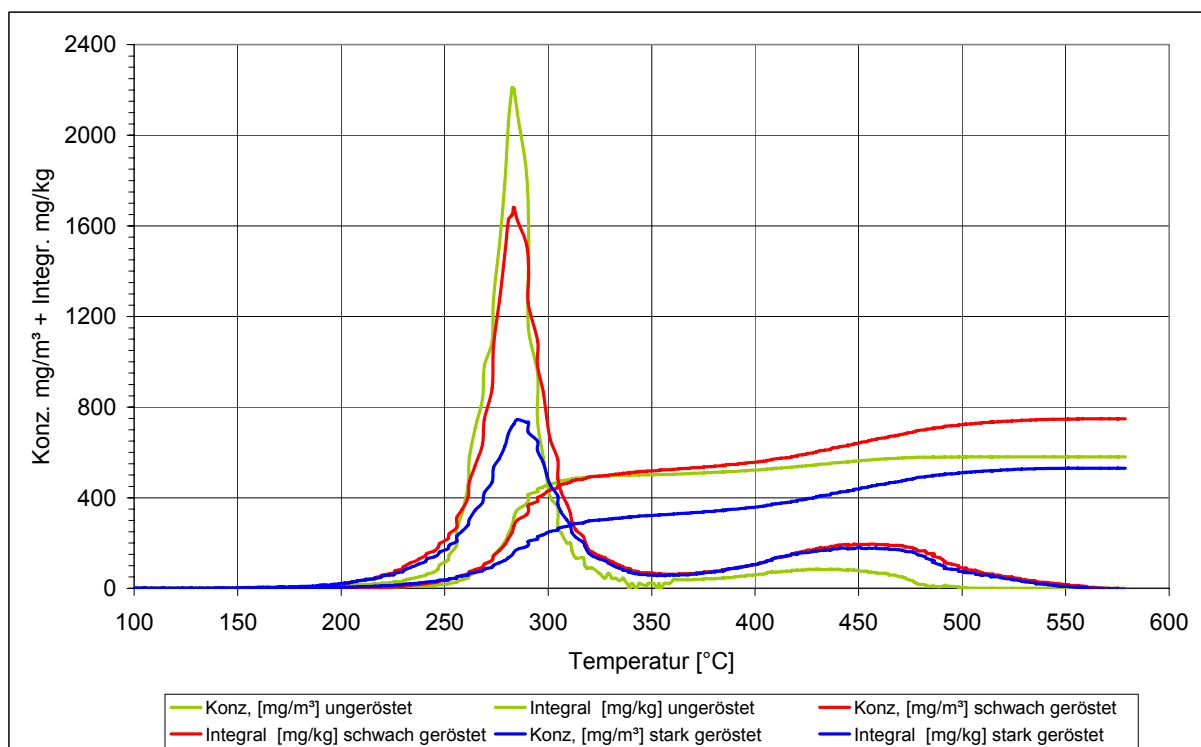


Abbildung 18 Vergleich der Kohlenwasserstoffaustreibung von ungerösteten sowie schwach und stark gerösteten Getreidekörnern

Bei der Austreibung der Kohlenwasserstoffe aus den einzelnen Ziegelproben wird deutlich, dass die Kohlenwasserstoffmenge von ungeröstetem zu stark geröstetem Getreide im Bereich der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe, die im Temperaturbereich zwischen 200 °C bis 350 °C ausgetrieben werden, um den Faktor 3 sinkt. Die Menge der Kohlenwasserstoffe, die bei Temperaturen oberhalb 350 °C ausgetrieben werden, steigt hingegen (zweites Maximum in der **Abbildung 18**). Das sind gute Voraussetzungen für eine vollständige Nutzung der durch die Reinigungsrückstände

in den Tunnelofenprozess eingebrachte Energie, da in diesem Ofenabschnitt die Temperatur der im Gegenstrom strömenden Rauchgase bereits Temperaturen besitzen, die zur ofeninternen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (Schwelgase) führen.

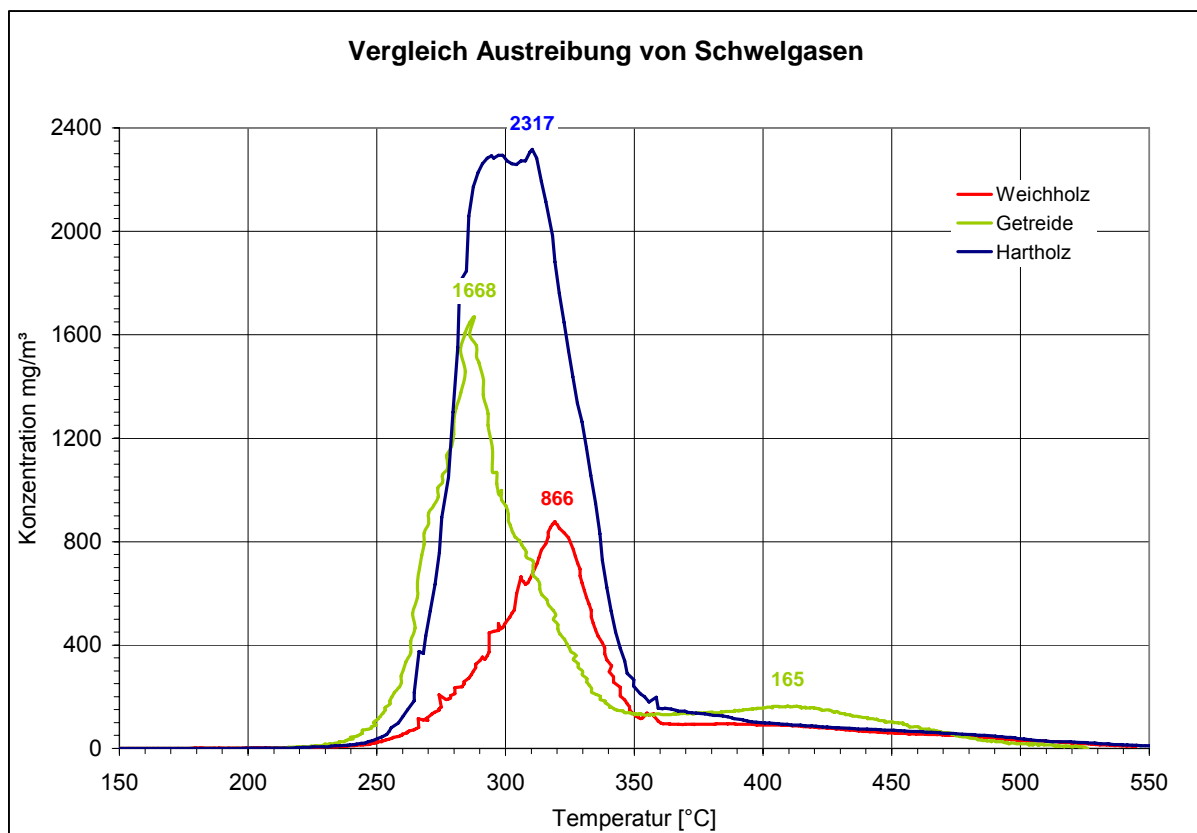


Abbildung 19 Vergleich der Kohlenwasserstoffaustreibung eines mit Getreide, sowie mit Hart- und Weichholzsägemehl porosierten Ziegelrohstoffs

In **Abbildung 19** ist das Schwelverhalten von schwach geröstetem Getreide dem von Hart- bzw. Weichholzsägemehl gegenübergestellt. Sägemehl ist ein in der Ziegelindustrie weit verbreitetes zur Porosierungsmittel. Aus den Ergebnissen wird zum Einen deutlich, dass bei gleicher volumetrischer Zugabemenge Hartholz die höchste Kohlenwasserstoffkonzentration im Schwelgas liefert, und zum Anderen, dass lediglich die Getreidereinigungsrückstände das oben erwähnte zweite Maximum durch den Röstvorgang zeigen, wie in **Abbildung 18** bereits zu erkennen war.

Beim Vergleich der Ergebnisse einer simulierten Destillation, die mit den adsorbierten Kohlenwasserstoffen aus den Schwelgasen der oben erwähnten Porosierungsmittel Sägemehl und Getreidereinigungsrückstände erhalten wurden (vgl. **Abbildung 20**), so wird deutlich, dass aus dem Sägemehl mehr höherwertige Kohlenwasserstoffe ausgetrieben werden. Deren Flamm- und Zündtemperaturen liegen höher als die der Kurzketten, sodass die „Zündwilligkeit“ der Getreideschwelgase auch höher ist als die der Sägemehlschwelgase.

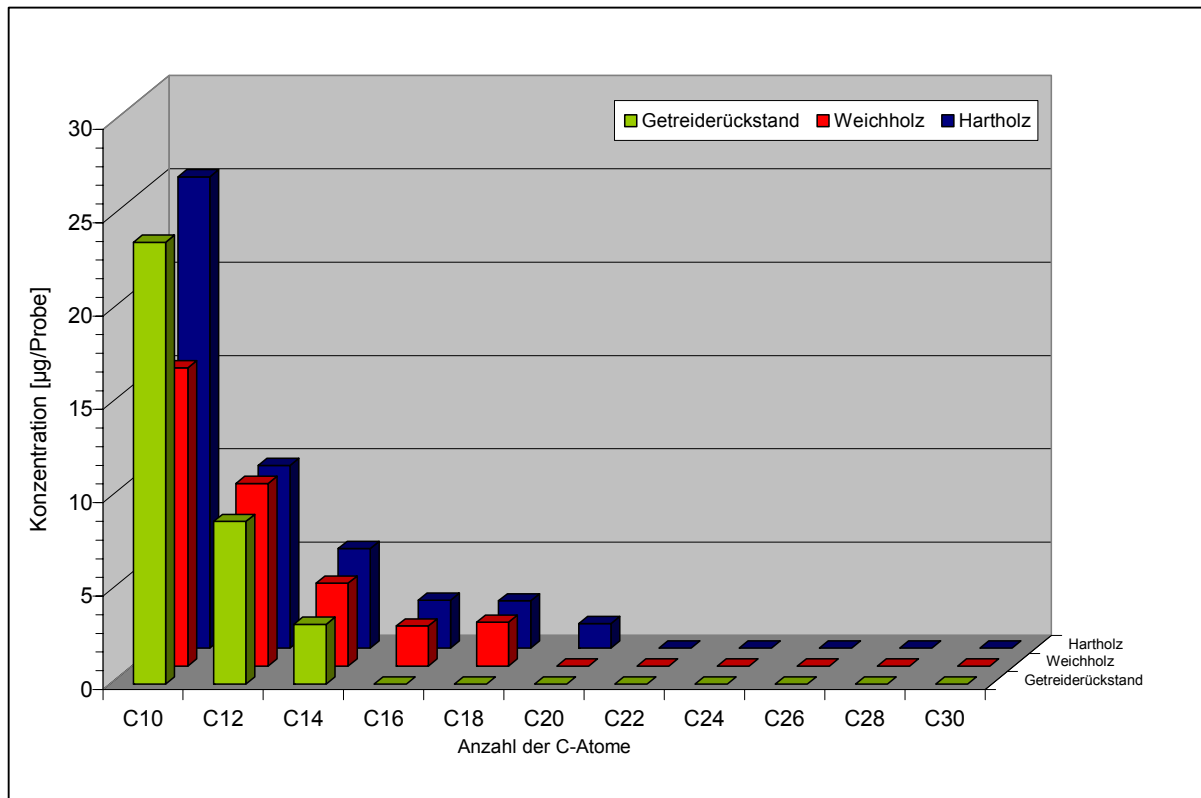


Abbildung 20 Vergleich der Kohlenwasserstoffe der Schwelgase eines mit Getreide, sowie mit Hart- und Weichholzsägemehl porosierten Ziegelrohstoff

Weiterhin wurden aus den verschiedenen Getreidefraktionen im Labormaßstab mit üblichen Tonen Ziegel hergestellt. Dazu ist für die ausführlichen Untersuchungen ein Ton ausgewählt worden, der für die Herstellung von Mauerziegeln bereits Verwendung findet, jedoch mit anderen Porosierungsmitteln versehen wird.

Die verschieden gerösteten Getreidekörnerbruchfraktionen wurden mit 10 Vol.-% dem Ton zugemischt und jeweils bei drei unterschiedlichen Temperaturen gebrannt, um den Einfluss der Versinterung und somit der keramischen Einbindung insbesondere auch der von der Getreidekörnerbruchfraktionen eingebrachten Schwermetalle zu ermitteln. Die Zugabemenge von nur 10 Vol.-% wurde gewählt, da bei höherer Zugabemenge aufgrund des Energieinhalts der Getreidefraktionen, der Tunnelofenprozess unbeherrschbar würde.

Die Formgebung der Massen erfolgte auf einer Labor-Schneckenpresse mit Masseentlüftung (90 % Vakuum). Es wurden Prüfziegel mit 43 % Lochanteil hergestellt, wie sie in **Abbildung 21** gezeigt werden.

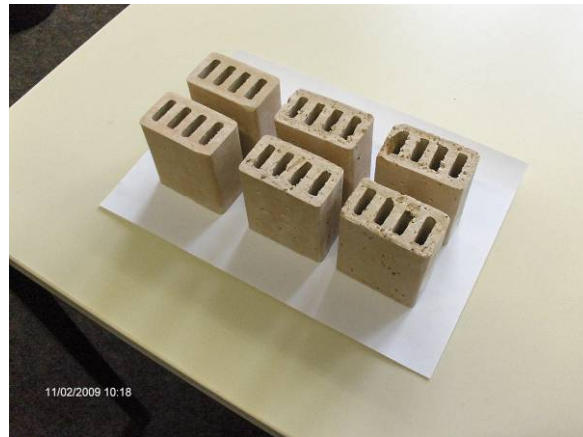


Abbildung 21 Prüfkörper aus Original-Ton sowie aus Ton mit jeweils 10 Vol.-% schwach bzw. stark geröstetem Getreide

Die Trocknung geschah schonend mit Raumluft und anschließend im Trockenschrank bei (105 ± 5) °C. Im Rahmen dieser Versuche wurden der Anmachwassergehalt und die lineare Trockenschwindung bestimmt.

Das Brennen der Prüfziegel erfolgte in einem elektrisch beheizten Kammerofen in oxidierender Atmosphäre mit unterschiedlichen Spitzentemperaturen von 990 °C, 1020 °C und 1050 °C.

5.5 Untersuchung der Prüfziegel

5.5.1 Produkteigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden die Brenngewichtsverluste, die Brennschwindung und die Gesamtschwindung bestimmt. Die Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahmefähigkeit erfolgte in Anlehnung an die Vorgaben der DIN EN 772-11. Die Prüfung der Druckfestigkeit erfolgte in Strangrichtung der Lochziegel in Anlehnung an die DIN EN 772-1, wobei die Druckflächen mit Zementmörtel planparallel abgeglichen wurden.

Die Bestimmung der Scherben-Wärmeleitfähigkeit erfolgte in Anlehnung an die DIN 52612 mit dem Plattengerät.

Die ermittelten Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Brenntemperatur in den **Tabelle 6-8** dokumentiert.

Tabelle 6 Eigenschaften der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 990°C

Produkteigenschaften		Ton pur	Ton mit schwach geröstetem Getreide	Ton mit stark geröstetem Getreide
Trockenschwindung	%	6,8	7,0	7,3
Brennschwindung	%	1,5	1,9	1,7
Gesamtschwindung	%	8,2	8,8	8,9
Brennverlust	M.-%	14,0	18,3	17,9
Wasseraufnahme	M.-%	20,9	29,1	32
Scherbenrohddichte	kg/dm ³	1,74	1,52	1,45
Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)	0,55	0,432	0,395

Tabelle 7 Eigenschaften der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 1020°C

Produkteigenschaften		Ton pur	Ton mit schwach geröstetem Getreide	Ton mit stark geröstetem Getreide
Trockenschwindung	%	6,9	7,2	7,5
Brennschwindung	%	1,3	1,8	1,6
Gesamtschwindung	%	8,2	8,8	9,0
Brennverlust	M.-%	13,8	18,6	18,3
Wasseraufnahme	M.-%	20,2	27,2	32,6
Scherbenrohddichte	kg/dm ³	1,75	1,55	1,44
Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)	0,557	0,444	0,392

Tabelle 8 Eigenschaften der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 1050°C

Produkteigenschaften		Ton pur	Ton mit schwach geröstetem Getreide	Ton mit stark geröstetem Getreide
Trockenschwindung	%	6,9	7,2	7,6
Brennschwindung	%	1,2	1,7	1,2
Gesamtschwindung	%	8,0	8,8	8,7
Brennverlust	M.-%	13,9	18,2	18,0
Wasseraufnahme	M.-%	21	28,5	32,1
Scherbenrohddichte	kg/dm ³	1,73	1,53	1,45
Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)	0,545	0,437	0,395

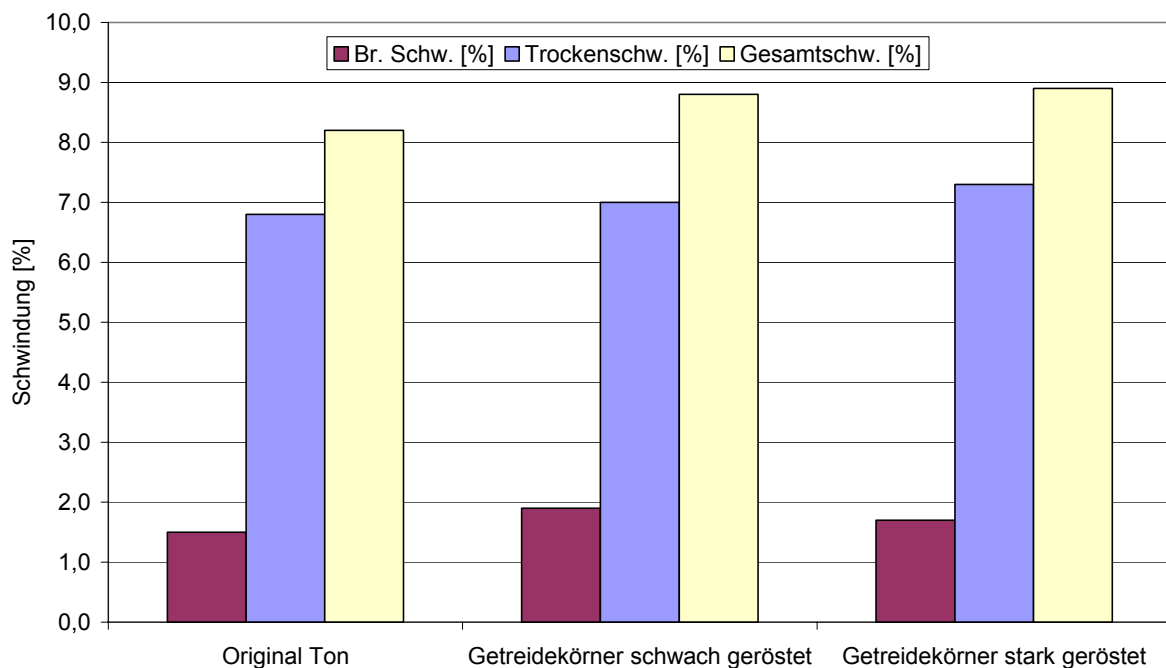


Abbildung 22 Darstellung der Brenn-, Trocken- und Gesamtschwindung bei 990°C

Es ist zu erkennen, dass die Zugabe von Getreidekörnerbruch nur einen geringen Einfluss auf die Brenn-, Trocken- und Gesamtschwindung ausüben.

Dennoch wird durch die Zugabe von gerösteten Getreidekörnern zum Ton das Material, bedingt durch den Glühverlust der zugegebenen Getreidekörner, leichter.

Mit der Verminderung der Rohdichte (vgl. dazu **Abbildung 23**) und dem Entstehen von Poren durch den Ausbrand der organischen Bestandteile der Getreidekörnerfraktion vermindert sich auch die Druckfestigkeit der Probekörper (vgl. **Abbildung 24**). Die gemessenen Werte liegen aber noch im unkritischen Bereich der Tragfähigkeit zur Verwendung der Ziegel im Mauerwerk auch in mehrgeschossiger Bauweise. In der DIN V 105-100 werden die Druckfestigkeiten in Klassen unterteilt.

Tabelle 9 Druckfestigkeitsklassen nach DIN V 105-100

Druckfestigkeitsklasse	Mittelwert [N/mm ²]	Kleinster Einzelwert [N/mm ²]
4	5,5	4
6	7,5	6
8	10	8
10	12,5	10
12	15	12

Für die ein- bis zweigeschossige Bauweise wird die Druckfestigkeitsklasse 10 gefordert, die von den mit stark gerösteten Getreidekörnern hochporosierten Ziegeln eingehalten wurde. Aufgrund der üblichen Bauausführung werden im Mehrgeschosswohnungsbau (mehr als zweigeschossig) diese hochporosierten Ziegel nicht eingesetzt.

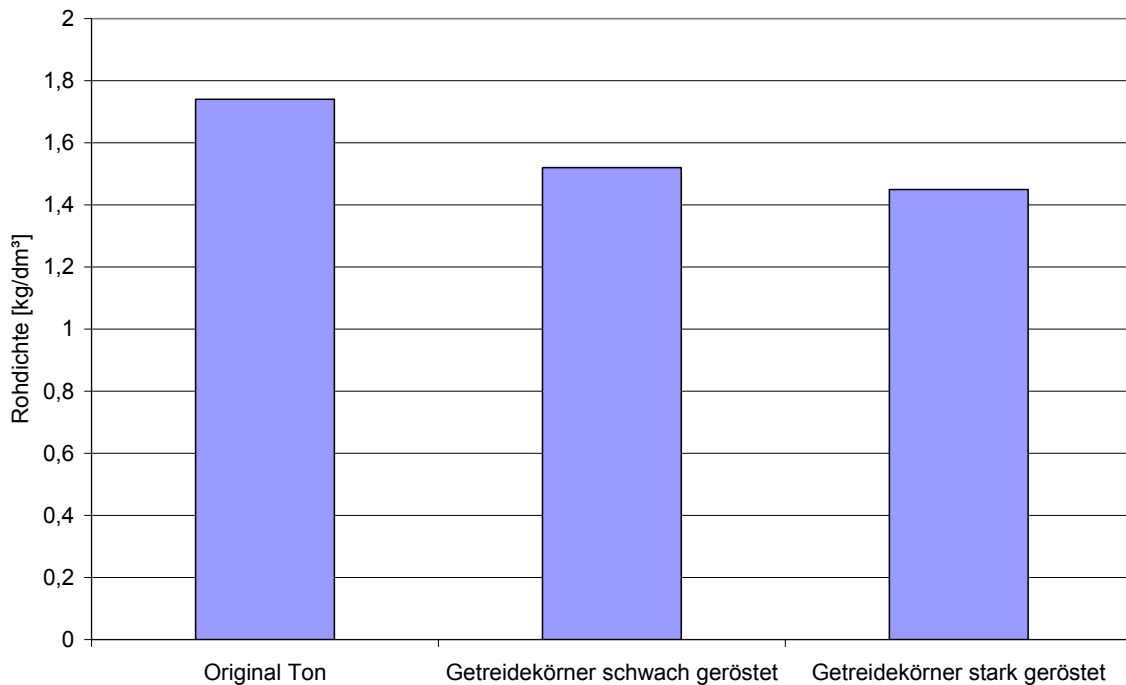


Abbildung 23 Rohdichte der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 990°C

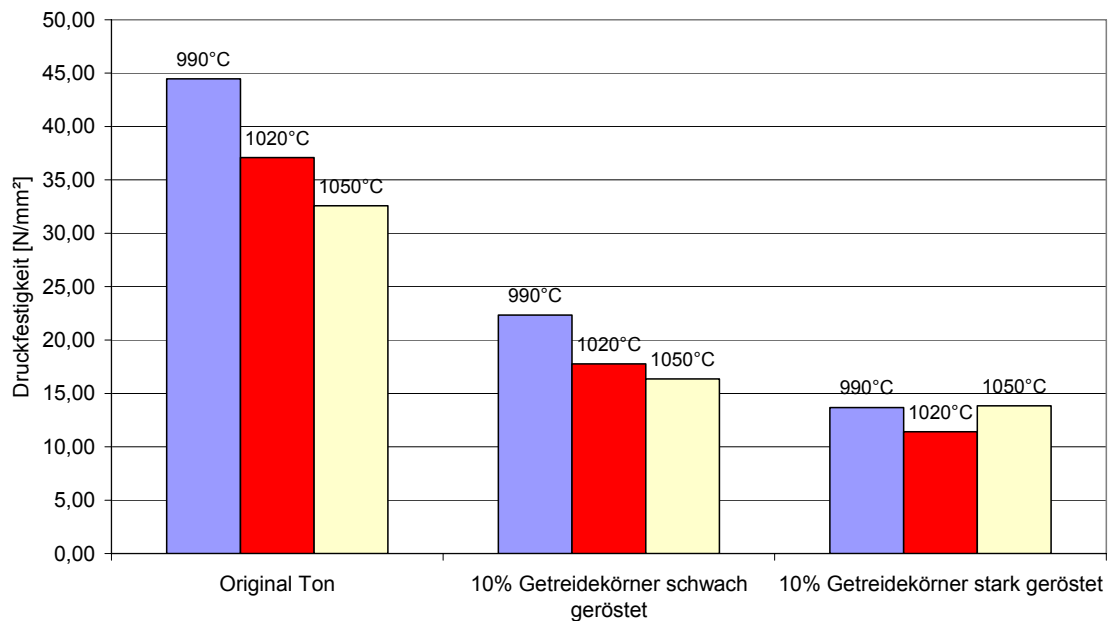


Abbildung 24 Druckfestigkeit der Prüfkörper in Abhängigkeit von der Art des gerösteten Getreides und der Brenntemperatur

Parallel zur Druckfestigkeit nimmt durch die Zugabe des Porosierungsmittels auch die Wärmeleitfähigkeit ab, so dass ein höherer Wärmedämmeffekt erreicht wird. Die entsprechenden Daten sind in den schon zuvor gezeigten **Tabellen 6-8** zu finden.

Die Wärmeleitfähigkeit wird in der Ziegelindustrie in Abhängigkeit von der Scherbenrohddichte aufgetragen (**Abbildung 25**).

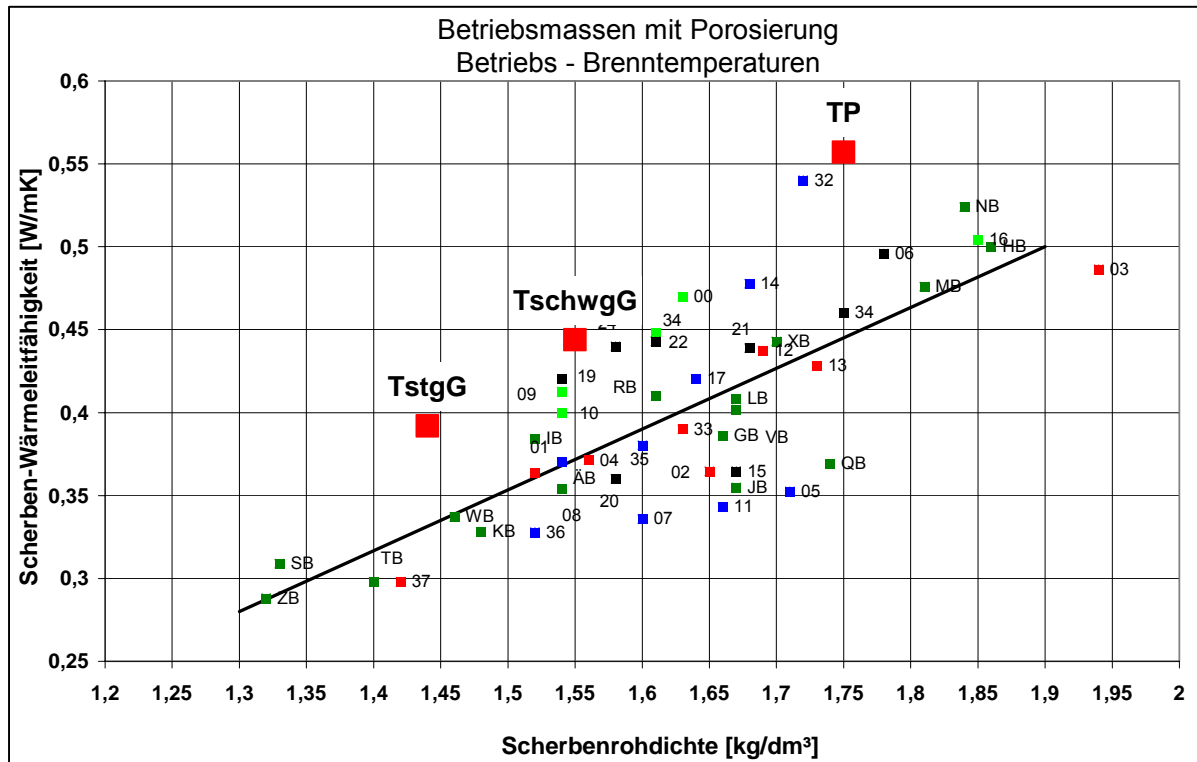


Abbildung 25 Wärmeleitfähigkeit des Scherbens in Abhängigkeit von der Scherbenrohddichte

In der **Abbildung 25** sind die Ergebnisse einer Vielzahl von Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit aufgetragen, sowie, deutlich gekennzeichnet, die Ergebnisse der für dieses Vorhaben hergestellten Prüfkörper. Aufgetragen sind die Ergebnisse der mit 1020 °C Spitztemperatur gebrannten Ziegel, da dies die bei diesem Ton im Betrieb verwendete Brenntemperatur ist. Es ist zu erkennen, dass durch den Zusatz des gerösteten Getreides eine deutliche Verbesserung der Wärmedämmung durch die Verminderung der Wärmeleitfähigkeit erreicht wird. Dass die Ergebnisse alle über den Ergebnissen der anderen Messungen liegen, ist in der bereits hohen Wärmeleitfähigkeit des Ausgangsrohstoffs TP begründet. Durch den Einsatz der schwach gerösteten Getreidereinigungsrückstände wird eine Verminderung der Scherben-Wärmeleitfähigkeit um >20 % erreicht, mit dem stark gerösteten Material sogar annähernd 30 %. Interessant ist hierbei insbesondere, dass durch die Vorbehandlung des Materials zudem annähernd die gesamte Energie im Prozess genutzt werden kann.

Aufgrund der zur Verfügung stehenden geringen Mengen der einzelnen Getreiderückstandsfraktionen musste der im Projektantrag geplante Technikumsversuch entfallen. Die im Labor hergestellten Prüfkörper wurden adäquat hergestellt und getestet. Auch die während des Brandes der Prüfkörper geplanten Emissionsmessungen konnten nicht durchgeführt werden. Im Vorläuferprojekt wurde eine Emissionsmessung gemäß BImSchG während des Brandes der Ziegel im Technikumsmaßstab vorgenommen, wobei Staub, Arsen, Chrom, Cadmium, HF, HCl und PCDD/F diskontinuierlich, SO₂, NO_x und Kohlenwasserstoffe kontinuierlich ermittelt wurden. Keine Komponente überschreitet die gesetzlichen Vorgaben.

5.5.2 Eluatanalysen der Ziegel

Die keramische Einbindung der in den Getreiderückstandsfraktionen vorhandenen Schwermetalle kann anhand von Eluatanalysen der Prüfkörper dokumentiert werden. In den Getreiderückstandsfraktionen sind in Abhängigkeit der Fraktion und Herkunft Schwermetallgehalte detektierbar. Als Beispiel für die Bandbreite der möglichen Elementgehalte sind an dieser Stelle die Untersuchungsergebnisse vielfältiger Getreiderückstandsfraktionen eingefügt.

Tabelle 10 Analysenergebnisse verschiedener Getreidereinigungsrückstände einer Mühle

Komponenten	Schrollensieb	Körnersieb	Getreide	Kleie-schleuder	Aspirationsstaub	Mühlentrückstände
Arsen [mg/kg TS]	0,10	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,080	0,28
Cadmium [mg/kg TS]	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050	< 0,050	0,10
Mangan [mg/kg TS]	200	43	25	130	69	140
Chrom [mg/kg TS]	2,9	0,15	< 0,050	0,070	3,7	10
Kupfer [mg/kg TS]	5,6	3,5	3,1	14	8,1	6,8
Nickel [mg/kg TS]	20	0,34	0,10	1,2	5,3	3,1
Zink [mg/kg TS]	29	31	40	100	73	84
Blei [mg/kg TS]	0,51	< 0,10	< 0,10	< 0,10	1,5	5,1
Quecksilber [mg/kg TS]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,050	< 0,050
Thallium [mg/kg TS]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,5	< 0,50
Arsen [mg/l]	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	0,0020	< 0,0010	< 0,0010
Cadmium [mg/l]	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	0,0013
Mangan [mg/l]	1,1	0,94	0,066	2,0	1,6	3,5
Chrom [mg/l]	0,0032	< 0,0010	0,045	0,0011	0,0059	0,0068
Kupfer [mg/l]	0,048	0,026	0,0045	0,10	0,26	0,13

Komponenten	Schrollen-sieb	Körner-sieb	Getreide	Kleie-schleuder	Aspira-tionsstaub	Mühlen-rückstände
Nickel [mg/l]	0,015	0,0062	0,0082	0,031	0,015	0,025
Zink [mg/l]	1,4	0,63	0,16	0,98	2,2	2,5
Blei [mg/l]	0,0024	< 0,0010	0,0012	0,0018	0,0035	0,012
Quecksilber [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,0010	< 0,0010
Thallium [mg/l]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	< 0,0010	< 0,0010

Besonders interessant ist der hohe Grad der keramischen Einbindung der besonders umweltrelevanten Arsen- und Chromverbindungen.

Als Referenzwert, d.h. als Grenzwerte, werden die geringsten (RC1-Material) im 1. Arbeitsentwurf der Ersatzbaustoffverordnung genannten Grenzwerte für Recyclingmaterial herangezogen. Die hier vorgegebenen Grenzwerte sollen zukünftig bundeseinheitlich die Nutzungsmöglichkeiten von Reststoffen als Ersatz für Primärrohstoffe bestimmen.

Aus den Prüfkörpern wurde für die Untersuchungen ein Eluat gemäß DIN EN 12457 Teil 4 (Zerkleinerung < 10 mm, Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis = 1/10, 24 Stunden) hergestellt. Die **Tabelle 11** enthält neben den Eluatwerten der hergestellten Prüfkörper die RC1-Werte als gültige Grenzwerte.

Tabelle 11 Eluatwerte der hergestellten Prüfkörper

Parameter	Blindwert	Prüfkörper mit schwach geröstetem Getreide	Prüfkörper mit stark geröstetem Getreide	RC1-Wert
pH-Wert	6,2	10,4	10,3	7-12,5
Leitfähigkeit [µS/cm]	0	750	790	2000
Chlorid [mg/l]	0,1	3,7	3,5	
Sulfat [mg/l]	0,6	25	25	200
Arsen [µg/l]	< 1,0	3,3	2,9	
Blei [µg/l]	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
Cadmium [µg/l]	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
Chrom [µg/l]	< 1,0	< 1,0	< 1,0	50
Kupfer [µg/l]	< 1,0	< 1,0	< 1,0	40
Nickel [µg/l]	< 2,0	< 2,0	< 2,0	
Quecksilber [µg/l]	< 0,2	< 0,2	< 0,2	
Zink [µg/l]	< 50	< 50	< 50	

Parameter	Blindwert	Prüfkörper mit schwach geröstetem Getreide	Prüfkörper mit stark geröstetem Getreide	RC1-Wert
Vanadium [$\mu\text{g/l}$]	< 5,0	21	21	30
Cyanid ges. [mg/l]	< 0,01	< 0,01	< 0,01	

pH-Wert, Leitfähigkeit und Chlorid wurden nicht um die aus dem verwendeten Ton stammenden Originalgehalte korrigiert, d.h. die in der Tabelle aufgeführten Werte stammen aus dem Ton an sich. Alle anderen Werte wurden um die aus dem eingesetzten Ton stammenden Gehalte korrigiert, so dass in der **Tabelle 11** nur der Einfluss der Getreiderückstandsfraktion (hier der gerösteten Körner) deutlich wird.

Es ist erkennbar, dass aufgrund der keramischen Einbindung der Schwermetalle der Einfluss der belasteten Getreidereinigungsrückstände nach dem Brand nicht festzustellen ist. Sämtliche Grenzwerte werden unterschritten, d.h. die in den Reststofffraktionen vorhandenen Schwermetalle werden bei der Ziegelherstellung so eingebunden, dass sie nicht herausgelöst werden. Anders stellt sich die Situation bei der reinen Verbrennung dar, da hier die Schwermetalle u. U. als Staubinhaltsstoffe in die Atmosphäre gelangen.

6 Bewertung der Ergebnisse

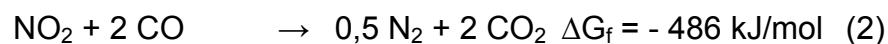
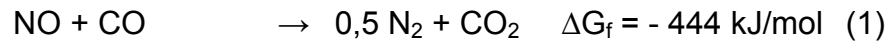
Die Getreidereinigungsrückstände, hier insbesondere Getreidekörnerbruch, können in der im IUTA zur Verfügung stehenden Förderschnecke zum Einsatz als Porosierungsmittel geröstet werden. Für kürzere Verweilzeiten und gleichmäßigere Röstung müsste die Wärmebehandlung z. B. im Drehrohr geschehen, wobei dabei, durch die Verwirbelung des Materials ein Staubproblem auftreten kann. Aus diesem Grund wurde die Förderschnecke zum Rösten herangezogen, die das Material nicht aufwirbelt, sondern langsam umschichtet.

Durch die thermische Behandlung entweichen flüchtige Kohlenwasserstoffe und die Rückstände verspröden, sodass eine weitere Zerkleinerung dieses Materials durch die Aufbereitungsmaschinen bei der Ziegelherstellung möglich ist. Der verbleibende Energieinhalt des Materials dient, aufgrund des Fehlens von flüchtigen Bestandteilen, als Energieträger im höheren Temperaturbereich des Tunnelofens und kann somit annähernd vollständig genutzt werden. Das dabei entstehende Schwelgas enthält neben Kohlenwasserstoffen (bis ca. 30 g/Nm^3) hohe Konzentrationen an CO , CO_2 , SO_2 und NO_x .

Im Vergleich zu einer Biomasseverbrennung sind die hier ermittelten Konzentrationen an SO_2 höher, die Konzentration an NO_x niedriger.^{1, 2, 3}

Der Temperaturbereich bis zu 400 °C ist zu niedrig, um die im Getreide vorhandenen Stickstoffverbindungen vollständig zu oxidieren⁴. Stickstoff aus Brennstoffen wird erst bei Temperaturen von 800°C vollständig zu NO_x oxidiert.

Des Weiteren kann NO und NO₂ wesentlich leichter als SO₂ durch das im Schwelgas vorhandene CO bzw. durch den vorhandenen Kohlenstoff im Getreide reduziert werden, wie die Berechnungen der freien Reaktionsenthalpie zeigen (Reaktionsgleichungen 1-3).



Die berechnete freie Reaktionsenthalpie⁵ ist ein Maß für die Freiwilligkeit des Ablaufs einer Reaktion. Je kleiner die freie Reaktionsenthalpie, desto eher läuft die angegebene Reaktion ab. Eine Reduktion des gebildeten Schwefeldioxids ist thermodynamisch diskriminiert. Die Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff (die Stickstoffkonzentration wurde messtechnisch nicht erfasst) ist aufgrund der negativen Enthalpie eher zu erwarten. Obwohl der Stickstoffgehalt der Getreidebruchkörner wesentlich höher ist als der Schwefelgehalt, ist so die höhere SO₂-Konzentration gegenüber der NO_x-Konzentration des Schwelgases erklärbar.

Die entstehenden Abgase des Röstprozesses stellen für eine Ziegelei in der Regel kein Problem dar. Aufgrund der hohen Kohlenwasserstoffmengen könnte das Gas direkt im Tunnelofen verbrannt und zur Wärmeerzeugung genutzt werden. Die Rauchgase werden anschließend, wenn notwendig, über die vorhandenen Gasreinigungsaggregate abgeleitet.

Der Prozess des Röstens selbst ist allerdings sehr aufwändig. Der Temperaturbereich zum Rösten der Reststoffe liegt materialabhängig zwischen 250 und 400°C, sodass das entstehende Abgas nicht nur sehr hohe Kohlenwasserstoffmengen sondern ebenfalls über einen hohen Teergehalt verfügt. Insbesondere die Teerkondensation in den Apparaten und Rohrleitungen beeinflusst die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachhaltig. Die dementsprechend notwendige technische Ausgestaltung des Röstprozesses zu einem sicheren, geschlossenen System erfordert einen hohen Investitionsaufwand, durch den die positiven Effekte derzeit wirtschaftlich nicht darstellbar sind, insbesondere, da die Mühlen zwischenzeitlich andere Entsorgungswege beschreiten.

7 Gegenüberstellung des Arbeitsplanes und Mittelverbrauchs

Tabelle 12 Gegenüberstellung von Arbeitsplan (Antragsstellung/Plan) und durchgeführten Arbeiten (IST – farblich hinterlegt)

Arbeitsschritte	FS	Zeitraum																		Mon
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Planung und Koordination der Versuche (Plan)	I/II																			16
<i>Planung und Koordination der Versuche(IST)</i>	I/II																			18
Aufbau und Inbetriebnahme der Förderschnecke zum Rösten und Erfassung der Schwelgasströme des Röstens	I																			10
<i>Betrieb der Förderschnecke (IST)</i>	I																			14
Auswahl und Beschaffung der Rohstoffe	I																			2
<i>Beschaffung der Rohstoffe und Vorversuche (IST)</i>	I/II																			5
Laborversuche zur Ziegelherstellung	II																			8
<i>Laborversuche zur Ziegelherstellung (IST)</i>	II																			15
Prüfung Ziegeleigenschaften und Eluatanalysen	I/II																			8
<i>Prüfung Ziegeleigenschaften und Eluatanalysen (IST)</i>	I/II																			12
Technikumsversuche zur Ziegelherstellung (Plan) incl. Emissionsmessungen und (Plan) Prüfung der Ziegeleigenschaften (Plan)	I/II																			4
Auswertung	I/II																			1
Berichterstattung	I/II																			2
Veröffentlichung	I/II																			1
<i>Auswertung, Berichte, Veröffentlichung (IST)</i>	I/II																			5

In der **Tabelle 12** ist der Arbeitsplan den durchgeführten Arbeiten gegenübergestellt. Aufgrund der vielfältigen kleineren Getreiderückstandsfraktionen war der Arbeitsaufwand für die Durchführung einzelner Arbeitspakete größer als ursprünglich geplant. Dafür entfiel auf der anderen Seite der geplante Technikumsversuch (vgl. Schreiben an die AiF incl. Antrag auf Mittelumstellung vom 07.04.2008).

Die gesamte Projektbearbeitung erfolgte in enger Absprache zwischen den beiden Forschungsstellen.

Die Forschungsstelle 1 war für die Beschaffung der Getreidereinigungsreststoffe, den Röstprozess selbst incl. seiner messtechnischen Überwachung und die Analyse der fertigen Prüfkörper zuständig.

Die FS 1 (Personalmittelaufwand: HPA-A, HPA-C und studentische Hilfskraft)

- beschaffte im Berichtszeitraum das Untersuchungsmaterial,
- führte umfangreiche Vorversuche zum Rösten durch,
- optimierte die vorhandene Förderschnecke und
- röstete größere Chargen (jeweils ca. 10 kg) der Reststoffe für die FS 2.
- Des Weiteren untersuchte die FS 1 sowohl bei den Vorversuchen als auch während des Röstens das entstehende Abgas. Neu ist dabei die Methode zur Bestimmung der Kohlenwasserstofffraktionen im Schwelgas des Röstens. Dazu wurde eine vorliegende GC-Methode optimiert und die analysierten Kohlenwasserstoffe in Siedebereichen zusammengefasst.
- Die Forschungsstelle untersuchte auch die hergestellten Prüfkörper auf Schwermetallgehalte im Eluat.
- Gemeinsam mit der Forschungsstelle 2 wurden alle Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert.

Der eingesetzte HPA-A-Mitarbeiter der Forschungsstelle 1 beschaffte gemeinsam mit dem HPA-C-Mitarbeiter die Getreiderückstandsfraktionen, koordinierte die Vorversuche zum Rösten und war maßgeblich am Umbau der Förderschnecke beteiligt. Des Weiteren fanden die Röstversuche unter Mitwirkung aller geplanten Mitarbeiter statt (incl. HPA-A). Der HPA-A-Mitarbeiter der FS 1 wertete alle durchgeführten Versuche aus, diskutierte und stellte die Ergebnisse zusammen. Der FS 1 oblag des Weiteren die Organisation und Durchführung der Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses.

Die FS 2 (Personalmittelaufwand: HPA-A, HPA-C und HPA-D)

- untersuchte die Getreidereststofffraktionen direkt nach der Beschaffung,
- nach den Vorversuchen und nach dem Rösten in der Förderschnecke.

- Prüfziegel wurden mit dem in der Förderschnecke gerösteten Material hergestellt.
- Die Prüfziegel wurden entsprechend der technischen Normen und Vorschriften zur Prüfung von Ziegeln untersucht. Die Ergebnisse sind in diesem Bericht zusammengestellt und diskutiert.
- In enger Absprache mit der Forschungsstelle 1 nahm die Forschungsstelle 2 großen Einfluss auf die Optimierung und Durchführung aller Röstversuche.

8 Projektbegleitender Ausschuss

Die Sitzung zum projektbegleitenden Ausschuss fand am 03.04.2008 statt.

Aufgrund der angespannten wirtschaftlichen Situation insbesondere in der Ziegelindustrie kam eine zweite Sitzung aus zeitlichen Gründen nicht zustande. Daher wurde in enger Absprache mit dem Verein zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik allen Mitgliedern des PA (vgl. Seite 3) ein Zwischenbericht zugesandt und die Ergebnisse persönlich diskutiert. Insbesondere die Forschungsstelle 2 nutzte hier vielfältige Möglichkeiten, die erzielten Ergebnisse im Rahmen von Diskussionsveranstaltungen zu präsentieren.

So gehören vier der sechs Projektausschussmitglieder auch dem Beirat der Forschungsgemeinschaft der Ziegelindustrie mit ca. 20 Mitgliedern an, bei dessen Sitzungen nicht nur die eigenen initiierten Forschungsprojekte besprochen werden, sondern auch weitere Projekte des Instituts für Ziegelforschung, so dass darüber die Informationen aus dem hier vorliegenden Forschungsvorhaben in die Ziegelindustrie transportiert wurden.

Bei den Diskussionen zeigte sich, dass einige Ziegler zwar das entstehende Porosierungsmittel interessant fanden, jedoch nicht bereit wären den Mehraufwand zum Rösten der Rückstände in Kauf zu nehmen. Insbesondere wenn diese Ziegler heute Porosierungsmittel einsetzen, für deren Einsatz eine Zuzahlung geleistet wird, oder sie kostenneutral eingesetzt werden können, wie es beim Papierfangstoff der Fall ist. Andere fanden sowohl das entstehende Porosierungsmittel als auch das zur Verfügung stehende Gas für den Prozess interessant, wünschten sich aber eine Konkretisierung des Röstprozesses mit der Beherrschung des Teerproblems.

Die dem Forschungsvorhaben zugrunde liegende Idee wurde allgemein als interessant angesehen, die Wirtschaftlichkeit wurde dann jedoch aufgrund der Teerproblematik in Frage gestellt. Dies war insbesondere deshalb der Fall, da die insgesamt anfallenden Mengen an Getreidereinigungsrückständen, im Verhältnis zu den produzierten Ziegeln und benötigten Porosierungsmittelmengen als zu klein angesehen wurden, um den Aufwand der Teerreinigung zu betreiben. Anders wäre die Situation wenn ein Betrieb das Röstverfahren „mit Teerreinigung“ betreiben würde, das Schwelgas im eigenen Ofen nutzen könnte und das geröstete Material, neben dem Eigenbedarf, vermarkten könnte. Dies scheitert an wirtschaftlichen Mengen und regionalem Anfall der Rückstände mit entsprechender Transportlogistik.

Zudem wurden Teilergebnisse des Forschungsvorhabens im Rahmen eines Vortrags auf dem Würzburger Ziegellehrgang zu „Brennbaren Anbackungen im Rauchgassystem von Ziegelwerken“ verbreitet. Bei dem Würzburger Ziegellehrgang handelt es sich um einen von der Landesgewerbeanstalt Bayern in Verbindung mit dem Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie und dem Bayerischen Ziegelindustrieverband für sämtliche Ziegler angebotene Ziegellehrgang, der durchschnittlich von 200 Ziegler besucht wird

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Getreidereststofffraktionen	9
Tabelle 2	Versuchsdokumentation der Vorversuche zum Rösten der Reststofffraktionen im Muffelofen	11
Tabelle 3	Brennwerte zweier Reststofffraktionen.....	14
Tabelle 4	Zusammensetzung des Getreideskörnerbruchs.....	21
Tabelle 5	Ergebnisse der diskontinuierlichen Messung zur Schwelgaszusammensetzung	22
Tabelle 6	Eigenschaften der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 990°C	31
Tabelle 7	Eigenschaften der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 1020°C	31
Tabelle 8	Eigenschaften der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 1050°C	31
Tabelle 9	Druckfestigkeitsklassen nach DIN V 105-100	32
Tabelle 10	Analysenresultate verschiedener Getreidereinigungsrückstände einer Mühle.....	35
Tabelle 11	Eluatwerte der hergestellten Prüfkörper	36
Tabelle 12	Gegenüberstellung von Arbeitsplan (Antragsstellung/Plan) und durchgeführten Arbeiten (IST – farblich hinterlegt).....	39

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Zerstörung eines Ziegels durch die plötzliche Entgasung eines Getreidekorns.....	7
Abbildung 2	Austreibungsverhalten des Probenmaterials während der Aufheizung	10
Abbildung 3	In einem Muffelofen thermisch behandeltes Material (t_R = Verweilzeit)	13
Abbildung 4	Förderschnecke zum Rösten des Getreides	15
Abbildung 5	Schematische Darstellung der Schnecke	15
Abbildung 6	Temperaturverläufe bei Rösten der Getreidekörner	17
Abbildung 7	Messaufbau zur Erfassung der Schwelgaskomponenten.....	18
Abbildung 8	CO ₂ - und O ₂ -Konzentration des Schwelgases (kontinuierliche Messung) am Gasaustritt während des Röstversuches	19
Abbildung 9	SO ₂ - und CO-Konzentration des Schwelgases (Kontinuierliche Messung) am Gasaustritt während des Röstversuches	19
Abbildung 10	NO- und NO ₂ -Konzentration des Schwelgases (kontinuierliche Messung) am Gasaustritt während des Röstversuches	20
Abbildung 11	Kontinuierlich erfasste Kohlenwasserstoffkonzentration im Schwelgas am Gasaustritt während des Röstversuches.....	20
Abbildung 12	Beispielchromatogramm einer Probe incl. n-C10 bis n-C40 Florida-Standard.....	23
Abbildung 13	Darstellung der Kohlenwasserstofffraktionen aus dem Schwelgas des Röstens	24
Abbildung 14	Schwach und stark geröstete Getreidekörnerbruchfraktion	25
Abbildung 15	Differentialthermoanalyse (DTA) der gerösteten Getreidekörnerbruchfraktion.....	25
Abbildung 16	Prüfkörper zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffaustreibung	26
Abbildung 17	Schematische Darstellung des Ofens.....	26
Abbildung 18	Vergleich der Kohlenwasserstoffaustreibung von ungerösteten sowie schwach und stark gerösteten Getreidekörnern	27
Abbildung 19	Vergleich der Kohlenwasserstoffaustreibung eines mit Getreide, sowie mit Hart- und Weichholzsägemehl porosierten Ziegelrohstoffs	28
Abbildung 20	Vergleich der Kohlenwasserstoffe der Schwelgase eines mit Getreide, sowie mit Hart- und Weichholzsägemehl porosierten Ziegelrohstoff	29

Abbildung 21	Prüfkörper aus Original-Ton sowie aus Ton mit jeweils 10 Vol.-% schwach bzw. stark geröstetem Getreide.....	30
Abbildung 22	Darstellung der Brenn-, Trocken- und Gesamtschwindung bei 990°C	32
Abbildung 23	Rohdichte der Prüfkörper bei einer Brenntemperatur von 990°C	33
Abbildung 24	Druckfestigkeit der Prüfkörper in Abhängigkeit von der Art des gerösteten Getreides und der Brenntemperatur.....	33
Abbildung 25	Wärmeleitfähigkeit des Scherbens in Abhängigkeit von der Scherbenrohichte	34

11 Literatur

- ¹ Brökeland, R.; Fragen und Probleme der Stroh- und Getreideverbrennung; Facharbeitskreis Biomasse, Köllitsch, 18.02.2005
- ² Müller-BBM, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz; Messprogramm zur Begleitung des vorübergehenden Getreideeinsatzes in Feuerungsanlagen; Bericht Nr. 54 537/1; 3.11.2003
- ³ Schmoeckel, G.; Zusammenfassung der Ergebnisse des Messprogramms zur Begleitung des Vorübergehenden Getreideeinsatzes in Feuerungsanlagen „Emissionen im Abgas von Getreidefeuerungen“; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 20.11.2003
- ⁴ Marutzky, R.; Seeger, K.; Energie aus Holz und anderer Biomasse, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co Leinfelden-Echterdingen, 1999
- ⁵ Barin, I.; Thermochemical data of pure substances; VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989