



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Bestimmung der Reaktionsenthalpien bei der Hydrothermalen Karbonisierung von nachwachsenden Rohstoffen

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. Dr. techn. Gregor Tondl

(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

Daniel Madner

0825542 (066 473)

Donaufelderstraße 177A/1/3

1220 Wien

Wien, im August 2014

Vorname, Nachname



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 August 2014

Vorname, Nachname

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Menschen bedanken die mich während des gesamten Studiums unterstützt haben.

Ein riesen Dank gebührt meinen Eltern Christiana und Franz, die mir niemals Steine in den Weg legten und mich von Anfang an immer und überall unterstützt haben.

Ebenfalls sehr bedanken möchte ich mich bei meiner Freundin Cornelia, die mich auch immer tatkräftigst unterstützt hat und mir immer zur Seite stand.

Besonderer Dank gilt auch dem TEAM Boris, das mich vom ersten Semester an begleitet hat. Danke für die vielen wichtigen und nicht so wichtigen, interessanten und intensiven Diskussionen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch noch bei meinem Bruder Benjamin und allen Freunden die mich schon mein ganzes Leben lang begleiten und immer an mich geglaubt haben.

Weiterer Dank gebührt meinem Betreuer Prof. Christoph Pfeifer der immer ein offenes Ohr für meine Anliegen hatte und ein ebenso großer Dank gilt auch Gregor Tondl, der mir während des Arbeitsverlaufes stets geholfen hat und mich bei zahlreichen Problemstellungen unterstützte.

Schließlich möchte ich mich noch bei Thomas Ebner vom Institut für Abfallwirtschaft bedanken, der es mir ermöglichte, den Glühverlust meiner Proben zu bestimmen, sowie bei Herrn Alexander Bauer vom Institut für Landtechnik, bei dem ich die Brennwert-Bestimmung durchführen durfte.

Kurzfassung

Der CO₂ Ausstoß, der durch den Menschen verursacht wird, steigt Jahr für Jahr auf neue Rekordwerte, wie aus dem neuen Weltklimabericht 2014 des IPCC hervorgeht. Laut Experten des UN-Klimareports gibt es noch Hoffnung, jedoch muss der CO₂-Ausstoß drastisch gebremst werden. Die Hydrothermale Karbonisierung könnte hier einen wichtigen Beitrag leisten. Bei diesem thermochemischen und exothermen Prozess wird feste Biomasse bei erhöhter Temperatur (180 – 220 °C) und erhöhtem Druck (10 – 25 bar) in Gegenwart von Wasser umgewandelt. Als Produkt entsteht braunkohleartige HTC-Kohle, Prozesswasser und HTC-Gas. Da das Verfahren der Hydrothermalen Karbonisierung erst zu Beginn dieses Jahrhunderts wiederentdeckt wurde, befindet man sich noch in der Grundlagenforschung und im Entwickeln eines kontinuierlichen Prozesses.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine Versuchsreihe mit einem diskontinuierlich betriebenen Reaktor (Batch-Reaktor) durchgeführt. Der Reaktor besitzt ein Innenvolumen von 1,7 Litern. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden am Reaktor einige Verbesserungen vorgenommen. So wurden ein Drucksensor und ein Thermoelement am Reaktor angebracht und mit einem Mikrocontroller verbunden, wodurch ein automatisches Aufzeichnen der Prozessparameter möglich wurde. Außerdem wurde das Temperatursignal für die Heizung, vom Heizmantel ins Reaktorinnere verlegt, wodurch eine bessere Regelung der Heizung möglich ist. Neben der Temperatur und dem Druck wurde auch der Energieeintrag aufgezeichnet.

Es wurden insgesamt 33 Versuche mit unterschiedlichen Biomassen (Tannennadeln, Pistazienschalen, Faulschlamm, Maisstroh, MIX und Algen) durchgeführt. Der Großteil der Versuche wurde bei 180 °C und innerhalb von 6 bzw. 12 Stunden realisiert. Zur Bestimmung der Reaktionswärme wurde eine neue Methode entwickelt. Neben der Wärmetönung wurde ebenfalls eine Massenbilanz aufgestellt, die Elementaranalyse der Ausgangsstoffe und der HTC-Kohlen durchgeführt sowie der dazugehörige Glühverlust ermittelt.

Für die Exothermie wurden im Durchschnitt 11,2 MJ/kg TS erhalten, diese Größenordnung konnte auch in der Literatur gefunden werden. Bei der Betrachtung der Energiedichten-Erhöhung, bezogen auf die organische Trockenmasse, konnte für

alle Ausgangsstoffe, bis auf die Algen, eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts von 6 – 11 % oTS und eine Brennwert-Erhöhung von 4000 – 5500 kJ/kg oTS erreicht werden.

Die Hydrothermale Karbonisierung konnte im Zuge dieser Arbeit nachgewiesen werden. Weitere Forschungsarbeiten sind dennoch unumgänglich, vor allem sollten neben der festen Phase (HTC-Kohle) auch die flüssige Phase (Prozesswasser) und die Gasphase (HTC-Gas) genauer untersucht werden. Außerdem sollte ein Konzept für einen kontinuierlichen Prozess entwickelt werden.

Abstract

The CO₂ emissions, caused by humans, are rising from year to year to new record levels, as seen from the world climate report 2014 from IPCC. According to the experts of the UN climate report there is still hope, but the CO₂ emissions have to be reduced. In this case, the hydrothermal carbonization could make a contribution. The HTC is a thermo chemically and exothermic process which converts solid biomass at higher temperatures (180 – 220 °C) and higher pressures (10 – 25 bar) in the presence of water. The products are brown-coal-like HTC-coal, process-water and HTC-gas. The process of the hydrothermal carbonization was rediscovered at the beginning of this century, so it is still the phase of basic research and the development of an continuous process.

The series of experiments was conducted in a discontinuous reactor (batch reactor). This reactor has an internal volume of 1,7 liters. In this thesis, several improvements were implemented on the reactor. A pressure sensor and a temperature sensor was fixed on the reactor and connected with a microcontroller. So the automatic record of the process parameters was possible. Additionally the temperature signal of the heating jacket was installed inside of the reactor, thereby providing better control of the heating is possible. In addition to the temperature and the pressure also the energy input was recorded.

A total of 33 experiments were carried out with different biomasses (fir needles, pistachio shells, digested sludge, corn straw, MIX and algae). The biggest part of the experiments was realized by 180 °C and in 6 or 12 hours. To determine the heat of reaction, a new method was developed. Also a mass balance was established, an elemental analysis of the input-materials and the HTC-coals was carried out and the loss on ignition was determined.

On average 11,2 MJ/kg TS were obtained for the heat of reaction, this magnitude could be found also in literature. When considering the increase in energy density, based on the organic dry matter, all input-materials, except algae, could increase their content of carbon by 6 – 11 % oTS and their heating value by 4000 – 5500 kJ/kg oTS.

In this thesis the hydrothermal carbonization could be verified. But further research is still essential, especially the process-water and the HTC-gas should be examined more closely. In addition, an approach should be developed for a continuous process.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen- / Theorieteil	3
1.1	Einleitung.....	3
1.2	Motivation	4
1.3	Was ist HTC? – Definition und grober Überblick	4
1.4	Kurze Geschichte der HTC.....	6
1.5	Biomasse als nachwachsender Energielieferant	6
1.6	Abfallwirtschaftliche Daten in Österreich – Abfallströme für die HTC	10
1.7	Prozessführung der HTC	12
1.7.1	Prozessparameter	13
1.8	Reaktionsmechanismus	16
1.8.1	Hydrolyse.....	18
1.8.2	Dehydratisierung	18
1.8.3	Decarboxylierung.....	19
1.8.4	Polyreaktionen.....	19
1.8.5	Aromatisierung	20
1.8.6	Weitere Reaktionsmechanismen	20
1.9	HTC-Produkte	21
1.9.1	Biokohle.....	22
1.9.2	Prozesswasser	22
1.9.3	Gasphase	24
1.10	Verwendung der Biokohle	25
1.10.1	HTC-Kohle als Brennstoff	25
1.10.2	HTC-Kohle als Bodenverbesserer	25
1.10.3	HTC zur Herstellung von Nanostrukturen und Hybridmaterialien mit anorganischen Verbindungen.....	28
2	Methode	31
2.1	Versuchsaufbau	31
2.1.1	Modifizierung und Kalibrierung	34
2.2	Verwendete Einsatzstoffe.....	36
2.2.1	Charakterisierung der Einsatzstoffe.....	37

2.3	Versuchsdurchführung	38
2.3.1	Berechnung der Reaktionswärme $Q_{\text{Reaktion HTC}}$	40
2.3.2	Massenbilanz.....	51
2.3.3	Weitere Methoden der Feststoffuntersuchung	51
3	Ergebnisse / Auswertung	54
3.1	Erhaltene HTC-Kohlen	54
3.2	Untersuchte Input-Materialien	56
3.3	Massenbilanz	57
3.4	Feuchtegehalt nach Entleerung bzw. Lufttrocknung.....	59
3.4.1	Änderung der Input- und Output-Massen nach der HTC	61
3.5	Elementaranalyse und Brennwerte.....	63
3.6	Ergebnisse der energetischen Bilanzierung	67
3.7	Bestimmung des Ausmaßes der Karbonisierung	70
3.7.1	Versuchsreihe – Tannennadeln und Maisstroh	71
3.7.2	Versuchsreihe – Pistazienschalen und MIX.....	73
3.7.3	Versuchsreihe – Faulschlamm und Algen	75
3.8	Vergleich der spez. Energiedichten-Erhöhung	79
3.9	Zusammenfassung der Ergebnisse	80
3.10	Fazit	81
4	Literaturverzeichnis	84
5	Abbildungsverzeichnis	89
6	Tabellenverzeichnis	91

1 Grundlagen- / Theorieteil

1.1 Einleitung

4 Milliarden Tonnen Erdöl oder 4 km^3 werden pro Jahr gefördert. 36 Milliarden Tonnen CO_2 wurden 2013 durch fossile Brennstoffe in die Atmosphäre ausgestoßen. Ein Ansatz zur Reduzierung der CO_2 Emissionen ist, einen Teil der fossilen Treibstoffe durch Biotreibstoffe zu ersetzen. Dies beinhaltet zum Beispiel die Fermentierung von Kohlenhydraten zu Ethanol-Brennstoffen, den Anbau von Ölsaaten (Biodiesel), oder die Erzeugung von Biogas durch anaerobe Vergärung. In Brasilien wird seit Jahren Zuckerrohr zur Herstellung von Ethanol verwendet, um konventionellen Kraftstoff beigemischt zu werden, jedoch stellte es sich als sehr ineffizienter Prozess dar. Schweden versucht sich in der Herstellung von biogenen Treibstoffen der 2. Generation um von Öl-Importen unabhängig zu werden. (Titirici et al. 2007) Biogene Treibstoffe der 2. Generation sind: Biomethan, BtL-Treibstoffe (Biomass-to-Liquid), Zellulose-Ethanol und Biokerosin. Hier versucht man vor allem Reststoffe aus land- und forstwirtschaftlicher Produktion für die Herstellung zu verwenden, also keine direkte Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion. Bei der 3. Generation stehen vor allem Algenkulturen im Mittelpunkt, jedoch besteht hier noch ein großer Forschungsbedarf. Vorteilhaft der Algenbiomasse ist, dass sie im Idealfall mit Rauchgasen und Abwässern aus der Treibstoffproduktion kultiviert werden könnten. (biomasseschweiz 2013) Biotreibstoffe können aber das in der Vergangenheit und Gegenwart emittierte CO_2 nicht kompensieren, nur verringern. Ein effizienter Kohlenstoffkonverter um CO_2 aus der Atmosphäre zu binden ist Biomasse. Sie ist jedoch nur eine kurzfristige, temporäre Kohlenstoffsенke, da durch ihre mikrobiologische Zersetzung das gebundene CO_2 wieder freigesetzt wird. Würden 8,5% der frisch produzierten Biomasse des aktiven Geosystems entfernt werden, könnte der CO_2 Jahresausstoß verursacht durch Erdöl, kompensiert werden. Um Biomasse als effektive Kohlenstoffsенke verwenden zu können muss der Kohlenstoff durch „low-tech“ Prozesse gebunden werden, wie zum Beispiel die Inkohlung in der Natur. Torf benötigt in der Natur eine Herstellungsdauer von einigen 100 Jahren, Schwarzkohle 100 Millionen Jahre. (Titirici et al. 2007) Hier kommt die Hydrothermale Karbonisierung ins Spiel, die den natürlichen Inkohlungsprozess innerhalb weniger Stunden nachahmt. Mit dem entstandenen braunkohleähnlichen

Produkt lässt sich der Kohlenstoff der Biomasse in einem stabilen Zustand fixieren. Aus Rest- und Abfallstoffen werden also hochwertige Produkte erzeugt, die entweder konventionell verbrannt werden können, als Bodenverbesserer in der Landwirtschaft eingesetzt werden oder in nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien ihre Anwendung finden.

1.2 Motivation

Im fünften Weltklimabericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), der vor kurzem erschienen ist, wird erneut auf die Erderwärmung eingegangen und auf die drastischen Auswirkungen, wenn der Mensch den CO₂ Ausstoß nicht stärker bremst als bisher. Extremwetterlagen bedeuten erhöhte Nahrungsmittelpreise, Verschärfung der Flüchtlingsproblematik, indirekte Erhöhung des Risikos zu gewaltsamen Konflikten, Gletscher schmelzen, der Meeresspiegel steigt an, Massenwanderungen von Tier- und Pflanzengruppen im Meer, Süßwasser und auf dem Land, Vegetationsperioden von Pflanzen verändern sich, ...usw. Noch geben die laut UN-Klimareport aktuellen Daten Hoffnung. (ipcc 2014) Das HTC Verfahren könnte einen wichtigen Beitrag dazu leisten, die Erderwärmung als CO₂ Senke zu verringern. Weiteres gilt laut aktuellen Studien die Hydrothermale Karbonisierung als vielversprechende Technologie um Biomasse in einen braunkohleähnlichen Stoff, 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). Natürlich gibt es bei der noch jungen Technologie viele offene Fragen, jedoch machen schon jetzt viele erfolgreiche Studien Mut den Prozess noch besser zu verstehen und weiterzuentwickeln.

1.3 Was ist HTC? – Definition und grober Überblick

Die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) ist ein thermochemischer Prozess zur Umwandlung fester Biomasse bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Wasser. Das entstehende Produkt ist ebenfalls fest, unterscheidet

sich allerdings in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Edukt. (htc-labs 2014) Das hydrothermale Verfahren ahmt im Akkord die natürliche Inkohlung, welche über Jahrmillionen Jahre abläuft, nach. Bei der Inkohlung, dem natürlichen Prozess der Kohle-Entstehung, wird über viele Millionen von Jahren abgestorbenes Pflanzenmaterial in Kohle umgewandelt. Über den Kohlenstoffgehalt kann die Kohle in folgende Stufen eingeteilt werden: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit und Graphit.

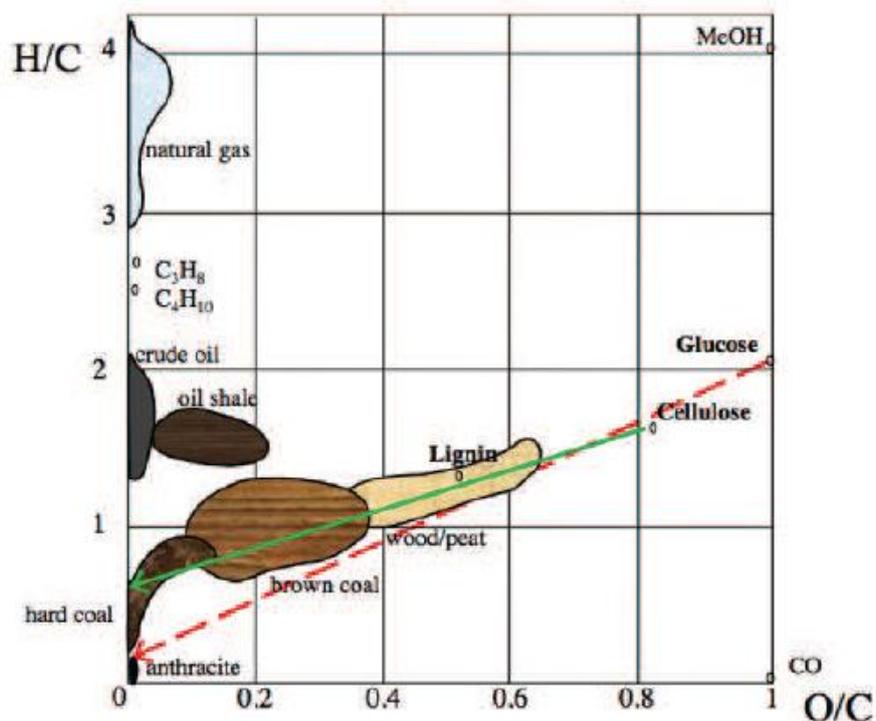


Abbildung 1: Inkohlungsdiagramm (Krause 2010)

Das HTC-Verfahren benötigt für den Prozess lediglich einige Stunden und wie in der Natur verläuft er unter anaeroben und hydrothermalen Bedingungen ab. Der Anteil an flüchtigen Bestandteilen (CO_2 und CH_4) und an Wasser in der festen Biomasse nimmt dabei kontinuierlich ab, sodass der relative Anteil an Kohlenstoff zunimmt. Die wichtigsten chemischen Reaktionen die während des Verfahrens auftreten sind die Dehydratisierung (Abspaltung von Wasser) gefolgt von der Decarboxylierung (Abspaltung von CO_2) und zum Schluss finden noch verschiedene Polymerisationsreaktionen statt. Der Gesamtprozess verläuft exotherm ab, das heißt, dass durch die Reaktionen Energie freigesetzt wird, die bei

kontinuierlicher Prozessführung gleich verwendet werden kann, zum Beispiel für die Vorwärmung der Biomasse. (Funke und Ziegler 2010)

1.4 Kurze Geschichte der HTC

1913 wurde HTC erstmals von Friedrich Bergius beschrieben (Bergius 1928). Er machte Versuche mit Zellulose und erhielt kohleähnliche Substanzen. 1931 erhielten dafür Bergius gemeinsam mit Carl Bosch den Nobelpreis für Chemie. 1932 variierten Berl und Schmidt die Biomassearten und behandelten die verschiedenen Proben unter der Anwesenheit von Wasser bei 150 bis 350 °C. Kreulen und Kreulen van Selms konnten zwischen 1950 und 1959 nachweisen, dass an der Inkohlung eine Vielzahl an komplexen chemischen Reaktionen beteiligt sind. In den 60ern forschten Schumacher, Huntjens und van Krevelen an dem HTC-Verfahren weiter, konnten aber lediglich die bisherigen Erkenntnisse bestätigen, detaillierte Reaktionsmechanismen bleiben aber unklar. (htc-labs 2014) Danach wurde es gute 30 Jahre still um das Verfahren und geriet in Vergessenheit. Erst zu Beginn dieses Jahrhunderts wurde das Verfahren wieder am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm/Potsdam unter der Leitung von Professor M. Antonietti, Direktor der Abteilung Kolloidchemie, wiederentdeckt und weiterentwickelt. (Titirici et al. 2007)

Im Oktober 2010 nahm die Firma AVA-CO₂, mit Sitz in Zug in der Schweiz, die weltweit erste industrielle Anlage zur Hydrothermalen Karbonisierung in Betrieb. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie gelang es der HTC-Technologie zur industriellen Anwendung mit einer Jahreskapazität von 8400 t Biomasse. (Schmidt 2010)

1.5 Biomasse als nachwachsender Energielieferant

Kaltschmitt et al. (2009) definieren Biomasse so: *Unter dem Begriff „Biomasse“ werden sämtliche Stoffe organischer Herkunft (d.h. kohlenstoffhaltiger Materie) verstanden. Biomasse beinhaltet damit*

- *die in der Natur lebende Phyto- und Zoomasse (Pflanzen und Tiere),*

- *die daraus resultierenden Rückstände (z. B. tierische Exkremente),*
- *abgestorbene (aber noch nicht fossile) Phyto- und Zoomasse (z. B. Stroh) und*
- *im weiteren Sinne alle Stoffe, die beispielsweise durch eine technische Umwandlung und/oder eine stoffliche Nutzung entstanden sind bzw. anfallen (z. B. Schwarzlauge, Papier und Zellstoff, Schlachthofabfälle, organische Hausmüllfraktion, Pflanzenöl, Alkohol).*

Biomasse ist die drittgrößte Energiequelle nach Erdöl und Kohle. Sie ist die einzige erneuerbare Energiequelle mit Kohlenstoffstrukturen, im Vergleich zu Wind, Solar und Wasser. Jedoch, schlechte Handhabungseigenschaften, geringe Schüttdichten, ein hoher Aschegehalt und ein geringerer Energiegehalt hindern die Nutzung von lignocellulosehaltiger Biomasse für die Energieproduktion. (Reza et al. 2014) Die HTC könnte hier Abhilfe schaffen.

Die wichtigsten Bestandteile der Biomasse sind die Cellulose, die Hemicellulose und das Lignin. Bei biogenen Festbrennstoffen machen sie zusammen > 95 % aus.

Tabelle 1: Verteilung der Bestandteile für feste, biogene Brennstoffe, in Gew.-% der TM (Ortwein et al. 2010)

Art des Brennstoffs	Cellulose	Hemicellulose	Lignin
Holzartig	40 – 49	18 – 28	21 – 30
Halmgutartig	23 – 43	14 – 29	11 - 19

Lignocellulosehaltige Biomasse kann im einfachsten Fall nach mechanischer Aufbereitung direkt verbrannt werden oder durch sogenannte Veredelungsprozesse in feste, flüssige oder gasförmige Sekundärenergieträger umgewandelt werden. Für die Umwandlung der Biomasse in die letztlich gewünschte End- oder Nutzenergie stehen verschiedene Veredelungsverfahren zur Auswahl. Thermo-chemische, bio-chemische oder physikalisch-chemische Umwandlungsprozesse. (Kaltschmitt et al. 2009)

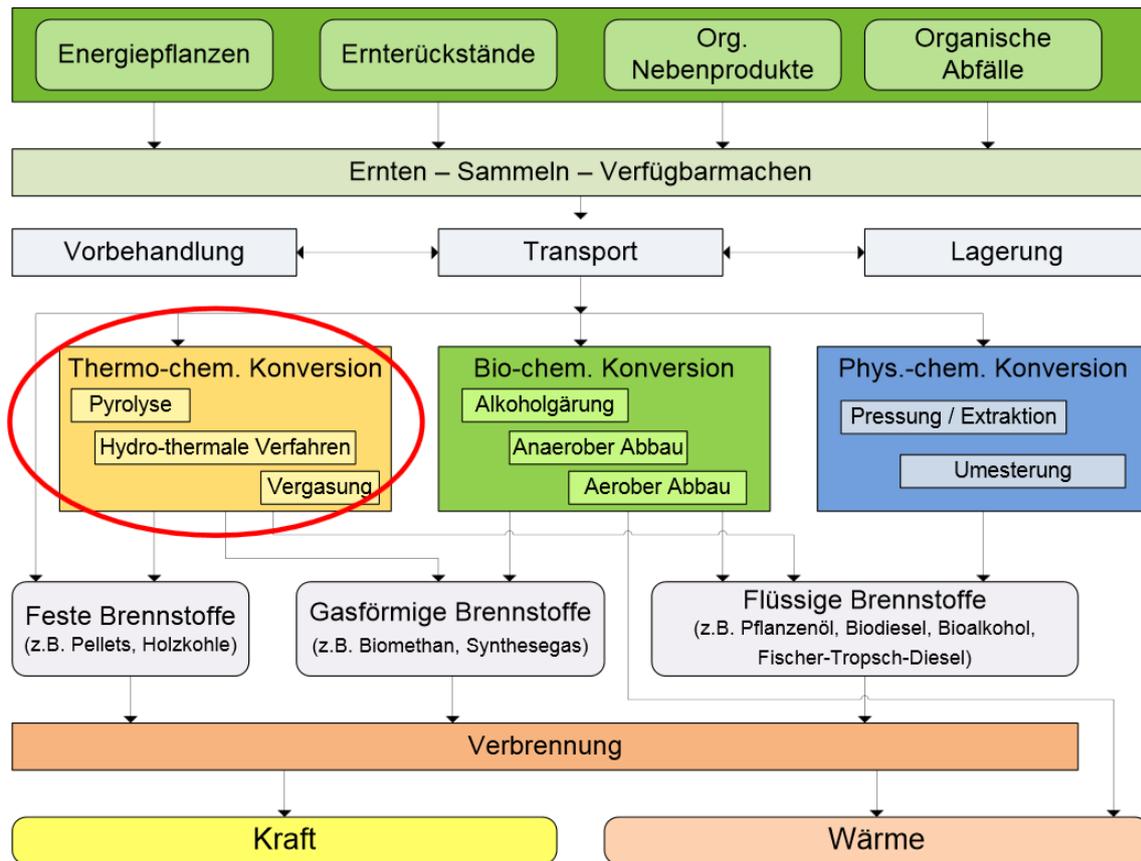


Abbildung 2: Schema - Bereitstellungskette Biomasse (Ortwein et al. 2010)

Aus Abbildung 2 ist zu sehen, dass die Hydrothermale Karbonisierung ebenso wie die Pyrolyse und die Vergasung unter die thermo-chemischen Veredelungsverfahren fällt. Dabei wird unter Einfluss von Wärme feste Biomasse in feste, flüssige und/oder gasförmige Sekundärenergieträger transformiert. Motivation für eine Umwandlung können höhere Energiedichten, bessere Transportfähigkeit oder einfach klar definierte Eigenschaften des Produktes sein. Bei der Vergasung wird ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel (z. B. Luft, Wasser) unterstöchiometrisch ($\lambda < 1$) zugeführt, wodurch aus Biomasse ein brennbares Gas (Synthesegas) hergestellt wird. Die benötigte Wärme wird einerseits von außen eingebracht (z. B. heißes Bettmaterial bei Wirbelschichtprozess) oder durch eine Teilverbrennung der Biomasse im Reaktor. Bei der Pyrolyse werden unter Sauerstoffabschluss und bei hoher Temperatur (450 – 500 °C), die ebenfalls durch externe Wärmezufuhr bereitgestellt werden muss, feste organische Stoffe in flüssige Komponenten umgewandelt. Ebenfalls zu den thermo-chemischen Verfahren gehört die Verkohlung. Ziel dieses Prozesses ist eine möglichst hohe Ausbeute an einem Festbrennstoff mit definierten Eigenschaften (z. B. Aktivkohle). Durch Teilverbrennung wird auch hier wieder die erforderliche Prozesswärme bereitgestellt,

dadurch unterscheidet sich dieses Verfahren nicht grundsätzlich von der Vergasung oder der Pyrolyse. (Kaltschmitt et al. 2009)

Bei der HTC wird Biomasse in wässriger Suspension, also unter Luftabschluss, bei erhöhtem Druck von 15 bis 25 bar und Temperaturen von 180 °C bis 220 °C für vier bis zwölf Stunden erhitzt. Dabei entsteht eine wässrig schwarze Flüssigkeit mit porösen Kohlepartikeln (Braunkohle-Kügelchen). (Ramke, Blöhse 2010) Tititici et al. (2007) fanden heraus, dass bei einer Prozessführung unter 200 °C und in saurem Milieu der Kohlenstoff der in der Biomassestruktur gebunden ist auch darin gebunden bleibt, die Struktur bleibt also größtenteils erhalten. Bei dieser Methode zur Biomassekonversion handelt es sich um eine exotherme Reaktion. Um diese Energie erhalten zu können muss jedoch vorher die Aktivierungsenergie überwunden werden. Die Aktivierungsenergie wird extern durch Wärmezufuhr bereitgestellt. Durch die exotherme Reaktion wird mindestens die Energie für die Umwandlungen und unter Umständen darüber hinaus erzeugt. Weiterer Vorteil gegenüber den anderen Methoden ist ein geringer Verlust an Kohlenstoff in der festen Phase was zu einer hohen Kohlenstoffeffizienz führt.

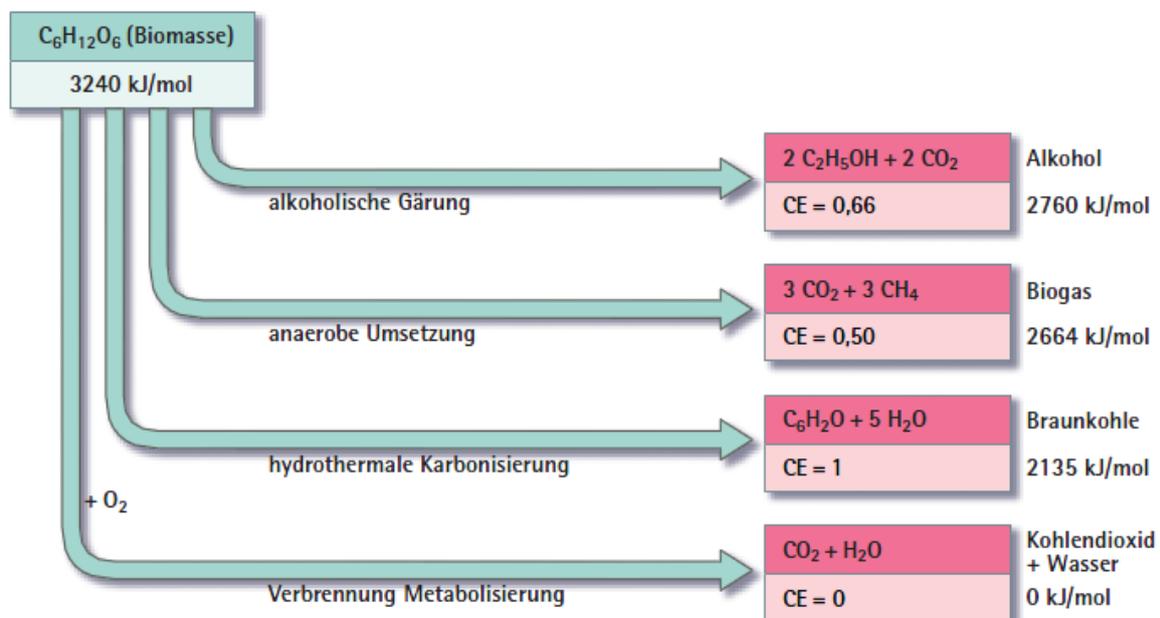


Abbildung 3: Kohlenstoffeffizienz (CE) bei verschiedenen Verfahren (Röthlein 2006)

Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, werden bei der alkoholischen Gärung gleich zwei der sechs Kohlenstoffatome als CO_2 freigesetzt, die Kohlenstoffeffizienz beträgt daher nur 0,66. Bei der anaeroben Umsetzung, der Herstellung von Biogas, ist die Kohlenstoffeffizienz noch geringer mit nur 0,50 und es werden CO_2 und CH_4 freigesetzt. Bei der HTC ist es jedoch möglich den ursprünglichen Kohlenstoff nahezu zu 100 Prozent als Kohle zu binden. Weiters bleiben ca. 66 Prozent des ursprünglichen Heizwertes erhalten und der Rest fällt als Prozesswärme an. (Röthlein 2006)

1.6 Abfallwirtschaftliche Daten in Österreich – Abfallströme für die HTC

Laut Erhebungen zum letzten Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011 beläuft sich das gesamte Aufkommen an Primärabfällen auf rund 53,54 Millionen Tonnen, inklusive 23,47 Millionen Tonnen an Aushubmaterialien. Das Aufkommen getrennt gesammelter biogener Abfälle aus Haushalten und ähnlichen Einrichtungen beträgt für das Jahr 2009 eine Menge von 752.100 Tonnen, das sind 90 kg/Einwohner und 19 % vom Gesamtaufkommen von Abfällen aus Haushalten und ähnlichen Einrichtungen. 1,5 Millionen Tonnen an biogenen Abfällen (biologisch abbaubare Küchenabfälle, Pflanzenreste) werden in Österreich für die Kompostierung angenommen. Das bundesweite Aufkommen an Abfällen aus dem Grünflächenbereich beläuft sich auf 728.500 Tonnen. Potenzial steckt auch in den 256.000 Tonnen (TS) Klärschlamm die 2009 angefallen sind. Der Großteil der biogenen Abfälle wird derzeit entweder von mechanisch-biologischen Behandlungsanlagen (MBA), von aeroben biotechnischen Behandlungsanlagen (Kompostierungsanlagen) oder von anaeroben biotechnischen Behandlungsanlagen (Biogasanlagen) verarbeitet und anschließend auf land- und forstwirtschaftlichen Nutzflächen ausgebracht. Durch die Kompostierung werden Treibhausgase wie CO_2 und CH_4 freigesetzt und die dabei entstehende Wärme ungenutzt an die Umgebung abgegeben. (Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011)

In der Tabelle 2 sind noch einmal organische Abfallströme die für die HTC relevant sein könnten zusammengefasst:

Tabelle 2: Aufkommen an Abfällen (Primär- und Sekundärabfälle) im Jahr 2009 (Angaben in tausend Tonnen) (Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011)

Gruppenbezeichnungen gemäß ÖNORM S 2100 (2005)	Abfälle aus Haushalten und ähnlichen Einrichtungen	Altstoffe aus Gewerbe und Industrie	Übrige Abfälle	Aufkommen Gesamt
Nahrungs- und Genussmittelabfälle			836	836
Abfälle pflanzlicher und tierischer Fetterzeugnisse			284	284
Abfälle aus der Tierhaltung und Schlachtung			312	312
Häute und Lederabfälle			119	119
Holzabfälle	183	324	4.294	4.801
Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle	677	873	194	1.744
Andere Abfälle aus der Verarbeitung und Veredelung tierischer und pflanzlicher Produkte			302	302
Abfälle zur biologischen Verwertung	752		1.988	2.857*
Gesamt	1.612	1.197	8.329	11.255

*Das Gesamtaufkommen beinhaltet noch 117.000 Tonnen ausgewählte Sekundärabfälle

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, ist in Österreich ein hohes Potenzial, was die Menge an organischen Abfällen betrifft, vorhanden. Viele verschiedene Abfallstoffe können für das HTC Verfahren verwendet werden, um so aus Abfall ein höherwertiges Produkt zu erzeugen. Von der einfachen Steigerung der Energiedichte des zugeführten Stoffes bis hin zur Herstellung von hitech Materialien aus Kohlenstoff-Nanostrukturen.

1.7 Prozessführung der HTC

Die Prozessführung der HTC lässt sich generell in vier verschiedene Phasen einteilen:

- **Aufheizphase:** Zeitspanne bis zum Erreichen der Soll-Temperatur
- **Haltephase:** Zeitraum, in dem die gewünschte Reaktionstemperatur konstant gehalten wird
- **Abkühlphase:** Zeitspanne nach Ablauf der Reaktionszeit bis zum Erreichen der Ausbau- bzw. Druckentlastungstemperatur ($< 100\text{ °C}$)
- **Druckentlastung:** Beendigung des Versuchs vor dem Ausbau

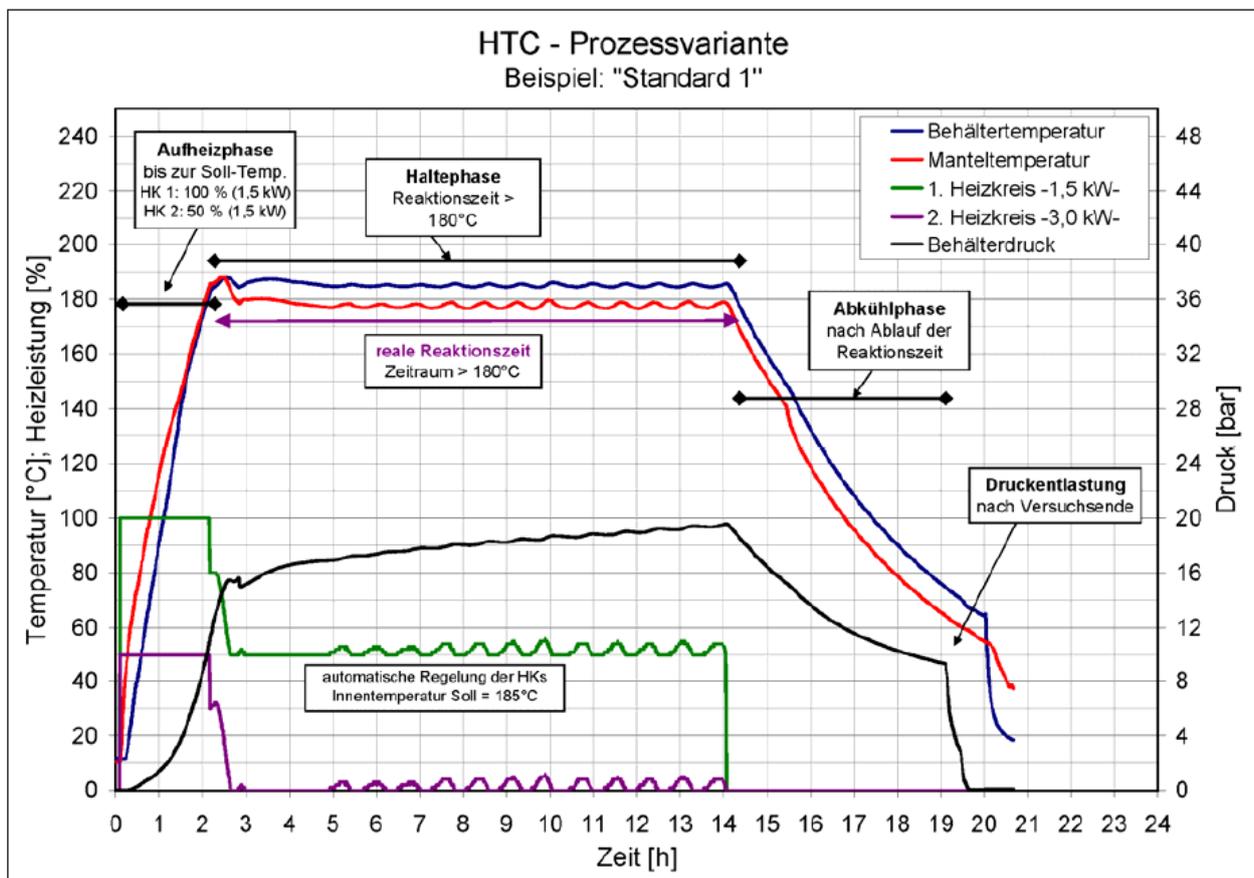


Abbildung 4: Beispiel für eine Prozessführung (Ramke et al. 2010)

In Abbildung 4 ist ein typischer Verlauf der Prozessparameter zu sehen. In der Aufheizphase wird die gewünschte Soll-Temperatur durch externe Energiezufuhr erreicht. Danach kommt die sogenannte Haltephase, in der wieder durch externe Energiezufuhr die Reaktionstemperatur gehalten werden soll. In obigen Verlauf wird

die Reaktionsmasse für zwölf Stunden auf einer Temperatur von ca. 190 °C gehalten. Es gibt verschiedene Prozessführungen, zum Beispiel kann zu Beginn der Haltephase eine erhöhte Temperatur von ca. 210 °C gewählt werden, dadurch soll die Aufspaltung harter Biomasse begünstigt werden. Nach der Haltephase, also wenn die Reaktionen größtenteils abgeschlossen sind, kommt die Abkühlphase in welcher keine Energie mehr extern zugeführt wird. Sobald Temperaturen < 100 °C erreicht werden, kann der Druck abgelassen werden und mit dem Ausbau begonnen werden. (Ramke et al. 2010)

1.7.1 Prozessparameter

Folgende Prozessparameter können variiert werden und müssen dem gewünschten Produkt angepasst werden.

Ausgangsmaterial

Studien, durchgeführt durch Ramke et al. (2010), zeigten Unterschiede im Bezug auf die mögliche Tiefe der Karbonisierung bei Verwendung von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien. Wesentliche Einflussfaktoren sind:

- Anorganische Bestandteile
- Anteile an lignocellulärer Biomasse („harte Biomasse“)
- Anteile an Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen

Ein hoher Anteil an anorganischen Bestandteilen (z.B.: in Faulschlamm) führt zu geringeren Heizwerten der HTC-Kohlen. Eine hohe Fraktion von Lignocellulose benötigt höhere Prozesstemperaturen sowie eine längere Verweilzeit, jedoch führt dies zu einer besseren Kohlenstoffausbeute im Feststoff. HTC-Kohle ähnlich bituminöser Braunkohle erhält man, wenn im Ausgangsmaterial Kohlenhydrate, Fette und Proteine in höheren Anteilen vorkommen. Ramke et al. (2010) teilte die HTC-Kohlen in vier Gruppen ein:

- perfekt karbonisierbar: z.B.: Zitrusfrüchte, Monosubstrate
- sehr gut karbonisierbar: z.B.: Treber, Rübenschnitzel
- gut karbonisierbar: z.B.: Bioabfall, Blätter, Grünschnitt, Hackschnitzel, Stroh
- schlecht karbonisierbar: z.B.: Schlämme, Gärreste

Prozesstemperatur

Wie bei chemischen Reaktionen spielt auch bei der Hydrothermalen Karbonisierung die Reaktionstemperatur eine große Rolle. Bergius (1928) fand schon heraus, dass durch eine Erhöhung der Prozesstemperatur um 10 K eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit nach sich bringt. Dabei führte er Inkohlungsreaktionen bei verschiedenen Stoffen in einem Temperaturgebiet von 170 – 340 °C und in Versuchszeiten von 1 – 230 Stunden durch. Weiters bestimmte Bergius unabhängig von der Temperatur-Zeit-Paarung einen maximal zu erreichenden Kohlenstoffgehalt von etwa 84 Gew-%, der nicht überschritten werden kann. Ramke et al. (2010) führte die meisten seiner Versuche bei ca. 180°C durch. Für Biomassen mit geringem Anteil an Lignocellulose reichte diese Temperatur völlig aus, jedoch wurden für höhere Anteile im Ausgangsmaterial keine guten Ergebnisse gewonnen. Hierfür wurde für ca. 1,5 Stunden zu Beginn des Versuches eine erhöhte Temperatur von 230 – 235 °C verwendet. Eine Herabsetzung der Temperatur auf ca. 180 °C nach den 1,5 Stunden führte zu einer guten HTC-Kohlen Qualität. Demnach werden innerhalb der Dauer bei erhöhter Temperatur Kohle-Monomere gebildet, die in der zweiten kühleren Phase zu HTC-Kohle polymerisieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Temperatur einen entscheidenden Prozessparameter bei der HTC darstellt. Jedoch, hängt die Prozesstemperatur auch stark von dem zu behandelnden Ausgangsmaterial und deren Zusammensetzung ab. Eine richtige Temperaturführung sollte auf das gewünschte Produkt mit deren speziellen Eigenschaften abgestimmt werden.

Einfluss des Druckes

Durch eine Erhöhung der Temperatur und/oder der Zugabe von Fluiden in den Reaktionsraum wird der Druck isotropisch erhöht. Funke und Ziegler (2010) unterscheiden zwischen einem Reaktionsdruck und einer Komprimierung. Durch steigenden Reaktionsdruck wird sowohl die Dehydratisierung als auch die Decarboxylierung verzögert, was sich negativ auf die Karbonisierung auswirkt. Jedoch hat dieser Effekt nur einen geringen Einfluss. Vorteile eines erhöhten Reaktionsdruckes sind einerseits eine erleichterte Extraktion aus pflanzlichem Material und andererseits eine bessere Löslichkeit der im Material eingeschlossenen

Luft im Wasser. Die Komprimierung erhöht durch die Verdichtung die Energiedichte der HTC-Kohle sowie könnte eine Brikettierung der Biokohle erleichtert werden.

Der Einfluss des Druckes spielt also im Wesentlichen eine geringere Rolle und ist in erster Linie zur Aufrechterhaltung der Sattdampfbedingung von Wasser erforderlich.

Einfluss der Zeit

Die Hydrothermale Karbonisierung ist vergleichsweise ein eher langsamer Prozess. Die Reaktionszeiten von veröffentlichten Studien liegen zwischen 1 – 72 Stunden. Der Einfluss der Zeit kann geringer angesehen werden, als der Einfluss der Temperatur. Die Reaktionszeit hat keinen Einfluss auf die Struktur der HTC-Kohle, jedoch kann sie sich positiv auf die Ausbeute auswirken, da eine längere Reaktionszeit mehr Zeit für Polyreaktionen zulässt und so mehr Kohlenstoff in der festen Phase gebunden wird. Kurze Reaktionszeiten können schon eine deutliche Steigerung des Brennwertes von Biokohle bewirken, jedoch kann dies auch durch die Extraktion von löslichen Substanzen verursacht werden. Weiters unklar ist zur Zeit auch noch welcher Reaktionsmechanismus bei der HTC der geschwindigkeitsbestimmende ist. Heterogene Reaktionen laufen meist transportkontrolliert ab, vor allem bei porösen Substanzen wie Biomasse, welche zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt führen können. Polyreaktionen laufen hingegen eher langsam ab und brauchen eine gewisse Zeit bis der max. Kohlenstoffgehalt der HTC-Kohle erreicht ist. (Funke 2012)

Einfluss des pH-Wertes

Während der HTC fällt der pH-Wert automatisch. Eine Vielzahl von organischen Säuren wie zum Beispiel Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure oder Lävulinsäure werden als Zwischenprodukte gebildet. In Experimenten mit verschiedenen Säuren und Basen wurden signifikante Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Produkteigenschaften beobachtet. Ein hoher pH Wert führt zu HTC-Kohle mit höherem Bitumengehalt. Unter sauren Bedingungen wird die Hydrolyse von Cellulose im Vergleich zu einer neutralen Umgebung begünstigt. Die Wirkung von CO₂ als Säure-Katalysator (z. B. bei Ionisierung zu Kohlensäure) wurde ebenfalls

beobachtet. Die Auswirkungen der sauren Bedingungen auf andere Reaktionsmechanismen, wie Decarboxylierung und Polykondensation sind noch weitgehend unbekannt. (Funke und Ziegler 2010)

Einfluss von Katalysatoren

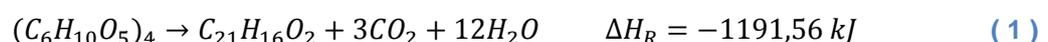
Es ist wichtig, ein Verständnis über den Katalyse-Mechanismus beim HTC-Verfahren bei der Bildung von kohlenstoffhaltigen Materialien und der damit verbundenen Oberflächenmodifizierung zu erhalten. Yu et al. (2004) berichtet über die effektive Beschleunigung der Hydrothermalen Karbonisierung von Stärke in Gegenwart von Metallionen (Eisenionen). Außerdem führt die Synthese in Richtung Metall-Kohlenstoff-Nanostrukturen. Die Anwesenheit von $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ bei der Karbonisierung von Reiskörnern führt zu 5 nm großen Produkten die aus einzelnen Kohlenstoffnanofasern zusammengesetzt sind. (Hu et al. 2008)

Titirici und Antonietti (2010) verwendeten Fe^{2+} -Ionen, wodurch sowohl hohle also auch massive Kohlenstoff-Mikrokugeln gewonnen wurden. Im Gegensatz dazu führt die Anwesenheit von Fe_2O_3 -Nanopartikeln zu sehr feinen, seilartigen Kohlenstoff-Nanostrukturen, die an ungeordnete Nanoröhrchen erinnern.

Damit von Beginn an ein saures Milieu vorherrscht wird Zitronensäure zugegeben. Die Zugabe von Metallionen erscheint nur sinnvoll bei der Erzeugung von bestimmten nanostrukturierten Materialien, jedoch für die Verwendung der HTC-Kohle als Brennstoff oder Bodenverbesserer unwirtschaftlich und kontraproduktiv. (Glasner et al. 2011)

1.8 Reaktionsmechanismus

Nur für reine Stoffe wie Glucose, Cellulose oder Lignin lassen sich genaue Reaktionswege formulieren. Bergius (1928) formulierte die Bruttogleichung (1) für die Konversion von Cellulose mittels HTC wie folgt:



Die Reaktionswärme ermittelte Bergius aus dem Vergleich der Heizwerte von Edukt und Produkt sowie der dazugehörigen Massenbilanz. Titirici et al. (2007) formulierte die Gleichung (2) für die Dehydratation von Glucose wie folgt:



Dabei wurde aber in der Gleichung das CO_2 , das während des Prozesses gebildet wird, nicht berücksichtigt. Es wird lediglich der generelle Reaktionsweg gezeigt. Die tatsächlich ablaufenden Reaktionen sind weitaus komplexer, wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Daher werden in der Literatur nur Reaktionsmechanismen für Monosubstrate wie Glucose, Cellulose beschrieben. Tatsächlich laufen aber viele verschiedene Reaktionen, die wichtigsten sind Hydrolyse, Dehydratisierung, Decarboxylierung, Polyreaktionen und Aromatisierung, parallel ab. Diese Reaktionen lassen sich nicht in zeitlich voneinander getrennte Reaktionsschritte einteilen. Die grundlegenden Reaktionsmechanismen werden nun noch kurz beschrieben.

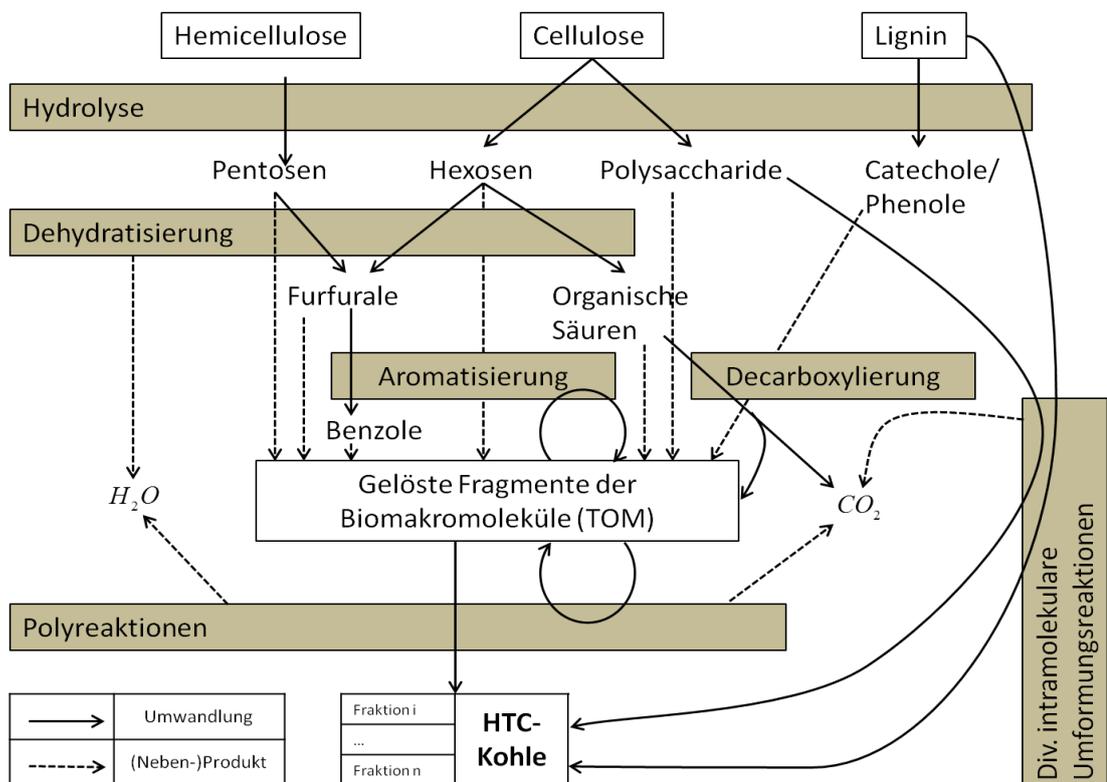


Abbildung 5: Grundlegende Reaktionsmechanismen der Hydrothermalen Karbonisierung (Struktur nach Funke 2012)

1.8.1 Hydrolyse

Bei der Hydrolyse werden chemische Verbindungen durch Reaktion mit Wasser abgespalten. Beim HTC-Prozess kommt es zu einer Spaltung von Ester- und Etherbindungen, die in Bio-Makromolekülen überwiegen. Während Lignin hauptsächlich aus einfachen Kohlenstoff- und Etherbindungen besteht, weisen Hemicellulosen auch Esterbindungen auf. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Chemikalien (Furfural, Ethyl-, Methylalkohole, Essigsäure, Phenole) entstehen dabei durch die Hydrolyse. Grundsätzlich ist die Hydrolyse von Biomasse diffusionsgesteuert, sie ist also weniger von der Temperatur abhängig. Wird das Ausgangsmaterial gut durchströmt, kann die Hydrolyse schon in wenigen Minuten abgeschlossen sein. Weitere Hydrolysereaktionen erzeugen aus Hydroxymethylfurfural (HMF) Lävulin- und Ameisensäure. (Funke 2012)

1.8.2 Dehydratisierung

Grundsätzlich handelt es sich bei der Dehydratisierung um die Abspaltung des chemisch gebundenen Wasserstoffs in Form von Wasser. Diese Reaktion führt schon zu einer Karbonisierung da sich die H/C und O/C Verhältnisse verringern.

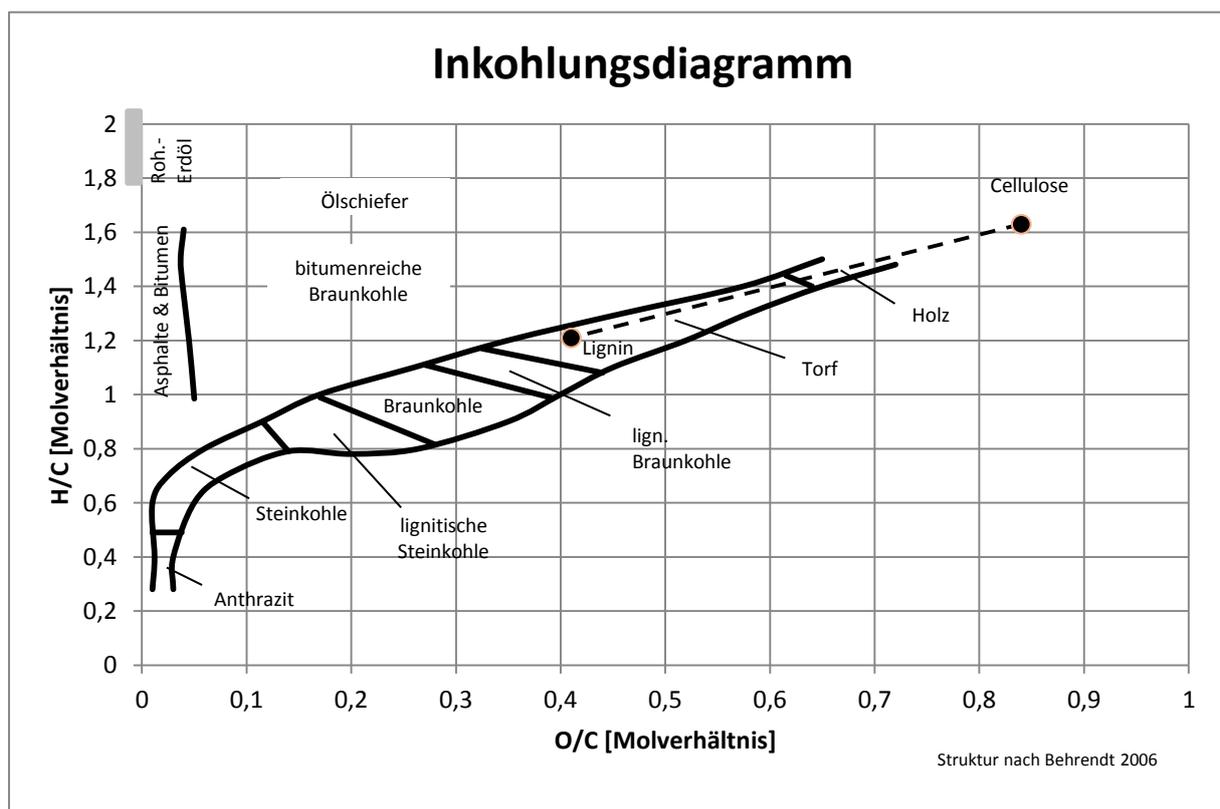


Abbildung 6: Inkohlungsdiagramm nach Van Krevelen (Behrendt 2006)

Durch eine Verringerung des H/C und O/C Verhältnisses bestreitet die Biomasse den Weg ausgehend von Holz und anderem pflanzlichen Material über Torf, verschiedene Formen der Braunkohle, zu den Steinkohlen und schließlich zu den Anthraziten (siehe Abbildung 6).

Durch die Dehydratisierung werden vor allem Hydroxylgruppen eliminiert, dadurch wird die HTC-Kohle hydrophober als das Ausgangsmaterial wodurch eine nachfolgende Entwässerung erleichtert wird. (Funke 2012)

1.8.3 Decarboxylierung

Unter Decarboxylierung versteht man die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid Molekülen. Dabei kommt es zu einem Zerfall von Carboxyl- und Carbonylgruppen oberhalb von 150 °C. Carboxylgruppen zerfallen zu CO₂ und Carbonylgruppen zu CO. Bei der HTC entsteht jedoch mehr CO₂ als durch den Zerfall der Carboxylgruppen entstehen sollte. Daher sind noch weitere Mechanismen für die CO₂ Bildung verantwortlich. Die durch Hydrolyse von Cellulose gebildete Ameisensäure wird ebenfalls bei hydrothermalen Bedingungen zu CO₂ und H₂O decarboxyliert. Weitere Entstehungsmöglichkeiten könnten Kondensationsreaktionen oder die Zerstörung von intramolekularen Bindungen sein. (Funke und Ziegler 2010)

1.8.4 Polyreaktionen

Die durch die Abspaltung von Carboxyl- und Hydroxylgruppen gebildeten reaktiven Makromoleküle führen zu sogenannten Polyreaktionen. Hervorzuheben ist vor allem die Polykondensation, im speziellen die Aldolkondensation, die vor allem an der Entstehung der HTC-Kohle verantwortlich ist. Ebenfalls auftreten kann Radikalpolymerisation, jedoch werden freie Radikale durch vorhandenes Wasser gesättigt, wodurch diese Reaktion eine eher untergeordnete Rolle spielt. Geschwindigkeitsbestimmend bei den Polyreaktionen ist vor allem die Temperatur, jedoch muss auch eine gewisse Konzentration an Monomeren gegeben sein, da sonst die Polyreaktionen nicht fortschreiten können. (Funke und Ziegler 2010)

1.8.5 Aromatisierung

Gebildet werden die aromatischen Strukturen unter hydrothermalen Bedingungen aus (Hemi-)Cellulose. Die aromatischen Verbindungen sind einerseits wichtig für die Eliminierung von Radikalpolymerisation, da sie als Wasserstoffdonator agiert und andererseits können sie als Grundbaustein der HTC-Kohle gesehen werden. Daher gibt es auch Ähnlichkeiten in der Skelettstruktur von HTC-Kohle und natürlicher Kohle. Die Aromatisierung ist stark temperaturabhängig und startet oberhalb von 270 °C. (Funke und Ziegler 2010)

1.8.6 Weitere Reaktionsmechanismen

Neben den Hauptreaktionen gibt es auch noch weitere Nebenreaktionen wie Umformungsreaktionen, Demethylierung, pyrolytische Nebenreaktionen oder Fischer-Tropsch ähnliche Reaktionen. Deren quantitative Rolle ist aber eher gering einzustufen. (Funke 2012)

Es gibt also noch großen Forschungsbedarf um die bei der HTC vorkommenden Reaktionen noch besser verstehen zu können. Viele komplexe Reaktionen finden während des HTC-Prozesses hintereinander bzw. auch gleichzeitig ab. Eine genaue Bestimmung aller teilhabenden Reaktionen ist für das Verständnis des Prozesses sowie die Errichtung von großtechnischen Anlagen unumgänglich.

1.9 HTC-Produkte

Durch die Hydrothermale Karbonisierung erhält man neben einer festen Phase (Biokohle) noch eine flüssige Phase, auch Prozesswasser genannt, und eine Gasphase.

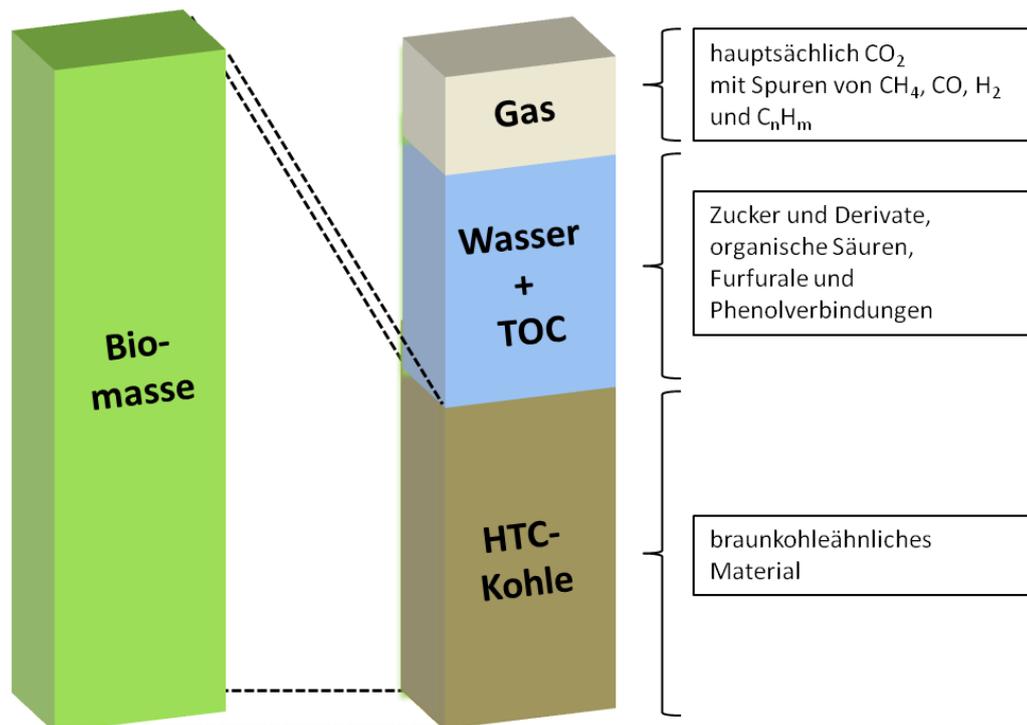


Abbildung 7: HTC-Produkte nach deren Aggregatzustand (Struktur nach Funke und Ziegler 2010)

Abbildung 7 zeigt wie sich der Kohlenstoff ungefähr auf die verschiedenen Phasen aufteilt. Demnach verbleibt der größte Anteil an Kohlenstoff in der festen Phase, ein geringer Anteil geht in die Gasphase über (CO_2) und der Rest bleibt als kleine Kohlenstoffpartikel in der flüssigen Phase. Der TOC (total organic carbon) Gehalt gibt Auskunft über den gesamten organischen Kohlenstoff der sich im Prozesswasser befindet. (Funke und Ziegler 2010)

1.9.1 Biokohle

Wichtige Einflussgrößen für eine energetische Nutzung von Biokohle sind unter anderem die Elementarzusammensetzung, Energiedichte, Rauchgasmenge, Abbrandverhalten, Verbrennungstemperatur, Brennwert und der Wassergehalt. Bei einem Vergleich der künstlich hergestellten Kohle mit natürlicher Kohle wurde ersichtlich, dass sie ähnliche chemische Eigenschaften besitzen, jedoch unterscheidet sich die Biokohle in den physikalischen Eigenschaften von Braun- oder Steinkohle. Momentan handelt es sich bei Biokohle noch nicht um einen standardisierten und genormten Brennstoff. Deren Eigenschaften sind sehr stark abhängig von der gewählten Prozessführung und der eingesetzten Biomasse. Für die Eignung der Biokohle bei Co-Feuerung bzw. als Ersatz für fossile Energieträger sind eine Analyse des Ascheschmelzverhaltens und eine Betrachtung aschebildender Elemente erforderlich. Anorganische Bestandteile wie zum Beispiel Calcium und Magnesium erhöhen den Ascheschmelzpunkt, Kalium und Natrium senken ihn. Bei Untersuchungen des Ascheschmelzverhaltens von Biokohle aus Birtreber wurde beobachtet, dass sich durch den Konversionsprozess das Schmelzverhalten insgesamt verschlechtert hat. (Schwark et al. 2013)

Funke und Ziegler (2010) fanden heraus, dass Kohle aus Lignin zu einem geringeren Wasserstoffgehalt neigt und Kohle aus Zellulose zu einem höheren Kohlenstoffgehalt neigt.

Ramke und Blöhse (2010) charakterisiert die HTC-Biokohle wie folgt. Typisch für die Biokohle sind seine braune Farbe nach der Trocknung, seine poröse Struktur und ein teilweiser Erhalt seiner pflanzlichen Struktur nach der Karbonisierung. Aufgrund von pulverförmigen Eigenschaften des Produktes sind Staubexplosionen bei völliger Trocknung nicht ausgeschlossen.

1.9.2 Prozesswasser

Die Hauptbestandteile der wässrigen Phase sind Aldehyde und Carbonsäuren wie Propionsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Die Aldehyde verhalten sich mit ansteigender Reaktionszeit eher wie Zwischenprodukte während die Carbonsäurekonzentration zunimmt. Ein Zwischenprodukt wäre zum Beispiel das Hydroxymethylfurfural (HMF) welches sein Maximum schon nach wenigen Stunden

erreicht und danach wieder abreagiert. Ebenfalls entstehen Fructose und Glucose. (Liebeck et al. 2013)

Ramke und Blöhse (2010) untersuchten verschiedene Prozesswässer, daraus ergaben sich Werte für den BSB₅ (Biochemischer Sauerstoffbedarf) zwischen 10.000 – 40.000 mg/L und für den CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) 14.000 – 70.000 mg/L. Zum Vergleich, bei häuslichen Abwässern liegt der CSB zwischen 400 – 800 mg/L und der BSB₅ beträgt etwa die Hälfte vom CSB. Weiters betrug der Mittelwert für den TOC (total organic carbon) ca. 17.000 mg/L. Alle organischen Belastungen sind substrat- und prozessabhängig. Schwark et al. (2013) untersuchten ebenfalls das Prozesswasser von der Umsetzung von Rindenmulch (185 °C, 2 Stunden). Dabei erhielten sie für den CSB 25.600 mg/L, einen niedrigen pH-Wert von 3-4, einen Gesamtphosphorgehalt von 69 mg/L und einen Gesamtstickstoffgehalt von 287 mg/L. Aufgrund der Verunreinigungen in Prozesswässern ist eine Vorreinigung unabdingbar. Für eine Einleitung von Abwässern ins Kanalnetz müssen Grenzwerte laut Abwasserverordnung eingehalten werden. An der FH Gießen-Friedberg untersuchten Schwark et al. (2013), unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Theilen, die Reinigungsleistung einer biologischen Aufbereitung des Prozesswassers (Grünschnitt, 3 Stunden, 215 °C). In einer Laborkläranlage, die einer kommunalen Kläranlage ähnelt, wurde das Prozesswasser untersucht. Dabei wurde eine CSB-Abbaurrate von 80 – 87 % und bei BSB₅ >98 % erreicht. Der Phenolindex im Mittel von 27 mg/L wurde auf 0,01 mg/L reduziert und der pH-Wert neutralisiert. Analysen des Klärschlammes nach deutscher Klärschlammverordnung 1992 und 20.08.2010 ergaben keine Auffälligkeiten. Jedoch für den Einsatz als Düngemittel nach Düngemittelverordnung müsste eine zusätzliche Kennzeichnung erfolgen. Einige Schwellenwerte wurden dabei überstiegen, zum Beispiel Phosphat um das 7-fache, der organische Anteil um das 17-fache, der Eisengehalt um das 3-fache und auch Schwermetalle (Nickel, Cadmium, Quecksilber) haben Schwellenwerte überschritten. Auch bei geschickter Prozesswasserrückführung wird aufgrund der Dehydratisierung Abwasser anfallen. Diese Prozesswassermengen müssen entweder behandelt (Reinigung) oder angemessen entsorgt werden. Durch die Prozesswasserrückführung können höhere Kohlenstoffgehalte in der festen Phase erreicht werden, da die flüssige Phase (Prozesswasser) schon mit Kohlenstoff gesättigt ist.

1.9.3 Gasphase

Neben dem Feststoff und der wässrigen Phase entsteht beim Konversionsprozess auch noch eine Gasphase. Der Hauptbestandteil der sich dabei bildet ist CO_2 mit Spuren von CO und CH_4 . Mit einer Kohlenstoffeffizienz von nur 0,5 % ist ihr Anteil an der Gesamtreaktion jedoch nur sehr gering. Liebeck et al. (2013) fanden weiters heraus, dass bei der Karbonisierung (200 °C, 20 Stunden) von Cellulose nur 10ml/g Feststoff und bei Glucose 21 ml/g Feststoff gebildet werden.

Schwark et al. (2013) wiesen auch erhebliche Mengen an Schwefelwasserstoffen nach. Neben der Hauptkomponente Kohlendioxid wurde auch Stickstoff und Sauerstoff detektiert, das liegt daran da zu Beginn des Versuchs noch Luft im Reaktor ist. Die Zusammensetzung des Gasphase ist abhängig vom verwendeten Inputmaterial. Weiters nachgewiesen werden konnten sogenannte flüchtige organische Verbindungen (VOC) wie Glykolverbindungen, Ester, Siloxane und sonstige Verbindungen, zum Beispiel Isovaleraldehyd, Methylbutanol, Methylfuran und verschiedene Schwefelverbindungen.

Bei Versuchen durch Ramke und Blöhse (2010) wurden durchschnittlich 40 bis 50 NL/kg TS Input gebildet. Die Konzentrationen von CO_2 lagen dabei zwischen 70 – 90 vol-%. Neben CO_2 wurden auch zwischen 1 – 10 % Kohlenwasserstoffe gebildet. In die Gasphase gehen bei der Hydrothermalen Karbonisierung etwa 4,5 – 9,4 % des Input-Kohlenstoffs.

Auch hier wird man die Gasphase aufgrund umweltrelevanter und gesetzlicher Richtlinien einer Nachbehandlung unterziehen müssen. Da der Hauptbestandteil jedoch aus CO_2 besteht und keine großen Mengen anfallen, wird sich der Aufwand in Grenzen halten.

1.10 Verwendung der Biokohle

1.10.1 HTC-Kohle als Brennstoff

Natürlich kann die HTC-Kohle als Ersatz für fossile Brennstoffe dienen. Aufgrund der höheren Energiedichte als das Ausgangsmaterial hat die Biokohle eine gute Transportfähigkeit und außerdem hat sie eine bessere Lagerfähigkeit, da sie hydrophober ist. (Glasner et al. 2011)

Auch interessant sind die Resultate von Lu et al. (2011), die die Möglichkeit zur Behandlung von Siedlungsabfällen untersuchten. Dabei wurden Siedlungsabfälle (MSW) aus Japan, Indien und China karbonisiert, welche einen hohen organischen Anteil aufweisen. Sie beobachteten einen Anstieg des Energiegehaltes pro Masse (MJ/kg) und pro Volumen (MJ/m³).

Tabelle 3: Heizwerte vor und nach HTC von Siedlungsabfällen (Lu et al. 2011)

	Ausgangsmat.		HTC-Kohle		Differenz		Zunahme	
	MJ/kg	MJ/m ³	MJ/kg	MJ/m ³	MJ/kg	MJ/m ³	MJ/kg	MJ/m ³
Japan MSW	16,1	1.771	16,4	11.316	0,3	9.545	1,9 %	539 %
Indien MSW	15,7	1.884	17,9	12.888	2,2	11.004	14,0 %	584 %
China MSW	17,6	1.936	24,9	17.430	7,3	15.494	41,5 %	800 %

Wie aus Tabelle 3 sehr gut ersichtlich ist, nimmt der Energiegehalt pro kg lediglich um das 1,02 bis 1,41 fache zu. Im Vergleich dazu nimmt der Energiegehalt pro m³ um das 5,39 bis 8 fache zu.

1.10.2 HTC-Kohle als Bodenverbesserer

Die mittels HTC hergestellte Biokohle könnte als wichtiger Bestandteil für die Herstellung von Terra Preta, „schwarze Erde“, verwendet werden. Im Amazonas wurden kleine Flächen mit Terra Preta Böden gefunden, die sehr humusreich sind. Ureinwohner des Amazonas haben vor einigen hundert Jahren organische Abfälle wie zum Beispiel Pflanzenreste, Küchenabfälle, Fischgräte, mit Tonscherben und Holzkohle vermischt und in die Böden eingebracht. Entstanden sind daraus sehr

nährstoffreiche Böden, die durch ihre schwarze Farbe gekennzeichnet sind. Die Holzkohle spielt für die Fruchtbarkeit der Terra Preta eine wichtige Rolle, da sie als Nährstoffspeicher fungiert und bei reichlich Niederschlag vor dem Auswaschen schützen soll. (Engelmann 2010)

Ein ebenso wichtiger Vorteil ergibt sich durch Verwendung der Biokohle als Bodenverbesserer dadurch, dass die Kohle im Boden als Kohlenstoffspeicher dient und damit einen großen Beitrag zum Klimaschutz leisten kann. Befürworter dieser „Wundererde“ erhoffen sich, dass die konventionelle Landwirtschaft davon profitieren kann und dass auf die Verwendung von Mineraldüngung und chemischen Pflanzenschutzmitteln verzichtet werden kann. Zur Zeit gibt es jedoch kaum Ergebnisse, die all diese Vorteile der Terra Preta untermauern würden. Der Wissenschaftler, Prof. Glaser der Universität Halle, versucht mit ersten Feldversuchen offene Fragen zur Terra Preta zu beantworten. Viele Landwirte versuchen schon jetzt durch Fruchtfolge-Rotationen, dem Zwischenfruchtanbau und dem Einsatz von organischen Düngern (Wirtschaftsdünger, Stroh) die Humusversorgung der Böden zu sichern. Damit man eine Terra Preta erhalten würde, müssten noch ca. 10 – 20% Holzkohle eingearbeitet werden. Die Kosten für die Herstellung und für die Ausbringung von Terra Preta sind aus heutiger Sicht noch zu groß und es wird wohl noch einige Jahre dauern bis die Landwirtschaft davon profitieren kann. (Kluge, Reinhold 2013)

HTC-Kohle ist nicht zu vergleichen mit Holzkohle aus Pyrolyseverfahren. Die pyrolytisch hergestellte Kohle ähnelt Steinkohle und die HTC-Kohle ähnelt Braunkohle und ist daher auch weniger stabil gegen Abbauprozesse. Biokohle (HTC-Kohle) hat heterogene Eigenschaften, welche von der zugeführten Biomasse und dem Herstellungsverfahren abhängen. Ein großes Risiko der Biokohle sind, die noch geringen Kenntnisse über einen Schadstoffeintrag in die Böden und – austrag in die Gewässer. Hier herrscht noch ein großer Nachholbedarf an Forschung. Schwermetalle wie Kupfer oder Zink, organische Schadstoffe wie zum Beispiel polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) können mit der Biokohle in das Erdreich gelangen und so das Bodenmilieu erheblich verändern. Aufgrund der großen Oberfläche, die Biokohle besitzt, hat sie gute adsorbierende Eigenschaften. Dies kann dazu führen, dass höhere Mengen an Nährstoffen und

Pflanzenschutzmitteln zugesetzt werden müssen und außerdem ist das Freisetzungspotenzial der Biokohle noch unklar. (Seith et al. 2013)

Kullmann et al. (2013) fanden heraus, dass die Temperatur einen größeren Einfluss als die Verweildauer im Reaktor auf die Qualität der HTC-Biokohle als Bodenhilfsstoff hat. So hat eine über 4 Stunden und 190 °C hergestellte HTC-Biokohle einen negativen Einfluss auf das Pflanzenwachstum und eine über 4 Stunden und 199 °C produzierte HTC-Biokohle einen positiven Effekt, ähnlich wie Pyrolyse-Biokohle, auf das Pflanzenwachstum. Ein zunehmender Karbonisierungsgrad wirkt sich ebenfalls positiv auf das Pflanzenwachstum aus. Weiters negativ auf das Wachstum auswirken könnte sich eine beobachtete temporäre Stickstoff Sperre bei geringer karbonisierter Biokohle und das Vorhandensein von phytotoxischen Substanzen.

Holweg (2012) untersuchte die Wirkung von Pflanzenkohlen auf die Bodenbiologie auf Basis der Regenwurmaktivität. Die HTC-Kohle verursachte bei den Regenwürmern eine starke Vermeidungsreaktion, wahrscheinlich aufgrund des hohen Anteiles von Prozesswassers mit den enthaltenen organischen Verbindungen wie zum Beispiel Alkohole, Phenole und organische Säuren. Jedoch hatte sich dieser Effekt nach einjähriger Lagerzeit im Boden verflüchtigt, was darauf rückzuführen ist, dass sich die organischen Verbindungen abgebaut haben. Zum Vergleich, Pyrolyse-Biokohle hatte einen ähnlich negativen Einfluss auf die Regenwürmer. Eine Zugabe von Kompost und Gärresten zur HTC-Kohle konnte auch keine Besserung bringen, bei der Pyro-Kohle jedoch schon.

Steinbeiss, Gleixner und Antonietti (2009) untersuchten die Effekte von Biokohle auf die Bodenkohlenstoffbilanz und auf die mikrobielle Aktivität des Bodens. Die Autoren fanden heraus, dass die zugesetzte Biokohle in Böden die Fruchtbarkeit verbesserte und es dabei zu einer Stimulierung der Bodenmikroorganismen kam. Unterstützt wurde dies durch den Wasserspeicher-Effekt und durch die Kationenaustauschkapazität durch die riesige Oberfläche der Biokohle. Weiters wurde beobachtet, dass Mikroorganismen den Kohlenstoff der Kohle annehmen. Verschieden Arten von Biokohle werden von unterschiedlichen Mikroorganismen genutzt. So wird die aus Hefe hergestellte Biokohle von AM-Pilzen (Arbuskulären Mykorrhizapilze) bevorzugt und die Glukose-Biokohle von „gramnegativen“ Bakterien.

HTC-Biokohle kann also nicht ohne weiteres als Bodenhilfsstoff verwendet werden, da es noch sehr viele Unsicherheiten bezüglich Schadstoffeintrag und noch ungewissen Risiken gibt. Verfahrenstechnisch kann Biokohle ohne weiteres hergestellt werden, durch Pyrolyse, Vergasung oder Hydrothermalen Karbonisierung, jedoch sind die Mengen die benötigt würden noch viel zu gering. In naher Zukunft könnte sich die Biokohle immer mehr durchsetzen, alleine schon aufgrund der Kohlenstoff-Sequestrierung im Boden und der damit hergehenden Senkung des CO₂ Ausstoßes.

1.10.3 HTC zur Herstellung von Nanostrukturen und Hybridmaterialien mit anorganischen Verbindungen

Kohlenstoff-Nanomaterialien besitzen ein großes Potenzial und spielen eine zentrale Rolle in vielen wissenschaftlichen Disziplinen. Sie finden dabei Anwendung in Bereichen wie zum Beispiel die Erforschung alternativer Energiequellen, nachhaltiger chemischer Technologien, leistungsfähiger Energiespeichermaterialien oder auf dem Gebiet der Mikroelektronik. Die Vorteile von Kohlenstoff liegen auf der Hand, reichhaltiges natürliches Vorkommen, eine geringe Dichte und eine hohe chemische und thermische Beständigkeit. Es gibt verschiedene nanostrukturierte Kohlenstoffstrukturen wie zum Beispiel Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs), Kohlefasern, Graphen oder Nanodiamant. Sie werden verwendet in wiederaufladbaren Lithiumionen-Batterien, als aktive Katalysatorkomponenten, als faserverstärkte Komponenten in der Automobilindustrie und der Luftfahrt oder als aktive Komponenten in organisch-elektronischen Anwendungen. Hohe Produktionskosten verhindern bisher weitgehend eine industrielle Anwendung. Gängige physikalische Herstellungsmethoden sind die Synthese in elektrischen Lichtbögen, die Laserablationstechniken, die oxidative Verbrennung einfacher molekularer Vorstufen und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Ihr Nachteil besteht darin, dass die Produkte mit amorphem Material sowie mit Produkten mit strukturellen Defekten verunreinigt sind. Neben den physikalischen Methoden gibt es noch organisch-synthetische Methoden, welche zur Herstellung von Fullerenen verwendet werden, allerdings lassen sich diese Methoden nicht auf die äußerst stabilen Kohlenstoff-Nanoröhren umsetzen. Die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren für nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien ist hier

unumgänglich. Die HTC ist ein zukunftssträchtiger Ansatz zur Herstellung von Kohlenstoffnanokugeln aus Kohlenhydratvorstufen. Als möglicher Mechanismus für die Herstellung von Kohlenstoff-Kugeln im Mikrometerbereich wurde eine Art von Emulsionspolymerisation vorgeschlagen. Zur Zeit ist über den genauen Mechanismus dieser Umwandlung kaum etwas bekannt. In Polykondensationsreaktionen dehydratisieren und polymerisieren benachbarte Zuckermoleküle beim Erhitzen. In der Zeit in der der Prozess abläuft bilden sich vermutlich amphiphile Spezies, die unter Phasentrennung zu sphärischen Partikeln agglomerieren, sobald die kritische Mizellbildungskonzentration erreicht ist. Nach der Keimbildung wachsen die Mizellen solange, bis die umgebende Lösung an Vorstufenmolekülen verarmt ist. (Hoheisel et al. 2010)

Sun und Li (2004) untersuchten die Größe der Kohlenstoff-Kugeln bei zeitlicher Abhängigkeit des Wachstumsprozesses. Sie fanden heraus, dass der Durchmesser der Kugeln von 200 bis 1500 nm je nach Reaktionszeit variierte. Durch das Abscheiden von Silber- und Palladiumpartikeln auf der Oberfläche der Kohlenstoffnanokugeln konnten Komposite hergestellt werden. Werden bei der Hydrothermalsynthese Silberkolloide hinzugefügt, kommt es zu einer Befüllung der Kohlenstoff-Kugeln mit den Silberkolloiden. Nach einer anschließenden Adsorption von Palladiumnanopartikeln erhält man Nanostrukturen mit drei Schichten (Silber-Kohlenstoff-Palladium). Yu et al. (2004) stellten eindimensionale Hybridstrukturen her. Durch die hydrothermale Behandlung von Glucose oder Stärke in wässriger AgNO_3 -Lösung entstanden Kohlenstoff-ummantelte Nanodrähte aus Silber, mit einer Länge von mehreren Mikrometern und einem Durchmesser von 200 – 250 nm. Luo et al. (2005) karbonisierten Poly(vinylalkohol) (PVA) in Gegenwart von AgNO_3 und erhielten dadurch Kohlenstoff-ummantelte und über die Hülle vernetzte, mehrere Mikrometer lange Silber-Nanofasern. Hu et al. (2010) erzeugten mittels high-temperature HTC (800°C) gut kristallisierte multi-walled carbon nanotubes und mittels low-temperature HTC (bis 250°C) kohlenstoffhaltige Materialien mit typischen C-H-O Strukturen, die eine riesige Oberfläche aufweisen, von mikro- bis mesoporös reichen und sehr reaktionsfreudig sind.

Weiters wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Fructose als molekulare Vorstufe im hydrothermalen Prozess ausschließlich Kohlenstoff-Nanokugeln entstehen und mit Sucrose sowohl Fasern als auch Kugeln gebildet werden. Dies

zeigt die Abhängigkeit der sich ausbildenden Struktur von der verwendeten molekularen Vorstufe. Wie an den oberen Beispielen erkennbar ist, können mittels Hydrothormaler Karbonisierung auf einfachem und praktikablem Wege neuartige Kohlenstoff-Nanostrukturen oder Hybridmaterialien mit anorganischen Materialien hergestellt werden. Jedoch ist der Mechanismus der Karbonisierung auf molekularer Ebene bis heute noch unklar und auch der Einfluss der strukturdirigierenden Elemente muss noch aufgeklärt werden. (Hoheisel et al. 2010)

2 Methode

In diesem Abschnitt wird auf den Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung genauer eingegangen.

2.1 Versuchsaufbau

Die gesamten Versuche wurden in einem diskontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt, siehe Abbildung 8. Der Reaktor wurde am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien hergestellt und an die Universität für Bodenkultur Wien verliehen. Der Reaktor besitzt ein Innenvolumen von ca. 1,7 Litern und besteht aus zwei Teilen, einem Zylinder mit angeschweißtem Boden und einem Deckel. Der Reaktordeckel wird mit 16 Schrauben inklusive Scheiben und Muttern mit dem Flansch des Zylinders befestigt. Zwischen Flansch und Deckel wird eine Hockdruck-Dichtung eingesetzt. Auf dem Deckel befinden sich noch einige Instrumente um einerseits einen sicheren Betrieb gewährleisten zu können und andererseits um Prozessdaten aufzeichnen zu können. So befindet sich ein Sicherheitsventil mit einem Ansprechdruck von 25 bar auf dem Deckel, das verhindern soll, dass sich ein zu hoher Druck im Inneren des Reaktors aufbauen kann. Dann besitzt der Deckel noch zwei Öffnungen welche für die Temperatureaufzeichnung benötigt werden. In einer steckt ein Typ-K Temperaturelement, dieses ist mit der Heizung verbunden und in der anderen Öffnung ein PT1000 Temperaturelement. Und an die letzte Öffnung ist ein Rohr angeschweißt, an das ein Nadelventil angebracht ist, um den Druck manuell ablassen zu können. Vor dem Nadelventil wurde noch ein Drucksensor angebracht. Beheizt wird der Reaktor mit einer Heizschelle (Leistung 1800 W), die um den Zylindermantel befestigt wird und mit einem Temperaturregler mit einer Schaltleistung von 3680 W verbunden ist.

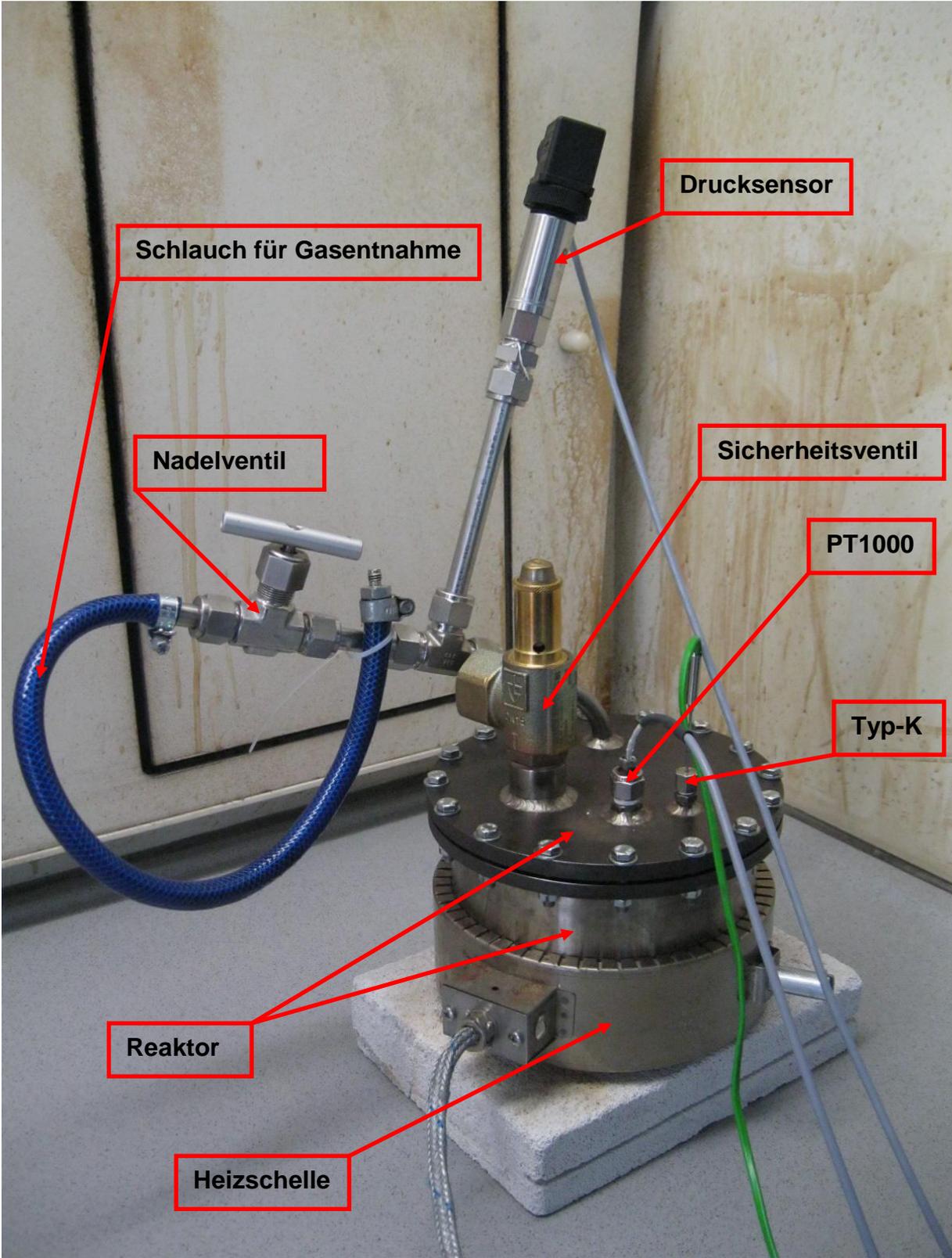


Abbildung 8: Bild & Beschreibung des Reaktors

Wie oben schon beschrieben wurde, wird der Reaktor extern durch eine Heizschelle die an einem Temperaturregler angeschlossen ist beheizt. In Abbildung 9 ist die gesamte Anlage zu sehen. Neben dem Temperaturregler wurde auch noch ein Arduino Uno, ein sogenanntes Mikrocontroller Board, mit analogen und digitalen Ein- und Ausgängen für die Aufzeichnung der Prozessparameter Druck und Temperatur verwendet. Beide Parameter werden auf einer Speicherkarte gespeichert, können aber auch auf einem Computer angezeigt werden. Zusätzlich wurde noch die Energie die bei jedem Versuch verbraucht wurde mittels eines Energyloggers von Voltcraft aufgezeichnet.

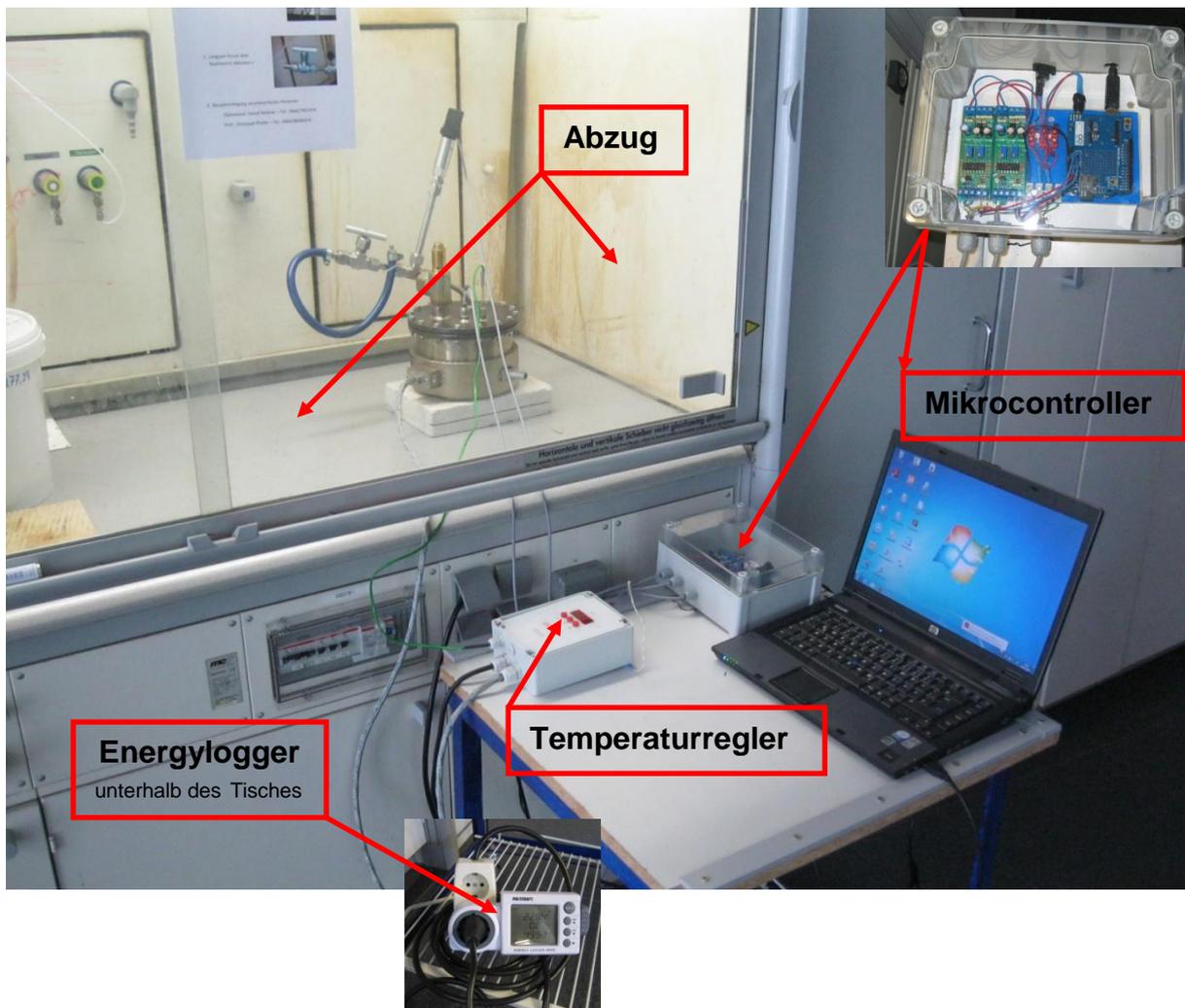


Abbildung 9: Bild der gesamten Anlage

2.1.1 Modifizierung und Kalibrierung

Bevor mit den Versuchen begonnen wurde, mussten noch einige Modifikationen am Reaktor vorgenommen werden. Ursprünglich wurde die Innentemperatur des Reaktors per Hand mitgeschrieben und der Druck wurde gar nicht aufgezeichnet. Deshalb wurde am Deckel eine nach innen führende Hülse angebracht, in die ein PT1000 Thermoelement eingeführt werden kann. Um neben der Temperatur auch den Druck aufzeichnen zu können wurde auch noch ein Drucksensor am Reaktordeckel angebracht. Der Drucksensor als auch die beiden Thermoelemente schicken ein Ausgangssignal zwischen 0 und 5 V an den Mikrocontroller, welcher das Signal in einen Wert umwandelt und ausgibt. Durch diese Modifizierungen konnten Temperatur und Druck automatisch aufgezeichnet werden, was zu einer großen Verbesserung führte.

Ein weiteres Problem wurde in der Diplomarbeit von Christian Preinknoll (Preinknoll 2013) über die Hydrothermale Karbonisierung wegen des Temperaturreglers festgestellt. Dabei wurde ursprünglich die Reaktormanteltemperatur für den Regler gemessen, was zu einem großen Temperaturgradient zwischen Innentemperatur und der Manteltemperatur führte. Dieses Problem konnte ziemlich einfach gelöst werden indem das Thermoelement am Reaktormantel entfernt wurde und das schon vorhandene Thermoelement Typ-K, das in den Reaktor führt, mit dem Regler verbunden wurde.

Als letzte Modifizierung wurde noch ein Schlauch nach dem Nadelventil angebracht und am anderen Ende eine Querschnittsverkleinerung um Gasproben aus dem Reaktor mit Gasprobensäckchen entnehmen zu können.

Kalibrierung der Thermoelemente

Die Kalibrierung der Thermoelemente wurde nach Betriebsanleitung durchgeführt. Um abschätzen zu können wie genau die Thermoelemente messen, wurden die Temperaturfühler und ein digitales Thermometer in Alufolie gewickelt und in einen kleinen aufgeheizten Backofen gehalten. Das Ergebnis war eine sehr gute Annäherung +/- 1 °C der Thermoelemente an das digitale Thermometer.

Kalibrierung des Drucksensors

Um zu sehen ob der Drucksensor noch kalibriert werden muss, wurden am Reaktor ein Manometer und eine Leitung von einer Argonflasche angebracht. Der Drucksensor wurde mit dem Mikrocontroller verbunden welcher den Messwert am Computer ausgibt. Auch hier konnten sehr gute Annäherungen ± 1 bar zum angebrachten Manometer erzielt



Abbildung 10: Kalibrierung Drucksensor

werden. Eine nachträgliche Kalibrierung des Drucksensors war also nicht mehr notwendig. Vergleicht man im p,T-Diagramm die gemessenen Werte mit den Soll-Werten für 1 kg Wasser so wurde folgendes Ergebnis erhalten:

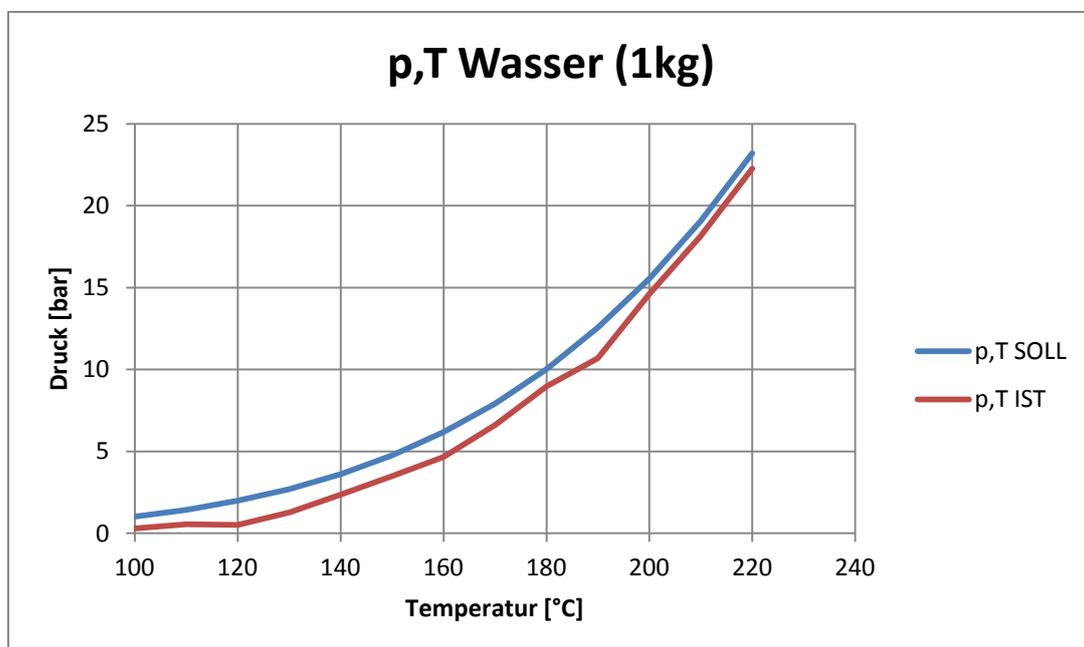


Abbildung 11: p,T-Diagramm von Wasser

2.2 Verwendete Einsatzstoffe

Als Ausgangsmaterial für die Versuche dienten sieben verschiedene organische Materialien:



Abbildung 12: (1) Tannennadeln, (2) Tannennadeln zerkleinert, (3) Pistazienschalen, (4) Faulschlamm, (5) Maisstroh, (6) MIX, (7) Algen

2.2.1 Charakterisierung der Einsatzstoffe

1 & 2 Tannennadeln: Die Tannennadeln stammen von einem Christbaum, daher ein geringer Wassergehalt. Um die Oberfläche des Einsatzstoffes zu vergrößern, wurde ein Teil in einer Schneidmühle zerkleinert. Keine Vorbearbeitung vor den Versuchen nötig.

3 Pistazienschalen: Hier wurden Clever Pistazien verwendet. Sie sind hart, salzig und haben einen sehr geringen Wassergehalt. Die Pistazienschalen sind keiner speziellen Vorbearbeitung unterzogen worden.

4 Faulschlamm: Der Faulschlamm wurde von einem Forschungsprojekt zur Verfügung gestellt. Er hatte einen sehr strengen Geruch, einen hohen Wassergehalt, war dunkel schwarz und hatte die Form eines großen Pellets. Der Faulschlamm wurde vor dem Versuch einfach mit einer Gabel etwas zerkleinert.

5 Maisstroh: Maisstroh hat ebenfalls einen geringen Wassergehalt. Es setzte sich aus dem Stiel sowie den Kolben und Maisblättern zusammen. Bevor es für die HTC verwendet werden konnte wurde es mit einer Schere zerkleinert.

6 MIX: Der Mix besteht aus Pistazienschale, Erdnussschale, Tannennadeln ganz und gemahlen, Kürbisschale, Zwiebelschale, Kartoffelschale und Jungzwiebelstrang. Große Stücke wurden mit einem Messer zerkleinert. Hier wurden hauptsächlich Reste von anderen Versuchen verwertet. Zusammensetzung: PS 40 %, TN 10 %, TNg 26 %, Erdnussschale 8 %, Kürbisschale 7 %, Rest 9 %.

7 Algen: Die Algen wurden aus der alten Donau geerntet und haben daher einen sehr hohen Wassergehalt. Sie wiesen auch Verschmutzungen auf in Form von feinem Sand der an den Algen klebte. Daher wurden die Algen vor Versuchsbeginn so gut es ging abgewaschen.

Tabelle 4: Elementaranalyse der Einsatzstoffe [roh]

Einsatzstoffe	w-%C	w-%H	w-%N	w-%S
Tannennadeln	46,92	6,02	1,74	0,06
Tannennadeln_gemahlen	48,54	6,43	1,78	0,13
Faulschlamm	36,26	5,43	4,43	1,21
Maisstroh	43,45	5,85	0,49	0,04
Pistazienschalen	44,71	6,13	0,09	0,02
Algen	24,91	2,57	1,52	0,08

In Tabelle 4 sind die Elementargehalte C, H, N; S der Einsatzstoffe zu sehen. Auffällig sind hier vor allem die Kohlenstoffgehalte vom Faulschlamm und von den Algen, die deutlich unter den anderen C-Gehalten liegen. Weiters haben die Algen einen geringeren Wasserstoffgehalt. Der Faulschlamm hat hingegen höhere Stickstoff- und Schwefelgehalte als die restlichen Ausgangsmaterialien.

2.3 Versuchsdurchführung

Ein typischer Versuchsablauf beginnt mit der Vorbereitung des zu verwendenden Einsatzstoffes. Da der Reaktor nur ein Gesamtvolumen von ca. 1,7 Litern fasst, müssen zu große Teile zerkleinert werden, damit sie auch hinein passen. Anschließend wird der Wassergehalt der einzelnen Fraktionen gemessen, damit eine genaue Einwaage möglich ist. Damit sich die einzelnen Versuche miteinander vergleichen lassen, wird darauf geachtet, dass der Reaktor immer mit 100 g Trockensubstanz der unterschiedlichen Einsatzstoffe und einer Gesamtmasse von 1 kg beschickt wird. Zu den 100 g TS wird also immer genau soviel Wasser dazugegeben, dass der Reaktor ein Gesamtinput von 1 kg aufweist. Als nächsten Schritt wird der Deckel aufgesetzt und mit dem Flansch fest verschraubt. Nun kann die Heizschelle um den Reaktormantel montiert, das Nadelventil verschlossen und alle Messinstrumente (PT1000, Drucksensor) angebracht werden. Der Mikrocontroller wird noch mit dem Computer verbunden und der Energylogger an der Heizung angebracht. Nun kann mit dem Versuch gestartet werden. Die Soll-Temperatur am Temperaturregler wird auf 180 °C eingestellt, wenn 100 °C erreicht

sind wird kurz das Nadelventil geöffnet damit die Luft die sich noch im Reaktor befindet ausströmen kann.

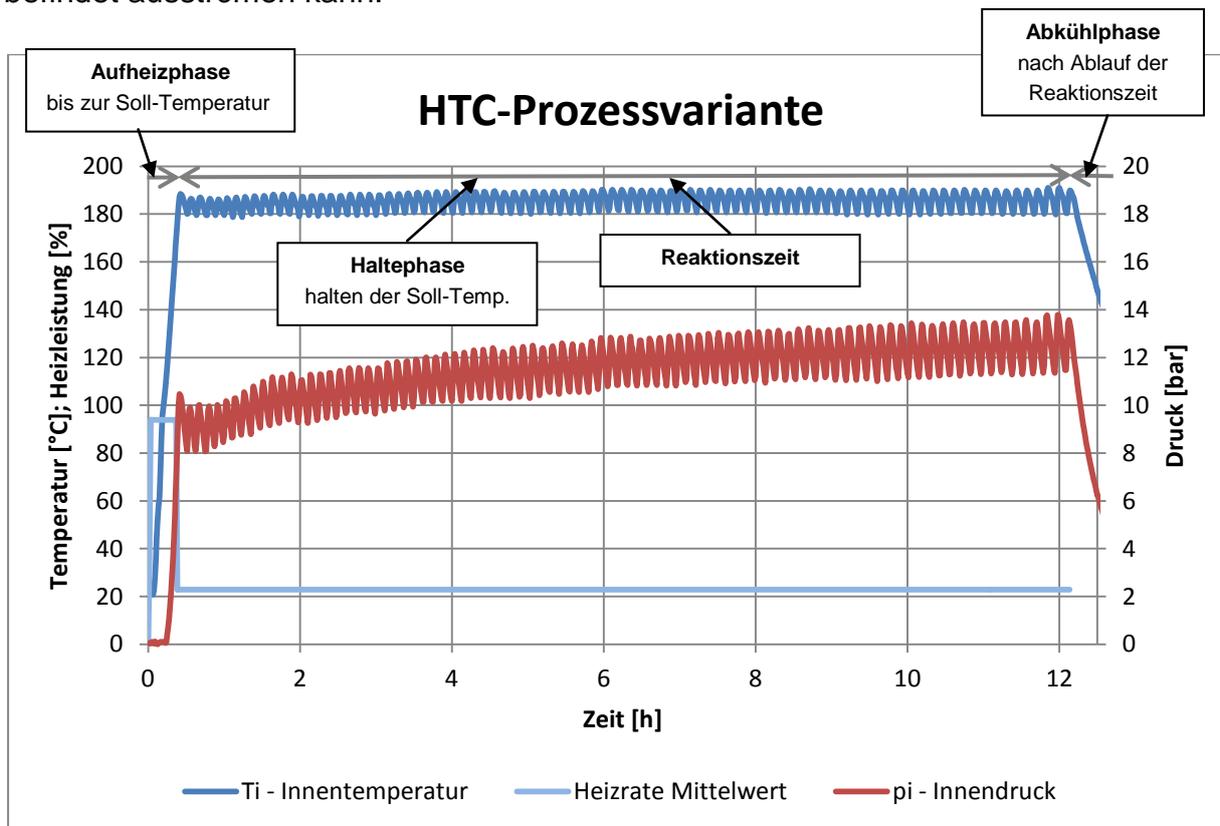


Abbildung 13: Verlauf der Prozessparameter bei der HTC von zerkleinerten Tannennadeln

Die Zeitspanne vom Einschalten der Heizung bis zum Erreichen der Soll-Temperatur wird als Aufheizphase bezeichnet, wie in Abbildung 13 zu sehen ist. Ab dem Erreichen der Soll-Temperatur beginnt die sogenannte Haltephase, die bis zum Abschalten der Heizung läuft. In der Haltephase wird kontrolliert, dass der Druck im Reaktor nicht zu hoch steigt und dass die Soll-Temperatur eingehalten wird. Die letzte Phase wird als Abkühlphase bezeichnet und läuft solange, bis eine Temperatur und ein Druck erreicht werden bei der der Reaktor geöffnet werden kann.

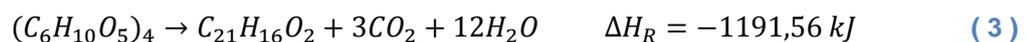
Wird diese Temperatur erreicht, wird als erstes das Nadelventil geöffnet wodurch der aufgebaute Druck abgelassen werden kann. Der Deckel wird geöffnet und das Output-Material wird in zwei Fraktionen getrennt. In eine flüssige Phase, das sogenannte Prozesswasser, und in die feste Phase, die feuchte HTC-Kohle. Beides wird wieder abgewogen, wodurch der Verlust bestimmt werden kann. Ein kleiner Teil der HTC-Kohle wird wieder im Trockenschrank bei 105 °C bis Gewichtskonstanz getrocknet um den Wassergehalt ermitteln zu können. Der Rest wurde im Abzug

getrocknet. Das Prozesswasser wurde aufgehoben und für weitere Versuche wieder verwendet, zum Beispiel als Prozesswasserrückführung. Alle wichtigen Prozessparameter und die verbrauchte Heizleistung wurden aufgezeichnet und in weiteren Schritten ausgewertet.

2.3.1 Berechnung der Reaktionswärme $Q_{\text{Reaktion HTC}}$

Methodik zur Berechnung der Reaktionswärme

Ein Ziel der Diplomarbeit ist die Bestimmung der Reaktionswärme unterschiedlicher Biomassen, da in diesem Bereich in der Literatur noch wenig zu finden ist. Meist werden nur Standardreaktionen angegeben, wie zum Beispiel von Titirici et al. (2007)



Dabei werden Kohlenhydrate in die HTC-Kohle, Wasser und Wärme umgewandelt. Bei der HTC finden aber sehr viele komplexere Reaktionen statt, wie zB. Dehydratisierung, Decarboxylierung, Hydrolyse und verschiedene Polymerisationsreaktionen. (Glasner et al. 2011) Wann welche Reaktionen ablaufen kann bis heute noch nicht genau gesagt werden und muss noch weiter untersucht werden.

Die Wärmetönung die bei der Prozessführung der HTC entsteht kann jedoch auch anders bestimmt werden, aus diesem Grund wurde eine neue Methode erstellt. Zuerst wird ein Versuch ohne Biomasse, also lediglich mit Wasser durchgeführt und der dazugehörige Wärmeverlust für das System ermittelt.

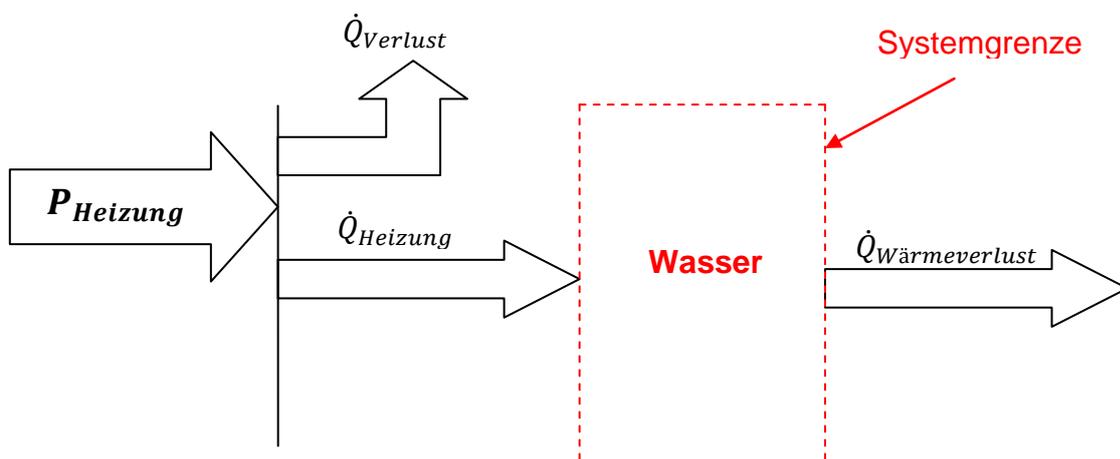


Abbildung 14: Energiebilanz ohne Substrat, nur mit Wasser

Die Leistung $P_{Heizung}$ teilt sich auf in $\dot{Q}_{Heizung}$, jener Energie die ins System führt und $\dot{Q}_{Verlust}$, jene Energie die über den Reaktormantel und über die Heizung selbst verloren geht. $\dot{Q}_{Wärmeverlust}$ ist gleich $\dot{Q}_{Heizung}$ und führt aus dem System heraus.

Die Systemgrenze wird innerhalb des Reaktors, also um das gesamte Innenvolumen gezogen, der Reaktormantel wird in diesem Fall nicht berücksichtigt. Der Vorteil hierfür liegt in der homogenen Temperaturverteilung im Wasser und im Wasserdampf. Somit kann $\dot{Q}_{Wärmeverlust}$, jene Energie die vom Inneren des Reaktors an die Reaktorwand abgegeben wird ganz einfach über die Differenz der inneren Energie berechnet werden:

$$Q_{Wärmeverlust} = U_2 - U_1 \quad (4)$$

$$\dot{Q}_{Wärmeverlust} = \frac{Q_{Wärmeverlust}}{\Delta t} \quad (5)$$

Da die Temperatur im Reaktor konstant gehalten wird, muss $\dot{Q}_{Wärmeverlust}$ gleich $\dot{Q}_{Heizung}$ sein und mit bekannter Leistung $P_{Heizung}$ kann der Verlust $\dot{Q}_{Verlust}$ berechnet werden, jener Energieverlust durch die Heizung selbst und über den Reaktormantel, siehe Abbildung 15:

$$P_{Heizung} = \dot{Q}_{Heizung} + \dot{Q}_{Verlust} \quad (6)$$

$$\dot{Q}_{Verlust} = P_{Heizung} - \dot{Q}_{Heizung} = P_{Heizung} - \dot{Q}_{Wärmeverlust} \quad (7)$$

Nun werden Versuche mit Biomasse durchgeführt, wobei wieder die Leistung $P_{Heizung\ HTC}$ aufgenommen wird.

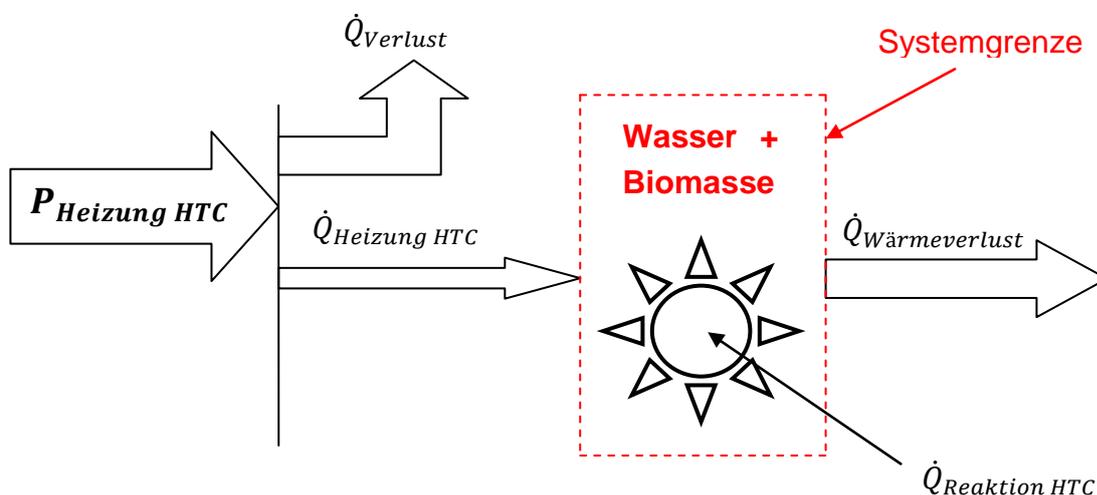


Abbildung 15: Energiebilanz mit Wasser und Biomasse

Bei der Annahme, dass $\dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$ und \dot{Q}_{Verlust} gleich bleiben, kann die Wärmetönung $Q_{\text{Reaktion HTC}}$ wie folgt berechnet werden:

$$\dot{Q}_{\text{Heizung HTC}} = \dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} + \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} \quad (8)$$

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} = \dot{Q}_{\text{Heizung HTC}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} \quad (9)$$

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} = P_{\text{Heizung HTC}} - \dot{Q}_{\text{Verlust}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} \quad (10)$$

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} = P_{\text{Heizung HTC}} - P_{\text{Heizung}} \quad (11)$$

$$Q_{\text{Reaktion HTC}} = \dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} * \Delta t_{\text{Reaktion}} \quad (12)$$

Versuch mit Wasser

Zur Bestimmung der freiwerdenden Reaktionswärme muss zuerst der Wärmeverlust des Systems berechnet werden. Hierfür wurde im Reaktor 1 kg Wasser auf 180°C erhitzt und für ca. 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

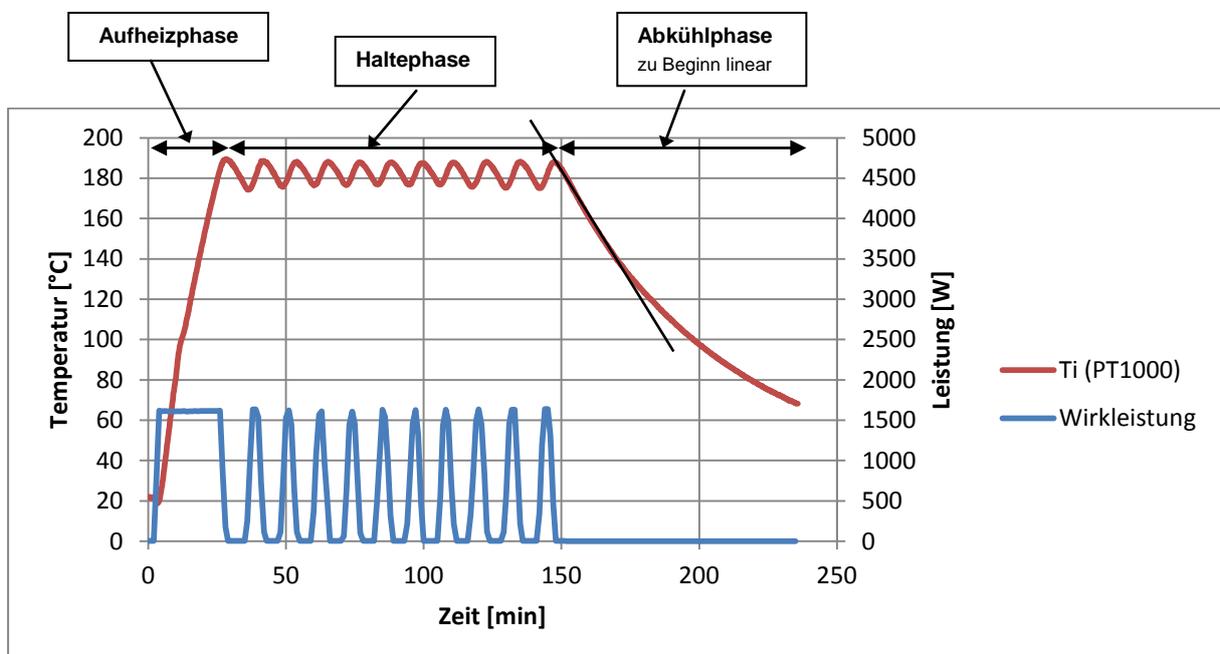


Abbildung 16: Versuch mit Wasser; Temperaturverlauf Ti (Temperatur des Mediums) sowie der Leistungsverlauf der Heizung.

In Abbildung 16 ist der Verlauf der Prozessparameter beim Versuch mit 1 kg Wasser zu sehen. Der Energylogger zeichnet während des Versuchs einerseits die Wirkleistung und andererseits die Scheinleistung auf. Die Wirkleistung ist jene Energie, die vom Verbraucher in Arbeit oder Wärme umgewandelt wird. Die gesamte Leistung, die sogenannte Scheinleistung, setzt sich zusammen aus der Wirkleistung und der Blindleistung. Die Blindenergie kann jedoch keine Arbeit verrichten oder als Wärme umgewandelt werden, sie dient lediglich dazu ein elektromagnetisches Feld aufzubauen, welches zum Beispiel bei Elektromotoren oder Pumpen benötigt wird. (amprion 2014)

Die Temperatur T_i schwingt leicht um die Soll-Temperatur von 180°C. Die Heizung kann entweder mittels PID-Regler oder mittels 2-Punkt-Überwachung geregelt werden. Die ersten Versuche wurden mittels PID-Regler durchgeführt, der überwiegende Teil jedoch mittels 2-Punkt-Regelung. In diesem Fall schaltet sich die Heizung beim Erreichen der Soll-Temperatur ab und sobald die Soll-Temperatur um 2 °C unterschritten ist, schaltet sie sich wieder ein. Die 2-Punkt-Regelung lässt einen besseren Vergleich der verschiedenen Versuche im Bezug auf die Heizleistung zu. Nach ca. 150 Minuten wurde die Heizung abgeschaltet wodurch sich das System wieder abkühlte. Dabei sinkt die Temperatur zu Beginn der Abkühlphase linear und danach immer langsamer. Der Wärmeverlust wird für die Temperaturdifferenz ΔT bestimmt, in der die Temperatur linear fällt.

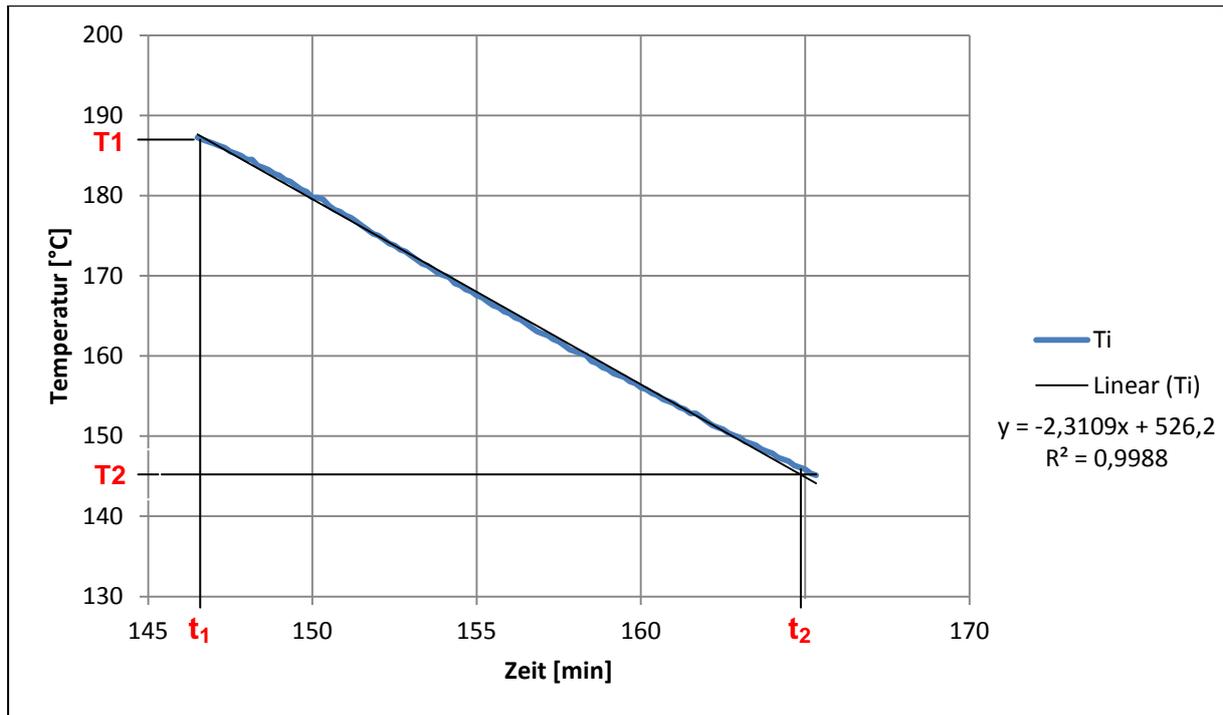


Abbildung 17: Linearer Temperaturverlauf zu Beginn der Abkühlphase

Aus Abbildung 17 kann folgendes abgelesen werden:

$$T_1 = 187 \text{ °C}$$

$$T_2 = 145 \text{ °C}$$

$$\Delta T = (T_1 - T_2) = 42 \text{ °C} \quad (13)$$

$$\Delta t = (t_2 - t_1) = 18,8 \text{ min} = 1128 \text{ s} \quad (14)$$

Aus dem VDI-Wärmeatlas erhält man folgende Werte:

Tabelle 5: Stoffwerte von Wasser im Sättigungszustand (Verein Deutscher Ingenieure 2006)

[°C]	p_s [bar]	c'_p [kJ/kgK]	c''_p [kJ/kgK]	v' [m³/kg]	v'' [m³/kg]
140	3,6150	4,286	2,311	0,001080	0,50852
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

Durch lineare Interpolation können die Werte für die Temperaturen T_1 und T_2 bestimmt werden.

$$f(x) = f_0 + \frac{f_1 - f_0}{x_1 - x_0} * (x - x_0) \quad (15)$$

Tabelle 6: Interpolierte Stoffwerte von Wasser im Sättigungszustand

[°C]	c'_p [kJ/kgK]	c''_p [kJ/kgK]	v' [m ³ /kg]	v'' [m ³ /kg]
145	4,2980	2,3535	0,0010855	0,45051
187	4,4347	2,8070	0,0011368	0,16762

Durch Umformung der Gleichung für das spezifische Volumen im Sättigungszustand,

$$v = v' + x * (v'' - v') \quad (16)$$

kann der Dampfgehalt x berechnet werden.

Das Innenvolumen des Reaktors beträgt $V_i = 1,761 * 10^{-3} \text{ m}^3$ und ist gleich dem spezifischen Volumen v , da 1 kg Wasser verwendet wird.

Dampfgehalt x_1 :

$$x_1 = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{1,761 * 10^{-3} - 0,0010855}{0,45051 - 0,0010855} = 1,5030 * 10^{-3} \frac{\text{kg Dampf}}{\text{kg Wasser}} \quad (17)$$

und somit sind die Masse an Dampf m_{D1} und die Masse an Wasser m_{W1} für T_1 vom Zustand 1:

$$m_{D1} = x_1 * m_W = 1,5030 * 10^{-3} \text{ kg} \quad (18)$$

$$m_{W1} = m_{ges.} - m_{D1} = 0,99850 \text{ kg} \quad (19)$$

Für den Zustand 2 erhält man folgende Werte:

$$x_2 = \frac{v - v'}{v'' - v'} = 3,7493 * 10^{-3} \frac{\text{kg Dampf}}{\text{kg Wasser}} \quad (20)$$

$$m_{D2} = x_2 * m_W = 3,7493 * 10^{-3} \text{ kg} \quad (21)$$

$$m_{W2} = m_{ges.} - m_{D2} = 0,99625 \text{ kg} \quad (22)$$

Für die weiteren Berechnungen wird innerhalb des Reaktors eine Systemgrenze gezogen, wie aus Abbildung 14 ersichtlich ist. Der Wärmeverlust $\dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$ lässt sich über die Differenz der Inneren Energien der beiden Zustände berechnen:

$$Q_{\text{Wärmeverlust}} = U_2 - U_1 \quad (23)$$

$$U_1 = m_{W1} * c_p' * T_1 + m_{D1} * c_p'' * T_1 = 1796 \text{ kJ} \quad (24)$$

$$U_2 = m_{W2} * c_p' * T_2 + m_{D2} * c_p'' * T_2 = 2038 \text{ kJ} \quad (25)$$

$$Q_{\text{Wärmeverlust}} = U_2 - U_1 = 241,8 \text{ kJ} \quad (26)$$

$$\dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} = \frac{Q_{\text{Wärmeverlust}}}{\Delta t} = \frac{241,8}{1128} = 214 \text{ W} = 214 \frac{\text{J}}{\text{s}} \quad (27)$$

Damit die Temperatur im Reaktor konstant gehalten werden kann, muss die zugeführte Energie gleich der abgeführten Energie sein. In Abbildung 18 ist der Verlauf der Wirkleistung beim Versuch nur mit Wasser zu sehen und in Abbildung 19 wurde Wasser mit Substrat verwendet.

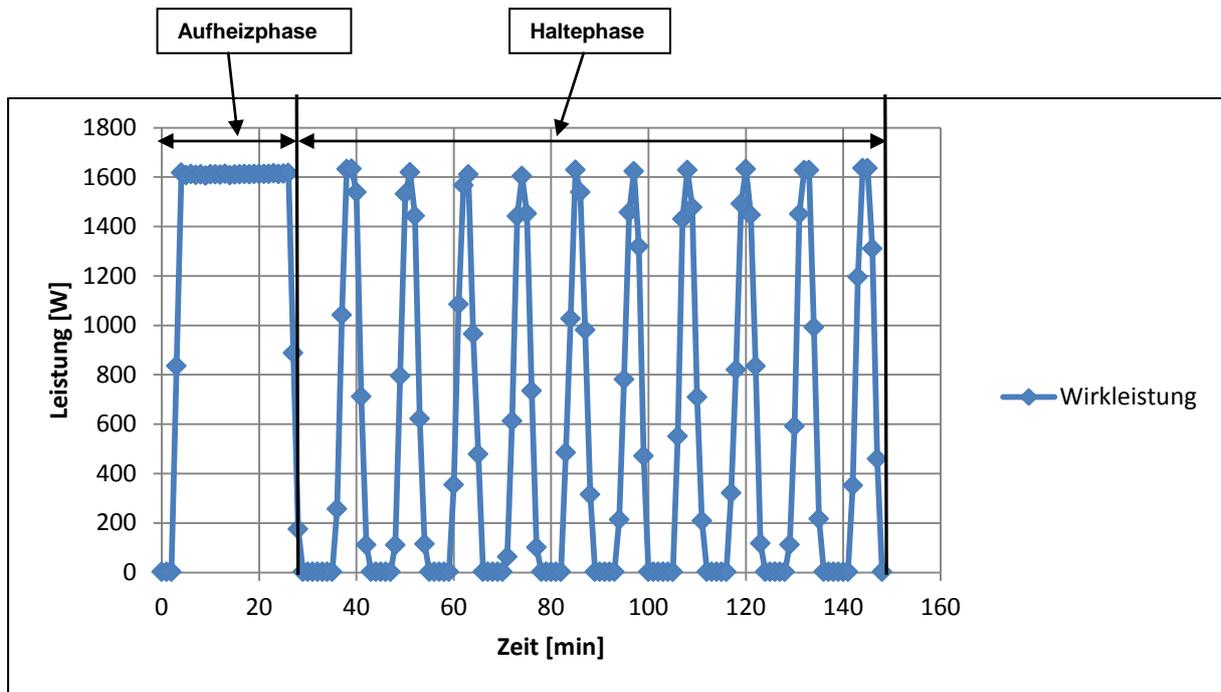


Abbildung 18: Wirkleistung für Versuch mit 1 kg Wasser

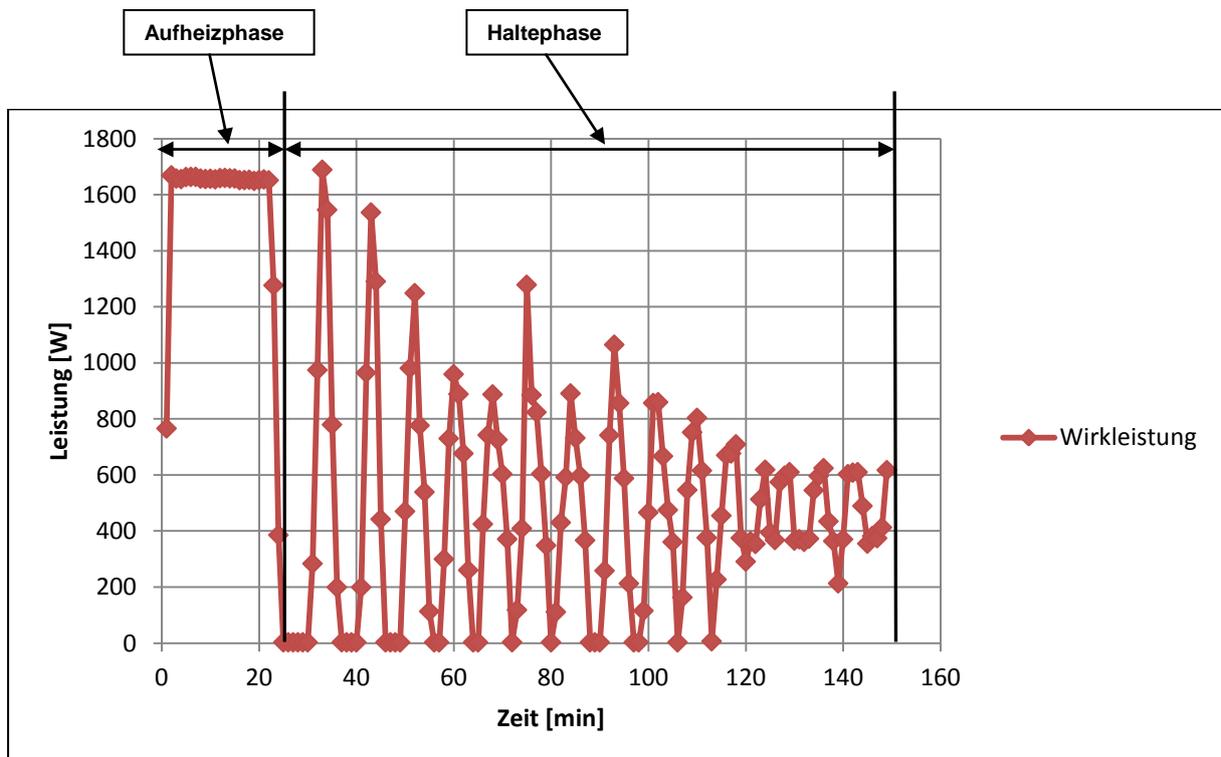


Abbildung 19: Wirkleistung für Versuch mit 0,1 kg Tannennadeln und 0.9 kg Wasser

Beim Vergleich der beiden obigen Abbildungen ist zu sehen, dass beim Versuch mit Tannennadeln weniger Leistung in das System gesteckt worden ist, als beim

Versuch in dem nur Wasser eingesetzt wurde. Damit beide Fälle genauer miteinander verglichen werden können werden die Flächen unterhalb der Funktionen bestimmt.

Annäherung des Integrals mittels Sehnentrapezformel

Um die Heizwärme ermitteln zu können wird die Fläche unterhalb der Funktion mittels der Sehnentrapezformel berechnet:

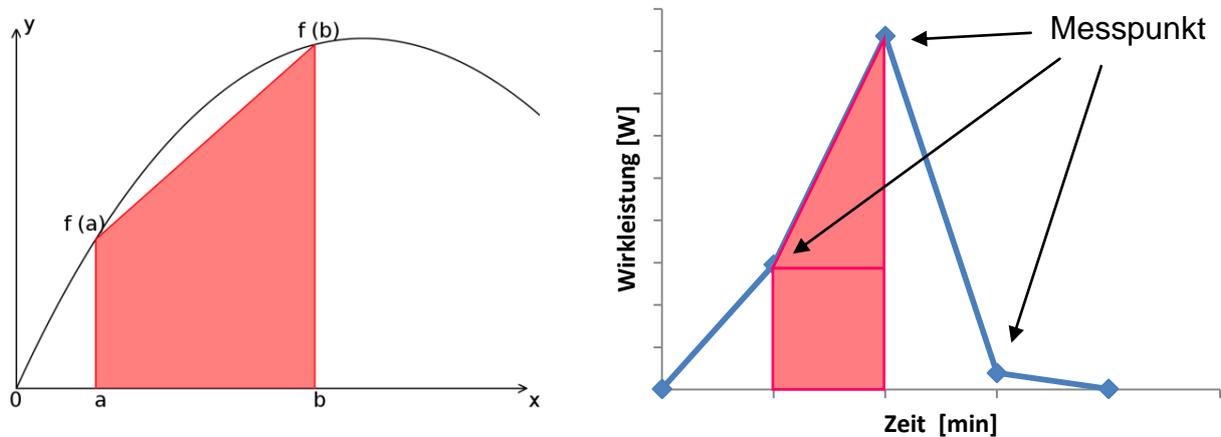


Abbildung 20: links eine Funktion mit einem Sehnentrapez, rechts ein Leistungsverlauf mit einem Sehnentrapez aus einem Versuch

$$J(f) = \int_a^b f(x)dx = Q(f) + E(f) \quad (28)$$

$J(f)$ ist die Gesamtfläche unter der Kurve im Intervall $[a, b]$ und sie setzt sich zusammen aus der Trapezfläche $Q(f)$ und dem Restglied $E(f)$ zwischen Sehne und Kurve. Die Trapezfläche $Q(f)$ ergibt sich aus:

$$Q(f) = (b - a) * \frac{f(a) + f(b)}{2} \quad (29)$$

Das Restglied $E(f)$ ist gleich Null, da die Funktion nur aus Messwerten besteht die miteinander verbunden sind und somit kein Restglied zwischen der Kurve und der Sehne existiert. (Engeln-Müllges und Reutter 1996)

Die mit der Sehnentrapezformel berechnete zugeführte Energie $P_{\text{Heizung}} = 450 \text{ W}$.

$$P_{\text{Heizung}} = \dot{Q}_{\text{Heizung}} + \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (30)$$

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = P_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Heizung}} = P_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} = 236 \text{ W} = 236 \frac{\text{J}}{\text{s}} \quad (31)$$

\dot{Q}_{Verlust} ergibt sich aus der Differenz zwischen zugeführter Energie und $\dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}}$. Der Verlust beträgt für das System 236 J/s. Mit diesem Energieverlust werden die nachfolgenden Versuche, bei denen zusätzlich Biomasse verwendet wurde, verglichen, um so die Wärmetönung bestimmen zu können. Die spezifische Wärmekapazität c_p und das spezifische Volumen v der Biomasse wurden näherungsweise gleich jenen von Wasser angenommen.

Versuche mit Biomasse

Gegenüber dem System in dem nur Wasser verwendet wurde, gibt es zusätzlich eine Reaktionswärme $\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}}$ die aus dem System führt. Ziel der Versuchsreihen ist die Bestimmung der Wärmetönung, unter der Annahme eines gleichbleibenden \dot{Q}_{Verlust} .

Für den ersten HTC Versuch wurden laut persönlichem Gespräch mit Dr. Walter Tesch, CEO von Blue Innovations OG und Head of Process Engineering Department

TECON Engineering GmbH, Ende 2013, Tannennadeln als Einsatzstoff verwendet, da diese eine hohe Wärmetönung aufweisen sollten. Dafür wurde der Reaktor mit 0,1 kg Tannennadeln und 0,9 kg Wasser bestückt (Abbildung 21). Die Versuchsdauer betrug 6 Stunden. Wieder wurde die Wirkleistung aufgezeichnet und ausgewertet:



Abbildung 21: Tannennadeln mit Wasser im Reaktor

$$P_{\text{Heizung HTC}} = 439,6 \text{ W}$$

$$\Delta t_{\text{Reaktion}} = 330 \text{ min} = 1,98 * 10^4 \text{ s}$$

Für $\Delta t_{\text{Reaktion}}$ werden nicht die gesamten 6 Stunden verwendet, da die Aufheizphase nicht zur Reaktionszeit dazugerechnet wird. Die Aufheizphase dauerte bei allen Versuchen ca. 30 Minuten.

Folgende Energiebilanz ergibt sich aus Abbildung 15:

$$\dot{Q}_{\text{Heizung HTC}} = \dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} + \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} \quad (32)$$

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} = \dot{Q}_{\text{Heizung HTC}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} \quad (33)$$

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} = P_{\text{Heizung HTC}} - \dot{Q}_{\text{Verlust}} - \dot{Q}_{\text{Wärmeverlust}} \quad (34)$$

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} = P_{\text{Heizung HTC}} - P_{\text{Heizung}} = 439,6 - 450 = -10,4 \text{ W} = -10,4 \frac{\text{J}}{\text{s}} \quad (35)$$

$$Q_{\text{Reaktion HTC}} = \dot{Q}_{\text{Reaktion HTC}} * \Delta t_{\text{Reaktion}} = 10,4 * 1,98 * 10^4 = 206 \text{ kJ} \quad (36)$$

Die spezifische Wärmemenge $q_{\text{Reaktion HTC}}$ für 1 kg Tannennadeln ergibt:

$$q_{\text{Reaktion HTC}} = \frac{Q_{\text{Reaktion HTC}}}{m_{\text{Nadeln}}} = \frac{206}{0,1} = 2060 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 2,06 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \quad (37)$$

Beim 6_Versuch, bei dem ganze Tannennadeln als Input-Material verwendet wurden, konnte eine Wärmetönung von 2,06 MJ/kg bestimmt werden. Dieses Beispiel soll hier lediglich als Hilfe dienen, wie die Reaktionswärmen bei all den Versuchen berechnet wurden. Die restlichen Ergebnisse sind in Kapitel 3 zu finden.

2.3.2 Massenbilanz

Neben der Exothermie wurde auch eine Massenbilanz von allen Versuchen durchgeführt, siehe dazu Abbildung 22. Dazu wurden die Input-Massen als auch die Output-Massen gemessen und gegenübergestellt. Eine Differenzierung in Gesamtmasse-, Trockenmasse- und Wassermassebilanz wurde vorgenommen.

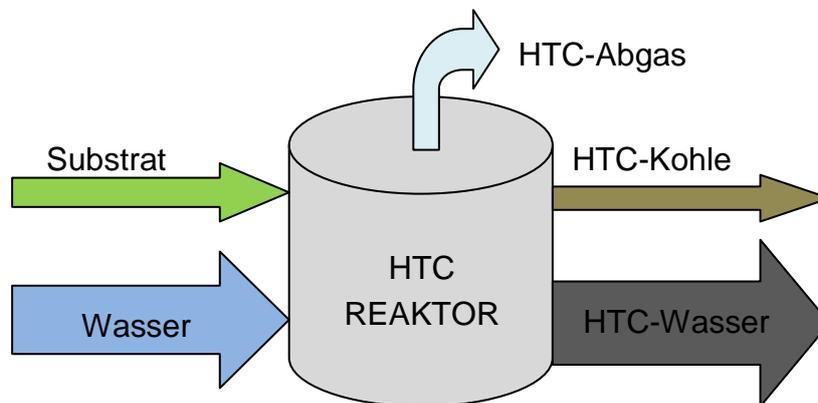


Abbildung 22: Massenbilanz HTC

Das HTC-Prozessgas, welches während des Prozesses entsteht, wird in dieser Arbeit nicht genauer behandelt, da das Hauptaugenmerk auf die feste Phase gelegt wurde. Erst bei den letzten durchgeführten Versuchen wurde eine Gasentnahmevorrichtung am Reaktor angebracht, es wurde jedoch lediglich probiert ob eine gefahrlose Gasentnahme während eines Versuches möglich wäre oder nicht. Es wurden zwei Entnahmen jeweils am Ende eines Versuches durchgeführt und es hat bestens funktioniert. Somit kann für nachfolgende Studien auch das Prozessgas genauer untersucht werden.

2.3.3 Weitere Methoden der Feststoffuntersuchung

Alle Input-Materialien (Biomassen) sowie die daraus hergestellten Output-Materialien (HTC-Kohlen) wurden auf folgende Parameter untersucht:

Wassergehalt:	Trockenschrank 105 °C
Glühverlust:	Glühen bei 550 °C nach Kompostgüteverordnung
Elementaranalyse:	Mikroanalytisches Laboratorium Uni Wien
Brennwert:	Bombenkalorimeter IKA C 200

Wassergehalt

Für die Bestimmung des Wassergehaltes wurden einige Gramm der Proben im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Differenz aus feuchter und trockener Probe ergibt den Wassergehalt.

Glühverlust

Der Glühverlust konnte am Institut für Abfallwirtschaft der BOKU Wien ermittelt werden. Hierfür wurde von jeder Probe rund 3g eingewogen und in einem Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Anschließend wurden alle Proben in einem Muffelofen bei einer Aufheizzeit von 7 Stunden auf 550°C erhitzt und danach für 5 Stunden auf dieser Temperatur gehalten (Glühzeit). Nach Abkühlung im Exsikkator wurden die Proben wieder gewogen, die Differenz zur Abwaage der Trockensubstanz ergibt den Glühverlust, bezogen auf die Trockenmasse. Von jeder Substanz wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, lediglich von den beiden Biomassen (Maisstroh und MIX) konnte nur eine Einzelbestimmung gemacht werden, da zu wenig Masse vorhanden war.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien durchgeführt. Dabei wurden der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt bestimmt. Dadurch dass der Aschegehalt und der Feuchtegehalt ebenfalls bekannt sind, konnte der Rest als O₂ angenommen werden. Um den Karbonisierungsprozess beurteilen zu können ist die Elementaranalyse ein wichtiges Instrument, da durch die Wasser- und CO₂-Abspaltung der Kohlenstoffgehalt der HTC-Kohlen gegenüber der Biomasse erhöht sein müsste.

Brennwert

Die Brennwertbestimmung konnte am Universitäts- und Forschungszentrum Tulln, am Institut für Landtechnik, durchgeführt werden. Der Brennwert der HTC-Kohlen ist ebenso aussagekräftig über den Erfolg der Hydrothermalen Karbonisierung, weil die

Anreicherung von Kohlenstoff in der Struktur zur Erhöhung des Brennwertes führen sollte. Durchgeführt wurde die Brennwertbestimmung mit dem Bombenkalorimeter IKA C 200 nach DIN 51900-2. Ermittelt wurde mit dem Bombenkalorimeter der Brennwert „roh“ (H_o (roh)). Damit die Ergebnisse besser zu vergleichen sind wurden sie in den wasserfreien und den wasser- und aschefreien Brennwert umgerechnet (DIN 51900-1) (DIN 51700). Neben dem Brennwert wurde auch wieder die Trockenmasse mittels Trockenschrank bei 105°C bestimmt.

3 Ergebnisse / Auswertung

Um den Prozess genauer beurteilen zu können wurden einige Bilanzen im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen. Neben einer Massenbilanz wurde auch eine Energiegehaltsbilanz durchgeführt, sowie eine Kohlenstoffbilanz der Input- und Output-Materialien. Die Verfahrensvariante wurde bei fast allen Substraten gleich gewählt, damit ein qualitativer Vergleich möglich ist. Die Prozesstemperatur wurde immer auf 180 °C eingestellt und die Versuchsdauer betrug entweder 6 oder 12 Stunden. Wie bereits erwähnt wurde lediglich die feste Phase (HTC-Kohle) genauer untersucht, die flüssige Phase sowie die Gasphase wurden nicht weiter analysiert, da hier die Möglichkeiten am Institut weitestgehend beschränkt waren. Ziel ist es, durch die eigens entwickelte Methode die Wärmetönung der Versuche zu bestimmen und gleichzeitig zu sehen ob der Konversionsprozess erfolgreich im Hinblick auf Energieverdichtung abgelaufen ist.

3.1 Erhaltene HTC-Kohlen



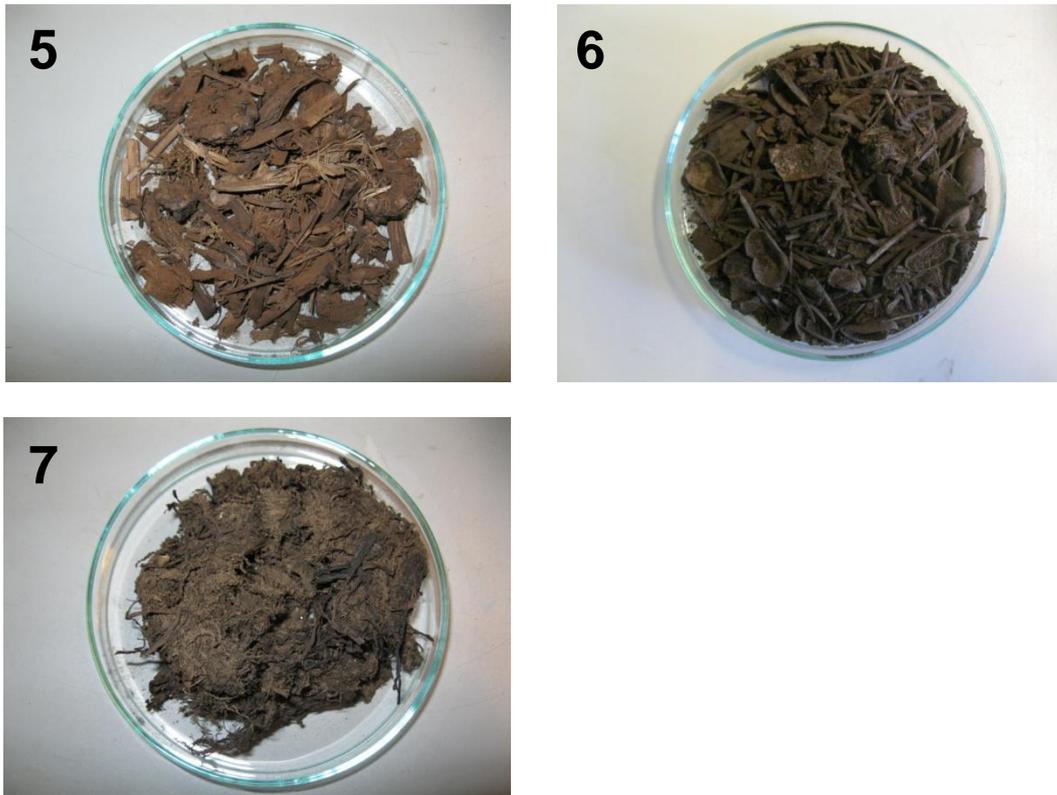


Abbildung 23: HTC-Kohlen: (1) Tannennadeln, (2) Tannennadeln gemahlen, (3) Pistazienschalen, (4) Faulschlamm, (5) Maisstroh, (6) MIX, (7) Algen

Charakteristisch für die HTC-Kohlen ist deren braune Farbe, außerdem nimmt die Stabilität der Struktur durch den Prozess stark ab, wodurch eine nachträgliche Bearbeitung erleichtert wird.

3.2 Untersuchte Input-Materialien

Mit folgenden Input-Materialien wurden Versuche zur Hydrothermalen Karbonisierung durchgeführt. Die einzelnen Versuchsreihen sind nach ihrem Stoffstrom benannt:

Tabelle 7: Untersuchte Input-Materialien, Anzahl der durchgeführten Versuche

Bezeichnung	Prozess- temperatur	Prozessdauer		Prozesswasser- rückführung	Anzahl Versuche
		6h	12h		
Tannennadeln	180 °C	3 mal*	2 mal	1 mal	6
Faulschlamm	180 °C	1 mal	1 mal	1 mal	3
Maisstroh	180 °C	-	1 mal	-	1
Pistazienschalen	180 °C	1 mal	1 mal	1 mal	3
MIX	180 °C	-	1 mal	-	1
Algen	190 °C	1 mal	1 mal	-	2
Summe					16

*1 Versuch hat nur 2,5 Stunden gedauert.

Tabelle 7 zeigt die verwendeten Substrate mit der verwendeten Prozesstemperatur und der Anzahl an durchgeführten Versuchen bei unterschiedlicher Prozessdauer. Neben den „normalen“ Versuchen wurden auch drei Versuche durchgeführt wobei angefallenes Prozesswasser von anderen Versuchen anstatt von frischem Wasser verwendet wurde. Dies soll laut Literatur ebenfalls zu einer besseren Karbonisierung führen.

Neben den 16 Versuchen mit eingesetzten Substraten wurden noch 15 Versuche ohne Substrat, nur mit Wasser, durchgeführt. Insgesamt wurden während der Gesamtlaufzeit dieser Diplomarbeit 33 Versuche realisiert. Eine genaue Charakterisierung der Einsatzstoffe ist in Kapitel 2.2 zu finden.

3.3 Massenbilanz

Durch die Massenbilanzierung wird einerseits auf die Wiederfindungsrate eingegangen und andererseits kann gezeigt werden ob es zu sichtbaren Zuschlägen des Reaktionswassers in Folge der Wasserabspaltung gekommen ist. In nachfolgender Tabelle 8 sind die Input-Massen, Output-Massen sowie die Wiederfindungsraten der Versuche zu sehen. Die Bezeichnungen ergeben sich wie folgt:

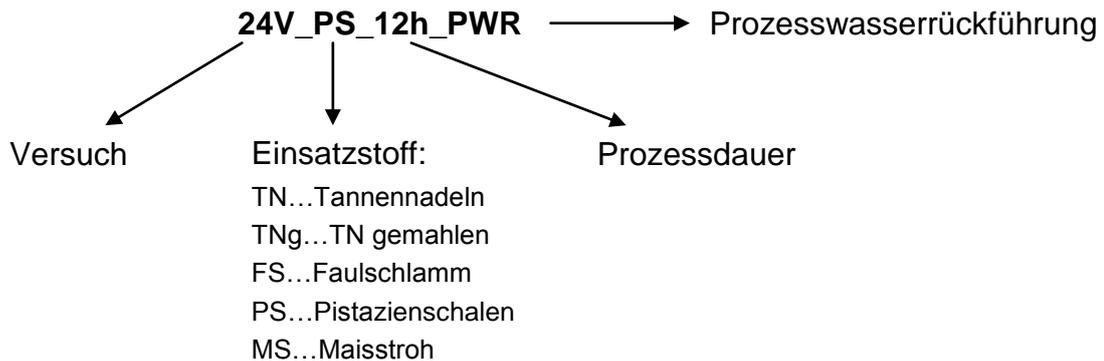


Tabelle 8: Input-, Output-Massen, Wiederfindungsrate

Bezeichnung	Input [g]	Output [g]	Wiederfindungsrate [%]
7V_TN_6h	1000	983	98,28
14V_TN_12h	1000	986	98,62
19V_TNg_12h	1002	971	96,89
23V_TNg_12h_PWR	1000	982	98,22
13V_FS_6h	1000	960	96,00
22V_FS_12h	1000	825	82,50
25V_FS_12h_PWR	1003	978	97,48
20V_MS_12h	1000	995	99,46
27V_PS_6h	1000	989	98,88
21V_PS_12h	1000	987	98,67
24V_PS_12h_PWR	1000	942	94,20
26V_MIX_12h	1207	1180	97,80
28V_Algen_6h	1342	1320	98,34
30V_Algen_12h	1315	1307	99,39

Bis auf einen Ausreißer mit 82,50 % bei dem mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Einwaage ein Fehler gemacht wurde beträgt die durchschnittliche Wiederfindungsrate 97,86 %. Bei einer eingebrachten Masse von 1 kg beträgt somit der Verlust durchschnittlich 20 g. Erklären lässt sich der Verlust aufgrund von Benetzungs-, Verdunstungs- und Spritzverlusten.

- Benetzungsverluste entstehen dadurch, dass hauptsächlich Wasser und geringe Mengen an HTC-Kohle an der Reaktorwand und am Deckel haften bleiben.
- Verdunstungsverluste entstehen hauptsächlich wenn der Reaktor schon bei höheren Temperaturen, ca. 80 °C, geöffnet wird, dadurch verdunstet Wasser und flüchtige Inhaltsstoffe.
- Spritzverluste sind bei einigen Versuchen trotz vorheriger Druckentlastung aufgetreten, dabei spritzt beim Lösen der Flanschverschraubung etwas Wasser heraus.
- Als weiter Verlust, der jedoch eher geringer ausfallen wird, kann noch die Aufpanzerung der Reaktorwand genannt werden. Dabei bildet sich eine schwarze, harte Kohlenstoffschicht an der Reaktorwand.
- Durch die Bildung von CO₂ kann es ebenfalls zu kleineren Verlusten kommen.

Aufgrund der geringen Verluste kann darauf geschlossen werden, dass der Reaktor gut abgedichtet ist und nirgends etwas austreten kann.

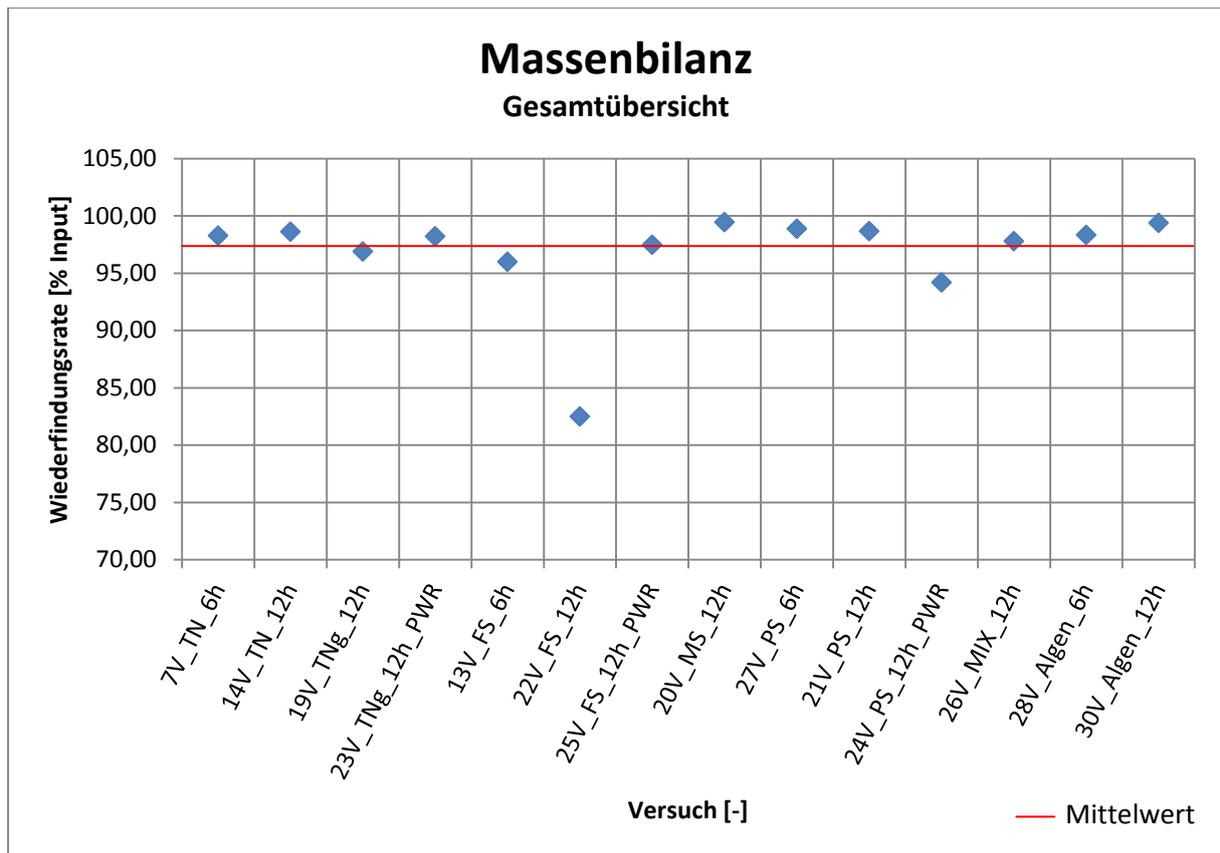


Abbildung 24: Massenbilanz - Wiederfindungsrate

In Abbildung 24 sind alle Versuche mit deren Wiederfindungsraten zu sehen. Die rote Linie soll den Mittelwert aller Wiederfindungsraten, nicht inkludiert ist der Ausreißer des 25. Versuches, darstellen.

3.4 Feuchtegehalt nach Entleerung bzw. Lufttrocknung

Der Feuchtegehalt der Feststoffe wurde in einem Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Nicht nur vom Ausgangsmaterial, auch von der HTC-Kohle wurde gleich nach der Entleerung die Feuchte bestimmt. Aus Interesse wurde von einigen Versuchen der Feuchtegehalt nach Lufttrocknung im Abzug ermittelt.

Tabelle 9: Feuchtegehalt nach Entleerung bzw. nach Lufttrocknung

Bezeichnung	Ausgangsmaterial		gleich nach Entleerung		nach Lufttrocknung (lftr)	
	Wasser [%]	TS [%]	Wasser [%]	TS [%]	Wasser [%]	TS [%]
TN_Input	11,10	88,90	-	-	-	-
7V_TN_6h	-	-	86,87	13,13	-	-
14V_TN_12h	-	-	84,86	15,14	-	-
19V_TNg_12h	-	-	85,33	14,67		
23V_TNg_12h_PWR	-	-	-	-	15,49	84,51
FS_Input	71,97	28,03	-	-	-	-
13V_FS_6h	-	-	79,40	20,60	-	-
25V_FS_12h_PWR	-	-	-	-	0,99	99,01
MS_Input	3,37	96,63	-	-	-	-
20V_MS_12h	-	-	88,20	11,80	4,56	95,44
PS_Input	4,66	95,34	-	-	-	-
27V_PS_6h	-	-	63,24	36,76	-	-
21V_PS_12h	-	-	-	-	5,17	94,83
24V_PS_12h_PWR	-	-	56,76	43,24	6,51	93,49
26V_MIX_12h	-	-	85,56	14,44	5,53	94,47
Algen_Input	82,83	17,17	-	-	-	-
28V_Algen_6h	-	-	87,67	12,33	-	-
30V_Algen_12h	-	-	88,95	11,05	-	-

In Tabelle 9 ist zu sehen, dass der Feuchtegehalt der HTC-Kohlen gleich nach der Entleerung zwischen 80 – 90 % liegt, außer bei den Pistazienschalen, hier liegt der Feuchtegehalt lediglich zwischen 56 – 63 %. Ein Grund könnte dafür sein, dass die Struktur der Pistazienschalen keine gute Benetzung mit Wasser zulässt. Die luftgetrockneten Produkte besitzen alle, mit Ausnahme vom 23. Versuch, einen hohen Trockenmasse-Anteil von > 93 %. Wie zu sehen ist, kann durch die Lufttrocknung ein hoher Trockensubstanz-Anteil erreicht werden, was sich wiederum positiv auf eine Lagerung der HTC-Kohle im Freien auswirken kann.

3.4.1 Änderung der Input- und Output-Massen nach der HTC

Aufgrund der typischen Reaktionen, wie der Wasserabspaltung und der CO₂-Abspaltung, die bei der Hydrothermalen Karbonisierung auftreten nimmt die Masse an Wasser während der Reaktionszeit zu und die Masse des Einsatzstoffes ab. Die Ergebnisse aus Tabelle 10 bestätigen beide Mechanismen, während die Masse des Einsatzmaterials nach der HTC geringer ist, hat der Wassergehalt zugenommen. Aufgrund eines Einwaage-Fehlers wurde der 22. Versuch aus dieser Betrachtung ausgeschlossen.

Tabelle 10: Änderung der Input- & Output-Massen nach der HTC

Bezeichnung	Feststoff		Änderung [% Input]	Wasser		Änderung [% Input]
	Input TS [g]	Output lfr [g]		Input [g]	Output [g]	
7V_TN_6h	100	55	-45	900	945	+4,95
14V_TN_12h	100	63	-37	900	937	+4,08
19V_TNg_12h	100	61	-39	900	939	+4,37
23V_TNg_12h_PWR	100	74	-26	900	926	+2,83
13V_FS_6h	141	125	-12	859	875	+1,90
25V_FS_12h_PWR	105	87	-17	895	913	+2,01
20V_MS_12h	100	61	-39	900	939	+4,34
27V_PS_6h	100	58	-42	900	942	+4,66
21V_PS_12h	100	61	-39	900	939	+4,34
24V_PS_12h_PWR	100	66	-34	900	934	+3,79
26V_MIX_12h	138	80	-42	1069	1127	+5,43
28V_Algen_6h	47	18	-61	1295	1324	+2,21
30V_Algen_12h	54	20	-63	1261	1295	+2,68

Beim Input-Material handelt es sich hierbei um die Trockensubstanz. Das Output-Material (HTC-Kohle) wurde im Abzug bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, enthält also noch einen geringen Feuchtegehalt, der aber vernachlässigt wurde. Der Output an Wasser ergibt sich aus dem Gesamtinput (Input Feststoff + Input Wasser) abzüglich dem Output Feststoff.

Betrachtet man die Änderungen bezüglich des Feststoffes von trockenen Input-Materialien wie Tannennadeln, Maisstroh, Pistazienschalen und MIX so nahm die Masse vom Output gegenüber dem Input um durchschnittlich 38 % ab. Bei den Algen hingegen beträgt die Änderung über 60 %, was auf die geringen Mengen beim Input zurückzuführen ist. Auffällig gering ist die Änderung bei den Faulschlamm Versuchen ausgefallen, lediglich 14 % im Mittel. Möglicherweise konnten hier die Reaktionen nicht ihr gesamtes Potenzial ausschöpfen, da der Faulschlamm in größeren Stücken vorlag, siehe Bild Kapitel 2.2.

Wenn man sich die Zunahme an Wasser genauer ansieht, so ergibt sich im Durchschnitt eine Zunahme von 3,66 % über alle Einsatzstoffe.

Vorteil:

Eine geringere Masse der HTC-Kohle gegenüber dem Ausgangsmaterial kann sich sehr gut auf den Transport von Energieträgern auswirken. So kann zum Beispiel mehr HTC-Kohle bei gleicher Transportkapazität transportiert werden als das Ausgangsmaterial. Einen zusätzlichen Vorteil kann in der nachträglichen Bearbeitung von HTC-Kohle gesehen werden. Diese lassen sich nämlich viel einfacher zerkleinern als die Biomasse. Pistazienschalen ließen sich zum Beispiel nur sehr schwer, bis gar nicht zerkleinern, nach dem Konversionsprozess ließen sich die Schalen jedoch sehr leicht zerkleinern, sogar fein mahlen.

Nachteil:

Als ein möglicher Nachteil sind die großen Mengen an Prozesswasser anzusehen die beim Prozess anfallen. Eine Nachbehandlung ist hier unumgänglich, die wiederum mit Kosten verbunden ist. Günstig wäre es, wenn der Kohlenstoff der in der flüssigen Phase gebunden ist noch verwendet werden könnte, zum Beispiel durch Vergärung oder sonstige Verfahren. Vorher muss jedoch genau bestimmt werden, welche Schadstoffe sich in welcher Größenordnung im Prozesswasser befinden.

3.5 Elementaranalyse und Brennwerte

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien durchgeführt. Leider wurde es verabsäumt den Wassergehalt neben der Elementaranalyse mitzubestimmen. Dadurch ist der tatsächliche Wassergehalt der Analysenproben während der Elementaranalyse unbekannt. Damit trotzdem Auswertungen gemacht werden konnten wurde der Wassergehalt herangezogen, den die Proben beim Glühverlust aufwiesen.

Der Brennwert wurde am Universitäts- und Forschungszentrum Tulln, am Institut für Landtechnik, durchgeführt. Als Ergebnis wurde der Brennwert roh ausgegeben. Da die Proben während der Brennwertbestimmung unterschiedliche Feuchtegehalte hatten wurden die Brennwerte roh in asche- und wasserfreie Brennwerte nach DIN 51900-1:2000-04 umgerechnet

$$H_{o(waf)} = H_{o(roh)} * \frac{100}{100 - (W + A_{(roh)})} \quad (38)$$

$$H_{o(wf)} = H_{o(roh)} * \frac{100}{100 - W} \quad (39)$$

W..... Massenanteil Wasser [kg/kg]

A_(roh).... Massenanteil Asche im Rohzustand [kg/kg]

Die Umrechnung zwischen den Bezugszuständen kann ebenfalls der Norm entnommen werden. Der Heizwert wurde nach folgender Formel berechnet (Hofbauer 2012):

$$H_u = H_o - r * (9 * h + w) \quad [MJ/kg] \quad (40)$$

r..... Verdampfungsenthalpie des Wasser (2,441 MJ/kg bei 25 °C)

h..... Massenanteil Wasserstoff [kg/kg]

w..... Massenanteil Wasser [kg/kg]

Elementargehalt und Brennwert der Einsatzstoffe und HTC-Kohlen [roh]

Tabelle 11: Ergebnisse Elementaranalyse und Brennwertbestimmung [roh]

Probenbezeichnung	w-% C	w-% H	w-% N	w-% S	w-% O	w-% Asche	w-% Wasser ^a	H _o (roh) [kJ/kg]	w-% Wasser ^b
TN_Input	47,89	6,26	1,76	0,10	32,48	4,90	6,60	19714	7,60
5V_TN_2,5h	55,88	6,26	1,21	0,07	26,49	6,00	4,10	22516	11,90
6V_TN_6h	57,70	6,12	1,60	0,06	26,52	4,20	3,80	23136	7,90
7V_TN_6h	57,55	5,97	1,93	0,08	25,97	4,30	4,20	23054	7,30
14V_TN_12h	58,36	6,02	1,75	0,11	25,36	5,10	3,30	23266	7,00
19V_TNg_12h	58,54	5,74	2,03	0,06	25,04	5,20	3,40	19694	21,60
23V_TNg_12h_PWR	55,76	5,88	2,06	0,12	25,18	6,80	4,20	19828	21,50
FS_Input	36,26	5,43	4,43	1,21	15,07	35,80	1,80	15374	1,80
13V_FS_6h	36,19	4,76	3,29	1,14	12,43	38,10	4,10	16467	4,10
22V_FS_12h	34,17	4,73	2,79	0,66	8,56	44,60	4,50	15011	7,40
25V_FS_12h_PWR	36,05	4,94	3,55	0,81	9,35	41,40	3,90	16244	8,20
MS_Input	43,45	5,85	0,49	0,04	36,68	4,20	9,30	14201	19,00
20V_MS_12h	54,29	5,73	0,58	0,11	31,09	4,30	3,90	20756	5,50
PS_Input	44,71	6,13	0,09	0,02	43,85	2,60	2,60	15636	5,40
27V_PS_6h	52,76	5,86	0,22	0,07	35,79	0,80	4,50	20239	4,60
21V_PS_12h	52,39	5,73	0,15	0,02	36,71	1,00	4,00	20797	4,00
24V_PS_12h_PWR	54,79	5,77	0,34	0,08	34,74	1,30	3,00	21863	5,90
MIX_Input	44,69	5,90	1,93	0,16	36,72	7,10	3,50	17383	8,20
26V_MIX_12h	55,37	5,71	1,32	0,12	28,88	4,00	4,60	21430	9,80
Algen_Input	24,91	2,57	1,52	0,08	9,53	58,80	2,60	6956	7,10
28V_Algen_6h	25,62	2,28	0,93	0,02	2,36	66,20	2,60	6799	3,10
30V_Algen_12h	29,34	2,66	1,18	0,03	-7,51	72,10	2,20	5611	3,10
Rekord BK-Brikett	53,63	3,99	0,16	0,38	21,97	5,62	14,25	21124	14,25

a...Wassergehalt bei der Elementaranalyse

b...Wassergehalt bei der Brennwertbestimmung

Elementargehalt und Brennwert der Einsatzstoffe und HTC-Kohlen [waf]

Tabelle 12: Elementargehalt und Brennwert [waf]

Probenbezeichnung	w-% C	w-% H	w-% N	w-% S	w-% O	H _o (waf) [kJ/kg]
TN_Input	54,12	7,08	1,99	0,12	36,70	22427
5V_TN_2,5h	62,15	6,96	1,34	0,08	29,47	27184
6V_TN_6h	62,72	6,65	1,74	0,07	28,82	26233
7V_TN_6h	62,90	6,52	2,11	0,09	28,38	25978
14V_TN_12h	63,72	6,57	1,91	0,12	27,69	26351
19V_TNg_12h	64,04	6,27	2,22	0,07	27,39	26497
23V_TNg_12h_PWR	62,65	6,61	2,31	0,14	28,29	27112
FS_Input	58,11	8,70	7,11	1,95	24,14	24394
13V_FS_6h	62,61	8,24	5,69	1,97	21,50	27760
22V_FS_12h	67,13	9,28	5,47	1,30	16,81	29282
25V_FS_12h_PWR	65,90	9,03	6,49	1,48	17,09	30186
MS_Input	50,23	6,76	0,56	0,04	42,40	18310
20V_MS_12h	59,13	6,24	0,63	0,12	33,87	22958
PS_Input	47,17	6,46	0,09	0,02	46,26	16962
27V_PS_6h	55,72	6,19	0,23	0,07	37,79	21376
21V_PS_12h	55,14	6,03	0,16	0,02	38,64	21878
24V_PS_12h_PWR	57,25	6,02	0,35	0,08	36,30	23541
MIX_Input	49,98	6,60	2,16	0,18	41,07	20389
26V_MIX_12h	60,58	6,25	1,45	0,13	31,60	24741
Algen_Input	64,53	6,65	3,94	0,21	24,68	18194
28V_Algen_6h	82,12	7,29	2,97	0,06	7,56	20745
30V_Algen_12h	114,16	10,36	4,58	0,13	-29,23	20758
Rekord BK-Brikett	66,93	4,98	0,20	0,47	27,42	26363

Tabelle 11 zeigt die Resultate der Elementaranalyse und der Brennwertbestimmung im Rohzustand. Auffällig ist hier, dass beim 30. Versuch mit Algen die Summe aus der Elementaranalyse + Feuchtegehalt + Aschegehalt schon mehr als 100 % ausmacht. Eine Fehlerquelle ist sicherlich der Feuchtegehalt, da die Elementaranalyse ohne Feuchtebestimmung durchgeführt wurde und so der Feuchtegehalt vor der Glühverlust-Messung herangezogen wurde. Eine weitere Fehlerquelle kann eine schlechte Homogenisierung der Analysenprobe sein. Da die Algen sehr stark verschmutzt waren und somit auch die HTC-Kohle, könnte es sein, dass bei der Bestimmung des Glühverlustes mehr Sand enthalten war und so ein höherer Aschegehalt als sonst aufgetreten ist.

Tabelle 12 zeigt die umgerechneten Elementargehalte und Brennwerte, wasser- und aschefrei. Auch hier kommt es wieder zu einem falschen Resultat beim 30. Versuch.

3.6 Ergebnisse der energetischen Bilanzierung

Um verlässliche Resultate der Energiebilanzierung zu erhalten sind 14 Versuche wohl zu wenig, jedoch können diese Ergebnisse eine Richtung vorgeben, wie durch weitere Standardisierung der Versuchsabläufe die gewünschten Ergebnisse erreicht werden können. In der nachstehenden Tabelle 13 sind die Daten und Resultate aus der Bezugsmessung mit Wasser und den Versuchen mit Substraten zusammengestellt:

Tabelle 13: Daten und Ergebnisse der Energieauswertung

Versuch	Gesamtdauer [h]	$\Delta t_{\text{Reaktion}}$ [s]	P_{Heizung} [W]	$P_{\text{Heizung HTC}}$ [W]	Input [kg TS]	$q_{\text{Reaktion HTC}}$ [MJ/kg TS]
5V_TN_2,5h	2,5	7200	450	479,6 ^a	0,088	-2,44
6V_TN_6h	6	19800	450	439,6	0,100	2,06
7V_TN_6h	6	19800	450	433,9	0,100	3,20
14V_TN_12h	12	41400	450	408,3	0,100	17,28
19V_TNg_12h	12	41400	450	402,5	0,100	19,69
23V_TNg_12h_PWR	12	41400	450	419,3	0,100	12,73
20V_MS_12h	12	41400	450	318,6	0,100	54,39 ^b
13V_FS_6h	6	19800	450	434,8	0,142	2,13
22V_FS_12h	12	41400	450	410,3	0,106 ^c	15,51
25V_FS_12h_PWR	12	41400	450	413,3	0,105	14,49
27V_PS_6h	6	19800	450	416,7	0,100	6,60
21V_PS_12h	12	41400	450	406,4	0,100	18,07
24V_PS_12h_PWR	12	41400	450	406,7	0,100	17,91
26V_MIX_12h	12	41400	450	411,5	0,139	11,47

a $P_{\text{Heizung HTC}}$ ist größer als Bezugsmessung -> Auswirkung wegen Abzug!

b $q_{\text{Reaktion HTC}}$ viel zu groß -> Fenster bei Abzug war geöffnet!

c Input nicht korrekt, Fehler bei Einwaage, daher stimmt auch $q_{\text{Reaktion HTC}}$ nicht

In Tabelle 13 sind die von den Versuchen freigesetzten Wärmetönungen zu sehen. Dabei ist auf erstem Blick zu sehen, dass die Ergebnisse der Energieberechnung eine große Schwankungsbreite aufweisen. Ausgenommen der beiden Ausreißer, bewegt sich die Schwankungsbreite von 2,06 – 19,69 MJ/kg TS. Jedoch kann stets bei allen Versuchen, ausgenommen ist der 5. Versuch, eine Wärmetönung durch die Hydrothermale Karbonisierung erkannt werden. Beim 20. Versuch wurde leider erst zum Schluss des Versuchs bemerkt, dass eine Seite des Abzuges geöffnet war. Dadurch wird der Großteil der Luft über das geöffnete Fenster des Abzuges eingesaugt und der Reaktor wird weniger abgekühlt, dadurch sinkt wiederum der Energieeintrag um die Soll-Temperatur zu halten. Der Abzug spielt also eine große Rolle bei dieser Form der Wärmetönung-Bestimmung. Bei einem 12 Stunden-Versuch wurde nach der Hälfte der Versuchsdauer der Abzug abgeschaltet um zu sehen wie sich das auf den Energieeintrag auswirkt. Dabei wurde festgestellt, dass sich bei abgedrehtem Abzug der Energieeintrag durchschnittlich um 150 W verringerte.

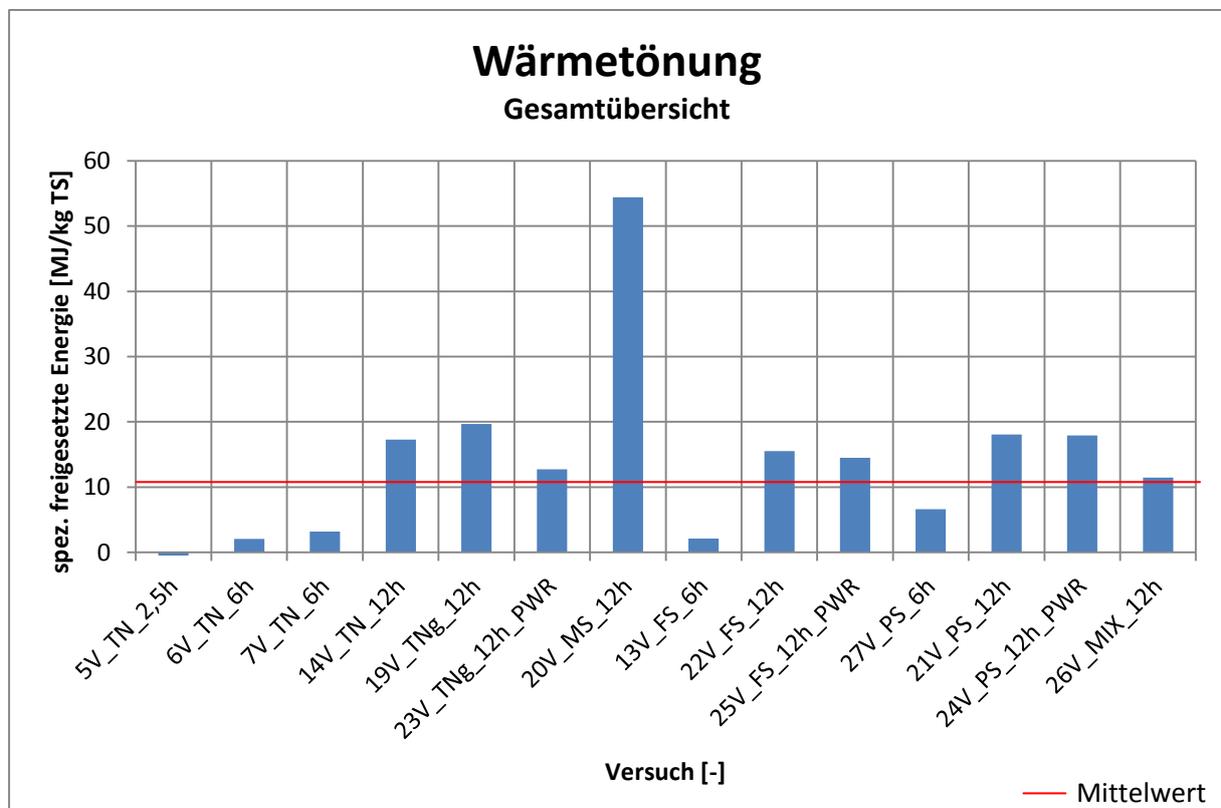


Abbildung 25: Wärmetönung Gesamtübersicht

Abbildung 25 zeigt die Gesamtübersicht der freigesetzten Energie der einzelnen Versuche mit deren Mittelwert (vom Mittelwert ausgenommen sind die beiden Ausreißer 5V_TN_2,5h und 20V_MS_12h). Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass bei den Versuchen mit kurzer Prozessdauer, 6 Stunden, die Wärmetönung geringer ist und bei den Versuchen mit einer Prozessdauer von 12 Stunden die Wärmetönung höher ist. Berechnet man den Mittelwert aller Versuche mit 6 Stunden Prozessdauer, so kommen 3,5 MJ/kg TS an spezifischer freigesetzter Energie heraus. Für die Versuche mit 12 Stunden kommen 15,9 MJ/kg TS als Mittelwert heraus. Der Mittelwert über alle Ergebnisse bis auf den 20. Versuch, wie in Abbildung 25 eingezeichnet, ergibt 11,2 MJ/kg TS. Ramke et al. (2010) erhielt im Mittel für 7 Versuche mit Standardsubstrat (Maissilage, Rübenschnitzel, Stroh, Gärrest) 7 MJ/kg TS für die Wärmetönung. Auch wenn die Resultate großen Schwankungen unterzogen sind stimmt die Größenordnung und es kann die eindeutige Aussage getroffen werden, dass es sich beim HTC Prozess um eine exotherme Reaktion handelt.

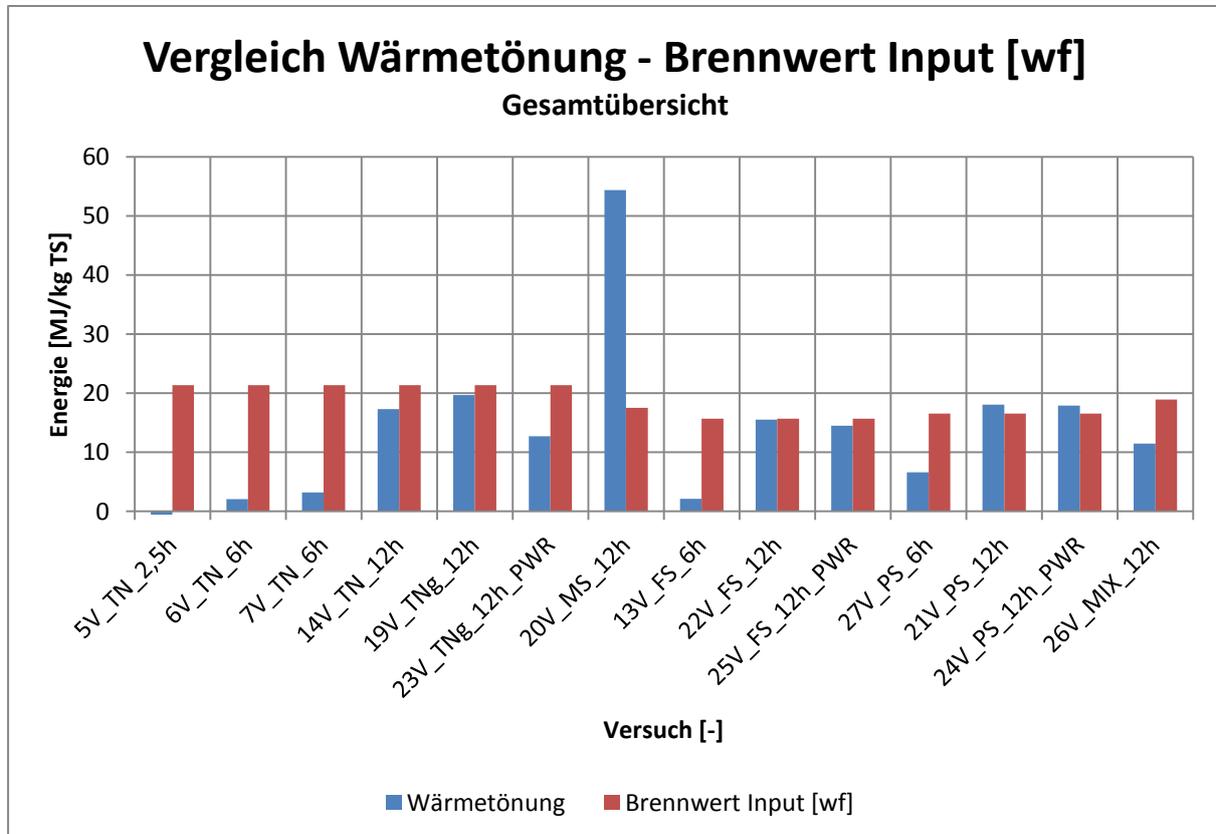


Abbildung 26: Vergleich Wärmetönung mit Brennwert Input [wf]

In Abbildung 26 ist die Wärmetönung im Vergleich mit dem Brennwert des Inputmaterials wasserfrei [wf] zu sehen. Wie schon in der Abbildung 25, zeigt auch dieses Diagramm die Erhöhung der Wärmetönung mit längerer Verweilzeit im Reaktor. Außerdem sieht man, dass bei einigen Versuchen, z. B. 21V_PS_12h, die Wärmetönung größer ist als der Brennwert des Einsatzstoffes. Vor allem die Versuche mit einer Prozessdauer mit 12 Stunden weisen zu hohe Wärmetönungen auf. Betrachtet man hingegen die Ergebnisse der 6 Stunden Versuche so scheinen diese Resultate realistisch. Für weitere Aussagen wird die Karbonisierungsintensität untersucht.

3.7 Bestimmung des Ausmaßes der Karbonisierung

Mit Hilfe des aus der Kohleindustrie bekannten Inkohlungsdiagramms, oder auch Van-Krevelen-Diagramm genannt, kann das Ausmaß der Karbonisierung gut dargestellt werden. Dabei wird auf der x-Achse das Sauerstoff-Kohlenstoff-Molverhältnis und auf der y-Achse das Wasserstoff-Kohlenstoff-Molverhältnis aufgetragen. (Behrendt 2006)

Der Prozess der Karbonisierung führt von rechts oben nach links unten und verläuft von Cellulose über Holz -> Torf -> verschiedene Braunkohle-Formen -> Steinkohle und schließlich zum Anthrazit (siehe Abbildung 26). Dieser Verlauf ist durch die Veränderung der Verhältnisse der Hauptelemente (C-H-O) infolge der Reaktionsmechanismen Dehydratisierung und Decarboxylierung vorgegeben. Durch die Abspaltung von Wasser und Kohlenstoffdioxid nehmen die Molverhältnisse über die Prozessdauer immer mehr ab. Deshalb kann durch das Van-Krevelen-Diagramm der Karbonisierungsgrad der HTC-Kohlen anschaulich dargestellt werden. Die Länge des Vektors zwischen Input-Material und Output-Material gibt Auskunft über die Prozessintensität.

Neben dem Inkohlungsdiagramm kann mit Hilfe des Kohlenstoff-Brennwert - Diagrammes ebenfalls die Qualität der Hydrothermalen Karbonisierung beurteilt werden. Mit Hilfe der Elementaranalyse und des Brennwertes können die Brennstoffeigenschaften der HTC-Kohlen im Vergleich zur Braunkohle-Referenz abgeschätzt werden. Als Braunkohle-Referenz werden von Rekord die Braunkohle

Briketts (BK-Briketts) verwendet. Die Rekord BK-Briketts besitzen im Rohzustand einen C-Gehalt von 53,63 % und einen Brennwert von 19,9 MJ/kg. (Hofbauer 2012)

Der Verlauf vom Input-Material zur HTC-Kohle sollte im Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm (Abbildung 27) im günstigen Fall von links unten nach rechts oben führen. Das heißt, dass sowohl der Brennwert als auch der Kohlenstoffgehalt der Substrate durch die Hydrothermale Karbonisierung zunehmen sollte.

Um die Ergebnisse übersichtlicher darstellen zu können, werden nicht alle Versuche in einem Diagramm zusammengefasst, sondern in mehreren Diagrammen:

3.7.1 Versuchsreihe – Tannennadeln und Maisstroh

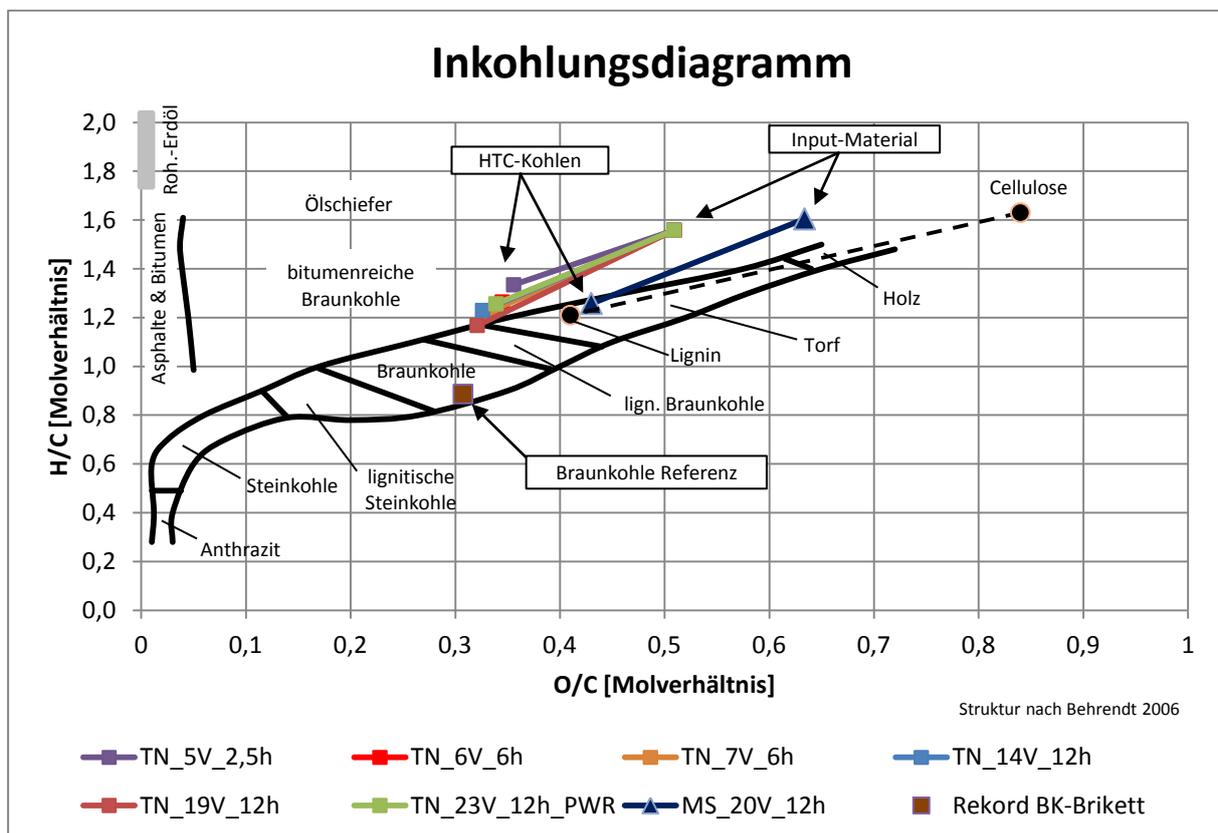


Abbildung 27: Inkohlungsdiagramm: Versuchsreihe Tannennadeln & Maisstroh

Abbildung 27 zeigt das Van-Krevelen-Diagramm mit den Tannennadeln und Maisstroh erfolgten Karbonisierungen. Die beiden Ausgangsmaterialien unterscheiden sich ein wenig vom O/C-Molverhältnis besitzen aber das gleiche H/C-Molverhältnis. Das Input-Material Maisstroh liegt im Bereich von

lignocellulosehaltigen Stoffen (wie zum Beispiel Holz), die Tannennadeln befinden sich etwas abwärts dieses Bereiches. Ein Grund könnte sein, dass Tannennadeln Harze und Öle beinhalten. Die HTC-Kohle MS_20V_12h liegt im Bereich von Lignin und die HTC-Kohlen aus Tannennadeln konnten etwas besser karbonisiert werden und liegen an der Grenze zur lignitischen Braunkohle. Bei genauer Betrachtung der Versuche mit Tannennadeln ist zu sehen dass eine längere Versuchsdauer kaum zu einem besseren Ergebnis führte. Aufgrund der eher milden Prozessbedingungen von 180 °C war keine höhere Karbonisierungsintensität möglich, als die Bereiche Lignin und lignitische Braunkohle.

Abschließend kann für die gesamten Ergebnisse der HTC-Kohlen aus Tannennadeln und Maisstroh der Bereich der Molverhältnisse mit O/C ~ 0,3 – 0,45 und H/C ~ 1,1 – 1,3 angegeben werden.

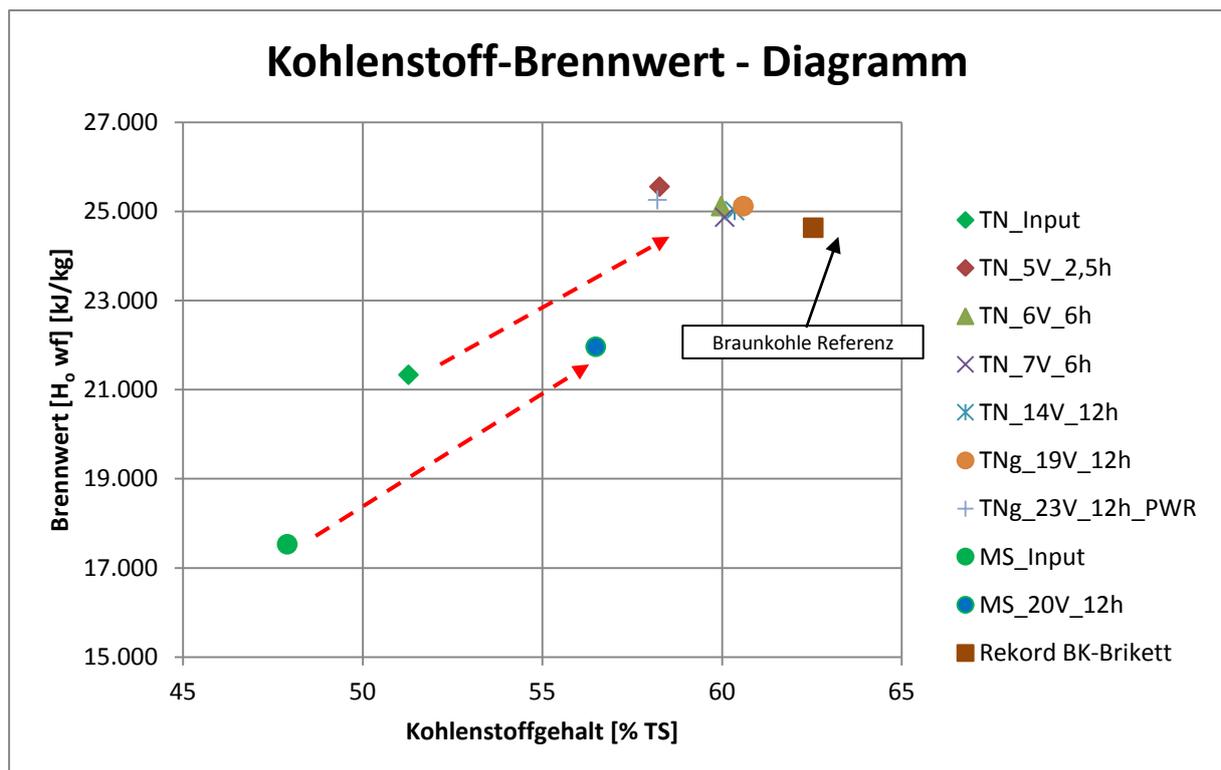


Abbildung 28: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Versuchsreihe Tannennadeln & Maisstroh

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm dargestellt. Die Tannennadeln besitzen zu Beginn einen C-Gehalt von ca. 51 % und einen Brennwert von 21.300 kJ/kg TS, das Maisstroh hingegen nur 48 % Kohlenstoff

und 17.500 kJ/kg TS. Die HTC-Kohlen aus Tannennadeln besitzen C-Gehalte von 58 – 61 % und Brennwerte von 24.900 – 25.600 kJ/kg. Beim Maisstroh konnte der Kohlenstoff-Gehalt auf 56 % und der Brennwert auf 22.000 kJ/kg erhöht werden. Im Vergleich mit der Braunkohle Referenz besitzen die HTC-Kohlen aus Tannennadeln sogar höhere Brennwerte, jedoch einen etwas geringeren C-Gehalt. MS-20V-12h liegt sowohl beim C-Gehalt als auch beim Brennwert deutlich darunter, was auch beim Ergebnis im Vergleich mit Abbildung 27 zu erkennen ist. Überraschender Weise besitzt die Probe TN_5V_2,5h mit der kürzesten Prozessdauer von nur 2,5 h den höchsten Brennwert, aber gleichzeitig den geringsten C-Gehalt. Hier sollten nochmal Versuche mit kürzerer Prozessdauer durchgeführt werden, um zu sehen ob es hier zu einem Fehler bei der Brennwert-Bestimmung gekommen ist, oder ob der Konversionsprozess auch schon in 2,5 h realisierbar ist. Wie Abbildung 28 zeigt, konnten für alle dargestellten Versuche eine deutliche Zunahme der Energiedichte festgestellt werden.

3.7.2 Versuchsreihe – Pistazienschalen und MIX

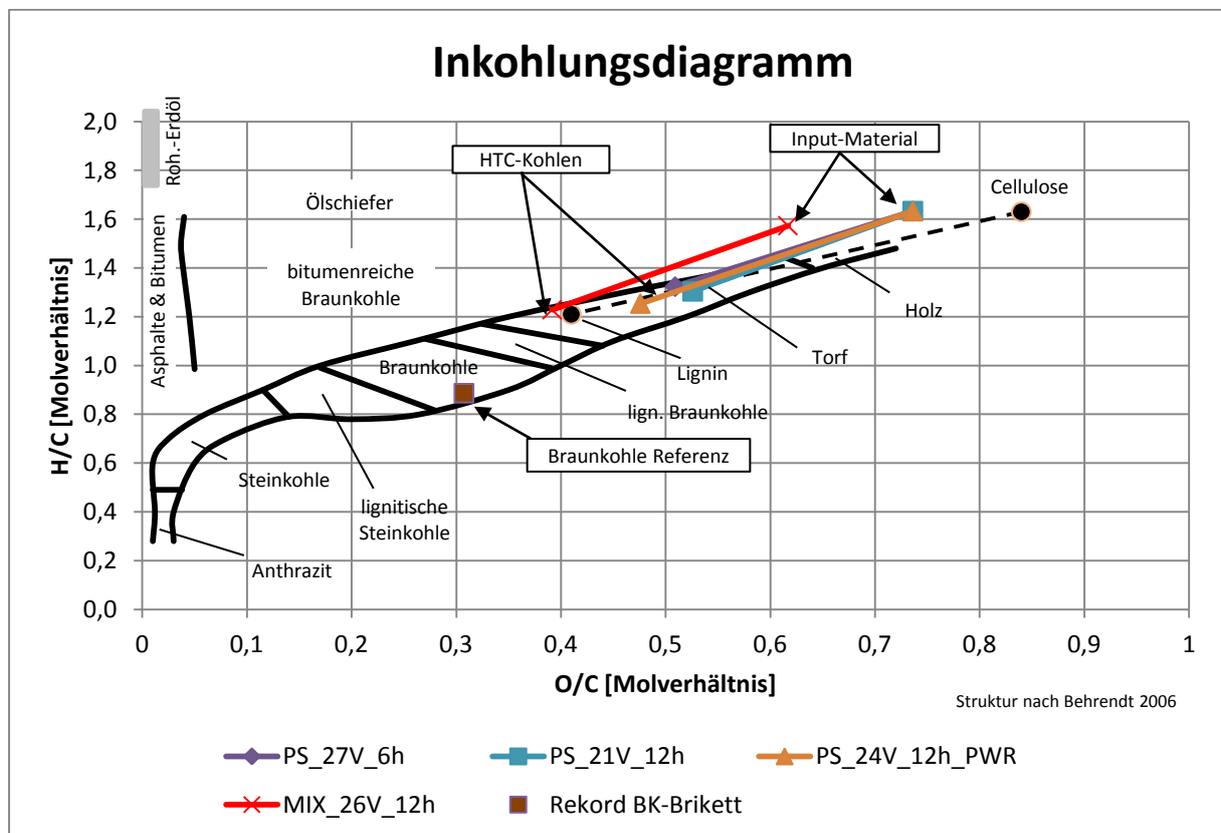


Abbildung 29: Inkohlungsdiagramm: Versuchsreihe Pistazienschalen & MIX

In Abbildung 29 sind wieder die Karbonisierungen von diesmal Pistazienschalen und einem MIX dargestellt. Zur Wiederholung nochmal kurz, der MIX besteht aus Pistazienschalen, Erdnussschalen, Tannennadeln ganz und gemahlen, Kürbisschale-Stücken, Zwiebelschalen, Kartoffelschalen und Jungzwiebelstrang-Stücken. Das Input-Material Pistazienschalen ist im Bereich von Cellulose und der MIX im Bereich von lignocellulosehaltigen Stoffen. Bei den HTC-Kohlen liegen alle im Bereich Torf, der MIX ist dem Lignin sehr nahe. Der Versuch PS_24V_12h_PWR mit Pistazienschalen konnte gegenüber den anderen beiden Versuchen etwas besser abschneiden, bei diesem Versuch wurde Prozesswasser anstatt von frischem Wasser verwendet. Auch mit diesen beiden Substraten konnte nicht in den Bereich der Braunkohle gelangt werden. Für die HTC-Kohlen dieser Versuche kann der Bereich der Molverhältnisse mit O/C ~ 0,4 – 0,5 und H/C ~ 1,2 – 1,3 angegeben werden.

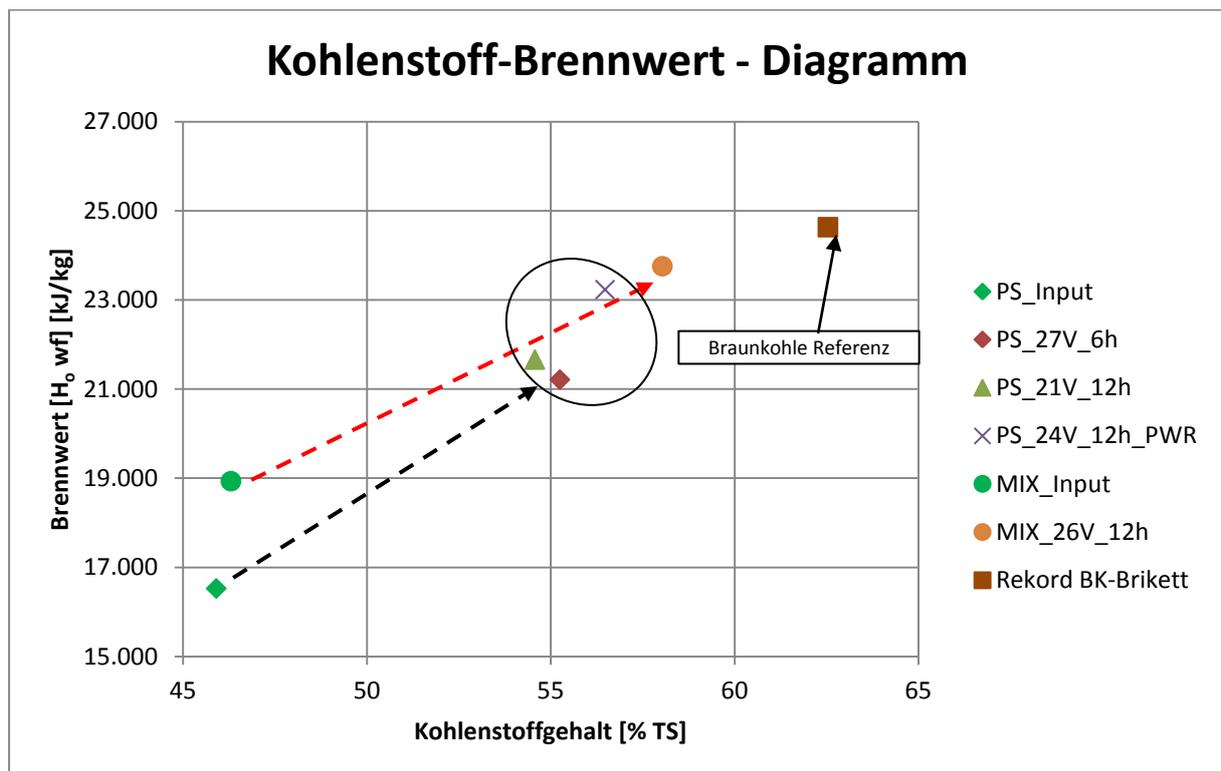


Abbildung 30: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Versuchsreihe Pistazienschalen & MIX

In Abbildung 30 ist wieder das Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm dieser Versuchsreihe zu sehen. Beide Input-Materialien besitzen den gleichen C-Gehalt von

46 %, beim Brennwert liegen die Pistazienschalen mit 16.500 kJ/kg TS unter dem Brennwert vom MIX_Input mit 19.000 kJ/kg TS. Die HTC-Kohlen liegen mit dem C-Gehalt zwischen 55 – 57 % und der Brennwert bewegt sich zwischen 21.000 – 24.000 kJ/kg TS. Interessanter Weise liegen auch hier die beiden Datenpunkte von PS_27V_6h und PS_21V_12h nebeneinander, auch hier hat sich die längere Prozessdauer nicht positiv auf die Konversion ausgewirkt. Lediglich PS_24V_12h_PWR mit der Prozesswasserrückführung konnte sich von den restlichen Versuchen absetzen. Der MIX konnte in dieser Versuchsreihe am besten karbonisiert werden, jedoch nicht so gut wie die Tannennadeln im Vergleich mit Abbildung 28.

3.7.3 Versuchsreihe – Faulschlamm und Algen

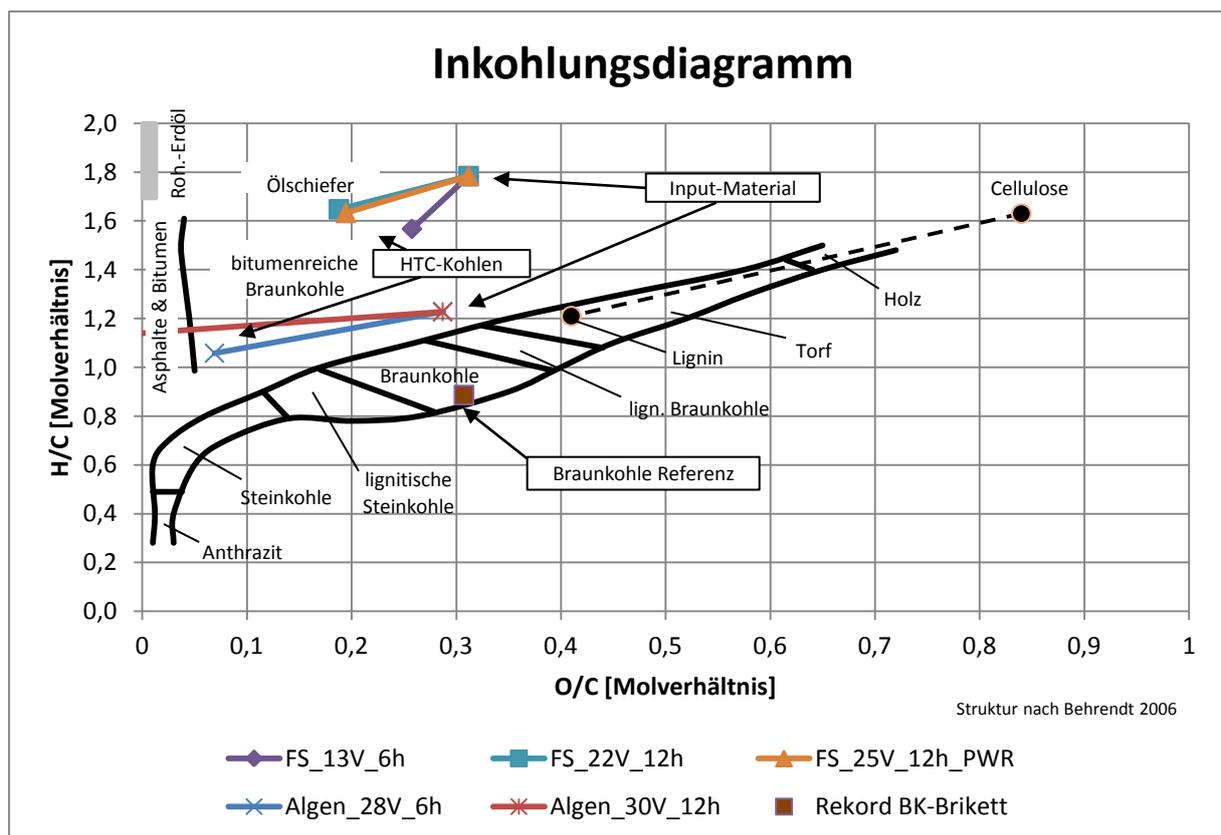


Abbildung 31: Inkohlungsdiagramm: Versuchsreihe Faulschlamm & Algen

Abbildung 31 zeigt die Karbonisierungsverläufe von den Versuchen mit Faulschlamm und mit Algen. Wie sehr gut zu sehen ist, liegen hier die Datenpunkte der Input-Materialien gegenüber allen anderen Versuchen bei einem viel geringeren O/C-Verhältnis. Faulschlamm bewegt sich im Bereich von Ölschiefer und bitumenreicher Braunkohle. Weiters fällt auf dass die Vektoren der Versuche mit Faulschlamm viel kürzer sind als alle anderen, wodurch die Intensität der Umsetzung von Faulschlamm als gering einzuschätzen ist. Die Resultate die durch die Karbonisierung von Algen erhalten werden sind anzuzweifeln, da sich das Input-Material schon im Bereich von Braunkohle befindet und die HTC-Kohle im Bereich der Asphalte und Bitumen, der 30. Versuch befindet sich sogar auf der negativen x-Achse. Das Problem liegt hier wahrscheinlich an einem Aschegehalt der nicht zur Elementaranalyse passt. Durch eine schlechte Homogenisierung der Probe bei der Bestimmung des Aschegehalts befanden sich vermutlich erhebliche Mengen an Verunreinigungen (Sand) in der Analysenprobe. Da die Algen im Rohzustand sehr sandig waren, wurde dieser Sand auch in die HTC-Kohle eingebracht. Beim 30. Versuch wurden 72 % Asche bestimmt, wobei aber sicher der größte Anteil dem Sand zuzuschreiben ist. Für zukünftige Versuche mit Algen sollten saubere Algen verwendet werden. Die Resultate der Faulschlamm-Versuche sind realistisch, da sie mit der Literatur übereinstimmen (Ramke et al. 2010).

Damit die Energieverdichtung dieser Versuchsreihe übersichtlich dargestellt werden kann wurde für jeden Einsatzstoff ein eigenes Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm erstellt.

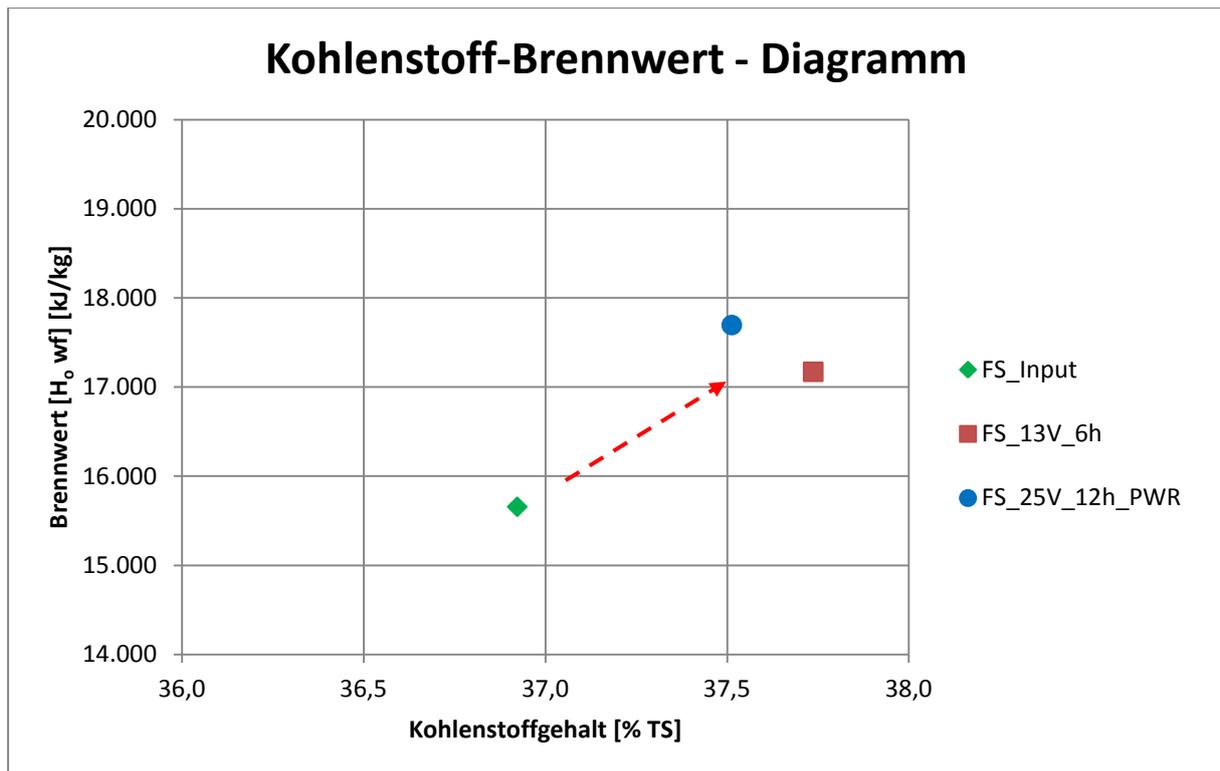


Abbildung 32: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Faulschlamm

Abbildung 32 zeigt die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm der Versuche mit Faulschlamm. Aufgrund eines Problems beim Versuch FS_22V_12h scheint dieser nicht in diesem Diagramm auf. Von den drei durchgeführten Versuchen führten zwei zu der gewünschten Energieverdichtung, wenn auch nur sehr gering. Immerhin konnte der Brennwert um fast 2.000 kJ/kg TS erhöht werden, der C-Gehalt konnte nur um 1 % erhöht werden. Wieder führte die längere Prozessdauer zu keiner großen Verbesserung. Ein geringer Anteil an Kohlenstoff des Ausgangsmaterials führt dazu dass für die Polyreaktionen zu kleine Konzentrationen an Monomeren gegeben sind und so ein fortschreiten der Polyreaktionen gehindert wird. Alle Ergebnisse sind weit von der Braunkohle Referenz entfernt.

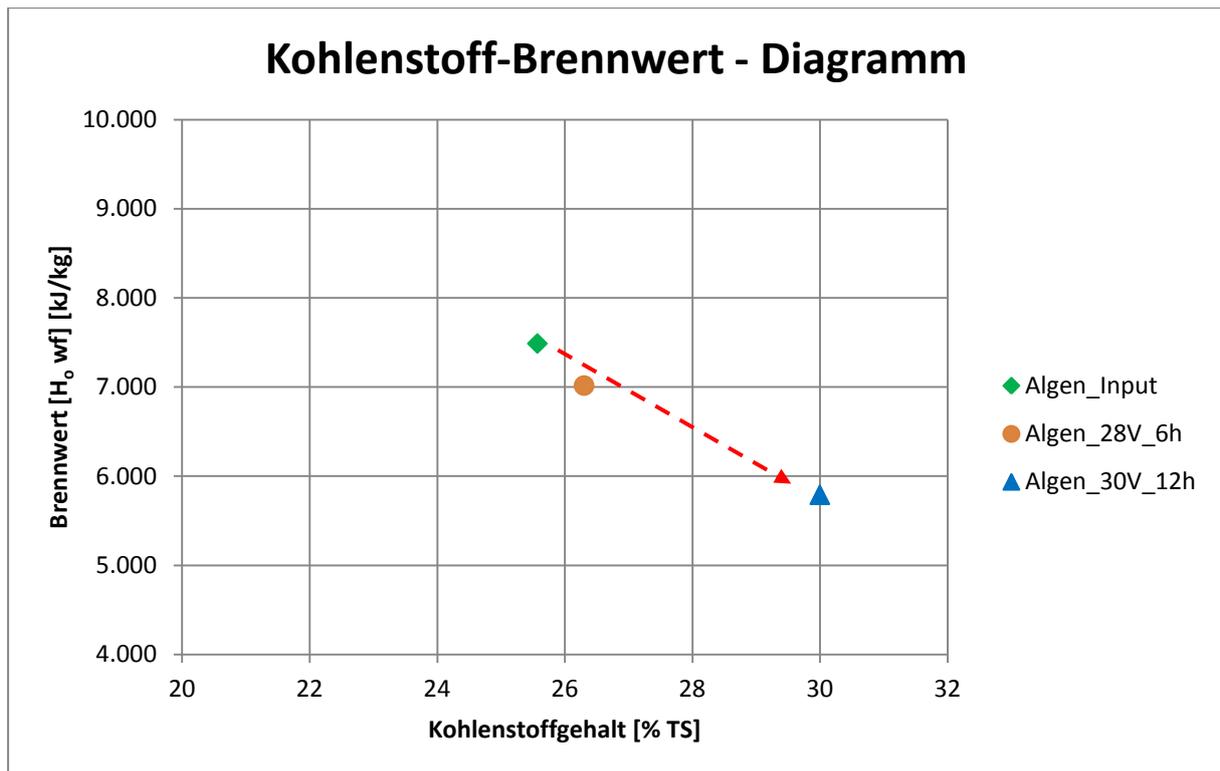


Abbildung 33: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Algen

Das Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm für die Versuche mit Algen ist in Abbildung 33 dargestellt. Zu erwähnen ist hier, dass diese beiden Versuche mit 190 °C durchgeführt wurden, wodurch eine bessere Karbonisierung erwartet wurde. Es muss gesagt werden, dass alle Auswertungen der Algen-Versuche zu keinem erwünschten Ergebnis führten. Die Ursache hierfür liegt sicher in der starken Verschmutzung der Algen, obwohl sie vor jedem Versuch mit Wasser abgespült wurden. Jedoch konnte durch die Hydrothermale Karbonisierung der C-Gehalt gegenüber dem Input-Material von 26 % auf 30 % erhöht werden. Warum es trotz der Erhöhung des Kohlenstoffs zu einer Verringerung des Brennwertes kommt kann nur vermutet werden. Bei der Probennahme für die Brennwertbestimmung (1 g/Bestimmung) könnten mehr anorganischen Bestandteilen (Sand) verwendet worden sein, was zu einem geringeren Brennwert führt.

3.8 Vergleich der spez. Energiedichten-Erhöhung

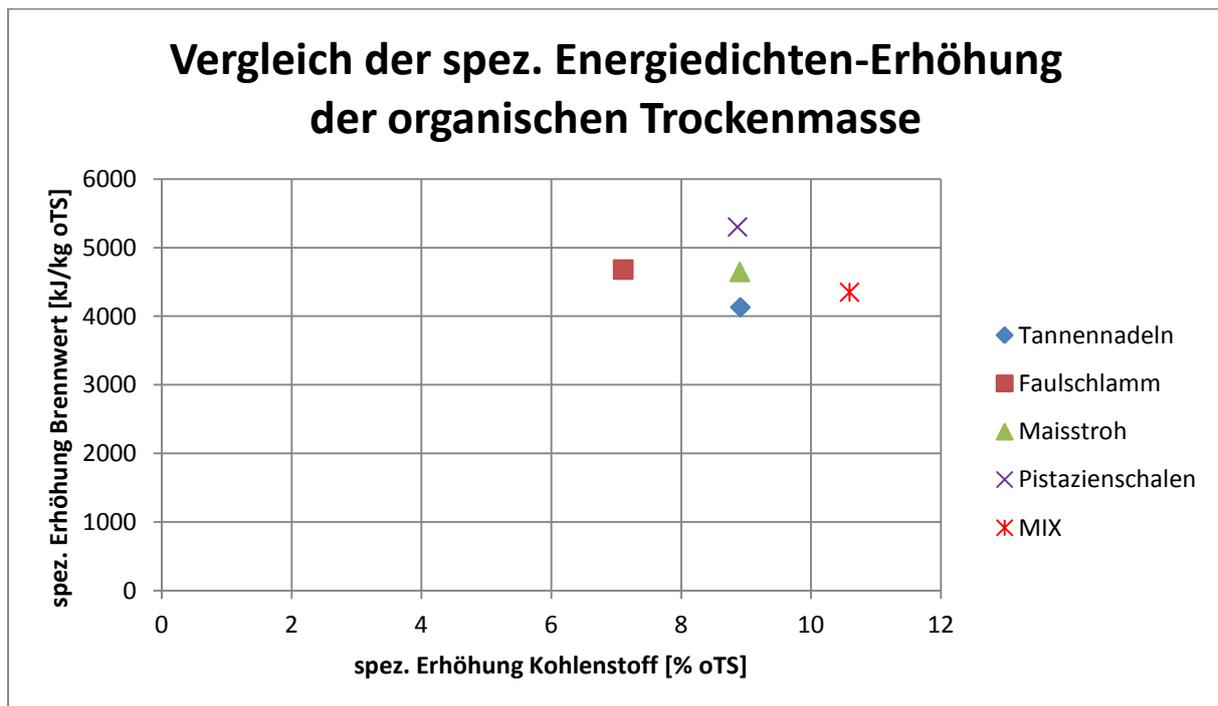


Abbildung 34: Vergleich der spez. Energiedichten-Erhöhung der organischen Trockenmasse

Abbildung 34 zeigt die spezifische Kohlenstoff- und Brennwerterhöhung von den unterschiedlichen HTC-Kohlen bezogen auf die organische Trockensubstanz. Dabei wurde der Mittelwert der verschiedenen Versuchsreihen bestimmt. Alle Datenpunkte befinden sich ca. im selben Bereich. Die höchste Erhöhung des Brennwertes konnte mit den Pistazienschalen erreicht werden und die höchste Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes konnte mit dem MIX realisiert werden. Der Brennwert konnte bei allen HTC-Kohlen um mindestens 4000 kJ/kg erhöht werden und der C-Gehalt um mindestens 7 %. Die Algen scheinen in diesem Diagramm nicht auf, da es bei den Algen Versuchen zu keiner Erhöhung des Brennwertes gekommen ist, sondern lediglich zu einer geringen Steigerung des C-Gehaltes.

3.9 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Resultate aller Versuche zur Hydrothermalen Karbonisierung können wie folgt zusammengefasst werden:

- Prinzipiell war der Konversionsprozess bei fast allen Einsatzstoffen erfolgreich. Bis auf die Algen, konnte bei jedem anderen Substrat der C-Gehalt und der Brennwert erhöht werden. Bei den Algen konnte lediglich der C-Gehalt erhöht werden, jedoch kam es zu keiner Brennwertterhöhung.

- Das Ausmaß der Karbonisierung wurde im Van-Krevelen-Diagramm (Inkohlungsdiagramm) mit Hilfe der Molverhältnisse O/C und H/C der Input- und Output-Stoffe dargestellt. Fast alle HTC-Kohlen, ausgenommen sind jene aus Algen und Faulschlamm, befanden sich im Bereich von Torf und lign. Braunkohle. Die Länge des Vektors im Inkohlungsdiagramm gibt Aufschluss über die Intensität der Karbonisierung.

- Neben der Intensität der Karbonisierung wurde auch die Energieverdichtung untersucht. Hierfür wurden die C-Gehalte und die Brennwerte der Input- und Output-Materialien in einem Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm eingetragen. Eine erfolgreiche Energieverdichtung konnte bei allen Substraten, nur nicht bei den Algen, nachgewiesen werden.

- Die energetische Bilanzierung mittels Vergleich der eingetragenen elektrischen Energie bei Füllung des Reaktors mit Wasser und mit Biomasse, die zur Aufrechterhaltung der Temperatur im Inneren des Reaktors nötig war, ergab im Durchschnitt eine Wärmetönung von 11,2 MJ/kg TS. Große Unterschiede gab es hier bei der Prozessdauer. Die Prozessdauer von 12 Stunden wirkte sich negativ auf die Ergebnisse aus wodurch sehr hohe Energiegehalte erhalten wurden.

3.10 Fazit

Im Hinblick auf zukünftige Arbeiten zum Thema Hydrothormaler Karbonisierung sollten folgende Punkte beachtet werden:

- Die Wahl der eher milderen Bedingungen, sprich eine Prozesstemperatur von 180 °C führte noch nicht zu den sehr guten Ergebnissen die im Vorfeld erwartet wurden. Für künftige Versuche sollten mindestens 200 °C angestrebt werden um höhere C-Gehalte und Brennwerte zu erreichen.
- Was die Prozessdauer betrifft, konnte mit einer sehr kurzen Zeit von nur 2,5 Stunden ähnliche Ergebnisse erreicht werden wie mit 6 oder sogar mit 12 Stunden. Generell konnten bei einer Prozesstemperatur von 180 °C die 12 Stunden Versuche nicht zu sehr viel besseren Ergebnissen führen als die 6 Stunden Versuche. Die Höhe der Verbesserung steht auf keinem Fall in Relation mit dem Mehraufwand an zugeführter elektrischer Energie.
- Bei den Ergebnissen der Wärmetönung sind große Schwankungen erkennbar, die größtenteils auf den Abzug zurückzuführen sind. Daher sollte für alle nachfolgenden Versuche der Abzug einfach immer abgeschaltet bleiben und nur bei einem Notfall eingeschaltet werden. Während des Versuches ist der Abzug nicht notwendig, da der Reaktor nun vollkommen dicht ist.
- Weiters kann für zukünftige Versuche auch die Zugabe von Zusatzmitteln untersucht werden. Die Zugabe von zum Beispiel Zitronensäure oder Eisen(III)-oxid soll die Intensität der Karbonisierung erhöhen und so zu höheren C-Gehalten der HTC-Kohlen führen.
- Damit der Prozess noch besser analysiert werden kann sollte in Zukunft auch das Prozesswasser und das Prozessgas genauer untersucht werden. Da sich

in der flüssigen Phase auch hohe Kohlenstoff-Gehalte befinden, sollte auch eine Kohlenstoffbilanzierung durchgeführt werden. Weiters sollte das Prozesswasser auf eventuelle Schadstoffe untersucht werden. Da bei einem kontinuierlichen Prozess sehr viel an Prozesswasser anfällt sollte auch eine Aufbereitung des Prozesswassers untersucht werden.

- Wie aus den obigen Ergebnissen zu entnehmen ist hat der Konversionsprozess mit Faulschlamm nur schlecht und mit Algen fast gar nicht funktioniert. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich an den niedrigen C-Gehalten die mit dem Input-Material in den Prozess gebracht werden. Hier sollte dafür gesorgt werden, dass genügend Monomere für die Polyreaktionen vorhanden sind.
- Bei allen Versuchen die im Zuge dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde bei einer Temperatur um die 100 °C das Nadelventil für kurze Zeit geöffnet damit die eingeschlossene Luft ausströmen konnte. Verbesserung könnte hier eine Vakuumpumpe schaffen, da durch das Erzeugen eines Vakuums im Reaktor ein besserer Luftausschluss gegeben ist. Als Alternative könnte der Reaktor mit Stickstoff gespült werden.
- Die Prozesswasserrückführung (PWR) sollte auch noch weiter untersucht werden, da in dieser Arbeit keine gewünschten Ergebnisse erreicht wurden. Lediglich bei den Pistazienschalen konnte durch die PWR eine Verbesserung gegenüber den anderen Versuchen erreicht werden.
- Bei der Wahl der Substrate wurden aus Interesse auch Versuche mit Algen durchgeführt. Leider sind die Ergebnisse aus den Algen Versuchen nicht zufriedenstellend. Aufgrund der sehr hohen Verschmutzung der Algen durch Sand, konnten in dieser Versuchsreihe keine guten Ergebnisse erzielt werden. Für weitere Versuche sollte auf jeden Fall sauberes Material verwendet

werden. Weiters sollte untersucht werden ob Algen mit dem anfallenden Prozesswasser gefüttert werden können und so eventuell Schadstoffe beseitigt werden können.

- Als großes Problem erwies sich auch die Tatsache, dass bei der Durchführung der Elementaranalyse die dazugehörigen Feuchtegehalte nicht bestimmt wurden. Leider wurde dieses Versäumnis erst im Nachhinein erkannt, wodurch für den Feuchtegehalt der Elementaranalyse der Feuchtegehalt aus der Glühverlustbestimmung herangezogen wurde. In Zukunft sollte also neben der Bestimmung der Elementargehalte auch der dazugehörige Feuchtegehalt bestimmt werden.

Im Zuge dieser Arbeit konnten zahlreiche Erkenntnisse gewonnen werden, jedoch bleiben noch zahlreiche Fragen offen. Dies betrifft vor allem die verfahrenstechnische Optimierung des Prozesses, die Einsetzbarkeit und Vorbehandlung von Input-Biomassen, sowie die Nachbehandlung der HTC-Kohlen inklusive Prozesswasser. Ebenso wichtig wie die zuvor angeführten Punkte scheint die Frage der Wirtschaftlichkeit. Neben einer energetischen Nutzung der HTC-Kohlen, bieten diese auch aussichtsreiche Wege als stoffliche Verwertung bzw. für den Einsatz als Bodenverbesserer. Eigenschaften der HTC-Kohle wie die Förderung der Wasserspeicherung, Kohlenstoff-Sequestrierung im Boden sowie die Vermeidung von Nährstoffverlusten lassen ein hohes Potenzial der Biokohlen erahnen.

Die erhaltenen Ergebnisse und Erfahrungen mit der Hydrothermalen Karbonisierung können in weiteren Versuchen berücksichtigt und umgesetzt werden. Damit bessere Ergebnisse im Hinblick auf die Energieverdichtung erzielt werden können sind höhere Temperaturen oberhalb von 180 °C unumgänglich. Da der Druck im aktuellen Reaktor mit ca. 20 bar begrenzt ist, sollte ein neuer, größerer Reaktor für weitere Forschungsarbeiten erwägt werden.

4 Literaturverzeichnis

amprion (2014): <http://www.amprion.net/blindleistung-wirkleistung>, 15.05.2014, 11:28

Behrendt, F., (2006): Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen, Studie für die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, 114-50-10-0337/05-B, Technische Universität Berlin

Bergius, F., (1928): Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung, Die Naturwissenschaften, Heft 1, 16. Jahrgang, Heidelberg

biomasseschweiz (2014):
<http://www.biomasseschweiz.ch/index.php/de/biomassenenergie-de/2-und-3-generation>, 24.03.2014, 15:40

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2011): Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011, BAND 1, www.bundesabfallwirtschaftsplan.at

Engelmann, D., (2010): Terra Preta, Planet Wissen, http://www.planet-wissen.de/natur_technik/wald/amazonien/terra_preta.jsp, 20.03.2014, 12:54

Engeln-Müllges, G., Reutter, F., (1996): Numerik-Algorithmen, Entscheidungshilfe zur Auswahl und Nutzung, 8. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf, 347-349, ISBN: 3 18 401539 4

Funke, A., (2012): Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme, Dissertation, TU Berlin

Funke, A., Ziegler, F., (2010): Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, Biofuels, Bioprod. Bioref. 4, 160-177, DOI: 10.1002/bbb.198

Glasner, Ch., Deerberg, G., Lyko, H., (2011): Hydrothermale Karbonisierung: Ein Überblick, Chemie Ingenieur Technik 2011, 83, No. 11, 1932-1943, DOI: 10.1002/cite.201100053

Hofbauer, H., (2012): Basic Engineering – Auslegung verfahrenstechnischer Prozesse und Anlagen IV – Verbrennungsanlagen, Skriptum VO 166.032

Hoheisel, T. N., Schrettl, S., Szilluweit, R., Frauenrath, H., (2010): Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien aus molekularen Vorstufen, Angew. Chem. 2010, 122, 6644–6664, DOI: 10.1002/ange.200907180

Holweg, C. L., (2012): Beobachtungen zur Wirkung von Pflanzenkohlen auf die Bodenbiologie auf Basis der Regenwurmaktivität im Feldversuch und in vitro, Tagungsbeitrag zu: Lebensraum Boden, DBG

htc-labs (2014): <http://www.htc-labs.org/de/historie-der-htc/>, 01.04.2014, 16:15

Hu, B. B., Wang, K., Wu, L., Yu, S.-H., Antonietti, M., Titirici, M.-M., (2010): Engineering Carbon Materials from the Hydrothermal Carbonization Process of Biomass, Adv. Mater. 2010, 22, 813-828, DOI: 10.1002/adma.200902812

Hu, B., Yu, S.-H., Wang, K., Liu, L., Xu, X.-W., (2008): Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process, Dalton Trans., 2008, 5414-5423, DOI: 10.1039/b804644c

ipcc (2014): <http://ipcc-wg2.gov/AR5/report/final-drafts/>, 01.04.2014, 17:39

Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H., (2009): Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-540-85094-6, DOI: 10.1007/978-3-540-85095-3

Kluge, R., Reinhold J., (2013): Was ist dran an Terra Preta?, <http://www.agrarheute.com/was-ist-dran-an-terra-pretta>, 20.03.2014, 12:42

Krause, A., (2010): Hydrothermale Karbonisierung Organischer Reststoffe, Machbarkeitsbetrachtung der technischen Realisierungsmöglichkeiten in der Region Kagera/Tansania, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin

Kullmann S., Bischoff W.-A., Schwarz A., Conrad J., Mumme J., Pfenning J., (2013): Einfluss verschiedener Inkohlungsbedingungen auf die Qualität von HTC-Biokohle als Bodenhilfsstoff – Hinweise durch Pflanzwachstum und NMR-Spektroskopie, Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG

Liebeck, M., Pfeifer, Ch., Drochner, A., Vogel, G. H., (2013): Hydrothermale Karbonisierung von Kohlenhydraten: Eine kinetische und mechanistische Studie, Chemie Ingenieur Technik 2013, 85, No. 4, 516-522, DOI: 10.1002/cite.201200219

Lu, L., Namioka, T., Yoshikawa, K., (2011): Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes, Applied Energy 88 (2011), 3659-3664, DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.04.022

Luo, L.-B., Yu, S.-H., Qian, H.-S., Zhou, T., (2005): Large-Scale Fabrication of Flexible Silver/Cross-Linked Poly(vinyl alcohol) Coaxial Nanocables by a Facile Solution Approach, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, No. 9, 2822-2823, DOI: 10.1021/ja0428154

Ortwein, A., Klemm, M., Kaltschmitt, M., (2010): HTC, Pyrolyse und Co., Grundlagen, Verfahren und Produkte, Präsentation zu einer Infoveranstaltung, Deutsches BiomasseForschungsZentrum, Leipzig

Preinknoll, Ch., (2013): Experimentelle Parameter Variation bei der Hydrothermalen Karbonisierung von nachwachsenden Rohstoffen, Masterarbeit, BOKU Wien, S. 42

Ramke, H.-G., Blöhse, D., (2010): Analytik von Biokohle aus Hydrothormaler Karbonisierung von Biomasse, Beitrag zur Fachtagung: Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2010 - Neue Entwicklung in der Abfall- und Altlastenuntersuchung, Fachtagung in der Bildungsstätte Essen des BEW

Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J., Antonietti, M., Fettig, J., (2010): Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Karbonisierung, Abschlussbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Höxter

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,

Röthlein, B., (2006): Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf, *Max Planck Forschung* 2/2006, 20-25

Schmidt, H.-P., (2010): Erste HTC-Anlage in industriellem Maßstab, 1/2010, S. 302-305, www.ithaka-journal.net

Schwark, J., Spantig, A., Rehm, M., Staude, S., (2013): Charakterisierung der Produktströme und deren Auswirkungen auf die Verfahrenstechnik. In: Grimm, Ch. (Hrsg.): Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse, Ergebnisse und Perspektiven, Initiativen zum Umweltschutz, Band 87, Erich Schmidt Verlag, 69-82, ISBN: 978 3 503 14454 9

Seith, T., Kastler, M., Beisecker, R., Denneborg, M., (2013): Nutzen und Risiken des Einsatzes von Biokohle unter Berücksichtigung des Boden- und Gewässerschutzes (Literaturstudie), Tagungsbeitrag zu: DBG Jahrestagung

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

Sun, X., Li, Y., (2004): Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 597-601, DOI: 10.1002/anie.200352386

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., 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, 2007, 31, 787-789, DOI: 10.1039/b616045j

Verein Deutscher Ingenieure (2006): VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg, S. Dba 3, ISBN: 978 3 540 25504 8

Yu, S.-H., Cui, X., Li, L., Li, K., Yu, B., Antonietti, M., Cölfen, H., (2004): From Starch to Metal/Carbon Hybrid Nanostructures: Hydrothermal Metal-Catalyzed Carbonization, Adv. Mater. 2004, 16, No. 18, 1636-1640, DOI: 10.1002/adma.200400522

5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Inkohlungsdiagramm (Krause 2010).....	5
Abbildung 2: Schema - Bereitstellungskette Biomasse (Ortwein et al. 2010)	8
Abbildung 3: Kohlenstoffeffizienz (CE) bei verschiedenen Verfahren (Röthlein 2006).....	9
Abbildung 4: Beispiel für eine Prozessführung (Ramke et al. 2010).....	12
Abbildung 5: Grundlegende Reaktionsmechanismen der Hydrothermalen Karbonisierung (Struktur nach Funke 2012)	17
Abbildung 6: Inkohlungsdiagramm nach Van Krevelen (Behrendt 2006)	18
Abbildung 7: HTC-Produkte nach deren Aggregatzustand (Struktur nach Funke und Ziegler 2010).....	21
Abbildung 8: Bild & Beschreibung des Reaktors	32
Abbildung 9: Bild der gesamten Anlage.....	33
Abbildung 11: p,T-Diagramm von Wasser.....	35
Abbildung 10: Kalibrierung Drucksensor	35
Abbildung 12: (1) Tannennadeln, (2) Tannennadeln zerkleinert, (3) Pistazienschalen, (4) Faulschlamm, (5) Maisstroh, (6) MIX, (7) Algen.....	36
Abbildung 13: Verlauf der Prozessparameter bei der HTC von zerkleinerten Tannennadeln	39
Abbildung 14: Energiebilanz ohne Substrat, nur mit Wasser.....	40
Abbildung 15: Energiebilanz mit Wasser und Biomasse	41
Abbildung 16: Versuch mit Wasser; Temperaturverlauf T_i (Temperatur des Mediums) sowie der Leistungsverlauf der Heizung.....	42
Abbildung 17: Linearer Temperaturverlauf zu Beginn der Abkühlphase.....	44
Abbildung 18: Wirkleistung für Versuch mit 1 kg Wasser	47
Abbildung 19: Wirkleistung für Versuch mit 0,1 kg Tannennadeln und 0.9 kg Wasser.....	47
Abbildung 20: links eine Funktion mit einem Sehnentrapez, rechts ein Leistungsverlauf mit einem Sehnentrapez aus einem Versuch.....	48
Abbildung 21: Tannennadeln mit Wasser im Reaktor.....	49
Abbildung 22: Massenbilanz HTC	51
Abbildung 23: HTC-Kohlen: (1) Tannennadeln, (2) Tannennadeln gemahlen, (3) Pistazienschalen, (4) Faulschlamm, (5) Maisstroh, (6) MIX, (7) Algen.....	55
Abbildung 24: Massenbilanz - Wiederfindungsrate.....	59
Abbildung 25: Wärmetönung Gesamtübersicht	68
Abbildung 26: Vergleich Wärmetönung mit Brennwert Input [wf].....	69
Abbildung 27: Inkohlungsdiagramm: Versuchsreihe Tannennadeln & Maisstroh	71
Abbildung 28: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Versuchsreihe Tannennadeln & Maisstroh	72

Abbildung 29: Inkohlungsdiagramm: Versuchsreihe Pistazienschalen & MIX	73
Abbildung 30: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Versuchsreihe Pistazienschalen & MIX	74
Abbildung 31: Inkohlungsdiagramm: Versuchsreihe Faulschlamm & Algen	75
Abbildung 32: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Faulschlamm.....	77
Abbildung 33: Kohlenstoff-Brennwert – Diagramm: Algen.....	78
Abbildung 34: Vergleich der spez. Energiedichten-Erhöhung der organischen Trockenmasse.....	79

6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verteilung der Bestandteile für feste, biogene Brennstoffe, in Gew.-% der TM (Ortwein et al. 2010)	7
Tabelle 2: Aufkommen an Abfällen (Primär- und Sekundärabfälle) im Jahr 2009 (Angaben in tausend Tonnen) (Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011).....	11
Tabelle 3: Heizwerte vor und nach HTC von Siedlungsabfällen (Lu et al. 2011)	25
Tabelle 4: Elementaranalyse der Einsatzstoffe [roh]	38
Tabelle 5: Stoffwerte von Wasser im Sättigungszustand (Verein Deutscher Ingenieure 2006)	44
Tabelle 6: Interpolierte Stoffwerte von Wasser im Sättigungszustand	45
Tabelle 7: Untersuchte Input-Materialien, Anzahl der durchgeführten Versuche	56
Tabelle 8: Input-, Output-Massen, Wiederfindungsrate	57
Tabelle 9: Feuchtegehalt nach Entleerung bzw. nach Lufttrocknung	60
Tabelle 10: Änderung der Input- & Output-Massen nach der HTC	61
Tabelle 11: Ergebnisse Elementaranalyse und Brennwertbestimmung [roh]	64
Tabelle 12: Elementargehalt und Brennwert [waf]	65
Tabelle 13: Daten und Ergebnisse der Energieauswertung	67