

Untersuchung des LfU zu Holz- kohlen – Vergleich zu „Biokohlen“

1 Ausgangspunkt

Bei neueren Verfahren zur thermischen Behandlung von Biomassen wie der Vergasung, der Pyrolyse oder der Hydrothermalen Karbonisierung werden kohleartige Stoffe erzeugt oder fallen als Rückstand an. Häufig werden diese Stoffe als „Biokohlen“ oder „Pflanzkohlen“ bezeichnet, die bisher jedoch keiner einheitlichen Definition unterliegen.

Derzeit wird in Bayern vor allem die Vergasung von Holz zur Erzeugung von Strom (und Wärme) praktiziert. Die stoffliche Verwertung von Rückständen aus der Holzvergasung bei der Herstellung von Grill-Holzkohle wird diskutiert. In der 1. BImSchV (Verordnung über kleinere und mittlere Feuerungsanlagen) sind Grill-Holzkohle und Grill-Holzkohlebriketts nach DIN EN 1860 als Brennstoff definiert. Die DIN EN 1860 ist eine Produktnorm, in der unter anderem Vorgaben zum Kohlenstoff- und Aschegehalt sowie der Körnung festgelegt sind. Rechtliche Vorschriften oder Normen, die Anforderungen hinsichtlich der Schadstoffgehalte von Holzkohlen enthalten, existieren jedoch bislang nicht. Daten in der Literatur über die Zusammensetzung von Holzkohlen, anhand derer die genannten Rückstände hinsichtlich ihrer Verwertbarkeit eingeordnet werden könnten, sind nicht bekannt.

Vor diesem Hintergrund hat das LfU eine Untersuchung von Holzkohlen auf deren Gehalte an anorganischen und organischen Schadstoffen durchgeführt.

2 Holzkohle

2.1 Produktionsverfahren und Markt

Holzkohle wird durch Pyrolyse von Holz bei Temperaturen von über 500 °C hergestellt. Häufig wird Buchenholz verwendet, es eignen sich jedoch auch andere Nadel- und Laubhölzer. Die älteste Methode zur Holzkohlengewinnung ist das Meilerverfahren [1]. Dabei werden Scheitholzhaufen halbkugelförmig aufgesetzt und mit Laub und Erdschicht abgedeckt. Zunächst wird ein Teil des Holzes durch gezielte Luftzufuhr verbrannt, die entstehenden Gase trocknen und erwärmen weiteres Holz bis zum Einsetzen der exothermen Zersetzungsreaktionen.

Beim Retortenverfahren wird Holz kontinuierlich oder chargenweise in einen metallischen Reaktor eingebracht. Die beim pyrolytischen Prozess entstehenden Gase werden in einer Brennkammer verbrannt und die heiße Abluft zur Erwärmung entweder indirekt über die Reaktorwand genutzt oder direkt in den Reaktor zurückgeführt. Das Retortenverfahren ist ein technisierter Prozess, die entstehenden Pyrolyseprodukte werden erfasst und einer weiteren Behandlung zugeführt.

Bei der Verkohlung von Holz erhält man neben der Holzkohle auch gasförmige (Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Wasserstoff) und flüssige Pyrolyseprodukte (Wasser, Essigsäure, Methanol) sowie Teere. Die Ausbeute an Holzkohle bezogen auf die Holztrockensubstanz beträgt beim Retortenverfahren ca. 30 bis 35 % [2].

Haupt-Einfuhrländer	Einfuhr nach Deutschland [t/a]		
	2010	2011	2012
Litauen	6.394	23.729	31.273
Niederlande	10.539	4.245	11.925
Polen	46.225	48.203	59.282
Ukraine	14.514	13.385	10.381
Nigeria	19.506	17.023	26.530
Argentinien	22.022	13.535	7.601
Paraguay	46.602	56.908	43.550
Indonesien	12.040	10.136	7.510
Gesamt-Einfuhr (aller Länder)	217.324	224.833	242.680

Tab. 1:
Länder mit Einfuhrmen-
gen ≥ 10.000 t/a nach
Deutschland sowie
jährliche Gesamteinfuhr
(Außenhandelsstatistik
des Statistischen Bun-
desamtes)

Die eingeführte Menge an Holzkohlen nach Deutschland hat in den letzten Jahren kontinuierlich zugenommen und betrug im Jahre 2012 bereits mehr als 240.000 t. Informationen, in welchen Einsatzgebieten die importierte Holzkohle verwendet wurde, gehen aus den Daten des Statistischen Bundesamts nicht hervor.

2.2 Eigenschaften und Anwendungen

Holzkohle besitzt eine kapillar-poröse Struktur mit hoher innerer Oberfläche (ca. 50 bis 80 m²/g) und infolgedessen ein hohes Adsorptionsvermögen. Sie besteht zu 80 bis 90 % aus elementarem Kohlenstoff [2]. Der Aschegehalt hängt vor allem vom verwendeten Ausgangsmaterial und dessen Verschmutzungsgrad ab, üblicherweise beträgt er wenige Prozent. Der Heizwert von Holzkohle liegt im Bereich von 30.000 kJ/kg.

In Deutschland, wie in anderen Industrienationen, liegt die energetische Nutzung von Holzkohle hauptsächlich in deren Verwendung als Grillkohle. Grillkohle wird in Form stückiger Holzkohle (ohne weitere Bearbeitung) oder als Holzkohlebriketts eingesetzt. Letztere werden hergestellt, indem zunächst Holzkohlestaub, Wasser und Bindemittel (z. B. Weizenmehl) gemischt, in Brikettform gepresst und anschließend getrocknet werden.

Holzkohle galt bis ins 18. Jahrhundert als wichtigster Energieträger und Reduktionsmittel in der Metallurgie, fossile Kohle und Koks ersetzen Holzkohle seitdem weitgehend. Die Resubstitution durch CO₂-neutrale Reduktionsmittel, basierend auf Biomasse in unterschiedlichen Formen, befindet sich im Entwicklungsstadium [3].

Als weiterer Bereich für die Verwendung wird der Einsatz bei der Herstellung von Aktivkohle genannt [1]. Aktivkohle dient als Adsorbtionsmittel beispielsweise bei der Abluft- und Abwasserreinigung. Es existiert eine Vielzahl anderer Anwendungsbereiche für Holzkohlen, die benötigten Mengen sind jedoch vergleichsweise gering.

3 Untersuchung des LfU

3.1 Beprobung

Beprobt wurden insgesamt neun handelsübliche Holzkohlen, davon sieben in Form von Holzkohlebriketts und zwei in Form ursprünglicher Holzkohle. In einem Fall wurden die Briketts nicht durch Inkohlung von Holz, sondern aus Kohlenstoffkonzentrat auf der Basis von Braunkohle hergestellt.

Bei den Holzkohlen war deren ursprüngliche Herkunft nur zum Teil ersichtlich, da auf der Verkaufsverpackung der Name der Vertriebs- und nicht der Produktionsfirma genannt wurde. Die Holzkohlen mit Angabe des Herstellers stammten in drei Fällen aus Polen („Brikett 1“, „Brikett 3“ und „Holzkohle 2“) und jeweils eine von einer deutschen Produktionsfirma („Brikett 2“) und aus Paraguay („Brikett 4“). Die Kohle auf Braunkohlebasis stammte aus Nordrhein-Westfalen. Die Aufschriften auf den Verpackungen wiesen auf verschiedene Prüfungen oder Zertifizierungen hinsichtlich der eingesetzten Brennstoffe oder der Zusammensetzung der Holzkohlen hin (z. B. FSC-Zeichen für Holz aus nachhaltiger Forstwirtschaft, Prüfung nach DIN EN 1860-2 oder „DIN plus“). Die Prüfung nach DIN EN 1860-2 scheint standardmäßig sowohl bei deutschen als auch ausländischen Produkten durchgeführt zu werden.

3.2 Analytik

Die analysierten Einzelkomponenten und die angewandten Untersuchungsmethoden sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2: In den Holzkohlen untersuchte Parameter

Untersuchte (Schad-)stoffgruppe	Analysierte Einzelkomponenten	Analysemethoden
Schwermetalle	Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Arsen	ICPMS nach DIN EN ISO 17294-2 (2005) nach Königwasseraufschluss gemäß DIN EN 13657
	Quecksilber	Bestimmung mit Quecksilber-Feststoffanalysator gem. EPA Methode 7473
Organische Schadstoffe	16 PAK nach EPA	Soxhlet-Extraktion mit Toluol nach DIN ISO 13877; GC-MS mit internen deuterierten Standards nach DIN ISO 18287
	Benzol	LfU-Methode: Thermische Extraktion bei 330°C für 50 min im Heliumstrom. Sammlung flüchtiger Stoffe auf Tenax GR-Adsorberrohr.

		Thermodesorption-GC-MS nach VDI 2100-3 bzw. DIN ISO 16000-6
Nährstoffe	Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium	ICPMS nach DIN EN ISO 17294-2 (2005)
Sonstige Parameter	Glühverlust	Bestimmung des Glühverlustes gem. DIN EN 12879

Bei Untersuchungen des LfU von Rückstandsproben aus der Holzvergasung auf PAK hat sich gezeigt, dass die für Feststoffe häufig angewandten Kaltextraktionsmethoden (z. B. DIN ISO 18287) für diese Probenmatrix mit hoher spezifischer Oberfläche zu schwach sind, um die adsorbierten Schadstoffe vollständig herauszulösen. Die Bestimmbarkeit der enthaltenen PAK setzt eine Extraktion über ein Heißverfahren voraus. Bei Anwendung von Kaltextraktionsverfahren muss mit systematischen Minderbefunden gerechnet werden.

Bei Untersuchung durch das LfU wurde acht Stunden mit Toluol in einer Soxhlet-Apparatur nach DIN ISO 13877 extrahiert (Heißextraktion). Nach der Aufkonzentrierung des Extraktes erfolgte die Messung mittels GC-MS und die Quantifizierung über die internen deuterierten PAK-Standards nach DIN ISO 18287.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Bestimmung des Glühverlusts ergab erwartungsgemäß hohe Werte zwischen 78 % und 96 %.

3.3.1 Schwermetalle

Die Ergebnisse der Gehalte an Schwermetallen sind für die Parameter Arsen, Cadmium, Blei und Zink in den Abbildungen 1 bis 4 dargestellt. Analysenwerte, die unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) lagen, wurden für die Darstellung und Auswertung gleich der Nachweisgrenze gesetzt.

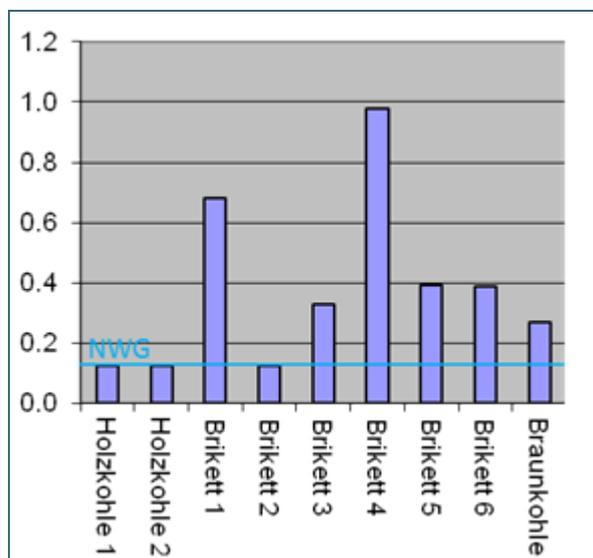


Abb. 1: Einzelwerte Arsen [mg/kg]

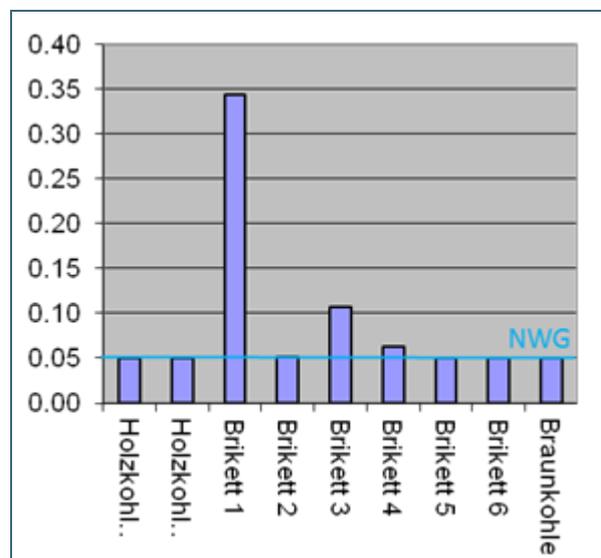


Abb. 2: Einzelwerte Cadmium [mg/kg]

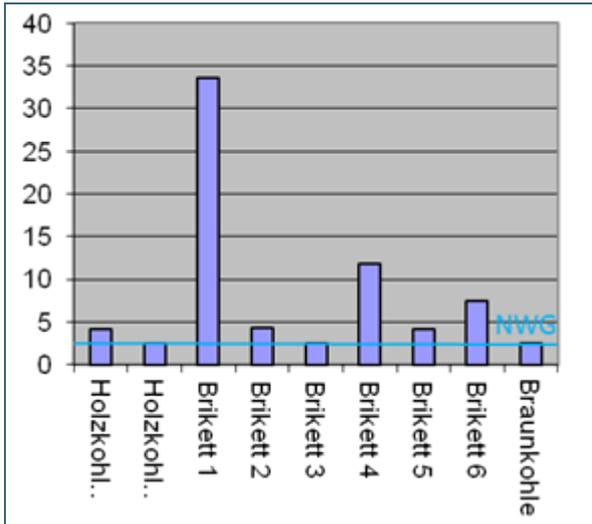


Abb. 3: Einzelwerte Blei [mg/kg]

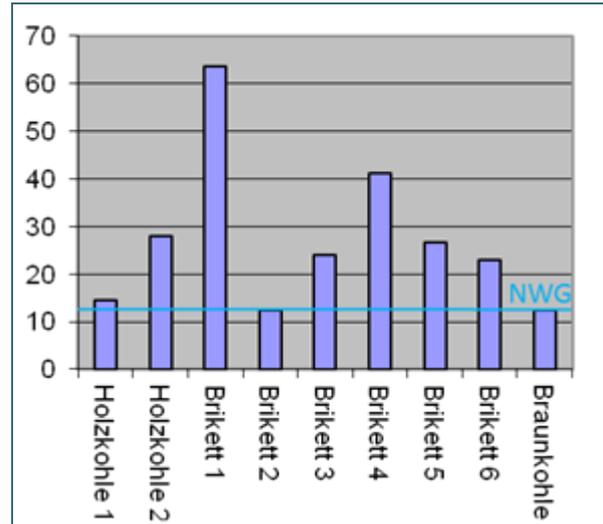


Abb. 4: Einzelwerte Zink [mg/kg]

Die Gehalte an Chrom liegen bis auf einen Wert von 15 mg/kg alle unterhalb der Nachweisgrenze von 5 mg/kg. Ähnlich verhält es sich bei Kupfer, bei dem bis auf einen Wert von 6 mg/kg alle Werte unterhalb der Nachweisgrenze von 5 mg/kg liegen (beide ohne Abbildung).

Da Vorgaben zu Schadstoffgehalten in Holzkohlen nicht existieren, werden die Untersuchungsergebnisse hilfsweise den Werten der DIN EN 14961-3 „Feste Brennstoffe – Brennstoffspezifikationen und -klassen – Teil 3: Holzbriketts für nichtindustrielle Anwendung“ gegenübergestellt. Weiterhin wird mit Ergebnissen aus einer früheren Untersuchung des LfU von Rückständen aus Vergaser und Filtereinrichtungen von Holzvergasungsanlagen [4] verglichen. Die dargestellten Werte sind jeweils die Mittelwerte aus den Proben einer Kategorie (Abbildungen 5 bis 8).

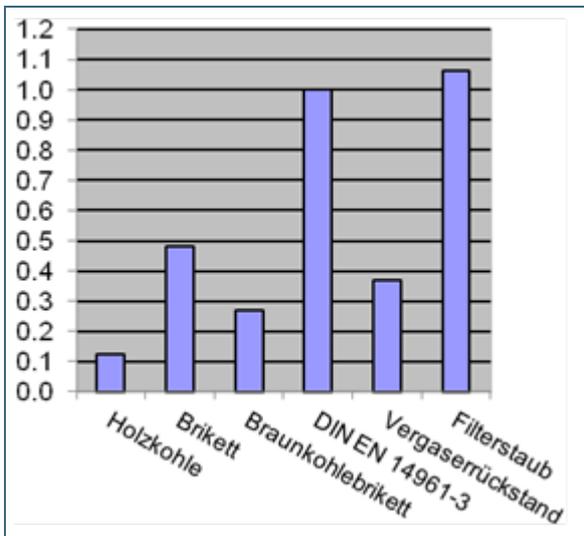


Abb. 5: Arsengehalte Vergleich [mg/kg]

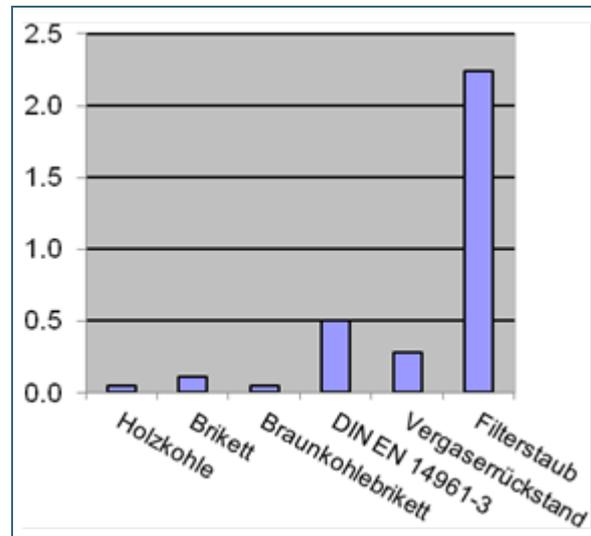


Abb. 6: Cadmiumgehalte Vergleich [mg/kg]

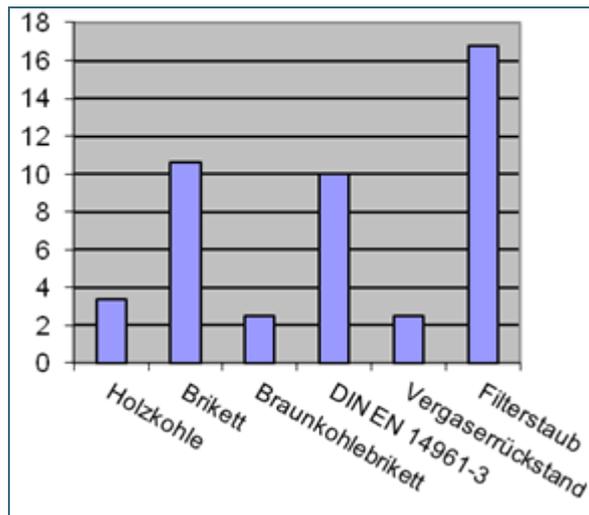


Abb. 7: Bleigehalte Vergleich [mg/kg]

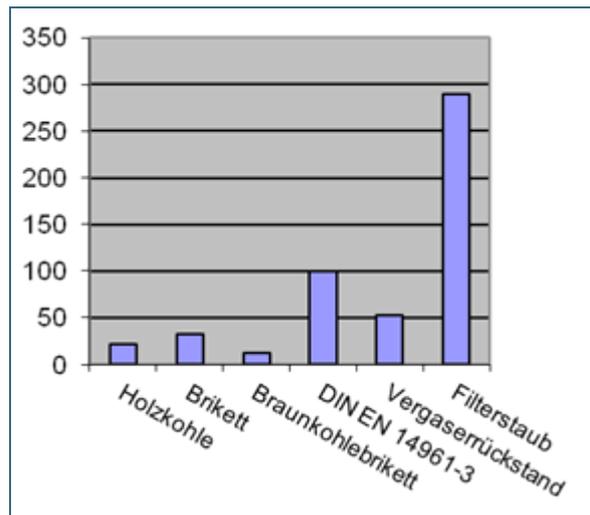


Abb. 8: Zinkgehalte Vergleich [mg/kg]

Mit Ausnahme von Blei liegen alle Schwermetall-Gehalte der untersuchten Proben unterhalb der Werte, die in der DIN EN 14961-3 für die Spezifikation von Holzbriketts festgelegt sind. Der hohe Blei-Wert für Briketts wird durch die Probe „Brikett 1“ (mit 34 mg/kg) verursacht, die insgesamt gegenüber den anderen Holzkohle-Proben deutlich erhöhte Gehalte aufweist.

Die Gehalte anderer Schwermetalle wie Kupfer, Chrom oder Nickel sind in den untersuchten Holzkohlen gegenüber den typischen Gehalten dieser Elemente im Holz nicht überhöht. Die zum Teil erhöhten Bleiwerte in den untersuchten Holzkohlebriketts sind somit durch eine Aufkonzentration der natürlichen Schwermetallgehalte von Holz durch den Verkohlungsprozess nicht erklärbar. Ein Eintrag ist durch die Verwendung von (Alt-)Holz mit erhöhten Bleiwerten oder durch den Zusatz von Additiven bei der Herstellung der Briketts denkbar. In der DIN EN 1860 wird zu Bindemitteln formuliert, dass es „keine Gesundheitsgefährdung hervorrufen darf, wenn seine Verbrennungsgase mit dem Grillgut in Kontakt kommen; das Bindemittel selbst muss für Lebensmittel geeignet sein.“

Der mittlere Schwermetallgehalt der untersuchten Vergaserrückstände liegt zum Teil über, zum Teil unterhalb der Werte für Holzkohlen. Die mittleren Schwermetallgehalte der untersuchten Filterstäube liegen alle deutlich über den Werten für Holzkohlen, bis zu einem Faktor 20 bei Cadmium und einem Faktor 30 bei Nickel (nicht abgebildet).

3.3.2 Organische Schadstoffe

Die Einzelwerte für die organischen Parameter Benzol und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

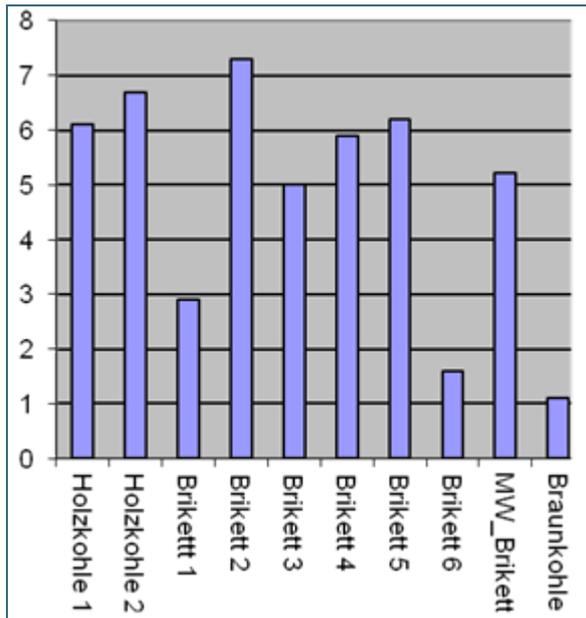


Abb. 9: Einzelwerte Benzol [mg/kg]

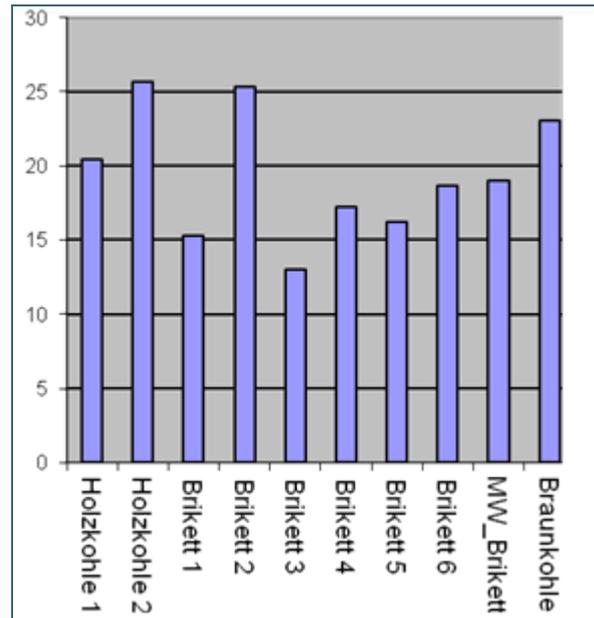


Abb. 10: Einzelwerte PAK [mg/kg]

Die Untersuchungsergebnisse für Benzol und noch ausgeprägter die Werte für PAK ergeben ein relativ einheitliches Bild mit geringen Schwankungsbreiten. Die Gehalte der untersuchten Holzkohlen an Benzol lagen in einem niedrigen Bereich zwischen 1 und 7 mg/kg. Die Messwerte für PAK betragen zwischen 11 und 26 mg/kg. Die aus Polen und Paraguay stammenden Holzkohlen lagen im unteren bis mittleren Bereich der erhaltenen Werte.

Ein Vergleich mit den Spezifikationen der DIN EN 14961-3 kann nicht vorgenommen werden, da diese keine Werte für organische Schadstoffe enthält. Die Größenordnung der PAK-Konzentration der untersuchten Holzkohle/-briketts (Mittelwert 19 mg/kg) liegt nicht über dem Gehalt der untersuchten Probe aus fossiler Braunkohle (23 mg/kg).

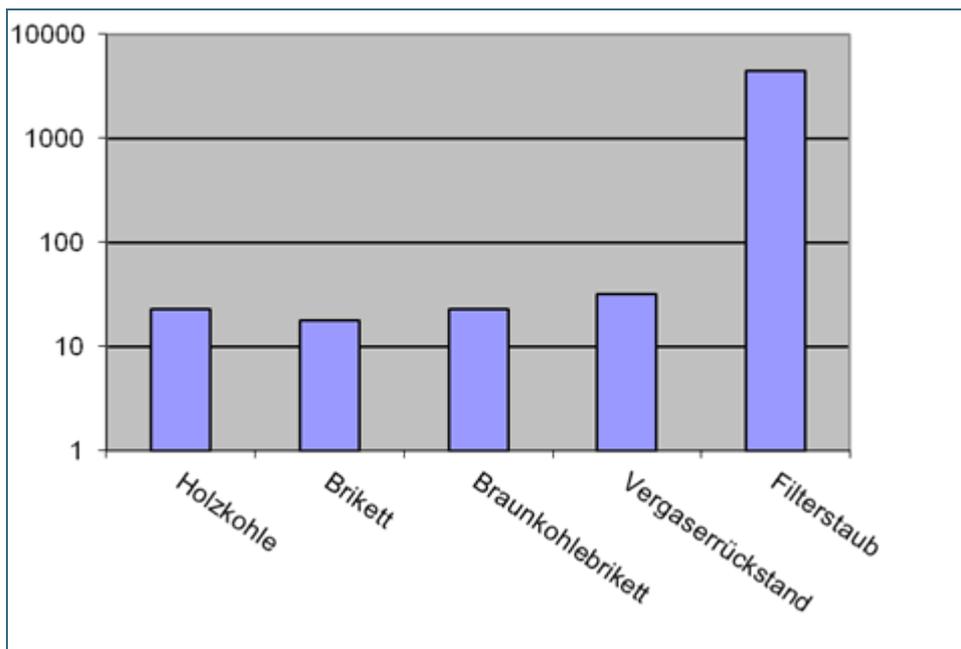


Abb. 11: PAK-Gehalte Vergleich [mg/kg]

Der Vergleich der ermittelten PAK-Gehalte mit den Werten aus der Untersuchung von Holzvergasungsrückständen ist in Abbildung 11 (in logarithmischer Skala) dargestellt. Die mittlere Belastung der Vergaserrückstände liegt in etwa in der Größenordnung der Holzkohlen, die PAK-Belastung der Filterstäube hingegen beträgt ein Vielfaches (größer Faktor 100).

4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zur Beurteilung der Verwertbarkeit kohleartiger Rückstände sowie sonstiger sogenannter „Biokohlen“ sind Vergleichswerte notwendig. Normen mit Festlegungen zu Schadstoffgehalten oder Vergleichswerte von Holzkohlen fehlen bislang. Vor diesem Hintergrund wurden vom LfU handelsübliche Holzkohlen untersucht.

Die Gehalte der untersuchten Holzkohlen an Schwermetallen liegen mit Ausnahme des Parameters Blei unterhalb der Werte für Holzbriketts nach DIN EN 14961-3, die Spezifikationen für Holzbriketts (die aus Wald-/Plantagenholz oder chemisch unbehandeltem Rest-/Gebrauchtholz hergestellt sind) enthält. Insgesamt sind die Schwermetallgehalte daher unauffällig, die Ergebnisse der Blei-Untersuchung sind jedoch unmittelbar nicht zu erklären.

Die untersuchten Holzkohlebriketts zeigen insgesamt höhere Schwermetallgehalte als die untersuchten Holzkohlen. Die Holzkohlebriketts aus deutscher Herstellung weisen im Vergleich zu den anderen Briketts sowie zu den zwei untersuchten Holzkohlen die insgesamt niedrigsten Schwermetallgehalte auf.

Die PAK-Gehalte zeigen geringe Schwankungsbreiten und liegen im niedrigen zweistelligen mg/kg-Bereich. Die PAK-Konzentrationen der durch Pyrolyse erzeugten Holzkohlen liegen nicht über dem Wert der Probe aus Braunkohlebrikett. Die Untersuchung der PAK ergab für die Briketts aus Deutschland („Brikett 2“) ein Ergebnis an der oberen Grenze des ermittelten Wertebereichs.

Sowohl bei den anorganischen Schadstoffen als auch beim Parameter PAK liegen die mittleren Gehalte von Vergaserrückständen aus einer früheren Untersuchung des LfU im Bereich der ermittelten Werte für Holzkohlen. Der Einsatz von Vergaserrückständen aus naturbelassenem Holz bei der Herstellung von Holzkohlen ist somit durchaus denkbar.

Der Vergleich der Untersuchungswerte zeigt weiterhin, dass die mittlere Schadstoffbelastung der Filterstäube aus Holzvergasungsanlagen um Größenordnungen über den Werten für Holzkohlen liegt. Der Einsatz bei der Herstellung von Holzkohlen würde zu einer Anreicherung des Produkts mit PAK führen. Inwieweit die in der Holzkohle enthaltenen PAK beim Grillprozess in das Grillgut oder die Atmosphäre übergehen und dadurch eine Gesundheitsgefährdung verursacht wird, ist nicht bekannt. Im Umkehrschluss können negative Wirkungen nicht mit hinreichender Sicherheit ausgeschlossen werden. Den Einsatz schadstoffbelasteten Materials bei der Herstellung von Holzkohle aufgrund des Mangels an gesichertem Wissen über das damit verbundene Risiko zuzulassen, widerspräche dem Vorsorgeprinzip, das dem Umweltrecht zugrunde liegt.

Aufgrund der geringen Probenanzahl ist eine statistisch belastbare Aussage nicht möglich. Die Untersuchungsergebnisse bestätigen jedoch die bisherige Bewertung des LfU, dass bis auf weiteres davon ausgegangen werden muss, dass die Verwendung von Rückständen aus der Produktgasreinigung von Holzvergasungsanlagen bei der Herstellung von Grillholzkohlen keine schadlose Verwertung darstellt.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.) (2009): Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken, Verfahren: 1032 S., Heidelberg

- [2] Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.) (1997): Römpp- Lexikon Chemie. – 10. Auflage, Stuttgart
- [3] Antrekowitsch, J.; Rösler, G. (2013): Metallurgie mit nachwachsenden Rohstoffen. – In: Thomé - Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D.: Recycling und Rohstoffe – Band 6, Berlin
- [4] Reichle, E. et al.: Rückstände aus Holzvergasungsanlagen. – In: Müll und Abfall, Ausgabe 3/2010, Erich Schmidt Verlag, Berlin

Impressum:

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg

Telefon: 0821 9071-0

Telefax: 0821 9071-5556

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: <http://www.lfu.bayern.de>

Bearbeitung:

Ref. 31 „Strategien und Systeme der Kreislaufwirtschaft“
Elke Reichle

In Zusammenarbeit mit:

Ref. 72 „Schwermetallanalytik“

Dr. Jürgen Diemer

Ref. 74 „Organische Analytik“

Dieter Heitmann

Postanschrift:

Bayerisches Landesamt für Umwelt
86177 Augsburg

Januar 2014

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.