



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Aufbau, Inbetriebnahme und Weiterentwicklung eines Reaktors zur Erforschung der Reaktionen, der Auswirkungen der Prozessparameter und der Exothermieentwicklung während der hydrothermalen Karbonisierung.

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Pfeifer

Dipl.-Ing. Patrizia Stutzenstein

(H89300 Institut für Verfahrens- und Energietechnik)

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

(E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Matthias Wurm

00826738 (066 473)

Schiffmühlenstraße 116 13/20

1220 Wien



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im Jänner 2018

Matthias, Wurm

Danksagung

Ein großer Dank geht an alle die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben.

Der größte Dank geht an meine gesamte Familie die mir von Anfang an mit Rat und Tat zur Verfügung gestanden ist und mir so erst das Studium ermöglicht hat. Hier möchte ich besonders meine Mutter Gabriele Wurm, meinen Onkel Kurt Wurm, meine Tante Heide-Marie Wurm und meine Großeltern Josef und Maria Wurm hervorheben.

Des Weiteren geht ein sehr großer Dank an meine Studenten Gruppe (Team Boris). Es war vom ersten Semester an eine riesen Erleichterung die vielen Aufgaben und Hürden nicht immer alleine bewältigen zu müssen. Danke auch an die interessanten und durchaus umfänglichen Diskussionen.

Danke an Prof. Christoph Pfeifer und Dipl.-Ing. Patrizia Stutzenstein für die Unterstützung zur Realisierung dieser Arbeit. Auch wenn es nicht immer leicht mit mir war, haben sie mich bei allen Problemen immer unterstützt und weitergeholfen.

Zu guter Letzt möchte ich mich auch bei meinen Kameraden der Wasserrettung Wien und den Kollegen des UWRC-Wien bedanken. Obwohl sehr viel Zeit und Energie drauf geht wenn man in Vereinen tätig und aktiv ist, ist es eine Freude und sehr wichtig Informationen, Ideen, andere Sichtweisen und Hilfe von verschiedenen Personen aus verschiedenen Bereichen des Lebens zu bekommen.

Zusammenfassung

Die Hydrothermale Karbonisierung ist ein schon Anfang des 20. Jahrhunderts von Friedrich Bergius beschriebener Prozess zur Erzeugung von Biokohle. Bei diesem Prozess wird der natürliche Inkohlungsprozess nachgestellt. Aus Biomasse wird unter Luftabschluss, Temperaturen über 180°C und Drücken höher als 10bar über eine kurze Verweilzeit zu Biokohle. Da dieser Prozess, nach der ersten Beschreibung von Bergius erst Anfang des Jahrhunderts „wiederentdeckt“ wurde, strebt man nach mehr Verständnis über den Prozess und dessen Nebenprodukte.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Weiterentwicklung eines zur HTC fähigen Reaktors. Des Weiteren wird in dieser Arbeit die Exothermie des Prozesses untersucht. Zur Untersuchung der Einflüsse der Prozessparameter wurde mit einer Versuchsreihe begonnen und von Stutzenstein weitergeführt. Als Feedmaterial für diese Versuchsreihe wurde Biogasgülle mit einem Wassergehalt von 95Gew.% gewählt.

Die im Zuge der Arbeit durchgeführten Versuche bestätigten, dass eine Kombination von hohen Karbonisierungsgraden gepaart mit hohen Nährstoffkonzentrationen in der Hydrokohle nicht möglich ist. Die dafür notwendigen hohen Temperaturen wirken immer negativ auf Ausbeute und Nährstoffrückgewinnung.

Die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit sind, dass der am Institut entwickelte Reaktor zu einer kontrollierten hydrothermalen Karbonisierung fähig ist und diese durch die Änderung der Prozessparameter zu unterschiedlichen Elementarzusammensetzungen der Hydrokohle führt. Gezeigt wurde auch, dass die Reaktionen der hydrothermalen Karbonisierung in Summe exotherm sind, da sich der Verbrauch an Energie für Aufheizen und Temperaturerhalt, mit Biomasse anstelle von Wasser verringert.

Abstract

Hydrothermal Carbonization is a process first noted by Friedrich Bergius at the beginning of the 20th century, as means of producing biochar. During production the natural coalification process is emulated. Combining air exclusion with temperatures over 180°C and a pressure level above 10bar, biomass will form into biochar within a short period of time.

Whilst Bergius first mentioned hydrothermal carbonization over 100 years ago, it was only “rediscovered” at the beginning of the 21st century, where a more detailed comprehension of the process and its by-products was pursued.

This paper focuses on building and further developing a reactor capable of HTC, researching the exothermic of the process. To examine the influence of the process-parameters an experimental series was commenced and continued by Mrs Stutzenstein. Feed-material for these experimental series was biogas slurry. Experiments commenced showed, that a combination of high carbonization levels paired with a high concentration of nutrients is not possible in hydrochar, as the high temperature requirements have a negative impact on the rate of yield as well as nutrients reclaimed.

Further result of the research conducted was, that a controlled hydrothermal carbonization is possible with the reactor built by the department. Additionally, varying process parameters resulted in different elemental compositions. It was further demonstrated, that reactions of hydrothermal carbonization are overall exothermic, since energy required for heating and temperature preservation, was lower using biomass instead of water.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Zusammenfassung.....	4
Abstract	5
1. Einführung	9
2. Die Hydrothermale Karbonisierung	11
2.1 Geschichte	11
2.2 Definition	12
2.3 Prozessführung	13
2.4 Ausgangsmaterial	15
2.5 Prozessparameter.....	18
2.5.1 Temperatur.....	18
2.5.2 Druck	19
2.5.3 Verweilzeit.....	20
2.5.4 pH-Wert.....	20
2.6 Reaktionsmechanismus.....	21
2.6.1 Hydrolyse.....	22
2.6.2 Dehydratisierung.....	23
2.6.3 Decarboxylierung	23
2.6.4 Polykondensation.....	23
2.6.5 Aromatisierung.....	24
2.6.6 Andere Reaktionsmechanismen	24
2.7 Produkte der HTC	25
2.7.1 Biokohle.....	26
2.7.2 Prozesswasser	27
2.7.3 Gasphase	28
3. Materialien und Methoden.....	30
3.1 Aufbau des Reaktors.....	30
3.2 Umbauten am Reaktor	33
3.2.1 Reaktorbereich und Isoliergehäuse	35
3.3 Inbetriebnahme	37
3.3.1 Funktionstests	38
3.3.2 Kalibrierung des Thermoelements.....	38
3.3.3 Kalibrierung des Drucksensors	38

3.3.4	Funktionstest des Leistungsmessers	38
3.3.5	Reaktordichtung	39
3.3.6	Anfahrprogramme	39
4.	Vorversuche Wasser	41
4.1	Versuchsdurchführung	41
4.2	Ergebnisse der Versuche mit Wasser	45
4.3	Erkenntnisse und Weiterentwicklungen	46
4.3.1	Reaktordichtung	46
4.3.2	Befüllung des Reaktors	49
4.3.3	Ende der Versuche	50
4.3.4	Temperaturregelung des Prozesses	51
5.	Vorversuche mit Biomasse	53
5.1	Beschreibung der Einsatzstoffe	53
5.1.1	Bambus	53
5.1.2	Tannennadeln	53
5.1.3	Pistazienschalen	54
5.1.4	Biogasgülle	54
5.2	Berechnung der Reaktionswärme	55
5.3	Ergebnisse	62
6.	Versuchsreihe mit Biogasgülle	64
6.1	Hintergrund	64
6.2	Material und Methoden	64
6.2.1	Versuchsdurchführung	64
6.2.2	Feststoffanalytik	65
6.3	Ergebnisse und Diskussion	65
6.3.1	O/C und H/C Verhältnis	67
6.3.2	Ausbeute an Hydrokohle und Kohlenstoff	69
6.3.3	Ausbeute an Stickstoff und Phosphor	70
6.3.4	Zusammenfassung	72
6.4	Ergebnisse der gesamten Versuchsserie	73
6.4.1	Versuchsreihe (Stutzenstein et al., 2017)	73
6.4.2	Ergebnisse der Versuchsreihe von Stutzenstein et al., 2017	75
7.	Zusammenfassung, Conclusio und Ausblick	77
	Abkürzungsverzeichnis	78

Literaturverzeichnis.....	79
Abbildungsverzeichnis.....	81
Tabellenverzeichnis	82

1. Einführung

Unter Hydrothormaler Karbonisierung (HTC) versteht man einen thermochemischen Prozess, bei dem organisches Material in wässriger Phase in Druckbehältern verkohlt wird. Dabei wird die Biomasse Temperaturen zwischen 180°C bis 210°C ausgesetzt und für zwei bis zwölf Stunden erhitzt. Das feste Produkt (hydrochar) unterscheidet sich in physikalischen und chemischen Eigenschaften von der Ausgangsbiomasse. Der in der Biomasse gebundene Kohlenstoff liegt nach der hydrothermalen Karbonisierung in einer Suspension in Form von braunkohleartigen Partikeln vor (Glasner et al., 2011).

Unter Inkohlung versteht man den natürlichen Prozess der Kohle-Entstehung, welcher abgestorbenes Pflanzenmaterial über Millionen von Jahren in Kohle umwandelt. Diesen Prozess versucht man über die hydrothermale Karbonisierung nachzuahmen umso innerhalb weniger Stunden Kohle bzw. kohleähnliche Produkte herzustellen (Glasner et al., 2011).

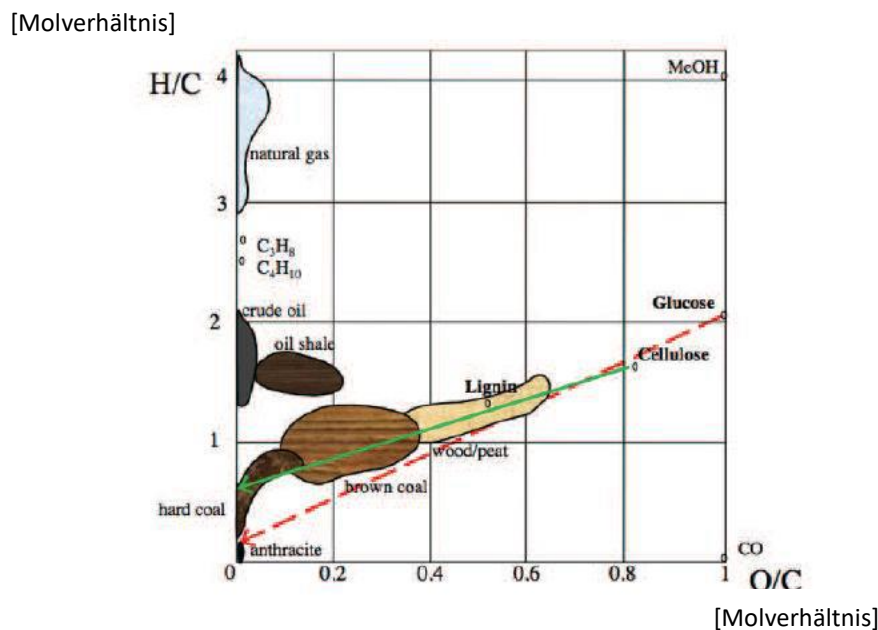


Abbildung 1, Einteilung der Kohlen über das H/C- und das O/C-ratio (Krause, 2010)

In Abbildung 1 sieht man die Einteilung der verschiedenen Kohlen über das H/C- und das O/C-ratio. Die Kohle wird in folgende Stufen eingeteilt: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit und Graphit. Wobei Torf nach Kaltenschmitt nicht zur Biomasse zählt, sondern als Sekundärprodukt der Verrottung zu behandeln ist (KALTSCHMITT et al. 2009).

Bei den maßgeblichen Umesterungsprozessen während der hydrothermalen Karbonisierung handelt es sich, vereinfacht gesehen, um die Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) und Kohlendioxid (Decarboxylierung) aus Kohlenhydraten. Anschließend kommt es zur Polymerisation. Die Energiebilanz der HTC ist exotherm. Die entstehende HTC-Biokohle (HTC-Char) hat eine Energiedichte wie Braunkohle, ist gut entwässerbar und kann nach der Aufbereitung verbrannt oder den bekannten industriellen Verwertungsschritten von Braunkohle zugeführt werden (Grimm, 2013).

Hydrothermalen Karbonisierung soll eingesetzt werden um aus feuchter Biomasse klimaneutralen und gut transport- und lagerfähigen Brennstoff zu erzeugen. Weiters hat die Hydrokohle, die als festes Produkt bei der hydrothermalen Karbonisierung entsteht, großes Potential als Bodenverbesserer und Dünger (Glasner et al., 2011). Zusätzlich ist die Hydrokohle, die bei der hydrothermalen Karbonisierung entsteht besser entwässerbar als die Ausgangsbiomasse. Vorteile des Verfahrens sind die Klimaneutralität, die anlagentechnisch gut überschaubaren Reaktionsbedingungen sowie die Exothermie des Prozesses (Glasner et al., 2011).

Arbeiten zu HTC zeigen, dass dieses Verfahren einen Beitrag dazu leisten könnte, die Erderwärmung als CO₂ Senke zu verringern. Durch diese Technologie soll zukünftig Biomasse in einen braunkohleähnliche Stoffe, in flüssige Treibstoffe, in einen Bodenverbesserer, in ein bevorzugtes Kohlenstoffmaterial für Adsorptionsverfahren, in Kohlenstoffnanostrukturen, in einen Kohlenstoffkatalysator oder in ein Kohlenstoffmaterial für eine steigende Brennstoffzelleneffizienz umzuwandeln (Reza et al. 2014)

Das Verfahren soll auch auf mögliche Beeinflussung der Elementarzusammensetzung durch Änderungen der Prozessparameter untersucht werden. Wenn es möglich wäre, durch vorgegebene Prozessparameter die Qualität und die Eigenschaften der Hydrokohle zu lenken, würde neben den oben genannten Vorteilen der Hydrothermalen Karbonisierung von Biomasse auch der Vorteil eines regelbaren Prozesses dazu kommen.

2. Die Hydrothermale Karbonisierung

2.1 Geschichte

Schon Anfang des 20. Jahrhunderts wurde die Hydrothermale Karbonisierung beschrieben. Friedrich Bergius zeigte 1913 erste Versuche mit Zellulose und kohleähnlichen Endprodukten. (Friedrich Bergius, 1932). Bergius betrieb 1910 ein eigenes Labor, in dem er die Erzeugung von „künstlicher Kohle“ untersuchte. Fritz Haber und Carl Bosch entwickelten die von Bergius entdeckten Erkenntnisse (Bergius, 1928) weiter und entwickelten die Hochdrucksynthese im technischen Maßstab. Damals wurde das Hauptaugenmerk aber eher auf die Versuche zur Kohlehydrierung, mit der man Öl herstellen konnte, gelegt. Wegen der Verdienste rund um die chemischen Hochdruckmethoden erhielten Bosch und Bergius 1931 den Nobelpreis für Chemie. Aus heutiger Sicht waren aber die entdeckten Verfahren zur Kohleherstellung aus Biomasse viel wichtiger. In der Zeit von 1950 bis 1959 beschäftigten sich Krevelen und van Selms mit dem Inkohlungsprozess und wiesen nach, dass dieser Prozess aus einer Vielzahl an komplexen chemischen Prozessen besteht (htc-labs, 2017). Weitere Untersuchungen zum Thema HTC und Inkohlung, zum Beispiel die Forschungen von Schumacher, Huntjens und van Krevelen, brachten wenig neue Erkenntnisse. Bis in die späten 90er-Jahre wurde der Hydrothermalen Karbonisierung keine Beachtung mehr geschenkt. Bei der Suche nach effizienzsteigernden Methoden beim Einsatz von erneuerbaren Energien, wurde unter der Führung von Professor M. Antonetti, die HTC wiederentdeckt und weiterentwickelt (Grimm, 2013). Die Firma AVA-CO₂ mit Sitz in der Schweiz entwickelte 2010 die erste industrielle HTC-Anlage und war somit die erste Firma, die eine Pilotanlage errichtete. Zum heutigen Zeitpunkt existieren mehrere HTC-Anlagen im industriellen Maßstab, welche sich aber bis jetzt nicht als finanziell lukrativ erwiesen haben. Einige Firmen engagieren sich in Planung und Bau von HTC-Anlagen (Glasner et al., 2011). Es sind derzeit noch nicht alle Details des Verfahrens geklärt. Beispiele sind die Zusammensetzungen der Nebenprodukte wie Gas und Flüssigkeit und die Optimierung der Prozessführung (Glasner et al., 2011).

2.2 Definition

Eine generelle Definition für die hydrothermale Karbonisierung gibt es nicht. Funke und Ziegler (Funke & Ziegler, 2010) nennen aber folgende Betriebszustände als Bedingungen für einen erfolgreichen HTC-Prozess

- Aus physikalischen und chemischen Gründen müssen die Tätigkeiten das Wasser betreffend auf ein nicht kritisches Niveau reduziert werden.
- Die Temperatur muss über 100°C sein. In diesem Bereich erfolgen die ersten Reaktionen. Die Hydrolyse startet ab einer Temperatur von ca. 180°C
- Eine wässrige Phase muss vorhanden sein.
- Das Ausgangsprodukt muss sich während des gesamten Prozesses stets im Wasser befinden.
- Der pH-Wert sollte nie über 7 steigen, da sich darüber unerwünschte höhere Kohlenwasserstoffe in der Flüssigphase bilden können.
- Die Prozessdauer kann nicht genau eingeschränkt werden. Typische Dauer eines HTC-Prozesses liegt im Bereich von 1 bis mehreren Stunden. Es gibt aber auch Literatur die die Prozessdauer auf bis zu 72 Stunden angeben. (Madner, 2014).

Ein Beispiel für eine Ausgangszusammensetzung beim Verfahren der Hydrothermalen Karbonisierung, ist ein Gemisch aus 20% Feststoff und 80% Wasser, in Gegenwart einer Säure um den pH-Wert zu erniedrigen in einem druckfesten Behälter auf 180°C bis 210°C erhitzt. Für die pH-Wert Einstellung werden beispielsweise Zitronensäure oder Ameisensäure eingesetzt (Ortwein 2010). Mit der Bedingung, dass die Biomasse während des gesamten Prozesses vollständig mit Wasser bedeckt ist, wird Luftabschluss bewirkt. Luft, genauer der Sauerstoff in der Atmosphäre kann Verbrennungen bzw. Verkorkungen bewirken. Die Flüssigkeit im Reaktor hat zusätzlich den Vorteil, dass sich die Wärme gleichmäßig verteilt und es dadurch zu keinen Wärme-Hotspots in Abwesenheit eines Rührers kommt (Glasner et al., 2011). Eine Durchmischung, besonders bei Reaktoren über zwei Liter Fassungsvermögen ist eine Rühreinrichtung empfehlenswert. Des Weiteren dient das Wasser als Lösungsmittel für organische Zwischenprodukte (Glasner et al., 2011).

2.3 Prozessführung

Die Prozessführung beschreibt die verschiedenen Bereiche des HTC-Prozesses. Während der Hydrothermalen Karbonisierung werden in den unterschiedlichen Phasen die Prozessparameter angepasst und wenn möglich online überwacht. Der Prozess kann sehr leicht in vier verschiedene Phasen eingeteilt werden, siehe Abbildung 2. Jene Phasen unterscheiden sich primär in den im Reaktor vorherrschenden Zuständen Druck und Temperatur.

- Aufheizphase: Endet beim Erreichen der Solltemperatur
- Haltephase: Die Haltephase, in Abbildung 2 gut zu erkennen, ist die meist längste Phase. In ihr wird meist der die Temperatur auf einen entsprechenden Wert gehalten. Die Höhe der Temperatur ist im Temperaturfenster der HTC frei wählbar. Es können verschiedene Temperaturen gewählt werden, auch ein Überschwingen, oder unterschiedliche Werte der Temperaturführung können verwendet werden
- Abkühlphase: Zeitspanne nach Ende der Reaktionszeit bis zum Erreichen der Ausbau- bzw. Druckentlastungstemperatur
- Druckentlastung: Ende des Versuches vor dem Ausbau

In Abbildung 2 sieht man eine typische Prozessführung eines HTC-Prozesses und zwar anhand eines auf der BOKU Wien eingesetzten Batchreaktors. Aus dem Verlauf der Prozessparameter kann man leicht die Verschiedenen Phasen des Prozesses erkennen. In der Aufheizphase wird durch Energiezufuhr, ob von außen oder innen, die Temperatur im Reaktor rasch auf die gewünschte Solltemperatur gebracht. Wenn ein großes Überschwingen der Temperatur vom Sollwert verhindert werden soll, wird die Heizleistung gegen Ende der Aufheizphase gerne verringert. Man unterscheidet zwischen verschiedenen Prozessführungen mit unterschiedlichen Aufheizphasen. Die Regelung sollte so sein, dass der gewünschte Temperaturverlauf realisiert wird.

Aufheizphasen anderer Prozessführungen werden zu Beginn mit höherer Temperatur gefahren als die anschließende Solltemperatur der Haltephase. Man verspricht sich dadurch eine bessere Aufspaltung harter Biomasse, als bei Prozessführungen mit konstanter Temperatur in der Haltephase (Glasner et al., 2011). Der Verlauf der Prozessparameter in Abbildung 2 zeigt, dass die Biomasse für zwölf Stunden bei ungefähr 190°C gehalten wird.

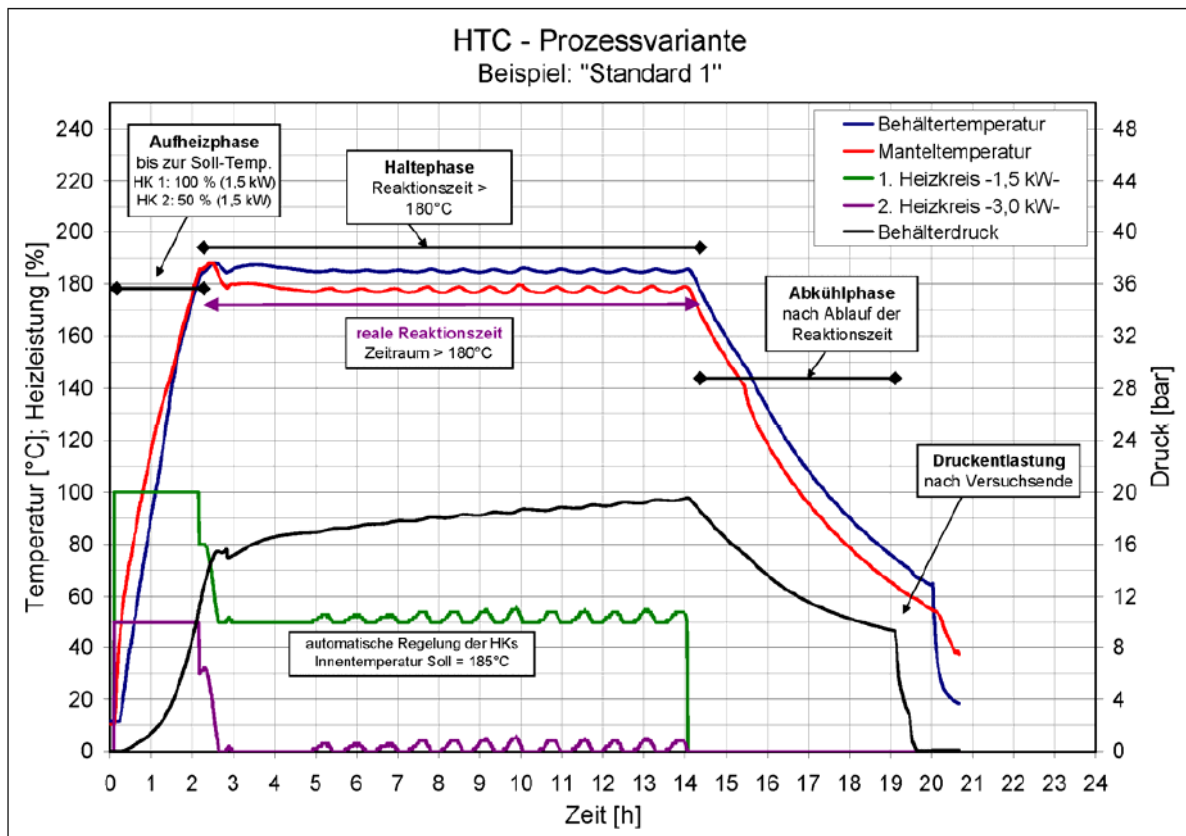


Abbildung 2, Prozessführung eines HTC Prozesses (Madner, 2014)

An die Haltephase schließt sich die Abkühlphase an. Die Energiezufuhr wird beendet und der Reaktor bzw. die Biomasse kühlt ab. Eine eingebaute Kühlung am Reaktor kann diese Abkühlphase deutlich verkürzen und dadurch den HTC-Prozess abrupt beenden. Vorteil einer Kühlung ist, dass man Prozessführungen dadurch mit anderen Versuchen oder unterschiedlich eingesetzter Feedmaterialien gut unterscheiden kann. Da das Zeit-Temperatur Verhältnis eines der wichtigsten Kriterien der Prozessführung bei HTC-Versuchen darstellt.

Unterhalb der in der HTC üblichen Temperaturen gilt der Versuch meist als beendet. Bei Untersuchungen die das bildende Gas während der hydrothermalen Karbonisierung betreffen sollte der Gasabzug bei Temperaturen über 100°C gemacht werden.

Wenn Temperatur und Druck soweit reduziert wurden um den Reaktor gefahrlos öffnen zu können werden kann, ist der Versuch beendet und das Gemisch aus Produktwasser und HTC-Kohle kann entnommen werden.

Das während des HTC Prozess Energie in Form von Wärme frei wird zeigen die Arbeiten von Funke und Ziegler (Funke & Ziegler, 2010) sowie Titrici (Madner, 2014).

Titrici geht davon aus, dass Aufgrund der hohen Exothermie der auftretenden Reaktionen dem Prozess nur bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur von etwa 180 – 190°C extern Energie zugeführt werden muss, um die Reaktion in Gang zu setzen. Anschließend kann sich der Prozess durch die freiwerdende Energie selbst am Leben halten und es muss keine Energie mehr von außen zugeführt werden (Madner, 2014). Diese Annahme ist kritisch zu sehen, da Titrici von einer viel zu hohen Exothermie ausgeht. Die Arbeiten von Funke und Ziegler zweifeln die Ergebnisse von Titrici an und zeigen, dass die Exothermie viel geringer ist als zuvor angenommen. (Funke & Ziegler, 2010)

2.4 Ausgangsmaterial

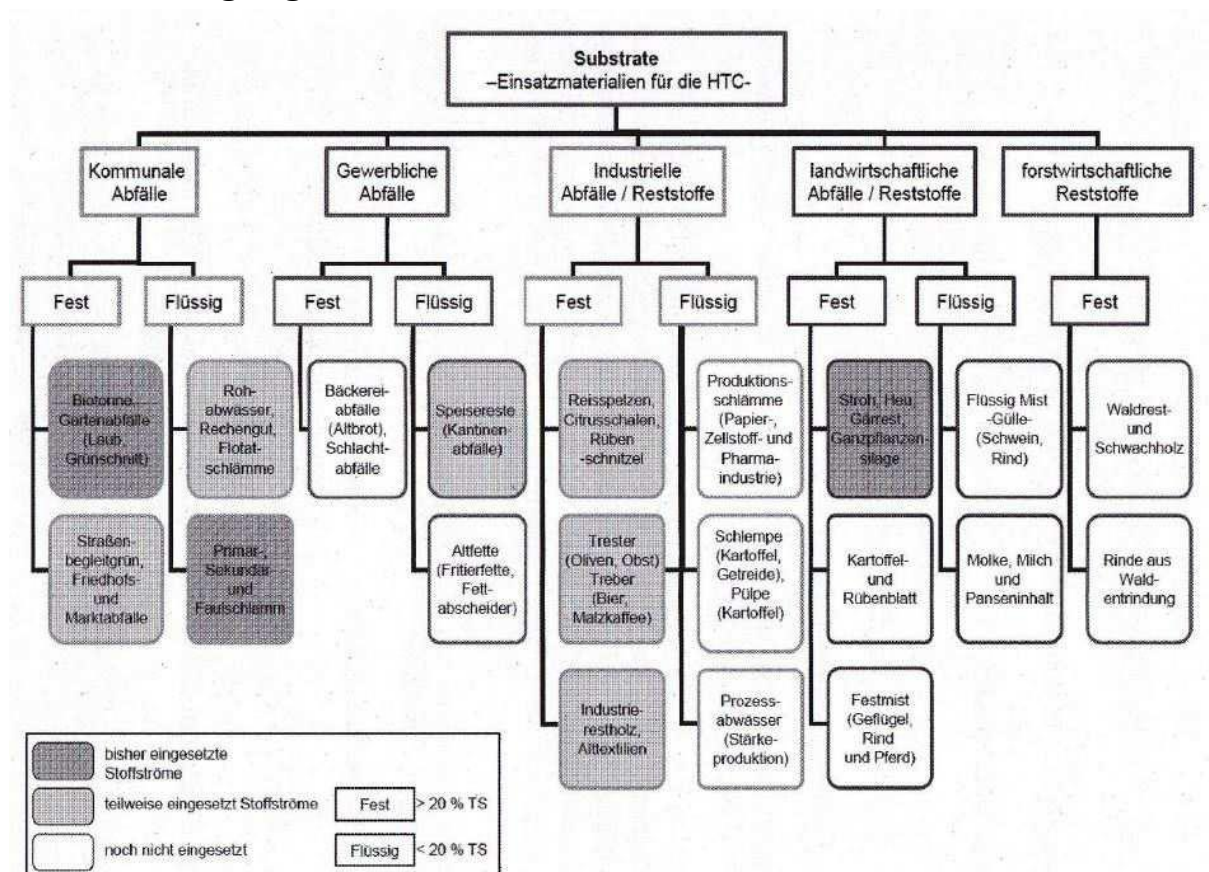


Abbildung 3, Ausgangsmaterialien des HTC Prozesses (Ramke et al. 2013)

Aus Abbildung 3 kann man einige der für den HTC-Prozess verwendeten Ausgangsmaterialien entnehmen. Prinzipiell kann jede Biomasse verkohlt werden. Die HTC hat den Vorteil, dass das verwendete Ausgangsprodukt nicht vor der Verkohlung getrocknet werden muss. Damit wird ein Energieaufwendiger Vorbehandlungsprozess übergangen. Alle Ausgangsmaterialien werden während des Verfahrens in wässriger Phase verkohlt. Ein genaues bestätigtes Verhältnis von Biomasse und Wasser gibt es derzeit noch nicht.

Die Ausgangsprodukte müssen nicht exklusiv für die Hydrothermale Karbonisierung produziert werden. Abbildung 3 zeigt Abfallprodukte kommunaler-, gewerblicher- und industrieller Natur. Inklusive können land- und forstwirtschaftlicher Abfälle verwertet werden.

Auch die Nutzung von Reststoffen aus der Gewinnung von Energiepflanzen ist möglich und angedacht (Glasner et al., 2011).

Die Verbrennung von Biomasse gilt als CO₂ neutral, da gleich viel CO₂ freigesetzt wird, wie beim Wachstum der Pflanze. Das bei der natürlichen Zersetzung entstehende Methan kann dadurch verhindert werden (KARL 2005).

Einflussfaktoren bzw. Inhaltstoffe wie

- Anorganische Bestandteile
- Anteile an lignocellulärer Biomasse
- Kohlenhydrate, Fette und Proteine

sind wesentlich in Bezug auf die mögliche Tiefe der Karbonisierung. Das Ausgangsmaterial bestimmt zum größten Teil den späteren Verwendungszweck der gewonnenen HTC-Kohle. Zusätzlich wird an Prozessführungen gearbeitet, die die Zusammensetzung des Produktes beeinflussen und in eine bestimmte Richtung lenken lassen. Hohe Anteile an anorganischen Bestandteilen führen zu geringeren Heizwerten des Produkts. Hohe Anteile an Lignocellulose („harte Biomasse“) benötigen zu Beginn der Prozessführung eine höhere Temperatur, und bituminöse Braunkohleprodukte erhält man, wenn man Biomasse reich an Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen verwendet.

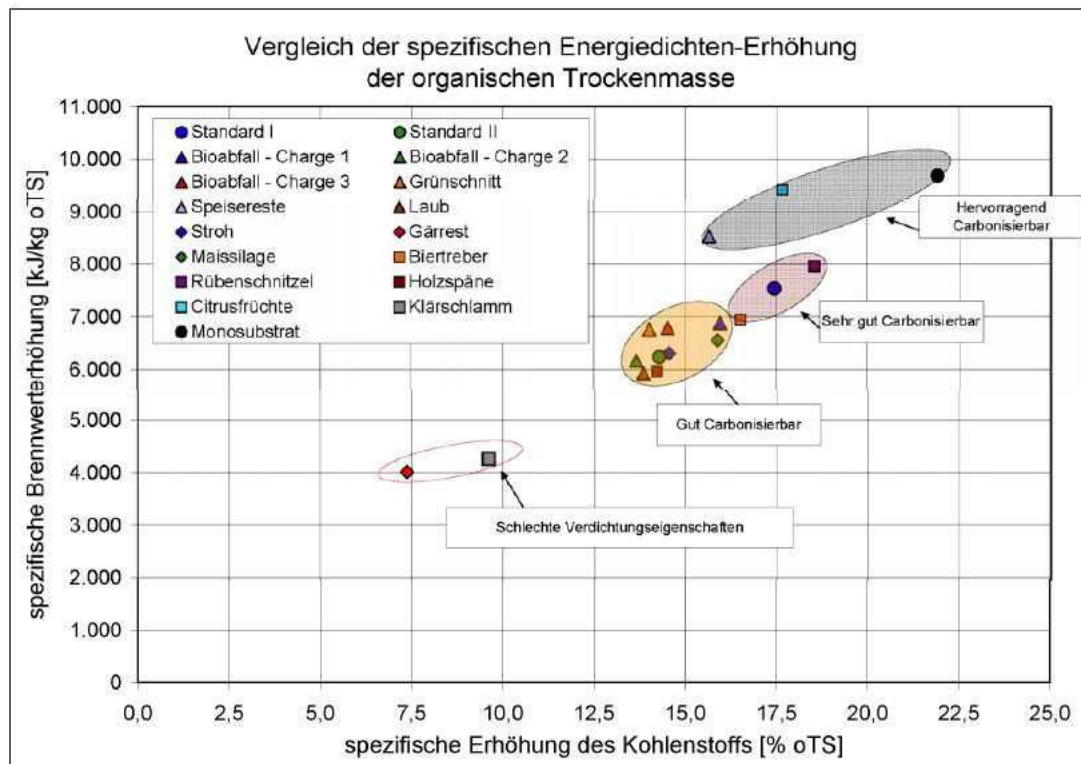


Abbildung 4, Einteilung der HTC – Kohlen (Ramke et al. 2010)

Abbildung 4 zeigt die Einteilung der gewonnenen HTC-Kohlen nach Ramke et al. (2010) bezüglich ihrer Karbonisierungseigenschaften. Eingeteilt werden die Eigenschaften in

- Schlechte Verdichtungseigenschaften
- Gut karbonisierbar
- Sehr gut karbonisierbar
- Hervorragend karbonisierbar

Hierbei ist zu erwähnen, dass Ramke nicht immer die gleichen Prozessparameter bei der Analyse verwendet hat. Da einige Arbeiten zeigen (Stutzenstein et al. 2017) (Funke & Ziegler, 2010), dass unterschiedliche Prozessparameter die Zusammensetzung der HTC-Kohlen beeinflussen, müssten die Versuchsergebnisse von Ramke et al. (2010) noch einmal bestätigt werden.

2.5 Prozessparameter

Nachfolgende Prozessparameter beeinflussen den HTC-Prozess maßgeblich (Funke & Ziegler, 2010) und können an das Ausgangsprodukt sowie an die Qualität der Produkte angepasst werden. Das Ziel ist es den Prozess der Hydrothermalen Karbonisierung mit speziell gewählten Prozessparameter zu lenken, um die gewünschten Eigenschaften und Qualitäten der HTC-Kohlen zu generieren.

Um zielgerichtete und vorhersehbare Kohlenzusammensetzungen durch die hydrothermale Karbonisierung generieren zu können, müssen die Auswirkungen von Änderungen der Prozessparameter erforscht und verstanden werden. Zusätzlich wird es in Zukunft eine Herausforderung darstellen geeignete Prozessparameterkombinationen zu wählen, um den HTC-Prozess auf das gewünschte Produkt hin kontrollieren zu können.

2.5.1 Temperatur

Die Prozesstemperatur zählt zu den wichtigsten, die Reaktion bestimmenden Einflussfaktoren. Schon Bergius (1928) zeigte mit seiner Faustformel,

$$\text{Inkohlungsdauer} = 8 * 2^{\frac{340-T}{10}}$$

dass schon eine Temperaturerhöhung von 10°C eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Er führte dazu Versuche mit Temperaturen zwischen 170°C und 340°C durch und erstellte eine Formel für die Inkohlungsdauer anhand der gewonnenen Messwerte. Diese Experimente verwendeten Versuchszeiten zwischen einer und 230 Stunden. Es zeigte sich, unabhängig von der Temperatur-Zeit-Paarung, dass die gewonnenen HTC-Kohlen einen maximalen Kohlenstoffgehalt um 84% aufwiesen. Dieser Wert muss natürlich abhängig vom Kohlenstoffgehalt des eingebrachten Feed gesehen werden.

Am Beispiel der Hydrolyse von Lignocellulose kann man den Einflussfaktor Temperatur auf die Zusammensetzung der erzeugten HTC-Kohle sehr leicht darstellen. Bei niedrigen Gehalten reicht eine niedrige Prozesstemperatur von 180°C vollkommen aus, um eine gute HTC-Kohle zu erzeugen. Bei Biomassen mit höheren Anteilen an Lignin muss die Temperatur zu Beginn des Prozesses für ca. 1 - 5 Stunden auf ungefähr 230°C gehalten werden, damit die

Hydrothermale Karbonisierungsreaktion intensiver ausfällt. Die anschließende Reduktion der Temperatur auf 180°C führt zu ähnlich guten HTC-Kohlen, ähnlich den Versuchen mit Biomasse niedrigeren Ligningehalten. Hemicellulose hydrolysiert schon bei 180°C vollständig, wobei bei Lignin (200°C) und Cellulose (220°C) die Hydrolysereaktion erst bei höheren Temperaturen vollständig abläuft (Libra et al., 2011).

Ramke et al. (2010) zeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur bei sonst gleichbleibender Prozessführung und Ausgangsbiomasse eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts im Endprodukt zur Folge hat. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die Temperatur zwar der wesentliche Parameter für das Ausmaß der Karbonisierung ist, jedoch immer an die Zusammensetzung des zu behandelnden Ausgangsmaterials angepasst werden muss, um eine gute Qualität der HTC-Kohle zu gewährleisten (Ramke et al., 2010).

2.5.2 Druck

Die Temperaturerhöhung des geschlossenen Reaktors (isocore Zustandsänderung) hat zur Folge, dass der Druck im Reaktor ebenfalls einen Anstieg erfährt. Je höher die Temperatur, desto mehr nimmt auch der Druck im Reaktor zu. Bei der Hydrothermalen Karbonisierung unterscheidet man zwischen

- Reaktionsdruck und
- Verdichtung

Unter dem steigenden Reaktionsdruck versteht man die Steigerung des Übergangsverhältnisses von fester Phase zu flüssige Phase. Das bedeutet, dass mit hohem Reaktionsdruck die Zersetzung der Biomasse beschleunigt wird. Dehydratation und Decarboxylierung (siehe Reaktionsmechanismus Kapitel 2.6) sinken, aber diese Senkung der Mechanismen hat wenig Einfluss auf die HTC selbst. Ein höherer Reaktionsdruck fördert die Zersetzungsmechanismen der Biomasse (Preinknoll, 2013).

2.5.3 Verweilzeit

Ähnlich der Temperaturführung des Prozesses spielt der Einfluss der Zeit ebenfalls eine große Rolle. Verweilzeiten beim HTC-Prozess können von einer Stunde bis zu wenigen Tagen betragen. Die Verweilzeit hat keine Auswirkung auf die Struktur der HTC-Kohle, kann aber die Ausbeute der Kohle signifikant verändern. Eine Erhöhung der Prozessdauer hat eine Verlängerung der Polykondensation zur Folge, die wiederum verantwortlich für die Ablagerungen von gelösten Partikeln an Feststoffen ist. Versuche mit Verweilzeiten von wenigen Minuten bis zu einer Stunde führen schon zu einer Brennwerterhöhung der Biokohle. Da die genauen Reaktionsabläufe während der hydrothermalen Karbonisierung noch nicht genau erforscht sind, ist es derzeit noch schwierig, den Einfluss der Zeit auf den Prozess genau zu benennen.

Wie im Kapitel 2.3 Prozessführung zu sehen ist, muss die Verweilzeit immer in Kombination mit der Verweilzeit und dem Reaktionsdruck des HTC-Prozesses gesehen werden. Diese drei Parameter sind richtungsweisend für die Qualitätsmerkmale und die Zusammensetzung der HTC-Produktkohlen.

2.5.4 pH-Wert

Die Versuche zur Hydrothermalen Karbonisierung zeigen, dass während des Prozesses der pH-Wert automatisch abnimmt. Die Zugabe von verschiedenen Säuren und Basen bewirken produktcharakteristische Veränderungen der HTC-Kohlen. Zusätzlich zeigt die Zugabe von pH-Wert verändernden Beimengungsmedien eine Veränderung der Reaktionsrate. Organische Säuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure sind oftmals Zwischenprodukte, die sich während der HTC bilden können. Ein hoher pH-Wert hat Kohlen mit hohem H/C-Verhältnis zur Folge. Dagegen wird im sauren Milieu der Prozess der Inkohlung beschleunigt, bzw. die Hydrolyse von Cellulose begünstigt. Ob ein höherer Säuregehalt während der HTC die Dekarboxylierung oder den Mechanismus der Polymerisation beeinflusst, ist derzeit noch nicht bekannt.

2.6 Reaktionsmechanismus

Während der HTC erfolgt eine Vielzahl an komplexen Reaktionen zeitgleich. Keine der Reaktionen kann klar in verschiedene, zeitlich und räumlich voneinander abgegrenzte Reaktionsschritte eingeteilt werden. Grundsätzlich führen HTC-Bedingungen zu Dehydratisierung und Decarboxylierung, einfach beschrieben als Abspaltung von H_2O und CO_2 . Den Reaktionen während der HTC liegen verschiedene chemische Reaktionen zugrunde (Funke & Ziegler, 2010).

- Hydrolyse
- Dehydratisierung
- Decarboxylierung
- Polyreaktionen
- Aromatisierung

Abbildung 5 zeigt eine Darstellung der vielfach zeitgleich und parallel ablaufenden Reaktionen. Daraus ist ebenfalls zu erkennen, dass die Intensität der ablaufenden HTC-Prozesse von der Zusammensetzung des Ausgangsprodukts abhängig ist.

In der Regel beginnt die Hydrothermale Karbonisierung mit Hydrolysereaktionen, bei der die meiste physikalische Struktur der Biomasse zerstört wird und extrahierbare Substanzen in Lösung gehen. Die nun in Lösung vorliegenden Substanzen stehen für weitere Reaktionen zur Verfügung. Dazu gehören Reaktionen wie die Decarboxylierung und Dehydratisierung sowie Aromatisierungen und Polyreaktionen. In Abbildung 5 ist ebenfalls ersichtlich, dass sich die HTC-Kohle durch die vielen Reaktion aus einer Vielzahl an Verbindungen zusammensetzt. Genaue Beschreibungen und Kennzeichnungen der einzelnen Verbindungen, die für eine exaktere Kategorisierung der Produkte von Nöten sind, fehlen noch komplett.

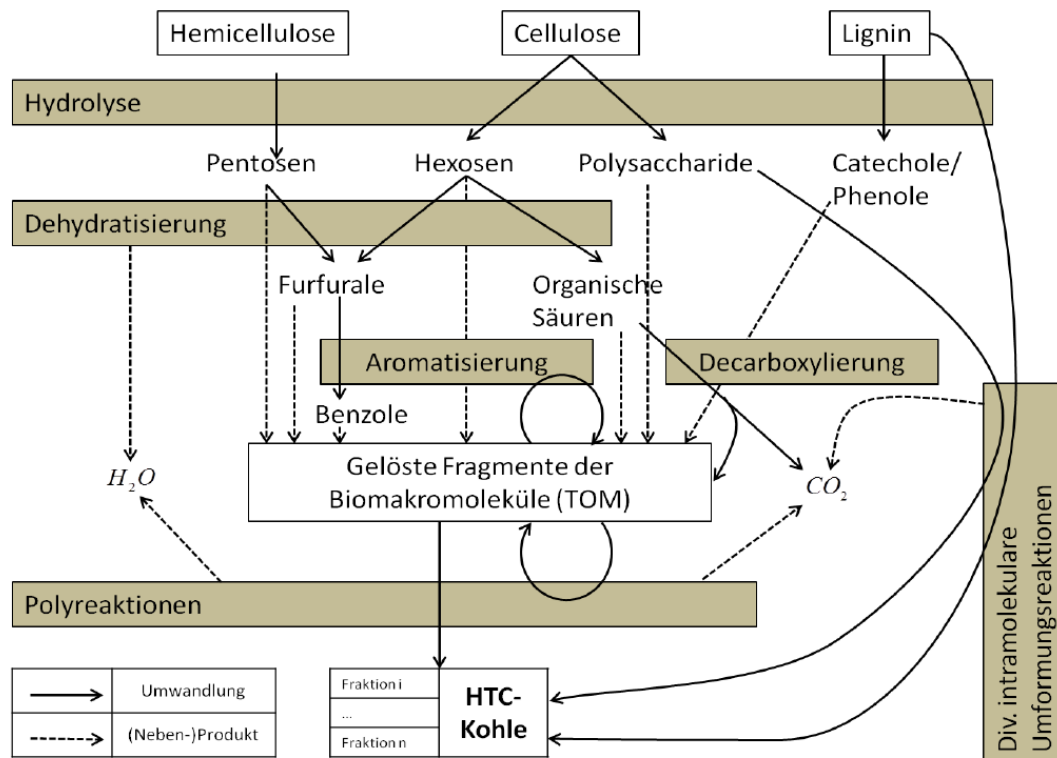


Abbildung 5, Reaktionen während der HTC (Madner, 2014)

2.6.1 Hydrolyse

Hydrolytische Reaktionen führen hauptsächlich zur Spaltung von Ester und Etherverbindungen. Die Hydrolyse ist bei erzwungener Konvektion sehr schnell durchgeführt. Die Geschwindigkeit ist weniger von der Temperatur abhängig, sondern hauptsächlich von der Transportgeschwindigkeit innerhalb der Matrix. Bei hoher Diffusionsgeschwindigkeit kann die Hydrolyse schon nach wenigen Minuten beendet sein. Cellulose wird bei hydrothermalen Bedingungen bei ungefähr 200°C hydrolysiert, wogegen die Hemicellulose viel leichter und schon bei ca. 180°C eine Hydrolyse erfährt. Durch die hohe Anzahl an Etherbindungen ist eine Hydrolyse von Lignin auch bei rund 200°C realisierbar. Beim Hydrolyseprozess entsteht eine Vielzahl an unterschiedlichen Nebenprodukten wie Furfural, Phenole, Essigsäure usw., an die dann Folgereaktionen siehe (Abbildung 5) anschließen.

2.6.2 Dehydratisierung

Während der Dehydratisierung wird der Biomassematrix Wasserstoff in Form von Wasser entzogen, ohne die chemische Struktur zu zerstören. Die Dehydratisierung beinhaltet sowohl chemische als auch physikalische Prozesse. Man bezeichnet diese Prozesse gesamtheitlich auch als „Entwässerung“. Da bei der Dehydratisierung das H/C- und O/C- Verhältnis des Ausgangsprodukts geändert wird, spricht man von Karbonisierung. Hydroxylgruppen werden eliminiert, dadurch wird die HTC-Kohle hydrophober, was einer späteren Abspaltung von Wasser zugutekommt. Nebenbei besteht die Möglichkeit, dass schon die Decarboxylierung eintritt.

2.6.3 Decarboxylierung

Decarboxylierung bedeutet so viel wie die Abspaltung bzw. Eliminierung von Kohlenstoffdioxidgruppen. Ab einer Temperatur von 150°C zerfallen die Carboxyl- und Carbonylgruppen zu Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid. Man weiß, dass bei der Hydrothermalen Karboxylierung mehr CO₂ entsteht als ausschließlich durch den Zerfall von Carboxylgruppen. Genaue Untersuchungen zur Entstehung des zusätzlich gebildeten CO₂ stehen noch aus (Preinknoll, 2013). Beispielsweise kann die in einem anderen Prozess gebildete Ameisensäure zu CO₂ und H₂O decarboxyliert werden und so einen Teil des überschüssigen CO₂ erklären. Weitere Entstehungsmechanismen sowie der Einfluss des Wassers auf die Decarboxylierung sind noch weitgehend unbekannt. (Funke & Ziegler, 2010)

2.6.4 Polykondensation

Polyreaktionen sind für die Charakteristik der HTC-Kohle von großer Bedeutung. Carboxyl- und Hydroxylgruppen werden abgespalten und dienen als makroskopische Ausgangsmoleküle für die Polykondensation. Neben der Konzentration an Monomeren (wenn zu wenige vorhanden sind, schreitet die Reaktion nicht fort) wird die Polykondensation hauptsächlich von der Temperatur bestimmt. Je höher sie ist, desto schneller laufen die Reaktionen ab. (Funke & Ziegler, 2010)

2.6.5 Aromatisierung

Beispielsweise Zellulose, aber auch andere pflanzliche Stoffe können unter hydrothermalen Bedingungen aromatische Strukturen bilden. Aromate in der HTC-Kohle wirken im Prozess als Wasserstoffdonatoren. Das bedeutet, dass sie freie Radikale auffangen und so die Radikalpolymerisation verhindern. Der Aromatisierungsprozess hängt sehr stark von der Temperatur und der Zeit ab und startet in der Regel bei Temperaturen von ca. 270°C.

2.6.6 Andere Reaktionsmechanismen

Während des HTC-Prozesses läuft noch eine Menge an verschiedenen Reaktionen ab. Beispiele sind Demethylierung, pyrolytische Reaktionen, Fischer-Tropsch-artige Reaktionen usw. Derzeit gibt es noch wenig wissenschaftliche Literatur zu genauen Bestimmungen aller an der HTC beteiligten Reaktionen, bzw. zu ihren Intensitäten und Bedeutungen.

2.7 Produkte der HTC

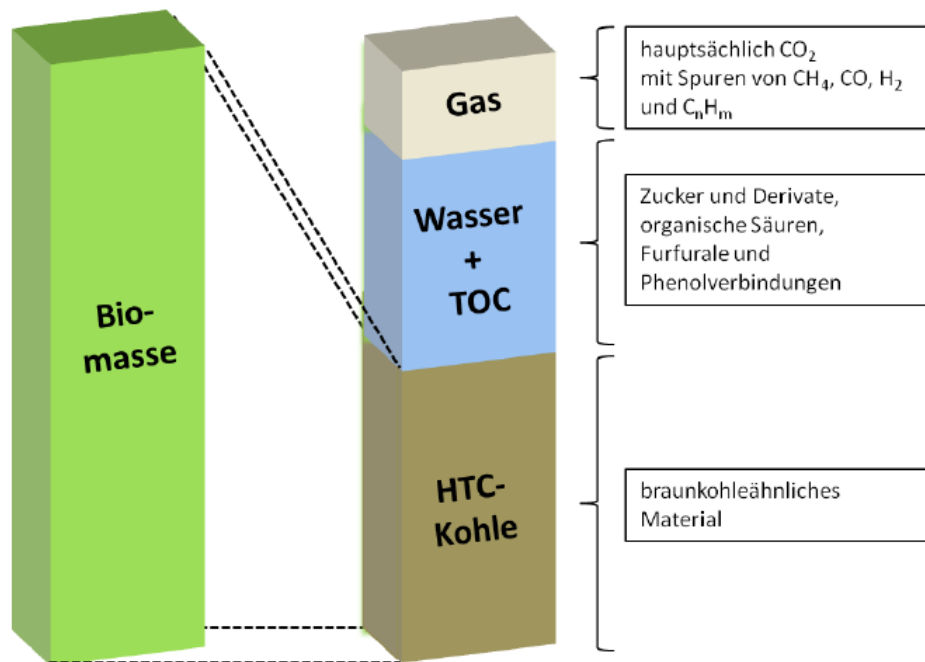


Abbildung 6, Produkte der HTC (Madner, 2014)

Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, wird während der Hydrothermalen Karbonisierung das Ausgangsprodukt (Biomasse) zu Kohle, Wasser und einer Gasphase verändert. Abbildung 6 zeigt die 3 Phasen, in die das HTC-Produkt unterschieden wird. Den größten Teil stellt die braunkohleartige HTC-Kohle dar. Die Kohle bildet mit den teilweise in der flüssigen Phase gelösten kleinen Kohlenstoffpartikeln die feste Phase der HTC-Produkte. Durch den Einsatz von Wasser liegt sie im Reaktor als Schlamm bzw. sehr feucht vor. Nach einer entsprechenden angeschlossenen Entwässerung oder Trocknung der Kohle gewinnt man erst das gewünschte Wertprodukt. Hydrokohlen lassen sich im Vergleich zu den Ausgangsprodukten leichter mechanisch entwässern. Ein kleiner Teil der Biomasse geht in die Gasphase über und der Rest bildet die flüssige Phase. Das Reaktionswasser enthält teilweise lösliche Zwischenprodukte, die bei einer weiteren Karbonisierung noch umgewandelt werden können. Um einen größeren Karbonisierungsgrad zu erzeugen, kann daher das Reaktionswasser im Kreis geführt werden, dabei ist aber auf die Anreicherung von Mineralstoffen oder etwaigen Schwermetallen im Reaktor zu achten.

2.7.1 Biokohle

Biokohle ist, wie oben beschrieben, das feste Endprodukt des HTC-Prozesses. Typischerweise besitzt sie nach der Trocknung eine braune bis schwarze Farbe. Mit höherer Auflösung erkennt man dann die poröse Struktur der Kohle. Auffällig ist, dass HTC-Kohlen auch nach der Karbonisierung weitgehend ihre pflanzlichen Strukturen erhalten können. Derzeit besitzt Biokohle keine Anerkennung als standardisierter Brennstoff, da die Eigenschaften stark von der gewählten Prozessführung und der eingesetzten Biomasse abhängen. Hinsichtlich des Brennwertes und des Kohlenstoffanteiles entspricht HTC-Kohle der Braunkohle. Steinkohleähnliche Produkte entstehen allesamt erst bei Temperaturen von $>300^{\circ}\text{C}$ und/oder nach sehr langen Reaktionszeiten. Jedoch zählen solche Prozessparameter nicht zu den heutigen Definitionen von hydrothormaler Karbonisierung. Abbildung 7 zeigt das sogenannte Inkohlungsdiagramm (Van-Krevelen-Diagramm). Die Karbonisierung führt zu einer Verringerung des H/C- und O/C- Verhältnisses und kann mittels des Diagramms gut veranschaulicht werden. Versuchsergebnisse von HTC-Kohlen können mit dem Diagramm verglichen werden und so erhält man einen Referenzwert, wo sich die entstandene Kohle im Vergleich zu natürlich entstandenen Kohlen einordnen lässt. HTC-Kohle besitzt einen Kohlenstoffanteil von ca. 60% bis 75%. Die Eignung der HTC-Kohle als Ersatz für fossile Brennstoffe ist noch nicht genau untersucht. Die Eignung zur Bodenverbesserung beschreibt Steinbeiss als Fruchtbarkeitsverbessernd (Steinbeiss et al., 2009). Der HTC-Prozess ist stets vom Ausgangsmaterial abhängig, daher muss jeder Prozess hinsichtlich Prozessführung auf den Rohstoff ausgerichtet werden, um eine gute Qualität der Hydrokohle zu gewährleisten.

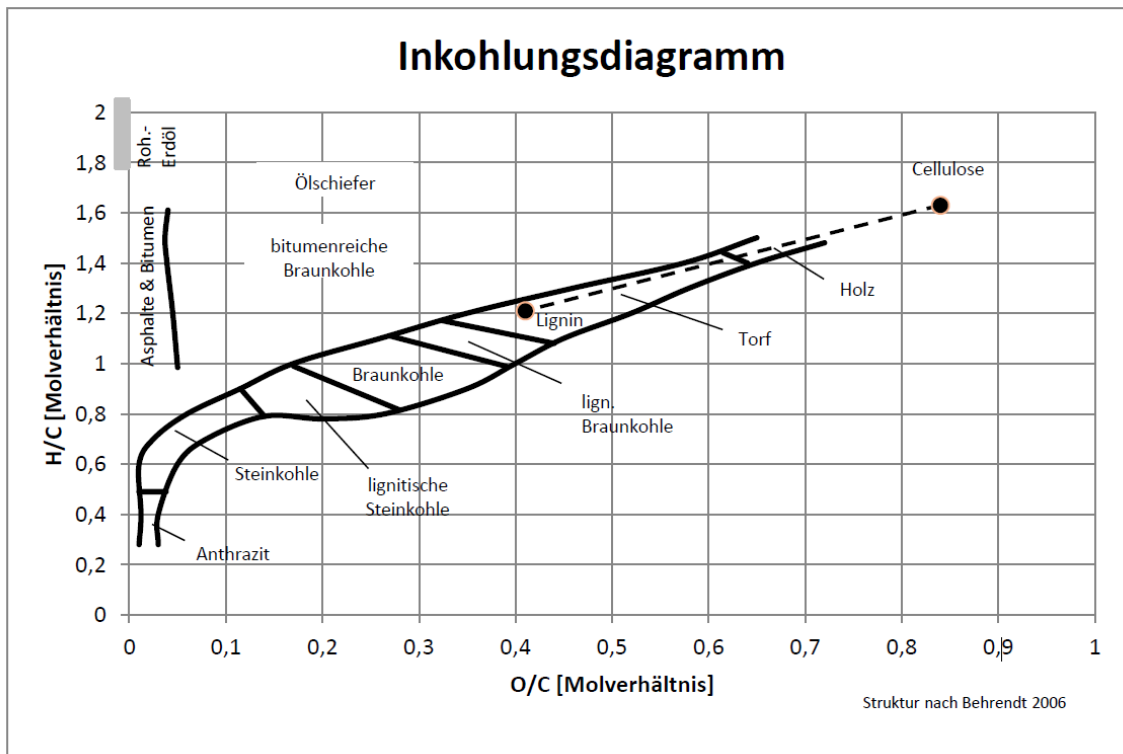


Abbildung 7, Inkohlungsdiagramm (Preinknoll, 2013)

2.7.2 Prozesswasser

Die wässrige Fraktion ist überwiegend sauer und enthält einen gewissen Anteil an wasserlöslichen organischen Substanzen. Des Weiteren einen Teil des in der Biomasse enthaltenen Stickstoffs und Phosphors sowie mineralischen Bestandteile der Biomasse.

Paramter	Werte nach Altensen und Richarts, 2008	Werte nach Ramke et al.
pH-Wert	4,04	3,7-7,2
Ammonium-Stickstoff [mg L^{-1}]	40,58	3,4-4,1
Gesamtstickstoff [mg L^{-1}]	288	2,9-36
Gesamtphosphat [mg L^{-1}]	6	0,2-550
CSB [mg L^{-1}]	25550	14350-69610
BSB [mg L^{-1}]	10030	10000-42000
TS [%]	1,7	n.d.
oTS [%]	78	n.d.

Tabelle 1, Bestandteile der wässrigen Phase (Glasner et al., 2011)

In Tabelle 1 sind einige der wichtigsten Bestandteile der wässrigen Phase mit ihren Konzentrationen abgebildet. Die großen Schwankungsbreiten sind auf die verschiedenen Biomassen als Ausgangsstoffe zurückzuführen. Ähnlich der festen Phase ist die Zusammensetzung der wässrigen Fraktion auch nicht immer gleich. Versuche zeigen, eine deutliche Variation der Inhaltsstoffe. CSB-Werte und Gesamtphosphatwerte unterliegen ebenso einer großen Streuung.

Im Wesentlichen besteht das Prozesswasser aus organischen Säuren und Zucker. Der Anteil an organischen Säuren nimmt mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur zu. Während des Prozesses lösen sich Bestandteile der Reaktionskohlen im Wasser.

Die Mengen der gelösten Stoffe im Prozesswasser, hängen von den Konzentrationen der Eingangsstoffe ab und können durch die Prozessführung beeinflusst werden (Firmreich 2016).

Neben der Optimierung der Reaktionsparameter für gute Kohlen, sollte bei der Wahl der Parameter auch immer ein Auge auf die Kohlenstoffausbeute gelegt werden. Die Kohlenstoffausbeute ist umso höher, je weniger sich im Prozesswasser löst. Bei kontinuierlichen Prozessen ist auch ein Teilabzug des Prozesswassers möglich, um den Umsatz der gelösten Kohlenwasserstoffe zu erhöhen. In wie weit sich Schadstoffe und/oder Schwermetalle im Prozesswasser lösen ist noch nicht geklärt. Auch die Verwendungsmöglichkeiten des Prozesswassers in weiterer Folge sind noch nicht erforscht. (Glasner et al., 2011)

2.7.3 Gasphase

Neben der flüssigen und der festen Phase ist die Gasphase der dritte Anteil zur Vervollständigung der Kohlenstoffbilanz. Die Gasentwicklung erfolgt laut Berl, 1932 erst bei 200°C, aber neue Untersuchungen zeigen, dass auch unter 200°C Gasentwicklung stattfindet. Zu 90% besteht die Gasphase aus CO₂. Der Rest besteht aus Stickstoff und weiteren Kohlenwasserstoffen. Gasentwicklung entsteht bei der HTC durch die Decarboxylierung während des Prozesses. Auch Ameisensäure kann sich als Zwischenprodukt bilden. Es zeigt sich auch, dass sich deutlich mehr Wasserstoffmoleküle wie Kohlenstoffmoleküle während

der Hydrothermalen Karboxylierung bilden. Eine Verwendung oder etwaige Weiterbearbeitung der Gasphase ist noch nicht weiter verfolgt worden. (Glasner et al., 2011)

3. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel wird auf die Entwicklung, die Stabilisierung und die Einstellung eines homogenen Versuchsablaufes eines neuen HTC-Rektors eingegangen. Der verwendete Reaktor ist Eigentum der Universität für Bodenkultur Wien, Standort Muthgasse. Da der Druckbehälter für verschiedene andere Druckversuche konzipiert war, musste der Reaktor teilweise adaptiert und umgebaut werden. Für die Verwendung als HTC-Reaktor mussten zusätzlich eine Isolierung und ein geeigneter, wie ebenso sicherer Standort für die Versuchsdurchführungen gewählt werden.

3.1 Aufbau des Reaktors

Um die gewonnenen Ergebnisse von Madner (Madner, 2014) kontrollieren zu können und die Erforschung der HTC am Institut voran zu treiben, wurde die Entwicklung eines neuen Reaktors in Auftrag gegeben. Konzipiert wurde ein kleiner Reaktor der schnelle und zuverlässige Ergebnisse liefert. Bei den Vorstellungen des Reaktors wurde darauf geachtet, dass die zur Erfassung und Überwachung einer Hydrothermalen Karbonisierungsreaktion notwendigen Parameter, gemessen und aufgezeichnet werden können. Das Ergebnis der Planung war ein maximal zwei Liter großer Reaktor, der für Maximalrücke bis 60 bar ausgelegt ist.

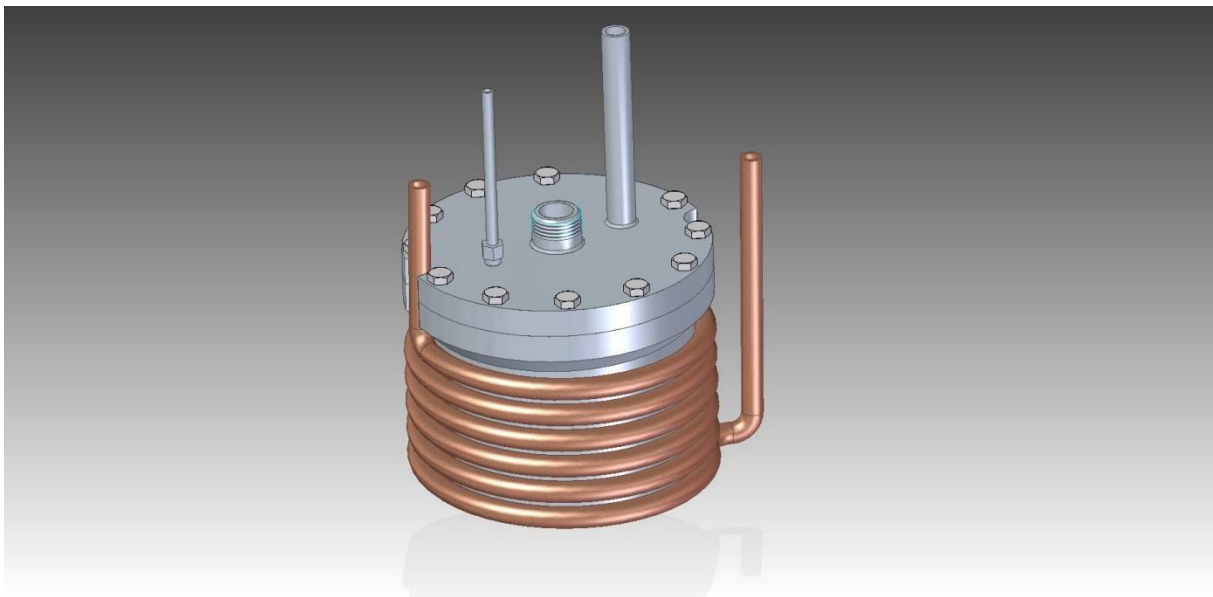


Abbildung 8; Konzept des neuen Reaktors auf Basis des Reaktors am Institut

Im Lager des Instituts befand sich ein für frühere Versuche benötigter Edelstahlreaktor der den Vorstellungen des neuen Reaktors sehr nahe kam. Nach dem Beschluss den für eine HTC perfekt passenden Druckbehälter nach dem Konzept siehe Abbildung 8 zu adaptieren, wurde mit den nötigen Umbauarbeiten begonnen. Das Ergebnis ist der adaptierte Reaktor (Abbildung 9) aus Edelstahl.

Der Reaktor am Institut besitzt ein maximales Fassungsvermögen von 1,2L und besteht aus zwei Teilen. Den Unterteil bildet ein Zylinder aus Edelstahl. Zur Dichtung ist im Flansch des Zylinders eine Nut eingearbeitet worden. In sie wird ein passender O-Ring gelegt. Diese Vorrichtung ist notwendig, um den Druck während der hydrothermalen Karbonisierung zu halten und ein Austreten der HTC-Produkte zu verhindern.

Als Oberteil dient ein Deckel ebenfalls aus Edelstahl. Der Deckel wird mit 12 Schrauben inklusive Scheiben und Muttern mit der zylindrischen Unterseite verbunden. Für frühere Versuche wurden der Reaktor mit mehrere Zugänge am Deckel versehen, welche für die Adaptierung genutzt werden konnte.

Der Reaktorunterteil besaß für frühere Versuche schon Aussparungen für eine Reaktorkühlung. Um den HTC-Prozess jederzeit unterbrechen bzw. abbrechen zu können, wurde der Reaktor wieder mit einer Kühlschlange ausgestattet. Die Kühleinheit besteht aus Kupfer um einen großen und schnellen Wärmeaustausch zu ermöglichen. Zusätzlich ist Kupfer einfach in Form zu bringen und konnte ohne viel Aufwand am Reaktor angebracht werden. Die Kühlung wird mit Wasser durchflutet und nimmt so die thermische Energie des Reaktors auf und leitet sie ab.

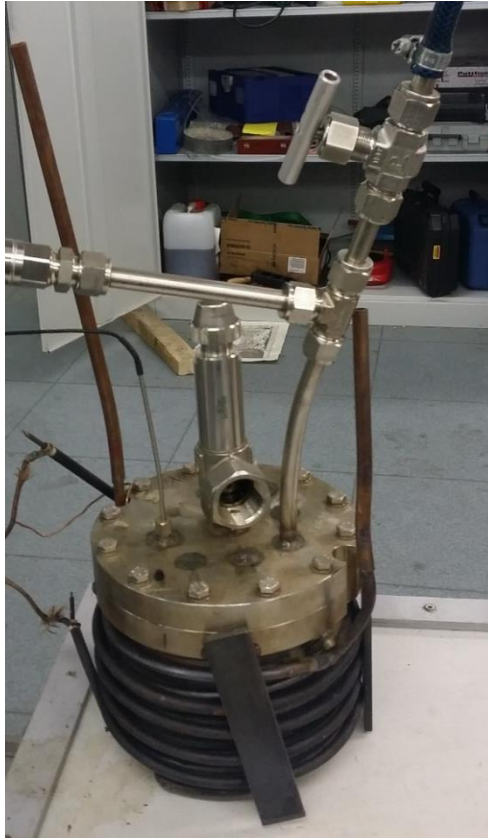


Abbildung 9, Reaktor geschlossen

Beheizt wird der Reaktor mittels Heizmantel bzw. Heizschelle (Abbildung 10), die um den Reaktorunterteil gelegt und verschraubt wird. Die Leistung der Heizschelle beträgt 1800W und hat damit genug Leistung, um den Reaktor für Versuche über 290°C zu beheizen.



Abbildung 10, Heizschelle

Der Reaktor am Institut eignete sich hervorragend zur Realisierung der geplanten Versuche. Zusätzlich konnte ohne großen finanziellen Aufwand und Zeitverlust mit den Umbauten gestartet werden.

3.2 Umbauten am Reaktor

Der Reaktor wurde mit Aufbauten versehen, die im Konzept vorgesehen waren. Als relevante Parameter zur Überwachung eines HTC-Prozesses wurden Temperatur, Druck und Zeit gewählt. Zur Aufzeichnung wurden ein Drucksensor UNIK 5000 und ein PT100 Thermoelement, welche Druck und Temperatur im Inneren des Reaktors überwachen angebracht. Um diese Einrichtungen befestigen zu können, wurden am Deckel Löcher gebohrt und die vorgesehenen rostfreien Rohre und Schweißnippel angeschweißt.

Bei möglichen Problemen und um während des Betriebes zur Sicherheit den Druck des Reaktors manuell ablassen zu können, wurde am Rohr des Drucksensors mittels T-Stück ein Nadelventil angebracht. Um einen ungewünschten Überdruck zu verhindern und so Sicherheit darüber zu haben, dass der Reaktor nicht birst, wurde am Reaktordeckel zusätzlich ein Sicherheitsventil angebracht. Der Ansprechdruck des Sicherheitsventils beträgt 25 bar. Es kann aber je nach Versuch jedes beliebige Sicherheitsventil oder eine Berstscheibe an den Schweißnippel angebracht werden. Zur Aufzeichnung der Prozessdaten wurden die Aufzeichnungselemente mit einem Steuerungssystem von B&R verbunden. Das System ermöglicht eine automatische Aufzeichnung und Steuerung des Reaktors.

Alle anderen nicht relevanten Zugänge am Deckel wurden entfernt und die daraus entstandenen Löcher, wenn sie nicht gebraucht wurden, verschweißt.



Abbildung 11, Reaktorkühlung

Die Aufzeichnung der Prozessparameter spielt bei der Entwicklung und Erforschung des neuen HTC-Reaktors eine wichtige Rolle. Wie oben kurz beschrieben, wurden alle Messgeräte wie Druck- und Temperatursensor mit einem Steuerungssystem von Bernecker & Rainer (B&R) verbunden.

Das Steuerungssystem zeichnet alle drei Sekunden Druck, Temperatur auf und speichert die Daten für eine spätere Auswertung. Die B&R übernimmt auch die der Ansteuerung der Heizschelle. Für konstante Prozessbedingungen wurden die Aufheizparameter der Prozessführung für jeden Versuch konstant gehalten.

Neben den Prozessrelevanten Bedingungen wie Druck und Temperatur wurde auch die Leistung der Heizschelle mit Hilfe eines Leistungsmessers des B&R-Steuerungssystem im Lauf der Versuche aufgezeichnet. Der Einbau des Leistungsmessers war einer der relevantesten Umbaumaßnahmen die sich vom Aufbau des Reaktors von Madner, 2014 unterschieden. Der Leistungsmesser brachte die genau aufgewendete Energie des Prozesses zur Aufzeichnung.

Die damit gesammelten Daten brachten das Ausmaß der Exothermie der Hydrothermalen Karbonisierung zu Papier. Diese Daten können mit Literaturwerten und untereinander verglichen werden.

Mit der Aufzeichnung von Druck, Temperatur und der zugeführten Leistung werden alle Prozessrelevanten Parameter laut Konzept aufgezeichnet. Zusätzlich wurde mit den Sicherheitseinrichtungen wie Überdruckventil und Handablass dafür gesorgt, dass ein Höchstmaß an Sicherheit im Betrieb des Reaktors gewährleistet ist. Zusätzlich können mit Hilfe der Kühleinrichtung die HTC-Versuche im Reaktor jederzeit abgebrochen werden.

Durch diese Erweiterungen und Adaptionen am Reaktor konnte am Institut für Verfahrenstechnik ein schneller und zuverlässiger neuer Reaktor geschaffen werden. Dieser Reaktor ist eine Weiterentwicklung der Erkenntnisse früherer HTC-Untersuchungen am Institut der BOKU Wien und stellte die Weichen zu neuen Erkenntnissen über Exothermie der HTC und dem Einfluss der Prozessparameter während der Hydrothermalen Karbonisierung.

3.2.1 Reaktorbereich und Isoliergehäuse

Für den neuentwickelten Reaktor wurde noch ein geeigneter Standort und eine geeignete Reaktorisolierung geschaffen werden. Die benötigte Heizleistung musste so gering als möglich gehalten werden, da möglichst die gesamte thermische Energie der Heizschelle auf den Reaktor übertragen werden soll.

Um den Temperaturverlust minimal zu halten und ein rasches Aufheizen zu garantieren wurde der Reaktor isoliert. Hierfür wurde ein geschützter und isolierter Reaktorbereich geschaffen. Bei der Herstellung und Bau des Reaktorbereiches wurde ein am Institut bereits bestehendes Stahlgestell (Abbildung 12) den Vorstellungen entsprechend umgebaut. Das Gestell gibt dem Versuchsaufbau einen sicheren Stand und gewährleistet einen störungsfreien Versuchsablauf.



Abbildung 12, Reaktorbereich (Stahlgestell) mit Isoliergehäuse

Auf das Stahlgestell siehe Abbildung 12 wurde ein Isoliergehäuse aus Stahl geschraubt. Das Gehäuse (Abbildung 13) ist mit Hochtemperaturisolierwolle ausgelegt, um annähernd isotherme Versuchsverhältnisse zu erzeugen. Flammpunkt der Isolierwolle liegt bei 1000°C. Da bei der HTC nur Temperaturen bis maximal 300°C verwendet werden, wurde zu Beginn eine weniger Temperaturbeständige Isolierung verwendet. Im Laufe der Versuche zeigt sich, dass die Isolierung verkohlte und so die Isolierleistung abnahm. Als Temperaturhotspot stellt sich die Heizschelle heraus. Beim Aufheizen wird die verwendete Heizschelle an ihrer äußeren Oberfläche so heiß, dass nur die Verwendung von Hochtemperaturisolierung zur Wärmedämmung verwendet werden konnte. Zusätzlich wurde ein Stahlbehälter gefertigt, in die der Reaktor gestellt wurde. Dadurch liegt die Isolierwolle nicht direkt an der Heizschelle an und eine übermäßige Temperaturbelastung der Isolierung wird verhindert.

Durch die Aussparungen am Reaktorstahlbehälter wurde sichergestellt, dass der HTC-Reaktor bei den Versuchen stets die gleiche Position im Isoliergehäuse einnimmt. Durch

diesen Umstand, konnte die Isolierung des Reaktorkopfes vorgefertigt werden und musste nicht für jeden Versuch neu eingerichtet werden. Dadurch sparten wir Zeit und Material. Auf die Oberseite der Reaktorkopfisolierung wurde im Betrieb noch eine Stahlplatte gelegt. Durch ihr Eigengewicht wurde sichergestellt, dass die Isolierungen dicht am Reaktor anliegen. Dadurch wurde die Isolierleistung noch gesteigert. Darüber hinaus konnte so verhindert werden, dass sich die Isolierung während des Versuchsablauf verändert, oder verändert wird.



Abbildung 13, Isoliergehäuse von Innen

3.3 Inbetriebnahme

Da der Druckbehälter noch nie für Hydrothermale Karbonisierungsversuche verwendet wurde, musste zu Beginn das Reaktionsverhalten des Reaktors bei Betrieb getestet werden. Funktionstests und Dichtheitsproben wurden in dieser Phase ebenso durchgeführt. Versuche mit Wasser stellten sich als geeignetes Mittel dar, um das Verhalten des Reaktors zu Prüfen und Tests der Überwachungs- und Sicherheitseinrichtungen durchzuführen. So konnte das Verhalten des Reaktors in Betrieb beobachtet werden und anhand dieser die Prozessführungsparameter angepasst und gewählt werden.

3.3.1 Funktionstests

Um sicher zu gehen, dass alle Messeinrichtungen funktionieren und genaue Werte liefern, wurden sie nach Betriebsanleitung kalibriert und auf ihre Genauigkeit überprüft. Genaue Messwerte sind Voraussetzung für eine Vergleichbarkeit der gesammelten Werte und Daten, daher wurde bei der Kalibrierung und den Funktionstests sehr akribisch gearbeitet.

3.3.2 Kalibrierung des Thermoelements

Die Funktionsfähigkeit und die Genauigkeit des Ausgabewertes wurden festgestellt, indem der Temperaturfühler PT100 und ein digitales Thermometer in Alufolie gewickelt und in einen kleinen aufgeheizten Backofen gehalten wurden. Dieser Vorgang wurde mehrmals bei unterschiedlichen Temperaturen wiederholt. Dabei ergab sich bei jeder Wiederholung genau eine Abweichung der Ausgabewerte beider Thermometer von $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Dadurch ist die genaue Temperaturaufzeichnung sichergestellt und das Thermoelement wird für die Nutzung am HTC-Reaktor freigegeben.

3.3.3 Kalibrierung des Drucksensors

Die Richtigkeit des Drucksensorausgabewertes wurde überprüft indem der Reaktor mit Wasser gefüllt wurde und mit Gas einer Stickstoffflasche Druck beaufschlagt wurde. Der Reaktor wurde zuerst mit Wasser gefüllt um bei möglichen Versagen der Druckausgabegeräte die Luftmenge zur Expansion, so klein als möglich zu halten. Ein zuvor angebrachtes analoges Manometer wurde zum Vergleich herangezogen. Beide Druckanzeigeräte lieferten bei unterschiedlichen Druckverhältnissen gleiche Werte. Eine nachträgliche Kalibrierung des Drucksensors (UNIK 5000) war daher nicht notwendig. Die Abweichung der Messwerte beider Manometer betrugen maximal 0,5 bar.

3.3.4 Funktionstest des Leistungsmessers

Die Feststellung der problem- und lückenlosen Aufzeichnung bzw. der Funktionstüchtigkeit des Leistungsmessers wurde mit Hilfe eines Spannungsmessgerätes ermittelt. Das Spannungsmessgerät wurde bei Aufheizversuchen des Reaktors mit der Heizschelle verbunden. Das Spannungsmessgerät und die Leistungsaufzeichnung der B&R detektierten gleiche Werte. Auch diese Tests wurden mehrere Male durchgeführt, um die einwandfreie

Funktion sicher zu stellen. Da bei allen Messungen keine Abweichung beider Leistungsmessgeräte bemerkt wurde, wurde auch die einwandfreie Funktion der Leistungsaufzeichnung bestätigt.

Die Basis für eine genaue Untersuchung der Exothermieentwicklung bei Hydrothermalen Karbonisierungsversuchen stellt eine lückenlose und fehlerfreie Dokumentation der Heizleistung dar. Daher wurde bei der Ausführung der Funktionstests höchst genau und akkurat gearbeitet.

3.3.5 Reaktordichtung

Neben der Funktionstüchtigkeit der Messinstrumente wurde die Reaktordichtung durch Differenzwiegung bei Wasserversuchen ermittelt. Eine bestimmte Masse an Wasser wurde vor Versuchsbeginn in den Reaktor gefüllt. Am Ende des Versuches wurde das Wasser aus dem gekühlten Reaktor wieder gewogen und mit dem Anfangswert verglichen. Zusätzlich wurde während des Versuchsablaufs der Reaktor auf mögliche Leckagen beobachtet. Es wurde festgestellt, dass die O-Ringdichtung aus Fluorkautschuk (FKM) ihren Zweck erfüllt, aber mit Dauer der Verwendung die Dichtleistung verliert, siehe Kapitel 4.2 und 4.3. Aus diesem Grund wurde das Material des O-Rings geändert. Das hochtemperatur- und säurebeständige O-Ringmaterial Perflourkautschuk (FFKM) wurde nach eigenen Erkenntnissen und Rücksprache mit Herstellern ausgewählt.

3.3.6 Anfahrprogramme

Die Einstellung der Prozessparameter sollte einfach wählbar sein. Darum wurde das Steuerungssystem selbst programmiert. Das Steuerungssystem von B&R am Institut für Verfahrens- und Energietechnik wurde dahingehend ausgelegt, dass nur die unten aufgelisteten Prozessparameter verändert werden können. Eine Einstellung der Versuchsdauer wurde nicht vorgesehen, da bei Beendigung des Versuches immer eine Person anwesend sein muss um die Kühlung zu aktivieren oder die Isolierung zu entfernen.

- Solltemperatur
- unterer Schwellwert
- oberer Schwellwert
- Schwelltemperatur

Unterer und Oberer Schwellwert ist der Temperaturbereich in dem die Heizung beginnt zu arbeiten oder ihre Arbeit einstellt. Zuerst ging die Überlegung zu einem eigenen Regler. Diese Überlegung wurde wieder fallen gelassen, da sich diese Art der Regelung als einfach und geeignet heraus stellte.

Als Schwelltemperatur ist jene Temperatur zu verstehen ab der die Heizschelle mit weniger Heizleistung arbeitet. Die Schwelltemperatur ist für den Aufheizvorgang relevant. Um den Reaktor auf die gewünschte Temperatur zu bringen ist es notwendig die gesamte Leistung der Heizschelle zu nutzen. Im Betrieb ist es weniger wichtig, da die Temperaturkonstanz des Reaktors weniger Energie benötigt. Generell wurde ab der Schwelltemperatur mit 10% der Gesamtleistung der Heizschelle gefahren. Die Heizschelle ist so leistungsstark, dass sie bei maximaler Auslastung die Solltemperatur während des Aufheizens immer deutlich überschwingt. Bei den Versuchen zur Inbetriebnahme wurde sehr auf ein Überschwingen vom Temperaturwert um den Sollwert geachtet. Dadurch ergaben sich folgende Erkenntnisse zu den oben genannten Parametern.

- unterer Schwellwert immer Solltemperatur -1°C
- oberer Schwellwert immer Solltemperatur $+1^{\circ}\text{C}$
- Schwelltemperatur immer min. 20°C unter Solltemperatur

Mit diesen Einstellungen wurde das Überschwingen der Temperatur beim Aufheizen auf ein Minimum Reduziert. Beim Aufheizen stelle sich die Bauweise des Reaktors, genauer die große Wanddicke als Grund der Trägheit beim Aufheizen da. Mit den oben genannten Einstellungen kann diesem Problem entgegengewirkt werden und ein schnelles, konstantes Aufheizen mit einem geringen Überschwingen der Temperatur um den Sollwert gewährleistet werden.

4. Vorversuche Wasser

Da noch keine Kenntnisse über das Verhalten des Reaktors bei Versuchsbedingungen vorhanden waren, wurde zur Sicherheit auf Biomasse verzichtet. Die ersten längeren Versuche mit dem neu entwickelten Reaktor wurden nur mit Wasser als Medium durchgeführt. Diese Versuche dienten als Inbetriebnahmetest für den Reaktor und die Aufzeichnungssysteme der Prozessparameter. Wasser als Medium wurde gewählt, da Ausgangsprodukte der HTC in der Regel hohe Wassergehalte aufweisen und Versuche mit Wasser wenig Aufwand darstellen. Der Reaktor muss nicht gereinigt werden, oder kann nach Abkühlung einfach wieder gestartet werden. Erst am Ende der Wasserversuche wurde Biomasse verwendet, siehe Kapitel 5.

4.1 Versuchsdurchführung

Das Isoliergehäuse wird am Boden mit ca. 10 cm Isolierwolle (Steinwolle) ausgelegt. Auf diese Schicht wird die Stahlwanne (siehe Abbildung 13, Isoliergehäuse von Innen) zentral positioniert. Der sich bildende Bereich zwischen Stahlwanne und Isoliergehäuse wird ebenfalls mit Steinwolle großzügig ausgelegt (Abbildung 13). Die Stärke der Isolierungsschicht zur Außenwand des Gehäuses beträgt ca. 10 cm. Diese Schritte bilden die Isolation nach Unten und zur Seite.

In die Stahlwanne wird anschließend der Reaktor mit aufgesetzter Heizschelle platziert. Vor dem Versuch sollte der Reaktor ohne Medium und Deckel in den Isolierungsbehälter gestellt werden, da der Reaktor ein sehr hohes Gewicht aufweist und das Arbeiten so etwas erleichtert wird. Zu beachten ist ebenso, dass die Heizschelle nicht direkt an der Stahlwanne anliegt. Somit wird unnötige Wärmeleitung zur Stahlwanne vermieden. Dies schon die Isolierung und bewirkt einen besseren Isolationsgrad.

Wenn der HTC-Reaktor sich in optimaler Lage befindet, wird er mit Medium befüllt. Die Befüllung erfolgt mittels Differenzwiegung. Bei der Befüllung wird geachtet, dass ca. 1kg eingebracht wird. Nach dem Befüllungsvorgang wird der Reaktordeckel aufgesetzt und mittels Schrauben handfest mit dem Reaktorboden verschraubt. Das Anziehen der Schrauben sollte über Kreuz erfolgen. Dadurch verhindert man eine Beschädigung der O-Ring Dichtung. Nach dem Verschluss sollte nochmals der korrekte Sitz des Reaktors überprüft werden. Durch das Verschrauben kann ein Verrutschen des Reaktors nicht

ausgeschlossen werden. Wie oben beschrieben ist der ordnungsgemäße Sitz des Reaktors in der Stahlwanne nicht zu vernachlässigen.

Der Bereich Reaktordeckel und Oberseite des Isoliergehäuses wird ebenfalls mit Isolierwolle ausgebettet. Die Menge an Isolierwolle kann selbst bestimmt werden, sollte aber großzügig ausfallen. Als obere Grenze dient die Höhe des Isoliergehäuses. Das Verschließen des Gehäusedeckels muss noch möglich sein. Zu beachten ist hier auch, dass die Isolierwolle nicht an die Heizschelle angelegt werden darf. Wie schon erwähnt, ist auch die Außenseite der Heizschelle ein Temperaturhotspot. Die angebrachten Aufbauten wie Überdruckventil, Temperatursensor und Drucksensor werden nach außen nicht isoliert.

Als letzter Schritt wird der Gehäusedeckel mit dem Gehäuse verschraubt und der Wasserversuch gestartet.

Für den Anfang werden 180°C und Versuchszeiten zwischen 2 und 2,5 Stunden gewählt. Als Schwelltemperatur wurde 160°C eingestellt. Schwelltemperatur ist jene Temperatur bei der die Heizleistung der Heizschelle von 80% auf 10% verringert wird. Dies wurde so gewählt um das Überspringen des Temperaturverlaufs um die eingestellte Solltemperatur (z.B. 180°C) zu minimieren, siehe Kapitel 3.3.6.

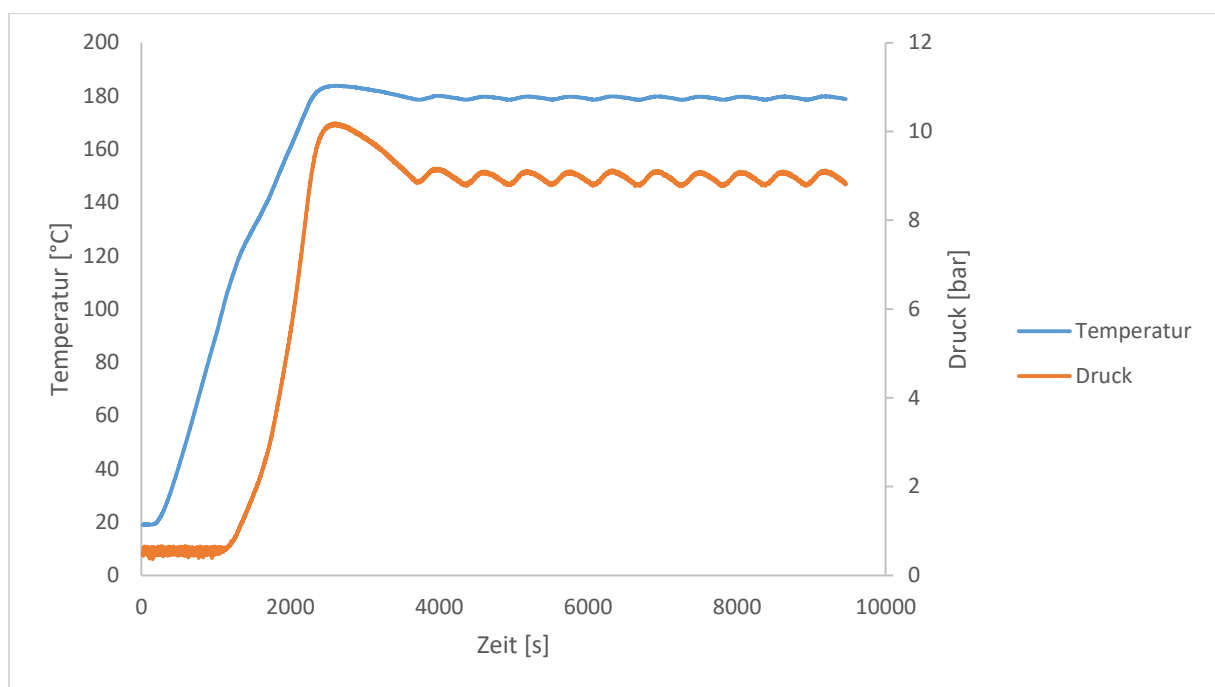


Abbildung 14, Versuch mit Wasser

Abbildung 14 zeigt den Temperatur- und Druckverlauf eines Versuchs mit Wasser da. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die Temperatur anfangs wie beschrieben überschwingt. Das Überschwingen der Temperatur ist mit einem in der Abbildung 14 noch markanteren Überschwingen des Drucks verbunden.

Tabelle 2 zeigt die Dampftafel für Wasser in der die korrespondierenden Drücke für die Temperaturen von 80 bis 250°C bei isochorer Erwärmung angegeben sind. Vergleicht man die Werte aus der Tabelle mit Abbildung 13 ist zu erkennen, dass die Drücke des Experimentes niedriger sind, als in der Dampftafel (Tabelle 2, Dampftafel für Wasser) angegeben. Erklärt wird es damit, dass bei den Versuchen im Reaktor, über der Wasserphase noch eine kleine Luftphase vorhanden ist. Diese Luft ist kompressibel und daher weichen die Werte der Tabelle von den Gemessenen Werten ab.

Zu beachten ist auch, dass die Druckänderung mit der Temperaturänderung in einem nichtlinearen Zusammenhang steht. Bei höheren Temperaturen steigt der Druckunterschied pro Grad Temperaturerhöhung stärker an.

Als Versuchsende wurde kein bestimmter Zeitpunkt gewählt, da Anfangs die reibungslose Funktion des Reaktors im Vordergrund steht. Mit dem Ende des Betriebes der Heizschelle, wurde das Versuchsende definiert. Die Aufzeichnung der Prozessparameter wird beendet, die die Beheizung des Reaktors ausgestellt und die Reaktorkühlung aktiviert.

Bei der Inbetriebnahme der Reaktorkühlung müssen die Zu- und Ablaufschläuche des Kühlwassers an den Enden der Kupferspirale angebracht und mit Schlauchklemmen befestigt werden. Die Aktivierung der Wasserzufuhr muss schnell erfolgen, da sonst das sich langsam bewegende Wasser im Kupferrohr ständig verdampfen würde und so keine ausreichend schnelle Kühlung gewährleistet ist.

Nach der Abkühlung, wird die obere Isolierung, bis zur Reaktorwanne entfernt, der ausgekühlte Reaktor geöffnet und der Inhalt gegengewogen. Die Gegenwiegung hat den Zweck etwaige Wasserverluste zu detektieren und damit Undichtheiten festzustellen zu

können. Bei dieser Methode handelt es sich um eine sehr einfache und ungenaue Methode. Zusätzlich wird auch die Isolierung mittels Sicht- und Tastkontrolle auf Feuchtigkeit untersucht. Ausdringender Wasserdampf würde an ihr kondensieren sofort bemerkt werden

ϑ Temperatur °C	P Druck bar	v' Volumen dm ³ /kg	v'' Volumen m ³ /kg	h' Enthalpie kJ/kg	h'' Enthalpie kJ/kg	s' Entropie kJ/kgK	s'' Entropie kJ/kgK
80	0,47367	1,0292	3,4090	334,92	2643,8	1,0753	7,6132
90	0,7011	1,0361	2,3610	376,94	2660,1	1,1925	7,4799
100	1,0133	1,0437	1,6730	419,10	2676,0	1,3069	7,3554
110	1,4327	1,0519	1,2010	461,30	2691,3	1,4185	7,2388
120	1,9854	1,0606	0,8915	503,70	2706,0	1,5276	7,1293
130	2,7010	1,0700	0,6681	546,30	2719,9	1,6344	7,0261
140	3,6140	1,0800	0,5085	589,10	2733,1	1,7390	6,9284
150	4,7600	1,0908	0,3924	632,20	2745,4	1,8416	6,8358
160	6,1810	1,1022	0,3068	675,50	2756,7	1,9425	6,7475
170	7,9200	1,1145	0,2426	719,10	2767,1	2,0416	6,6630
180	10,027	1,1275	0,1938	763,10	2776,3	2,1393	6,5819
190	12,551	1,1415	0,1563	807,50	2784,3	2,2356	6,5036
200	15,5490	1,1565	0,1272	852,40	2790,9	2,3307	6,4278
210	19,0770	1,1730	0,1042	897,50	2796,2	2,4247	6,3539
220	23,1980	1,1900	0,08604	943,70	2799,9	2,5178	6,2817
230	27,9760	1,2090	0,07145	990,30	2802,0	2,6102	6,2107
240	33,4780	1,2290	0,05965	1037,60	2802,2	2,7020	6,1406
250	39,7760	1,2510	0,05004	1085,80	2800,4	2,7935	6,0708

Tabelle 2, Dampftafel für Wasser (VDI-Wärmeatlas, 2006)

4.2 Ergebnisse der Versuche mit Wasser

Einsatzstoff	Versuchsnummer	Heizleistung [W]	betrachtete Zeit [h]	Vorlage Wasser [ml]
Wasser	W_20150219	106,38	2,75	1000
Wasser	W_20150312	119,65	2,42	1000
Wasser	W_20150326	66,58	2,33	1000
Wasser	W_20150409	60,69	2,47	1000
Wasser	W_20150416	83,15	3,61	1000
Wasser	W_20150420	76,66	1,59	1000
Wasser	W_20150421	74,59	5,51	1000
Wasser	W_20150323	151,29	5,02	1000
Wasser	W_20150310	196,00	4,29	1000
Wasser	W_20150319	244,73	3,32	1000
Wasser	W_20150326	273,58	3,19	1000

Tabelle 3, Ergebnisse Wasserversuche

Tabelle 3 zeigt einen Auszug der durchgeführten Versuche mit Wasser als Ausgangsprodukt. Gegenüberbestellt werden die Heizleistung und die Dauer des Versuches. Eindeutig zu sehen ist, dass die rot markierten Versuche eine große Abweichung der Heizleistung aufweisen. Erklärt werden diese Ergebnisse durch eine fehlerhafte Reaktordichtung.

Dies ist auf die Materialwahl der O-Ring Dichtung zurückzuführen. Die zu Beginn der Versuche eingesetzte Dichtung aus Fluorkautschuk (FKM) verliert mit fortwährender Verwendung ihre Dichtungseigenschaft. Das Material altert, wird spröde und der O-Ring bricht. Ob die Ursache die Prozessparameter (Temperatur und Druck), oder das oftmalige öffnen des Reaktordeckels die rasche Alterung der Dichtung verursacht, konnte nicht festgestellt werden. In Kapitel 4.3 wird das Versagen der Reaktordichtung näher eingegangen. Aus diesem Grund wurde das Dichtungsmaterial der verwendeten O-Ring Dichtung auf das robustere Medium Perfluorkautschuk (FFKM) gewechselt.

4.3 Erkenntnisse und Weiterentwicklungen

4.3.1 Reaktordichtung

Die ersten Versuche, dienten dazu das Verhalten des Reaktors kennen zu lernen. Ein Hauptaugenmerk wurde auf die störungsfreie Funktion und eine korrekte HTC-Prozessführung gelegt. Wie oben beschrieben traten nach einigen Versuchen Probleme mit der Reaktordichtung auf. Bei Drücken von ca. 9 bar und Temperaturen um die 180°C versagte die verwendete O-Ring Dichtung nach 4 bis 5 Versuchsabläufen. Dieses Problem konnte man sehr gut durch die Gegenwiegung des verwendeten Wassers feststellen. Die Differenz der Masse von Eingang und Ausgang wurde immer größer, je öfter die Dichtung nach 4 bis 5 komplikationsfreien Versuchsabläufen verwendet wurde. Am deutlichsten zeigte dieses Problem sich bei der Analyse der Prozessaufzeichnungen. Änderungen der Druck und Temperaturverläufe sind einfach zu erkennen. Die Aufheizphasen werden häufiger und die Abkühlphasen beschleunigen sich.

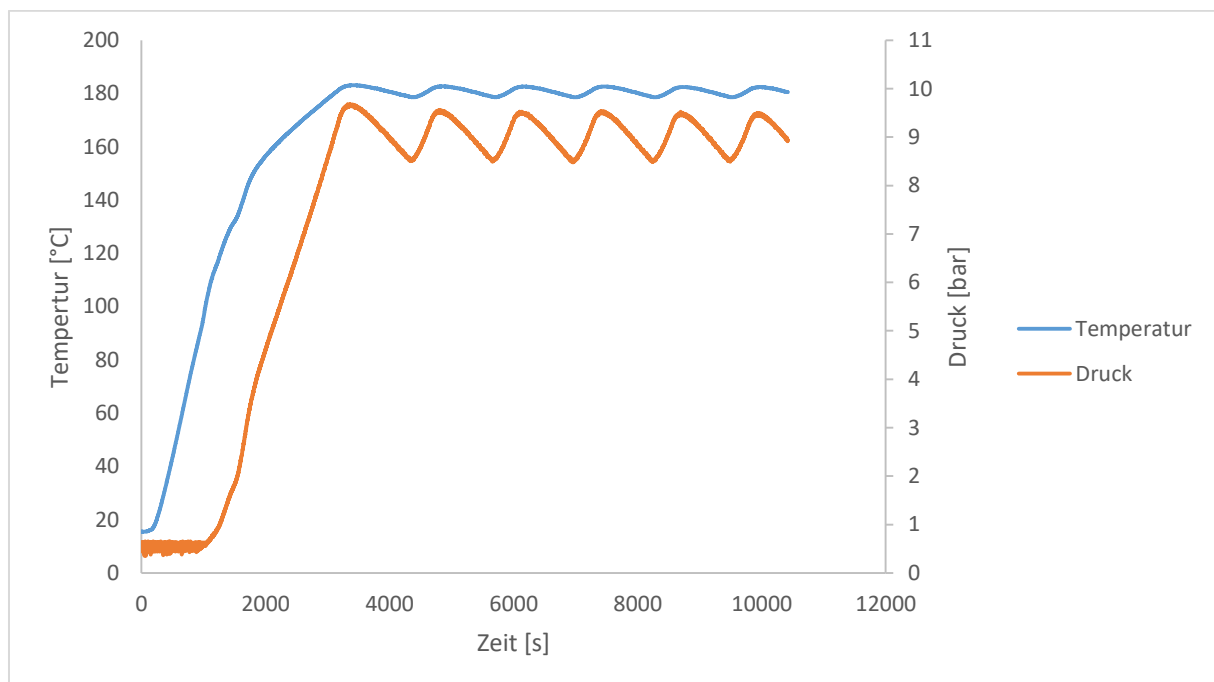


Abbildung 15, Versuch mit Wasser 12.03.2015 (Dichtung alt)

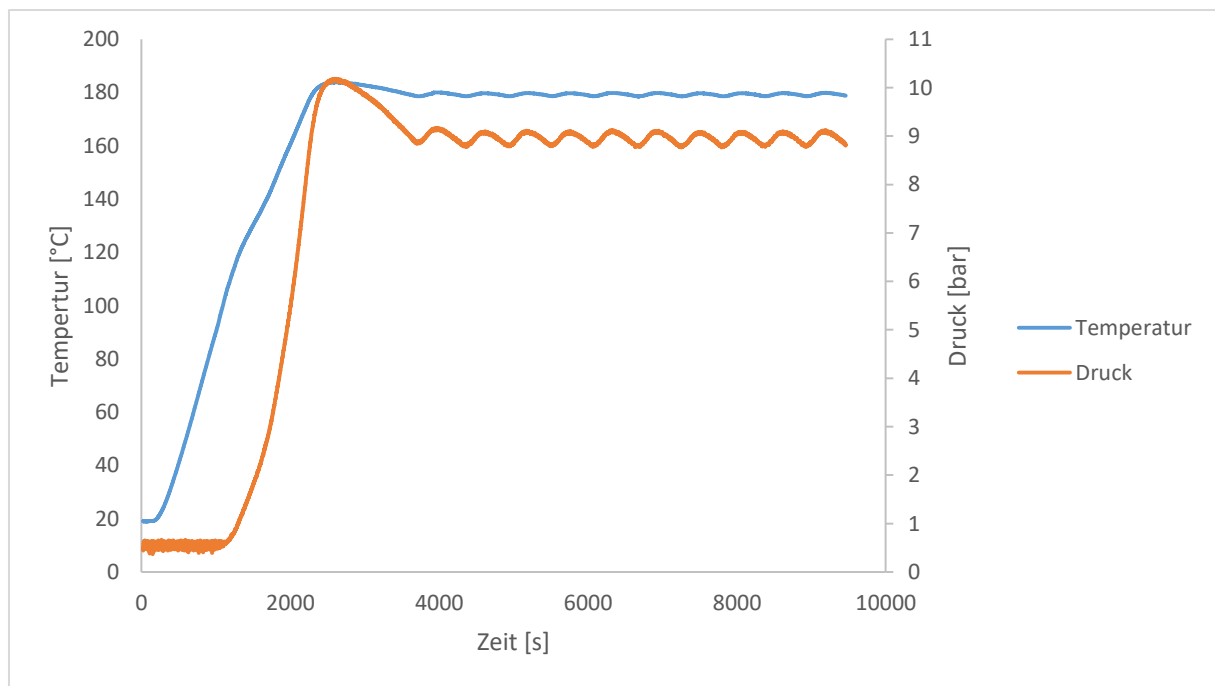


Abbildung 16, Versuch mit Wasser 13.03.2015 (Dichtung alt)

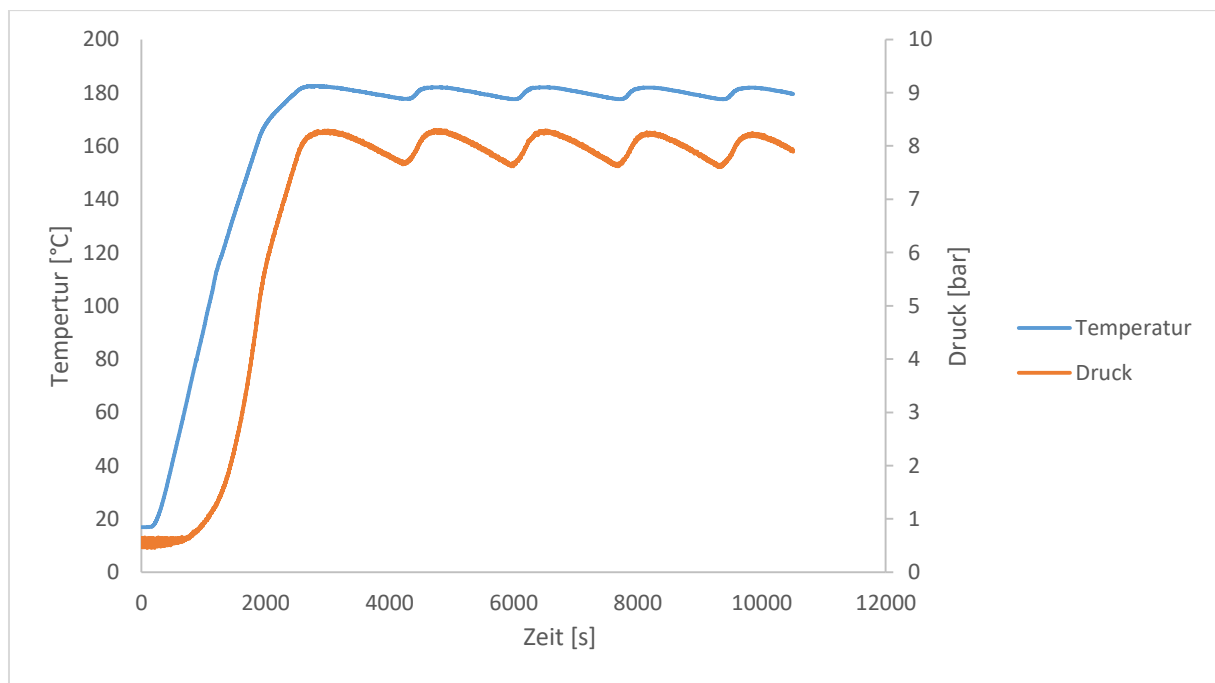


Abbildung 17, Versuch mit Wasser 06.09.2015 (Dichtung neu)

In Abbildung 15 ist zu sehen wie die O-Ring Dichtung stätig ihre Dichtleistung verliert. Die Heizintervalle nehmen zu und die Temperatur in den Abkühlphasen sinkt steiler ab. Zusätzlich sieht man in Abbildung 15 am Ende der Aufheizphase eine ungewöhnliche Abflachung der Temperaturkurve. Möglicher Grund ist, dass genau hier die O-Ring Dichtung ihre Dichtleistung verliert und das Reaktormedium an die Umgebung abgegeben wird. Da der Verlust des Wassers meist sehr gering war (bis max. 10g/h) konnte am Reaktor kein Dampfaustritt durch das freie Auge erkannt werden. Auch in der Isolierung kondensierte das Wasser nicht. Ob die O-Ring Dichtung verschlissen war, konnte nur durch die Auswertung der Prozessparameter oder durch die Gegenwiegung der eingesetzten Wassermenge erkannt werden.

Abbildung 16 zeigt einen Versuch mit verschlissener Dichtung. Die Anzahl der Heizintervalle sind deutlich erhöht. Der Produktaustritt ist hier schon so deutlich, dass man in der Gegenwart des Reaktors ein leichtes Zischen vernehmen konnte. Nach Ende des Versuches wurden deutlich Wassertropfen in der Reaktorisolierung erkannt.

Da HTC-Versuche mit einer derart unzuverlässigen Dichtung keine vergleichbaren Ergebnisse erzeugen können, wurde das O-Ringmaterial auf FFKM gewechselt.

Abbildung 17 zeigt Prozessparameter eines Wasserversuchs mit neuem Dichtungsmaterial. Darin ist kein starkes Überspringen der Temperatur und des Drucks zu erkennen. Dazu sind die Heizintervalle im Vergleich zu den Versuchen in Abbildung 15 und Abbildung 16 deutlich niedriger. Durch den Wechsel des Dichtungsmaterials arbeitete der Reaktor wieder störungsfrei und die Aufgewendete Energie brachte Werte die in Tabelle 3 zu sehen sind.

Da die Dichtheit des Reaktors für die Massen und Energiebilanzen essenziell ist, war ein Wechsel des Dichtungsmaterials unumgänglich. Zusätzlich zeigte sich, dass die neue Dichtung nicht altert und stellt deshalb kein Verschleißteil dar.

4.3.2 Befüllung des Reaktors

Bei den Versuchen zur Menge des Ausgangsmaterials stellte sich heraus, dass der Reaktor sowohl mit 500g als auch mit 1000g einwandfrei funktioniert. Da bei den HTC-Versuchen so viel Produkt wie möglich, für weitere Versuche und Analysen erzeugt werden soll, wurde die Masse des Ausgangsmaterials auf 1kg, bzw. 1L festgelegt. Versuche mit verschiedenen Ausgangsmassen ergaben, dass die aufgewendete Energie, um das Wasser auf Temperatur zu halten annähernd linear zur verwendeten Masse ansteigt.

Abbildung 18 zeigt den Energieverbrauch bei Versuchen mit unterschiedlichem Wassereinsatz. In einer zweistündigen Temperaturhaltezeit wurde die benötigte Leistung gemessen und detektiert. Der annähernd lineare Zusammenhang zwischen Leistung und Menge des Ausgangsmaterials bestätigt die perfekte Eignung des Reaktors zur Generierung vergleichbare Ergebnisse späterer HTC-Versuche, da die aufgewendete Leistung in der Haltezeit ausschließlich eine Produktabhängigkeit aufweist.

Neben der gewünschten maximalen Ausbeute stellt auch die Vermeidung von Temperaturhotspots im inneren des Reaktors einen wichtigen Grund dar, warum es zur Entscheidung kam den HTC-Reaktor stets mit 1kg oder 1L zu befüllen.

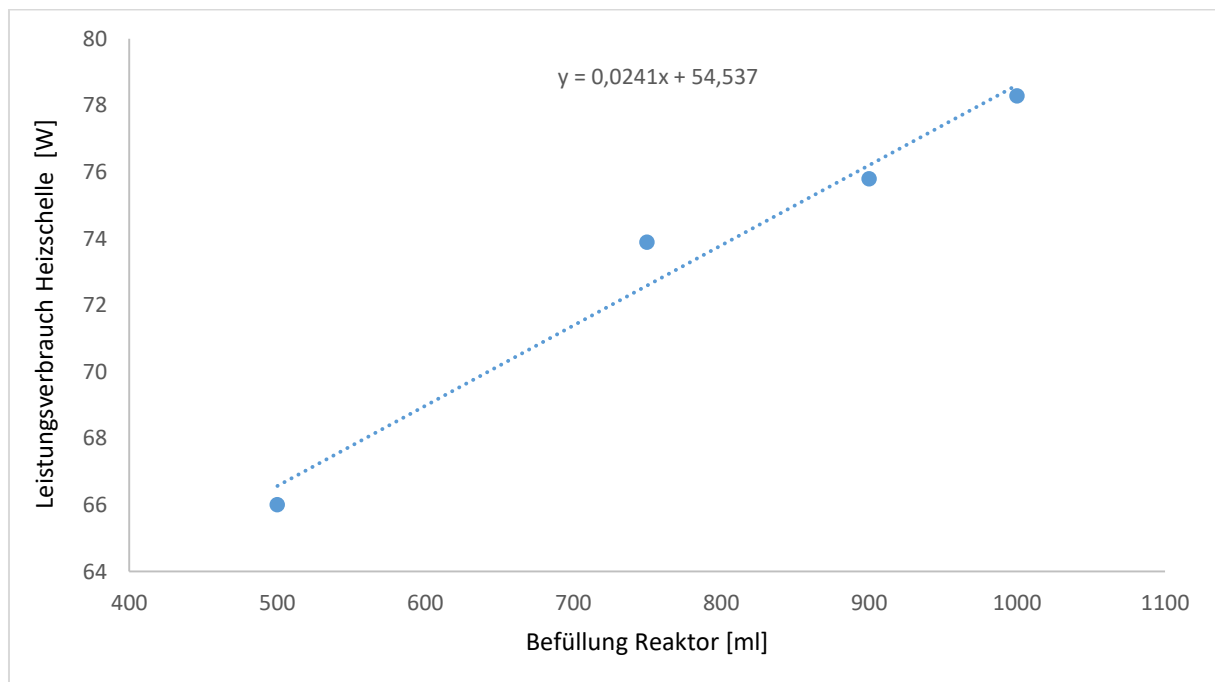


Abbildung 18, Energieverbrauch in der Haltezeit für unterschiedliche Reaktorbefüllungen

4.3.3 Ende der Versuche

Am Ende eines Versuches wurde zu Beginn der Versuche die Energiezufuhr der Heizschelle beendet, die Isolierung entfernt und der Reaktor über natürliche Konvektion in der Umgebungsluft abgekühlt. Die massive Bauweise und die verwendeten Prozesstemperaturen bewirken, dass die Temperatur des Reaktors am nächsten Tag oft noch 50°C aufwies. Um eine Nachreaktion während der Abkühlphase zu verhindern und die Zeit zu verkürzen wird nach Beendigung des Versuchs der Reaktor mit Hilfe der Kühleinrichtung, siehe Abbildung 19 aus Kupfer abgekühlt. Diese Einrichtung lässt den Reaktor abkühlen indem das in der Kupferspirale fließende Wasser die Wärme des Reaktors aufnimmt und abtransportiert.

Die Kontinuität der beschleunigten Abkühlgeschwindigkeit ist für alle Versuche gleich und die dadurch erzeugten Prozessführungsdaten stellen eine ideale Basis der Prozessvergleichbarkeit dar.



Abbildung 19, Reaktorkühlung

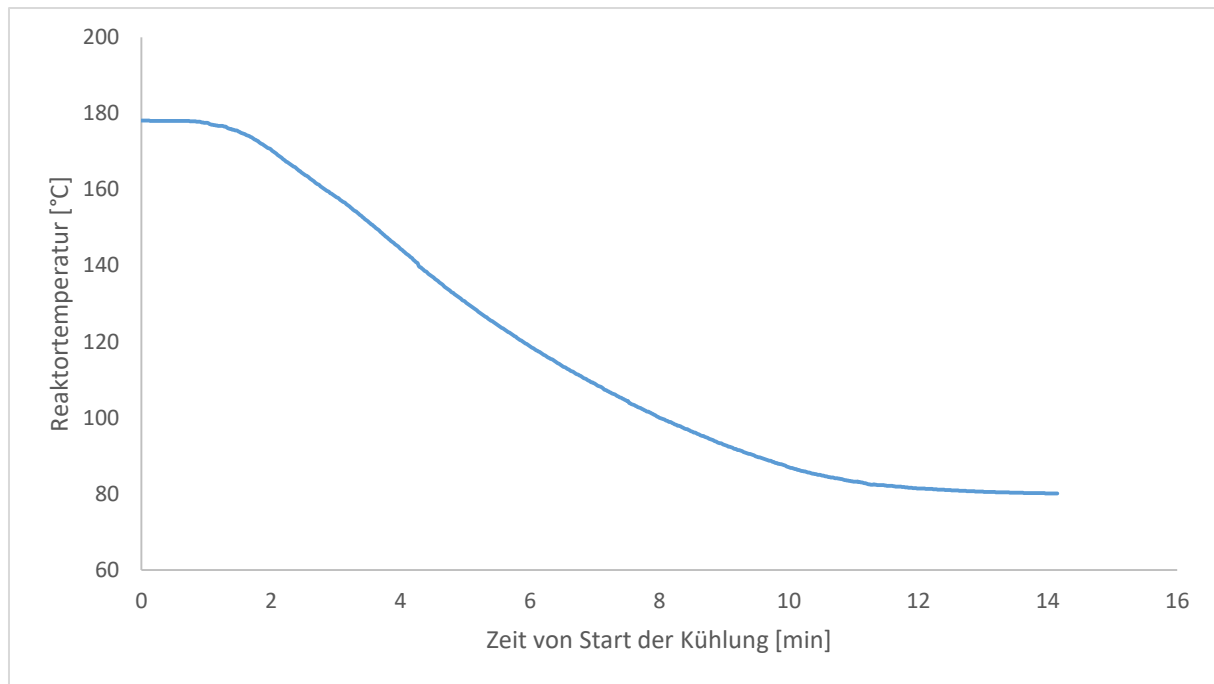


Abbildung 20, Temperaturverlauf Reaktor in der Abkühlphase

Abbildung 20 zeigt den Temperaturverlauf während der Abkühlphase des Reaktors unter Verwendung der Kupferspiralkühlung. Es zeigt sich, dass die Temperatur des Reaktors in ca. sieben Minuten von 180°C auf unter 100°C gebracht werden kann. Daher ist die Kühlung auch für einen schnellen Abbruch der HTC-Versuche geeignet. Unter der Karbonisierungstemperatur von 170-180°C (Lanck, 2006) werden die HTC-Reaktionen gestoppt. Dadurch wird gewährleistet, dass es zu keinen HTC-Reaktionsmechanismen mehr kommt und ein Versuchsende zeitlich eindeutig festgelegt werden können.

4.3.4 Temperaturregelung des Prozesses

Die Temperaturregelung des HTC-Prozesses übernimmt wie in Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** beschrieben ein Steuerungssystem von B&R. Das Steuerungssystem speichert alle drei Sekunden die Temperatur- und den Druckwerte im Reaktor.

Die gewünschten Einstellungen der Prozessparameter werden über einen B&R Touchscreen Monitor eingegeben. Geregelt wird die Reaktortemperatur über eine temperaturabhängige Zweipunktregelung. Wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben, werden dabei oberer und unterer

Schwellwert definiert. Zwar ist gewährleistet, dass die Versuche einheitlich und vergleichbar gefahren werden, aber die Regelung der Reaktorbeheizung sollte für spätere Verbesserungen oder Weiterentwicklungen im Auge behalten werden.

5. Vorversuche mit Biomasse

Nach dem Ende der Wasserversuche und der Erkenntnis der ordnungsgemäßen Funktion des Reaktors inklusive der Prozessparameteraufzeichnungen, wurde mit der Umsetzung der ersten Biomasseversuche begonnen. Die Durchführung wie im Kapitel 4.1 beschrieben wird, wird beibehalten. Die Vorversuche mit Biomasse dienen dazu die Prozessparameter und die Eigenschaften des Reaktors bei HTC-Bedingungen zu simulieren. Gleichzeitig sind diese Versuche zur Vorbereitung auf die Versuchsreihe mit Biogasgülle gedacht. Um im Reaktor HTC-Prozessbedingungen zu schaffen, wurden vier Einsatzstoffe gewählt.

Ausgangsprodukte der ersten Biomasseversuche waren Bambus, Tannennadeln, Pistazienschalen und Biogasgülle. Diese Versuche brachten Erkenntnisse über die Prozessführung und das Verhalten des Reaktors während der Karbonisierung. Ein Hauptaugenmerk wurde hier auf die Exothermie des Prozesses bei Verwendung verschiedener Biomassen gelegt.

5.1 Beschreibung der Einsatzstoffe

5.1.1 Bambus

Als ersten Einsatzstoff wurde Bambus gewählt. Der verwendete Bambus stammt von 23cm langen Essstäbchen. Diese können leicht auf die gewünschte Größe gebrochen werden. Vorteil der Bambusessstäbchen ist, dass der HTC-Versuch ähnlich zu denen der Wasserversuche ist. Bambus besitzt wenig Feuchte, sodass der Reaktor annähernd mit einem Liter Wasser gefüllt werden muss.

5.1.2 Tannennadeln

Tannennadeln besitzen, ähnlich dem Einsatzstoff Bambus, einen geringen Wassergehalt. Im Gegensatz zu den größeren Bambusbruchstücken besitzen die Tannennadeln eine größere Oberfläche. Durch diese Eigenschaften wurde dieser Einsatzstoff als zweite Biomasse gewählt. Die verwendeten Tannennadeln stammen aus dem Waldviertel und aus der Atterseeregion. Sie wurden von trockenen, am Boden liegenden Zweigen geerntet und unbehandelt in den HTC-Reaktor eingebracht.

5.1.3 Pistazienschalen

Bei den Pistazienschalen handelt es sich um Schalen von Clever Pistazien. Ähnlich zu Bambus besitzen Pistazienschalen einen geringen Wassergehalt. Die gesalzenen Schalen wurden keiner besonderen Vorbehandlung unterzogen und wurden direkt für die HTC-Versuche verwendet.

5.1.4 Biogasgülle

Biogasgülle stellt ein vergorenes Medium dar, welches feste und flüssige Komponenten besitzt. Die verwendeten Ausgangsmaterialien der verwendeten Biogasgülle bestehen aus Lebensmittel- und Getreideresten. Die Trockenmasse beträgt ca. 5% und der pH-Wert beträgt annähernd 8.

5.2 Berechnung der Reaktionswärme

Bis heute kann noch nicht genau gesagt werden, wann und in welcher Intensität welche Reaktionen während der HTC ablaufen. Es ist jedoch bekannt, dass die Reaktionen die während der hydrothermalen Karbonisierung ablaufen exotherm sind. Das bedeutet während der Hydrothermalen Karbonisierung wird Energie in Form von Wärme frei. Am Institut für Verfahrenstechnik arbeitete Daniel Madner (Madner, 2014) an einer Methode um die Wärmetönung der HTC zu bestimmen. Als Vergleichswert zur Berechnung der Reaktionswärme verwendete Madner einen Versuch mit Wasser. Anschließend legte er eine Systemgrenze innerhalb des Reaktors (um den Reaktormantel nicht berücksichtigen zu müssen) und berechnete wie folgt den Wärmeverlust.

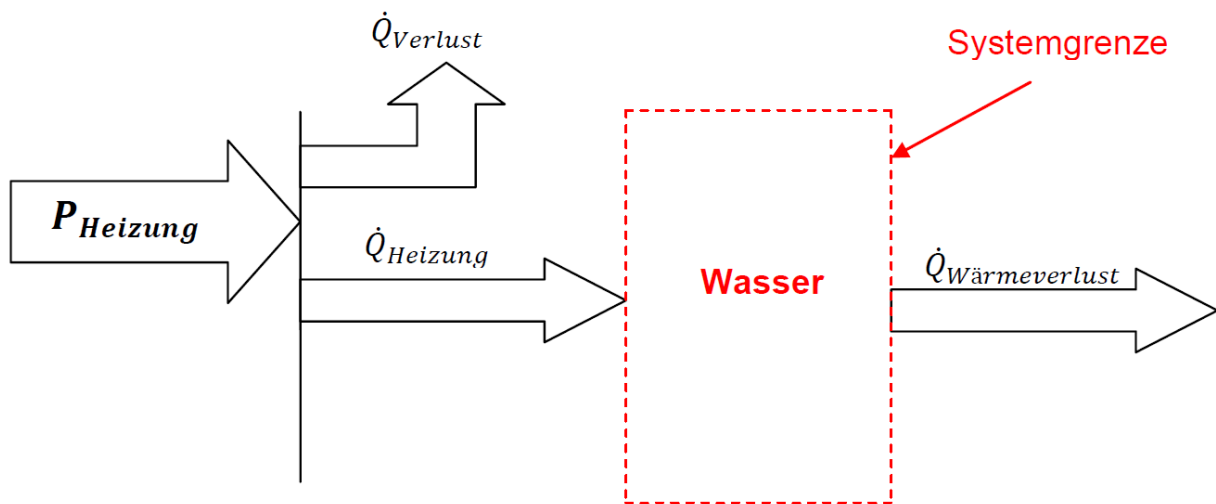


Abbildung 21, Berechnung Reaktionswärme mit Wasser, Systemgrenze (Madner, 2014)

Die Leistung der Heizschelle führt dem Reaktor einen Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Heizung}}$ zu. Der Rest der Leistung wird als Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ an die Umgebung abgegeben. Da der Reaktor während der Haltezeit auf konstanter Temperatur gehalten wird ergibt sich, dass die zugeführte Energie gleich der abgegebenen Energie sein muss. Bedeutet, dass $\dot{Q}_{\text{Heizung}} = \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$ ist. Da P_{Heizung} bekannt ist ergibt sich.

$$P_{\text{Heizung}} = \dot{Q}_{\text{Heizung}} + \dot{Q}_{\text{Verlust}}$$

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = P_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Heizung}} = P_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$$

Bei HTC-Versuchen wird während des Prozesses Energie frei. Die Berechnung der freiwerdenden Energie des Prozesses berechnete Madner (Madner, 2014) folgendermaßen.

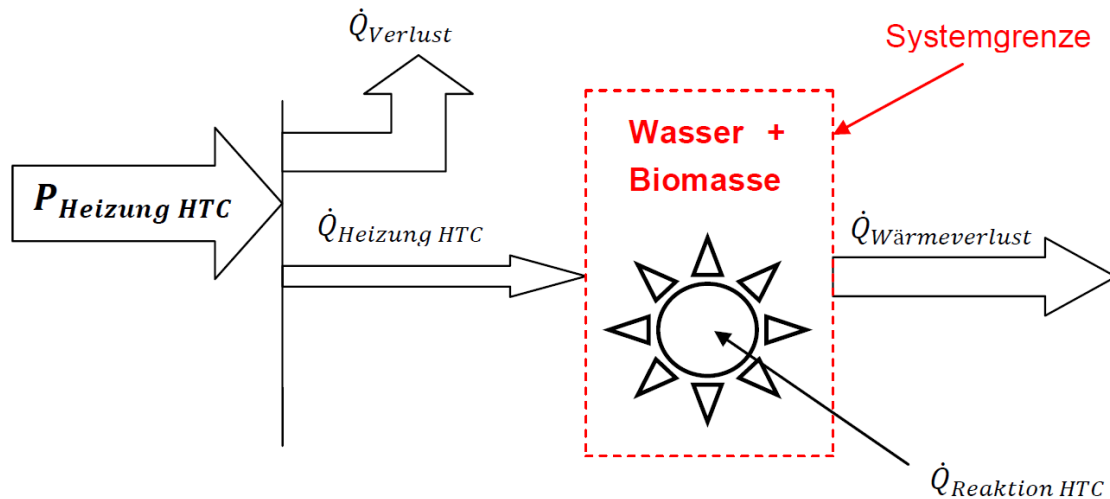


Abbildung 22, Berechnung Reaktionswärme mit Medium, Systemgrenze (Madner, 2014)

Da die Reaktionsbedingungen bei den Versuchen immer dieselben sind, ergibt sich dass $\dot{Q}_{Wärmeverlust}$ und $\dot{Q}_{Verlust}$ konstant bleiben. Die entstehende Reaktionsenergie $\dot{Q}_{Reaktion HTC}$ berechnet sich laut Madner daher so:

$$\dot{Q}_{Heizung HTC} = \dot{Q}_{Reaktion HTC} + \dot{Q}_{Wärmeverlust}$$

$$\dot{Q}_{Reaktion HTC} = \dot{Q}_{Heizung HTC} - \dot{Q}_{Wärmeverlust}$$

$$\dot{Q}_{Reaktion HTC} = P_{Heizung HTC} - \dot{Q}_{Verlust} - \dot{Q}_{Wärmeverlust}$$

$$\dot{Q}_{Reaktion HTC} = P_{Heizung HTC} - P_{Heizung}$$

$$Q_{Reaktion HTC} = \dot{Q}_{Reaktion HTC} * \Delta t_{Reaktion}$$

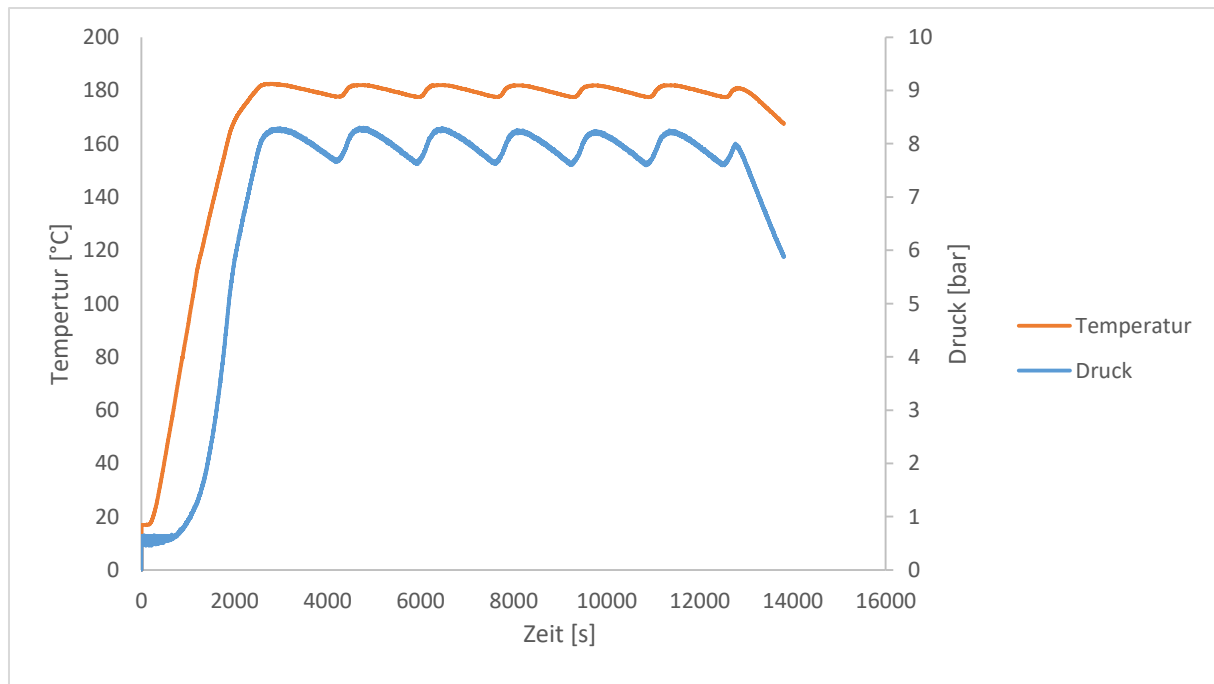


Abbildung 23, Versuch mit Wasser 26.03.2015 (Dichtung neu)

Abbildung 23 zeigt die Prozessdaten des Wasserversuchs. Aus dem Versuch berechnet sich der $\dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$ laut (Madner, 2014) wie folgt.

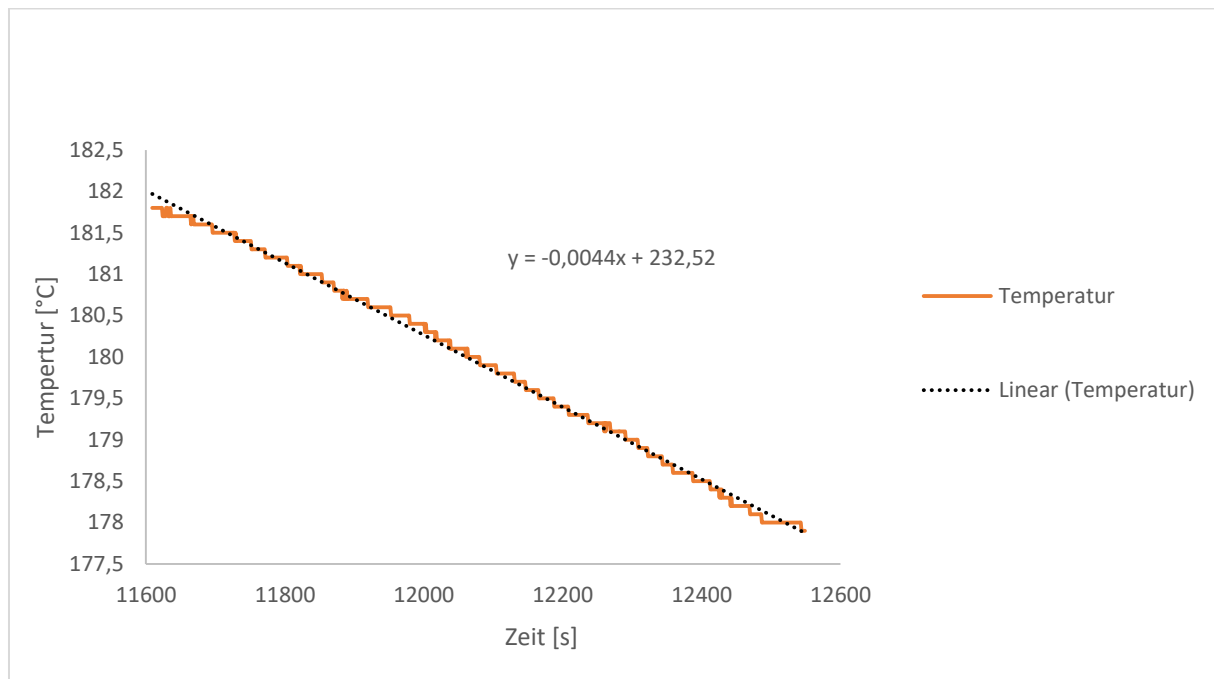


Abbildung 24, Abkühlphase während der Haltezeit 1kg Wasser 26.03.2015 (Dichtung neu)

Die Abbildung 24 zeigt einen Ausschnitt der Abkühlphase. Dieser Ausschnitt zeigt einen Bereich des Temperaturverlaufs während der Kühlung. Vereinfachend wird die Abkühlung als linear angenommen, daraus ergibt sich aus Abbildung 24 die folgenden Werte zur Berechnung:

$$T_{Anfang} = 181,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$t_{Anfang} = 11609 \text{ Sekunden}$$

$$T_{Ende} = 177,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$t_{Ende} = 12549 \text{ Sekunden}$$

Daraus folgt:

$$\Delta T = 4 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t = 940 \text{ Sekunden} = 15,66 \text{ Minuten}$$

Mit den Werten aus dem VDI-Wärmeatlas Tabelle 4, Stoffwerte für Wasser aus dem VDI-Wärmeatlas gelangt man mit Hilfe linearer Interpolation

[°C]	p_s [bar]	c_p' [kJ/kgK]	c_p'' [kJ/kgK]	v' [m ³ /kg]	v'' [m ³ /kg]
150	4,7610	4,310	2,396	0,001091	0,39250
180	10,026	4,406	2,716	0,001127	0,19386
190	12,550	4,447	2,846	0,001141	0,15638

Tabelle 4, Stoffwerte für Wasser aus dem VDI-Wärmeatlas

Berechnungsformel linearer Interpolation:

$$f(x) = f_0 + \frac{f_1 - f_0}{x_1 - x_0} * (x - x_0)$$

Zu den Stoffwerte von Wasser im Sättigungszustand, der jeweiligen Temperaturen. Siehe Tabelle 5, Stoffwerte für Wasser aus dem VDI-Wärmeatlas.

[°C]	c_p' [kJ/kgK]	c_p'' [kJ/kgK]	v' [m ³ /kg]	v'' [m ³ /kg]
177,9	4,39928	2,6936	0,00112448	0,2077648
181,9	4,41379	2,7407	0,00112966	0,1867388

Tabelle 5, Stoffwerte für Wasser aus dem VDI-Wärmeatlas

Der Dampfgehalt berechnet sich über das Innenvolumen des Reaktors $V_i = 1,5 * 10^{-3} \text{ m}^3$ mit Hilfe der Formel

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'}$$

Das spezifische Volumen entspricht dem Innenvolumen des Reaktors.

Mit diesem Wert ergeben sich folgende Werte für den Dampfgehalt:

$$x_{177,9^\circ\text{C}} = 0,00181$$

$$m_{\text{Wasser } 177,9^\circ\text{C}} = 0,99818 \text{ kg}$$

$$x_{181,9^\circ\text{C}} = 0,00199$$

$$m_{\text{Wasser } 181,9^\circ\text{C}} = 0,99800 \text{ kg}$$

(Madner, 2014) berechnet den Wärmeverluststrom indem er eine Systemgrenze innerhalb des Reaktors zieht. Durch Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, ergibt sich der Wärmeverlust als Differenz der inneren Energien beider Zustände.

$$Q_{\text{Wärmeverlust}} = U_{181,9^\circ\text{C}} - U_{177,9^\circ\text{C}}$$

$$U = m_{\text{Wasser}} * c_p' * T + m_D * c_p'' * T$$

$$U_{181,9^\circ\text{C}} = 2006,97 \text{ kJ}$$

$$U_{177,9^{\circ}\text{C}} = 1982,89 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{Wärmeverlust}} = U_{181,9^{\circ}\text{C}} - U_{177,9^{\circ}\text{C}} = 24,078 \text{ kJ}$$

$$\dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} = \frac{Q_{\text{Wärmeverlust}}}{\Delta t} = \frac{24,078}{940} = 25,62 \text{ W}$$

Wenn die Temperatur im Reaktor konstant gehalten werden soll, muss die zugeführte Energie gleich der Abgeführten Energie sein, siehe Abbildung 21. Um $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ zu berechnen, muss P_{Heizung} bekannt sein. Da die Heizleistung der Heizschelle während des Versuches, mit den Versuchsparametern Druck und Temperatur detektiert wird, folgt

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = P_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Heizung}} = P_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$$

P_{Heizung} errechnet sich aus den dedektierten Leistungsdaten. Die Leistungsdaten werden mittels Sehnentrapezformel (Wikipedia, 2015) berechnet:

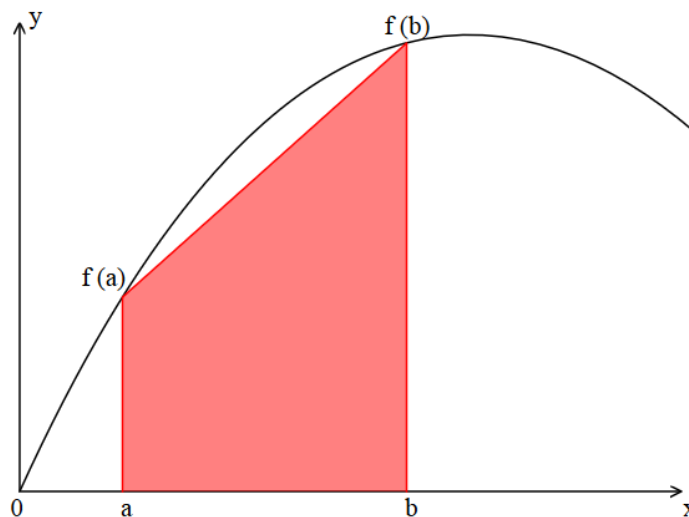


Abbildung 25, Sehnentrapezformel

$$J(f) = \int_a^b f(x) dx = T(f) + F(f)$$

Da $E(f) = 0$ ist (Madner, 2014), ergibt sich:

$$T(f) = (b - a) * \frac{f(a)+f(b)}{2}$$

Aus dem Wasserversuch Abbildung 23 ergibt sich eine Heizleistung von:

$$P_{Heizung} = 66,58 \text{ W}$$

somit folgt für $\dot{Q}_{Verlust}$:

$$\dot{Q}_{Verlust} = P_{Heizung} - \dot{Q}_{Heizung} = P_{Heizung} - \dot{Q}_{Wärmeverlust}$$

$$\dot{Q}_{Verlust} = 66,58 \text{ W} - 25,62 \text{ W} = 40,96 \text{ W}$$

Für das Reaktorsystem bedeutet dieses Ergebnis, dass pro Sekunde ca. 41 J verloren gehen. Dieser Verlust, bzw. die Leistung für reines Wasser $P_{Heizung} = 66,58 \text{ W}$ wird für die Berechnung der Wärmetönungen der Biomasseversuche verwendet.

5.3 Ergebnisse

Durch die Erkenntnisse der zahlreichen vorangegangenen Versuche mit Wasser und den erfolgten Änderungen, arbeitet der Reaktor einwandfrei. Die Biomasse wurde wie geplant durch den einsetzenden Hydrothermalen Karbonisierungsprozess umgesetzt. Während der Durchführung zeigte der Reaktor keine Probleme. Die Aufbauten zur Überwachung der Prozessführung arbeiteten ebenfalls ohne Zwischenfälle und fehlerfrei, so konnten erste Ergebnisse gewonnen und aufgezeichnet werden.

Bei der Auswertung werden die gewonnenen Ergebnisse mit Werten eines durchschnittlichen Wasserversuchs verglichen. Zusätzlich ist in Tabelle 6 die Wärmetönung der Biomasseversuche gegenübergestellt.

Zu bemerken ist, dass Heizleistung erst nach der Aufheizphase berücksichtigt wird, da jedes Medium unterschiedliche Wärmekapazitäten besitzt und die Aufheizphasen dadurch von ungleichmäßiger Dauer sind, zusätzlich beginnen HTC-Prozesse erst bei Temperaturen von 170-180°C (Lanck, 2006).

Einsatzstoff	Versuchsnummer	Heizleistung [W]	betrachtete Zeit [h]	$\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ Reaktor [W]	Differenz der Heizleistung zu Wasser [W]
Vergleich Wasser	W_20150326	66,58	2,33	40,96	0
Tannennadeln	TN_20150330	62,32	5,02	40,96	4,26
Pistazienschalen	PS_20150407	65,54	5,04	40,96	1,04
Biogasgülle	BG_20150331	63,74	5,39	40,96	2,84
Tannennadeln	TN_20150327	107,01	2,21	n.d.	n.d.
Tannennadeln	TN_20150316	82,39	2,80	n.d.	n.d.
Pistazienschalen	PS_20150402	98,74	5,25	n.d.	n.d.
Pistazienschalen	PS_20150401	64,99	6,14	n.d.	n.d.

Tabelle 6, Ergebnisse der aufgewendeten Heizleistungen für Wasser und Biomasse

Tabelle 6 zeigt die benötigte Heizleistung verschiedener Ausgangsmaterialien und die Differenz der Heizleistungen von Biomasseversuchen zu Wasser. Während der Versuche mit Biomasse wird weniger Energie verbraucht als bei den Versuchsreihen mit Wasser. Daher kann bestätigt werden, dass die Reaktionen während der hydrothermalen Karbonisierung exothermer Natur sind.

Zu sehen ist (Tabelle 6), dass Pistazienschalen den geringsten Unterschied zu den Werten des Wasserversuches aufweist. Dies kann mit dem hohen Wasseranteil erklärt werden, die der Biomasse zugeführt werden muss.

Der HTC-Prozess bei Tannennadeln weist die größte Leistungersparnis auf. Bei diesem Versuch wird durch die Hydrothermalen Karbonisierungsprozesse die meiste Energie frei.

Die Vorversuche mit Biomasse wurden durchgeführt um die Fähigkeit des Reaktors, zur Bildung, Kontrolle und lückenlosen Dokumentation der HTC-Prozesse, zu testen. Die Erzeugten Werte werden nicht mit Werten aus der Literatur verglichen.

Der Nachweis der Exothermie bestätigt die Tauglichkeit des neu entwickelten Reaktors zu HTC. Der Reaktor ist geeignet zuverlässige und repräsentative Daten über die Hydrothermale Karbonisierung zu sammeln. Dieses Ergebnis ist Ausgangspunkt zur Umsetzung der geplanten Versuchsreihe mit Biogasgülle.

6. Versuchsreihe mit Biogasgülle

6.1 Hintergrund

Nach Fertigstellung des Reaktors und der Durchführung von Vorversuchen mit Wasser und Biomasse, wurde mit einer geplanten Versuchsreihe begonnen. Das Ziel der Versuchsreihe war, den Einfluss der Prozessparameter auf die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Hydrokohle zu ermitteln. Als Feedmaterial wurde Biogasgülle mit einem hohen Wassergehalt (95wt%) gewählt. Biogasgülle hat ein großes Potential als Ausgangsprodukt von HTC-Prozessen, da der reiche Nährstoffgehalt durch kontrollierte Prozessparameter gezielt rückgewonnen werden können und die krankheitserregenden Komponenten während des Hydrothermalen Karbonisierungsprozesses unschädlich gemacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Durchführung der Versuchsreihe begonnen, diese Ergebnisse sind detailliert angeführt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der gesamten Versuchsreihe von Stutzenstein, ist am Schluss des Kapitels dargestellt.

6.2 Material und Methoden

6.2.1 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung, wie im Kapitel 4.1 beschrieben, wird beibehalten und der Reaktor für den Versuch entsprechend vorbereitet. Bei den Versuchen mit Biogasgülle wird der Reaktor mit 1kg Eingangsmaterial gefüllt. Der genaue Eintrag an Ausgangsbiomasse wird mittels Differenzwiegung bestimmt. Der Deckel wird ordnungsgemäß am Reaktorboden befestigt und nach Außen mit Isoliermaterial abgedichtet.

Nach Ende des Versuches wird die Biomasse aus dem abgekühlten Reaktor entnommen. Bei der Entnahme werden die Fraktionen (flüssig und fest) des Outputmaterials getrennt gewogen. Beim Entleeren des Reaktors ist darauf zu achten, dass kein Material durch unsauberes Arbeiten verloren geht, da sonst die Ergebnisse verfälscht werden. Ein kleiner Teil jeder Fraktion wird nach dem Wiegen zur Trockensubstanzbestimmung im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet um den Wassergehalt zu ermitteln. Der Rest wird in Probengefäße gefüllt und im Abzug getrocknet. Um weitere Versuche und Analysen mit den gewonnenen HTC-Fraktionen durchführen zu können, werden die Proben beschriftet und gekühlt gelagert.

6.2.2 Feststoffanalytik

6.2.2.1 Wassergehalt

Zur Bestimmung des Wassergehaltes werden einige Milliliter der Proben entnommen. Die Proben werden auf Petrischalen im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird die getrocknete Probe gewogen und mit dem Ausgangsgewicht verglichen. Die Differenz entspricht dem Wassergehalt.

6.2.2.2 Elementaranalyse

Da das Institut für Verfahrenstechnik der Universität für Bodenkultur selbst keine Elementaranalysen durchführen kann, wurden die Proben an das Mikroanalytische Laboratorium der Universität Wien gesendet. Bei der Elementaranalyse werden die Elemente der Nichtmetalle in den organischen und anorganischen Verbindungen festgestellt. Bestimmt wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Die Elementaranalyse ist ein wichtiges Werkzeug um den Karbonisierungsprozess beurteilen zu können. Der Kohlenstoffgehalt der HTC-Kohle wird mit dem Kohlenstoffgehalt des Ausgangsstoffes verglichen. Bei HTC-Prozessen sollte sich der Kohlenstoffgehalt durch die Hydrothermale Karbonisierung erhöhen.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

Probennummer	Anteil C [wt%]	Anteil H [wt%]	Anteil O [wt%]	H/C- Verhältnis [%]	O/C- Verhältniss [%]
150810	41,86	5,92	26,16	0,14	0,61
150813	43,12	6,15	24,48	0,15	0,57
151013	43,25	6,35	26,27	0,14	0,57
151006	36,31	5,21	26,49	0,14	0,73

Tabelle 7, Zusammensetzung der Biogasgülle

Es wurden Versuche mit Biogasgülle bei verschiedenen Temperaturen und Karbonisierungszeiten durchgeführt. Die erzeugten Produkte wurden anschließend, wie beschrieben untersucht und die Auswirkungen des HTC-Prozesses beurteilen zu können.

Die Zusammensetzungen des Ausgangsprodukts ist der Tabelle 7 zu entnehmen. Zu bemerken ist, dass die Zusammensetzungen der Biogasgülle stark schwanken, weshalb vor jedem Versuch eine eigene Probe gezogen wurde.

Die Biogasgülle als Ausgangsstoff und die erzeugten Hydrokohlen wurden auf Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffanteil untersucht.

Nach Abschluss des Prozesses wurde die Hydrokohle durch ein Sieb (Maschenweite von 1 mm) vom Prozesswasser abgetrennt. Die abgetrennte HTC-Kohle wird getrocknet und die Ausbeute auf Trockenmassebasis berechnet.

Experiment Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	pH [-]	Ausbeute Hydrokohle [%]	C recovery [%]	O/C – F [Mol-%]	O/C K [Mol-%]	H/C – F [Mol-%]	H/C – K [Mol-%]	Ausbeute Phosphor [%]	Ausbeute Stickstoff [%]
151013	180	60	8	38.51	45.02	0,46	0,38	1,76	1,72	42,88	26,06
150810	180	390	8	48.54	64.54	0,47	0,28	1,70	1,77	49,22	26,53
150813	220	60	8	42.95	57.55	0,43	0,23	1,71	1,74	42,70	16,75
151006	220	390	8	24.45	33.97	0,55	0,37	1,72	1,52	22,88	15,26

Tabelle 8, Analyseergebnisse der HTC-Kohlen

Tabelle 8 zeigt die Analysewerte der generierten Kohlen und des entstandenen Prozesswassers nach dem Ende des HTC-Prozesses. Diese Werte sind Teil der Versuchsreihe von Stutzenstein (Stutzenstein et al., n.d.). Die gesamte Auswertung und die Ergebnisse von Stutzenstein, werden in Kapitel 6.4 behandelt und beschrieben.

In weiterer Folge werden die gesammelten Werte, der Versuche die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, untereinander verglichen.

6.3.1 O/C und H/C Verhältnis

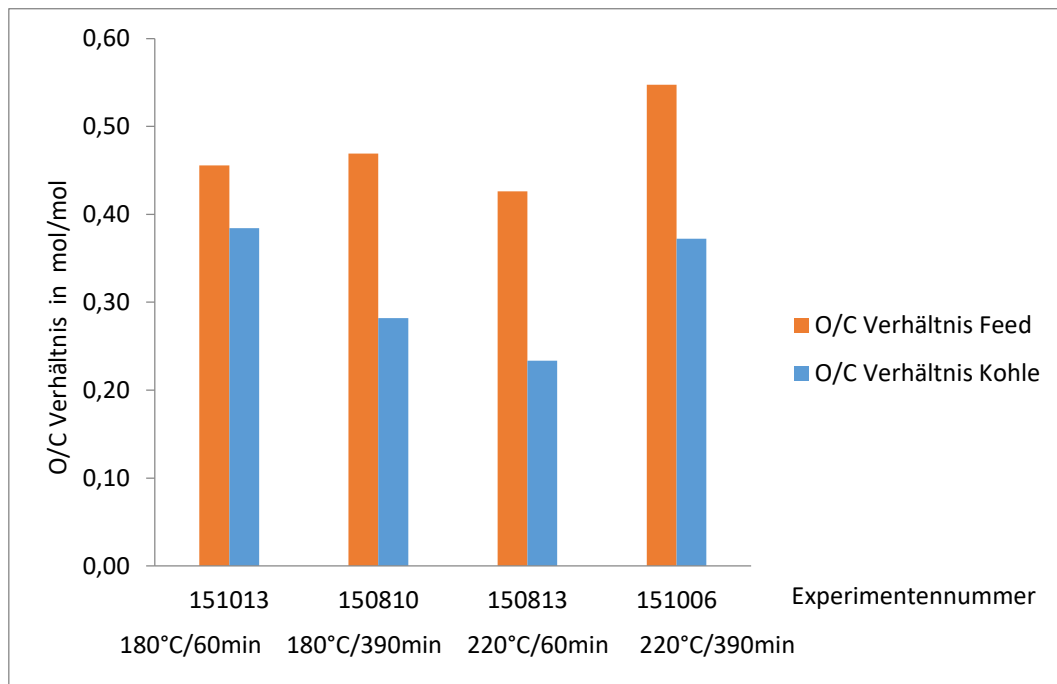


Abbildung 26, O/C Verhältnis der HTC-Kohlen

In Abbildung 26 ist eine Gegenüberstellung des O/C Verhältnisses der HTC-Kohlen zum eingesetzten Feeds zu sehen. Der Versuch Nummer 151013 zeigt im Vergleich zu den anderen Versuchen, nur eine geringe Änderung des Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnisses. Erklärt werden diese Werte durch die Kombination der Prozessparameter Zeit und Temperatur. 180°C und 60min sind zu niedrig, bzw. zu kurz um den Prozess der Hydrothermalen Karbonisierung vollständig zur Geltung zu bringen.

Mit steigender Temperatur und längerer Haltezeit wird ersichtlich, dass die O/C Verhältnisse der Kohlen deutlich stärker, nach Beendigung der HTC, abnehmen.

Bei Versuch 151006 bewirkt die lange Zeit und die hohe Temperatur, dass mehr Menge an Kohlenstoff in Lösung geht. Dieses Verhalten während des Prozesses erklärt den Anstieg des O/C Verhältnisses.

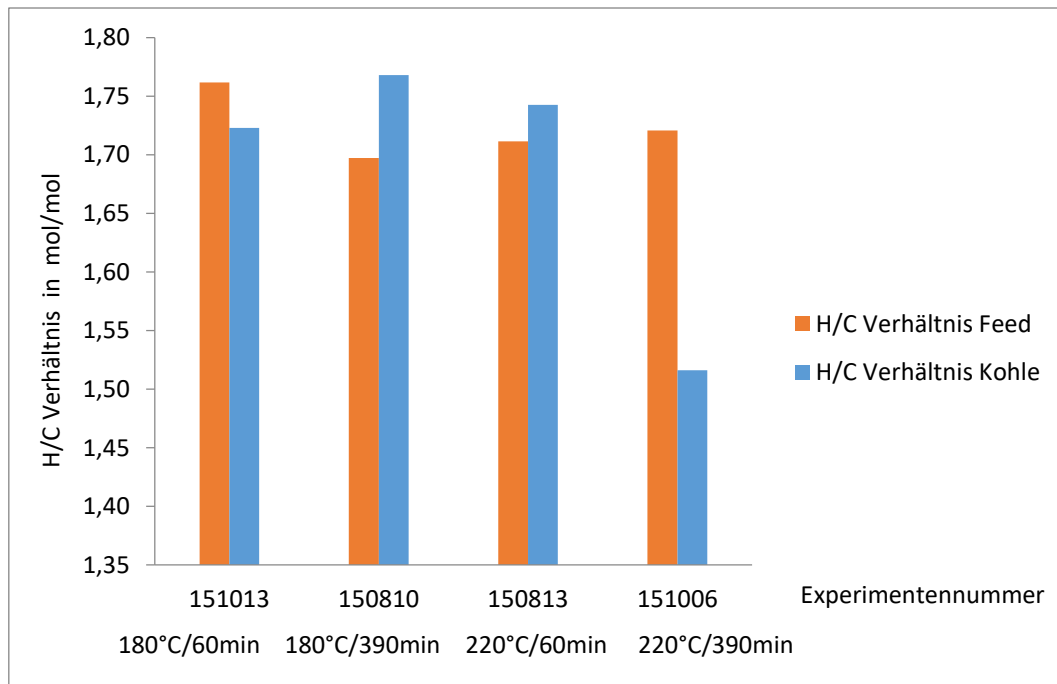


Abbildung 27, H/C Verhältnis der HTC-Kohlen

Abbildung 27 zeigt das H/C Verhältnisse vor und nach den HTC-Reaktionen. Das H/C Verhältnis nimmt bei Temperatur- und Reaktionszeiterhöhung zu. Höhere Temperaturen und längere Haltezeiten, bewirken sinkende Kohlenstoffausbeuten, da der Kohlenstoff sich in der wässrigen Phase anreichert. Dieser Umstand bewirkt die Erhöhung des H/C Verhältnisses in der Kohle nach der HTC. Kim, Lee und Park beschreiben, dass die HTC C-O und C-H Verbindungen reduziert und aromatische C-H Verbindungen von funktionellen CH_x Verbindungen erhöht werden (Kim, Lee, & Park, 2014). Dennoch ist besonders auffällig, dass sich das H/C Verhältnis bei Versuch 151006 deutlich von den Ergebnissen der anderen Versuche abweicht. Möglicherweise besitzt das H/C Verhältnis während des HTC-Prozesses ein Optimum. Auf jeden Fall sollten weitere Versuche und Untersuchungen zu diesem Ergebnis durchgeführt werden.

6.3.2 Ausbeute an Hydrokohle und Kohlenstoff

Experiment Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	pH [-]	Ausbeute Hydrokohle wt[%]	Ausbeute Kohlenstoff [wt%]
150810	180	60	8	38,51	45,02
150813	180	390	8	48,54	64,54
151013	220	60	8	42,95	57,55
151006	220	390	8	24,45	33,97

Tabelle 9, Ausbeute an Hydrokohle und Kohlenstoff

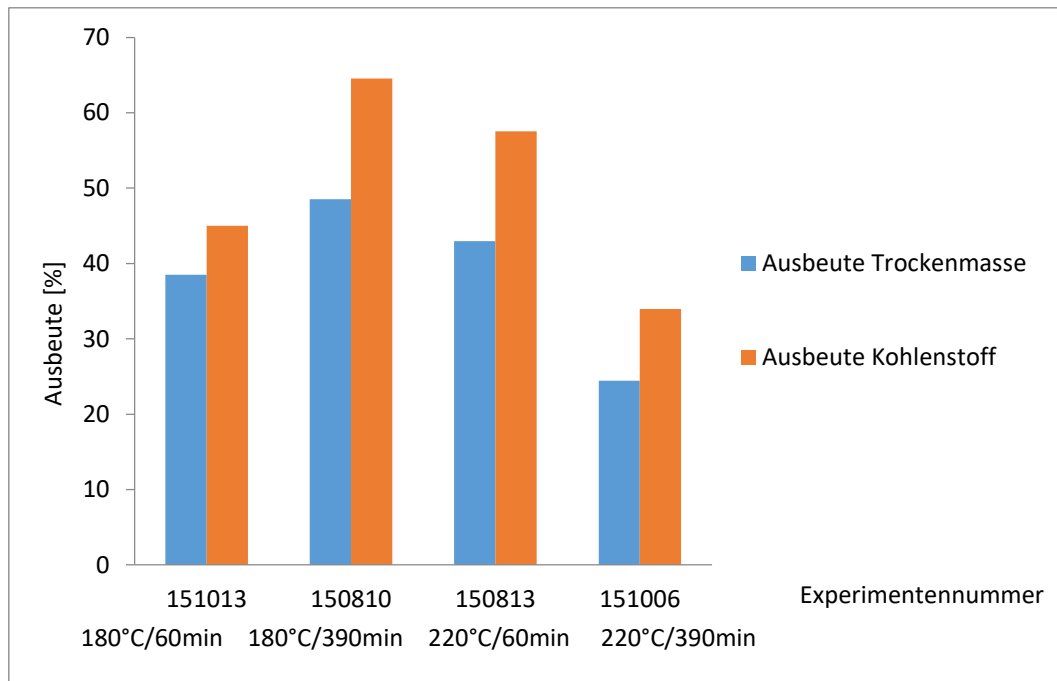


Abbildung 28, Ausbeute an Hydrokohle und Kohlenstoff

Die Ausbeute an Hydrokohle ist definiert als die Trockenmasse der Hydrokohle, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1mm vom Prozesswasser getrennt wird, dividiert durch die Trockenmasse der Feststoffanteile der Biogasgülle im Feed. Diese werden ebenso mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 1mm von der Flüssigen Phase abgetrennt werden.

Kohlenstoffausbeute wird durch die Division der Kohlenstoffgehalte des Feedmaterials und der Hydrohohle bestimmt. Die Kohlenstoffgehalte beider Materialien werden durch die Elementaranalyse ermittelt.

Je höher die Temperatur und je länger die Zeit des HTC-Prozesses ist, desto weniger Ausbeute an Kohlenstoff und Trockenmasse erhält man. Die gewählte Temperatur wirkt sich stärker auf Erniedrigung der Ausbeute an Trockenmasse aus als die Verweilzeit. Dieser Umstand hat damit zu tun, dass bei langer Verweilzeit und Temperatur sehr viel Kohlenstoff und Produkt in Lösung gehen und bei der Auswertung mit dem Prozesswasser abgetrennt werden.

6.3.3 Ausbeute an Stickstoff und Phosphor

Experiment Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	pH [-]	Phosphor Ausbeute [wt%]	Stickstoff Ausbeute [wt%]
150810	180	60	8	42.88	26.06
150813	180	390	8	49.22	26.53
151013	220	60	8	42.70	16.75
151006	220	390	8	22.88	15.26

Tabelle 10, Ausbeute an Stickstoff und Phosphor

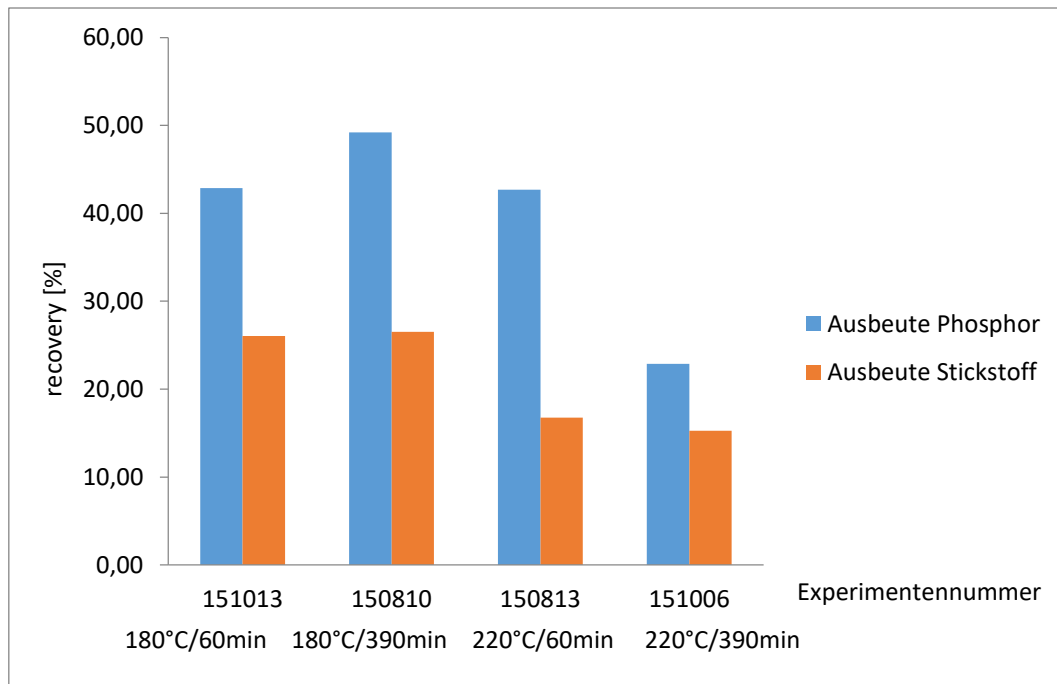


Abbildung 29, Ausbeute an Stickstoff und Phosphor

Wie die Werte von Kohlenstoff, werden die Analyseergebnisse für Phosphor und Stickstoff durch die Elementaranalyse gewonnen.

Abbildung 29 zeigt die Werte die die Versuche gebracht haben. Man sieht, dass die Hydrothermale Karbonisierung die Nichtmetalle Stickstoff und Phosphor während der Reaktion verringert, aber sie im Endprodukt enthalten bleiben. Zu erkennen ist auch, dass sich eine lange Karbonisierungszeit gepaart mit hoher Temperatur negativ auf die Ausbeute von Phosphor auswirkt. Phosphor wird während der Hydrothermalen Karbonisierung in das Prozesswasser extrahiert und bewirkt so die niedrigeren Werte in der Hydrokohle.

Bei der Ausbeute von Stickstoff ist die Zeit die ausschlaggebende Komponente. Mit der Dauer des HTC-Prozesses, sinkt die Ausbeute von Stickstoff in der Hydrokohle. Erklärt wird dies, durch die lang andauernde Hydrolyse, bei der vermehrt Stickstoffkomponenten in die Wasser- und Gasphase übergehen.

6.3.4 Zusammenfassung

Da die Ergebnisse dieser Arbeit nur einen Teil einer größeren Versuchsreihe (Stutzenstein et al., 2017) darstellen, muss auf eine genauere Auswertung der Ergebnisse die Arbeit von Stutzenstein herangezogen werden.

Die Werte aus den Versuchen zu dieser Arbeit zeigen einen Anstieg des Kohlenstoffs in der erzeugten Kohle. Dadurch sinkt das O/C – Verhältnis in der Kohle deutlich. Das H/C Verhältnis ist so gering, dass es während des Prozesses zwar weiter sinken kann, aber diese Verringerung nur wenig Relevanz hat.

Aus diesen Werten folgt, dass bei dem verwendeten Reaktor eine Karbonisierung während des Prozesses stattfindet und somit auf eine einsetzende Hydrothermale Karbonisierung geschlossen werden kann. Das bedeutet, dass der verwendete Reaktor eine HTC-Reaktion zu gewehrleisten im Stande ist und gewünschte vergleichbare Ergebnisse zu Auswirkungen der Prozessparameter und der Exothermieentwicklung während der Hydrothermalen Karbonisierung liefert.

6.4 Ergebnisse der gesamten Versuchsserie

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Reaktor entwickelt, der vergleichbare Ergebnisse des HTC-Prozesses liefert. Mit Hilfe des neuen Reaktors wurde eine Versuchsreihe zur Optimierung der Prozessparameter und den Einfluss der Prozessparameter auf die gewonnene Hydrokohle gestartet. Die durchgeführten Versuche aus Kapitel 6.3 waren Bestandteil einer größeren Versuchsserie (Stutzenstein et al., 2017).

Im Folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Versuchsserie mit Ziel den Effekt der Prozessparameter auf die Zusammensetzung der Hydrokohle zu untersuchen dargestellt und beschrieben.

6.4.1 Versuchsreihe (Stutzenstein et al., 2017)

Experiment Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	pH feed	pH Prozesswasser	Ausbeute Hydrokohle [%]	Kohlenstoff recovery [%]	Ausbeute Phosphor [%]	Ausbeute Stickstoff [%]
1	180	60	8	7,88	38,51	45,02	42,88	26,06
2	180	390	8	7,63	48,54	64,54	49,22	26,53
3	220	60	8	7,71	42,95	57,55	42,70	16,75
4	220	390	8	9,09	24,45	33,97	22,88	15,26
5	165	225	5,5	6,29	37,20	45,51	42,79	54,33
6	200	225	5,5	6,95	42,16	57,98	57,38	43,90
7	200	500	5,5	6,62	31,53	42,25	40,67	28,19
8	230	225	5,5	7,85	30,59	45,47	30,19	26,52
9	180	60	3,3	3,48	24,24	32,69	9,54	47,43
10	180	390	3,3	3,95	28,91	45,83	21,54	60,38
11	200	225	3,3	4,11	17,84	24,76	34,54	40,70
12	220	60	3,3	4,07	17,56	26,09	19,35	29,88
13	220	390	3,3	4,63	13,99	24,62	26,27	20,77
14	245	300	3,3	5,27	10,92	12,95	11,96	9,80

Tabelle 11, Prozessparameter und Analyseergebnisse der Versuchsreihe von Stutzenstein (Stutzenstein et al., 2017)

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in die Versuchsreihe von Stutzenstein aufgenommen. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bei unterschiedlichen

Prozessparametern. Das Hauptaugenmerk bei der Auswertung war der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Zusammensetzung der HTC-Kohlen. Um die Nährstoffrückgewinnung bewerten zu können wurden die Zusammensetzungen der Biogasgülle und der HTC-Kohlen mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Trockenmassebestimmungen der Proben wurden mittels Gewichtskonstantztrocknung am Institut durchgeführt. Wie in 6.3.2 beschrieben, wurde die Abtrennung der festen von der flüssigen Phase mittels Sieb mit Maschenweite 1mm durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass Variation der Prozessparameter zu unterschiedlichen Elementarzusammensetzungen und daher einen unterschiedlichen Aufbau der Kohlen bewirkt. Des Weiteren erfordert die Kontrolle des Prozesses hinsichtlich der Kohleeigenschaften eine Beeinflussung des pH-Werts der verwendeten Biogasgülle. Die pH-Wertsenkung wird mit Zugabe von Zitronensäure bewerkstelligt. Da die Menge an Zitronensäure sehr hoch ist um den pH-Wert der Biogasgülle auf 3,3 zu senken, wird sie als Teil des Eingangsmaterials betrachtet und bei den Berechnungen zur Trockenmasse nicht berücksichtigt.

Die verwendete Biogasgülle stammt von einer Biogasanlage aus Bruck/Leitha in Niederösterreich. Die Biogasanlage verwendet Lebensmittelreste und Abfälle aus der Landwirtschaft. Die Trockenmasse der Biogasgülle beträgt ca. 5%wt und weist einen pH-Wert von 8 auf. Sie wird in am Institut in Behältern mit 1,5 Liter Fassungsvermögen bei minus 18°C gelagert.

Die externen Elementaranalysen für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff wurden mittels Eurovector EA 3000 durchgeführt. Die Werte für Phosphor brachte eine UV-Spektroskopie. Dabei werden die Proben mit Schwefelsäure behandelt und die sich bildenden Phosphate mittels Molybdänblau quantifiziert.

6.4.2 Ergebnisse der Versuchsreihe von Stutzenstein et al., 2017

6.4.2.1 Ausbeute Hydrokohle

Stutzenstein beschreibt, dass mit höherer Temperatur, und längerer Karbonisierungszeit die Ausbeute an Hydrokohle sinkt. Wobei der Einfluss höherer Temperaturen deutlich stärker auf die Kohleausbeute auswirkt, als die längere Karbonisierungszeit. Die Ausbeute an Hydrokohle steigt mit höheren pH-Wert, ersichtlich durch die höheren Ausbeuten bei einem pH-Wert von 8. Obwohl die zugegebene organische Säure (Zitronensäure) als Feed gewertet wird und so die Ausbeute an Kohle reduziert, ist sie ein wichtiges Endprodukt der Hydrothermalen Karbonisierung. Bei den Versuchen von Stutzenstein zeigt sich auch, dass der pH-Wert und die Temperatur den größten Einfluss auf die Ausbeute an Hydrokohle haben. Gefolgt von Temperatur und Zeit. Die besten Ausbeuten ergeben sich bei pH 8 kombiniert mit 180°C für 390min und 220°C für 60min, wobei bei hohen Temperaturen in Kombination mit niedrigeren Karbonisierungszeiten größere Ausbeuten an Kohle resultieren. (Stutzenstein et al., 2017)

6.4.2.2 Kohlenstoff recovery

Die Einflüsse der Prozessparameter (Zeit, Temperatur und pH-Wert) auf die Rückgewinnung von Kohlenstoff verhalten sich ähnlich zu denen bei der Kohleausbeute, siehe 6.4.2.1 (Stutzenstein et al., 2017). Niedriger pH-Wert und höhere Temperaturen bewirken sinkende Kohlenstoffausbeuten. Über die Reaktionszeit gesehen hat die Kohlenstoffrückgewinnung ein Maximum. Das bedeutet, während der Karbonisierung werden zuerst vermehrt Elemente wie Sauerstoff von der festen Biomasse freigesetzt (Stutzenstein et al., n.d.). Analog zur Ausbeute an Hydrokohle wirkt sich der pH-Wert am stärksten auf die Kohlenstoff recovery aus. Die Auswirkungen von Zeit-Temperaturkombinationen sind vergleichbar zu denen der Kohleausbeute (Stutzenstein et al., 2017).

6.4.2.3 Ausbeute Stickstoff

Bei den Versuchen von Stutzenstein ist zu sehen, dass die Ausbeute an Stickstoff unterschiedlich ist. Die Ausbeuten bewegen sich bei den verschiedenen Parametern zwischen 10% und 60%. (Stutzenstein et al., 2017). Beschrieben werden diese Schwankungen durch die bei höherer Temperatur stärker ausgeprägter Hydrolyse. Dadurch wandern vermehrt Stickstoffkomponenten in die Wasser und Gasphase.

Auch ein höherer pH-Wert bewirkt eine Abnahme an Stickstoff im Produkt. Mit niedrigem pH-Wert wird mehr Feed-Biomasse abgebaut und daher verbleibt weniger Stickstoff in der Hydrokohle. Die Ausbeute an Stickstoff ist bei pH 3,3 höher als bei pH 8. Die Temperatur bewirkt auch, dass bei 180°C höhere Stickstoffausbeuten in der Hydrokohle anfallen im Gegensatz zu Versuchen mit 220°C. Die Karbonisierungszeit hat laut Stutzenstein nur geringe Auswirkungen auf die Stickstoffausbeute (Stutzenstein et al., 2017).

6.4.2.4 Ausbeute Phosphor

Die Ausbeute an Phosphor schwankt in den Versuchen von Stutzenstein et al., 2017. sehr stark. Zu sehen ist aber, dass die alle Parameter wie Temperatur, Zeit und pH-Wert ein Optimum aufweisen. Der pH-Wertänderungen zeigen auch hier den größten Effekt bei der Phosphorausbeute. Der pH-Wert besitzt bei 5,5 ein Optimum. (Escala et al. 2013) Interessant ist, dass auch die Temperatur hat ein Optimum besitzt. Bei 200°C ist die Ausbeute an Phosphor in der Hydrokohle am höchsten. Auch die Karbonisierungsdauer weist ein Optimum für die Phosphorausbeute auf. Bis zu Minute 225 steigt die Ausbeute und ab diesem Zeitpunkt sinkt die sie wieder (Stutzenstein et al., 2017).

6.4.2.5 Schlussfolgerung von Stutzenstein et al., 2017

Die Versuche zeigen, dass Änderungen der Prozessparameter zu einer Variation unterschiedlicher Elementarzusammensetzungen der Hydrokohle führen. Die Stickstoffkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert sollte weiter untersucht werden, da angenommen wird, dass bei einem Karbonisierungs pH-Wert von 3,3 die Stickstoffverbindungen sich in dem Prozesswasser anreichern. Diese Annahme wurde durch die Versuche in dieser Arbeit nicht bestätigt. Die Temperatur und der pH-Wert sind die wichtigsten Prozessparameter für die Stickstoff- und Phosphorrückgewinnung in der Hydrokohle. Ein hohes Maß an Karbonisierung benötigt immer hohe Temperaturen. Die hohen Temperaturen wirken sich immer nachteilig auf die Ausbeute beziehungsweise Rückgewinnung der Nährstoffe aus. Darum ist die Kombination von hohen Karbonisierungsgraden und hohen Nährstoffkonzentrationen in der Hydrokohle nicht möglich. Bei hoher Karbonisierung lösen sich die Nährstoffe im Prozesswasser. Ein Ansatz für zukünftige Untersuchungen, könnte die Extraktion, bzw. die Gewinnung der gelösten Stoffe aus dem Prozesswasser sein.

Bei der Karbonisierung muss auf den Zeit-Temperatur-Effekt geachtet werden. Kurze Dauer und intensive Temperatur, oder niedrigere Temperatur und lange Dauer können kombiniert werden. Wobei sich laut den Ergebnissen von Stutzenstein höhere Temperaturen besser auf die Qualität der Hydrokohle auswirken. (Stutzenstein et al., 2017)

7. Zusammenfassung, Conclusio und Ausblick

Im Zuge der Arbeit konnte am Institut für Verfahrenstechnik ein Reaktor in Betrieb genommen werden, welcher eine deutliche Verbesserung und Weiterentwicklung des Vorgängers darstellt. Durch den verbesserten Aufbau und die Installation neuerer Mess- und Aufzeichnungsmethoden liefert dieser Reaktor zuverlässige und mit Literaturwerten vergleichbare Daten. Eine verbesserte Reaktorisolation macht es auch möglich die Exothermieentwicklung der HTC-Prozesse bei verschiedenen Einsatzmaterialien zu messen. Durch die Errichtung eines geeigneten Reaktorbereiches, kann am Institut bei zukünftigen Versuchen höchste Sicherheit, während des Betriebes, gewährleistet werden. Die geschaffene Zuverlässigkeit des Reaktors, kann auch in Zukunft genutzt werden um die Prozesse der der Hydrothermalen Karbonisierung noch besser verstehen und lenken zu können.

Der neue Reaktor generiert mit wenig Aufwand, schnelle und verlässliche Werte und Endprodukte. Um mehr Produkt für weitere Versuche zu gewinnen, können die durch diese Arbeit gewonnenen Erfahrungswerte, beim Bau eines größeren Reaktors sehr hilfreich sein. Mögliche Verbesserungen wären bei der Verwirklichung eines neuen, größeren Reaktors, eine stetige Durchmischung mittels Rührwerk, inklusive verbesserter Kühlung. Zusätzlich sollten andere Bauformen und kontinuierliche Prozesse diskutiert werden.

Diese Arbeit und die Weiterführung durch Stutzenstein (Stutzenstein et al., 2017) haben gezeigt, dass durch Änderung der Prozessparameter die Zusammensetzung und der Aufbau der Hydrokohle beeinflusst werden kann. Die gewonnenen Werte zeigen erst den Anfang von möglichen Prozessparameteränderungen zur Kontrolle des HTC-Prozesses. Die Wahl der Ausgangsmaterialien, mögliche neue Zusatzstoffe, pH-Wertbeeinflussung inklusive geänderte Druck-, Temperatur- und Zeitverläufe bieten für weitere Arbeiten eine breite

Auswahlmöglichkeit die Hydrothermale Karbonisierung und ihre Auswirkungen zu erforschen.

Weiterführende Informationen zur Arbeit von Stutzenstein werden ab Sommer 2018 im Rahmen ihrer Doktorarbeit zugänglich sein.

Die Hydrothermale Karbonisierung stelle einen interessanten und für die Zukunft sicher wichtigen Prozess dar. Bei Ausmachung geeigneter Ausgangsmaterialien und verstandenen Prozesssteuerungen, durch geänderte Parameter und verwendete Zusatzstoffen, kann die HTC in Zukunft einen wichtige Rolle zur Verwertung und Verbesserung von zur Zeit wenig beachteten Ausgangsmaterialien darstellen.

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
TS	Trockensubstanz
oTS	Organische Trockensubstanz
O/C –F	Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff des Feedmaterials
O/C –K	Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff der HTC-Kohle
H/C –F	Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff des Feedmaterials
H/C –K	Verhältnis von Wasserstof zu Kohlenstoff der HTC-Kohle
wt%	Gewichtsprozent
CO ₂	Kohlendioxid

Literaturverzeichnis

- Bergius, F., (1928): Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung, Die Naturwissenschaften, Heft 1, 16. Jahrgang, Heidelberg
- E. Berl, A. Schmidt, Ann. Chem. 1932, 493, 97 – 132
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, C., Junge, R., & Krebs, R. (2013). Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: A feasibility study on a laboratory scale. *Energy and Fuels*, 27(1), 454–460. <http://doi.org/10.1021/ef3015266>
- Firmreich, J. (2016). Diplomarbeit Landwirtschaftliche Einsatzmöglichkeiten und Prozessvariation zur optimalen Nährstoffverteilung bei der hydrothermalen Karbonisierung 1041649 (H 066 427)
- Friedrich Bergius. (1932). Chemical reactions under high pressure. *Nobel Lecture*, 33.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160–177. <http://doi.org/10.1002/bbb.198>
- Glasner, C., Deerberg, G., & Lyko, H. (2011). Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 83(11), 1932–1943. <http://doi.org/10.1002/cite.201100053>
- Grimm, C. (2013). *Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse*. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. KG.
- htc-lab. (29. 11 2017). Von <http://www.htc-labs.org/de/historie-der-htc/>
- Kaltschmitt, M., 2009. Biomasse als nachwachsender Energieträger. In: KALTSCHMITT, M., HARTMANN, H. und HOFBAUER, H., Hrsg. Energie aus Biomasse. 2.Auflage. Berlin: Springer Verlag, 1-6.
- Karl, J., 2005. Stand und Perspektiven thermischer Verfahren. In: FAULSTICH, M., Hrsg. Energie aus Biomasse und Abfall. Verfahren und Werkstoffe für die Energietechnik Band 1. Sulzbach-Rosenberg: Förster Verlag, 11-23.
- Kim, D., Lee, K., & Park, K. Y. (2014). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, 130, 120–125. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030>
- Krause, A., (2010): Hydrothermale Karbonisierung Organischer Reststoffe, Machbarkeitsbetrachtung der technischen Realisierungsmöglichkeiten in der Region Kagera/Tansania, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin
- Lanck, M. a X. (2006). aus dem Dampfkochtopf, Max Planck Forschung 2/2006, 20-25
- Libra, J. a, Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... Emmerich, K.-H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71–106. <http://doi.org/10.4155/bfs.10.81>

- Madner, D. (2014). Diplomarbeit Bestimmung der Reaktionsenthalpien bei der Hydrothermalen Karbonisierung von nachwachsenden Rohstoffen Diplom-Ingenieurs Diplomarbeit, 825542(066 473).
- Oliveira, I., Blöhse, D., & Ramke, H. G. (2013). Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology*, 142, 138–146.
<http://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.125>
- ORTWEIN, A., KLEMM, M. und KALTSCHMITT, M. 2010. HTC, Pyrolyse und Co. Grundlagen, Verfahren und Produkte. Präsentation zu einer Infoveranstaltung. Deutsches BiomasseForschungsZentrum gemeinnützige GmbH Leipzig.
- Preinknoll, Ch., (2013): Experimentelle Parameter Variation bei der Hydrothermalen Karbonisierung von nachwachsenden Rohstoffen, Masterarbeit, BOKU Wien, S. 42
- R. Altensen, F. Richarts, RENEXPO Kongress, Augsburg, Okto- ber 2008
- Ramke, H. (2011). Hydrothermale Carbonisierung – Vorbehandlungsschritt für die effiziente energetische Nutzung von Klärschlamm und Grüngutabfällen. Internationale Fachmesse und Konferenz für Energie und Rohstoffe aus Abfall und Biomasse Bremen, 18./19. Mai 2011
- Reza, M. T., Becker, W., Sachsenheimer, K., Mumme, J., (2014): Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage, *Bioresource Technology* 161 (2014) 91-101,
- Steinbeiss, S., Gleixner, G., Antonietti, M., (2009): Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity, *Soil Biology & Biochemistry* 41 (2009) 1301-1310, DOI: 10.1016/j.soilbio.2009.03.016
- Stutzenstein, P., Bacher, M., Rosenau, T., & Pfeifer, C. (2017). Optimization of nutrient and carbon recovery from anaerobic digestate via hydrothermal carbonization and investigation of the influence of the process parameters, 1–29.
- Titirici, M.-M., Antonietti, M., (2010): Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 103-116, DOI: 10.1039/b819318p
- TITIRICI, M.-M., THOMAS, A. und ANTONIETTI, M., 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?. *New Journal of Chemistry*, Nr. 31, 787-789.
- Verein Deutscher Ingenieure (2006): VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, S. Dba 3, ISBN: 978 3 540 25504 8
- Wikipedia. (04. 11 2015). Von <https://de.wikipedia.org/wiki/Trapezregel> abgerufen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1, Einteilung der Kohlen über das H/C- und das O/C-ratio (Krause, 2010)	9
Abbildung 2, Prozessführung eines HTC Prozesses(Madner, 2014)	14
Abbildung 3, Ausgangsmaterialien des HTC Prozesses(Ramke et al. 2013)	15
Abbildung 4, Einteilung der HTC – Kohlen (Ramke et al. 2010)	17
Abbildung 5, Reaktionen während der HTC (Madner, 2014).....	22
Abbildung 6, Produkte der HTC (Madner, 2014)	25
Abbildung 7, Inkohlungsdiagramm (Preinknoll, 2013).....	27
Abbildung 8; Konzept des neuen Reaktors auf Basis des Reaktors am Institut.....	30
Abbildung 9, Reaktor geschlossen	32
Abbildung 10, Heizschelle	32
Abbildung 11, Reaktorkühlung.....	34
Abbildung 12, Reaktorbereich (Stahlgestell) mit Isoliergehäuse	36
Abbildung 13, Isoliergehäuse von Innen	37
Abbildung 14, Versuch mit Wasser	42
Abbildung 15, Versuch mit Wasser 12.03.2015 (Dichtung alt)	46
Abbildung 16, Versuch mit Wasser 13.03.2015 (Dichtung alt)	47
Abbildung 17, Versuch mit Wasser 06.09.2015 (Dichtung neu)	47
Abbildung 18, Energieverbrauch in der Haltezeit für unterschiedliche Reaktorbefüllungen..	49
Abbildung 19, Reaktorkühlung.....	50
Abbildung 20, Temperaturverlauf Reaktor in der Abkühlphase	51
Abbildung 21, Berechnung Reaktionswärme mit Wasser, Systemgrenze (Madner, 2014).....	55
Abbildung 22, Berechnung Reaktionswärme mit Medium, Systemgrenze(Madner, 2014)....	56
Abbildung 23, Versuch mit Wasser 26.03.2015 (Dichtung neu)	57
Abbildung 24, Abkühlphase während der Haltezeit 1kg Wasser 26.03.2015 (Dichtung neu)	57
Abbildung 25, Sehnentrapezformel	60
Abbildung 26, O/C Verhältnis der HTC-Kohlen	67
Abbildung 27, H/C Verhältnis der HTC-Kohlen.....	68
Abbildung 28, Ausbeute an Hydrokohle und Kohlenstoff	69
Abbildung 29, Ausbeute an Stickstoff und Phosphor	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1, Bestandteile der wässrigen Phase (Glasner et al., 2011)	27
Tabelle 2, Dampftafel für Wasser (VDI-Wärmeatlas, 2006)	44
Tabelle 3, Ergebnisse Wasserversuche	45
Tabelle 4, Stoffwerte für Wasser aus dem VDI-Wärmeatlas	58
Tabelle 5, Stoffwerte für Wasser aus dem VDI-Wärmeatlas	59
Tabelle 6, Ergebnisse der aufgewendeten Heizleistungen für Wasser und Biomasse	62
Tabelle 7, Zusammensetzung der Biogasgülle	65
Tabelle 8, Analyseergebnisse der HTC-Kohlen.....	66
Tabelle 9, Ausbeute an Hydrokohle und Kohlenstoff	69
Tabelle 10, Ausbeute an Stickstoff und Phosphor	70
Tabelle 11, Prozessparameter und Analyseergebnisse der Versuchsreihe von Stutzenstein (Stutzenstein et al., 2017)	73