Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
University of Applied Sciences

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Carbonisierung

Kurztitel: Hydrothermale Carbonisierung

Abschlussbericht

Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik
Professor Dr.-Ing. Hans-Günter Ramke
Dipl.-Ing Dennis Blöhse
Hochschule Ostwestfalen-Lippe
Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik

Dipl.-Chemiker
Dr.-Ing. Hans-Joachim Lehmann
Freiberuflicher Consultant

Abteilung Kolloidchemie
Professor Dr. Dr. h. c. Markus Antonietti
Dipl.-Ing Dennis Blöhse
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Fachgebiet Wassertechnologie
Professor Dr.-Ing. Joachim Fettig
Hochschule Ostwestfalen-Lippe
Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik

Höxter, Oktober 2010

Inhaltsverzeichnis

		Seite
	Inhaltsverzeichnis	I
	Verzeichnis der Abbildungen	VI
	Verzeichnis der Tabellen	XIII
1	Einführung	1
2	Übersicht über das Forschungsvorhaben	3
2.1	Projektpartner	3
2.2	Arbeitsübersicht	4
2.2.1	Durchgeführte Untersuchungen im Labor für Abfallwirtschaft	4
2.2.2	Untersuchte Input-Materialien	5
2.3	Projekt- und Diplomarbeiten	6
2.4	Berichtsstruktur	7
3	Massenströme organischer Abfälle	8
3.1	Einführung	8
3.2	Kommunale Abfälle	10
3.2.1	Organische Haushaltsabfälle	10
3.2.2	Abfälle von öffentlichen Flächen	11
3.2.3	Abfälle aus wasserwirtschaftlichen Maßnahmen	12
3.3	Gewerbliche und industrielle Abfälle	12
3.4	Landwirtschaftliche Reststoffe	14
4	Versuchsübersicht und Methodenbeschreibung	15
4.1	Fragestellungen	15
4.2	Untersuchte Input-Materialien	17
4.3	Methoden der Feststoffuntersuchung	20
4.4	Versuchs- und Prozessvarianten der Hydrothermalen Carbonisierung	21
4.4.1	Einführung	21
4.4.2	Übersicht über die Versuchsvarianten	21
4.4.3	Übersicht über die Prozessvarianten	22
4.4.4	Probleme der Versuchsdurchführung	26
4.5	Vorgehen bei der Massenbilanzierung	27
4.5.1	Einführung	27
4.5.2	Massenbilanz	28
4.5.3	Wasser- und Trockenmassebilanz	30
4.5.4	Kohlenstoffbilanzierung	33
4.5.5	Kohlenstoffverteilung	35

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

Seite

5 Carbonisierungsversuche mit Standardsubstraten 38
5.1 Zusammensetzung der Standardsubstrate 38
5.2 Herstellen der Suspension 39
5.3 Durchführung der Hydrothermalen Carbonisierung 40
5.4 Ausbau und Weiterverarbeitung der Proben 41
5.5 Exemplarische Auswertung der Carbonisierungsversuche 42
5.5.1 Einführung 42
5.5.2 Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung 43
5.5.3 Untersuchung der Energieverdichtung 45
5.6 Carbonisierungsversuche mit dem Standardsubstrat I 46
5.6.1 Versuchsübersicht 46
5.6.2 Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung 47
5.6.3 Untersuchung der Energieverdichtung 49
5.6.4 Bestimmung der Kohlenstoffverteilung 52
5.6.5 Zusammenfassung der Versuche mit dem Standardsubstrat I 53
5.7 Carbonisierungsversuche mit dem Standardsubstrat II 53
5.7.1 Versuchsübersicht 53
5.7.2 Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung 55
5.7.3 Untersuchung der Energieverdichtung 57
5.7.4 Bestimmung der Kohlenstoffverteilung 59
5.7.5 Zusammenfassung der Versuche mit dem Standardsubstrat II 60
5.8 Resümee der Versuche mit Standardsubstraten 61

6 Carbonisierungsversuche mit organischen Siedlungsabfällen 62
6.1 Übersicht über die Versuche mit organischen Siedlungsabfällen 62
6.2 Versuchsreihe Bioabfall 62
6.2.1 Probennahme und Probenaufbereitung 62
6.2.2 Charge 1 64
6.2.3 Charge 2 68
6.2.4 Charge 3 72
6.2.5 Zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse der Versuchsreihe Bioabfall 75
6.2.6 Kohlenstoffverteilung der Versuchsreihe Bioabfall 77
6.3 Versuchsreihe Grünschnitt 78
6.4 Versuchsreihe Speisereste 82
6.5 Versuchsreihe Laub 86
6.6 Ergebnisse der einzelnen organischen Siedlungsabfälle im Vergleich 90
6.7 Resümee der Versuche mit organischen Siedlungsabfällen 92

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

Seite

7 Carbonisierungsversuche mit sonstigen Reststoffen 93
7.1 Übersicht 93
7.2 Landwirtschaftliche Reststoffe (Stroh, Gärrest und Maissilage) 93
7.2.1 Stroh 93
7.2.2 Gärrest 99
7.2.3 Maissilage 103
7.3 Gewerbliche Reststoffe (Biertreber, Rübenschnitzel, Holzspäne, Citrusfrüchte) 107
7.3.1 Biertreber 107
7.3.2 Rübenschnitzel 112
7.3.3 Holzspäne 116
7.3.4 Citrusfrüchte 120
7.4 Klärschlämme 123
7.5 Monosubstrate (Zucker und Stärke) 129
7.5.1 Ergebnisse der Carbonisierungsversuche mit Monosubstraten 129
7.5.2 Theoretische Betrachtung der HTC 132
7.6 Schlussfolgerungen aus den Versuchen mit sonstigen Reststoffen 134

8 Entwässerungs- und Trocknungsverhalten 139
8.1 Beschreibung der Entwässerungsversuche 139
8.2 Ergebnisse der Entwässerungsversuche 142
8.2.1 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Bioabfall 142
8.2.2 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Grünschnitt 146
8.2.3 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Treber 148
8.2.4 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Klärschlamm 149
8.2.5 Resümee der Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten 158
8.3 Trocknungsverhalten 159
8.3.1 Beschreibung der Versuche zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens 159
8.3.2 Erste Ergebnisse der Trocknungsversuche 161
8.3.3 Resümee der Trocknungsversuche 164

9 Energetische Bilanzierung und Energiegehaltsbilanzierung 165
9.1 Methodik der energetischen Bilanzierung 165
9.2 Ergebnisse der energetischen Bilanzierung 170
9.3 Konsequenzen für die Weiterentwicklung des Verfahrens 174
9.4 Energiegehaltsbetrachtung 175
9.4.1 Methode 175
9.4.2 Ergebnisse 176
9.4.3 Resümee 177
9.5 Energiegehaltsbilanzierung 178
9.5.1 Methode 178

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

Seite

9.5.2 Ergebnisse 179
9.5.3 Resümee 182
9.6 Vergleich der ermittelten Energiefreisetzung mit theoretischen Ansätzen 183

10 Abwassertechnische Untersuchungen 186
10.1 Analysen der verschiedenen Prozessabwässer 186
10.1.1 Methoden 186
10.1.2 Ergebnisse 187
10.1.3 Diskussion und Folgerungen 189
10.2 Behandlung des Filtrats 191
10.2.1 Flockung 191
10.2.2 Adsorption an Aktivkohle 192
10.2.3 Aerober biologischer Abbau (statischer Test) 193
10.2.4 Aerober biologischer Abbau (dynamischer Test) 195
10.2.5 Verfahrenskombinationen 197
10.3 Vorschlag eines technischen Behandlungskonzepts 203

11 Anaerobe Verwertung der flüssigen Phase 205
11.1 Veranlassung zur anaeroben Verwertung 205
11.2 Fragestellung der anaeroben Verwertung 205
11.3 Durchführung der Gärtests 205
11.4 Ergebnisse der anaeroben Verwertung 207
11.4.1 Erste Batch-Test-Serie 207
11.4.2 Zweite Batch-Test-Serie 210
11.5 Weiterführende Untersuchung im kontinuierlich betriebenen Gärreaktor 214

12 Untersuchungen am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie 216
12.1 Projektorganisation 216
12.2 Ergebnisse 216
12.2.1 Optimierung des Reaktionsverlaufs 216
12.2.2 Materialwissenschaftliche Untersuchungen 219
12.2.3 Untersuchungen/Abschätzungen zum Gefährdungspotenzial 222
12.2.4 Anwendungsmöglichkeiten der hergestellten Kohlen 224
12.2.5 Grundlagenwissenschaftliche Erkenntnisse (Reaktionspfade der HTC) 225

13 Gaspotenzial der Ausgangssubstrate 226
13.1 Fragestellung und Durchführung 226
13.2 Ergebnisse 226

Inhaltsverzeichnis (Fortsetzung)

		Seite
14	Abschätzung der Energieeffizienz der Nutzung von HTC-Biokohle	230
14.1	Einführung	230
14.2	Berechnungsgrundlagen und -annahmen	233
14.3	Ergebnisse	231
15	Zusammenfassung	236
15.1	Zielsetzung und Anlass des Vorhabens	236
15.2	Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden	237
15.3	Ergebnisse und Diskussion	238
15.4	Fazit	243
	Literaturverzeichnis	244

Verzeichnis der Abbildungen

		Seite
Abb. 2.1:	Autoklav mit Schaltschrank und Bildschirmarbeitsplatz	4
Abb. 2.2:	Übersicht über potentielle Input-Materialien für die HTC	5
Abb. 4.1:	Beispiel für die HTC-Prozessvariante „Standard 1“	23
Abb. 4.2:	Beispiel für die HTC-Prozessvariante „Standard 2“	24
Abb. 4.3:	Beispiel für die HTC-Prozessvariante „Kurz & Intensiv“	25
Abb. 4.4:	Gesamtübersicht der Massenbilanzen	29
Abb. 4.5:	Gesamtübersicht der Wasserbilanzen	31
Abb. 4.6:	Gesamtübersicht der Trockenmassenbilanzen	32
Abb. 4.7:	Gesamtübersicht der Kohlenstoffmassenbilanzen	34
Abb. 4.8:	Exemplarische Darstellung der Bilanzierungsansätze (Versuchsreihe Bioabfall, Teilcharge 1)	37
Abb. 5.1:	Substratmischung Standard II (Rübenschnitzel, Stroh und Gärrest)	39
Abb. 5.2:	Fest-flüssig-Separation des Versuchsoutputs	41
Abb. 5.3:	Inkohlungsdiagramm für die Versuche mit den Standardmischungen	44
Abb. 5.4:	Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuche mit den Standardmischungen	45
Abb. 5.5:	Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Standard I	48
Abb. 5.6:	Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Standard I	50
Abb. 5.7:	Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm der Versuchsreihe Standard I mit Bezug auf die organische Trockensubstanz	51
Abb. 5.8:	Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Standard I	52
Abb. 5.9:	Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Standard II	56
Abb. 5.10:	Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Standard II	58
Abb. 5.11:	Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Standard II	59

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Seite

Abb. 6.1: Vortrocknung der Bioabfallchargen bei 60°C im Trockenschrank 64

Abb. 6.2: Inkohlungsdiagramm für die Charge 1 – Bioabfall 65

Abb. 6.3: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Charge 1 – Bioabfall 66

Abb. 6.4: Inkohlungsdiagramm für die Charge 2 – Bioabfall 69

Abb. 6.5: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Charge 2 – Bioabfall 70

Abb. 6.6: Inkohlungsdiagramm für die Charge 3 – Bioabfall 73

Abb. 6.7: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Charge 3 – Bioabfall 74

Abb. 6.8: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Bioabfall 75

Abb. 6.9: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm bezogen auf organische Trockensubstanz der Versuchsreihe Bioabfall 76

Abb. 6.10: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Bioabfall 78

Abb. 6.11: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Grünschnitt 79

Abb. 6.12: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Grünschnitt 80

Abb. 6.13: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Grünschnitt 82

Abb. 6.14: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Speisereste 83

Abb. 6.15: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Speisereste 84

Abb. 6.16: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Speisereste 85

Abb. 6.17: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Laub 87

Abb. 6.18: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Laub 88

Abb. 6.19: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Laub 89

Abb. 6.20: Vergleich der Erhöhung der Energiedichte der organischen Trockensubstanz für organische Siedlungsabfälle 90

Abb. 7.1: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Stroh 95

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Seite

Abb. 7.2: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Stroh 96

Abb. 7.3: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Stroh 98

Abb. 7.4: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Gärrest 100

Abb. 7.5: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Gärrest 101

Abb. 7.6: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Gärrest 102

Abb. 7.7: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Maissilage 104

Abb. 7.8: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Maissilage 105

Abb. 7.9: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Maissilage 106

Abb. 7.10: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Biertreber 109

Abb. 7.11: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Biertreber 110

Abb. 7.12: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Biertreber 111

Abb. 7.13: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Rübenschnitzel 113

Abb. 7.14: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Rübenschnitzel 114

Abb. 7.15: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Rübenschnitzel 115

Abb. 7.16: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Holzspäne 117

Abb. 7.17: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Holzspäne 118

Abb. 7.18: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Holzspäne 119

Abb. 7.19: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Citrusfrüchte 120

Abb. 7.20: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Citrusfrüchte 121

Abb. 7.21: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Citrusfrüchte 122

Abb. 7.22: Inkohlungsdiagramm (1) für die Versuchsreihe Klärschlamm 124

Abb. 7.23: Inkohlungsdiagramm (2) für die Versuchsreihe Klärschlamm 125

Abb. 7.24: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Klärschlamm 126

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Seite

Abb. 7.25: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Klärschlamm 127

Abb. 7.26: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Monosubstrate 129

Abb. 7.27: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Monosubstrate 130

Abb. 7.28: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Monosubstrate 131

Abb. 7.29: Darstellung der theoretischen Zersetzung von Kohlenhydraten im Inkohlungsdiagramm 133

Abb. 7.30: Vergleich der Erhöhung der Energiedichte der organischen Trockensubstanz der verschiedenen Substrate 136

Abb. 8.1: Versuchsstand zur Untersuchung des Entwässerungsverhaltens 139

Abb. 8.2: Exemplarische Darstellung des Entwässerungsversuchs 140

Abb. 8.3: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen der Charge 1 – Bioabfall 143

Abb. 8.4: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen der Charge 2 – Bioabfall 144

Abb. 8.5: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen der Charge 3 – Bioabfall 145

Abb. 8.6: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus Grünschnitt (Rasenschnitt und Strauchschnitt) 147

Abb. 8.7: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus Biertrebern (Treber_I.1) 149

Abb. 8.8: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus Klärschlamm Höxter 151

Abb. 8.9: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus Klärschlamm Minden 153

Abb. 8.10: Vergleich der Entwässerungsergebnisse der HTC-Biokohlen aus Klärschlamm Holzminden (Primärschlamm) bei verschiedenen Druckstufen und Presszeiten 155

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Seite

Abb. 8.11: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus Klärschlamm Holzminden (Primärschlamm) in verschiedenen Druckbereichen (Pressdauer ca. 20 Minuten) 156

Abb. 8.12: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus Klärschlamm Holzminden (Primärschlamm) in verschiedenen Druckbereichen (Pressdauer ca. 40 Minuten) 157

Abb. 8.13: Versuchsaufbau in der separaten Abzugskammer 160

Abb. 8.14: Veränderung der Oberfläche infolge von Rissbildung 161

Abb. 8.15: Darstellung des Trocknungsverlaufs der HTC-Biokohle aus Bioabfall 162

Abb. 8.16: Darstellung des Trocknungsverlaufs der HTC-Biokohle aus Klärschlamm 163

Abb. 8.17: Darstellung des Trocknungsverlaufs der HTC-Biokohle aus sonstigen Substraten 164

Abb. 9.1: HTC-Reaktor für Batch-Versuche (25 L) 165

Abb. 9.2: HTC-Versuch ohne Substrat, nur mit Wasser 166

Abb. 9.3: Verlustleistung des HTC-Reaktors (in kW) bei konstanter Betriebstemperatur 167

Abb. 9.4: HTC-Versuch mit Standardsubstrat 170

Abb. 9.5: Gesamtübersicht der Wiederfindungsraten der Energiegehalte 176

Abb. 9.6: Übersicht der Energiegehaltsbilanzierung nach Hydrothermaler Carbonisierung unter Berücksichtigung der flüssigen Phase 181

Abb. 10.1: GC-MS-Spektrum des Filtrats des Standardsubstrats II 189

Abb. 10.2: CSB-Werte im Überstand in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisenmenge 191

Abb. 10.3: Schlammvolumen (24 h) in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisenmenge 192

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Seite

Abb. 10.4: Adsorptionsisothermen für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen 193

Abb. 10.5: Versuchsaufbau für den modifizierten Zahn-Wellens-Test 194

Abb. 10.6: Zeitlicher Verlauf der CSB-Werte bei modifiziertem Zahn-Wellens-Test 195

Abb. 10.7: Versuchsaufbau für den dynamischen Abbautest 196

Abb. 10.8: Zeitlicher Verlauf der CSB-Werte beim ersten dynamischen Abbautest 197

Abb. 10.9: Zeitlicher Verlauf der CSB-Werte beim zweiten dynamischen Abbautest 198

Abb. 10.10: Mikroskopische Aufnahmen des Belebtschlamms beim zweiten dynamischen Abbautest 199

Abb. 10.11: GC-MS-Spektrum von biologisch behandeltem Filtrat 199

Abb. 10.12: Proben des biologisch vorbehandelten Abwassers nach der Flockung 200

Abb. 10.13: CSB-Werte im Überstand in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisenmenge 201

Abb. 10.14: Biologisch vorbehandelte Proben nach der Pulverkohle-Adsorption 202

Abb. 10.15: Adsorptionsisothermen mit zwei verschiedenen Anfangs-Konzentrationen 202

Abb. 10.16: Dreistufiges Behandlungskonzept für Prozessabwasser aus der Carbonisierung 204

Abb. 11.1: Versuchsstände zur Durchführung der Gärtests 206

Abb. 11.2: Gaspotenzial [mL/g] der ersten Batch-Test-Serie mit HTC-Prozesswasser verschiedener Ausgangssubstrate 207

Abb. 11.3: Gassummenkurve der ersten Batch-Test-Serie 210

Abb. 11.4: Gaspotenzial [mL/g] der zweiten Batch-Test-Serie mit HTC-Prozesswasser verschiedener Ausgangssubstrate 211

Abb. 11.5: Gassummenkurve der zweiten Batch-Test-Serie 213

Verzeichnis der Abbildungen (Fortsetzung)

Seite

Abb. 11.6: Versuchsreaktoren im Technikum des Labors für Abfallwirtschaft und Deponietechnik der Hochschule OWL, Abteilung Höxter 215

Abb. 12.1: Beispiel für eine REM-Aufnahme (Speisereste_3) 220

Abb. 12.2: Beispiel für eine REM-Aufnahme (BIO_C 3.1) 221

Abb. 12.3: Beispiel für eine REM-Aufnahme (BIO_C 1.2) 221

Abb. 12.4: Gesamtes NMR-Spektrum (nachgeschaltete Waschflasche) 222

Abb. 12.5: Auszug des NMR-Spektrums (nachgeschaltete Waschflasche) 223

Abb. 13.1: Exemplarische Darstellung der Gassummenkurven der Gärtests 227

Abb. 14.1: Darstellung der Ergebnisse des energetischen Vergleichs 233

Abb. 14.2: Darstellung des Vergleichs der Kohlenstoffeffizienz (CE) 235

Verzeichnis der Tabellen

Seite

Tab. 3.1: Ermittelte Biomassepotenziale („Heu“) von öffentlichen Grünflächen 11

Tab. 3.2: Ermittelte Potenziale der gewerblichen und industriellen Reststoffe 13

Tab. 3.3: Ermittelte Potenziale der landwirtschaftlichen Reststoffe 14

Tab. 4.1: Übersicht über Vor- und Nachteile der verschiedenen Versuchsvarianten 21

Tab. 4.2: Übersicht der maßgeblichen Unterschiede der Prozessvarianten 22

Tab. 5.1: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Standard 47

Tab. 5.2: Versuchsübersicht der Versuchsreihe Standard II 54

Tab. 5.3: Übersicht der differenzierten Analyse des Outputs 57

Tab. 6.1: Übersicht über die Prozessführung der Charge 1 – Bioabfall 65

Tab. 6.2: Vergleich der Ergebnisse der Charge 1 – Bioabfall (Energiedichte) hinsichtlich Trockenmasse und organischer Trockenmasse 68

Tab. 6.3: Übersicht über die Prozessführung der Charge 2 - Bioabfall 69

Tab. 6.4: Vergleich der Ergebnisse der Charge 2 – Bioabfall (Energiedichte) hinsichtlich Trockenmasse und organischer Trockenmasse 71

Tab. 6.5: Übersicht über die Prozessführung der Charge 3 – Bioabfall 72

Tab. 6.6: Vergleich der Ergebnisse der Charge 3 – Bioabfall (Energiedichte) hinsichtlich Trockenmasse und organischer Trockenmasse 74

Tab. 6.7: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Grünschnitt 79

Tab. 6.8: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Speisereste 83

Tab. 6.9: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Laub 86

Tab. 6.10: Übersicht der Analysenergebnisse der Prozesswässer der Versuchsreihe Laub 88

Tab. 7.1: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Stroh 94

Tab. 7.2: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Gärrest 99

Tab. 7.3: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Maissilage 103

Verzeichnis der Tabellen (Fortsetzung)

Seite

Tab. 7.4: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Biertreber 108

Tab. 7.5: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Rübenschnitzel 112

Tab. 7.6: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Holzspäne 116

Tab. 7.7: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Citrusfrüchte 120

Tab. 7.8: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Klärschlamm 123

Tab. 7.9: Tendenzielle C-Verteilung (für landbauliche Zwecke) der Kohlenstofffraktion in die HTC-Produktphasen 137

Tab. 8.1: Übersicht über die Ergebnisse (Mittelwerte) der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohle der Versuchsreihen Bioabfall 142

Tab. 8.2: Übersicht über die Ergebnisse (Mittelwerte) der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohle der Versuchsreihen Grünschnitt 146

Tab. 8.3: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen des Versuchs Treber_I.1 148

Tab. 8.4: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen des Versuchs Klärschlamm Höxter 150

Tab. 8.5: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen des Versuchs Klärschlamm Minden 152

Tab. 8.6: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen der Versuchsreihe Klärschlamm Holzminden 154

Tab. 9.1: Verdampfung und Kondensation bei Anwesenheit von Inertgas 169

Tab. 9.2: Daten und Rechenwerte der Energieauswertung 172

Tab. 9.3: Mittlere Energiegehaltsbilanz verschiedener Substratgruppen 177

Tab. 9.4: Vergleich der Bilanzierung für Monosubstrate 179

Tab. 9.5: Vergleich der Bilanzierung für komplexe Stoffgemische am Beispiel Bioabfall 180

Tab. 9.6: Ergebnisse der theoretischen Berechnung der Reaktionsenthalpie der Hydrothermalen Carbonisierung von Glucose 184

Verzeichnis der Tabellen (Fortsetzung)

Seite

Tab. 10.1: Analysenwerte für das Filtrat aus der Carbonisierung verschiedener Substrate 187

Tab. 10.2: Analysenwerte für das Ringraumwasser aus der Carbonisierung verschiedener Substrate 188

Tab. 10.3: Analysenwerte für das Kondensat aus der Carbonisierung verschiedener Substrate 188

Tab. 10.4: Metallgehalte im Filtrat aus der Carbonisierung von Standardsubstraten 189

Tab. 11.1: Übersicht der Gaspotenziale, Methangehalte, Kohlenstoffkonzentrationen und Kohlenstoffumsatzraten der ersten Batch-Test-Serie 208

Tab. 11.2: Übersicht der Gaspotenziale, Methangehalte, Kohlenstoffkonzentrationen und Kohlenstoffumsatzraten der zweiten Batch-Test-Serie 212

Tab. 13.1: Übersicht der gemessenen Gaspotenziale, theoretische Methangehalte, Methanpotenziale, Kohlenstoffgehalte und Kohlenstoffumsatzraten 228

Tab. 13.2: Übersicht über Literaturangaben der Gaspotenziale, Methangehalte, Methangaspotenziale, Kohlenstoffgehalte und Kohlenstoffumsatzraten** 229

Tab. 14.1: Übersicht über die berechnete spezifische Endenergie und die energetisch nutzbaren Kohlenstoffanteile (CE) 232

1 Einführung

Die weltweit zunehmende Nachfrage nach Energie und die damit verbundenen künftig zu erwartenden Engpässe bei der Energieversorgung führen dazu, dass auch die energetische Nutzung von Bioabfällen forciert wird. Bisher wurden getrennt gesammelte Bioabfälle aus Haushalten entweder kompostiert und damit stofflich verwertet oder über die Prozesskette Vergärung mit anschließender Energieerzeugung in Blockheizkraftwerken (BHKW) energetisch genutzt. Die im Vergleich zu den Kosten der Kompostierung nur geringen Erlöse für den Kompost verdeutlichen, dass in Deutschland der Markt für Komposte relativ klein ist. Damit wird die Energiegewinnung aus den organischen Abfällen in Biogasanlagen zunehmend interessant. Der energetische Wirkungsgrad der Vergärungsanlagen – insbesondere dann, wenn nur elektrische Energie gewonnen wird – erscheint aber, bezogen auf den Gesamtenergiegehalt der organischen Abfälle, verhältnismäßig gering. Diese Situation erfordert, dass neue Verfahren der Energiegewinnung aus organischen Abfällen auf ihre Realisierbarkeit und Effizienz geprüft werden.

In diesem Kontext einer Effizienzsteigerung beim Einsatz erneuerbarer Energien wurde die Hydrothermale Carbonisierung am Potsdamer Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm/Potsdam unter der Leitung von Professor M. Antonietti, Direktor der Abteilung Kolloidchemie, wiederentdeckt und weiterentwickelt. Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) stellt ein Verfahren zur chemisch-physikalischen Umwandlung von Biomasse dar. Sie basiert auf dem natürlichen Prozess der Inkohlung von organischem Material, welcher über lange Zeiträume hinweg unter geologischen Einflüssen stattfand. Die grundlegenden Erkenntnisse wurden bereits vor ca. 100 Jahren durch Friedrich Bergius erarbeitet (siehe z. B. BERGIUS 1928). Unter HTC kann die Verkohlung organischer Materialien in wässriger Phase unter erhöhten Temperaturen und Drücken verstanden werden. Dieses Verfahren zur Biomassekonversion war lange Zeit in Vergessenheit geraten, bevor es seit der Mitte des ersten Jahrzehnts dieses Jahrhunderts am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung erneut und mit modernen Methoden untersucht wurde (TITIRICI ET AL. 2007).

Bei der Hydrothermalen Carbonisierung wird ein Druckgefäß mit beliebigen pflanzlichen Produkten, also etwa mit Laub, Stroh, Gras oder Holzstückchen, und Wasser sowie einem geeigneten Katalysator gefüllt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß geschlossen und das Ganze unter Druck und Luftabschluss bei 180 °C bis 220 °C für vier bis zwölf Stunden erhitzt. Nachdem die Mischung abgekühlt ist, wird das Gefäß geöffnet: Es enthält eine wässrige schwarze Flüssigkeit mit Kohlepartikeln. Kohlenstoff, der in dem Pflanzenmaterial gebunden war, liegt nun in Form dieser porösen kohleartigen Partikel vor.

Der Hydrothermalen Carbonisierung liegt, vereinfacht gesehen, die Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) aus einem Kohlenhydrat zugrunde (TITIRICI ET AL. 2007, modifiziert bei ANTONIETTI 2009):

$$\underset{\text{Kohlenhydrate}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{HTC}} \underset{\text{„HTC-Biokohle“}}{\text{„}C_6H_2O\text{“}} + \underset{\text{Wasser}}{5\ H_2O} + \underset{\text{Wärme}}{\sim 950\ \text{kJ/mol}} \qquad (1.1)$$

Weitere Umwandlungsprozesse, wie z. B. die Abspaltung von Kohlendioxid (Decarboxylierung), werden in dieser vereinfachten Darstellung nicht berücksichtigt.

Die Energiebilanz dieses Prozesses zeigt, dass er exotherm verläuft, d. h. dass Energie während der Reaktion freigesetzt wird (TITIRICI ET AL. 2007). Vor der Freisetzung dieser Energie muss jedoch die Aktivierungsenergie für diese Reaktion aufgebracht werden. Dazu ist es notwendig, das Reaktionsgefäß anfänglich auf mindestens 180 °C aufzuheizen. Die Reaktion läuft dann innerhalb weniger Stunden ab, wobei der Grad der Dehydratisierung der Kohlenhydrate von der Reaktionsdauer und der Reaktionstemperatur abhängt.

Die entstehende HTC-Biokohle (HTC-Biochar) kann verbrannt oder den bekannten industriellen Verwertungsschritten von Braunkohle zugeführt werden. Da die Hydrothermale Carbonisierung nicht schlagartig abläuft, lassen sich während der Reaktion aber auch interessante torf- oder humusartige Zwischenprodukte gewinnen, die unter Umständen zur Bodenverbesserung eingesetzt werden können.

Von der Arbeitsgruppe „Abfallwirtschaft und Deponietechnik“ am Standort Höxter der Hochschule Ostwestfalen-Lippe wurde die Idee der Hydrothermalen Carbonisierung Mitte des Jahres 2006 nach Presseberichten über die HTC aufgegriffen. Der erste Schritt bestand darin, die grundsätzliche Anwendbarkeit der Methode im Rahmen einer studentischen Projektarbeit qualitativ untersuchen zu lassen. Die positiven Ergebnisse der Projektarbeit bildeten die Basis für den Forschungsantrag an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) zur Unterstützung dieser hier vorliegenden Machbarkeitsstudie, die gemeinsam mit dem Max-Planck-Institut in Golm durchgeführt wurde.

Im Hinblick auf eine nachhaltige Umweltvorsorge sind Nutzungskonkurrenzen bei der Verwendung von Biomasse möglichst zu vermeiden. Insbesondere sollte keine Konkurrenzsituation zwischen der Nahrungsmittelproduktion und der energetischen Nutzung von Biomasse geschaffen werden. In dieser Studie wurde deshalb der Schwerpunkt der Arbeiten auf die Untersuchung von organischen Siedlungsabfällen gelegt.

Der Einsatz der Hydrothermalen Carbonisierung bei der energetischen Verwertung von Bioabfällen wurde in vier miteinander verbundenen Aufgabenblöcken untersucht, um zum einen zu klären, ob die Anwendung des Verfahrens bei organischen Siedlungsabfällen energetisch und wirtschaftlich interessant ist, und um zum anderen die Voraussetzungen für eine Umsetzung in den technischen Maßstab zu schaffen:

1. Abfallwirtschaftliche Untersuchungen und Carbonisierungen
2. Grundlagenwissenschaftliche Begleitung der Carbonisierung
3. Bearbeitung verfahrenstechnischer Fragestellungen
4. Bearbeitung abwassertechnischer Fragestellungen

Das Projekt wurde von Juli 2007 bis Juni 2009 durchgeführt.

2 Übersicht über das Forschungsvorhaben

2.1 Projektpartner

Die folgenden Projektpartner waren an der Machbarkeitsstudie beteiligt:

- Abfallwirtschaftliche Untersuchungen, Versuchsdurchführung und Federführung
  Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter,
  Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik
  Professor Dr.-Ing. Hans-Günter Ramke, Dipl.-Ing. Dennis Blöhse

- Grundlagenwissenschaftliche Begleitung der Carbonisierung
  Max-Planck-Institut f. Kolloid- und Grenzflächenforschung
  Professor Dr. Markus Antonietti, Direktor der Abteilung Kolloidchemie
  Dipl.-Ing. Dennis Blöhse

- Bearbeitung verfahrenstechnischer Fragestellungen
  Dr.-Ing. Hans-Joachim Lehmann, Chemiker
  Beratender Ingenieur, Neuenhagen bei Berlin

- Bearbeitung abwassertechnischer Fragestellungen
  Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter,
  Fachgebiet Wassertechnologie, Professor Dr.-Ing. Joachim Fettig

Den Schwerpunkt des Projekts bildeten die Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung einschließlich der Untersuchungen der Input- und Output-Materialien, die im Labor für Abfallwirtschaft des Fachgebiets Abfallwirtschaft und Deponietechnik am Standort Höxter der Hochschule Ostwestfalen-Lippe durchgeführt wurden.

Im Fachgebiet Wassertechnologie des Standortes Höxter wurden die Zusammensetzung der flüssigen Phase der HTC in abwassertechnischer Hinsicht analysiert und verschiedene Möglichkeiten der aeroben und chemisch-physikalischen Reinigung erprobt.

Das Max-Planck-Institut in Golm hat seine grundlagenwissenschaftlichen Erkenntnisse in das Projekt eingebracht, wesentliche Hinweise zur Prozessführung gegeben und ausgewählte HTC-Biokohlen analysiert.

Herr Dr. Lehmann hat die Projektgruppe während der gesamten Projektkaufzeit verfahrenstechnisch beraten, Messungen zur Energiefreisetzung durchgeführt und ein Konzept für einen kontinuierlichen HTC-Prozess entwickelt.

Von Herrn Dipl.-Ing. Dennis Blöhse, der überwiegend aus Projektmitteln des MPI in Golm finanziert wurde, ist der größte Teil der nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt worden. Durch ihn wurde die fachliche Verbindung zwischen den anwendungsorientierten Arbeiten in Höxter und den Arbeiten in Golm hergestellt.

2.2 Arbeitsübersicht

2.2.1 Durchgeführte Untersuchungen im Labor für Abfallwirtschaft

Der im Labor des Fachgebiets Abfallwirtschaft und Deponietechnik vorhandene Autoklav mit einem Volumen von 25 l, der ehemals für die Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Betonprüfwürfeln diente, wurde zum Projektbeginn umgerüstet und mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) ausgestattet. Die Abbildung 2.1 zeigt den umgerüsteten Autoklaven.

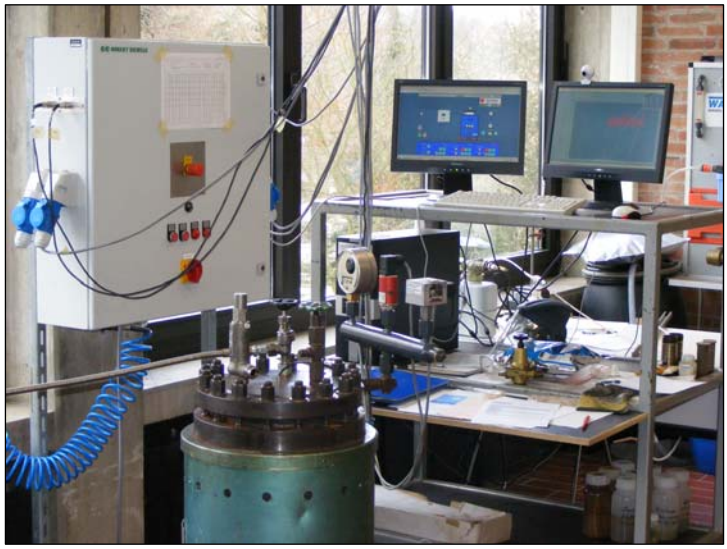

Abbildung 2.1:
Autoklav mit Schaltschrank
und Bildschirmarbeitsplatz

Während der Laufzeit der Machbarkeitsstudie zur HTC wurden mehr als 150 Versuche durchgeführt und die entstandenen Produkte analysiert. Die Versuche erfolgten als Batch-Versuche (Chargenbetrieb).

Bei allen HTC-Versuchen am Fachgebiet werden die physikalischen Parameter Temperatur, Druck und Energieeintrag kontinuierlich aufgezeichnet. Das entstehende Gas wird aufgefangen, nach der Carbonisierung wird die HTC-Biokohle entwässert.

Die folgenden Analysen wurden im Rahmen des Projekts regelmäßig vorgenommen:

- Gasbildungspotenzial des Inputs (Gärtest)
- Zusammensetzung der Input-Materialien
- Zusammensetzung der festen Phase („HTC-Biokohle“)
- Analysen der flüssigen Phase
- Analysen der Gasphase

Ergänzend wurde das Entwässerungs- und Trocknungsverhalten des HTC-Materials in eigens entwickelten Versuchsständen untersucht.

Den Abschluss der Arbeiten bildeten Gärtests zur Überprüfung der anaeroben Abbaubarkeit der festen und flüssigen Phase des HTC-Outputs.

2.2.2 Untersuchte Input-Materialien

Im Rahmen des DBU-geförderten Projekts stand die Hydrothermale Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle im Vordergrund, die HTC anderer Stoffströme wie z. B. Klärschlamm und Gärreste wurde nur exemplarisch verfolgt.

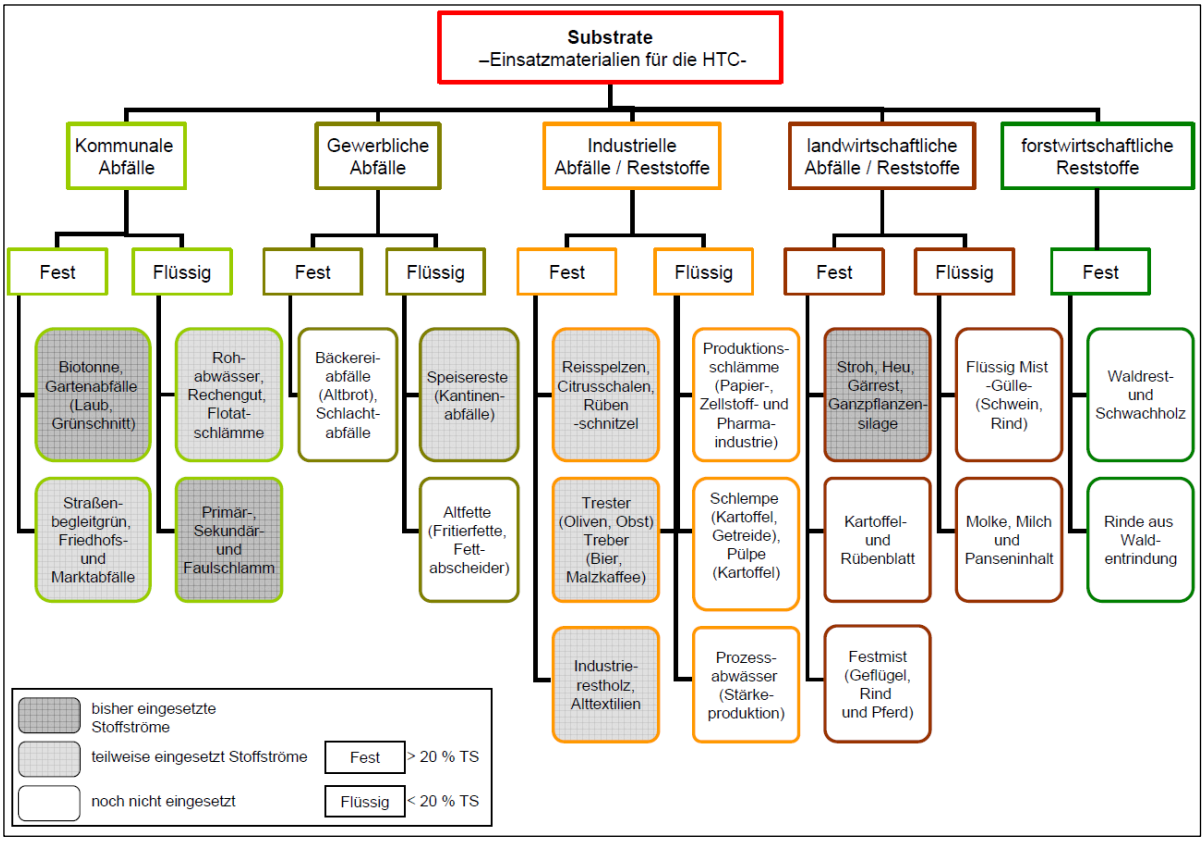

Abbildung 2.2: Übersicht über potentielle Input-Materialen für die HTC

In der Abbildung 2.2 sind die potentiellen Input-Materialien für die Hydrothermale-Carbonisierung entsprechend ihrer Konsistenz und Herkunft zusammengestellt. Die im Rahmen der Machbarkeitsstudie untersuchten Inputmaterialien sind grau hinterlegt.

Die folgenden Materialien wurden eingesetzt und analysiert:

- Standardsubstrate:
  - Maissilage und Rübenschnitzel (I)
  - Gärrest, Stroh und Rübenschnitzel (II)
- Siedlungsabfälle (fest):
  - Bioabfall (Grüne Tonne)
  - Grünschnitt (Rasen- und Strauchschnitt)
  - Laub
- Gewerbe-/Industrieabfälle
  - Citrusfrüchte, Speisereste, Biertreber, Rübenschnitzel, Holzspäne
- landwirtschaftliche Rückstände:
  - Stroh, Gärreste (Biogasanlage), Maissilage
- sonstige Rückstände:
  - Klärschlamme aus kommunalen Kläranlagen
- Monosubstrate:
  - Zucker, Stärke

2.3 Projekt- und Diplomarbeiten

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie des Projekts wurden mehrere studentische Projekt- und Diplomarbeiten durchgeführt, deren Ergebnisse teilweise in den Projektbericht eingeflossen sind:

- Projektarbeiten

  BLÖHSE, D.; HELDERMANN, C.; JÜRGENLIEMKE, H. 2007
  Ansätze zur Bewertung der Hydrothermalen Carbonisierung von organischen Siedlungsabfällen

  HAUSER, R.; MOMMERTZ, ST.; PANKOKE, R.; STAB, A. 2008
  Möglichkeiten der nachhaltigen Bodenbewirtschaftung mittels der Methode der Terra Preta bei Verwendung von hydrothermal carbonisiertem organischem Material

  NEISKE, ST.; STAMM, A. 2009
  Vergleich verschiedener Verfahren zur thermischen Vorbehandlung von Biomasse vor der energetischen Nutzung einschließlich des Verfahrens der Hydrothermalen Carbonisierung

  BECKHOFF, M.; STREMMING, F. 2009
  Vergleich verschiedener Biomassen in Hinblick auf ihre Eignung zur Vorbehandlung vor der energetischen Nutzung durch das Verfahren der Hydrothermalen Carbonisierung

  TÖDTMANN, D.; WEISHAUPT, TH. 2009
  Untersuchung des Entwässerungsverhaltens von Bioabfällen und Klärschlämmen vor und nach Hydrothermaler Carbonisierung

- Diplomarbeiten

  DOMINIK WLOKA, 2008
  Beurteilung der Möglichkeiten zur energetischen Verwertung von Bioabfällen nach hydrothermaler Carbonisierung

  ANIKA STAB, 2008
  Untersuchungen zur nachhaltigen Bodenbewirtschaftung mittels der Methode der Terra Preta bei Verwendung von hydrothermal carbonisiertem organischem Material

  MARCO HANDTKE, 2009
  Untersuchungen zur verbesserten Entsorgung von Klärschlämmen nach einer Vorbehandlung durch Thermodruckhydrolyse oder Hydrothermale Carbonisierung

Das durchgeführte Projekt wurde damit wirksam in die Ausbildung von Umweltingenieuren am Standort Höxter integriert.

2.4 Berichtsstruktur

Der weitere Bericht beginnt mit einer Übersicht über die Massenströme organischer Abfälle. Anhand aktueller Studien wird versucht, dass Aufkommen, den Verbleib und die Verfügbarkeit organischer Abfälle und Reststoffe für die Hydrothermale Carbonisierung abzuschätzen.

Im daran anschließenden Kapitel 4 werden die untersuchten Materialien und die verwendeten Methoden erläutert. Nach einer Beschreibung der einzelnen Versuchsreihen mit den verschiedenen Input-Materialien werden die Untersuchungsmethoden der Input-Materialien und der HTC-Biokohlen erläutert. Den Schwerpunkt des Kapitels bilden die detaillierten Erläuterungen der Versuchs- und Prozessvarianten der Hydrothermalen Carbonisierung sowie des Vorgehens bei der Erstellung der Massen- und Kohlenstoffbilanzen.

In den nachfolgenden Kapiteln 5 – 7 werden die einzelnen Versuchsreihen zur Hydrothermalen Carbonisierung detailliert erläutert:

- Carbonisierungsversuche mit Standardsubstraten
- Carbonisierungsversuche mit organischen Siedlungsabfällen
- Carbonisierungsversuche mit anderen Reststoff- und Abfallströmen

Zur Interpretation der Carbonisierungsversuche werden Inkohlungsdiagramme und Kohlenstoff-Brennwert-Diagramme verwendet. Für die einzelnen Substratgruppen werden Massen- und Kohlenstoffbilanzen aufgestellt.

Im Kapitel 8 werden die Ergebnisse von Entwässerungsversuchen mit den HTC-Biokohlen beschrieben. Das Kapitel 9 fasst die Arbeiten zur energetischen Bilanzierung der Carbonisierungsversuche zusammen.

In den Kapiteln 10 und 11 werden die untersuchten Möglichkeiten zur Entsorgung der flüssigen Phase des HTC-Outputs, der Prozesswässer, beschrieben. Das Kapitel 10 ist der abwassertechnische Behandlung der Prozesswässer gewidmet, das Kapitel 11 skizziert erste Ansätze zur anaeroben Verwertung der flüssigen Phase.

Die Untersuchungen am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie werden im Kapitel12 zusammengefasst.

Den Abschluss des Berichts bilden zwei Kapitel zur energetischen Bewertung der Hydrothermalen Carbonisierung. Im Kapitel 13 werden die Ergebnisse der Gärtests erläutert, mit denen das Gaspotenzial der Ausgangssubstrate ermittelt wurde. Diese Messungen bilden die Grundlage für einen ersten energetischen Vergleich der Nutzung wässriger Biomasse über die Wege der Vergärung und der HTC, der in Kapitel 14 erfolgt.

3 Massenströme organischer Abfälle

3.1 Einführung

Bei der Abschätzung der für die Hydrothermale Carbonisierung grundsätzlich geeigneten Abfälle und Reststoffe wird von den folgenden Überlegungen ausgegangen:

- Es werden nur organische Abfälle mit einem hohen Anteil pflanzlicher Biomasse betrachtet, da nur diese für die Hydrothermale Carbonisierung geeignet sind.

- Organische Abfälle mit einem hohen Wassergehalt werden bevorzugt, da die Biomasse nur in wässriger Suspension aufgeschlossen werden kann.

- Außerdem werden einige trockenere Abfälle bzw. Reststoffe wie Stroh einbezogen, weil es Hinweise darauf gibt, dass die Brennstoffeigenschaften der HTC-Biokohle aus diesen Input-Materialien günstiger sind als die der Ausgangsstoffe.

- Unberücksichtigt bleiben tierische Abfälle, also überwiegend proteinhaltige Materialien wie Tierkörper, Rückstände der Fleischverarbeitung etc., da Proteine nicht dem Carbonisierungsprozess unterliegen.

- Ferner werden keine holzhaltigen Abfälle und Reststoffe mit geringem Wassergehalt berücksichtigt, weil die Verbrennung dieser Stoffe die effektivere energetische Nutzung darstellt.

- Ebenso werden andere trockene organische Abfallströme wie Alttextilien nicht berücksichtigt, weil auch bei diesen Materialien die direkte Verbrennung energetisch günstiger ist als nach vorhergehender Konversion durch die HTC.

Als Quellen für die Abschätzung des Aufkommens organischer Abfälle standen mehrere aktuelle Studien zur Verfügung:

- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbundesamt, 2009 (BMU/UBA 2009)
  Ökologisch sinnvolle Verwertung von Bioabfällen

- Ifeu-Institut Heidelberg, Öko-Institut Darmstadt, 2010 (IFEU/ÖKO-INSTITUT 2010)
  Klimaschutzpotenziale der Abfallwirtschaft

- Sachverständigenrat für Umweltfragen, 2007 (SRU 2007)
  Klimaschutz durch Biomasse

- Umweltbundesamt, 2007 (UBA 2007)
  Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle

Die Qualifizierungen (Klassifikation) und Quantifizierungen der Massenströme weichen in den einzelnen Studien zum Teil deutlich voneinander ab. Im Hinblick auf die Ziele dieser Machbarkeitsstudie, mit der auch das Potenzial der Hydrothermalen Carbonisierung abgeschätzt werden soll, wird auf die jeweils umfangreichsten und differenziertesten Studien zurückgegriffen.

Für die organischen Siedlungsabfälle waren dies die Studien des BMU/UBA (2009) und des IFEU/ÖKO-INSTITUTS (2010). Für die Abfälle aus Gewerbe und Industrie sowie die landwirtschaftlichen Reststoffe lieferte die Studie des UBA (2007) die aussagefähigsten Daten.

In der Studie des UBA (2007) wird von drei verschiedenen Potenzialbegriffen ausgegangen, um die nutzbare Biomasse zu kennzeichnen:

- Theoretisches Potenzial
  Das theoretische Potenzial bezeichnet die nach physikalischen Gesetzmäßigkeiten grundsätzlich angebotene Biomasse, unabhängig von den technischen oder organisatorischen Hemmnissen. Das theoretische Potenzial gibt die maximal verfügbare Biomasse an.

- Technisch-ökologisches Potenzial
  Das technisch-ökologische Potenzial beschreibt diejenige Teilmenge des theoretischen Potenzials, das unter ökologischen und technischen Restriktionen tatsächlich nutzbar ist (Mobilisierbarkeit der Biomasse, technische Nutzungsoptionen, ökologische Restriktionen)*. Dieses Potenzial ist für die langfristige Umsetzung relevant, kann aber kurzfristig wegen wirtschaftlicher, politischer oder auch sozialer Restriktionen nicht in voller Höhe erschlossen werden.*

- Ungenutztes Potenzial
  Das ungenutzte Potenzial ergibt sich aus der Differenz zwischen dem technisch-ökologischen Potenzial und dem umgesetzten Potenzial. *Das umgesetzte Potenzial ist diejenige Menge, die bereits heute in „optimierter" Weise genutzt wird. Die Differenz zwischen dem technisch-ökologischen Potenzial und dem umgesetzten Potenzial steht hingegen noch zur Mobilisierung zur Verfügung.*

Die Studie berücksichtigt eine Vielzahl von Stoffströmen verschiedener Wirtschaftsbereiche:

- Forst-, Holz- und Papierwirtschaft
- Landwirtschaft
- Biotop- und Landschaftspflege
- Industrie
- Abfallwirtschaft

Nur die unter oben genannten Gesichtspunkten für die HTC geeigneten Stoffströme werden im Folgenden einbezogen.

3.2 Kommunale Abfälle

3.2.1 Organische Haushaltsabfälle

Das Aufkommen und die Verwertungswege organischer Siedlungsabfälle wurden im Auftrag des BMU und des Umweltbundesamtes untersucht (BMU/UBA 2009). Zu den organischen Haushaltsabfällen zählen die Bioabfälle und die Grünabfälle, die wie folgt definiert werden:

- Bioabfälle
  Über die Biotonne erfasste Küchenabfälle bei anteiliger Miterfassung von Gartenabfällen (Abfälle aus der Biotonne, Abfallschlüssel 200108: Biologisch abbaubare Küchen- und Kantinenabfälle)

- Grünabfälle
  Über separate Sammelsysteme (Hol- und/oder Bringsysteme) erfasste Gartenabfälle und Strauchschnitt (ohne Vermischung mit nassen Küchenabfällen, Abfallschlüssel 200201: Biologisch abbaubare Abfälle aus Garten- und Parkabfällen)

Zur Sammlung und zum Aufkommen von Bio- und Grünabfällen in Deutschland werden für das Jahr 2006 die folgenden Angaben gemacht (alle nachfolgenden Angaben als Feuchtmasse [FM]):

- Das Bioabfallaufkommen betrug ca. 4,2 Mio. Mg/a.
- Das Aufkommen an Grünabfällen lag bei ca. 4,4 Mio. Mg/a.

- Dies entspricht einem spezifischen Aufkommen von ca. 91 kg Bioabfall/(EW·a) (bezogen auf 36 Mio. Einwohner (EW), die an eine Bioabfallsammlung angeschlossen sind).

- 46 Mio. EW sind derzeit nicht in eine getrennte Bioabfallsammlung einbezogen.

- Eine weitere Ausschleusung von ca. 2 Mio. Mg/a an Bio- und Grünabfällen wird durch geeignete Maßnahmen für möglich gehalten.

Diese Angaben beruhen auf den Abfallbilanzen der Länder und eigenen Erhebungen der Autoren der Studie. Bei den Angaben zu den Grünabfällen ist unklar, wie viel Abfall aus den Privatgärten stammt und wie viel Grünabfall von öffentlichen Flächen entfernt wurde.

Davon abweichend gibt das Statistische Bundesamt für das Jahr 2006 an, dass das Bioabfallaufkommen 3,76 Mio. Mg/a betrug und das Aufkommen an Grünabfällen 4,04 Mio. Mg/a (Statistisches Bundesamt, zitiert bei IFEU/ÖKO-INSTITUT 2010).

In Kompostierungsanlagen werden nach der letztgenannten Quelle ca. 69 % der Bioabfälle und 100 % der Grünabfälle behandelt und als Kompost stofflich verwertet. Ca. 31 % der Bioabfälle werden in Vergärungsanlagen zu Biogas konvertiert und dann energetisch

genutzt. Der Kompost wird zu 57 % in der Landwirtschaft, zu 14 % in Erdenwerken, zu 13 % im Gartenbau und zu 11 % in der Landschaftspflege und Rekultivierung eingesetzt (BMU/UBA 2009).

Bei den kommunalen Abfällen kann von einem Gesamtpotenzial von ca. 10,7 Mio. Mg/a ausgegangen werden. Unterstellt man, dass nach einer erfolgreichen Einführung der HTC und den darauf folgenden Marktanpassungen künftig vielleicht ein Drittel der Abfälle kompostiert und ein weiteres Drittel der Abfälle vergoren werden, so bleiben etwa 3,6 Mio. Mg/a an Bio- und Grünabfällen, die der HTC zur Verfügung stünden.

3.2.2 Abfälle von öffentlichen Flächen

Zu den organischen Abfällen von öffentlichen Flächen zählen im kommunalen Bereich Park- und Friedhofsabfälle sowie Abfälle, die bei Pflegemaßnahmen von Straßenbegleitgrün anfallen. Schließlich können dieser Stoffgruppe auch noch die Stoffströme aus der Landschafts- und Biotoppflege zugeordnet werden.

In der Studie des BMU/UBA (2009) wird angenommen, dass das so genannte technische Potenzial der organischen Abfälle von Landschaftspflegemaßnahmen bei 0,35 – 0,68 Mio. Mg FM/a an holzigem Material liegt. Das technische Potenzial von krautigem Material aus Landschaftspflegemaßnahmen wird auf 0,10 – 0,15 Mio. Mg FM/a geschätzt.

Die Stoffstromanalyse des UBA (2007) weist deutlich höhere Werte aus. In der Tabelle 3.1 wird eine Übersicht über die Potenziale der krautigen Biomasse („Heu“) gegeben, die für eine Hydrothermale Carbonisierung geeignet wäre.

Tabelle 3.1: Ermittelte Biomassepotenziale („Heu“) von öffentlichen Grünflächen

Stoffstrom	Theoretisches Potenzial	Technisch-ökologisches Potenzial	Ungenutztes Potenzial
	Mg FM/a	Mg FM/a	Mg FM/a
Straßenbegleitgrün	1,00	0,20 – 0,40	0,20 – 0,40
Garten- und Parkabfälle	0,80	0,27 – 0,55	0,27 – 0,55
Biotoppflege	1,88	0,47 – 0,92	0,47 – 0,92

Quelle: UBA 2007

Die Angaben in Tabelle 3.1 beziehen sich auf die Frischmasse (Feuchtmasse). Insgesamt stünden für die energetische Nutzung etwa 1,0 – 1,9 Mio. Mg FM/a zur Verfügung.

Wegen der Verantwortung der Öffentlichen Hand für die Pflege der öffentlichen Flächen wäre es vergleichsweise einfach, die Sammlung und anschließende Konversion der organischen Abfälle dieser Flächen in der Hydrothermalen Carbonisierung zu organisieren.

3.2.3 Abfälle aus wasserwirtschaftlichen Maßnahmen

Im kommunalen Bereich fallen ferner noch die Rückstände aus der Abwasserreinigung als Abfälle an. Diese reichen von Fettabscheiderinhalten aus Gewerbebetrieben über das Rechengut bis zu den Primär-, Sekundär- und Faulschlämmen auf Kläranlagen.

Die Feuchtmasse der Fettabscheiderinhalte wird nach den Erhebungen des UBA (2007) auf 1,2 Mio. Mg FM/a bzw. bei einem TS-Gehalt von 5,6 % auf ca. 67.200 Mg TM/a geschätzt. Über die Entsorgungswege liegen nach dieser Quelle keine Informationen vor, für die energetische Verwertung bietet sich die Entsorgung in Vergärungsanlagen an. Für die HTC ist dieser Stoffstrom nicht von Interesse.

Eine ganz andere Dimension weist die Entsorgung kommunaler Klärschlämme auf. Im Jahr 2001 lag das Klärschlammaufkommen bei 2,2 Mio. Mg TM/a. 7 % der Klärschlämme wurden noch deponiert, 25 % thermisch beseitigt, 27 % im Landschaftsbau eingesetzt und 38 % in der Landwirtschaft verwertet (Angaben nach UBA 2007).

Da Klärschlämme seit dem 01.06.2005 nicht mehr deponiert werden dürfen und die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen wegen des Eintrags anorganischer und organischer Schadstoffe zunehmend schwieriger wird, kommt anderen Entsorgungswegen, wie der Verbrennung, steigende Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass die Hydrothermale Carbonisierung von Klärschlämmen zu einem wesentlich besseren Entwässerungsverhalten führt. Die HTC könnte also einen interessanten Vorbehandlungsschritt für Klärschlämme vor ihrer Verbrennung darstellen.

3.3 Gewerbliche und industrielle Abfälle

Die aktuellste und umfassendste Studie zum Aufkommen, zu den Verwertungswegen und den künftig nutzbaren Potenzialen von Biomasse wurde vom Ifeu-Institut, Heidelberg gemeinsam mit dem Öko-Institut in Darmstadt im Auftrag des Umweltbundesamtes erstellt (UBA 2007). Die Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die Potenziale der für die HTC geeigneten Abfälle aus Gewerbe und Industrie, die auf dieser Studie basiert. Diese Übersicht über den Anfall organischer Massenabfälle in Gewerbe und Industrie konnte in der Studie aber nur unvollständig erstellt werden. In zahlreichen Fällen werden Produktionsabfälle oder überlagerte Lebensmittel als Futtermittel verwertet und gelangen nicht in die Abfallstatistik. Beispiele hierfür sind Bäckereiabfälle oder Rückstände der Verarbeitung von Obst und Gemüse aus der Herstellung von Konserven.

Das Aufkommen an Speiseresten (aus Großküchen und Kantinen) wird sehr unterschiedlich eingeschätzt. Ein Aufkommen von ca. 43.000 Mg TM/a, wie in Tabelle 3.2 ausgewiesen, stellt eher die untere Grenze dar. Bei einem durchschnittlichen TS-Gehalt von 11,9 % entspricht dies einem Feuchtmasseaufkommen von ca. 360.000 Mg/a. Wegen des seit 2007 geltenden Verfütterungsverbots müssen für Speiseabfälle neue Entsorgungswege gefunden werden. Die HTC könnte hierfür ergänzend zur Vergärung in Biogasanlagen zu einem interessanten Verwertungsweg werden.

Tabelle 3.2: Ermittelte Potenziale der gewerblichen und industriellen Reststoffe

Stoffstrom	Theoretisches Potenzial	Technisch-ökologisches Potenzial	Ungenutztes Potenzial
	1.000 Mg TM/a	1.000 Mg TM/a	1.000 Mg TM/a
Gewerbliche Abfälle			
Speisereste	42,6	42,6	unbekannt
Altfette	250	250	unbekannt
Papierindustrie			
Papierschlämme	580	weitgehend verwertet	entfällt
Lebensmittelindustrie			
Kartoffelschlempe	42,9	vollständig verwertet	entfällt
Apfeltrester	65,5	vollständig verwertet	entfällt
Biertreber	700	vollständig verwertet	entfällt
Melasse	720	vollständig verwertet	entfällt

Quelle: UBA 2007

Das Aufkommen an Altfetten liegt bei ca. 250.000 Mg FM/a. Wegen des geringen Wasseranteils wurde in Tabelle 3.2 die Feuchtmasse gleich der Trockenmasse gesetzt. Bei der energetischen Verwertung wird die Vergärung im Vordergrund stehen, weil Fette mit einem Gaspotenzial von ca. 590 NL/g oTS zwar hervorragende Substrate für die Biogaserzeugung darstellen, sich aber bei einer Monokonversion nicht als Input-Material für die HTC eignen.

Papierschlämme bieten sich wegen ihres hohen Wassergehalts und der cellulosehaltigen Bestandteile für die HTC an. Derzeit werden die Papierschlämme dominierend inner- und außerbetrieblich energetisch verwertet, partiell auch außerbetrieblich stofflich verwertet oder kompostiert. Eine Erschließung dieses Abfallstroms für die HTC kann nur gelingen, wenn diese Konversionstechnik ökonomische Vorteile bietet.

Dies gilt auch für die erheblichen organischen Abfallstoffströme aus der Lebensmittelindustrie. Treber, Trester und Schlempen wären ideale Input-Materialien für die HTC, werden derzeit jedoch weitgehend stofflich oder als Futtermittel verwertet. Eine energetische Nutzung nach Aufbereitung zu HTC-Biokohle ist dann sinnvoll, wenn sich in der technisch-ökologisch-ökonomischen Gesamtbilanz Vorteile ergeben. Im Hinblick auf die 4,7 Mio. Mg FM/a dieser Abfallfraktion ergäbe sich für die HTC ein auch wirtschaftlich interessantes Anwendungsfeld.

3.4 Landwirtschaftliche Reststoffe

Die Potenziale für die energetische Nutzung landwirtschaftlicher Reststoffe sind in Tabelle 3.3 nach den Erhebungen des UBA (2007) zusammengestellt worden.

Tabelle 3.3: Ermittelte Potenziale der landwirtschaftlichen Reststoffe

Stoffstrom	Theoretisches Potenzial	Technisch-ökologisches Potenzial	Ungenutztes Potenzial
Trockenmasse	Mio. Mg TM/a	Mio. Mg TM/a	Mio. Mg TM/a
Stroh	31,0	3,6	3,4
andere Ernterückstände	14,7	6,2	6,2
Tierexkremente	20,1	18,3	16,4
Frischmasse	Mio. Mg FM/a	Mio. Mg FM/a	Mio. Mg FM/a
Stroh	36,0	4,2	4,0
andere Ernterückstände	34,8	12,5	12,5
Tierexkremente	182,6	166,3	148,3

Quelle: UBA 2007

Stroh steht nach diesen Abschätzungen nur zu einem geringen Teil für die energetische Verwertung zur Verfügung, da Stroh betriebsintern verwendet wird und zur organischen Düngung sowie zur Aufrechterhaltung des Humusgehalts in den Ackerboden eingearbeitet wird. Die verfügbaren Strohmassen werden in der Fachwelt sehr unterschiedlich bewertet.

Bei den anderen Ernterückständen handelt es sich im Wesentlichen um Rapsstroh sowie Rüben- und Kartoffelkraut. Es wird angenommen, dass etwa ein Drittel (Rüben- und Kartoffelkraut) bzw. die Hälfte (Rapsstroh) der Reststoffe ohne Nutzungskonkurrenz zu Futtermitteln geborgen werden können.

Bei den Tierexkrementen ist zwischen Flüssigmist (Gülle) und Festmist zu unterscheiden. Auch die Erfassung des Aufkommens und der mobilisierbaren Potenziale von Flüssig- und Festmist ist mit großen Unsicherheiten behaftet. Überraschenderweise ergab sich in der Studie des UBA (2007) für das Jahr 2005, dass nur knapp 10 % der anfallenden Gülle in Biogasanlagen vergoren werden.

Das bisher für energetische Zwecke ungenutzte Potenzial an landwirtschaftlichen Reststoffen beträgt damit insgesamt etwa 27 Mio. Mg TM/a. Die Erschließung dieser Stoffströme sollte unter quantitativen Gesichtspunkten bei der weiteren technisch-wirtschaftlichen Entwicklung der HTC vorrangig verfolgt werden. Die Eignung der jeweiligen Materialien ist substratspezifisch zu prüfen.

4 Versuchsübersicht und Methodenbeschreibung

4.1 Fragestellungen

Bei den Untersuchungen am Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik an der Hochschule Ostwestfalen-Lippe (HS OWL) zur Hydrothermalen Carbonisierung wurden repräsentative Proben unterschiedlicher Fraktionen organischer Abfälle (Bioabfall, Strauchschnitt etc.) aufbereitet und analysiert.

Im Zentrum der Untersuchungen stand die Frage, ob komplexe Stoffgemische wie Bioabfälle erfolgreich hydrothermal carbonisiert werden können.

Folgenden Fragestellungen wurde im Projektverlauf nachgegangen:

- Wie kann der Carbonisierungsprozess beschrieben werden?

- Welche Massen-, Kohlenstoff- und Energiebilanzen ergeben sich bei den verschiedenen Substraten und bei verschiedenen Prozessführungen?

- Welche Prozess- und Verfahrensvarianten beeinflussen den Carbonisierungsprozess, wie kann der Carbonisierungsprozess intensiviert werden?

- Wie kann die bei der Hydrohermalen Carbonisierung anfallende flüssige Phase entsorgt werden?

- Wie kann die HTC-Biokohle in Hinblick auf ihre energetische Nutzbarkeit beurteilt werden?

Die erste Aufgabe bestand darin, Methoden zu finden, mit denen der Carbonisierungsprozess adäquat beschrieben und beurteilt werden kann. Hierzu wurde auf das aus der Kohleindustrie bekannte Inkohlungsdiagramm (van-Krevelen-Diagramm) zurückgegriffen, mit dem die Veränderung der Elementgehalte im Laufe der Inkohlung beschrieben werden kann. Ferner war die Beschreibung der Zunahme der Energiedichte infolge der Carbonisierung unerlässlich. Hierzu konnte das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm eingesetzt werden.

Zur Beurteilung des Prozesses sind außerdem Bilanzen unerlässlich. Im Rahmen dieses Projekts wurden deshalb Massen-, Kohlenstoff- und Energiegehaltsbilanzen aufgestellt. Insbesondere den Aspekten der Kohlenstoff- und der Energieeffizienz ist bei der Beurteilung der Hydrothermalen Carbonisierung große Bedeutung beizumessen.

Mit den beschreibenden und bilanzierenden Methoden standen die Instrumente zur Verfügung, um Prozess- und Verfahrensvarianten der Hydrothermalen Carbonisierung zu beurteilen. Hierbei wurden die Prozessparameter Temperatur, Druck und Reaktionsdauer bei verschiedenen Input-Materialien in einem weiten Spektrum variiert.

Die bei der Hydrothermalen Carbonisierung anfallende flüssige Phase muss ökologisch und ökonomisch günstig entsorgt werden. In einem ersten Schritt wurde deshalb die organische und anorganische Belastung der flüssigen Phase bestimmt. In anschließenden Tests konnte gezeigt werden, dass die organischen Inhaltsstoffe der flüssigen Phase sowohl aerob als auch anaerob gut abbaubar sind. Damit stehen potenziell nicht nur Beseitigungs-, sondern auch Verwertungsansätze für die flüssige Phase zur Verfügung.

Bei der energetischen Nutzung der HTC-Biokohle muss die gesamte Prozesskette der Biomasseverwertung betrachtet werden. Ganz wesentlich ist das Entwässerungs- und Trocknungsverhalten, um zu beurteilen, ob der Konversionsschritt vorteilhaft ist. Mit vielen Biokohlen wurden deshalb eigens entwickelte Entwässerungsversuche durchgeführt, an einigen der Materialien auch Trocknungsversuche. Um den Vergleich der Hydrothermalen Carbonisierung mit anderen Biomassekonversionsverfahren zu ermöglichen, wurden außerdem die Gasbildungspotenziale und Brennwerte der Input-Materialien ermittelt.

In diesem Kapitel werden die Input-Materialien charakterisiert und die Methoden beschrieben, die für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel 5 - 7 notwendig sind, in denen die einzelnen Versuchsreihen der Hydrothermalen Carbonisierung beschrieben werden:

- Methoden der Feststoffuntersuchung
- Versuchs- und Prozessvarianten der Hydrothermalen Carbonisierung
- Vorgehen bei der Massenbilanzierung

Die anderen angewendeten Methoden werden in den jeweiligen Folgekapiteln erläutert, in denen gezielt einzelnen Fragestellungen nachgegangen wird:

- Kapitel 8: Entwässerungsversuche mit den HTC-Biokohlen
- Kapitel 9: energetischen Bilanzierung der Carbonisierungsversuche

- Kapitel 10: abwassertechnische Behandlung der Prozesswässer
- Kapitel 11: anaerobe Verwertung der flüssigen Phase

- Kapitel 13: Bestimmung des Gaspotenzials der Ausgangssubstrate

Die Untersuchungen zur energetischen Wirksamkeit der verschiedenen Verfahren werden in Kapitel 14 zusammengeführt.

4.2 Untersuchte Input-Materialien

Die Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung einzelner Stoffströme wurden in stoffstromspezifischen Versuchsreihen zusammengefasst. Die Versuchsserien sind nach dem carbonisierten Stoffstrom benannt:

- Standard I (Maissilage und Rübenschnitzel)	13 Versuche
- Standard II (Rübenschnitzel, Stroh und Gärrest)	16 Versuche
- Bioabfall (verschiedene Fraktionen)	9 Versuche
- Grünschnitt (Gras- und Strauchschnitt)	4 Versuche
- Laub	3 Versuche
- Citrusfrüchte	3 Versuche
- Speisereste	3 Versuche
- Biertreber	8 Versuche
- Rübenschnitzel	6 Versuche
- Holzspäne	3 Versuche
- Stroh	9 Versuche
- Gärrest aus Biogasanlagen	4 Versuche
- Maissilage	3 Versuche
- Klärschlämme (verschiedene Fraktionen)	11 Versuche
- Monosubstrate (Zucker, Stärke)	2 Versuche
Summe	97 Versuche

Mit diesen Input-Materialien wurde ein großes Spektrum unterschiedlicher Abfall- und Reststoffströme abgedeckt. Die Materialien unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Stoffgehalte (Cellulose, Lignin, Kohlenhydrate, Proteine, Fette) als auch ihrer Konsistenz, Wassergehalte und Bioverfügbarkeit.

Die untersuchten Input-Materialien entstammen primär dem Bereich der Siedlungsabfälle, es wurden aber auch gewerbliche und industrielle Abfälle sowie Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft untersucht.

Während der Gesamtlaufzeit dieser Machbarkeitsstudie wurden mehr als 150 Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung durchgeführt. Inbegriffen sind studentische Projektarbeiten, welche der Vorbereitung weiterer Forschungsansätze dienten. Ferner wurde ein Teil der durchgeführten Versuche im Auftrag oder in Zusammenarbeit mit anderen Institutionen durchgeführt und sind lediglich indirekter Bestandteil der Studie. Die grundlegende Datenbasis dieser Studie bilden 97 ausgewählte HTC-Versuche.

Nachfolgend werden die einzelnen Versuchsreihen kurz beschrieben.

- Standard I (Rübenschnitzel und Maissilage)
  Die Substratmischung wurde so gewählt, dass eine angemessene Bandbreite an verschiedenen pflanzlichen Grundbestandteilen (Kohlenhydrate, Fette und Proteine) vorhanden war. Im Standardmaterial I sind sowohl faserige als auch nicht faserige Kohlenhydrate (Stärke) vorhanden. Die Maissilage besitzt nennenswerte Anteile an Proteinen und Fetten. Die Substratgruppe wurde zu Beginn des Projektes im Rahmen einer Diplomarbeit eingesetzt und im weiteren Verlauf des Projektes zur ersten Optimierung der Versuchsdurchführung und der Prozessparameter genutzt. Mit der Substratmischung Standard I wurden in der Projektlaufzeit insgesamt 13 Versuche durchgeführt.

- Standard II (Rübenschnitzel, Stroh und Gärrest)
  Der Standard II wurde als Substratmischung Ende des Quartals II/ 2008 eingeführt, um im Rahmen einer Diplomarbeit die Verwendung der HTC-Biokohle als Bodenzusatzstoff zu untersuchen. Deswegen wurde die Maissilage als saures Substrat gegen Stroh und gegen ein pH-Wert pufferndes Substrat, den Gärrest einer landwirtschaftlichen Biogasanlage, ausgetauscht. Es wurden insgesamt 16 Versuche mit dieser Substratmischung vorgenommen.

- Bioabfall
  In dieser Versuchsreihe wurde der Inhalt der Biotonne auf seine Carbonisierbarkeit hin untersucht. Hierbei standen saisonale Veränderungen der Inhaltsstoffe im Fokus. Insgesamt wurden drei verschiedene Chargen für die Versuche aufbereitet. Mit den Chargen wurden jeweils drei Versuche durchgeführt, sodass insgesamt neun Versuche zu dieser Versuchsreihe zählen. Erste Versuche erfolgten zu Projektbeginn (Quartal II/2008 und III/2008), der Großteil der Versuche lief unter optimierten Bedingungen am Projektende (Quartal IV/2008 und I/2009).

- Grünschnitt
  Diese Versuchsreihe diente maßgeblich dazu, die Versuchsserie mit Bioabfall zu ergänzen. Hierbei wurden ausschließlich Gartenabfälle carbonisiert. Es handelte sich um Rasenschnitt und Strauchschnitt sowie um eine Mischung dieser beiden Komponenten. Insgesamt wurden vier Versuche, und zwar maßgeblich im Quartal II/2008, vorgenommen.

- Laub
  In Ergänzung zu den Versuchen mit Gartenabfällen wurde Laub als ein Stoffstrom einbezogen, der zwangsläufig im Herbst relevant wird. Es fanden drei Versuche mit Laub im Quartal IV/2008 statt.

- Stroh
  Als typischer Stoffstrom der Fraktion der landwirtschaftlichen Reststoffe wurde Stroh ausgewählt. Mit diesem Stoffstrom wurde erstmalig eine „harte“ Biomasse getestet. Die ersten Versuche erfolgten im Quartal IV/2007, weitere Versuche in

den Quartalen II/2008 und III/2008. Insgesamt konnten neun Carbonisierungen mit Stroh vorgenommen werden.

- Speisereste
  Dieser industriell erzeugte Stoffstrom, dessen Hygienisierung neuerdings gesetzlich vorgeschrieben ist, wurde eingesetzt, um die Bandbreite der Substrate zu erweitern. Die Versuchsreihe beinhaltet drei Versuche und wurde im Quartal IV/2008 ausgeführt.

- Citrusfrüchte
  Mit diesem eher exotischen Stoffstrom wurde die Bandbreite der Substrate mit Gewerbeabfällen (Großhandel) erweitert. Die Versuchsreihe setzt sich aus drei Versuchen zusammen, welche im Quartal IV/2008 durchgeführt wurden.

- Klärschlämme
  In dieser Versuchsreihe wurden insgesamt elf Carbonisierungen mit bereits konditionierten und entwässerten Klärschlämmen, mit Primärschlämmen von kommunalen und industriellen Kläranlagen sowie mit unkonditioniertem Faulschlamm vorgenommen. Die Versuche verteilten sich über den gesamten Projektverlauf.

- Biertreber
  Im Rahmen des Projekts wurden zwei Biertreber carbonisiert (Quartal IV/2008). Zusätzlich wird hier eine projektübergreifende Versuchsreihe dargestellt, die sechs Versuche mit diesem Reststoff beinhaltet. In dieser Reihe wurde der Zusammenhang von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer hinsichtlich des Carbonisierungserfolgs systematisch untersucht.

- Gärrest
  Dieser landwirtschaftliche Reststoff wurde viermal carbonisiert. Die ersten drei Versuche in den Quartalen IV/2007 und II/2008 wurden mit einem abseparierten Gärrest durchgeführt. Im Quartal III/2008 wurde zur Ergänzung ein nicht separierter Gärrest (Gärsubstrat einer landwirtschaftlichen Biogasanlage) verwendet.

- Rübenschnitzel
  Die sechs Versuche dieser Versuchsreihe umfassen eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs von Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer in Hinblick auf den Carbonisierungserfolg.

- Holzspäne
  Mit diesem Reststoff aus der holzverarbeitenden Industrie wurden drei Versuche durchgeführt, um auch diese Stoffklasse einzubeziehen. Die Versuche erfolgten Ende des Quartals III/2008.

4.3 Methoden der Feststoffuntersuchung

Die Input-Materialien für die Carbonisierungsversuche wurden wie die erzeugten Output-Materialien (HTC-Biokohlen) auf die folgenden Parameter untersucht:

- Wassergehalt — Trocknung bei 105 °C
- Glühverlust — Glühen bei 550 °C
- Elementgehalte C/H/N — Elementaranalysator VARIO MAKRO, ELEMENTAR
- Brennwert — adiabatisches Kalorimeter
- anorganischer Kohlenstoff — nach SCHEIBLER

Zur Bestimmung der Wassergehalte wurde jeweils eine größere repräsentative Probenmasse getrocknet. Glühverluste, Brennwerte und anorganische Kohlenstoffgehalte wurden in Doppelbestimmungen analysiert, die Elementgehalte in Dreifachbestimmungen.

Die Bestimmung der Elementgehalte dient der Beteilung des Carbonisierungsprozesses, der durch die Abspaltung von Wasser und Kohlenstoffdioxid gekennzeichnet ist, und der Beschreibung der HTC-Biokohlen. Der Sauerstoffgehalt wurde aus der Differenz von Glühverlust und der Summe aus organischem Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt ermittelt. Der in der Regel niedrige Schwefelgehalt der untersuchten Materialien wurde dabei vernachlässigt.

Von ausgewählten Input-Materialien und einigen der erzeugten HTC-Biokohlen wurde außerdem das Gaspotenzial in einem Vergärungsversuch (Batch-Test) ermittelt, um einen substratspezifischen Vergleich der energetischen Wirksamkeit der beiden Konversionstechniken, Hydrothermale Carbonisierung und Vergärung, zu ermöglichen.

Die Probenaufbereitung für die Feststoffanalytik erfolgte entsprechend den üblichen Standards im Labor für Abfallwirtschaft (siehe z. B. RAMKE 2004):

- Trocknung einer repräsentativen Feststoffprobe bei 105 °C
- Zerkleinerung einer Teilprobe (5 kg) mit einem Shredder < 10 mm (falls nötig)
- Zerkleinerung einer Teilprobe (500 g) mit einer Schneidmühle < 1 mm
- Zerkleinerung einer Teilprobe (50 g) mit einer Rotor-Schnellmühle < 0,1 mm

Von der flüssigen Phase (Prozesswasser) wurden im Fachgebiet Wassertechnologie zur Kennzeichnung der organischen und anorganischen Belastung sowie zur Beurteilung der Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe abwassertechnische Parameter und Salzgehalte bestimmt (Kapitel 10). Außerdem wurden für Bilanzierungszwecke der Trockenrückstand und der Kohlenstoffgehalt ermittelt.

Die Gasphase (Prozessgas) wurde im Labor für Abfallwirtschaft mit einem tragbaren Messgerät (DRÄGER) auf die Parameter CH_4, CO_2 und O_2 und mit einem Gaschromatographen auf diese Gase und ergänzend auf N_2 analysiert.

4.4 Versuchs- und Prozessvarianten der Hydrothermalen Carbonisierung

4.4.1 Einführung

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen des Projekts eingesetzten Versuchs- und Prozessvarianten der Hydrothermalen Carbonisierung erläutert.

Bei der Bezeichnung der Versuchsvariante wird Bezug auf die Konfigurationen des Autoklaven genommen, mit der Prozessvariante werden die verschiedenen Prozessparameter (Temperaturprofile) der Versuche beschrieben.

4.4.2 Übersicht über die Versuchsvarianten

Bei der Versuchsvariante mit Innenbehälter wurde das Input-Material in einen Edelstahlzylinder gefüllt und indirekt über das Ringraumwasser (RRW) aufgeheizt. Bei der Versuchsvariante ohne Innenbehälter wurde das Input-Material dagegen durch den direkten Wärmeübergang vom Reaktormantel in die Reaktionsmasse aufgeheizt. Der Wechsel zur Versuchsvariante ohne Innenbehälter wurde im Quartal III/2008 vollzogen. In der Tabelle 4.1 werden die Vor- und Nachteile der beiden Versuchsvarianten dargelegt.

Beim indirekten Aufheizen durch das Ringraumwasser (RRW) – Versuchsvariante mit Innenbehälter – findet im Wesentlichen durch Verdampfung und Kondensation ein Wassertransport vom Ringraum in den Innenbehälter statt. Ein Transport vom Innenbehälter in den Ringraum war nicht zu beobachten. Daraus resultiert eine undefinierte Feststoffkonzentration im Innenbehälter während der Versuchsdurchführung, was als ein maßgeblicher Unterschied zu der Versuchsvariante ohne Innenbehälter angesehen wird.

Tabelle 4.1: Übersicht über Vor- und Nachteile der verschiedenen Versuchsvarianten

Bezeichnung	Vorteile	Nachteile
Mit Innenbehälter	- leichtere Handhabung beim Ausbau der Produkte - durch indirektes Aufheizen keine kritischen Temperaturen am Reaktormantel	- verminderte Aufheizraten - zusätzlicher Output (RRW) - undefinierter Wassergehalt der Reaktionsmasse - niedrigere Maximaltemperaturen
Ohne Innenbehälter	- verbesserte Aufheizraten - höhere Maximaltemperaturen - kein Ringraumwasser - größere Produktmengen	- erschwerter Ausbau des HTC-Materials - kritische Temperaturen - Risiko der Bildung von Inkrustationen

Weiter muss berücksichtigt werden, dass die teilweise sehr hohen Manteltemperaturen beim Aufheizen ohne Innenbehälter stärkere Auswirkungen auf die Reaktionsmasse haben. Bei den Betrachtungen zum Temperatureinfluss sollte in diesem Fall der Mittelwert der beiden Temperaturen (Mantel- und Behältertemperatur) herangezogen werden. Dies

kommt der realen Reaktionstemperatur näher als die alleinige Betrachtung der Behälterinnentemperatur.

4.4.3 Übersicht über die Prozessvarianten

Im Projektverlauf wurden drei verschiedene Prozessvarianten entwickelt und systematisch verwendet. Die drei Prozessvarianten werden als „Standard 1“, „Standard 2“ und „Kurz & Intensiv“ bezeichnet. Die Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht über die Prozessparameter der verschiedenen Varianten.

Tabelle 4.2: Übersicht der maßgeblichen Unterschiede der Prozessvarianten

Prozessvariante	max. Temperatur	Reaktionsdauer
Standard 1	bis 190 °C	ca. 12 Std.
Standard 2	bis 220 °C (230 °C)	6 bis 12 Std.
Kurz & Intensiv	bis 235 °C	bis 5 Std.

Die Bezeichnung der Varianten bezieht sich auf die Temperaturprofile der Versuche. Die realen Reaktionszeiten – der Zeitraum, in dem die Reaktionsmasse einer Temperatur von oberhalb 180 °C ausgesetzt ist – können variieren.

Die Reaktionszeiten werden für die Versuche in der Projektlaufzeit wie folgt definiert:

- kurz: 4 bis 8 Stunden oberhalb von 180 °C
- lang: 10 bis 14 Stunden oberhalb von 180 °C

Nachfolgend werden die drei verwendeten Prozessvarianten näher erläutert.

<u>Prozessvariante „Standard 1“</u>

Die Prozessvariante „Standard 1“ bildet die Ausgangsvariante bei den Versuchen zur Hydrothermalen Carbonisierung. Bei dieser Variante wird die Reaktionsmasse für zwölf Stunden auf einer Temperatur von bis zu 190 °C ab Erreichen der Solltemperatur gehalten.

Diese Variante wurde vorwiegend zu Projektbeginn bei der Versuchsvariante mit Innenbehälter verwendet. Um die einzelnen Varianten für ausgewählte Biomassen im Vergleich zu untersuchen, wurden auch im späteren Projektverlauf Versuche mit dieser Prozessvariante durchgeführt.

Die Abbildung 4.1 zeigt die Prozessparameter in einem für die Prozessvariante „Standard 1“ typischen Versuchsverlauf.

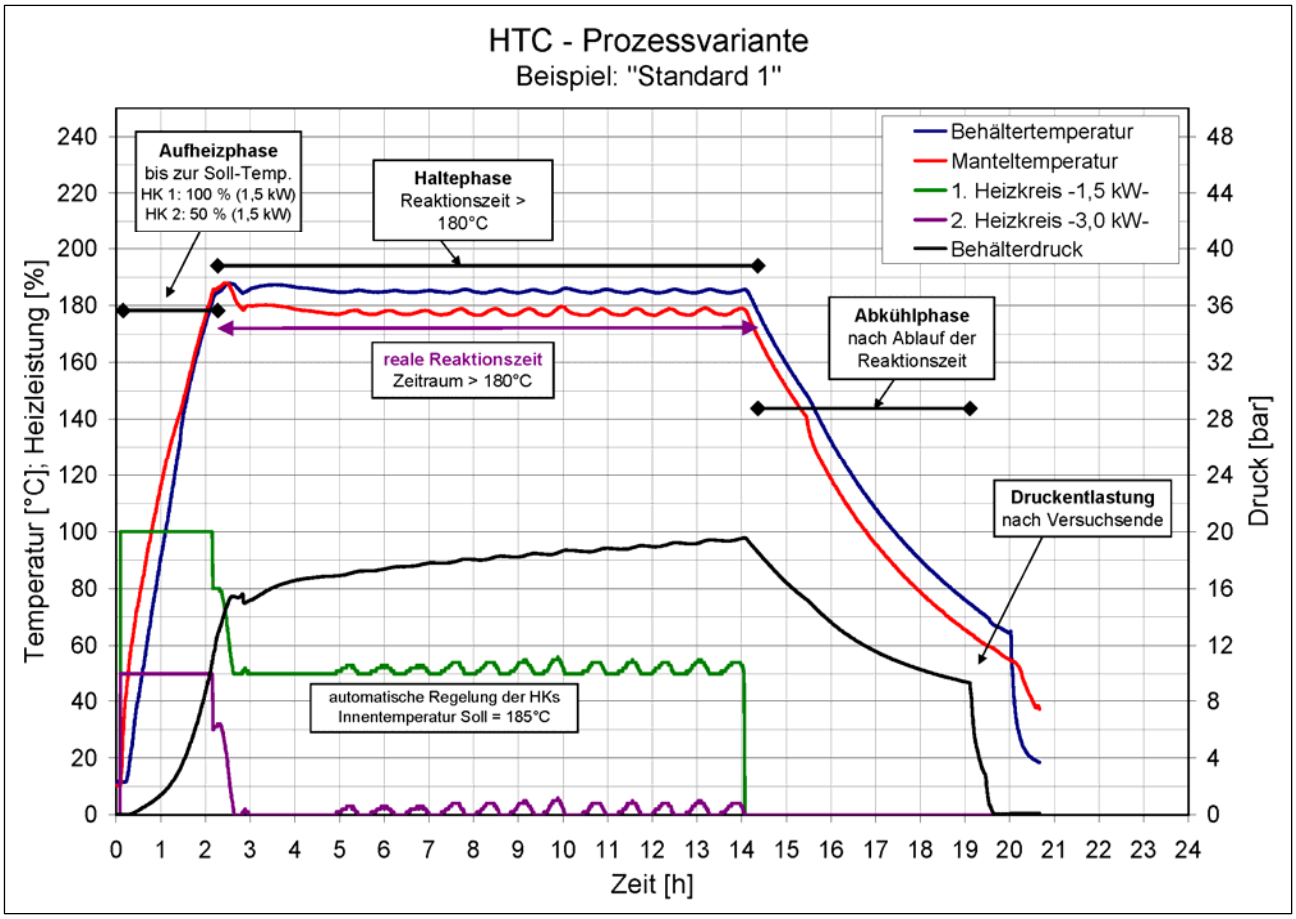

Abbildung 4.1: Beispiel für die HTC-Prozessvariante „Standard 1“

Wie in Abbildung 4.1 dargestellt wird, teilt sich der Versuchsverlauf in vier verschiedene Versuchsphasen auf:

- Aufheizphase
  Zeitraum bis zum Erreichen der Soll-Temperatur

- Haltephase
  Zeitraum, in dem die gewünschte Reaktionstemperatur konstant gehalten wird

- Abkühlphase
  Zeitraum vom Ende der Reaktionszeit bis zum Erreichen der benötigten Ausbau- bzw. Druckentlastungstemperatur (< 100 °C)

- Druckentlastung
  Beendigung des Versuchs vor dem Ausbau

Im weiteren Projektverlauf (Quartal II/2008) wurde diese Variante modifiziert und als Prozessvariante „Standard 2“ bezeichnet.

Prozessvariante „Standard 2“

Die Prozessvariante „Standard 2“ beinhaltet einen sog. Temperatur-Kick zu Beginn der Reaktionsphase. Hierfür wurde eine Aufheiztemperatur von > 210 °C gewählt. Diese Temperatur wurde ca. 0,5 bis 1 Stunde beibehalten, bevor die Temperatur auf ca. 180 – 190 °C herabgeregelt wurde. Durch diese anfänglich erhöhte Temperatur sollte die Aufspaltung harter Biomassen begünstigt werden (vgl. Kapitel 12).

Die Abbildung 4.2 zeigt exemplarisch den Versuchsverlauf für diese Prozessvariante.

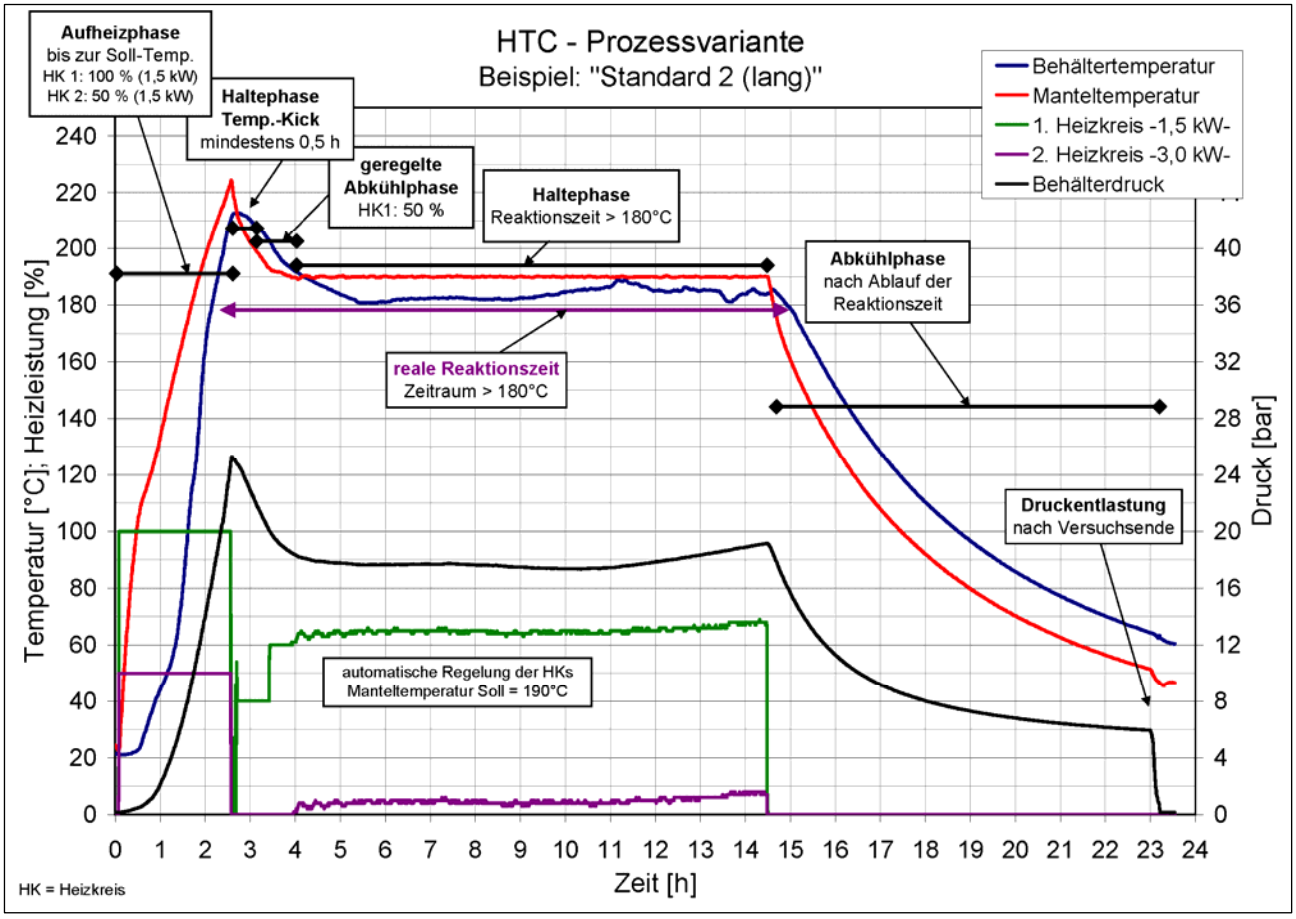

Abbildung 4.2: Beispiel für die HTC-Prozessvariante „Standard 2“

Zusätzlich zu den in Abschnitt 4.4.3 benannten vier Versuchsphasen werden bei dieser Variante die Haltephase des Temperatur-Kicks sowie die nachfolgende Abkühlung als Versuchsphasen hinzugezählt. Die Abkühlung nach dem Temperatur-Kick wurde bei einer Heizleistung von ca. 0,75 kW durchgeführt, um ein zu starkes Erkalten des Reaktormantels zu vermeiden. Die Zieltemperatur für die Haltephase betrug für den Mantel 190 °C und für den Behälter > 180 °C.

Die Reaktionszeit der HTC wurde ab Erreichen der Soll-Temperatur des Temperatur-Kicks gemessen. Durch den Temperatur-Kick verlängerte sich die reale Reaktionsdauer um ca. 0,5 bis 1,0 Stunden im Vergleich zu der Prozessvariante „Standard 1“.

Mit Einführung dieser Versuchsvariante wurden erstmals auch kurze Reaktionszeiten für die HTC verwendet. Die kurzen Versuche wurden mit einer Reaktionsdauer von ca. sechs bis sieben Std., die klassischen langen Versuche mit ca. zwölf bis vierzehn Std. realer Reaktionsdauer durchgeführt.

Um den Prozess zu intensivieren, wurde ab dem Quartal III/2008 eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperaturen angestrebt, dabei sollte die Reaktionsdauer jedoch gleichzeitig verkürzt werden. Diese Variante wurde als „Kurz & Intensiv“ bezeichnet.

Prozessvariante „Kurz & Intensiv“

Als „Kurz & Intensiv“ wird die Variante mit den in dem vorhandenen Reaktor höchstmöglichen zu erreichenden Temperaturen bezeichnet, wobei die maximale Temperatur (teilweise bis 235 °C) dann lediglich (kurz) für ca. 1,5 bis 2,0 Stunden gehalten wurde. Danach wurde kontrolliert abgekühlt, sodass die Reaktionstemperatur für mindesten weitere 1,5 Stunden nicht unterhalb von 190 °C absank.

Der exemplarische Verlauf der Prozessparameter für diese Prozessvariante ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

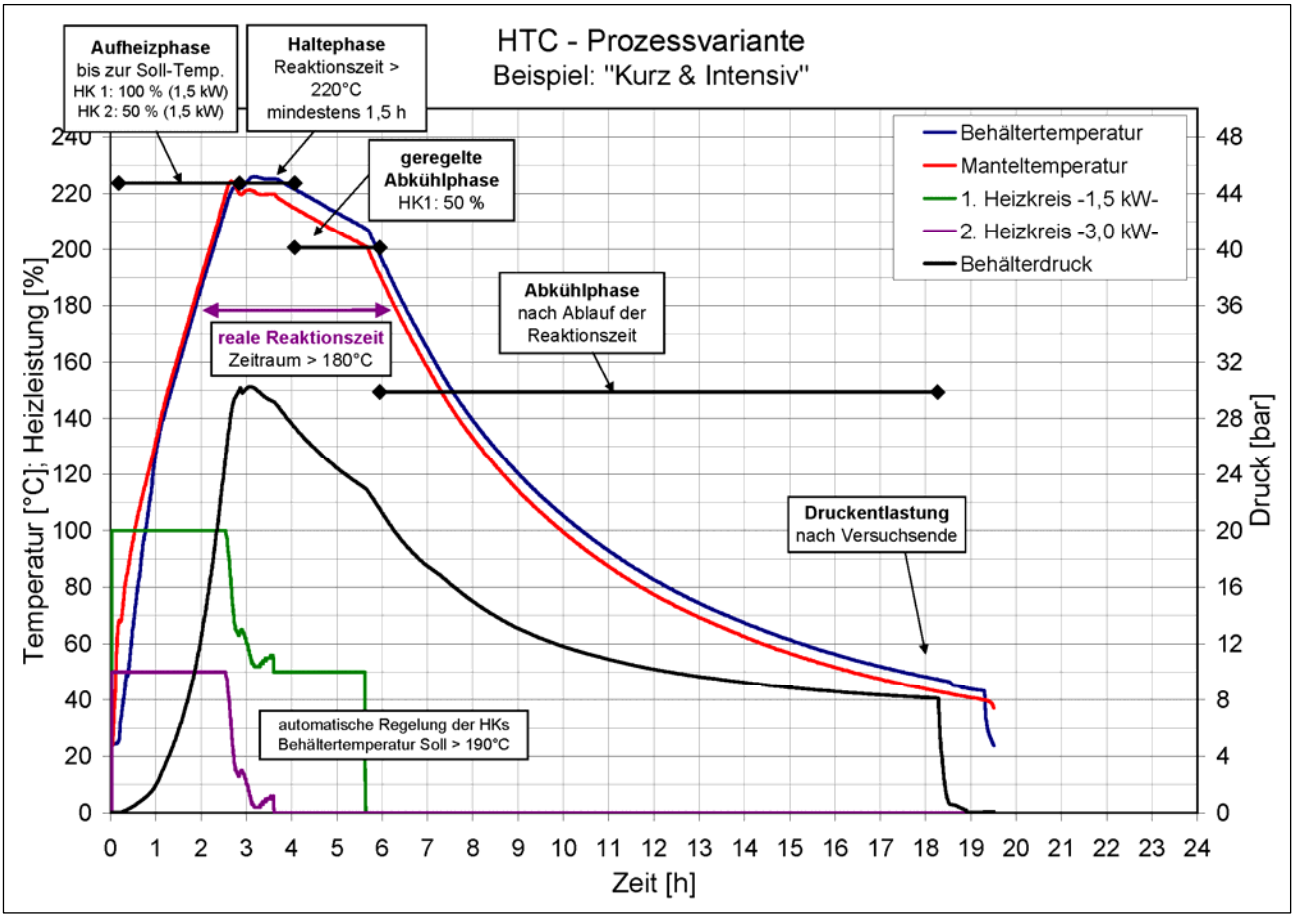

Abbildung 4.3: Beispiel für die HTC-Prozessvariante „Kurz & Intensiv“

Bei dieser Prozessvariante gibt es im Unterschied zu den anderen beiden Prozessvarianten keine Haltephase nach der geregelten Abkühlung. Der Versuch wird nach dem Erreichen der Ausbautemperatur beendet.

Wie es bereits in der Tabelle 4.1 ausgewiesen wurde, muss beachtet werden, dass sich durch die verlängerte Aufheizphase bei den angestrebten höheren Temperaturen die gesamte Reaktionsdauer verlängert. Um einen Vergleich der Reaktionszeiten zu ermöglichen, wird auch hier die Dauer der Versuchsphase herangezogen, bei der die Temperaturen oberhalb 180 °C liegen. Dieser Versuchsabschnitt wird als reale Reaktionszeit in allen Abbildungen der Verläufe der Prozessparameter eingetragen. Bei der Angabe der Gesamtversuchsdauer oder auch im industriellen Prozess müssen natürlich ebenfalls die Zeiten der Aufheiz- und der Abkühlphasen mit einbezogen werden.

4.4.4 Probleme der Versuchsdurchführung

Als Regelgröße für die HTC werden von der Steuerung lediglich die Behälter- oder Manteltemperatur berücksichtigt. Eine Verknüpfung dieser Regelgrößen ist jedoch nicht möglich. Hierdurch ergaben sich teilweise einige Schwierigkeiten bei der Versuchsdurchführung, welche hier kurz erläutert werden.

Grundsätzlich musste, um die hohen Temperaturen in der Reaktionsmasse (Behältertemperatur) zu gewährleisten, der Reaktormantel (Manteltemperatur) teilweise weit über die gewünschte Reaktionstemperatur hinaus aufgeheizt werden.

Auch beim automatischen Regelbetrieb über Nacht, bei welchem als Regelgröße beispielsweise die Behältertemperatur vorgegeben wurde, konnte es durch unvorhergesehene Temperatureinbrüche der Behältertemperatur (Reaktionsmasse) zu einer Überheizung des Reaktormantels kommen.

Wie bereits oben erwähnt sollte aus diesem Grund bei der Betrachtung der Reaktionstemperatur der Mittelwert der beiden Temperaturen (Mantel- und Behältertemperatur) verwendet werden, insbesondere bei den Versuchen ohne Innenbehälter.

Ferner wurde bei manuellem Betrieb festgestellt, dass sich bei besonderen Reaktionszuständen die Mantel- und die Behältertemperatur divergent verhielten.

Das bedeutet, dass sich beim Zuheizen, um die Soll-Temperatur zu halten oder zu erreichen, ein gegenteiliger Effekt einstellte. Während die Manteltemperatur stieg, brach die Behältertemperatur ein. Auch der umgekehrte Effekt wurde beobachtet. Wenn die Manteltemperatur sank, stieg die Behältertemperatur an. Diese Reaktion der Versuchsapparatur und der Suspension auf die Regelung hatte zur Folge, dass die gewählten Versuchsparameter (Temperaturprofile) häufig nicht mit der gewünschten Präzision eingehalten werden konnten.

Bei der Verwendung von Ringraumwasser in der Versuchsvariante mit Innenbehälter wurde zudem festgestellt, dass der Wärmeübertrag in den Innenbehälter zum Erliegen kam, wenn sehr hohe Aufheizraten erreicht werden sollten. Die Ursache lag darin, dass der Wärmetransport von der beheizten Behälterwand auf den Innenbehälter nahezu ausschließlich über die Verdampfung und anschließende Kondensation des Ringraumwassers stattfand. Bei moderaten Heizraten hingegen erfolgte ein wesentlicher Teil der Aufheizung des Innenbehälters über die Wärmeleitung aus dem Ringraumwasser auf den Innenbehälter. Als Folge der schnellen Aufheizung verdampfte das gesamte Ringraumwasser. Der Wärmeübertrag war hiermit unterbrochen.

Auch bei Versuchen, bei denen die Wärmeübertragung relativ stabil verlief, musste häufiger festgestellt werden, dass bei längerer Versuchsdauer oftmals zum Ende der Reaktionszeit ebenfalls die Verlagerung des Ringraumwassers stattfand.

Die Ursache für die Verlagerung des Ringraumwassers in den Innenbehälter liegt in der Wärmeverteilung im Reaktor. Der Reaktor verliert den Großteil seiner Wärme über den nicht isolierten Deckel. Der Deckel ist deshalb ein kühlerer Bereich, an dem das Ringraumwasser kondensiert. Vom Deckel tropft das Kondensat aufgrund der größeren Fläche überwiegend in den Innenbehälter.

Auch dieser Effekt, der bei der Versuchsvariante mit Innenbehälter relevant war, führte zu Temperaturprofilen, die nicht die gewünschte Präzision erreichten und somit nicht den Anforderungen entsprachen.

4.5 Vorgehen bei der Massenbilanzierung

4.5.1 Einführung

Bei der Bilanzierung der HTC-Versuche im 25-Liter-Batchreaktor werden die Massen der Input-Materialien den Massen der Output-Materialien (Reaktionsprodukte) gegenübergestellt. Die quantitative und qualitative Erfassung des In- und Outputs erlaubt eine Differenzierung der Bilanzen in Gesamtmasse-, Trockenmasse-, Wassermasse- und Kohlenstoffbilanz.

Zur besseren Beurteilung des HTC-Verfahrens wird der Kohlenstoffgehalt nach Versuchsende in der festen Phase (HTC-Biokohle), in der flüssigen Phase (Prozesswasser) und in der gasförmigen Phase (Prozessgas) bestimmt. Mit der Kohlenstoffverteilung kann die C-Ausbeute im Primärprodukt, der HTC-Biokohle, ermittelt werden. Diese stellt ein Kriterium für die Beurteilung des Carbonisierungsprozesses dar.

Außerdem werden die absoluten Energiegehalte der festen Input- und Outputmaterialien gegenübergestellt. Aus der Differenz der Energiegehalte kann auf die während der exothermen Reaktion frei gewordene Energie geschlossen werden. Die Methode der Energiegehaltsbilanzierung und die Ergebnisse werden in Kapitel 9 erläutert.

Um die Bilanzen der HTC-Versuche aufzustellen, müssen die ein- und ausgebauten Stoffe sorgfältig verwogen werden. Noch wesentlicher ist aber die Gewinnung repräsentativer Teilproben für die Elementaranalyse und die Brennwertbestimmung. Als gravierendste Fehlerquelle hat sich die Wassergehaltsbestimmung herausgestellt. Die Bestimmung des Wassergehalts an im Vergleich zum Gesamtstrom zu feuchten oder zu trockenen Teilproben kann zu erheblichen Fehlern in der Bilanz führen.

Die Eingangsdaten für die Bilanzierung werden mit einer im Rahmen des Projekts entwickelten Excel-Anwendung ausgewertet.

Nachfolgend wird eine Übersicht über die Bilanzierungen für alle Substratgruppen gegeben. Bei einzelnen Bilanzierungen werden zudem Fehlerbetrachtungen vorgenommen, um die ermittelten Wiederfindungsraten adäquat einschätzen zu können.

4.5.2 Massenbilanz

Die Bilanzierung der absoluten Input- und Outputmassen zeigt die Wiederfindungsrate der insgesamt in den Versuch eingebrachten Massen des Ausgangssubstrats, des Reaktionswassers und der Zuschläge.

Die Bilanzierung der In- und Outputmassen ergibt für die Gesamtbilanz eine durchschnittliche Wiederfindungsrate aller Versuche von ca. 97 %. Bei einer durchschnittlichen Gesamtmasse von 15 - 20 kg Inputmaterial (Feststoff und Wasser), die bei den einzelnen Versuchen in den Reaktor eingebracht wurden, bedeutet dies absolute Verluste in einer Höhe von 450 bis 600 g.

Die Verluste lassen sich als Benetzungs-, Verdunstungs-, Kondensat- und so genannte Kleckerverluste plausibel erklären:

- Benetzungsverluste
  - Reaktorbenetzung
  - Benetzung an der Versuchsperipherie

- Verdunstungsverluste
  - Verdunstung von Wasser und flüchtigen Inhaltsstoffen
  - abhängig von der Ausbautemperatur

- Kondensatverluste
  - Kondensationsrückstände in der Druckmesseinrichtung
  - sowie in der Gaskühlstrecke nebst Gaskühler

- Kleckerverluste
  - Verluste beim Ein- und Ausbau der Reaktionsedukte und -produkte
  - Verluste bei der Separation der Reaktionsprodukte (Fest-Flüssig-Separation)

Außerdem traten Kohlenstoffverluste durch die Aufpanzerung der Reaktorwandung auf, weil sich dort stark kohlenstoffhaltiges Material schichtweise festsetzte. Diese Aufpanzerungen konnten nicht bei jedem Versuch entfernt werden.

In Abbildung 4.4 ist für jede Substratgruppe die Streuung der Wiederfindungsrate dargestellt. Der graue Bereich gibt den Bereich einer 2,5-Prozent-Streuung um den Mittelwert von 96,7 % wieder. Die untere Grenze von 94,2 % wird bei dem Maßstab der durchgeführten Versuche noch als akzeptabel angesehen.

Der Median der jeweiligen Versuchsreihe ist als roter Strich dargestellt, das rote Dreieck zeigt den Mittelwert der Wiederfindungsrate der jeweiligen Versuchsreihe.

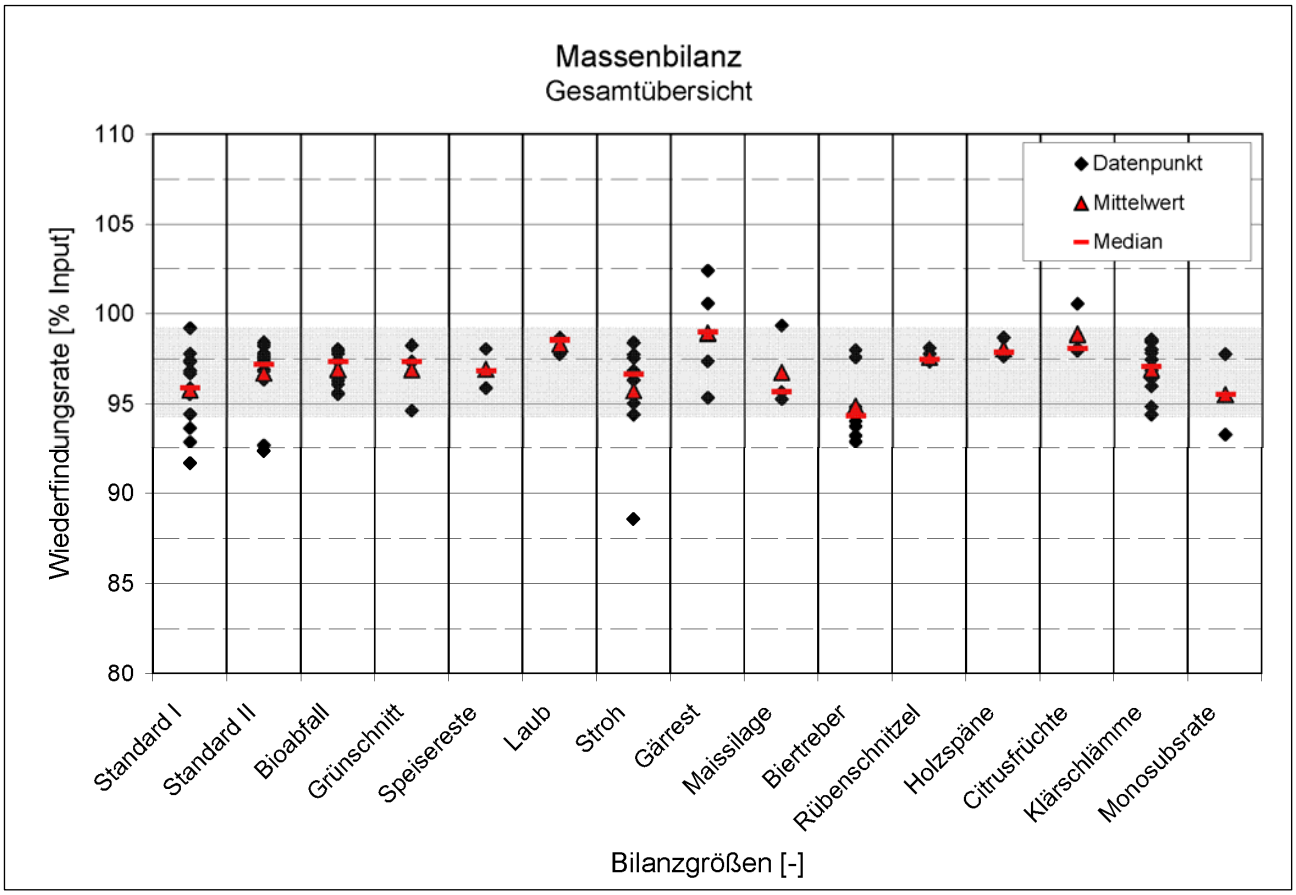

Abbildung 4.4: Gesamtübersicht der Massenbilanzen

Wie bereits auf den ersten Blick zu erkennen ist, liegen nicht alle Wiederfindungsraten über 94,2 % bzw. unter 100 %. Von den insgesamt 97 Datenpunkten befinden sich drei Wiederfindungsraten oberhalb von 100 % und zwölf unterhalb von 94,2 %. Bei insgesamt 15 der 97 Versuche oder 15 % war die Bilanzierung deshalb unzureichend.

Bei den drei Versuchen, bei denen die Gesamtmasse nach dem Ausbau höher war als die Gesamtmasse beim Einbau, waren die absoluten Massendifferenzen mit 0,4 kg (Gärrest) und 0,09 kg (Citrusfrüchte) aber durchaus noch akzeptabel.

Dies sieht anders aus bei den Versuchen, bei denen die untere Schranke von 94,2 % unterschritten wurde. Bei Gesamtmassen von 15 - 20 kg/Versuch entspricht dies einer Abweichung von mindestens 0,82 - 1,10 kg pro Versuch. In der Konsequenz wurde das Qualitätsmanagement bei den Versuchen verbessert und es wurde darauf geachtet, dass der Reaktor auf unter 40 °C abgekühlt war, bevor mit dem Ausbau begonnen wurde, um übermäßige Verdunstungsverluste zu vermeiden.

4.5.3 Wasser- und Trockenmassebilanz

Nach der Aufstellung der Bilanz der gesamten Input- und Outputmassen werden im nächsten Schritt die Bilanzgrößen in die Wasser- und die Trockenmasse des In- und Outputs differenziert.

Die flüssigen Phasen wurden direkt verwogen, die Wassermassen in den festen Phasen werden aus der Wassergehaltsbestimmung ermittelt. Folgende Teilmassen wurden jeweils erfasst:

Eingebrachte Wassermassen:

- Wasser im Substrat (Feuchte)
- Reaktionswasser – wiederverwendetes Prozesswasser – (Trockenrückstand berücksichtigt)
- Verdünnungswasser
- Ringraumwasser

Wassermassen nach Versuchsende:

- Wasser in den vorentwässerten HTC-Biokohlen (Feuchte)
- Prozesswasser bzw. Filtrat (Trockenrückstand berücksichtigt)
- Ringraumwasser (Trockenrückstand berücksichtigt)
- Kondensat (Trockenrückstand berücksichtigt)

Hierbei muss beachtet werden, dass bei der Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknung bei 105 °C nicht ausschließlich die Wassermasse erfasst wird. Auch flüchtige Komponenten (z. B. Alkohole, niedere Fettsäuren und Ammoniak) werden freigesetzt, wodurch das Ergebnis beeinflusst und der Wassergehalt überschätzt wird. Da die Trocknung bei 105 °C aber die Konvention für die Bestimmung des Wassergehalts darstellt und die fraglichen Komponenten nur einen geringen Teil der Masse ausmachen, wurde die Methode nicht modifiziert.

In der nachfolgenden Abbildung 4.5 werden die Wiederfindungsraten der Wassermassen für die verschiedenen Substratgruppen dargestellt. Wie in Abbildung 4.5 ist der Median der jeweiligen Versuchsreihe als blauer Datenpunkt dargestellt, während der rote Datenpunkt mit dem Datenwert den Mittelwert der jeweiligen Datenreihe anzeigt.

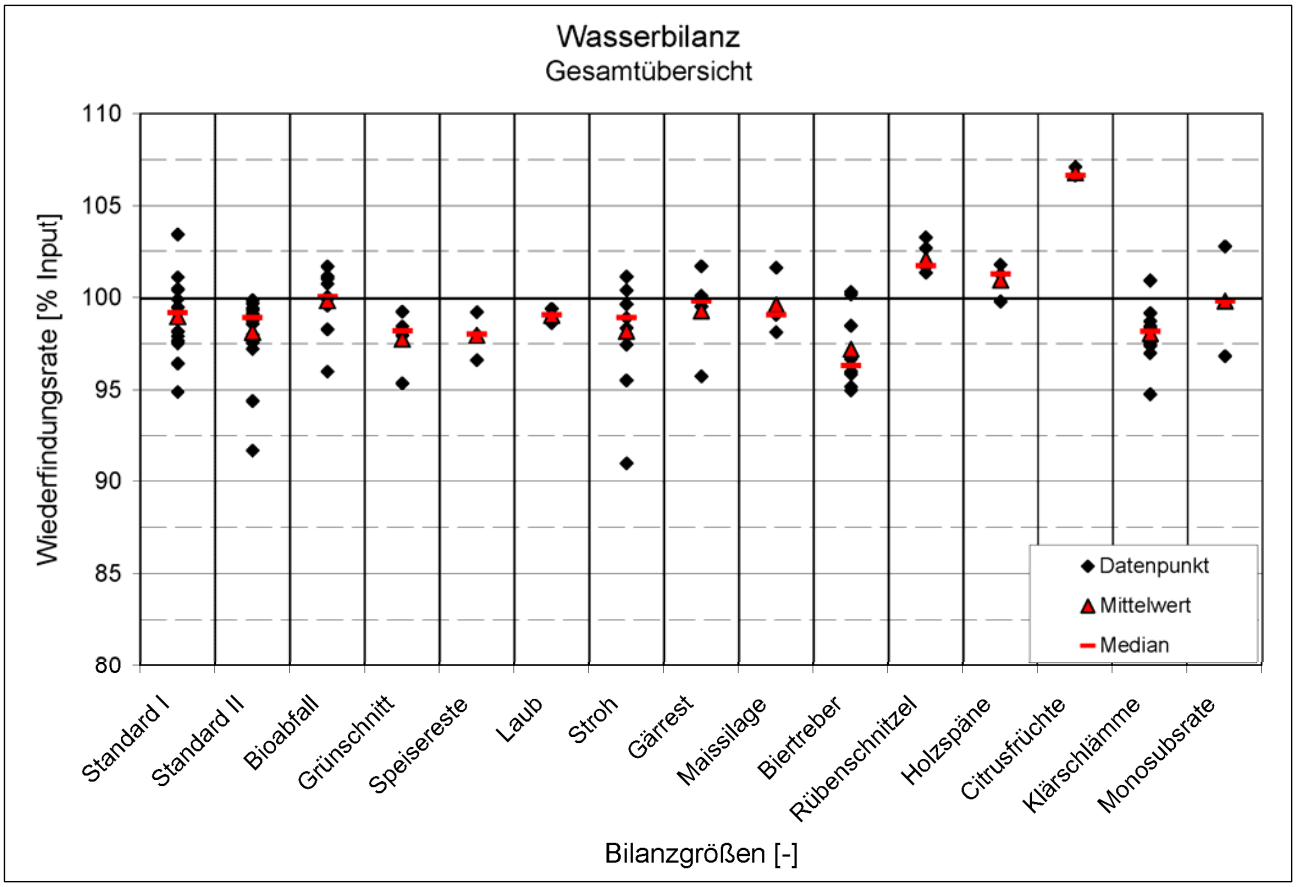

Abbildung 4.5: Gesamtübersicht der Wasserbilanzen

Der Mittelwert der Wiederfindungsrate des Wassers lag über alle Versuche betrachtet bei 99,0 %. Ein Vergleich der Wiederfindungsraten der Gesamtmassen und der Wassermassen zeigt, dass die Wiederfindungsraten der Wassermassen generell höher liegen als die der Gesamtmassen. Relativ häufig wurde im Output mehr Wasser gefunden als in der Summe der Input-Materialien. Besonders ausgeprägt zeigt sich das bei den Citrusfrüchten, aber auch bei manchen Versuchen mit Bioabfall, mit Holz und mit dem Standard I.

Dieser Effekt ist ein Indiz für die grundlegende Theorie, dass bei der Hydrothermalen Carbonisierung Wasser abgespalten wird (Dehydratisierung). Die Ergebnisse der Trockenmassebilanzen bestätigen dies.

Die Trockenmassebilanz ergibt sich nach der Bestimmung der Trockensubstanzgehalte der festen und flüssigen Phasen aus der oben beschriebenen Bestimmung der Wassergehalte. Die „Trockenmasse“ des Prozessgases, d. h. der Teil des Prozessgases, der sicher aus der eingesetzten Trockensubstanz gebildet worden ist, wird über die Bestimmung der Gashauptkomponenten (CO_2, Kohlenwasserstoffe und N_2) erfasst.

Der Mittelwert der TM-Wiederfindungsraten aller Versuche liegt bei 82,0 %, die Wiederfindungsraten der einzelnen Versuche können Abbildung 4.6 entnommen werden.

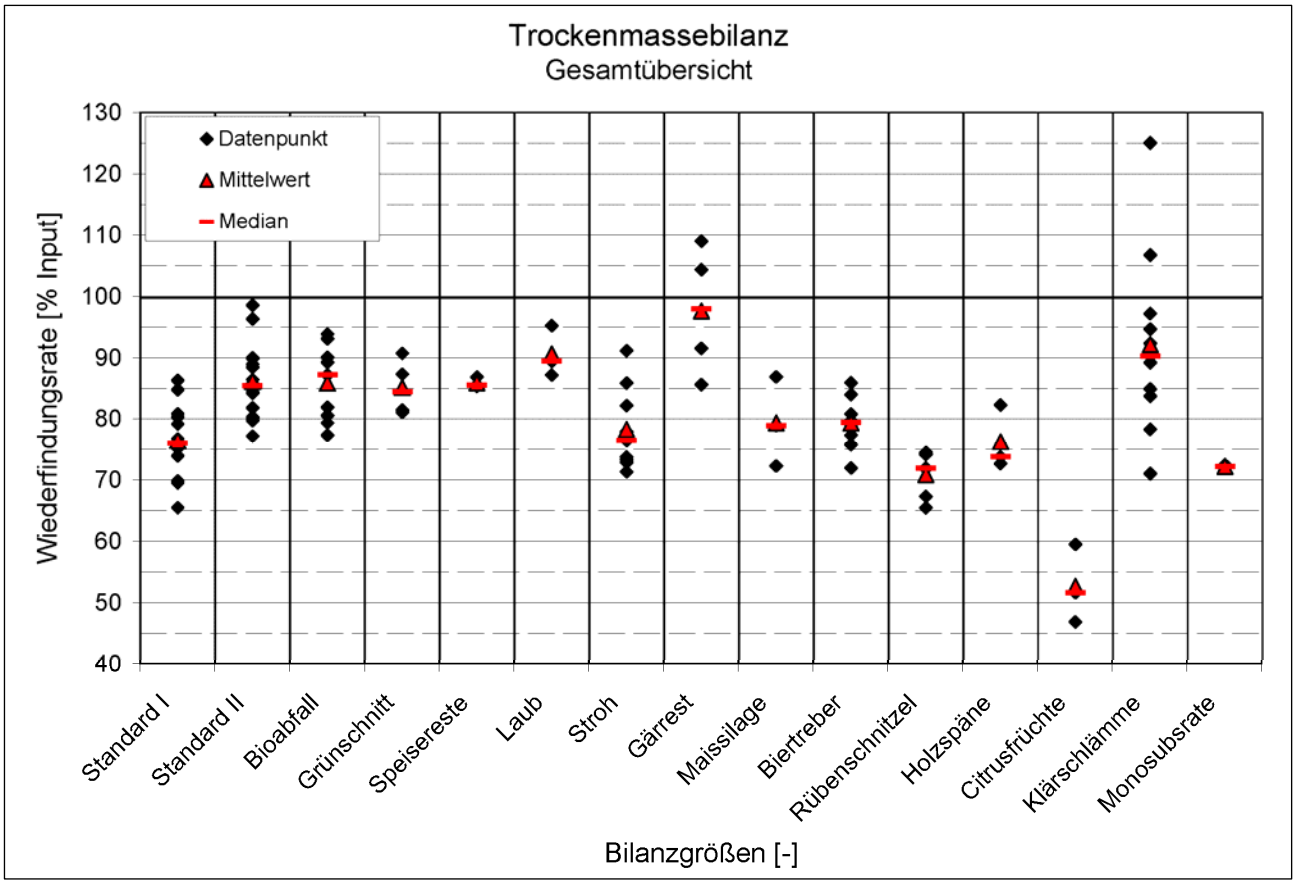

Abbildung 4.6: Gesamtübersicht der Trockenmassebilanzen

Der Vergleich der Wiederfindungsraten der Trockenmassen mit den Bilanzen der Gesamt- und der Wassermassen bestätigt eindrucksvoll die der Hydrothermalen Carbonisierung zugrunde liegende Theorie, wie die Biomasse zersetzt wird. Die Wiederfindungsraten der Trockenmassen sind signifikant geringer als die Wiederfindungsraten der Gesamtmassen und der Wassermassen. Es wird Wasser aus der Trockenmasse der Biomasse abgespalten. Die Abnahme der Trockenmasse ist ferner durch die neben der Dehydratisierung stattfindende Decarboxylierung (Abspaltung von Kohlenstoffdioxid) und die Überführung von Feststoffen in die flüssige Phase begründet, wie im nachfolgenden Abschnitt und in den weiteren Kapiteln deutlich wird.

Das bereits oben erwähnte Beispiel der Versuchsreihe mit Citrusfrüchten zeigt am deutlichsten, dass substratspezifisch ein erheblicher Umsatz der Biomasse stattfinden kann. Bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Citrusfrüchten ist im Durchschnitt (n = 3) knapp 1,0 kg Wasser entstanden. Dieser Masse steht ein Verlust von im Mittel 1,2 kg Trockenmasse gegenüber. Die höheren Verluste an Trockenmasse stimmen mit den Gesamtverlusten der Versuche überein, die im Mittel bei 0,2 kg lagen.

4.5.4 Kohlenstoffbilanzierung

Zur Aufstellung der Kohlenstoffbilanzen wird der Kohlenstoffgehalt in den Feststoffen mit der Elementaranalyse bestimmt, in der flüssigen Phase als TOC gemessen (Fachgebiet Wassertechnologie) und in der Gasphase auf die Komponenten CO_2 und CH_4 analysiert.

Messungen des Carbonatgehalts in einigen der untersuchten Feststoffe zeigten, dass der Carbonatgehalt bei den meisten Inputmaterialien und HTC-Biokohlen vernachlässigt werden kann. Nach dem Abkühlen des Reaktors und Entspannung der Gasphase kann wegen des sauren Milieus des Prozesswassers der HTC in erster Näherung auch in der flüssigen Phase der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff vernachlässigt werden.

Vergleichsmessungen mit einem tragbaren Gasmessgerät, das Methan auf der Basis der Infrarotadsorption bestimmt, und mit einem Gaschromatographen (Detektion des CH_4 mit einem WLD) zeigten dann, dass es sich bei den mit dem tragbaren Messgerät detektierten „Methan“ um andere, gleichfalls auf dieser Wellenlänge Infrarot adsorbierende Kohlenwasserstoffe, nicht jedoch um Methan handelte. Die tatsächlichen Inhaltsstoffe konnten trotz einer umfangreichen externen Analytik auf organische Schadstoffe noch nicht aufgeklärt werden. Die mit dem tragbaren Gasmessgerät gemessene „Methankonzentration“ wird als „Kohlenwasserstoff“ ausgewiesen.

Die aufgestellten Kohlenstoffbilanzen ergaben im Mittel aller Versuche eine Wiederfindungsrate von ca. 93 %, die allerdings stark streuten. In der Abbildung 4.7 sind die Kohlenstoffbilanzen der einzelnen Versuchsreihen zusammengestellt. Die Bandbreite der Wiederfindungsraten lag (ohne Ausreißer) bei etwa 88 bis 98 %.

Die Ursache für die im Vergleich zur Gesamtmassenbilanz deutlich schlechtere Wiederfindungsrate und deren größere Streuungen ist in den im Vergleich zum Wasser verhältnismäßig geringen Kohlenstoffmassen zu sehen. Bei einem Trockenmassegehalt von 15 % im Versuchsansatz und Kohlenstoffgehalten von 50 % in der eingesetzten Trockenmasse beträgt die Kohlenstoffmasse etwa 7,5 % der Gesamtmasse. Hierdurch wirken sich kleine Abweichungen in der Bestimmung, z. B. bedingt durch inhomogene, nicht repräsentative Probennahmen, deutlich stärker aus.

Weitere Erklärungen für die im Vergleich zur Massenbilanz geringere Wiederfindungsrate des Kohlenstoffs sind die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Wandung des Autoklaven Aufpanzerung), die nicht immer vollständig erfasst und entfernt wurde, sowie die rechnerische Annahme von Kohlenwasserstoffen (als „Methan“ detektiert) in der Gasphase mit nur zwei C-Atomen. Der Einfluss der Aufnahme von freigesetztem CO_2 in die flüssige Phase wird bei künftigen Versuchen überprüft.

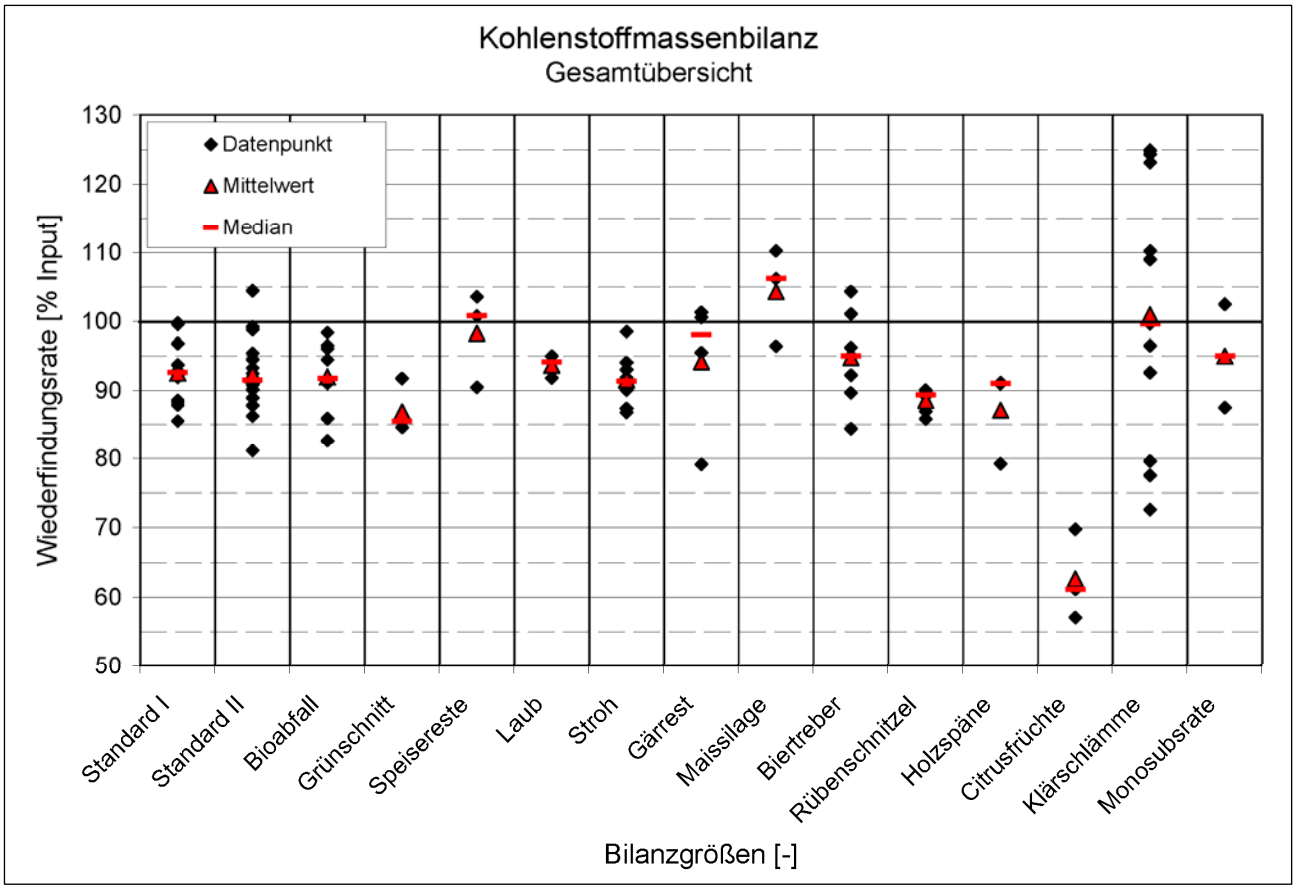

Abbildung 4.7: Gesamtübersicht der Kohlenstoffmassebilanzen

Bei zwei Substratgruppen sollen die Ergebnisse der Kohlenstoffbilanzen näher diskutiert werden. Bei den Citrusfrüchten fällt die Wiederfindungsrate besonders gering aus. Hier scheinen neben den generellen Problemen auch substratspezifische Gründe vorzuliegen. Absolut gesehen sind diese Kohlenstoffverluste höher als die Gesamtverluste dieser Versuchsreihe. Die maximalen Gesamtverluste betragen 0,34 kg, was als normal anzusehen ist, es fehlen in diesen Versuchen jedoch Kohlenstoffmassen von bis zu 0,52 kg. Als spezifische Erklärung kommt neben den vermutlich hohen Verlusten von flüchtigen Stoffen (ätherische Öle etc.) auch die Qualität der Inputanalyse in Betracht. Bei den Versuchen mit Citrusfrüchten wurde lediglich eine Probenahme im Rahmen einer studentischen Arbeit durchgeführt. Gerade bei diesem inhomogenen Material – ganze Früchte – kann es durch eine nicht repräsentative Probennahme zu solchen extrem schlechten Wiederfindungsraten kommen.

Es ergibt sich rechnerisch bereits ein Unterschied von 10 % in der C-Wiederfindungsrate, wenn beispielsweise eine Veränderung des Wassergehaltes von ± 2 % angenommen wird. Mit der Annahme, dass der Kohlenstoffgehalt mit einer Abweichung ± 2 % vom realen Wert bestimmt wurde, ergibt sich noch einmal ein Unterschied in der C-Wiederfindungsrate von 5 %.

Durch dieses Beispiel wird deutlich, wie schnell sich Fehler bei Probenahme und Analyse akkumulieren und zu starken Abweichungen in den Bilanzen mancher Versuche geführt haben können.

Ein weiterer Stoffstrom, dessen C-Wiederfindungsraten kritisch zu betrachten sind, ist der Klärschlamm. Hier liegen die Wiederfindungsraten bei über 125 % bis zu weniger als 75 %. Die prozentualen Angaben müssen aber in Relation zu den eingesetzten Massen an Kohlenstoff gesehen werden. Gerade bei den Versuchen mit Klärschlämmen wurden teilweise sehr niedrige Kohlenstoffmassen eingebracht. So lag beispielsweise beim untersuchten Primärschlamm die C-Konzentration in der gesamten Reaktionsmasse bei ca. 1,0 % Kohlenstoff. Bei Verlusten von 20 Gramm Kohlenstoff (z. B. durch die Aufpanzerung des Autoklaven) ergäbe sich rechnerisch bei einer Gesamtmasse von 15 kg (das bedeutet 150 kg Kohlenstoff im Input) eine Wiederfindungsrate von ca. 87 %.

Bei dem Versuch mit Faulschlamm dagegen, der mit einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,9 % durchgeführt wurde, führt ein „negativer Verlust von 40 Gramm“ zu einer Wiederfindungsrate von 126 %.

Bei der Frage nach den Ursachen für die Zunahme an Kohlenstoff im Versuchsreaktor kommt als Erklärung neben den oben genannten Einflüssen der Probennahme und Analyse auch in Betracht, dass möglicherweise Kohlenstoff aus der Versuchseinrichtung in die Suspension eingebracht wurde. Der Reaktor wurde zwar nach jedem Versuch gereinigt, jedoch aus Zeitgründen nicht vollkommen blank geputzt. Dies gilt auch für die gesamte Peripherie der Versuchseinrichtung. Hierdurch könnte es also zu einer Kohlenstoffverschleppung von einem Versuch in einen anderen gekommen sein. Bei den Versuchen mit einem vorhergehenden Substrat wären die Ablagerungen „aufgepanzert“ worden, während bei anderen Versuchen Kohlenstoff abgelöst worden sein könnte. Eine Ablösung von Kohlenstoff würde sich insbesondere bei den Versuchen mit geringen Kohlenstoffgehalten stark auf die Wiederfindungsraten auswirken.

Die vorstehenden Betrachtungen haben die Probleme bei der Erstellung von Bilanzen, insbesondere bei der Erstellung der Kohlenstoffbilanzen, aufgezeigt. Die Güte der Bilanzierung ist stark abhängig von der Qualität der Probennahme und der Wassergehaltsbestimmung, aber auch von der Analyse der Kohlenstoffgehalte.

Bei der nachfolgend erläuterten Bestimmung der Verteilung des Kohlenstoffs in den festen, flüssigen und gasförmigen Reaktionsprodukten und deren Interpretation dürfen die kritischen Wiederfindungsraten des Kohlenstoffs nicht unbeachtet bleiben. Dies wird bei der Diskussion der Ergebnisse der einzelnen Versuchsserien berücksichtigt.

4.5.5 Kohlenstoffverteilung

Um die Verteilung der Kohlenstofffraktionen in die feste, flüssige und gasförmige Phase zu beschreiben, ist nach der Zielsetzung der Betrachtung zu differenzieren. Die Kohlenstoffbilanz gibt Aufschluss über die Kohlenstoffausbeute des Primärprodukts: der HTC-

Biokohle. Die Kohlenstoffanteile in der flüssigen und gasförmigen Phase bilden die Effizienz schmälernden Bilanzgrößen.

Bei der Aufstellung der Bilanzen muss nach der Fragestellung und der Verwendung der HTC-Biokohle unterschieden werden:

- Versuchstechnische Bilanzierung

  Die HTC-Suspension wird durch Abnutschen getrennt, die feuchte feste Phase wird getrocknet, die flüssige Phase erneut filtriert (identische Porengröße wie beim Abnutschen), von beiden Fraktionen und von der Gasphase wird der TOC bestimmt.

  Nach der Trocknung der feuchten Biokohle wird bei der Bestimmung der $C_{Feststoff}$-Gehalte auch der in der restlichen flüssigen Phase gelöste Kohlenstoff miterfasst. Hierdurch wird die Kohlenstoffeffizienz für praktische Zwecke überschätzt.

- Bilanzierung für energetische Zwecke

  Die feuchten Feststoffe werden nach der Vakuumfiltration entwässert (Simulation einer Kammerfilterpresse) und dann getrocknet. Die mit der Restflüssigkeit noch anhaftenden gelösten organischen Komponenten werden bei der $C_{Feststoff}$-Bestimmung miterfasst und ihr Kohlenstoff als $C_{Feststoff}$ bilanziert.

  Dieses Vorgehen eignet sich für die Bilanzierung für energetische Zwecke, da die Prozesskette zur Aufbereitung der HTC-Bioabfälle nachvollzogen wird.

- Bilanzierung für landbauliche Zwecke

  Die gelösten Inhaltsstoffe können in erster Näherung als gut abbaubar betrachtet werden. Für landbauliche Zwecke ist der als „schwer abbaubar“ angenommene Kohlenstoff in der festen Phase von Interesse. Deshalb wird der TOC, der in der flüssigen Phase gemessen wird, von den $C_{Feststoff}$-Gehalten nach Trocknung des teilentwässerten Materials abgezogen.

Die Abbildung 4.8 zeigt exemplarisch, wie sich die Kohlenstoffverteilung je nach dem Bilanzierungsansatz verändert. Die Kohlenstoffeffizienz der HTC, also das Ausmaß des Verbleibs des Kohlenstoffs in der festen Phase (den HTC-Biokohlen), hängt u. a. stark von den durch den Einsatzzweck definierten nachfolgenden Entwässerungsverfahren ab.

Die exemplarisch dargestellten drei Versuchsergebnisse geben deutlich wieder, in welcher Quantität sich die Verhältnisse ändern können. Durch die Auswahl der verschiedenen Betrachtungsweisen zeigt sich das Ausmaß der Verlagerung des Kohlenstoffs in die flüssige Phase. Die gasförmige Phase bleibt hierbei unbetroffen.

Die Darstellung und Diskussion der Kohlenstoffverteilung für die einzelnen Versuchsreihen erfolgen in den Kapitel 5 bis 7.

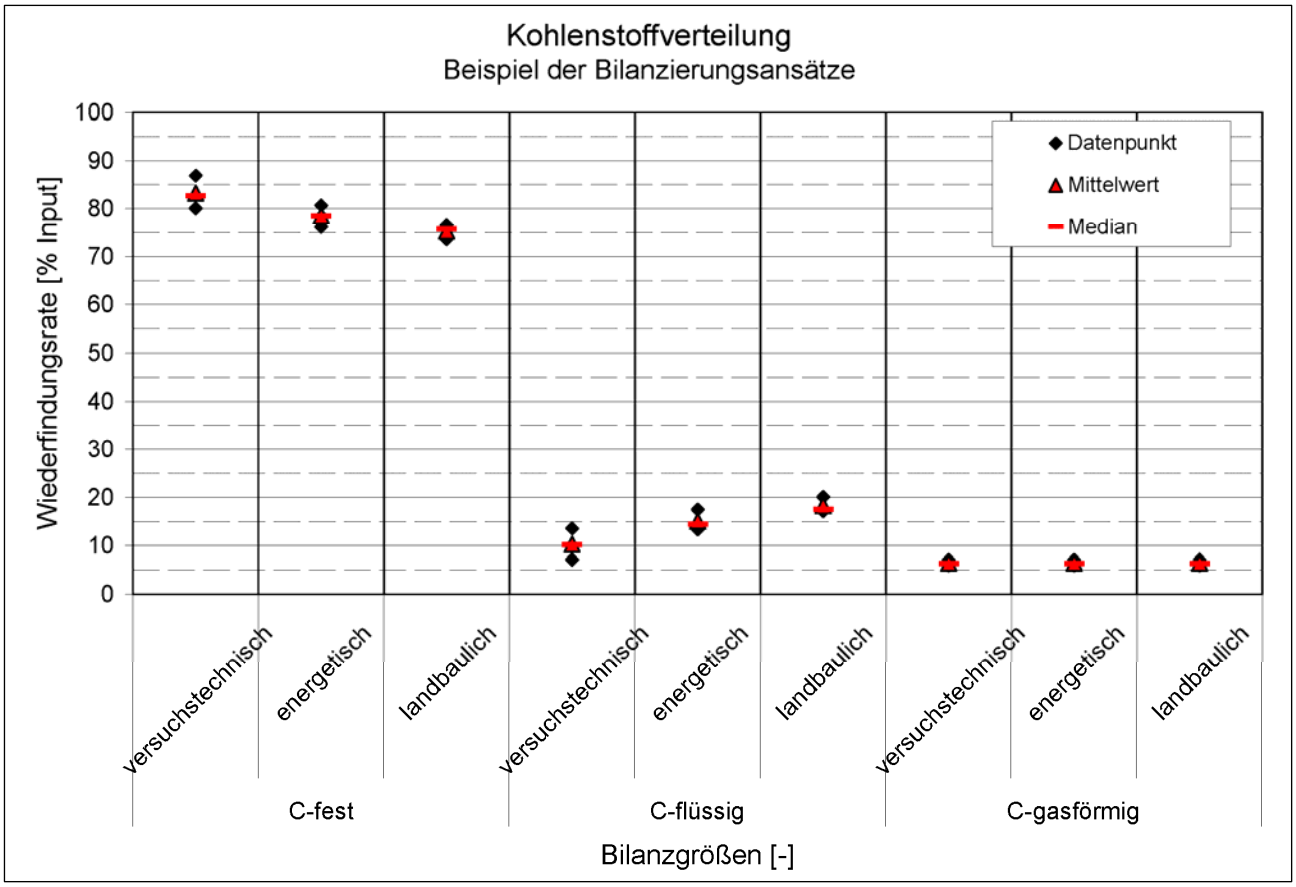

Abbildung 4.8: Exemplarische Darstellung der Bilanzierungsansätze (Versuchsreihe Bioabfall, Teilcharge 1)

5 Carbonisierungsversuche mit Standardsubstraten

5.1 Zusammensetzung der Standardsubstrate

Um die Auswirkungen der Variation verschiedener Prozessparameter zu untersuchen, wurden zwei Standardsubstratmischungen festgelegt, die im Folgenden als Standard I und Standard II bezeichnet werden:

- Standard I — Maissilage und Rübenschnitzel (melassiert)
- Standard II — Stroh, Rübenschnitzel (melassiert) und Gärrest (landwirtschaftliche Biogasanlage).

Nachfolgend werden an diesen Substraten exemplarisch die Durchführung der Versuche, die Handhabung der Proben sowie die Auswertung der Versuche beschrieben.

Das Standardsubstrat I besteht aus melassierten Rübenschnitzeln und Maissilage und wurde vorwiegend im Rahmen der ersten Versuche in den Quartalen IV/2007 (Diplomarbeit WLOKA 2008) und II/2008 eingesetzt. Die Rübenschnitzel wurden in getrockneter Form in größeren Chargen (50 – 100 kg) beim Raiffeisenhandel erstanden. Eingesetzt wird dieser Stoffstrom normalerweise als Futtermittel. Die verwendete Maissilage stammt von Biogasanlagen aus der Region Höxter und wurde direkt von dem Silageplatz der jeweiligen Anlagen entnommen.

Das Standardsubstrat II wurde im Rahmen einer Diplomarbeit zur Nutzung der HTC-Produkte für die landbauliche Verwertung eingeführt. Bei der Inputsubstratauswahl wurde auf Maissilage verzichtet und anstelle dessen den Rübenschnitzeln Stroh und Gärrest beigemischt. Das Stroh wurde in Ballenform von landwirtschaftlichen Betrieben der Region zur Verfügung gestellt. Beim Gärrest handelte es sich um den abseparierten Gärrest (Schneckenpresse) einer landwirtschaftlichen Biogasanlage in Marienmünster (Kreis Höxter), der hauptsächlich aus den Überresten lignocellulosehaltiger Inputsubstrate (Maissilage, Triticale, Stroh aus der Festmistfraktion, Acker- und Sudangras) der Biogasanlage besteht.

Das Stroh wurde mittels einer Schneidmühle auf eine Korngröße von < 10 mm zerkleinert. Die anderen Substratkomponenten wie Maissilage, Gärrest und Rübenschnitzel wiesen die für den Versuch benötigte geringe Korngröße auf und mussten deshalb nicht vorab aufbereitet werden.

Die Substrate wurden in geschlossenen 60-Liter-Fässern unter Labortemperatur gelagert. Um eine biologische Umsetzung der „feuchten“ Substrate (Gärrest und Maissilage) einzudämmen, wurden diese in den Fässern verdichtet. Beim Verdichten wird die Luft aus den Poren der Schüttung verdrängt und hierdurch eine übermäßig aktive aerobe Biozönose unterdrückt (Silierung).

5.2 Herstellen der Suspension

Die einzelnen Substratkomponenten wurden, bezogen auf die Trockenmassen, in einem Verhältnis von 50:50 % (Standard I) und 33,3:33,3:33,3 % (Standard II) zusammengemischt. Zum Mischen der Komponenten wurden diese zunächst mit der jeweils erforderlichen Masse in eine ausreichend große Wanne (Abbildung 5.1) eingewogen. Das Vermischen erfolgte per Hand. Nach hinreichender Vermischung wurde die gesamte Mischung in den Reaktionsbehälter (den so genannten Innenbehälter) überführt bzw. bei der Versuchsvariante ohne Innenbehälter direkt in den Reaktor eingebracht.

Abbildung 5.1: Substratmischung Standard II (Rübenschnitzel, Stroh und Gärrest)

Zum Einstellen der gewünschten Trockensubstanzkonzentration im Reaktor – generelle Zielvorgabe TS = 15 % FS – wurde abschließend die erforderliche Menge Wasser (Verdünnungs- oder Reaktionswasser) direkt in den Reaktionsraum hinzugefügt. Eine weitere Vermischung im Reaktor erfolgte nicht. Das erforderliche Wasser wurde lediglich gleichmäßig verteilt über die Substratmischung gegeben, um eine ausreichende Benetzung der Substrate zu gewährleisten.

Beim Einsatz von Zusatzstoffen, wie z. B. Eisen(III)-oxid, wurden die entsprechenden Mengen abgewogen und auf die im Reaktor eingebrachte Mischung der Substrate gestreut. Anschließend wurden die Zusatzstoffe mit dem Verdünnungswasser bzw. Reaktionswasser in die Mischung gespült und dadurch verteilt. Zusatzstoffe, die löslich sind oder sich dispergieren lassen (Calciumcarbonat, Zitronensäure), wurden im Verdünnungswasser bzw. Reaktionswasser eingemischt und hierdurch in die Gesamtmischung eingebracht.

Die Auswertung aller Analysedaten ergab, dass die Versuche mit Gesamt-TS-Gehalten (inkl. Ringraumwasser) im Reaktor von 10,7 – 16,4 % TS (Standard I) und 10,3 – 14,5 % TS (Standard II) durchgeführt wurden. Die Abweichungen von der Zielvorgabe sind dadurch begründet, dass die Wassergehalte bei der Herstellung der Mischungen auf der Basis von Laborerfahrungen mit den Substratgruppen geschätzt wurden. Die Bestimmung

des Wassergehaltes erfolgte dann in den meisten Fällen parallel zur bereits laufenden Carbonisierung. Die zur Herstellung der Mischungen getroffenen Annahmen hatten zur Folge, dass die angestrebten Mischungsverhältnisse sowie der Gesamt-TS-Gehalt bei einigen Versuchen nicht exakt erreicht wurden.

Hinzu kommt, dass bei Verwendung von Filtraten vorheriger Versuche als Reaktionswasser sowie beim Einsatz von Zusatzstoffen (Kalk, Eisen(III)-oxid etc.) die zusätzliche Trockensubstanz im Vorfeld der Versuchsansätze nicht berücksichtigt wurde.

Die Verwiegung erfolgte mit einer Genauigkeit von 0,1 g. Teilproben der Input-Materialien wurden für die Bilanzierung analysiert (siehe Abschnitt 4.3: Untersuchungsmethoden).

5.3 Durchführung der Hydrothermalen Carbonisierung

Nach dem Verschließen des Reaktors wurde dieser zunächst über das Druckentlastungsventil mit einer Vakuumpumpe evakuiert (< 150 hPa), um die Siedetemperatur des Wassers sowie den Anteil an dem oxidativ wirkenden Sauerstoff herabzusetzen. Diese Maßnahmen wurden jedoch erst zum Ende des Projekts umgesetzt.

Die Versuchsdurchführung zur Hydrothermalen Carbonisierung teilt sich prinzipiell in drei Phasen: Aufheiz-, Reaktions- und Abkühlphase. Die angewendeten Prozessvarianten sind im Teilkapitel 4.4.3 (Übersicht über die Prozessvarianten) näher erläutert und beschrieben.

Die Herausforderung für die Durchführung der Versuche bestand darin, die Solltemperatur möglichst schnell zu erreichen und während der Reaktionszeit (Haltezeit) relativ präzise beizubehalten. Um die Arbeits- und Prozesssicherheit zu gewährleisten, wurde bei einigen Versuchen eine Druckentlastung durchgeführt. Diese war zumeist zu Beginn der Reaktion erforderlich, um hohe Aufheizraten zu ermöglichen. Da die meisten Versuche über Nacht durchgeführt wurden, war ein Eingriff nur bedingt möglich.

Nach Ablauf der Reaktionszeit schaltet die Steuerung des Versuchsstandes die Heizkreise des Reaktors ab. Hierdurch wird die Abkühlphase eingeleitet. Zu Beginn des nächsten Arbeitstages wird die unterstützende Kühlung eingeschaltet. Hierfür wird die Ummantelung des Reaktors geöffnet und der integrierte Lüfter eingeschaltet. Nach Erreichen einer Temperatur unterhalb von 100 °C (zum späteren Zeitpunkt < 50 °C) wird der Gasraum entlastet und das Gas aufgefangen. Wenn die Reaktionsmasse auf unter 40 – 60 °C abgekühlt ist, wird der Reaktor geöffnet und das Substrat ausgebaut.

5.4 Ausbau und Weiterverarbeitung der Proben

Die Handhabung beim Ausbau bzw. die Entleerung des Autoklaven wurde im Projektverlauf in mehreren Zyklen optimiert.

Zu Beginn des Projektes wurden die Versuche mit Innenbehälter durchgeführt. Das hat den Vorteil, dass ein Großteil der Reaktorfüllung dem Reaktor unproblematisch entnommen werden konnte. Der Rest der Füllung, das Ringraumwasser, wurde separat abgepumpt. Die Probenmasse aus dem Innenbehälter wurde mittels Abnutschen separiert.

Beim Ausbau wurden die folgenden Reaktionsprodukte getrennt erfasst und analysiert:

- Filterkuchen HTC-Biokohle (WG 60 – 80 % FS)
- Filtrat
- Ringraumwasser
- Gasphase (ggf. zusätzlich aus Aufheizphase)
- ggf. Kondensat bei Druckentlastungen im laufendem Versuch

Im weiteren Projektverlauf wurden die Versuche ohne Innenbehälter vorgenommen. Hierbei wurde beim Ausbau zunächst mit einem Schlauch das Überstandswasser abgesaugt. Die festere Kohle wurde anschließend mit Kellen aus dem Reaktorinnenraum entnommen. Die feuchte Suspension wurde danach mittels Abnutschen separiert (Abbildung 5.2). Das sog. Ringraumwasser fiel bei dieser Versuchsvariante nicht mehr an.

Abbildung 5.2:
Fest-flüssig-Separation des Versuchsoutputs

Weitere Varianten zielten darauf ab, den Output in einen oberen (Output I) und einen unteren (Output II) Stoffstrom zu teilen. Diese Separation beim Ausbau ergab sich dadurch, dass einige Substrate im Innenraum des Reaktors eine Schwimmschicht bildeten. Mit der Separation in zwei Phasen sollte festgestellt werden, ob die Biomasse, die even-

tuell lediglich in der Wasserdampfphase lag, im gleichen Maße umgesetzt worden war wie die Biomasse im unteren Bereich, die vollständig in Wasser umgesetzt werden konnte. Bei dieser Ausbauvariante ergaben sich zwei Feststoffproben, die analysiert und in der Bilanz wieder zusammengefasst werden mussten.

Die aktuelle und nicht mehr projektrelevante Ausbaumethode sieht vor, dass der gesamte Reaktorinhalt vor dem Ausbau homogenisiert wird, sodass eine Kohlesuspension entsteht, welche dann komplett entnommen werden kann.

Die angefallenen Proben wurden danach in ausreichend großen Behältern homogenisiert. Das Filtrat (Prozesswasser) wurde nach dem Verwiegen in einem Fass oder einem großen Eimer zusammengefasst. Die in den einzelnen Filterschritten entstandenen Filterkuchen wurden nach dem Verwiegen in einer Wanne homogenisiert.

Nach der Homogenisierung der Probenmaterialien wurden entsprechende Probenmengen für die Probenaufbereitung zur Feststoffanalyse bereitgestellt (siehe 4.3 Untersuchungsmethoden).

5.5 Exemplarische Auswertung der Carbonisierungsversuche

5.5.1 Einführung

Die Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung wurden auf drei Wegen ausgewertet:

- Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung
  Hierzu wurde auf das aus der Kohleindustrie bekannte Inkohlungsdiagramm (van-Krevelen-Diagramm) zurückgegriffen, mit dem die Veränderung der Elementgehalte im Laufe der Inkohlung beschrieben werden kann.

- Untersuchung der Energieverdichtung
  Zur Charakterisierung der Energieverdichtung kam das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm zur Beschreibung der Zunahme der Energiedichte infolge der Carbonisierung zum Einsatz.

- Bestimmung der Kohlenstoffverteilung (Versuchsbilanzierung)
  Insbesondere der Aspekt der Kohlenstoffverteilung in die Produktphasen (fest, flüssig und gasförmig) ist für die Auswertung der Versuche von großer Bedeutung. Zur Beurteilung des Prozesses wurden daher Massen-, Kohlenstoff- und Energiegehaltsbilanzen aufgestellt.

Nachfolgend werden die Methoden zur Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung und der Brennstoffeigenschaften exemplarisch anhand der beiden Standardsubstrate erläutert. Die Bestimmung der Kohlenstoffverteilung wurde ausführlich in Kapitel 4.5.5 beschrieben. Eine differenzierte Auswertung erfolgt im Anschluss getrennt für beide Standardsubstratmischungen.

5.5.2 Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung

Der Prozess der Hydrothermalen Carbonisierung kann mittels des sogenannten Inkohlungsdiagramms (van-Krevelen-Diagramm) gut veranschaulicht werden (Abbildung 5.3). Im Inkohlungsdiagramm wird das molare Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis eines Feststoffes über dessen Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnis aufgetragen (siehe BEHRENDT 2006).

Der Prozess der Inkohlung verläuft von Cellulose und Holz über die Zwischenstufen Torf und Lignin und die verschiedenen Formen der Braunkohle bis zu Steinkohle und Anthrazit. Im Inkohlungsdiagramm wandert die Relation H/C zu O/C damit bei fortschreitender Carbonisierung im Inkohlungsdiagramm von rechts oben nach links unten.

Mit dem Inkohlungsdiagramm kann somit für jedes entstandene Produkt der HTC der Carbonsierungsgrad anschaulich dargestellt werden. Zudem ist die Prozessintensität durch die Reaktionsstrecke, also durch die Verbindung der Inputanalyse und der Outputanalyse, in Vektorform gut darstellbar.

Abbildung 5.3 zeigt alle mit den Standardsubstratmischungen erfolgten Carbonisierungen. Die Datenpunkte der Ausgangssubstrate (Inputmischungen) sind in hellgrün (Standard I) und hellblau (Standard II) abgebildet. Dunkle Farbtöne (grün – Standard I; blau – Standard II) veranschaulichen die Analysenergebnisse der HTC-Biokohlen. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde in dieser Darstellung die Reaktionsstrecke (Verbindung zwischen In- und Output) exemplarisch als roter Pfeil dargestellt. Die Reaktionsstrecke verdeutlicht die Veränderung der Relation der Hauptelemente (C-H-O) infolge der Dehydratisierung (Abspaltung von H_2O) und Decarboxylierung (partielle Abspaltung von CO_2).

Die Datenpunkte der Inputmischungen (Ausgangssubstrate) liegen im Bereich von lignocellulosehaltigen Stoffen (wie z. B. Holz), da die Standardsubstrate aus Maissilage, Rübenschnitzeln, Stroh und Gärresten bestehen.

Die exemplarisch dargestellte Reaktionsstrecke (roter Pfeil) zeigt die übliche Richtung der chemischen Veränderung (theoretische Abspaltung von O und H) über die dargestellten Zwischenschritte Torf, Lignin, lignitische Braunkohle bis zum gewünschten Bereich der Braunkohle an.

Zur Orientierung wurde eine Braunkohlereferenz eingebunden (LAUBAG-Brikett), die entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung in Abbildung 5.3 auf der eingezeichneten Grenze zwischen lignitischer Braunkohle und Braunkohle liegt.

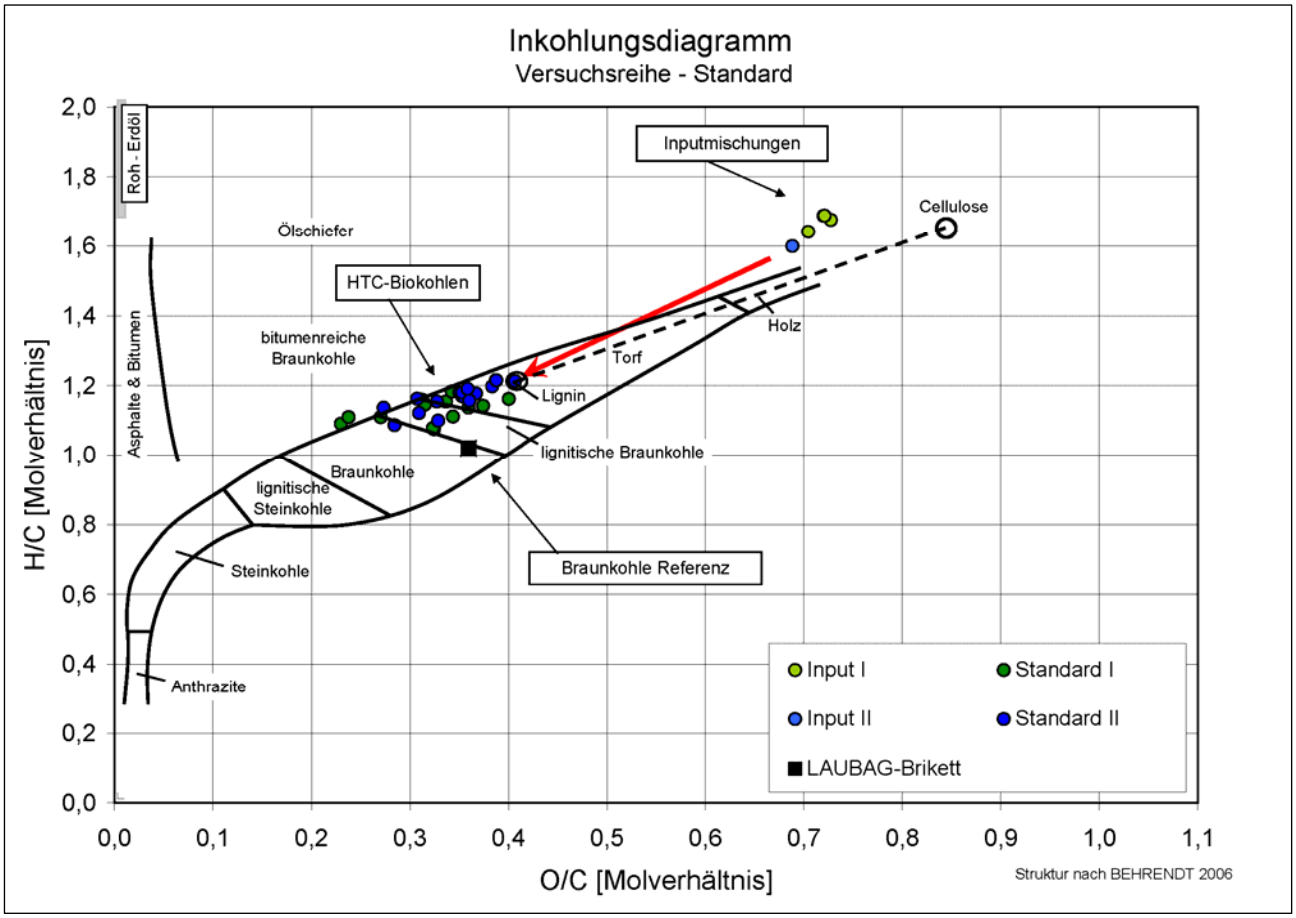

Abbildung 5.3: Inkohlungsdiagramm für die Versuche mit den Standardmischungen

Die dargestellten Molverhältnisse der HTC-Biokohlen beider Versuchsreihen mit den Standardmischungen streuen wegen der unterschiedlichen Prozessvarianten deutlich. Die abgebildeten Resultate liegen in den Bereichen von Lignin, lignitischer Braunkohle und den Randbereichen der Braunkohle.

Bei genauer Betrachtung der in Abbildung 5.3 dargestellten Ergebnisse zeigt sich, dass die Versuche mit der Mischung „Standard I“ (grüne Datenpunkte) meistens ausgeprägter reagierten. Dies ist erkennbar durch die größere Distanz (Reaktionsstrecke) der In- und Outputdatenpunkte im direkten Vergleich mit den Datenpunkten des Standardsubstrates II (blaue Datenpunkte).

Abschließend kann für die gesamten Ergebnisse der HTC-Biokohlen aus Standardsubstraten der Bereich der Molverhältnisse mit O/C ~ 0,2 – 0,4 und H/C ~ 1,2 – 1,0 angegeben werden.

5.5.3 Untersuchung der Energieverdichtung

Mit den Analysen der Elementgehalte und des Brennwertes lassen sich die Brennstoffeigenschaften der entstandenen HTC-Biokohlen in Relation zu einer Braunkohle-Referenz beurteilen. In der Abbildung 5.4 sind die Brennwerte der HTC-Biokohlen und von Lausitzer Braunkohle (LAUBAG-Brikett) als Referenz über deren Kohlenstoffgehalt aufgetragen. Die Lausitzer Braunkohle weist einen C-Gehalt von ca. 60 % und einen Brennwert von ca. 22.500 kJ/kg TS auf.

Die Inputmischungen besitzen bis zu 45 % Kohlenstoff und einen Brennwert von ca. 17.000 kJ/kg TS. Die HTC-Biokohlen aus diesen Substratgruppen liegen im Bereich von 47,5 bis 57,5 % C mit einem Brennwert von 19.000 bis 23.000 kJ/kg TS. Die starke Streuung der Datenpunkte ist durch unterschiedliche Prozessvarianten begründet.

Es ist zu erkennen, dass nur wenige der hier ausgewerteten HTC-Biokohlen, die aus den Standardmischungen erzeugt wurden, hinsichtlich C-Gehalt und Brennwert als braunkohleartig bezeichnet werden können.

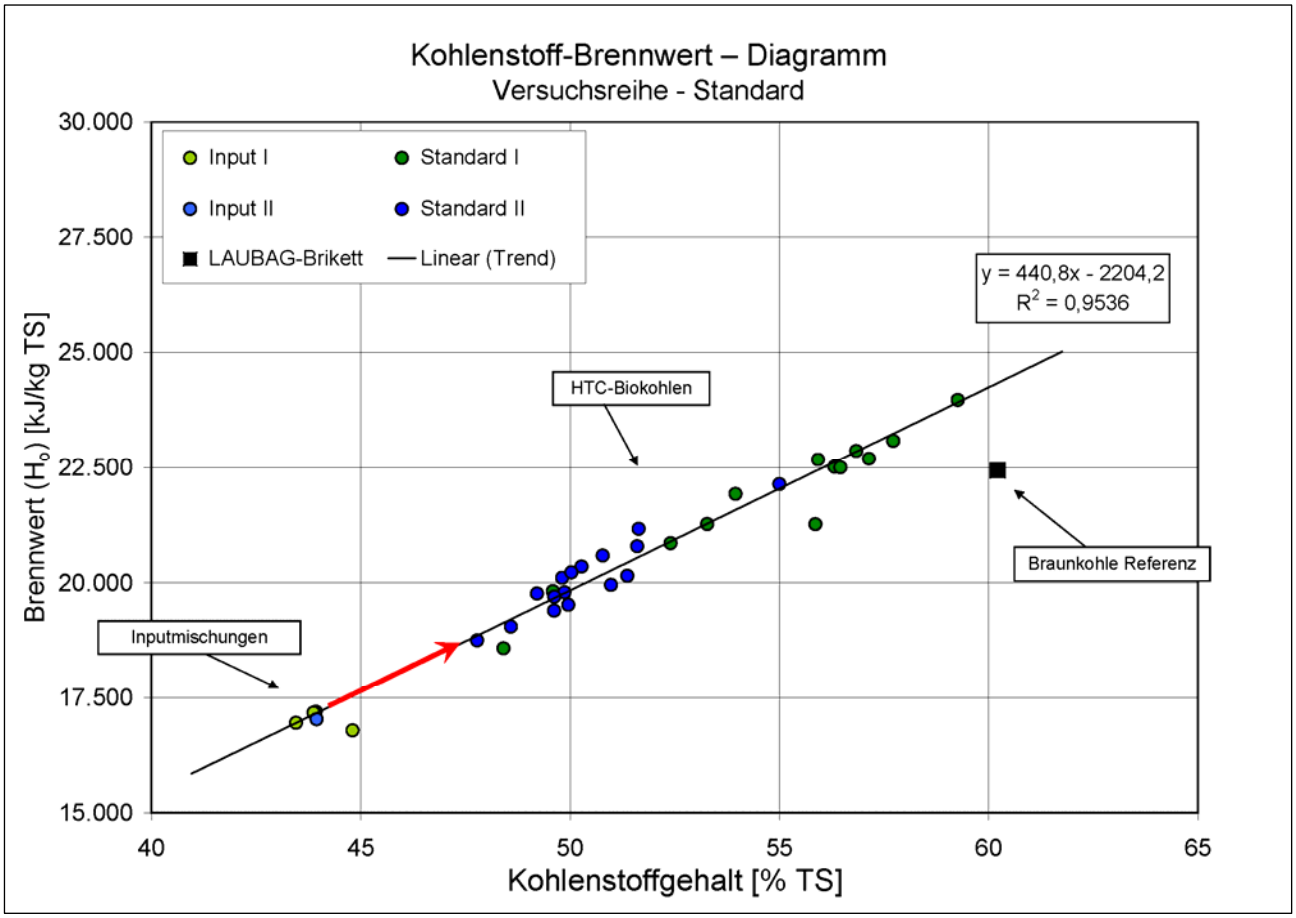

Abbildung 5.4: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuche mit den Standardmischungen

In der Abbildung 5.4 lässt sich außerdem bei den HTC-Biokohlen und ihren Ausgangssubstraten der sehr straffe Zusammenhang zwischen dem Brennwert und dem Kohlenstoffgehalt erkennen, der durch die Trendgerade und deren Bestimmtheitsmaß ausgedrückt wird.

Maßgeblich für den Brennwert sind die Gehalte an C, H, N und O, die auch bei der theoretischen Berechnung der Brennwerte (zum Beispiel mit dem Ansatz von BOIE, siehe RAMKE 2008) Eingang finden, bei gleichartigen H-C- und O-C-Relationen aber insbesondere der Kohlenstoffgehalt.

In dem Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm wurden ferner die Datenpunkte von Input- und Output-Material durch einen exemplarischen Vektor (roter Pfeil) verbunden. So kann der Anstieg der Kohlenstoffgehalte und Brennwerte veranschaulicht werden. Für die dargestellten Versuche kann eine deutliche Zunahme der Energiedichte festgestellt werden, obwohl der Bereich der Braunkohle in der Regel nicht erreicht wurde.

Analog zur Abbildung 5.3 zeigt sich auch hier, dass die Mischung Standard I (Rübenschnitzel und Maissilage) besser umsetzbar ist, die HTC also zu einer deutlicheren Erhöhung der Energiedichte führt als die Standardmischung II (Rübenschnitzel, Stroh und Gärrest). Beim Vergleich der Energiedichte zweier Substrate müssen jedoch die anorganischen Bestandteile der HTC-Biokohlen berücksichtigt werden. Dies erfolgt detailliert in den folgenden Abschnitten, in denen eine Einzelauswertung für die beiden Standardsubstrate durchgeführt wird.

5.6 Carbonisierungsversuche mit dem Standardsubstrat I

5.6.1 Versuchsübersicht

Die Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die Prozessführung der HTC-Versuche mit dem Standardsubstrat I. Insgesamt wurden 13 HTC-Versuche mit der Substratmischung Standard I durchgeführt.

Wie die Tabelle 5.1 zeigt, wurde die Prozessdauer der Versuche nicht variiert. Die ersten sechs Versuche wurden mit der Prozessvariante „Standard 1“ vorgenommen. Weitere sieben Versuche erfolgten unter der Prozessvariante „Standard 2“, hierbei wurden auch Zusatzstoffe eingesetzt.

Calciumcarbonat wurde zur pH-Wert-Anpassung verwendet. Hier sollten erste Erfahrungen mit der Dosierung von Calciumcarbonat zur Pufferung des pH-Wertes gesammelt werden. Die grundsätzliche Zielsetzung der Carbonat-Pufferung war das Erreichen eines pH-Werts von ca. 5,0 am Ende der Versuche, um die Bildung unerwünschter Reaktionsprodukte, wie z. B. Ameisensäure, zu vermeiden (siehe Kapitel 12). Der angestrebte pH-Wert wurde nach Zugabe von 300 g Calciumcarbonat für eine Reaktionsmasse von ca. 7,5 kg (ohne RRW) im Innenbehälter erreicht. Dies entsprach einer spezifischen Zugabe von ca. 150 g/kg TS für die im Versuch verwendete Substratmischung.

Tabelle 5.1: Übersicht über Prozessführung der Versuchsreihe Standard

Anzahl	Prozessdauer	Versuchsvariante	Prozessvariante	Zusätze
6	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“	keine
3	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat
1	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid
3	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Reaktionswasser

Die Dosierung des Zusatzstoffs Eisen(III)-oxid war eventuell zu gering, da in der verwendeten Versuchskonfiguration (ungerührtes System) keine Effekte erkennbar waren. Es wurden etwa 15 g auf die Gesamtmischung zugesetzt.

Reaktionswasser, das Prozesswasser der vorhergehenden Versuche, wurde in einer Größenordnung von etwa 1/3 der Gesamtwassermenge im Versuch zugesetzt (ca. 3 kg Prozesswasser auf etwa 7 kg FM), wenn der Gesamtwassergehalt einschließlich des Ringraumwassers als Bezugsgröße herangezogen wird.

Der Einsatz der angegebenen Zusatzstoffe hat nach eingehender Auswertung aller Ergebnisse dieser Versuchsreihe keine Auswirkungen auf die Intensität der Umsetzungen während der Carbonisierung gehabt. In der weiteren Betrachtung der Ergebnisse wird deshalb auf den Einsatz der Zusatzstoffe nicht näher eingegangen, lediglich die Auswirkungen der Calciumcarbonatzugaben auf die Kohlenstoffgehalte und Brennwerte werden diskutiert.

5.6.2 Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung

Die Versuchsreihe mit dem Standardsubstrat I wird nachfolgend vor allem in Hinsicht auf die beiden unterschiedlichen Prozessvarianten ausgewertet. In Abbildung 5.5 ist zunächst das Inkohlungsdiagramm für diese Versuchsreihe abgebildet.

Im Inkohlungsdiagramm sind die Molverhältnisse aller durchgeführten Versuche aufgetragen. Die 13 Versuche wurden entsprechend ihrer Prozessvariante (hellblau – Prozessvariante „Standard 1“; orange – Prozessvariante „Standard 2“) gekennzeichnet. Um Unterschiede deutlich zu identifizieren, wurde der berechnete Mittelwert der jeweiligen Prozessvariante (blau: Prozessvariante „Standard 1“; rot: Prozessvariante „Standard 2“) eingefügt.

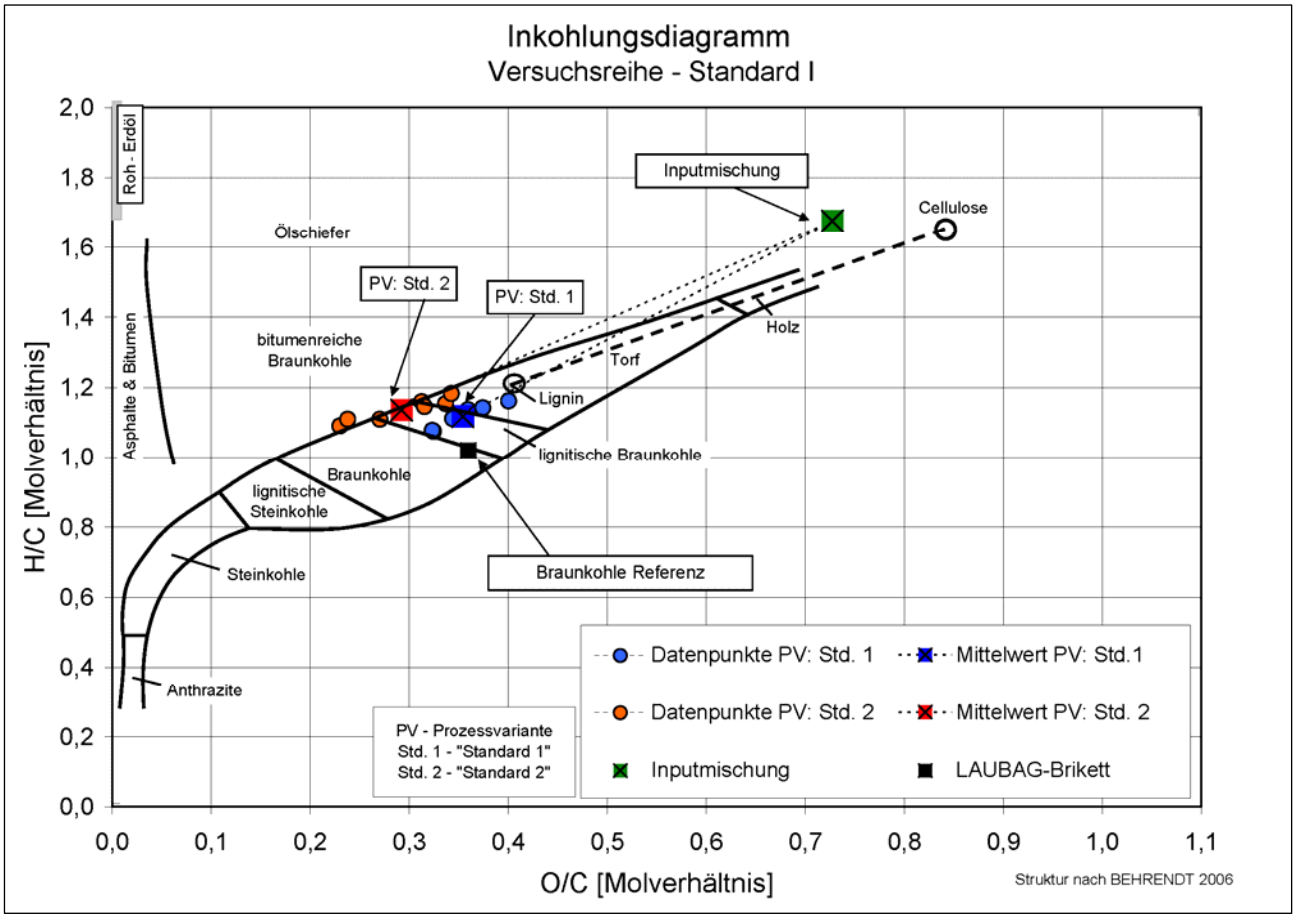

Abbildung 5.5: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Standard I

Ein grüner Datenpunkt steht für die charakteristischen Molverhältnisse der Inputmischungen. Die Molverhältnisse der Inputmischung liegen im Bereich von lignocellulosehaltiger Biomasse.

Die Datenpunkte der beiden Prozessvarianten liegen jeweils annähernd auf einer Linie, die der üblichen Umsetzungsrichtung lignocellulärer Biomasse zum Braunkohlebereich folgt. Die ausgebildeten Linien der Molverhältnisse zeigen zwar die erhebliche Streuung der Carbonisierungsergebnisse innerhalb einer Prozessvariante, andererseits verlaufen die beiden Datenpunktreihen aber erstaunlich parallel.

Die Streuung der Molverhältnisse der HTC-Biokohlen aus einer Prozessvariante ist jedoch unsystematisch und lässt keine Rückschlüsse, z. B. auf den Einsatz der Zusatzstoffe, zu.

Weiterhin wurde geprüft, ob die Abweichungen der Mischungsverhältnisse von Maissilage und Rübenschnitzeln, die infolge schwankender Wassergehalte auftraten, für die Streuungen verantwortlich sind. Auch hier wurde kein Zusammenhang erkennbar.

Als Erklärung für die Streuung der Molverhältnisse der HTC-Biokohlen kommen nach derzeitigem Kenntnisstand lediglich unbeabsichtigte Modifikationen in der Prozessführung in Betracht, die durch eine nicht völlig ausreichende Kontrolle der Carbonisierungsbedingun-

gen verursacht wurden. Ursächlich für die Streuungen innerhalb einer Prozessvariante wird ferner vermutlich auch die Problematik bei den Versuchen mit Innenbehälter sein, die zu einer Änderung der Trockensubstanzgehalte in der Suspension führte. Die Unterschiede zwischen den beiden Prozessvarianten sind aber trotz der Streuungen der Molverhältnisse der HTC-Biokohlen innerhalb einer Prozessvariante deutlich erkennbar. Beim Vergleich beider Datenpunktreihen zeigen sich signifikante Unterschiede in der Lage der Molverhältnisse für die Prozessvariante „Standard 1“ und „Standard 2“.

Die H/C-Molverhältnisse der HTC-Biokohlen der Prozessvariante „Standard 2“ liegen zwar geringfügig oberhalb der Molverhältnisse der Prozessvariante „Standard 1“, wesentlich ist aber, dass das O/C-Molverhältnis der HTC-Biokohlen der Prozessvariante „Standard 2“ deutlich geringer ist als das der Prozessvariante „Standard 1“.

Dies weist auf eine verbesserte Umsetzung der organischen Bestandteile durch die Prozessvariante „Standard 2“ hin. Charakteristisch scheint zu sein, dass die Prozessvariante „Standard 2“ zu einer größeren Abspaltung von Sauerstoff geführt hat als die Prozessvariante „Standard 1“, weil die Datenpunkte mehr zur Y-Achse verschoben sind. Dies wird beim Vergleich der Mittelwerte der Molverhältnisse der beiden Prozessvarianten besonders deutlich. Die Prozessvarianten „Standard 1“ und „Standard 2“ unterscheiden sich in der kurzzeitig erhöhten Temperatur zu Beginn der Reaktionsphase (Temperaturkick).

5.6.3 Untersuchung der Energieverdichtung

Die Abbildung 5.6 zeigt das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dieser Versuchsreihe. Die dargestellte Energieverdichtung lässt ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen den beiden Prozessvarianten erkennen. Die Darstellung der unterschiedlichen Datenpunkte erfolgt analog zur Abbildung 5.5.

Die lineare Trendfunktion zeigt bei relativ hoher Datendichte (13 Versuche) eine sehr gute Korrelation von Brennwert und Kohlenstoffgehalt. Im Vergleich mit der Braunkohle-Referenz ergibt sich, dass ca. 50 % der entstandenen HTC-Biokohlen aus der Substratmischung Standard I hinsichtlich ihres spezifischen Brennwertes energetisch als braunkohleähnlich (> 22.500 kJ/kg TS) einzustufen sind.

Die in Abschnitt 5.5.3 erläuterte Beurteilungsmethode weist im Gegensatz zur Beurteilung durch das Inkohlungsdiagramm aber darauf hin, dass mit Blick auf die energetische Verdichtung (Zunahme von Kohlenstoffgehalt und Brennwert) der Vorteil bei der Prozessvariante „Standard 1“ zu liegen scheint.

Im Inkohlungsdiagramm (Abbildung 5.5) erscheint dagegen die Prozessvariante „Standard 2“ erfolgreicher, da die Abspaltung von Sauerstoff größer war als bei der Prozessvariante „Standard 1“. Bei der Beurteilung über die relative Energieverdichtung wird aber deutlich, dass die Prozessvariante „Standard 1“ offenbar zu einer höheren Energieverdichtung führt.

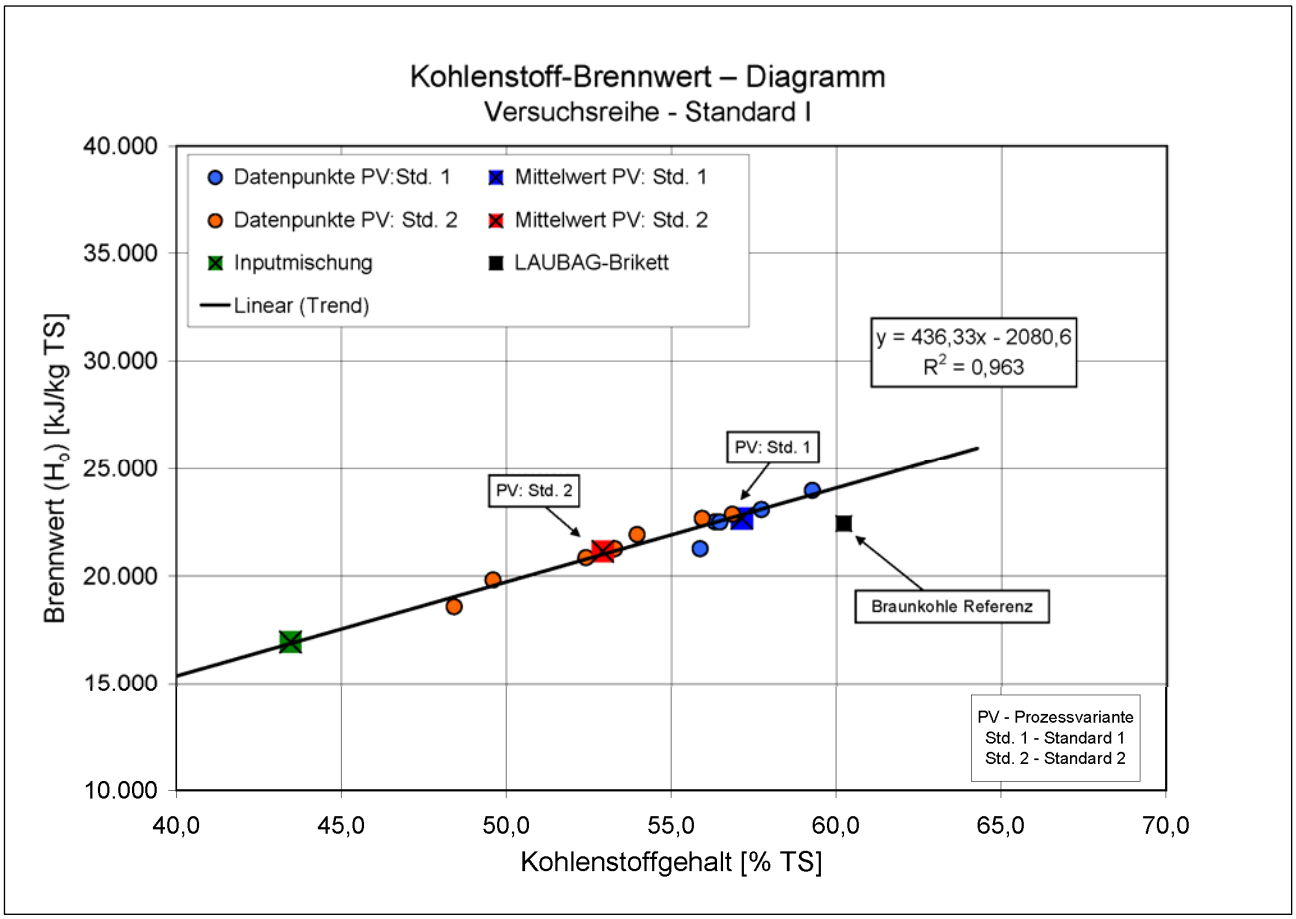

Abbildung 5.6: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Standard I

Dieser Widerspruch wird nur erklärlich, wenn die organischen Trockensubstanzgehalte (oTS) über den Glühverlust in die Betrachtung eingeführt werden. Die HTC-Biokohlen der Prozessvariante „Standard 1“ besaßen nach der Konversion einen Glühverlust von 87,9 bis 93,9 % TS. Die HTC-Biokohlen der Prozessvariante „Standard 2“ hatten dagegen einen deutlich geringeren Glühverlust von 69,2 bis 88,2 % TS. Die Standardmischung der Inputmaterialien wies einen durchschnittlichen Glühverlust von ca. 93 % auf.

Durch die intensivere Umsetzung bei der Prozessvariante „Standard 2“ (Abspaltung von Sauerstoff) verringern sich zum Ersten die organischen Bestandteile der festen Phase. Hierdurch kommt es zu einer relativen Anreicherung der Aschegehalte. Dies wird durch die Betrachtung der Kohlenstoffverteilung bestätigt (siehe unten).

Zum Zweiten ist aber für die Herabsetzung des organischen Trockensubstanzgehalts auch die Zugabe von Calciumcarbonat zu den Versuchen mit der Prozessvariante „Standard 2“ verantwortlich. Weil Calciumcarbonat in unterschiedlicher Dosierung von 30 bis 300 g zugesetzt wurde, haben sich die „Aschegehalte“ der HTC-Biokohlen dementsprechend erhöht.

Wie Analysen des anorganischen Kohlenstoffgehalts in ausgewählten HTC-Biokohlen zeigten, findet sich zwar nach der Carbonisierung kaum als Carbonat gebundener Koh-

lenstoff in der festen Phase, weil das Prozesswasser mit pH-Werten um 5 relativ sauer ist und die Carbonate zersetzt. Das Calciumoxid bleibt aber in der festen Phase zurück.

Bezieht man jetzt, um diese Veränderung des anorganischen Anteils in den HTC-Biokohlen zu berücksichtigen, die Kohlenstoffgehalte und Brennwerte auf die organische Trockensubstanz anstatt auf die (Gesamt-)Trockensubstanz, so ergibt sich, dass auch bei der Prozessvariante „Standard 2“ eine Energieverdichtung stattgefunden hat, wie es aufgrund des Inkohlungsdiagramms zu erwarten ist. Die Abbildung 5.7 zeigt das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die auf oTS bezogenen Brennwerte und Kohlenstoffgehalte. In dieser Darstellung liegt die Energiedichte der HTC-Biokohlen aus der Prozessvariante „Standard 2“ deutlich über der Energiedichte der Materialien der Prozessvariante „Standard 1“.

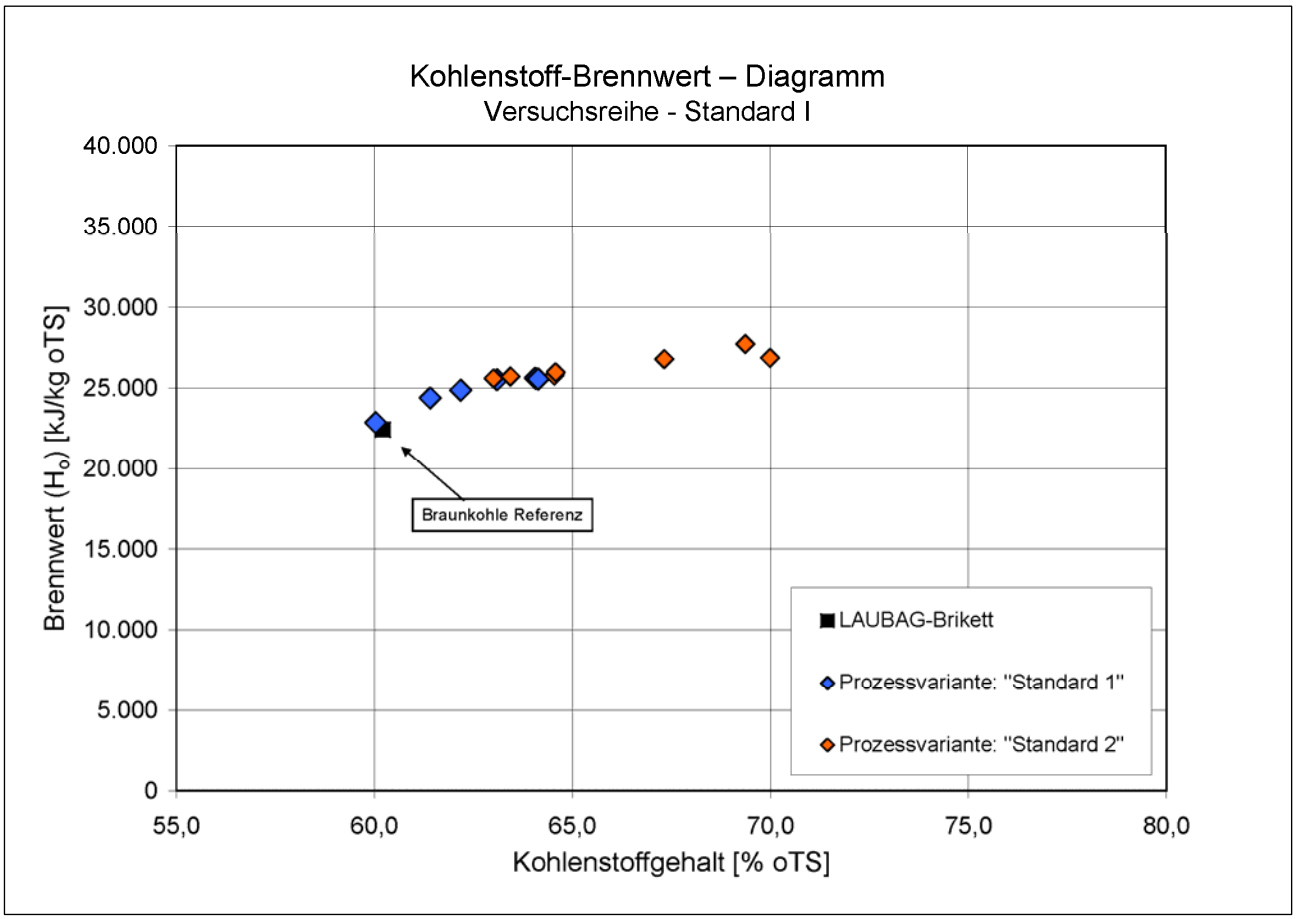

Abbildung 5.7: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm der Versuchsreihe Standard I mit Bezug auf die organische Trockensubstanz

Diese differenzierte Betrachtung unter Berücksichtigung des Inkohlungsdiagramms und der Kohlenstoff-Brennwert-Diagramme mit Bezug aus TS und oTS verdeutlicht, dass bei der Beurteilung des Carbonisierungserfolgs immer auf die spezifische Fragestellung abgestellt werden muss. Bei der energetischen Nutzung der HTC-Biokohlen muss dass Ziel der HTC-Prozessführung darin bestehen, nach der Konversion einen möglichst hohen Brennwert pro Masseneinheit des eingesetzten Substrats zu erhalten (sonst gleichen

Energieeinsatz für Aufbereitung und Konfektionierung vorausgesetzt). Eine wichtige Bezugsgröße zum Vergleich zweier Verfahrens- oder Prozessvarianten wäre also eine Energiegehaltsbilanzierung, die in Kapitel 9.4 erläutert wird.

Das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm in der üblichen Variante, also unter Verwendung der Kohlenstoffgehalte der Trockenmassen und des TS-bezogenen Brennwerts, ist dagegen gut geeignet, die Energieverdichtung infolge der Carbonisierung zu beschreiben. Bei relativ aschearmen Input- und Outputmaterialien ist ein unmittelbarer Vergleich mit dem Inkohlungsdiagramm möglich, bei aschereicheren Materialien ist ein Bezug auf oTS erforderlich, um den Erfolg der Carbonisierung in Verbindung mit dem Inkohlungsdiagramm darzustellen.

5.6.4 Bestimmung der Kohlenstoffverteilung

Abschließend wird die Verteilung des Kohlenstoffs in den Reaktionsprodukten (fest/flüssig/gasförmig) im Vergleich der beiden Prozessvarianten wiedergegeben (Abb. 5.8).

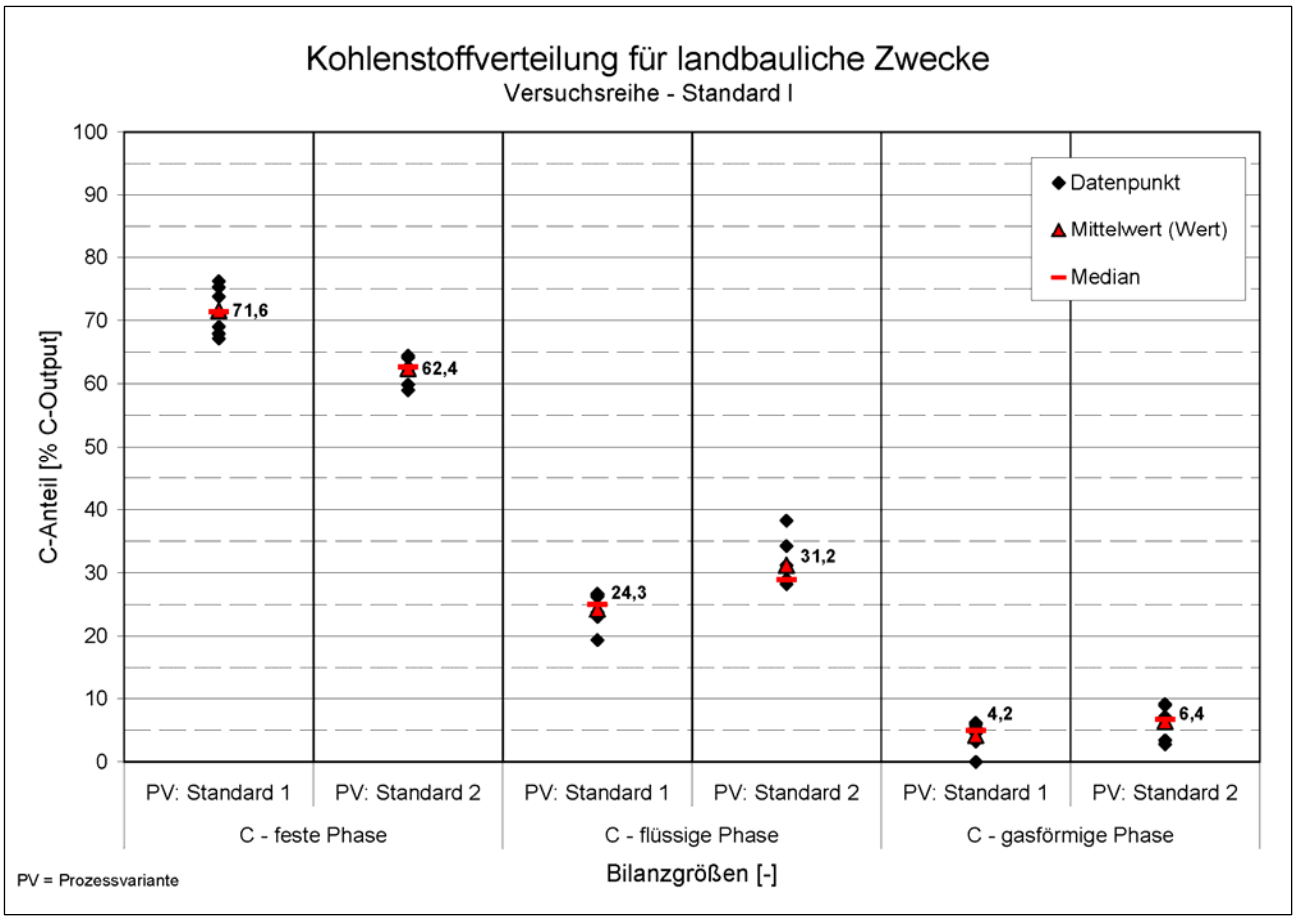

Abbildung 5.8: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Standard I

Die Kohlenstoffverteilung für die gesamte Substratgruppe Standard I beträgt im Mittel 67,0:27,7:5,3 (fest:flüssig:gasförmig).

In dieser Darstellung zeigen sich aber signifikante Unterschiede zwischen den beiden Prozessvarianten. Die C-Anteile der Versuche mit der Prozessvariante „Standard 1“ ergaben im Mittel eine um ca. 9%-Punkte erhöhte C-Ausbeute in den HTC-Biokohlen. Im Umkehrschluss ist die flüssige Phase um ca. 7%-Punkte geringer mit Kohlenstoff beladen. In der Gasphase zeigen sich keine wesentlichen Unterschiede.

Die Ursache für den geringeren Kohlenstoffanteil in der festen Phase bei der Prozessvariante 2 ist möglicherweise darin zu sehen, dass durch die höhere Temperatur zu Beginn der Carbonisierung nicht nur die lignocellulosehaltigen Stoffe aufgeschlossen werden (siehe Kapitel 12), sondern auch organisches Material zu einem höheren Anteil in Lösung gebracht wird. Hierdurch erklärt sich auch der verringerte Glühverlust der HTC-Biokohlen aus der Prozessvariante „Standard 2“. Dadurch, dass mehr organische Substanz in der flüssigen Phase vorliegt, steigt der prozentuale Anteil des anorganischen Materials im verbleienden Feststoff und der Glühverlust als Parameter für den oTS-Gehalt sinkt dementsprechend.

5.6.5 Zusammenfassung der Versuche mit dem Standardsubstrat I

Bei den Carbonisierungsversuchen mit dem Standardsubstrat I wurden jeweils mehrere Versuche mit den Prozessvarianten „Standard 1“ und „Standard 2“ durchgeführt. Die Prozessvariante „Standard 2“ mit der höheren Anfangstemperatur führte im Vergleich zur Prozessvariante 1 zu einer erhöhten Sauerstoffabspaltung aus der Biomasse. Der Carbonisierungseffekt war damit deutlich größer. Dies erbrachte jedoch wegen der höheren Aschegehalte, die zum Teil durch die Zugabe von Calciumcarbonat bedingt waren, keine positiven Effekte hinsichtlich der Energieverdichtung der Gesamtmasse der HTC-Biokohle.

Auch die Kohlenstoffeffizienz im Endprodukt HTC-Biokohle muss für die Prozessvariante „Standard 2“ kritisch hinterfragt werden. Bedingt durch die Umsetzungsprozesse und Lösungsvorgänge nahm die organische Trockenmasse insgesamt deutlich gegenüber der Prozessführung nach der Variante „Standard 1“ ab.

Erst mit einer Energiegehaltsbilanz wird eine abschließende Beurteilung beider Prozessvarianten für diese Substratmischung möglich sein.

5.7 Carbonisierungsversuche mit dem Standardsubstrat II

5.7.1 Versuchsübersicht

Diese Versuchsreihe umfasst insgesamt 16 Carbonisierungsversuche, die Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht über die einzelnen Versuchsansätze.

Tabelle 5.2: Versuchsübersicht der Versuchsreihe Standard II

Anzahl	Prozessdauer	Versuchsvariante	Prozessvariante	Zusätze
6	6 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
4	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
1	8 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
1	16 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
1	4 Stunden	mit Innenbehälter	Testexperiment	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
1	3 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
1	3 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	Eisen(III)-oxid H_2O_2
1	3 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser H_2O_2

Im Rahmen einer Diplomarbeit (STAB 2008) wurden insgesamt zehn Carbonisierungen mit der Prozessvariante „Standard 2“ unter der Versuchsvariante „Mit Innenbehälter“ durchgeführt. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Reaktionszeiten gewählt:

- sechs HTC-Versuche à sechs Std. Prozessdauer
- vier HTC-Versuche à zwölf Std. Prozessdauer

Zusätzlich zu diesen zehn Versuchen gab es zwei Versuche mit einer Prozessdauer von acht und 16 Std., die die Bandbreite dieser Versuchsreihe erweitern.

Bei diesen Versuchen wurden folgende Zusätze verwendet:

- altes Reaktionswasser (die sog. Filtratsammlung,
  eine Sammlung überschüssiger Prozesswässer vorangegangener Versuche)
- Calciumcarbonat zur Einstellung des pH-Wertes (Reaktionswasser) auf ca. 5 – 5,5
- Eisen(III)-oxid

Im späteren Projektverlauf wurden neben einem Testexperiment (vier Stunden Versuchsdauer bei ca. 230 °C) noch jeweils drei Versuche unter optimierter Prozessführung („Kurz & Intensiv“, ohne Innenbehälter) durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde teilweise Wasserstoffperoxid als weiterer Zusatzstoff verwendet.

Die Versuchsreihe mit dem Standardsubstrat II wird für die Versuche mit sechs und zwölf Stunden Prozessdauer ausgewertet, um den Einfluss der Versuchsdauer bei gleicher Prozessführung herauszuarbeiten. Bei diesen Versuchen wurde Calciumcarbonat, abgesehen von einem Fall, jeweils mit 100 g pro Versuch dosiert. Auch Eisen(III)-oxid wurde immer in der gleichen Masse zugesetzt. Die Versuche sind somit hinsichtlich der anorganischen Zusatzstoffe als gleichwertig zu betrachten.

Ferner werden die Ergebnisse der optimierten Variante „Kurz & Intensiv“ diskutiert. Bei diesen Versuchen variierte die Dosierung von Calciumcarbonat.

5.7.2 Bestimmung des Ausmaßes der Carbonisierung

In Abbildung 5.9 ist zunächst das Inkohlungsdiagramm dargestellt. In dieser Darstellung sind die Molverhältnisse der HTC-Biokohlen für die unterschiedlichen Prozessdauern verschiedenfarbig eingetragen, ferner sind die Mittelwerte der Biokohlen-Einzelwerte der verschiedenen Prozessvarianten angegeben.

Die Streuung der Einzelwerte innerhalb einer Datenreihe ist zum Teil erheblich.

Die Gründe für die Streuung der Einzelversuche gleicher Prozessführung liegen zum einen in der Versuchsvariante mit Innenbehälter. Hierbei kommt es zu einer nicht reproduzierbaren Verdünnung der Reaktionsmasse durch das Ringraumwasser (vgl. 4.4.2). Zum anderen ist bei dieser Versuchsvariante die präzise Kontrolle der Temperaturprofile nicht in ausreichendem Maße möglich.

Aber auch die Versuche ohne Innenbehälter (Versuche der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“) zeigen in den Molverhältnissen der HTC-Biokohlen eine zum Teil deutliche Streuung. Dies deutet unter Berücksichtigung der Aufzeichnungen der Prozessparameter darauf hin, dass den Einflüssen der einzelnen Temperaturprofile auf die Carbonisierungsergebnisse die größere Bedeutung zukommt.

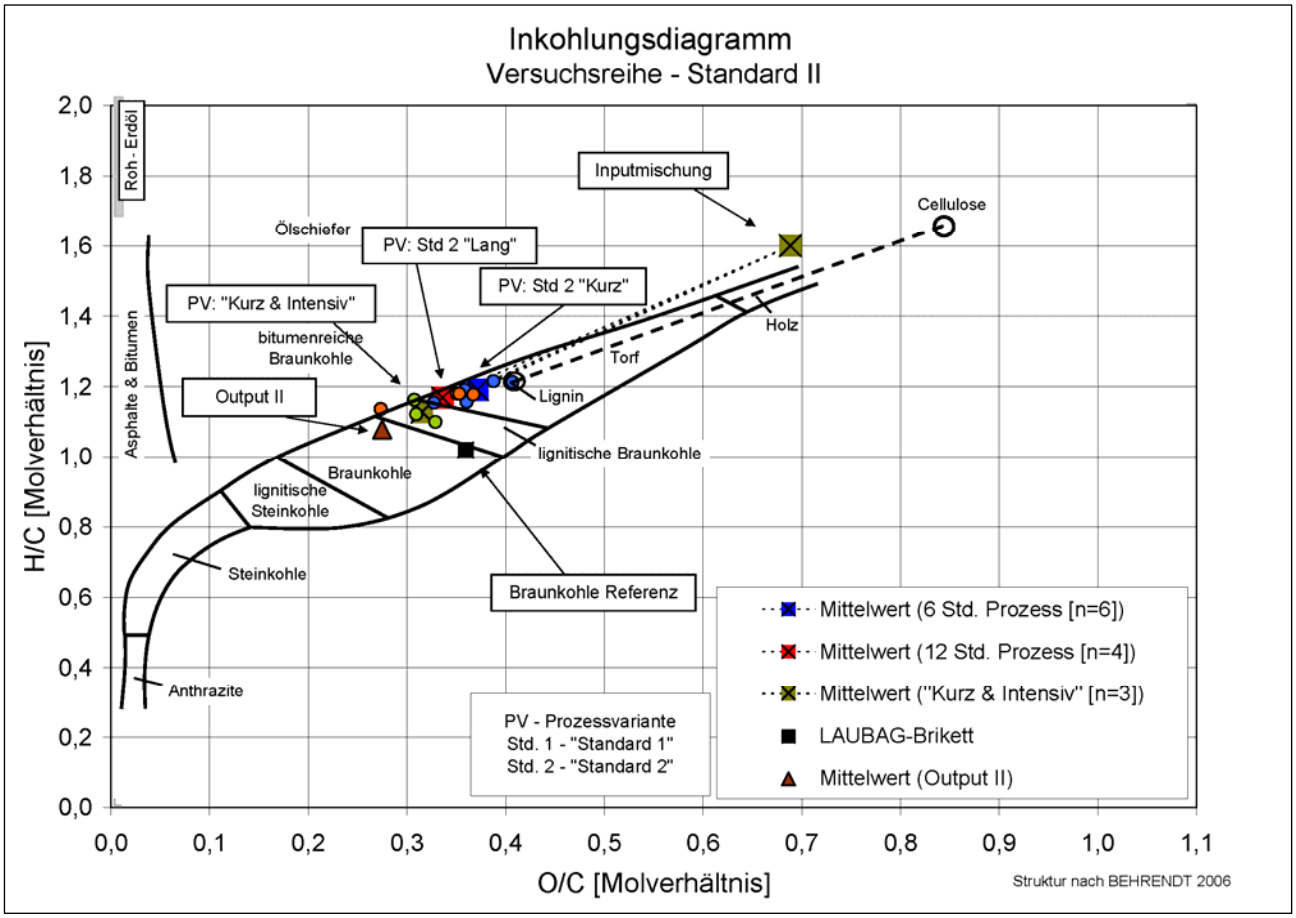

Abbildung 5.9: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Standard II

Die Ergebnisse der Einzelversuche mit vier, acht und 16 Stunden Prozessdauer sind in der Abbildung 5.9 ausgeblendet, um zum einen die Übersicht zu wahren. Die Molverhältnisse dieser Einzelversuche reihen sich aber gut in die Bereiche der drei-, sechs- und zwölfstündigen Prozesse ein.

Zum andern wurde auf eine weitere Differenzierung zwischen den sechs Prozessdauern verzichtet, weil durch die Prozessführung im Batch-Reaktor (ungerührt) bei Einzelversuchen klare Unterschiede zwischen Versuchen mit verschiedenen Prozessdauern bei geringen Differenzen (< 3 Stunden) nur bedingt erkennbar werden.

Bei dem Vergleich der Mittelwerte der Molverhältnisse zeigt sich eine Intensivierung der Umsetzung durch die Reaktionszeitverlängerung von sechs auf zwölf Stunden. Das O-C-Verhältnis der länger carbonisierten HTC-Biokohlen liegt hier etwa 0,05 O-C-Einheiten niedriger als die der nur sechs Stunden carbonisierten Biokohlen. Die Abbildung 5.9 verdeutlicht des Weiteren, dass die Umsetzung des Input-Materials durch die Anwendung der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ weiter verstärkt wird.

Im Vergleich mit der Substratmischung Standard I muss jedoch für diese Substratmischung eher eine etwas geringere Umsetzung festgestellt werden (vergleiche Abbildung 5.3). Der Bereich der Molverhältnisse von Braunkohle wird auch bei der Prozessführung

„Kurz & Intensiv“ kaum berührt. Wirkungen der verwendeten Zusatzstoffe auf die Molverhältnisse sind nicht erkennbar.

Bei den Versuchen mit der Prozessvariante „K & I“ wurde die Probenmasse im Reaktor in einen oberen (Output I) und einen unteren (Output II) Stoffstrom geteilt (vgl. 5.4). Diese Differenzierung beim Ausbau ergab sich, weil die Substratmischung im Innenraum des Reaktors eine Schwimmschicht bildete. In Abbildung 5.9 sind die Molverhältnisse des Outputs II der drei Versuche als Mittelwert dargestellt. Der Mittelwert des Outputs II zeigt im Vergleich zu den mittleren Molverhältnissen des Gesamtoutputs der Versuche mit der Prozessvariante „K & I“ (massengewichtetes Mittel der Molgehalte Output I und Output II) eine wesentlich größere Umwandlungsintensität. Daraus lässt sich ableiten, dass die Umwandlungsintensität im Wasser, dem der Output II entstammt, wesentlich höher war als in der Dampfphase, der das Material des Outputs I ausgesetzt war.

In Tabelle 5.3 sind die Kohlenstoff- und Brennwertanalysen dieser differenzierten Probenahme dargestellt.

Tabelle 5.3: Übersicht der differenzierten Analyse des Outputs

Versuchs-bezeichnung	Kohlenstoff [%]		Brennwert [kJ/g TS]	
	Output I	Output II	Output I	Output II
K & I_1	47,9	54,1	19.200	22.400
K & I_2	54,1	57,3	21.800	23.000
K & I_3	46,6	51,3	17.900	20.700

Bei dieser Darstellung der einzelnen Analysen wird die absolute Differenz zwischen den jeweiligen Probenpaaren deutlich. Zum Beispiel zeigt die differenzierte Analyse des Versuchs K & I_1, dass das Output-Material II einen um 6,2%-Punkte höheren C-Gehalt und einen um ca. 3.200 kJ/g TS höheren Brennwert als das Output-Material I aufweist. Diese Erhöhung der Energiedichte der Output-II-Materialien zeigt sich in ähnlichem Maße auch bei den anderen beiden Versuchen.

Für die Substratgruppe Standard I kann damit die Aussage getroffen werden, dass sich Biomasse, die lediglich in der Wasserdampfphase liegt, nicht in dem gleichen Maße umsetzen ließ wie die Biomasse, die sich völlig im Reaktionswasser befand.

5.7.3 Untersuchung der Energieverdichtung

Die Abbildung 5.10 stellt die Eigenschaften der HTC-Biokohlen der Versuche mit der Substratmischung Standard II im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dar. Die Datenpunkte der einzelnen Prozessvarianten weisen wiederum eine gewisse Streuung auf. Zur Erleichterung der Beurteilung der Prozessvarianten ist deshalb erneut jeweils der Mittelwert darge-

stellt. Zusätzlich wird der Mittelwert der Materialien des Outputs II der Versuche mit der Prozessvariante „K & I“ ausgewiesen.

Die Abbildung zeigt im Vergleich mit dem Inkohlungsdiagramm (Abbildung 5.9) dieser Datenreihen ein analoges Bild der Carbonisierungserfolge dieser Substratgruppe. Bei Betrachtung der Mittelwerte ist ersichtlich, dass die Prozessvariante „K & I“ im Mittel die größte Intensität der Energieverdichtung (Erhöhung des Kohlenstoffgehalts und des Brennwerts) aufweist. Bei der Prozessvariante „Standard 2“ ist die Intensität abhängig von der Prozesslänge. Die Versuche mit längeren Reaktionszeiten zeigen eine größere Intensität als die Versuche mit der kurzen Reaktionszeit von ca. sechs Stunden.

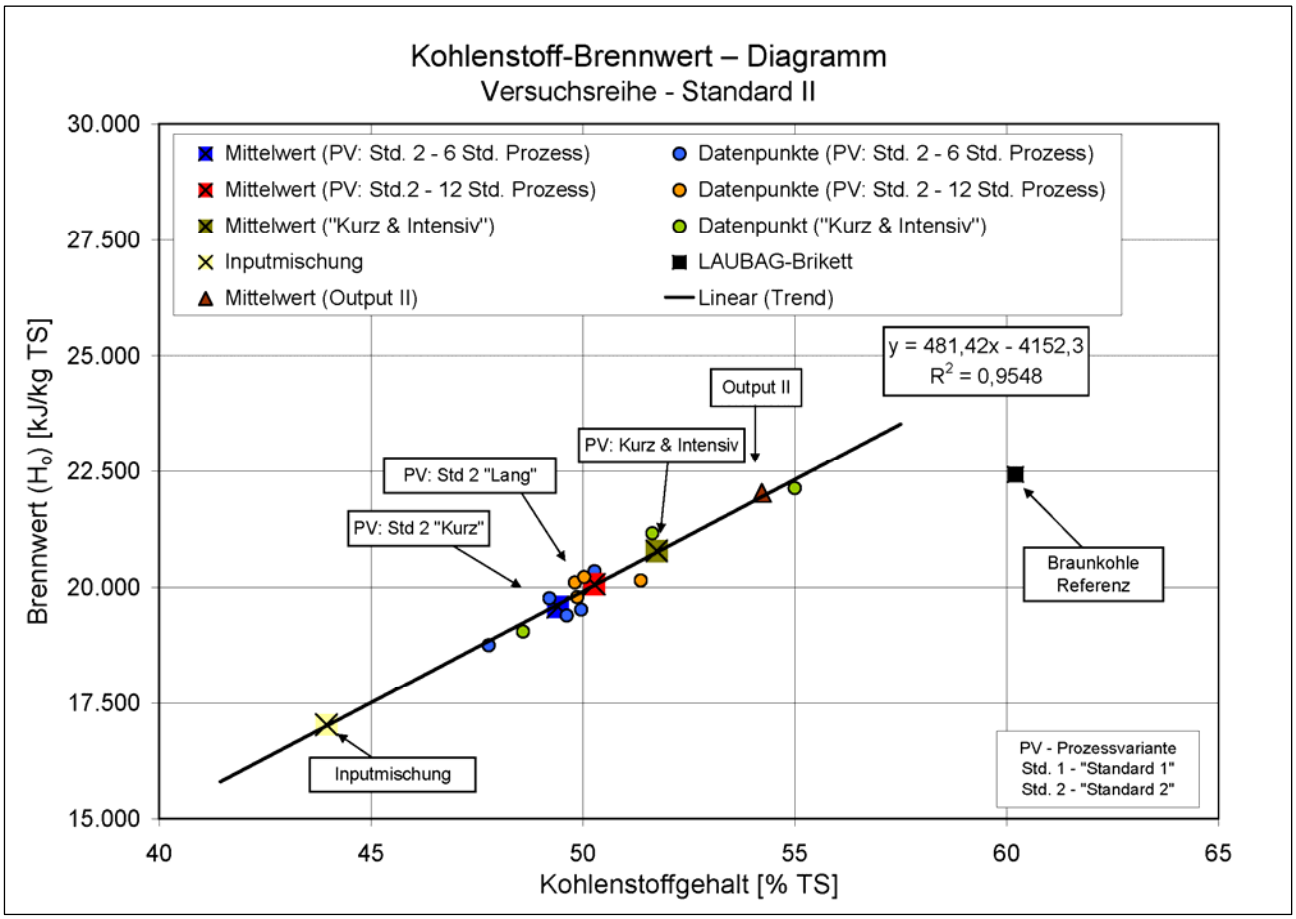

Abbildung 5.10: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Standard II

Besonders ausgeprägt ist die Streuung der Ergebnisse aus den Versuchen mit der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“. Wie in Tabelle 5.3 ersichtlich wird, war die Energieverdichtung bei der HTC-Biokohle aus dem Versuch K & I_2 am höchsten. Wenn die Ergebnisse der Energieverdichtung in Bezug zu der organischen Trockenmasse gesetzt werden, zeigt sich analog zum Inkohlungsdiagramm, dass die Energieverdichtung der organischen Masse aller drei Versuche mit der Prozessvariante „K & I“ in der gleichen Größenordnung liegt. Der Kohlenstoffgehalt liegt im Mittel bei 64 % oTS und der Brennwert bei etwa 25.750 kJ/kg oTS. Die Umsetzungsintensität der drei Einzelversuche mit der Prozessvariante „K & I“ ist somit in Bezug auf die organischen Bestandteile gleichwertig.

Die extremen Unterschiede der Versuchsergebnisse der Prozessvariante „K & I“ in Abbildung 5.10 sind somit auf die anorganischen Bestandteile der HTC-Biokohlen zurückzuführen, die durch die Verwendung von Calciumcarbonat zum Puffern des pH-Werts der Reaktionsmasse verursacht wurden. Es wurden Calciumcarbonatzugaben von 0 g, 150 g und 250 g eingesetzt, was sich in der Lage der Einzelwerte im Inkohlungsdiagramm eindeutig widerspiegelt.

5.7.4 Bestimmung der Kohlenstoffverteilung

In der nächsten Abbildung 5.11 wird die Kohlenstoffverteilung der einzelnen Prozessvarianten im Vergleich dargestellt. Das rote Dreieck nebst Datenwert gibt den Mittelwert der Datenreihe wieder. Als roter Strich ist zusätzlich der Median hinzugefügt.

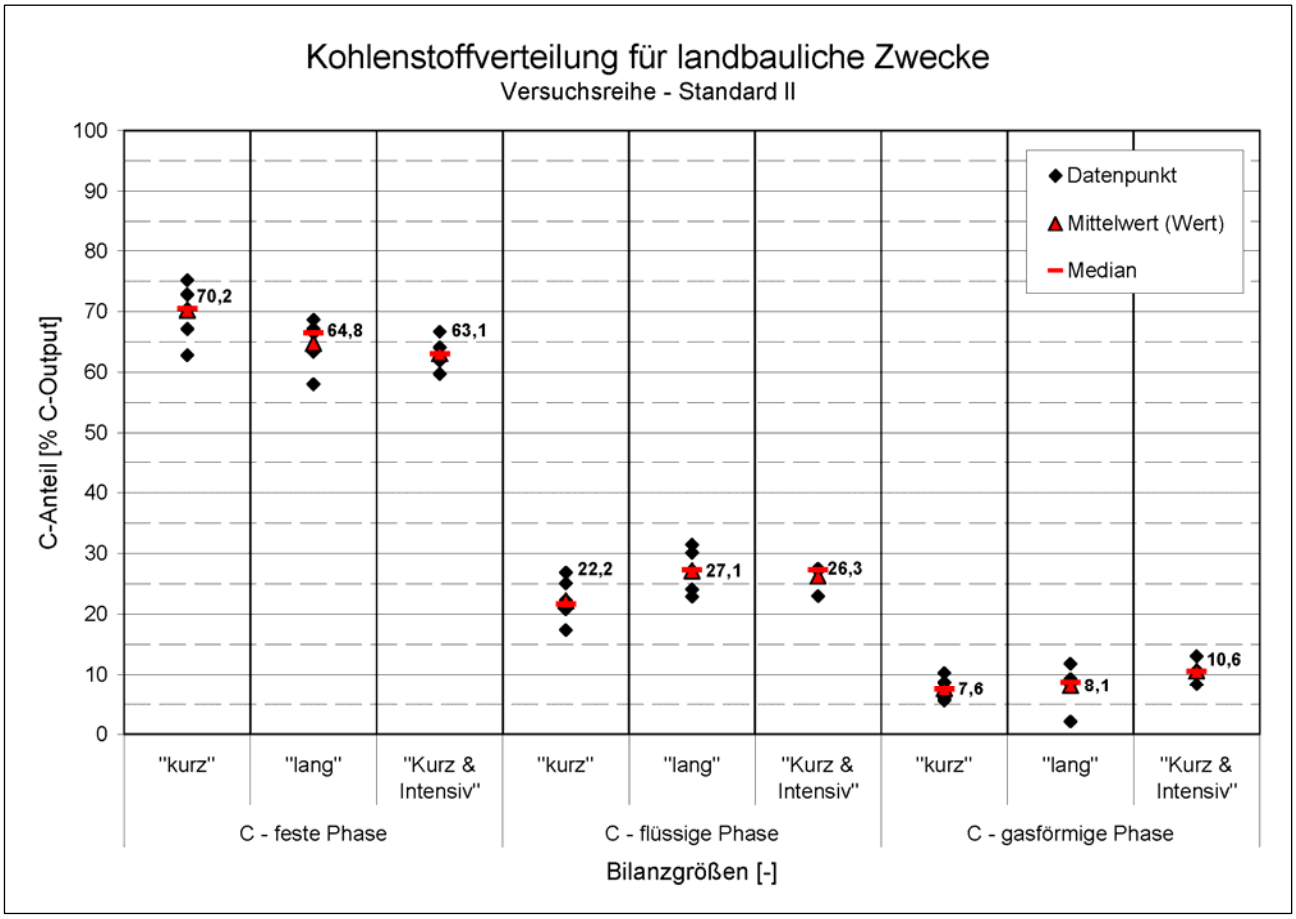

Abbildung 5.11: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Standard II

Für die gesamte Substratgruppe Standard II kann im Mittel eine C-Verteilung von 66,5:25,0:8,5 (fest:flüssig:gasförmig) angegeben werden.

In Abbildung 5.11 lässt sich gut erkennen, dass sich sowohl die Dauer des Prozesses als auch die Prozesstemperatur auf die Kohlenstoffausbeute in der festen Phase („Biokohle“) auswirken.

Beim Vergleich der Versuche der Prozessvariante „Standard 2“ zeigt sich, dass die kürzeren Versuche eine verbesserte Kohlenstoffausbeute aufweisen, was auch in der tendenziell geringeren Beladung der flüssigen Phase deutlich wird.

Werden die Versuche mit der kürzeren Prozessdauer („Standard 2“ sechs Stunden und K & I) verglichen, so ist die Kohlenstoffausbeute bei dem Versuch mit der geringeren Temperatur („Standard 2“) eindeutig höher.

Tendenziell lässt sich daraus ableiten, dass ein intensiverer Prozess zu einer Verringerung der Kohlenstoffausbeute in der festen Phase führt.

5.7.5 Zusammenfassung der Versuche mit dem Standardsubstrat II

Bei den Carbonisierungsversuchen mit dem Standardsubstrat II wurden jeweils mehrere Versuche mit der Prozessvariante „Standard 2“ unter Verwendung zweier unterschiedlicher Reaktionszeiten sowie drei Versuche mit der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ durchgeführt.

Die Prozessvariante „Standard 2“ mit der längeren Reaktionszeit von zwölf Stunden führte im Vergleich zu den Versuchen mit der kürzeren Reaktionszeit von sechs Stunden zu einer erhöhten Sauerstoffabspaltung aus der Biomasse. Der Carbonisierungseffekt war damit größer. Die Versuche mit der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ zeigten eine weitere Intensivierung der Umsetzung.

Die Verwendung von Calciumcarbonat zur pH-Wert-Pufferung bewirkt wegen der Anreicherung der anorganischen Bestandteile in der HTC-Biokohle eine verminderte Energiedichte der Gesamtmasse der HTC-Biokohle.

Die Kohlenstoffausbeute in der festen Phase (HTC-Biokohle) nimmt tendenziell bei einer Intensivierung der Reaktionsbedingungen ab.

Erst mit einer Energiegehaltsbilanz wird eine abschließende Beurteilung beider Prozessvarianten für diese Substratmischung möglich sein.

5.8 Resümee der Versuche mit Standardsubstraten

Die Carbonisierungsversuche mit den Standardsubstratmischungen (Standard I und Standard II) können wie folgt resümiert werden:

- Die Wirkungen der Hydrothermalen Carbonisierung können mit drei sich ergänzenden Methoden beschrieben werden:

  Das Ausmaß der Carbonisierung wird im Inkohlungsdiagramm dargestellt, in dem die Molverhältnisse H/C und O/C der Input- und Output-Materialien aufgetragen werden.

  Die Zunahme der Energiedichte infolge der Carbonisierung wird im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm beim Vergleich der Input- und Output-Materialien erkennbar.

  Zur Beurteilung der Kohlenstoffeffizienz muss die Verteilung des Kohlenstoffs in den drei Produktphasen – HTC-Biokohle, Prozesswasser und Prozessgas – erfasst werden.
- Als Standardsubstrate wurden Mischungen aus Maissilage und Rübenschnitzeln (Standard 1) und Stroh, Rübenschnitzeln und Gärrest (Standard 2) verwendet.

- Die Carbonisierungsversuche mit den Standardsubstraten führten zu HTC-Biokohlen, deren Molverhältnisse und Energiedichten im Bereich der Braunkohle-Referenz lagen.

- Die Intensität der Umsetzung ist substratspezifisch, wie der unmittelbare Vergleich der Versuche mit den beiden Standardmischungen zeigte.

- Die Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie eine Verlängerung der Reaktionszeit führen zu einer erhöhten Carbonisierung.

- Eine Umsetzung in Dampfphase anstatt in Wasserphase bewirkt eine verminderte Umsetzung der Biomasse.

- Mit einer Steigerung der Intensität (Ausmaß der Carbonisierung) geht eine Abnahme der Kohlenstoffanteile in der festen Phase (HTC-Biokohle) einher.

- Die Verwendung anorganischer Zusatzstoffe (z. B. Calciumcarbonat) verringert, je nach Dosierung, die Energiedichte der HTC-Biokohlen.

- Die Auswertung der Versuche mit Standardsubstraten lässt noch keine Wirkung von Zusatzstoffen auf die Carbonisierung erkennen.

6 Carbonisierungsversuche mit organischen Siedlungsabfällen

6.1 Übersicht über die Versuche mit organischen Siedlungsabfällen

Im Fokus dieser Machbarkeitsstudie zur Hydrothermalen Carbonisierung standen die organischen Siedlungsabfälle. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der HTC-Versuche von Stoffströmen, die den organischen Siedlungsabfällen zuzuordnen sind, dargestellt und diskutiert. Neben den Versuchen mit organischen Haushaltsabfällen (Biotonne und Gartenabfälle) werden auch Versuche mit einem gewerblichen Stoffstrom, den Speiseresten, und mit Laub, einem typischen Teilstrom der Infrastrukturabfälle, in diesem Kapitel beschrieben.

Folgende Versuchsreihen werden in den einzelnen Teilkapiteln dargestellt und ausgewertet:

- Bioabfall
- Grünschnitt (Rasen- und Strauchschnitt)
- Speisereste
- Laub

6.2 Versuchsreihe Bioabfall

6.2.1 Probennahme und Probenaufbereitung

In dieser Versuchsreihe wurden Bioabfälle untersucht, die aus Haushalten stammen und in der Grünen Tonne oder Biotonne getrennt gesammelt wurden. In der Grünen Tonne werden saisonal nicht nur Küchenabfälle, sondern auch große Anteile an Gartenabfällen entsorgt. Um diese saisonalen Veränderungen mit in die Betrachtung einzubeziehen, wurden verschiedene Chargen Bioabfall auf ihre Carbonisierbarkeit getestet.

In der Versuchsreihe mit Bioabfall wurden während des Projektverlaufs drei Teilchargen verwendet:

Charge 1 (Quartal II/2008):	Haushaltssammlung (vorwiegend Küchenabfälle) sowie Input-Material eines Kompostwerks (hoher Strauchanteil)
Charge 2 (Quartal IV/2008):	Input-Material eines Kompostwerks (hoher Strauchanteil)
Charge 3 (Quartal IV/2008):	Input-Material eines Kompostwerks (selektierter Haushaltsabfall – vorwiegend Küchenabfälle)

Die erste Charge im Quartal II/2008 wurde u. a. direkt durch die Probennahme in der häuslichen Sammlung gewonnen. Es wurden zwei verschiedene Teilproben zusammengefügt. Der Großteil der ersten Teilprobe bestand aus grünschnitthaltigem Kompostinput

(Kompostwerk Nieheim), die zweite Teilprobe hauptsächlich aus Küchenabfällen aus der häuslichen Sammlung, die keinen Abfall aus der Grünflächenpflege beinhaltete.

Die im Quartal IV/2008 untersuchte zweite und dritte Charge stammten ausschließlich aus dem Kompostwerk Nieheim. Hier wurde jedoch bei der Probennahme zwischen den eher Strauchschnitt lastigen Bestandteilen (Charge 2) und Küchenabfällen ohne Strauchanteil (Charge 3) differenziert.

Die Bioabfallcharge mit Strauchanteil (Charge 2) ist prinzipiell mit dem bereits im Quartal II/2008 verwendeten Kompostinput (erste Teilprobe) vergleichbar. Die Probe wurde als Stichprobe entnommen.

Die Bioabfallcharge ohne Strauchanteil (Charge 3) kann im Grundsatz mit der in Quartal II/2008 verwendeten Küchenabfallcharge (zweite Teilprobe) verglichen werden. Hierbei handelt es sich um eine Mischprobe aus separat gesammelten Plastikbeuteln, deren Inhalte klar den Küchenabfällen zuzuordnen waren.

Für die Carbonisierungsversuche wurden die jeweiligen Chargen auf < 10 mm zerkleinert. Um diese feuchten Originalproben zu zerkleinern, war eine Vortrocknung bei 60 °C im Trockenschrank (Abbildung 6.1) erforderlich, da die vorhandenen Zerkleinerungsaggregate im Labor für Abfallwirtschaft eine Zerkleinerung des feuchten Materials nicht zulassen. Nach der Zerkleinerung wurde die Probe homogenisiert und mit einem Riffelteiler auf drei Teilchargen aufgeteilt.

Die Chargen, bei denen eine zeitnahe Verarbeitung nicht möglich war, wurden bei - 21 °C eingefroren. Eine Ausnahme stellt lediglich die Inputcharge vom Versuch BIO_C 1.3 dar. Diese Charge wurde luftdicht im Labor gelagert. Da die Probe ziemlich trocken war, wird die Veränderung der Probe während der Lagerung als gering eingeschätzt.

Je nach Versuchsführung wurden die einzelnen Chargen mit Verdünnungswasser oder auch mit Reaktionswasser (wiederverwendetes Prozesswasser) angemaischt (vgl. Abschnitt 5.2). Hierfür wurden entsprechende Probenmengen in den Reaktor bzw. Innenbehälter eingewogen und mit den benötigten Wassermengen versetzt. Nach kurzer Einweichphase wurde die Suspension durchgerührt. Der Einsatz und die Handhabung mit Zusatzstoffen erfolgten gemäß Abschnitt 5.2.

Die Versuche mit Bioabfällen wurden mit Gesamt-TS-Gehalten (RRW inklusive) im Reaktor von 16 – 29 % TS durchgeführt. Dies entsprach einer Kohlenstoffkonzentration von ca. 6 – 12 % C im Reaktionsraum.

Weil die Versuchsdurchführung, der Ausbau und die Weiterverarbeitung der HTC-Biokohlen wie bei den Versuchen mit Standardsubstraten durchgeführt wurden, wird auf eine Beschreibung verzichtet. Nachfolgend wird direkt auf die Auswertung dieser Versuchsreihe eingegangen.

Abbildung 6.1:
Vortrocknung der Bioabfallchargen
bei 60 °C im Trockenschrank

Mit den Teilchargen wurden jeweils drei Versuche durchgeführt, sodass die gesamte Versuchsreihe aus insgesamt neun Versuchen besteht. Da die Ausgangssubstrate, im Gegensatz zu den vorherigen Versuchsreihen mit den Standardmischungen, nicht als gleichartige Substratmischungen betrachtet werden können, wird in diesem Teilabschnitt jede Charge gesondert ausgewertet. Abschließend wird die Kohlenstoff-Verteilung der Teilchargen zusammengefasst dargestellt.

6.2.2 Charge 1

Zunächst wird mit der Tabelle 6.1 eine Übersicht über die Prozessführung der einzelnen Versuche gegeben.

In Abbildung 6.2 ist das Inkohlungsdiagramm für die Charge 1 dieser Versuchsreihe dargestellt. Bei dem hier verwendeten Ausgangsmaterial ist nach der Carbonisierung der Braunkohlebereich nicht getroffen worden. Die H/C-Molverhältnisse im Ausgangssubstrat liegen höher als bei den Standardsubstraten (Kapitel 5). Die aus den Input-Materialien resultierenden HTC-Biokohlen zeigen dementsprechend ein erhöhtes H/C-Molverhältnis im Vergleich zu den HTC-Biokohlen der Standardsubstratmischungen. Die Vektoren im Inkohlungsdiagramm (Verbindung zwischen Input- und Outputdatenpunkt) verlaufen grundsätzlich mit vergleichbarer Ausrichtung (parallel zum eingezeichneten „Hauptstrang“) nach links unten.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Prozessführung der Charge 1 – Bioabfall

Versuch	Prozess-dauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
BIO_C 1.1	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ (T_{max} = 215 °C)	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
BIO_C 1.2	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ (T_{max} = 215 °C)	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
BIO_C 1.3	6,5 Stunden	mit Innenbehälter	„Testexperiment“ (2 h, T > 230 °C)	Eisen(III)-oxid Prozesswasser

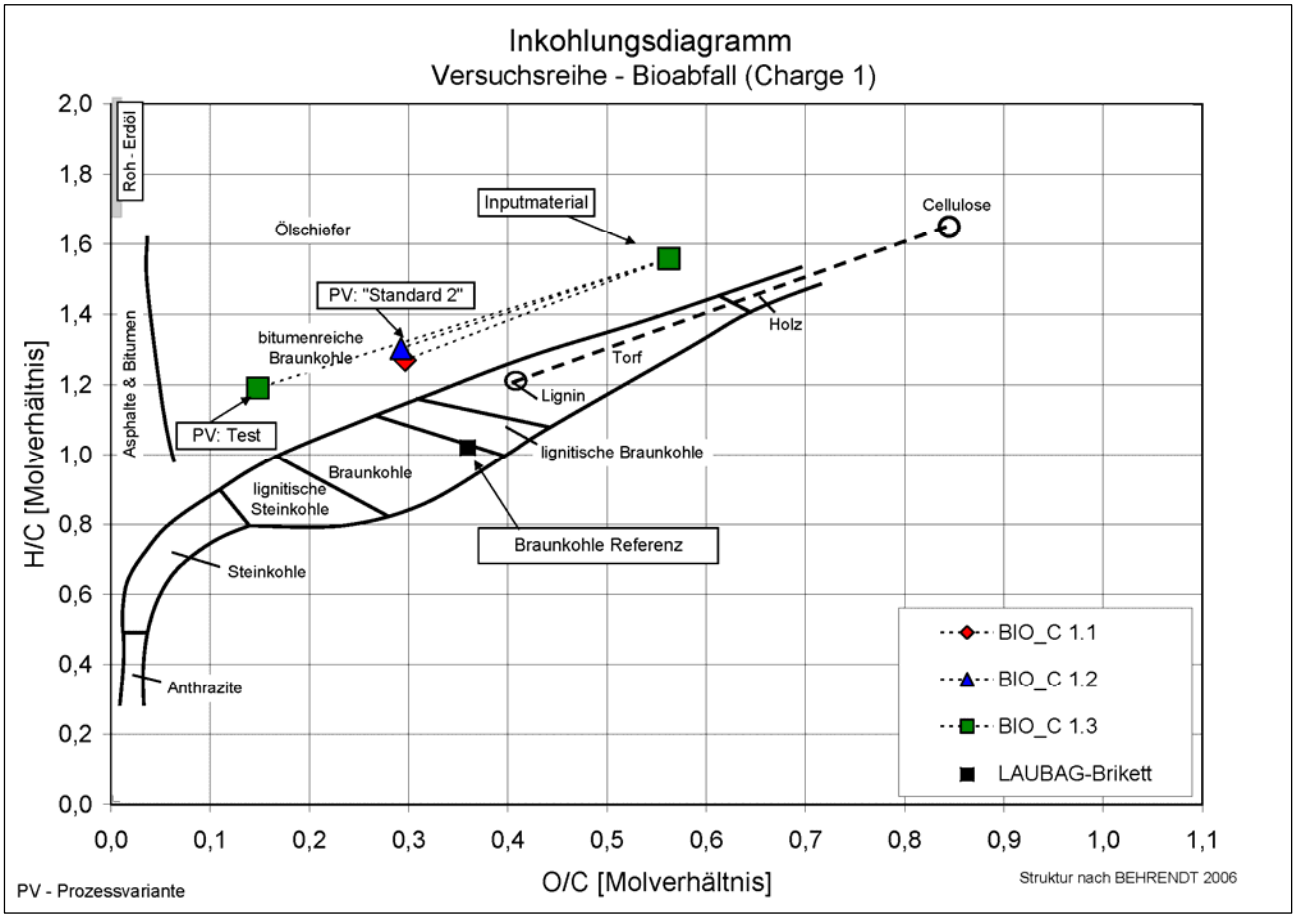

Abbildung 6.2: Inkohlungsdiagramm für die Charge 1 – Bioabfall

Bei unterschiedlichen Ausgangssubstraten weisen die Vektoren generell deutliche Parallelen auf, wenn alle im Rahmen des Projekts durchgeführten Versuche zu Grunde gelegt werden. Maßgeblich für das Ergebnis in dieser Darstellung ist die Zusammensetzung der

Ausgangssubstrate, der Startpunkt der Reaktion. Die Ausrichtung der Vektoren wird in den Darstellungen der Projektergebnisse kaum beeinflusst.

Bei der Rückführung von bereits beladenen Prozesswässern ist zu beachten, dass hierdurch eine Veränderung der H/C- und O/C-Molverhältnisse des Ausgangssubstrates hervorgerufen wird, die beim Startpunkt des Vektors im Inkohlungsdiagramm keine Berücksichtigung finden.

Die Versuche mit der Prozessvariante „Standard 2“ unterscheiden sich kaum in ihrem O/C-Verhältnis und weisen damit bei der angewendeten Prozessführung (Tabelle 6.1) auf eine gute Reproduzierbarkeit der Carbonisierungsversuche hin.

Das Testexperiment (BIO_C 1.3) zeigt zwar bei der Darstellung im Inkohlungsdiagramm, dass hier möglicherweise die intensivste Umsetzung stattgefunden hat, weil im Vergleich zum Ausgangssubstrat am meisten Wasserstoff und Sauerstoff abgespalten wurden. Allerdings spielen hier möglicherweise auch Veränderungen des Input-Materials während der Lagerung eine Rolle, die unten diskutiert werden.

In der Abbildung 6.3 sind die Versuche im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dargestellt.

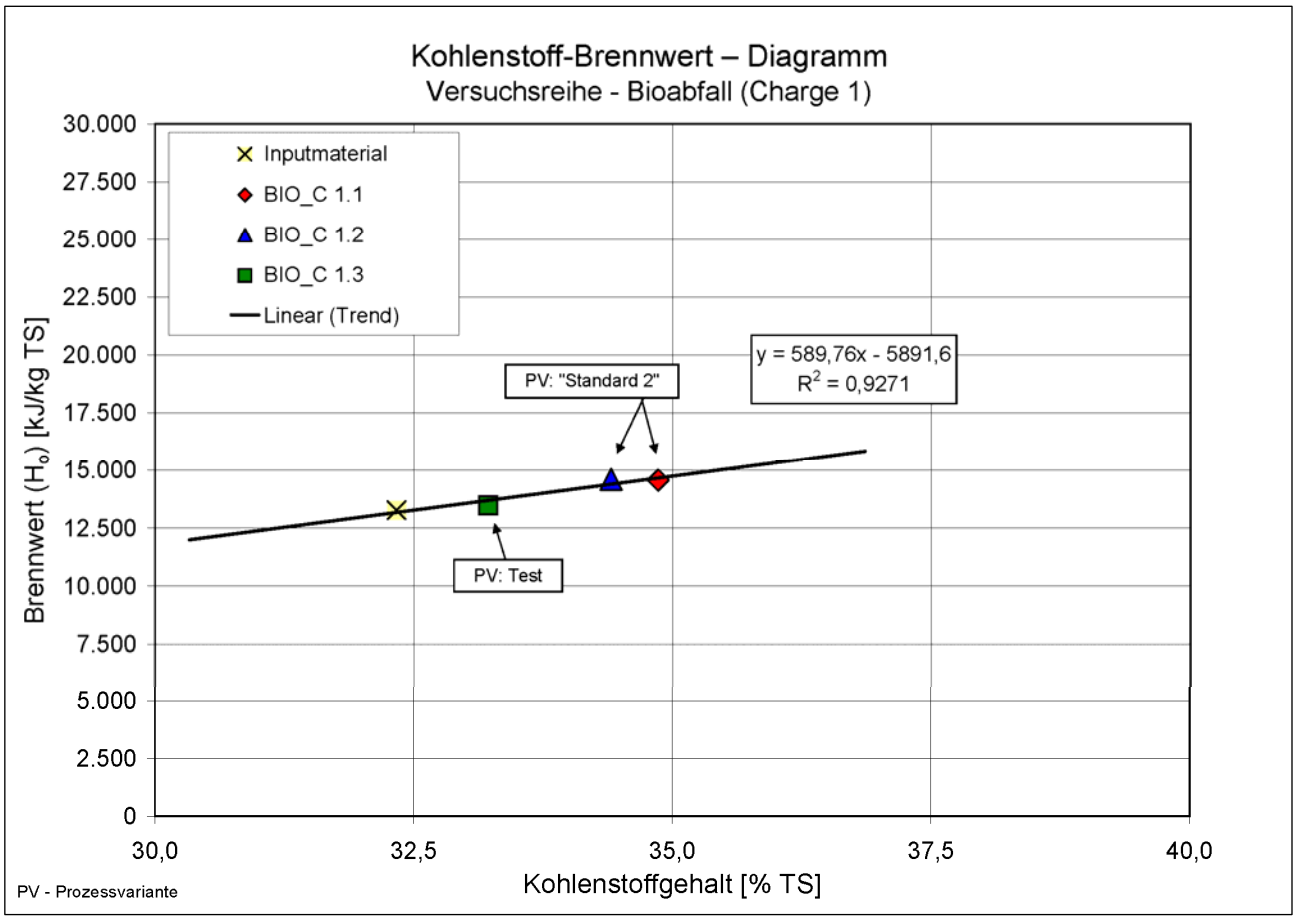

Abbildung 6.3: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Charge 1 – Bioabfall

Die Brennwerte des Ausgangsubstrats sowie der HTC-Biokohlen sind relativ gering. Bei dieser Betrachtungsweise erfuhren die Proben der Versuche BIO_C 1.1 und BIO_C 1.2 die intensivste Energieverdichtung, hierbei erhöhte sich die Konzentration an Kohlenstoff bis zu 2,5 % TS. Die Zunahme des Brennwerts ist mit ca. 1.300 kJ/kg TS eher gering.

Die HTC-Biokohle BIO_C 1.3, bei der sich nach der Auswertung im Inkohlungsdiagramm eine erfolgreiche Konversion annehmen lässt, unterlag nach dieser Beurteilungsmethode hinsichtlich der Energiedichte jedoch kaum einer Veränderung.

Die Inputcharge für diesen Versuch (BIO_C 1.3) kann durch Lagerung bei Raumtemperatur (Laborlagerung) – trotz vorheriger Trocknung des Materials – einer geringen biologischen Umsetzung unterlegen sein. Die Analyse der entsprechenden Biokohle (BIO_C 1.3) gibt einen um 8 – 9 % TS geringeren organischen Anteil im Vergleich mit BIO_C 1.1 und BIO_C 1.2 wieder (vgl. Tabelle 6.2).

Die Abbildung 6.3 verdeutlicht, dass bei dieser Betrachtungsweise die Konversion zur HTC-Biokohle für dieses Substrat (Charge 1) kaum einen energetischen Vorteil erbrachte. Der Vorteil des Behandlungsschrittes kann hier nur in der deutlich verbesserten Entwässerbarkeit der Biokohle (siehe Kapitel 8) liegen.

Bei der Interpretation der Carbonisierungsversuche ist zu berücksichtigen, dass das Ausgangsmaterial der Charge 1 einen sehr hohen Anteil anorganischer Bestandteile (36 %) aufwies. Die mäßige Energieverdichtung der Probe BIO_C 1.3 (Abbildung 6.3), die ggf. auch einen Einfluss durch partielle biologische Umsetzungsprozesse während der Laborlagerung erfuhr und hierdurch einen erhöhten Anteil an Anorganik aufwies, bestärkt die getroffenen Aussagen.

Im Inkohlungsdiagramm werden lediglich die Hauptbestandteile der organischen Matrix (Gehalte an C/H/O betrachtet. Die Ergebnisse der Umsetzung (Abbildung 6.2) deuten auf eine relativ intensive Konversion der Substrate hin.
Die Darstellung der Energiedichte (Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm) bewertet die Umsetzung der gesamten Trockenmasse und nicht nur der organischen Komponenten. Die praktische Relevanz steht hierbei im Vordergrund. Jedoch spiegelt sich bei dieser Betrachtung in einigen Fällen keine vergleichbare Intensität der Umsetzung wider.

Der für die Konversion mittels HTC relevante Anteil in einem Ausgangssubstrat ist auf dessen organischen Anteil beschränkt. Um eine angemessene Beurteilung der generellen Carbonisierbarkeit sowie der Intensität der Umsetzung zu gewährleisten, werden deshalb die spezifischen Kohlenstoffgehalte und Brennwerte in der nächsten Betrachtung auf die organische Trockenmasse der jeweiligen Probe bezogen.

In Tabelle 6.2 ist die Energieverdichtung (Kohlenstoff sowie Brennwert) der drei HTC-Biokohlen angegeben. In den ersten beiden Spalten werden die Parameter auf die gesamte Trockenmasse bezogen. Nach der Angabe des Glühverlustes der HTC-Biokohlen erfolgt dann in den beiden sich anschließenden Spalten die Darstellung der Parameter in Bezug auf die organische Trockenmasse.

Tabelle 6.2: Vergleich der Ergebnisse der Charge 1 – Bioabfall (Energiedichte) hinsichtlich Trockenmasse und organischer Trockenmasse

Versuch	Kohlenstoff-steigerung C [% TS]	Brennwert-steigerung H_o [kJ/kg TS]	Glühverlust [% TS]	Kohlenstoff-steigerung C [% oTS]	Brennwert-steigerung H_o [kJ/kg oTS]
BIO_C 1.1	2,5	1.295	54,4	12,7	5.691
BIO_C 1.2	2,1	1.321	53,6	12,9	6.160
BIO_C 1.3	0,9	200	45,1	22,3	8.807

Die Tabelle 6.2 verdeutlicht, dass die Hydrothermale Carbonisierung bei Bezug der Kohlenstoffgehalte und Brennwerte auf die organische Substanz durchaus auch in energetischer Hinsicht erfolgreich war. Um diesen Erfolg einordnen zu können, soll abschließend der Vergleich mit den Verdichtungserfolgen der Versuchsreihe Standard I (Kapitel 5) erfolgen.

Die resultierenden HTC-Biokohlen der Versuchsreihe Standard I weisen im Vergleich mit ihrer Ausgangssubstratmischung im Durchschnitt (n = 13) eine Kohlenstofferhöhung von 17,5 % oTS sowie eine durchschnittliche Steigerung des Brennwerts um 7.500 kJ/kg oTS auf. Die Ergebnisse in Tabelle 6.2 geben im Mittel (n = 3) eine Kohlenstofferhöhung von ca. 16 % oTS und eine Brennwerterhöhung von > 6.500 kJ/kg oTS wieder und liegen damit im Bereich der Kennwerte der Versuchsreihe Standard I.

Die Resultate des Versuchs BIO_C 1.3 mit einem Δ C von 22,3 % oTS und einem Δ H_o von 8.800 kJ/kg oTS erreichen den oberen Bereich der Ergebnisse des Standard I (ΔC_{max} = 23,2 % oTS, $\Delta H_{o,max}$ = 9.500 kJ/kg oTS).

Nach dieser Betrachtung des Versuchs BIO_C 1.3, bei dem durch erhöhte Reaktionstemperaturen eine Intensivierung erfolgte, zeigt sich gemäß Abbildung 6.2 und Tabelle 6.2 eine adäquate energetische Verdichtung der organischen Substanz.

6.2.3 Charge 2

Die Tabelle 6.3 gibt eine Übersicht über die Prozessführung der Charge 2. Das Ausgangsmaterial ähnelte im Grundsatz dem der Charge 1, allerdings war bei dieser Charge der Strauchanteil höher.

Tabelle 6.3: Übersicht über die Prozessführung der Charge 2 – Bioabfall

Versuch	Prozess-dauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
BIO_C 2.1	13 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 2“ (T_{max} = 230 °C)	keine
BIO_C 2.2	13 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 2“ (T_{max} = 235 °C)	Prozesswasser
BIO_C 2.3	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ (T_{max} = 235 °C)	Prozesswasser

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde als Zusatz lediglich Prozesswasser eingesetzt. Es wurde jeweils das in dem vorherigen Versuch erzeugte Prozesswasser wiederverwendet.

In Abbildung 6.4 sind zunächst die drei Versuche mit der Charge 2 im Inkohlungsdiagramm dargestellt.

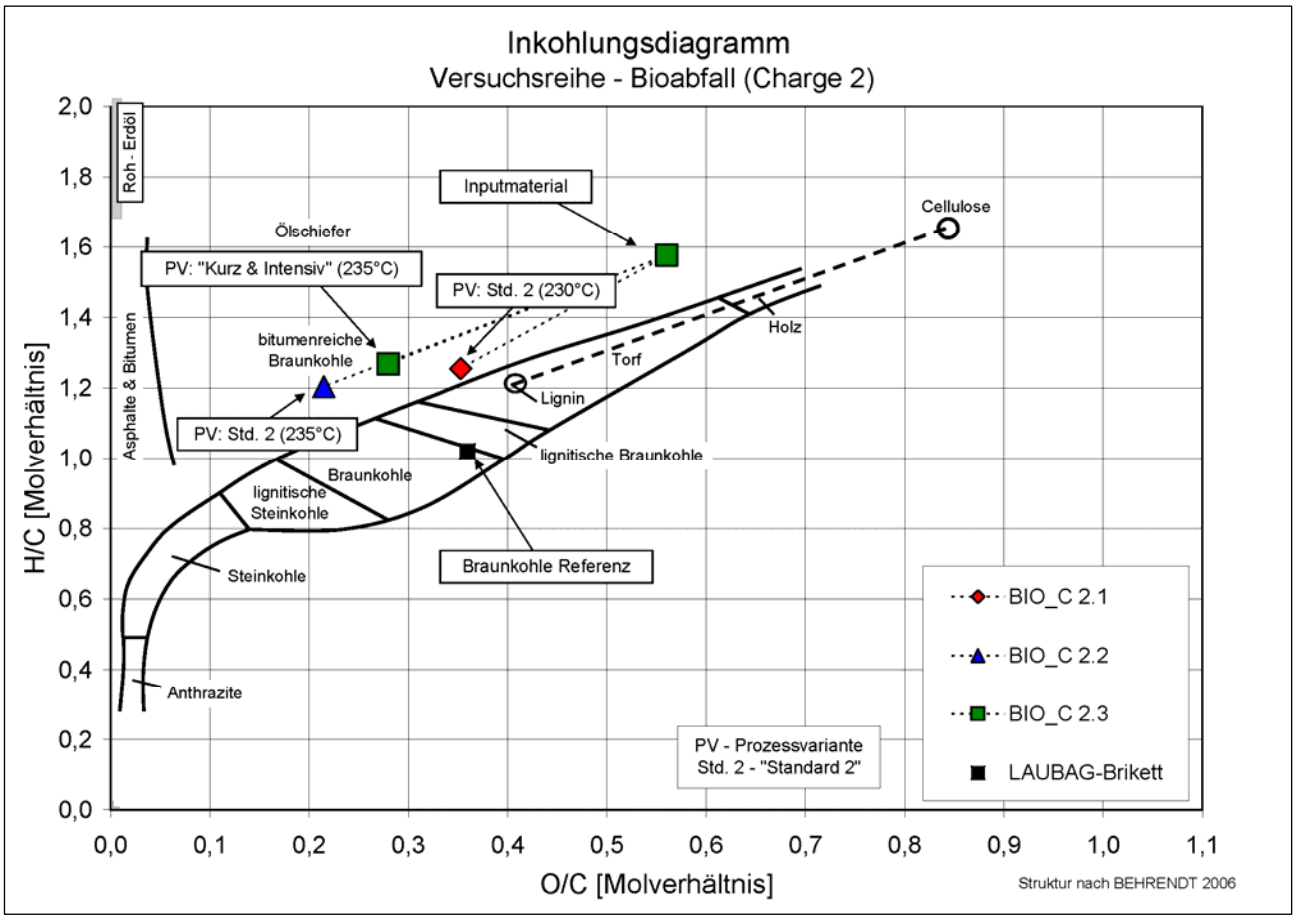

Abbildung 6.4: Inkohlungsdiagramm für die Charge 2 – Bioabfall

Die Intensität der Umsetzung war bei dem Versuch BIO_C 2.1 am geringsten. Mit erhöhten Temperaturen stieg die Intensität der Abspaltung von Wasserstoff und Sauerstoff. Dies wird ersichtlich durch die Molverhältnisse der HTC-Biokohlen für die Versuche BIO_C 2.2 und BIO_C 2.3. Die Ausrichtung des Vektors vom Versuch BIO_C 2.1 weicht im Gegensatz zu den anderen Versuchen leicht von der Parallelen zur geogenen Hauptrichtung der Carbonisierung ab. Neben evtl. Inhomogenitäten innerhalb der Teilcharge ist dies möglicherweise durch die Prozessführung ohne Zugabe von Prozesswasser hervorgerufen worden.

Der Unterschied in der Richtung der Vektoren, die Input/Output verbinden, erscheint zwar gering. In Verbindung mit den Versuchen der Charge 1, die alle mit Prozesswasserrückführung gefahren wurden, und den Versuchen der Charge 3, die alle ohne Prozesswasserrückführung durchgeführt wurden, wird aber deutlich, dass dieser Unterscheid durchaus typisch sein kann.

In Abbildung 6.5 ist zu sehen, dass die Energieverdichtung infolge der HTC bei diesem Ausgangssubstrat scheinbar noch geringer ausfiel als bei der Charge 1. Die feste Phase des Versuchs BIO_C 2.1 hat in dieser Betrachtungsweise durch die HTC nahezu keine Veränderung erfahren.

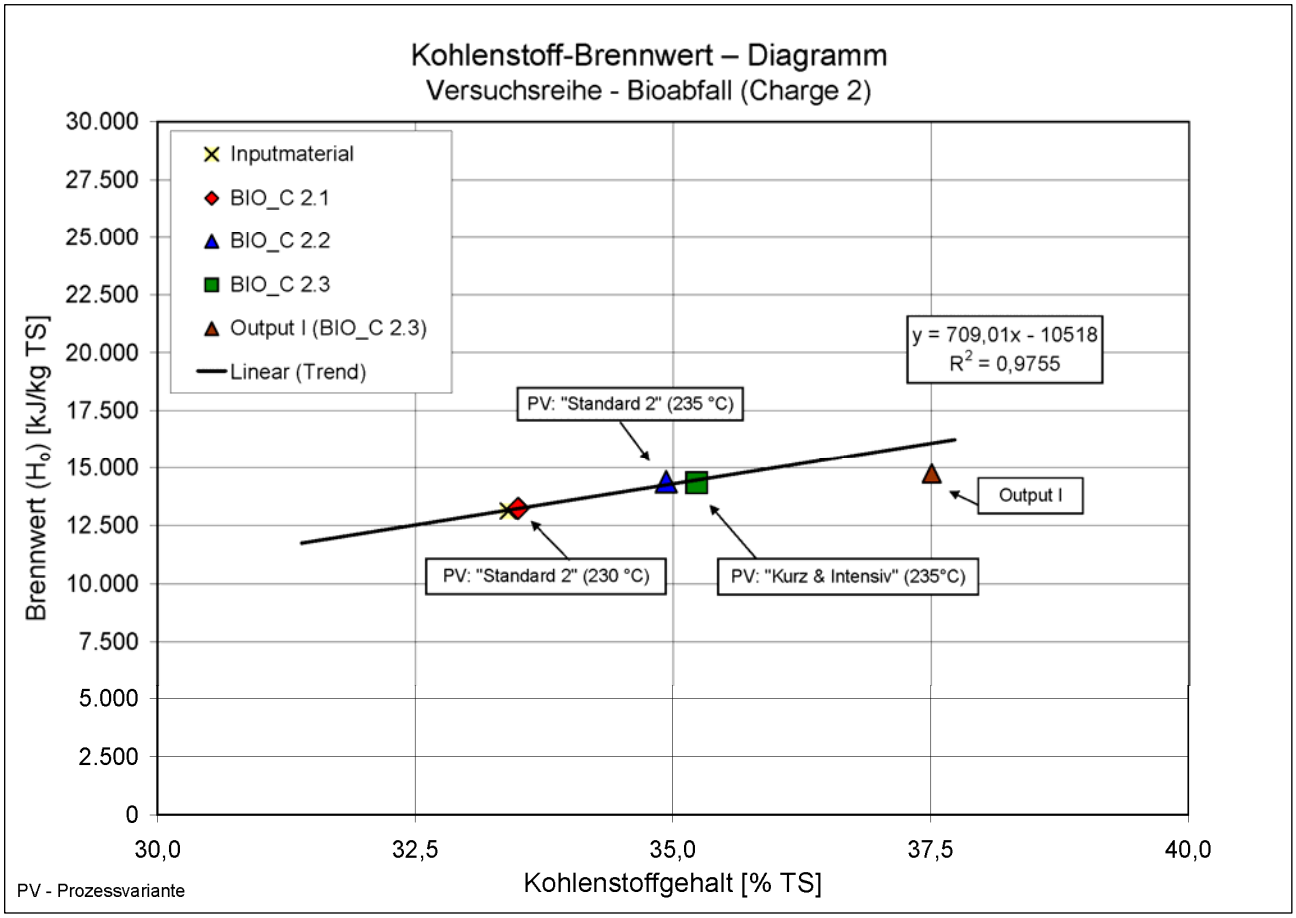

Abbildung 6.5: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Charge 2 – Bioabfall

Selbst bei den beiden anderen Versuchen war lediglich eine geringe Erhöhung des Kohlenstoffgehalts und des Brennwerts der HTC-Biokohlen im Vergleich zu den Input-Materialien zu beobachten. Auch hier ist dieser Effekt wieder auf den hohen Anteil an anorganischen Bestandteilen zurückzuführen.

Wie bei der Versuchsreihe mit dem Standard II wurde auch in dieser Versuchsreihe eine Separation des „festen“ Reaktorinhalts in einen oberen Teil, Output I, der in der Wasserdampfphase umgesetzt wurde, und in einen unteren Teil, Output II, der in der Wasserphase umgesetzt wurde, vorgenommen.

In Abbildung 6.5 ist ergänzend zu den obigen Angaben der Output I des Versuchs „BIO_C 2.3“ dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der Output I einen höheren Kohlenstoffgehalt aufweist als die anderen HTC-Biokohlen dieser Charge. Bei der Interpretation ist jedoch der anorganische Anteil der Biokohle zu beachten, der im Prozess durch Sedimentationsvorgänge dem Output I entzogen wurde und sich im Output II aufkonzentrierte. Der Output II hat einen Kohlenstoffgehalt von 34,8 % TS und einen Brennwert von 14,3 MJ/kg TS und liegt damit im Bereich der Kennwerte der HTC-Biokohlen aus den Versuchen BIO_C 2.2 und BIO_C 2.3.

In der Tabelle 6.4 wird wiederum die Betrachtung der energetischen Verdichtung auf die organische Trockensubstanz bezogen, um die Konversionsergebnisse zu vergleichen.

Tabelle 6.4: Vergleich der Ergebnisse der Charge 2 – Bioabfall (Energiedichte) hinsichtlich Trockenmasse und organischer Trockenmasse

Versuch	Kohlenstoff-steigerung C [% TS]	Brennwert-steigerung H_o [kJ/kg TS]	Glühverlust [% TS]	Kohlenstoff-steigerung C [% oTS]	Brennwert-steigerung H_o [kJ/kg oTS]
BIO_C 2.1	0,1	115	54,3	9,8	3.984
BIO_C 2.2	1,5	1.260	50,2	17,7	8.277
BIO_C 2.3	1,8	1.214	53,9	13,5	6.235
BIO_C 2.3 (OUT I)	4,1	1.617	59,5	11,1	4.377
BIO_C 2.3 (OUT II)	1,4	1.137	52,8	14,0	6.636

Die Tabelle 6.4 gibt wieder, dass die Probe Output I eine weniger intensive Umsetzung der organischen Substanz erfuhr als der Output II (siehe auch Abbildung 6.9). Dies ist, obwohl im ersten Betrachtungsansatz die anorganischen Bestandteile diese Zusammenhänge verhüllten, ein weiterer Beweis für die in Kapitel 5 aufgestellte Hypothese, dass die Umsetzungen in der Dampfphase weniger intensiv ablaufen.

Im Vergleich mit den Erfolgen der Energieverdichtung bei der Charge 1 zeigte sich bei dieser Teilcharge eine verringerte Umsetzung. Dies ist bereits beim Vergleich der Abbildungen 6.2 und 6.4 ersichtlich.

Letztendlich lässt sich der Tabelle 6.4 analog zum Inkohlungsdiagramm entnehmen, dass die Prozessführung des Versuchs BIO_C 2.2 die intensivste Umsetzung hervorrief.

6.2.4 Charge 3

Mit der Tabelle 6.5 wird die Übersicht über die Prozessführung für die Charge 3 gegeben.

Das Ausgangsmaterial der Charge 3 beinhaltete einen höheren Anteil an Küchenabfällen, der Anteil an Strauchschnitt und damit auch an Straßenkehricht mit den entsprechenden anorganischen Anteilen war geringer als bei den beiden anderen Chargen.

Bei der Versuchsreihe mit der Charge 3 wurden keine Zusätze eingesetzt. Die Variationen in der Prozessführung bezogen sich lediglich auf die verschiedenen Prozessvarianten.

Tabelle 6.5: Übersicht über die Prozessführung der Charge 3 – Bioabfall

Anzahl	Prozess-dauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
BIO_C 3.1	12 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 2“ (T_{max} = 225 °C Mittel)	keine
BIO_C 3.2	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ (T_{max} = 235 °C)	keine
BIO_C 3.3	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ (T_{max} = 230 °C)	keine

Die Abbildung 6.6 zeigt das Inkohlungsdiagramm für diese Versuchsreihe.

Die Molverhältnisse der HTC-Biokohlen dieser drei Versuche zeigen nur eine sehr geringe Streuung. Die Intensität der Umsetzung bei den drei Versuchen kann als gleichwertig betrachtet werden.

Auch bei der Darstellung der Versuchsergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm (Abbildung 6.7) werden nur geringe Unterschiede der Eigenschaften der HTC-Biokohlen sichtbar.

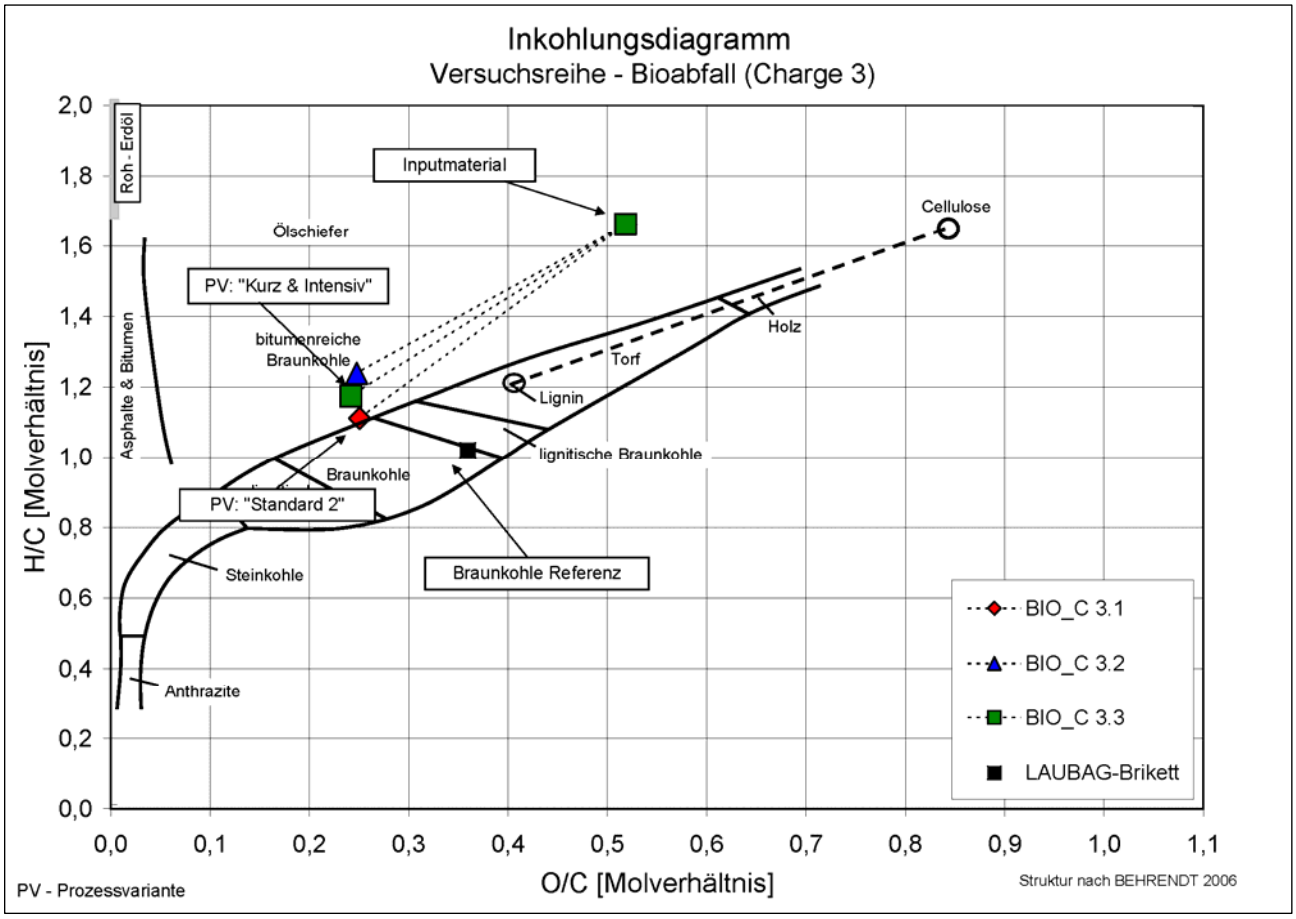

Abbildung 6.6: Inkohlungsdiagramm für die Charge 3 – Bioabfall

Die HTC-Biokohle des Versuches BIO_C 3.1, der mit der Prozessvariante „Standard 2“ durchgeführt wurde, zeigt zwar die geringste Zunahme der Energiedichte, trotzdem liegt der Brennwert noch oberhalb des Brennwerts von Braunkohle. Die beiden Versuche mit der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ sind mit Kohlenstoffgehalten > 60 % TS und Brennwerten > 25.000 kJ/kg TS im Sinne der Energieverdichtung noch günstiger zu bewerten.

Im Vergleich mit den beiden ersten Chargen zeigt die Charge 3, dass die Zusammensetzung des Ausgangssubstrates – neben der Prozessführung – einen signifikanten Einfluss auf den Carbonisierungserfolg hat. Ein zu hoher Anteil an anorganischen Bestandteilen verringert den Energiegehalt der Ausgangsubstrate und führt zu HTC-Produkten, deren Kohlenstoffgehalte und Brennwerte aufgrund der anorganischen Anteile deutlich geringer als die von Braunkohlen sind.

In der Tabelle 6.6 werden die Energiedichten wiederum auf die organische Trockensubstanz bezogen. Wie bereits angesprochen sind die Anteile an anorganischen Bestandteilen in dieser Teilcharge eher gering im Vergleich zu den Chargen mit hohem Strauchanteil, der als Nebeneffekt den Straßenkehricht mit sich führt. Die Unterschiede in der Energieverdichtung bei Bezug auf oTS anstatt auf TS sind somit geringer.

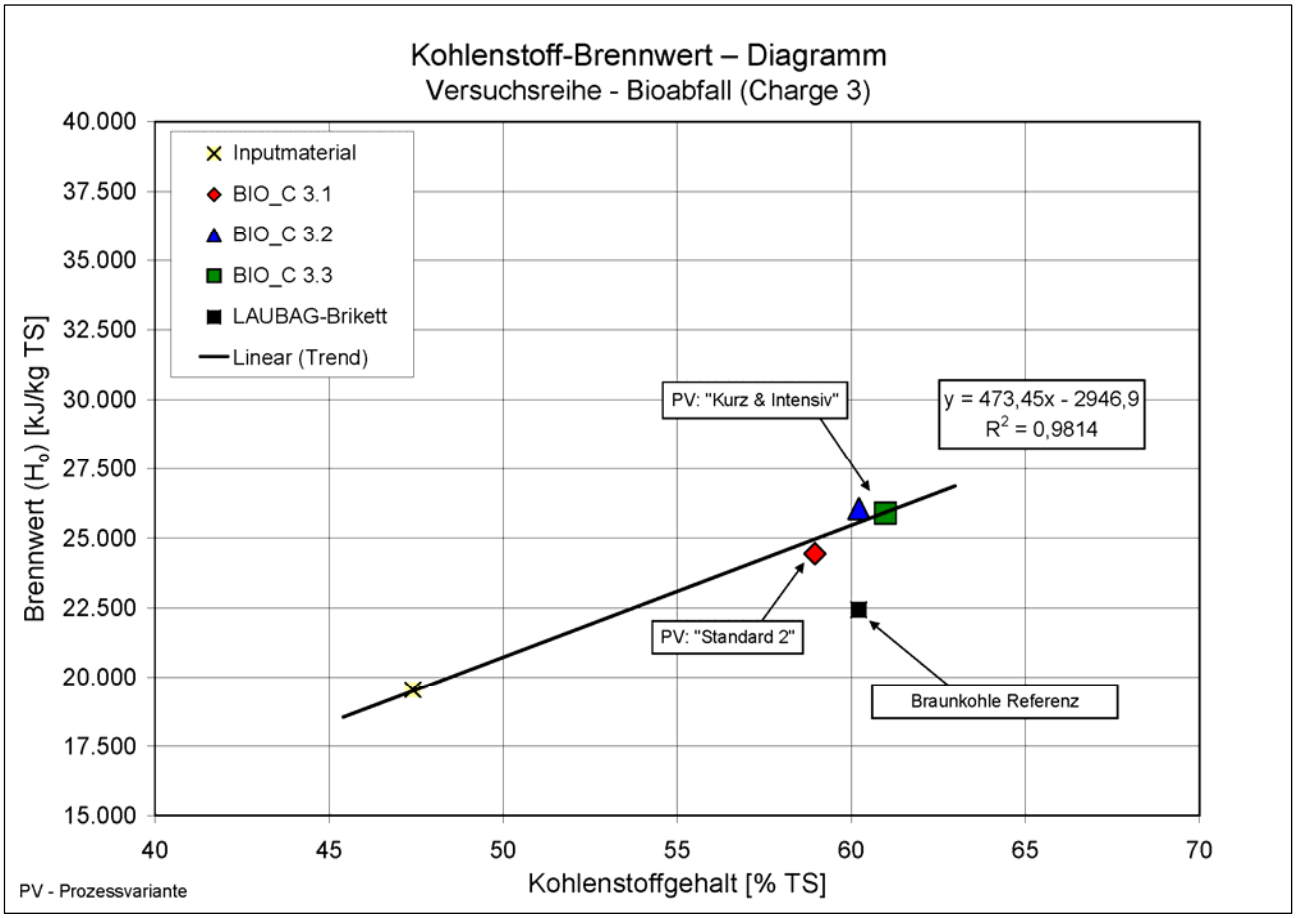

Abbildung 6.7: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Charge 3 – Bioabfall

Tabelle 6.6: Vergleich der Ergebnisse der Charge 3 – Bioabfall (Energiedichte) hinsichtlich Trockenmasse und organischer Trockenmasse

Versuch	Kohlenstoff-steigerung C [% TS]	Brennwert-steigerung H_o [kJ/kg TS]	Glühverlust [% TS]	Kohlenstoff-steigerung C [% oTS]	Brennwert-steigerung H_o [kJ/kg oTS]
BIO_C 3.1	11,5	4.900	87,4	14,3	6.075
BIO_C 3.2	12,8	6.514	89,2	14,4	7.317
BIO_C 3.3	13,6	6.347	89.7	14,9	6.971

Im nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Chargen gegenübergestellt.

6.2.5 Zusammenfassende Interpretation der Ergebnisse der Versuchsreihe Bioabfall

Zunächst sind alle Ergebnisse dieser Versuchsreihe in Abbildung 6.8 im Inkohlungsdiagramm zusammengefügt.

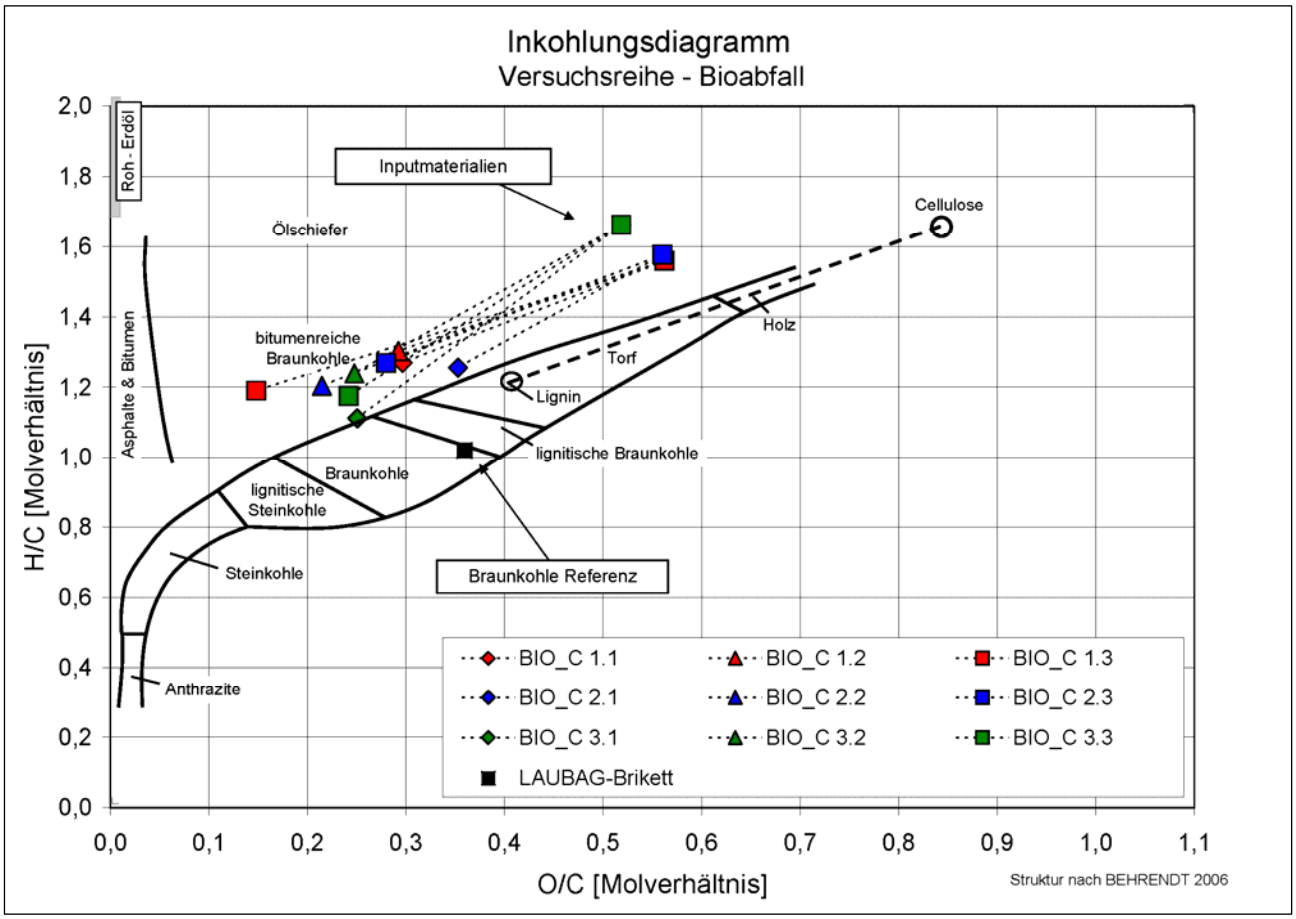

Abbildung 6.8: Inkohlungsdiagramm der Versuchsreihe Bioabfall

Nachfolgend werden die gewonnenen Erkenntnisse nach Beurteilung der HTC-Biokohlen aus Bioabfällen im Inkohlungsdiagramm kurz zusammengefasst:

- Die untersuchten Bioabfallchargen zeigten eine gute Umsetzung (Inkohlungsverhalten) der organischen Bestandteile.

- Das O/C-Molverhältnis der HTC-Biokohlen ist im Schnitt mit ca. 0,1 geringer als die Braunkohle-Referenz.

- Das H/C-Molverhältnis der HTC-Biokohlen liegt im Schnitt mit ca. 0,2 höher als die Braunkohle-Referenz.

- Die Abweichungen der Molverhältnisse von der Braunkohle-Referenz weisen auf einen erhöhten Energiegehalt der organischen Bestandteile hin und sind deshalb positiv zu bewerten.

- Die Auswirkungen der Zusätze Calciumcarbonat und Eisen(III)-oxid zeigen in der Auswertung dieser Versuchsreihe keine erkennbare Intensivierung des Prozesses.

- Die Intensität der Umsetzung wird maßgeblich durch Reaktionstemperatur und Verweilzeit beeinflusst.

In Abbildung 6.9 ist das Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die gesamte Versuchsreihe wiedergegeben. Hierbei wird die Energiedichte auf die organische Trockenmasse der HTC-Biokohlen bezogen. Es zeigt sich, dass bei Vernachlässigung der anorganischen Bestandteile eine beachtliche Erhöhung der Energiedichte der Bioabfälle festgestellt werden kann.

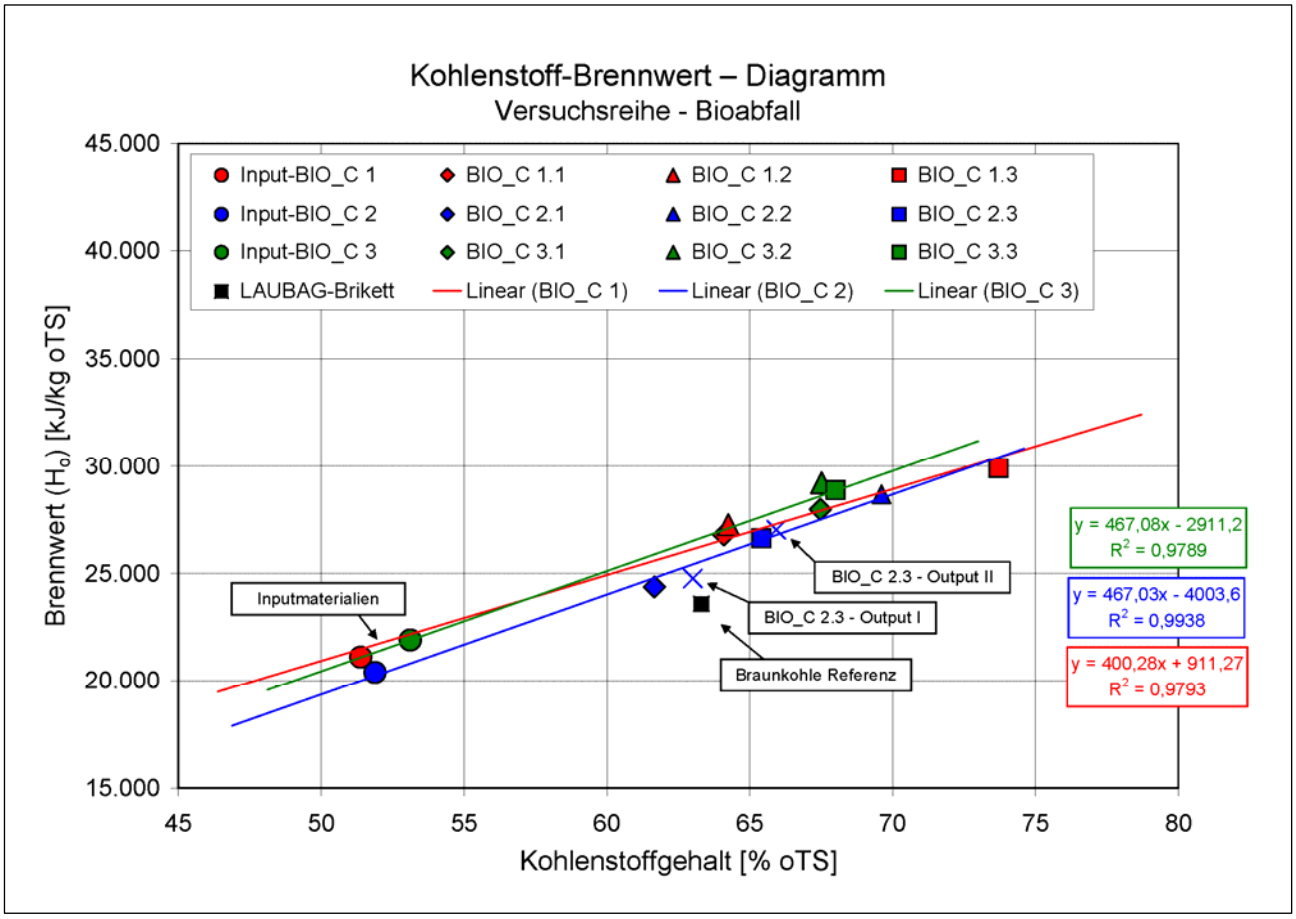

Abbildung 6.9: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm bezogen auf organische Trockensubstanz der Versuchsreihe Bioabfall

Wegen des Bezugs der Kohlenstoffgehalte und Brennwerte auf die organischen Bestandteile ist eine Analogie zu den Umsetzungsergebnissen im Inkohlungsdiagramm zu erkennen. Durch diese Darstellungsform werden u. a. die energetischen Aspekte, die sich hinter den H/C- und O/C-Molverhältnissen verbergen, beschrieben.

Die Erkenntnisse aus der Abbildung 6.9 können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die organischen Anteile im Bioabfall lassen sich mit der Hydrothermalen Carbonisierung gut umwandeln, es erfolgt eine deutliche Erhöhung der Kohlenstoffgehalte und Brennwerte.

- Die erzielten Energiedichten sind zum Teil weitaus höher als bei der Braunkohle-Referenz.

- Eine Umsetzung in Wasserdampfphase (BIO_C 2.3 – Output I) verläuft weniger intensiv.

- Die praktisch nutzbare Energiedichte der HTC-Biokohlen wird maßgeblich durch den Anteil an anorganischen Bestandteilen beeinträchtigt.

- Nach Betrachtung der Ergebnisse in Abbildung 6.9 zeigt sich, dass hohe anorganische Anteile der Ausgangssubstrate (Charge 1 und 2) die Umsetzung der organischen Bestandteile nicht beeinträchtigen. Es ist eine intensive Umsetzung zu beobachten.

- Bei den strauchhaltigen Bioabfallchargen waren teilweise nach der Carbonisierung höhere Steigerungen der Kohlenstoffgehalte und Brennwerte zu beobachten als bei Küchenabfällen ohne Strauchanteil.

6.2.6 Kohlenstoffverteilung der Versuchsreihe Bioabfall

Abschließend ist in Abbildung 6.10 die Verteilung des Kohlenstoffs in den verschiedenen Produktphasen dargestellt.

Die Ergebnisse sind differenziert für die drei Teilchargen abgebildet. Ein signifikanter Unterschied der Kohlenstoffverteilung ist weder substrat- noch prozessspezifisch erkennbar.

Die C-Ausbeuten (Kohlenstoffanteil in den HTC-Biokohlen) sind auch bei der konservativen Bilanzierung für landbauliche Zwecke relativ hoch. Im Mittel wurden bei den neun Versuchen 74,3 % Kohlenstoff in der HTC-Biokohle fixiert.

Der Anteil des Kohlenstoffs, der in die flüssige Phase freigesetzt wurde, liegt zwischen 18 und 22 % (Mittelwerte der Chargen), in die Gasphase wurden zwischen 4,3 und 6,5 % emittiert.

Die Streuung der Kohlenstoffanteile in den einzelnen Produktphasen ist für die untersuchten Bioabfallchargen trotz teils deutlich unterschiedlicher Prozessführung nur gering.

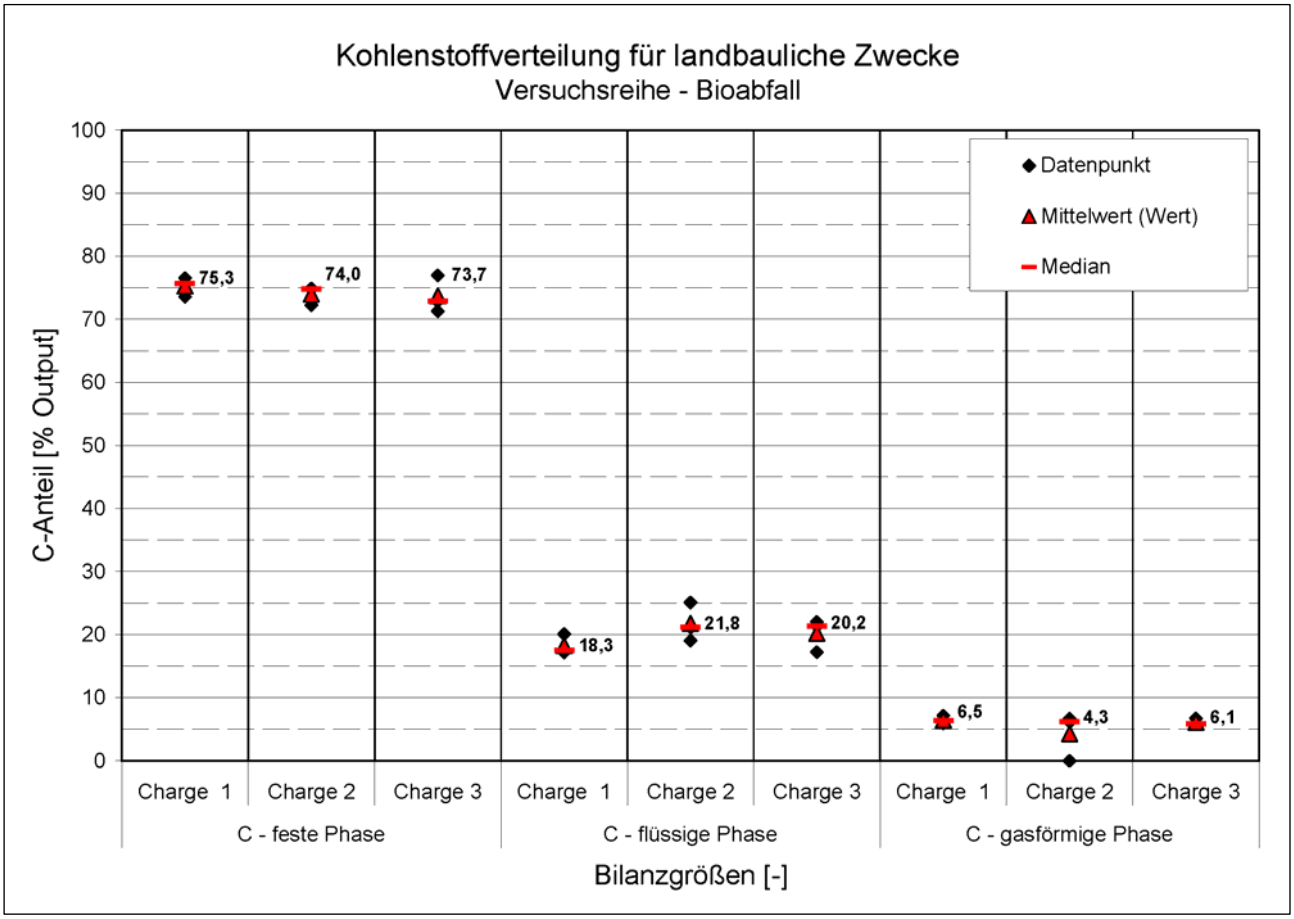

Abbildung 6.10: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Bioabfall

6.3 Versuchsreihe Grünschnitt

Die Versuchsreihe Grünschnitt umfasste vier Versuche, wobei Rasenschnitt, Grünschnitt (Mischung aus Rasen- und Strauchschnitt) und Strauchschnitt (Berberitze) als Ausgangsmaterial verwendet wurden.

Im Vergleich zum Grünschnitt im Bioabfall (vorheriger Abschnitt) ist dieser Grünschnitt relativ frei von anorganischen Verunreinigungen (Straßenkehricht). Die Proben entstammen den Gärten der Labormitarbeiter und nicht wie bei Charge 1 und 2 den undefinierten Stoffströmen aus der Pflege von Grünanlagen bzw. Straßenbegleitgrün.

Die Tabelle 6.7 gibt eine Übersicht zur Prozessführung dieser Reihe.

In der Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse der Versuche im Inkohlungsdiagramm dargestellt. Die Molverhältnisse der Inputmaterialien zeigen mit einem zunehmenden Anteil von Strauchschnitt eine Abnahme der H/C-Verhältnisse, die sich partiell auch in den Versuchsprodukten widerspiegelt.

Tabelle 6.7: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Grünschnitt

Versuch	Prozessdauer	Versuchs -variante	Prozessvariante	Zusätze
Rasen_1	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Eisen(III)-oxid
Rasen_2	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Prozesswasser
Grün_1	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“	Calciumcarbonat Eisen(III)-oxid Prozesswasser
Strauch_1	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	keine

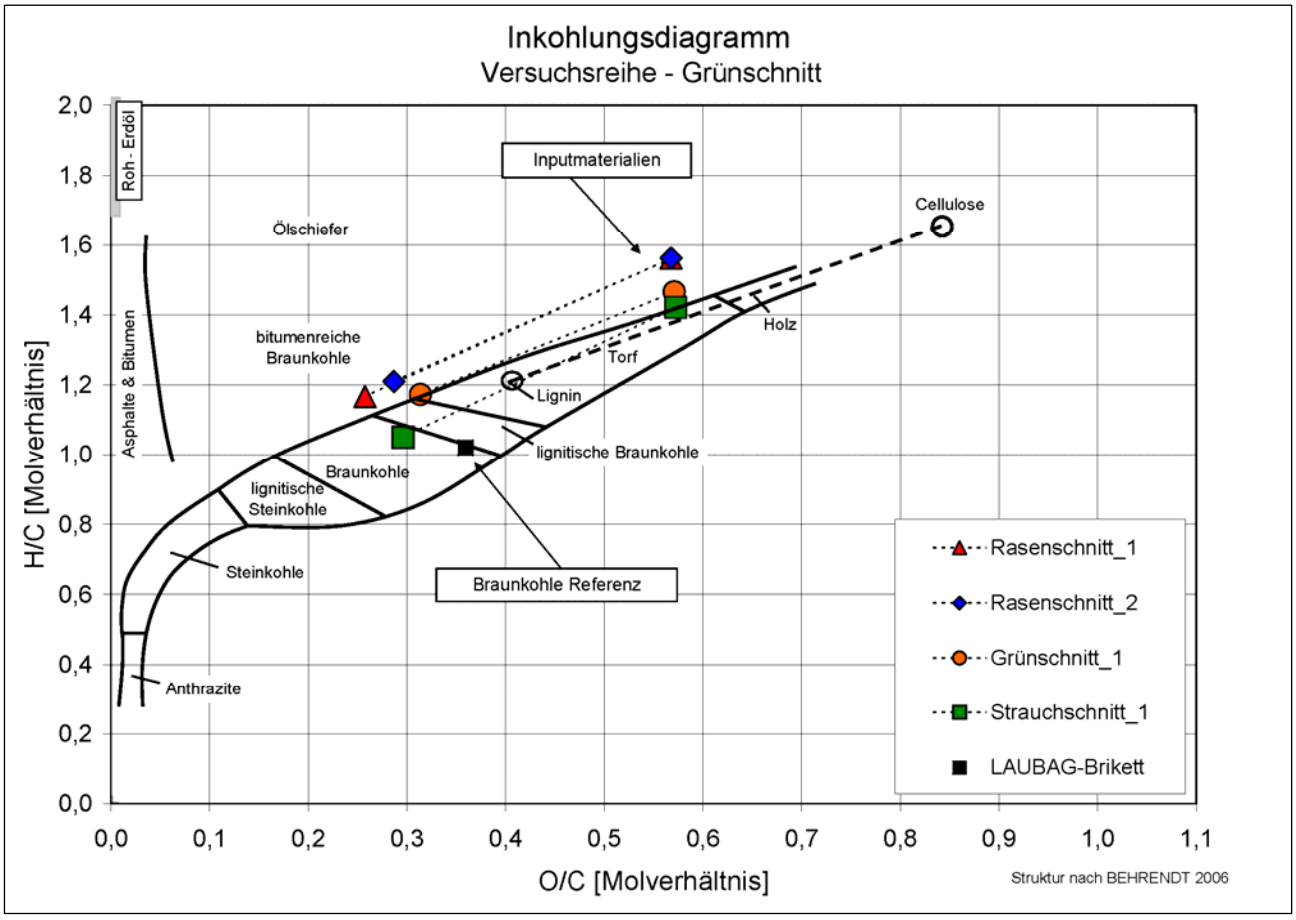

Abbildung 6.11: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Grünschnitt

Alle HTC-Biokohlen dieser Substratgruppe liegen bei O/C-Verhältnissen von etwa 0,3 und bei H/C-Verhältnissen von 1,0 – 1,2. Die HTC-Biokohle aus dem Versuch mit reinem Strauchschnitt (Berberitze) befindet sich im Bereich der Braunkohle. Die anderen Versu-

che liegen knapp oberhalb der Molverhältnisse lignitischer Braunkohle. Die Unterschiede zwischen den beiden Versuchen mit Rasenschnitt sind in dieser Darstellung nur gering.

Die geringeren O/C-Molverhältnisse sowie die hohen H/C-Molverhältnisse deuten auf eine größere Energiedichte der organischen Anteile (vgl. 6.2.5) im Vergleich mit der Braunkohle-Referenz hin.

Der Einfluss des Prozesswassers bei den Versuchen Rasen_2 und Grün_1 wird bei den Versuchen mit Innenbehälter durch die starke Verdünnung mit dem Ringraumwasser (vgl. Kapitel 5.6.1) nicht sichtbar. Mögliche Effekte werden durch die starke Verdünnung überlagert.

In der Abbildung 6.12 werden die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dargestellt.

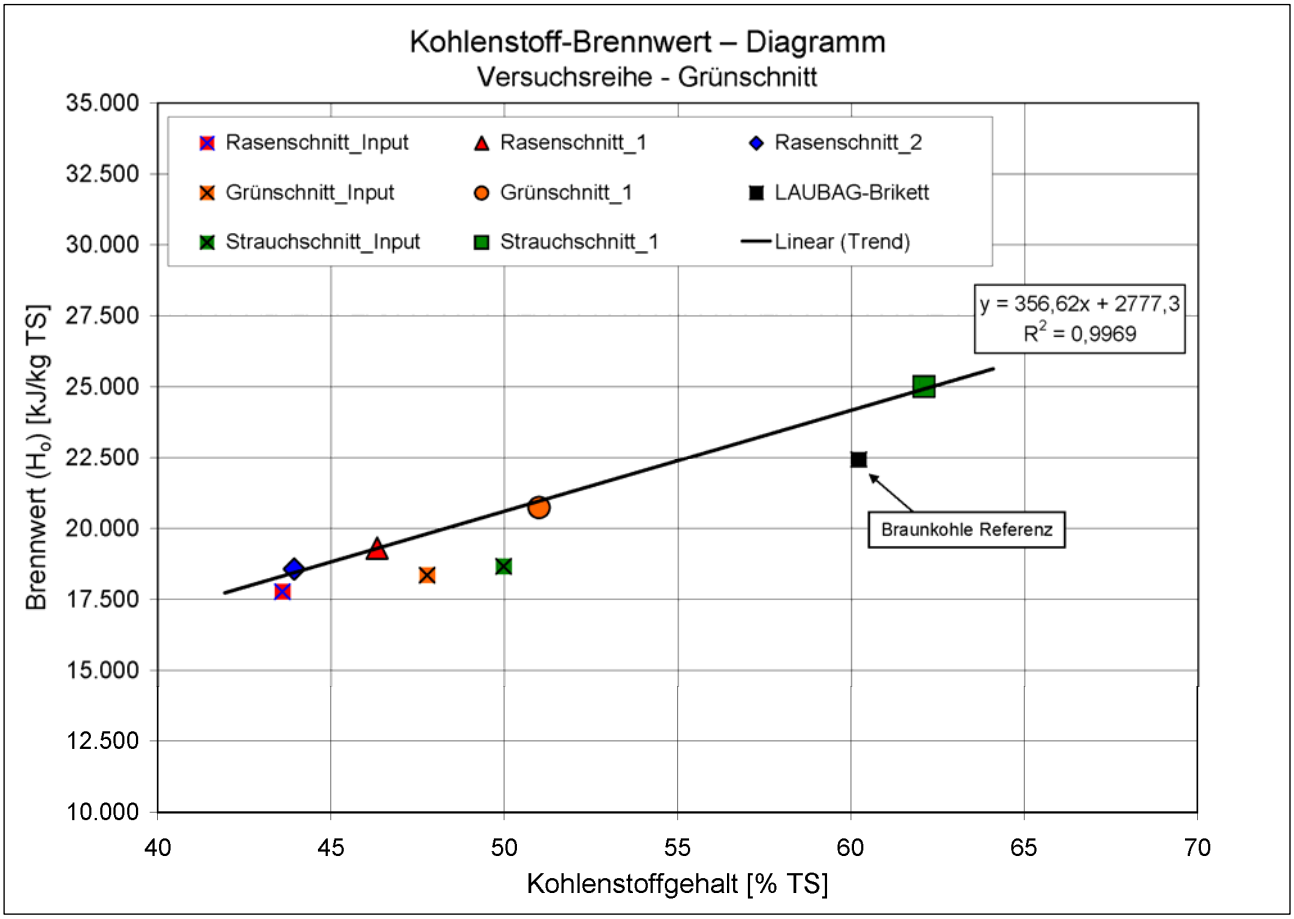

Abbildung 6.12: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Grünschnitt (Regressionsgrade für die HTC-Biokohlen)

Hier zeigt sich zunächst, dass sich die Energiedichte des Rasenschnitts infolge der Carbonisierung nur wenig erhöhte, wenn die Parameter Kohlenstoffgehalt und Brennwert auf die gesamte Trockenmasse bezogen werden. Bei dem zweiten Versuch, der mit Zusatz von Prozesswasser durchgeführt wurde, ist die Veränderung der beiden Parameter (C, H_o) kaum erkennbar. Die Umsetzung des ersten Versuchs ist mit einer Erhöhung von

2,7 % TS Kohlenstoff und einer Brennwerterhöhung von 1.500 kJ/kg TS ebenfalls marginaler Natur.

Auch die Versuche mit Grünschnitt zeigen sich bei dieser Betrachtungsweise nicht sehr viel intensiver als der erste Versuch mit Rasenschnitt. Der Vergleich der Kohlenstoff- und Brennwertgehalte der Input- und Outputmaterialien ergibt ähnlich geringe Steigerungsraten infolge der Carbonisierung.

Nur bei dem Versuch mit Strauchschnitt, der ohne Innenbehälter gefahren wurde, trat eine akzeptable Erhöhung der Energiedichte ein. Es erfolgte eine Zunahme von 13,5 % C/g TS und > 7.000 kJ/g TS.

Erstaunlich gut ist hier die Korrelation der Brennwerte und Kohlenstoffgehalte für die HTC-Biokohlen. Für die Trendgerade konnte ein Bestimmtheitsmaß von 0,99 bestimmt werden, obwohl sich die Ausgangssubstrate grundlegend unterscheiden.

Die starken Unterschiede in der Energieverdichtung (Abbildung 6.12) sind analog zu den diskutierten HTC-Biokohlen aus Bioabfall bedingt durch den anorganischen Anteil der Proben. Die Probe Rasen_2 hatte organische Anteile (Glühverlust) von 67,3 % TS aufzuweisen. Die HTC-Biokohle (Strauch_1) hingegen wies einen weitaus höheren organischen Anteil mit 93,8 % TS auf, wodurch die resultierende Energiedichte entsprechend höher ausfiel.

In der Abbildung 6.13 ist die Kohlenstoffverteilung für diese Versuchsreihe abgebildet. Obwohl nur eine geringe Anzahl von Versuchen durchgeführt wurde, soll die Kohlenstoffverteilung für alle drei Teilsubstratgruppen betrachtet werden.

Die Versuche mit Rasenschnitt zeigen tendenziell die größten Verlagerungen von Kohlenstoff in die flüssige Phase. Dies kann mit einem erhöhten Proteingehalt erklärt werden, da Proteine während der thermischen Behandlung in besser lösliche Aminosäuren umgewandelt werden.

Der Grünschnittversuch zeigt ähnliche Tendenzen bei der C-Ausbeute der festen Phase, jedoch wurde etwas weniger Kohlenstoff in die flüssige Phase überführt. Bei diesem Versuch ist die erhöhte Verlagerung des Kohlenstoffs in die Gasphase interessant. Hierbei können intensivierende Effekte durch den Einsatz der Zusatzstoffe (siehe Tabelle 6.7) eine Rolle gespielt haben, die jedoch hinsichtlich der C-Verteilung negativ waren.

Bei der Carbonisierung von Strauchschnitt sind nicht nur die Eigenschaften der HTC-Biokohle am besten, sondern im Vergleich zu den anderen Substraten dieser Gruppe auch die C-Ausbeute.

Für die gesamte Substratgruppe Grünschnitt kann eine C-Verteilung von ca. 70,7:22,6: 6,6 (fest:flüssig:gasförmig) angegeben werden.

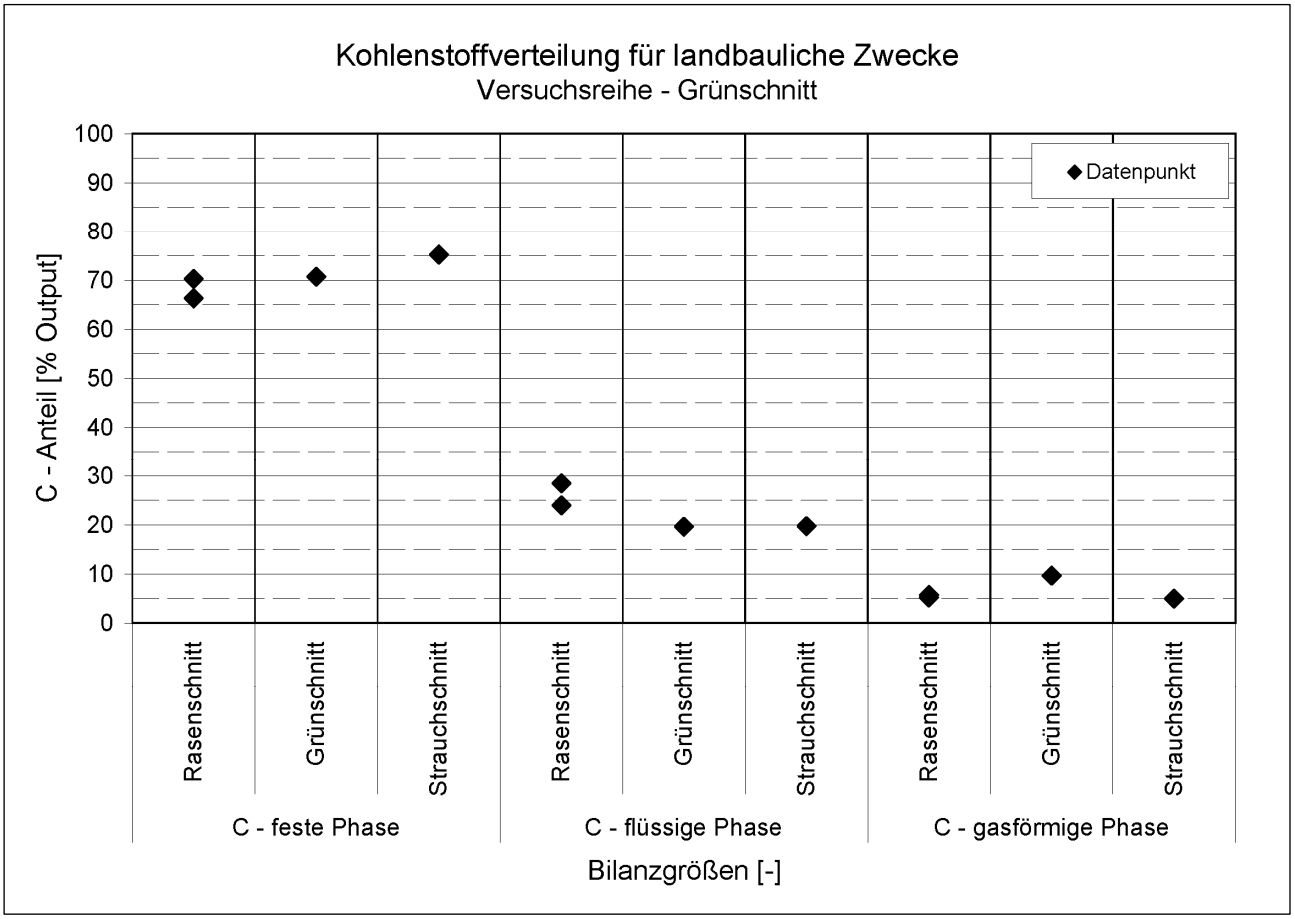

Abbildung 6.13: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Grünschnitt

6.4 Versuchsreihe Speisereste

Die Speisereste sind Reste von Lebensmitteln, die für den menschlichen Verzehr bestimmt waren und aus Kantinen und Restaurants oder auch aus der Lebensmittelherstellung stammen. Dieser Stoffstrom wird üblicherweise in hygienisierter Form als Substrat für Biogasanlagen vermarktet. Durch diese Substratgruppe werden die Versuchsreihen mit Bioabfall und Grünschnitt ergänzt um eine Abfallkomponente, die im Wesentlichen Küchenabfälle enthält.

Die verwendete Probe wurde auf einer Abfall verwertenden Biogasanlage (Co-Vergärung) im Kreis Höxter genommen. Bei der Probennahme wurde direkt bei der Anlieferung der hygienisierten Speisereste im Tanklastzug vor der Vorgrube (Substratspeicher) ein 60-Liter-Fass „frisch“ abgefüllt.

Insgesamt wurden drei Versuche mit diesem Substrat durchgeführt. Bei dem ersten Versuch handelte es sich um eine Studienleistung, die weiteren Versuche wurden durch das Fachgebietspersonal durchgeführt. Da die Probe einen sehr hohen Wassergehalt (93,5 % FS) aufwies, wurde die Probe für den 2. und 3. Versuch eingedickt (Sedimentieren und Dekantieren). Hierdurch wurde ein Wassergehalt von 90,8 % FS erreicht.
In Tabelle 6.8 ist die Übersicht über die Prozessführung dargestellt.

Tabelle 6.8: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Speisereste

Anzahl	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
1	13 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 1“	Keine
2	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	Keine

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden keine Zusätze verwendet. Der erste Versuch wurde mit einer geringeren C-Konzentration sowie mit der Prozessvariante „Standard 1“ durchgeführt. Die beiden nachfolgenden Versuche sind bis auf geringe Abweichungen im Temperaturprogramm identisch.

Die Abbildung 6.14 zeigt das Inkohlungsdiagramm dieser Versuche.

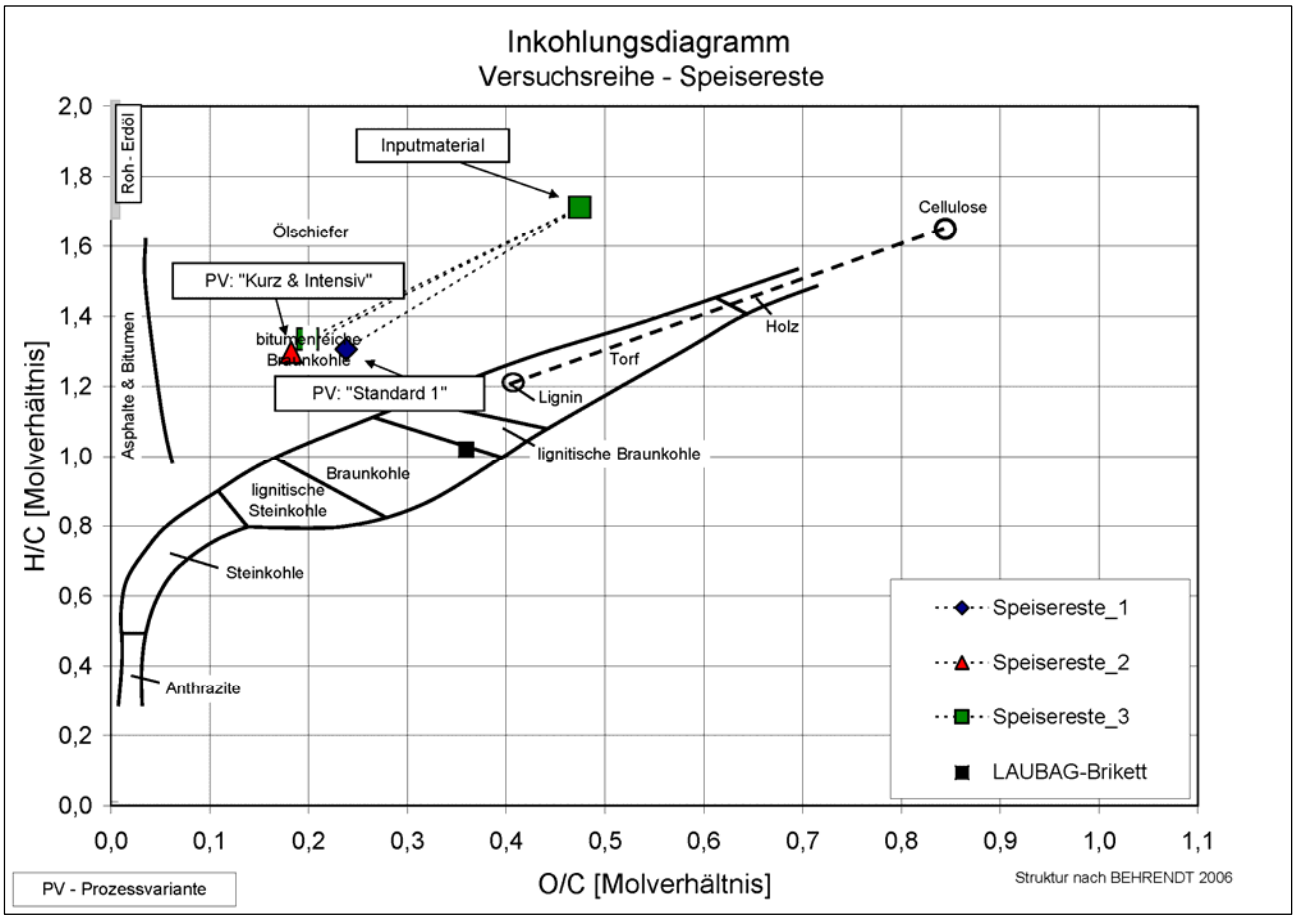

Abbildung 6.14: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Speisereste

Die O/C- und H/C-Verhältnisse dieser Substratgruppe befinden sich nicht im Bereich „harter Biomassen“ (lignocellulosehaltiges Material), sondern liegen in ihrem H/C-Verhältnis im Vergleich höher und in ihrem O/C-Verhältnis wesentlich niedriger. Analog der Bio-

abfallcharge 3 (vorwiegend Küchenabfälle) können diese Molverhälnisse auch hier in höheren Fett- und Proteinanteilen begründet sein.

Unabhängig davon zeigt sich im Inkohlungsdiagramm, dass geringfügige Unterschiede zwischen den Prozessvarianten bestehen. Bei den Versuchen mit der Prozessvariante „K & I“ ist das O/C-Verhältnis geringer als bei dem Versuch mit der Prozessvariante „Standard 1“.

Die Molverhältnisse der Biokohlen aus den beiden Versuchen der Prozessvariante „K & I“ liegen eng beieinander und weisen auf die gute Reproduzierbarkeit der Carbonisierungsversuche in dieser Serie hin.

In der Abbildung 6.15 zeigen sich die Erfolge der energetischen Verdichtung im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm.

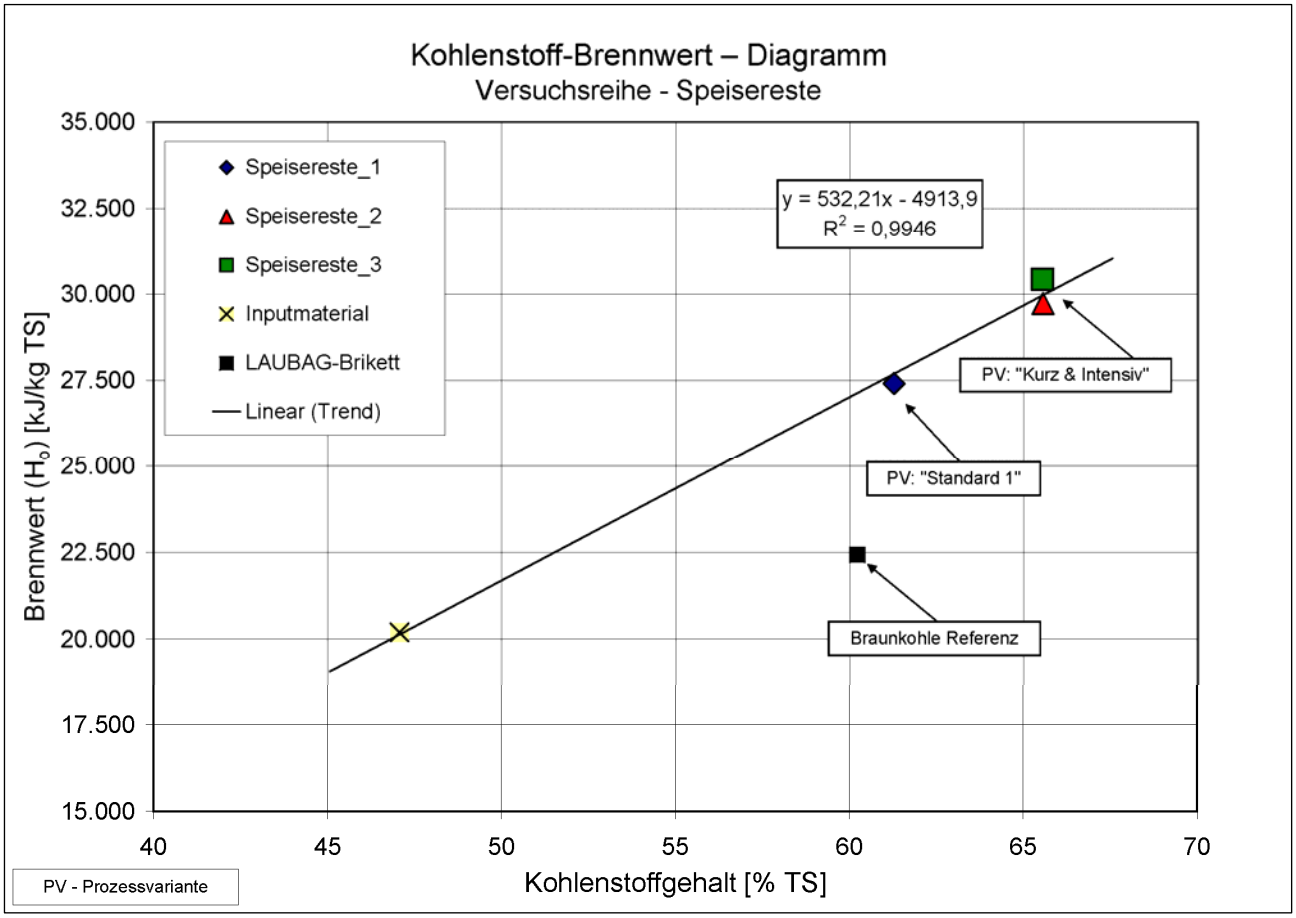

Abbildung 6.15: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Speisereste

Der Versuch mit der Prozessvariante „Standard 1“ führte zu einer Biokohle mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 62 % TS und einem Brennwert von 27.500 kJ/kg TS, die Biokohlen aus den beiden Versuchen der Prozessvariante „K & I“ weisen Kohlenstoffgehalte von ca. 66 % TS und einen Brennwert um 30.000 kJ/kg TS auf. Beide Versuche dieser

Prozessvariante führten auch bei dieser Betrachtung wieder zu sehr gut übereinstimmenden Werten.

Die Prozessvariante „K & I“ hat zu einer Erhöhung der Kohlenstoffgehalte von 4 % C und zu einer Brennwertsteigerung von > 2.500 kJ/kg TS gegenüber der Prozessvariante „Standard 1“ geführt. Im Vergleich zum Ausgangssubstrat haben sich der Kohlenstoffgehalt um 18,5 % TS und der Brennwert um fast 10.000 kJ/kg TS erhöht.

Besonders stark fällt beim Vergleich mit der Braunkohle-Referenz auf, dass diese bei gleichem C-Gehalt einen deutlich niedrigeren Brennwert besitzt. Die Differenz ist auf der Trendgeraden mit ca. 4.000 kJ/kg TS ablesbar. Die oben diskutierten Ergebnisse aufgrund erhöhter anorganischer Anteile in den HTC-Biokohlen spielen bei dieser Versuchsreihe mit einem Ausgangssubstrat mit hohen organischen Anteilen (GV ca. 90 % TS) kaum eine Rolle. Die Unterschiede des Glühverlustes zwischen den drei HTC-Biokohlen sind mit < 1,5 % TS gering.

Anhand der Abbildung 6.16, in der die Kohlenstoffverteilung wiedergegeben wird, ist zu erkennen, dass die Carbonisierung dieses hoch reaktiven Substrats nicht nur Vorteile bringt.

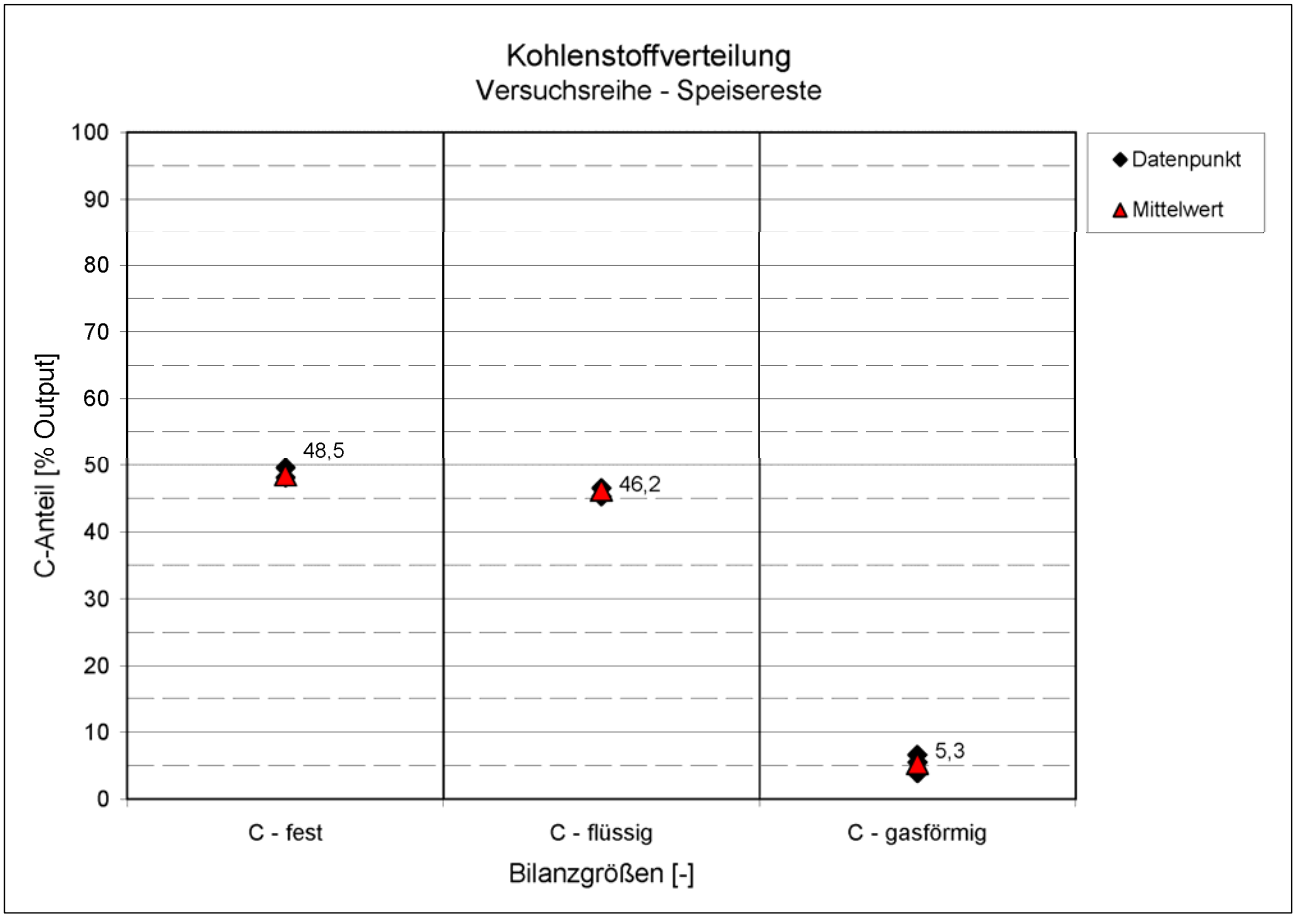

Abbildung 6.16: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Speisereste

Bei allen drei Versuchen liegt eine Kohlenstoffverteilung 48,5:46,2:5,3 (fest:flüssig:gasförmig) vor. Unterschiede zwischen den verschiedenen Prozessvarianten sind nicht erkennbar.

In Hinblick auf die C-Ausbeute (C-Gehalte in der HTC-Biokohle) ist mit den Speiseresten als Ausgangssubstrat das schlechteste Ergebnis in den gesamten durchgeführten Versuchen gegeben. Bei der Carbonisierung von Speiseresten wird die Erhöhung der Ausbeute eine wesentliche Aufgabe der Prozessoptimierung darstellen.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass auch die gelösten Kohlenstoffe in der flüssigen Phase noch über ein hohes Verwertungspotenzial auf dem Weg der biologischen Umsetzung zu Methangas verfügen (vgl. Kapitel 11) und eine Verfahrenskombination von HTC und nachgeschalteter Vergärung zu deutlich besseren Gesamtergebnissen führen würde.

6.5 Versuchsreihe Laub

Im Quartal IV/2008 wurde von Grünflächen der Kreisstadt Höxter (Grünanlagen Schloss Corvey) eine charakteristische Probe Laub genommen. Hierbei handelt es sich um Mischlaub von verschiedenen Baumarten, u. a. Eiche, Platane und Buche.

Es wurden insgesamt drei Versuche durchgeführt, wobei jeweils das Prozesswasser des vorangegangenen Versuchs wiederverwendet wurde – in diesem Fall jedoch, da die Versuchvariante ohne Innenbehälter zum Einsatz kam – ohne größere Verdünnung durch Ringraumwasser (vgl. 4.4.2).

Zur Einstellung und Pufferung des pH-Werts (> 5) des zumeist sauren Prozesswassers wurde zusätzlich Calciumcarbonat in geringen Mengen (50 g) eingesetzt.

Die Tabelle 6.9 gibt eine Übersicht über die Prozessführung dieser Versuchsreihe.

Tabelle 6.9: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Laub

Anzahl	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
1	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	Keine
2	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“	Calciumcarbonat Prozesswasser

In Abbildung 6.17 sind die Ergebnisse im Inkohlungsdiagramm dargestellt. Die Molverhältnisse der HTC-Biokohlen liegen im Bereich der Molverhältnisse von Braunkohle. Ein eindeutiger Unterschied, der auf die Verwendung von Prozesswasser zurückzuführen ist, kann aus dieser Betrachtung nicht abgeleitet werden. Lediglich der Versuch Laub_3 zeigt leichte Abweichungen der Molverhältnisse. Für den dritten Versuch wurde eine zu-

sätzliche Probe Laub benötigt, die nicht explizit analysiert wurde. Deshalb sind die leichten Unterschiede in den Molverhältnissen nicht überraschend.

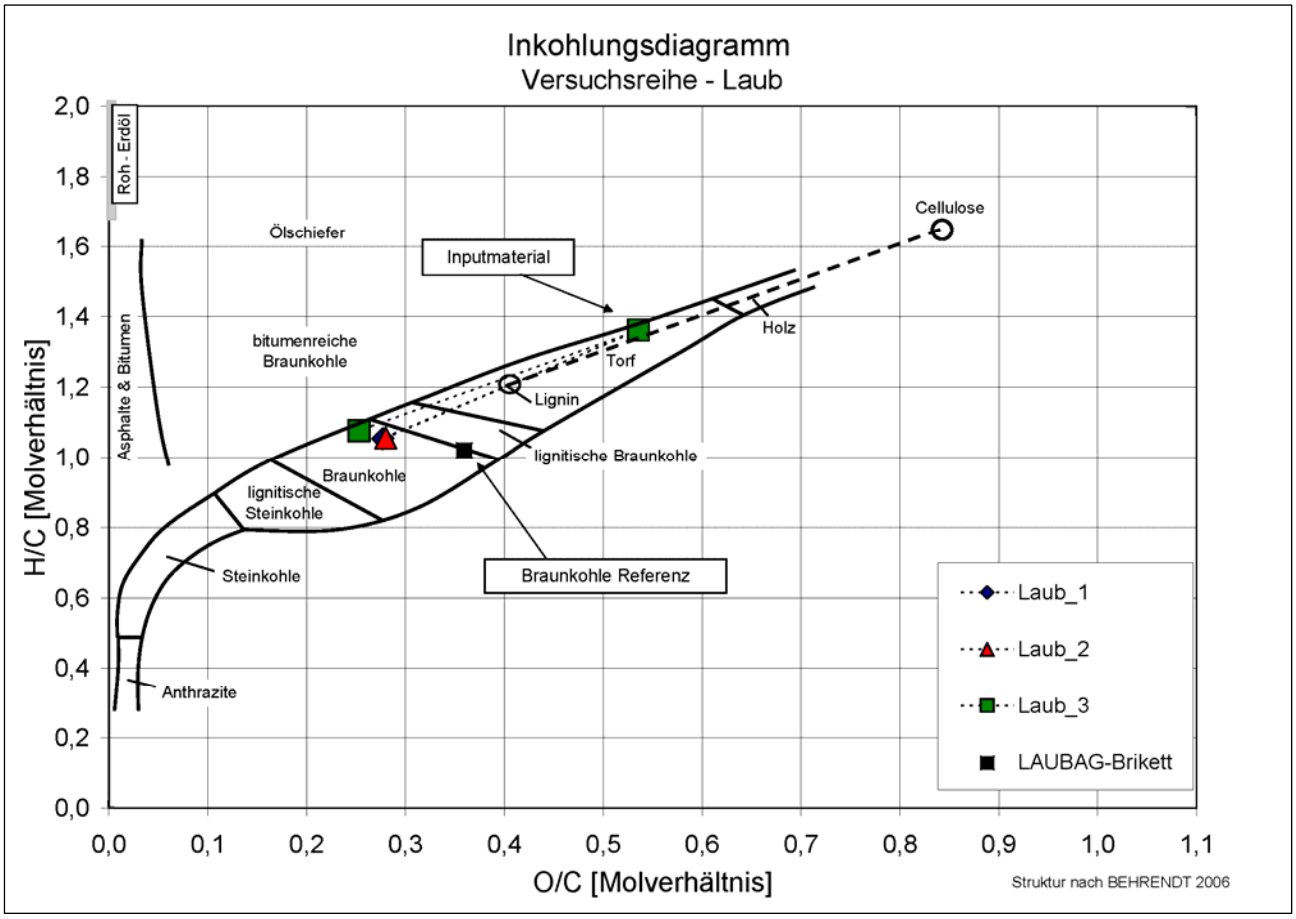

Abbildung 6.17: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Laub

Die Darstellung im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm in Abbildung 6.18 zeigt dagegen deutliche Unterschiede zwischen den drei Versuchen.

Es zeigt sich, dass sich die energetisch relevanten Eigenschaften (C, H_o) der HTC-Biokohlen von Versuch zu Versuch verschlechtern. Zu Beginn (1. Versuch) sind deutliche Unterschiede zum Ausgangssubstrat mit ca. 9 % C und > 4.000 kJ/kg TS zu verzeichnen. Die Unterschiede verringern sich mit dem dritten Versuch auf unbedeutende < 2 % C und < 1.000 kJ/kg TS. Wie in der Abbildung 6.17 (Inkohlungsdiagramm) aber aufgezeigt wurde, war die Intensität der Umsetzung in allen drei Versuchen gleichwertig.

Die Ursache für die Abnahme der Energiedichte liegt wiederum in den anorganischen Anteilen der HTC-Biokohlen. Durch die Zugabe von jeweils 50 g Calciumcarbonat wurden mit der Wiederverwendung des Prozesswassers die anorganischen Anteile von Versuch zu Versuch verschleppt.

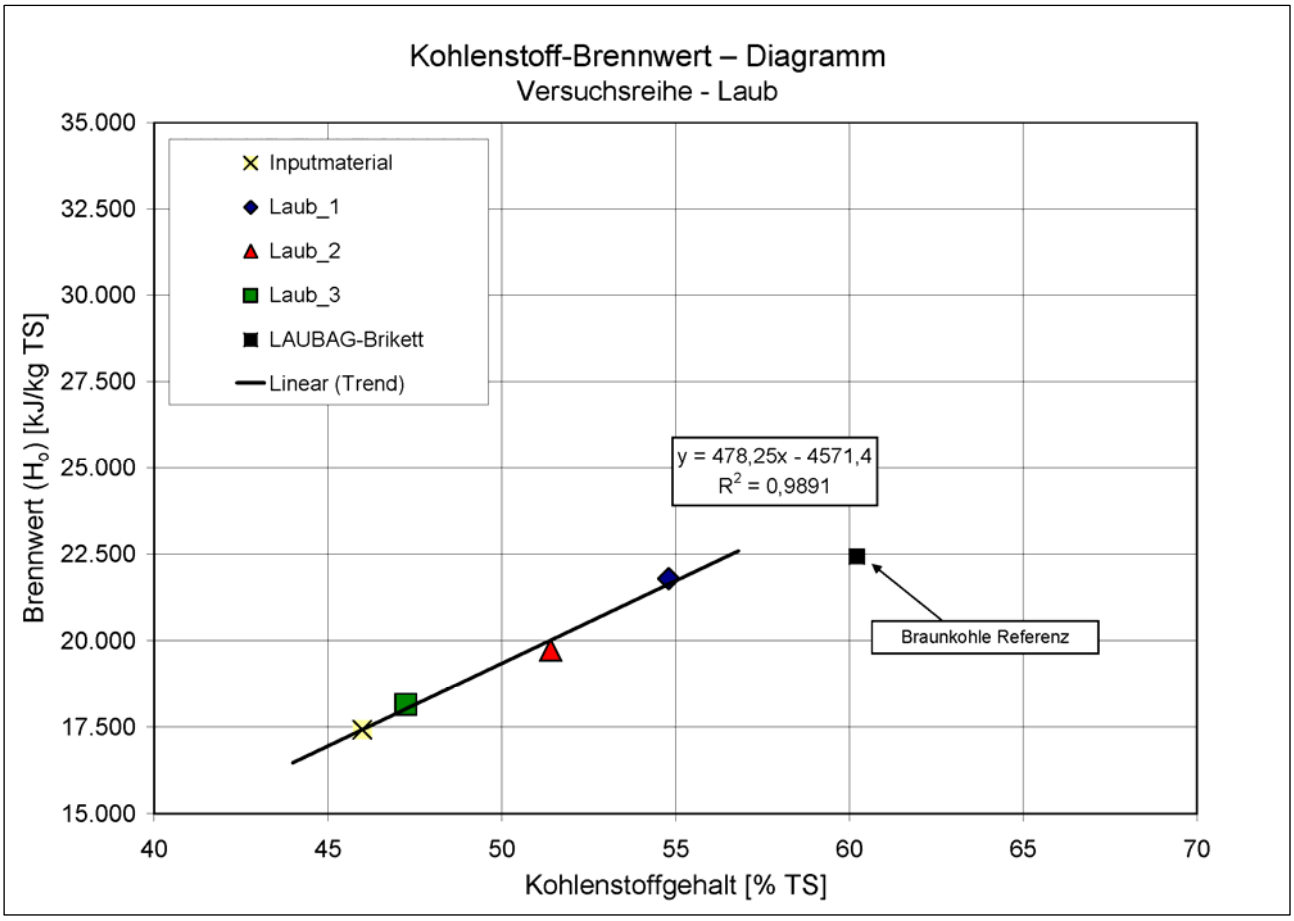

Abbildung 6.18: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Laub

Wie in Tabelle 6.10 zu sehen ist, erhöhten sich nach jedem Versuch die elektrische Leitfähigkeit, der Trockenrückstand (TR) und der organische Kohlenstoff (TOC) in der flüssigen Phase (im Prozesswasser). Eine Sättigung der flüssigen Phase war nach drei Versuchen unter den dokumentierten Gegebenheiten noch nicht erreicht.

Tabelle 6.10: Übersicht der Analysenergebnisse der Prozesswässer der Versuchsreihe Laub

Versuchs-bezeichnung	pH-Wert [-]	TR [% FS]	Leitfähigkeit [mS/ cm]	TOC [mg/ L]
Laub_1	4,9	1,6	4,91	5.686
Laub_2	5,0	2,7	7,89	10.202
Laub_3	5,0	3,6	9,71	13.562

Bei den drei Versuchen wurde der Versuchsoutput separiert (vgl. 5.4) in eine Probe aus dem oberen (Output I) sowie aus dem unteren Reaktorbereich (Output II). Hierbei zeigen sich Analogien zum Ergebnis der Versuche mit Bioabfall (6.2.3). Die untere Probe (Output

II) lag in ihrer C-Konzentration sowie ihrem spezifischen Brennwert unterhalb der Ergebnisse der Probe aus dem oberen Reaktorbereich (Output I). Dies kann wiederum durch die Sedimentation anorganischer Verunreinigungen im Reaktor, gemessen als Glührückstand der einzelnen Proben, begründet werden.

Nach Betrachtung der gesamten Datenlage bleibt auch bei diesem Ausgangssubstrat die Hypothese bestehen, dass die Umsetzung in der Dampfphase (Output I) weniger intensiv abläuft als in der mit Wasser gesättigten Phase (Output II).

In Abbildung 6.19 ist die Kohlenstoffverteilung dieser Versuchsreihe dargestellt. Für Rückschlüsse, ob sich durch den Einsatz des Prozesswassers eine Veränderung der C-Ausbeute in der HTC-Biokohle ergibt, zeigen die Daten keine ausreichend signifikanten Unterschiede.

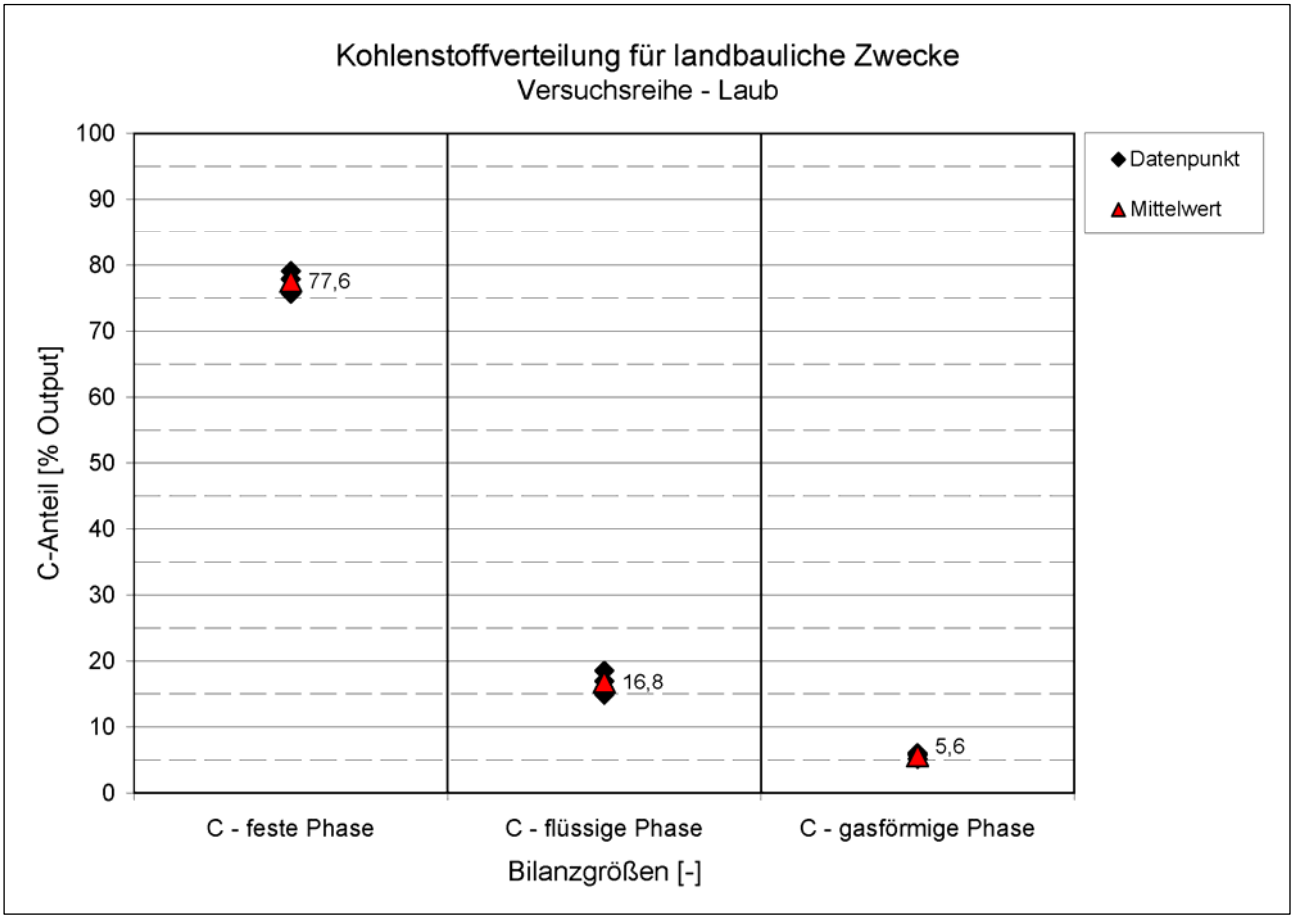

Abbildung 6.19: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Laub

Für die Versuchsreihe mit Laub als Ausgangssubstrat ist eine C-Verteilung von im Mittel 77,6:16,8:5,6 anzugeben.

6.6 Ergebnisse der einzelnen organischen Siedlungsabfälle im Vergleich

In der Abbildung 6.20 wird die Energieverdichtung – bezogen auf die organische Trockensubstanz – für alle in diesem Kapitel diskutierten Einzelergebnisse zusammenfassend dargestellt. Der Bezug auf die organische Trockensubstanz ermöglicht den Vergleich der Verdichtung, der analog zur Intensität der Umsetzung im Inkohlungsdiagramm auftritt.

Bei Betrachtung der Energieverdichtung der organischen Trockenmasse (Abbildung 6.20) zeigt sich für alle Ausgangssubstrate eine grundsätzlich vergleichbare Erhöhung der Energiedichte von 5.500 kJ/kg oTS bis fast 7.500 kJ/kg oTS. Bei Betrachtung des Vergleichs aller Resultate ergeben sich Abweichungen einzelner Versuche (Speisereste bilden eine Ausnahme) nach oben in den Bereich der intensiven Erhöhung der Energiedichte (9.500 kJ/kg oTS) und nach unten (4.000 kJ/kg oTS). Diese Abweichungen sollen abschließend erläutert und mit den Intensivierungsmaßnahmen in Zusammenhang gebracht werden.

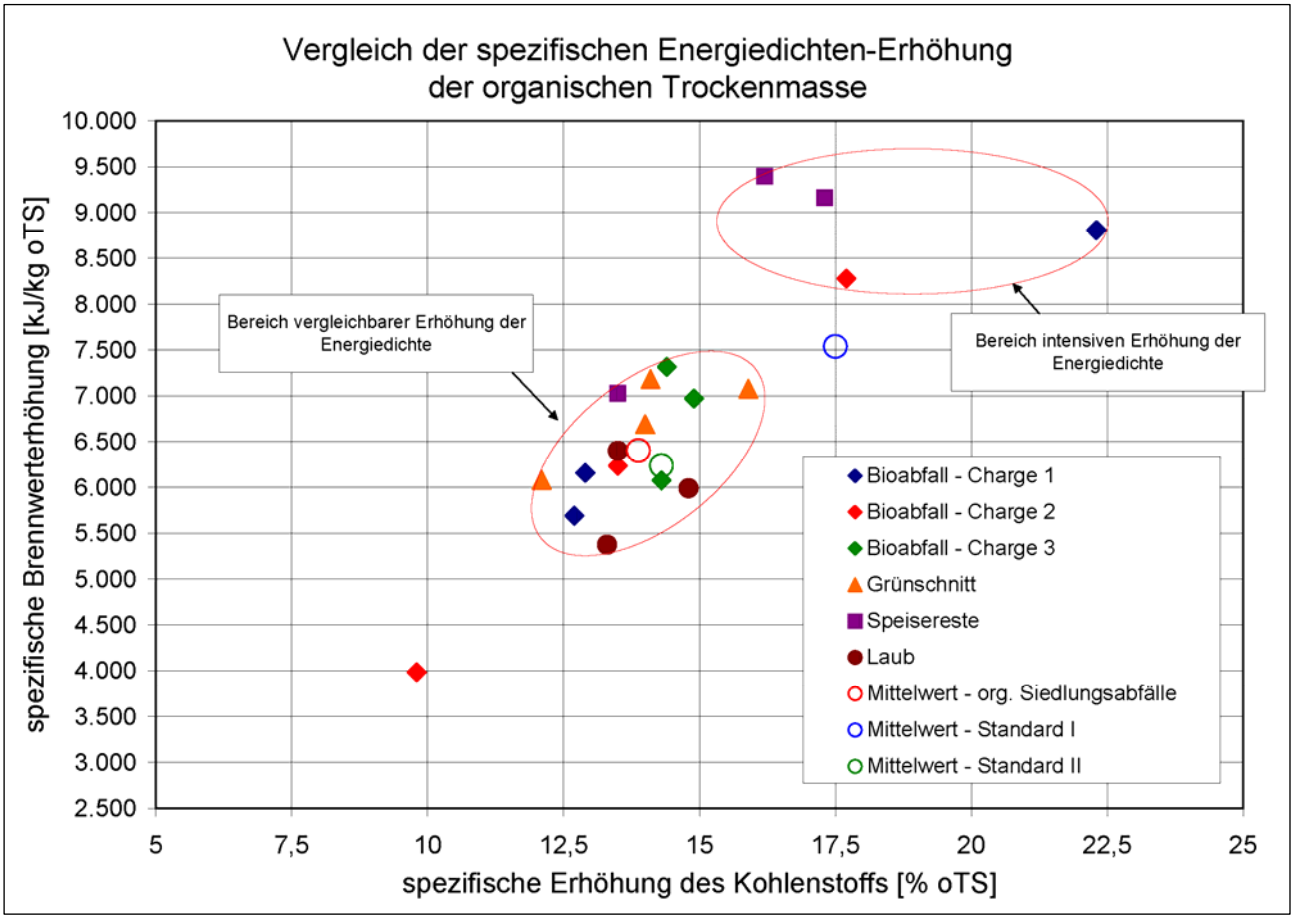

Abbildung 6.20: Vergleich der Erhöhung der Energiedichte der organischen Trockensubstanz für organische Siedlungsabfälle

Für die einzelnen Chargen können die folgenden Zusammenhänge hergestellt werden:

- Bioabfall Charge 1
  Durch die Intensivierung der Prozessführung (Erhöhung der Reaktionstemperatur) zeigt sich eine erhebliche Steigerung der Energieverdichtung der organischen Anteile. Hierbei ist in einem Fall eine Steigerung der Kohlenstoffkonzentration von > 22 % oTS sowie eine Brennwertsteigerung von > 8.500 kJ/kg oTS erreicht worden. Die üblichen Resultate liegen bei 12,5 % oTS (C-Steigerung) und > 5.500 kJ/kg oTS hinsichtlich energetischer Verdichtung.

- Bioabfall Charge 2
  Der Datenpunkt mit der geringen Energieverdichtung weicht deutlich nach unten ab. Da bei dieser Versuchsreihe mit relativ hohen Temperaturen gearbeitet wurde (vgl. Tabelle 6.3), ist bei dieser Teilcharge durch den niedrigen Datenpunkt eine substratspezifisch schwache Umsetzungsintensität erkennbar. Es zeigt sich aber auch, dass sich durch weitere Intensivierungsmaßnahmen eine adäquate Umsetzung erreichen lässt. Die relativ hohen Unterschiede in den Ergebnissen sind nicht ausschließlich durch die verschiedenen Prozessvarianten (siehe Tabelle 6.3) begründbar, sondern werden erst plausibel bei Betrachtung der flüssigen Phase. Durch die Wiederverwendung des Prozesswassers ergab sich bei diesen Versuchen eine erhebliche Aufkonzentrierung der organischen Anteile bis zu einem TOC von 36.000 mg/L. Ferner wies die flüssige Phase nach dem dritten Versuch einen TR von fast 10 % FS auf. Aufgrund der Restfeuchte (anhaftende Rückstände der flüssigen Phase) im abseparierten Probenmaterial wird diese extrem unterschiedliche Energieverdichtung mitgetragen.

- Bioabfall Charge 3
  Bei allen drei Versuchen hat sich die Energiedichte vergleichbar erhöht. Die höher liegenden Datenpunkte spiegeln die Intensivierung durch Verwendung der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ wider.

- Grünschnitt
  Die vier Versuche liegen im Bereich des Mittelwerts für die gesamte Substratgruppe der organischen Siedlungsabfälle. Die Streuung ist substratspezifisch begründbar.

- Speisereste
  Die HTC-Biokohle, die mit der Prozessvariante „Standard 2“ hergestellt wurde, reiht sich in den Bereich des Mittelwertes der gesamten Substratgruppe ein. Die intensiver umgesetzten Proben erreichen die höchste Energieverdichtung.

- Laub
  Die Resultate zeigen eine geringe Streuung und liegen im unteren Bereich um den Mittelwert.

Im Vergleich mit den Mittelwerten der Versuchsreihe mit der Substratmischung Standard II ist die Energieverdichtung hier ähnlich. Der im Diagramm eingefügte Mittelwert der

Versuche mit dem Standard I macht hingegen deutlich, dass das generelle Verdichtungspotenzial noch höher liegt. Hierbei kristallisiert sich bereits der substratspezifische Unterschied in den Verdichtungserfolgen zwischen den einzelnen Substratgruppen heraus.

6.7 Resümee der Versuche mit organischen Siedlungsabfällen

Die Auswertungen der Carbonisierungsversuche mit den organischen Siedlungsabfällen lassen folgende generelle Aussagen zu:

- Die Carbonisierungsversuche mit verschiedenen organischen Siedlungsabfällen haben gezeigt, dass auch diese Abfallteilströme, deren Zusammensetzung in einem weiten Spektrum schwanken kann, gut carbonisierbar sind.

- Die resultierenden HTC-Biokohlen können grundsätzlich als braunkohleartig (Elementgehalte, Brennwert) charakterisiert werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass auch Bioabfallgemische mit erheblichen Verunreinigungen (u. a. Straßenkehricht) grundsätzlich carbonisierbar sind.

- Küchenabfälle (Charge 3) und Strauchschnitt waren – neben den Speiseresten – in den ersten, orientierenden Versuchen sehr gut carbonisierbar. Die spezifische Energie lag nach der Konversion höher als bei der Braunkohle-Referenz.

- Der unmittelbare Vergleich der Versuche mit verschiedenen Ausgangssubstraten im Inkohlungsdiagramm zeigte, dass die Intensität (Vektorlänge) der Hydrothermalen Carbonisierung sowie die H/C- und O/C-Molverhältnisse der HTC-Biokohlen substratspezifisch sind.

- Die Energieverdichtung (bezogen auf die gesamte Trockenmasse) ist im Endergebnis abhängig von der Qualität der Ausgangssubstrate, hierbei ist besonderes Augenmerk auf die anorganischen Verunreinigungen zu richten. Für die Interpretation der Carbonisierungsversuche sollten die Energiegehalte auch auf die organische Trockensubstanz bezogen werden.

- Die Kohlenstoffausbeute in der festen Phase (HTC-Biokohle) ist stark substratabhängig. Die C-Ausbeute der HTC-Biokohle aus Speiseresten lag bei marginalen 48,5 %. Die weiteren HTC-Biokohlen aus den organischen Siedlungsabfällen hingegen weisen ein Spektrum zwischen 65 und 77 % auf.

- Die Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie eine Verlängerung der Reaktionszeit führen zu einer gesteigerten Energieverdichtung.

- Die Verwendung anorganischer Zusatzstoffe (z. B. Calciumcarbonat) verringert die Energiedichte der HTC-Biokohlen wegen der zusätzlichen Anteile an anorganischen Inhaltsstoffen. Bei Wiederverwendung von Prozesswasser können sich die anorganischen Bestandteile erhöhen.

7 Carbonisierungsversuche mit sonstigen Reststoffen

7.1 Übersicht

Neben den organischen Siedlungsabfällen wurden weitere Substratgruppen untersucht, deren Ergebnisse in folgenden Abschnitten dargestellt werden:

- landwirtschaftliche Reststoffe:
  - Stroh
  - Gärrest
  - Maissilage
- gewerbliche Reststoffe
  - Biertreber
  - Rübenschnitzel (Melasseschnitzel)
  - Holzspäne
  - Citrusfrüchte
- Klärschlämme
  - Faulschlamm
  - Primärschlamm
- Monosubstrate
  - Zucker
  - Stärke

Nachfolgend werden für jede Substratgruppe die Ergebnisse der Carbonisierungsversuche mit den wesentlichen Informationen unter Verwendung des Inkohlungsdiagramms, des Kohlenstoff-Brennwert-Diagramms und der Kohlenstoffverteilung zusammengefasst.

7.2 Landwirtschaftliche Reststoffe (Stroh, Gärrest und Maissilage)

7.2.1 Stroh

Das Stroh wurde in Ballenform von landwirtschaftlichen Betrieben der Region zur Verfügung gestellt. Aufgrund der Stückigkeit wurden die Strohhalme mittels Schneidmühle auf eine Korngröße von < 10 mm geschreddert.

Die benötigte Probenmenge wurde direkt in den Reaktionsraum gegeben und mit Verdünnungswasser bzw. Reaktionswasser (Prozesswasser eines vorangegangenen Versuchs) versetzt. Die Zusätze wurden gemäß der in Kapitel 5.2 beschriebenen Vorgehensweise hinzugefügt.

Die Versuchsreihe beinhaltet neun Versuche, bei denen die drei maßgeblichen Prozessvarianten (vgl. 4.4.3) Anwendung fanden. Die Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die in dieser Versuchsreihe verwendete Prozessführung der einzelnen Versuche. Aufgrund der Problematik, eine repräsentative Temperatur in einer nicht durchmischten, gefluteten Schüttung zu bestimmen (vgl. 4.4.4), werden die maximal erreichten Temperaturen der Versuchsdurchführung als Interpretationshilfe angegeben. Die ersten vier Versuche wurden unter Verwendung der Standardprozessvarianten durchgeführt. Die Zusätze von

Eisen(III)-oxid und Calciumcarbonat erfolgten als orientierende Versuche in den Versuchsläufen Stroh_3/4.

Bei den Versuchen Stroh_5 und Stroh_6, wurde das Prozesswasser der jeweils vorhergehenden Versuche in einer Größenordnung von etwa 1/3 der Gesamtwassermenge im Versuch zugesetzt (vgl. 5.6.1). Die Versuche sind hinsichtlich der Prozessvariante als „Testexperiment“ dargestellt, die als Zwischenschritt zur optimierten Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ mit erhöhten Aufschlusstemperaturen zu betrachten ist.

Tabelle 7.1: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Stroh

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
Stroh_1	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 195 °C	keine
Stroh_2	10 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 195 °C	keine
Stroh_3	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ T_{max} = 215 – 220 °C	Eisen(III)-oxid
Stroh_4	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ T_{max} = 215 °C	Calciumcarbonat
Stroh_5	6,5 Stunden	mit Innenbehälter	„Testexperiment“ T_{max} = 225 °C	Prozesswasser
Stroh_6	3,5 Stunden	mit Innenbehälter	„Testexperiment“ T_{max} = 230 °C	Prozesswasser
Stroh_7	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = > 230 °C	H_2O_2
Stroh_8/9	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = > 230 °C	H_2O_2 Prozesswasser

Die drei letzten Versuche (Stroh_7/8/9) wurden unter Verwendung der Versuchsvariante ohne Innenbehälter sowie der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ gefahren. Die Versuche Stroh_8/9 sind mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) sowie ebenfalls mit Prozesswasser des jeweils vorangegangenen Versuchs versetzt worden. Hierbei wurde der Großteil an Zusatzwasser aus dem Prozesswasser (Filtrat) des vorangegangenen Versuchs verwendet. Da nicht die komplett benötigte Menge an Zusatzwasser aus dem vorangegangenen Versuch als Filtrat aus der Separation (vgl. 5.4) generiert werden konnte, musste der fehlende Anteil durch VE-Wasser ergänzt werden. Dies beinhaltet eine Verdünnung von ca. 1:2 (VE-Wasser:Prozesswasser).

In der Abbildung 7.1 sind die Ergebnisse der Versuche im Inkohlungsdiagramm dargestellt. Bei dieser Substratgruppe, welche als „harte Biomasse“ zu bezeichnen ist, zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Prozessvarianten.

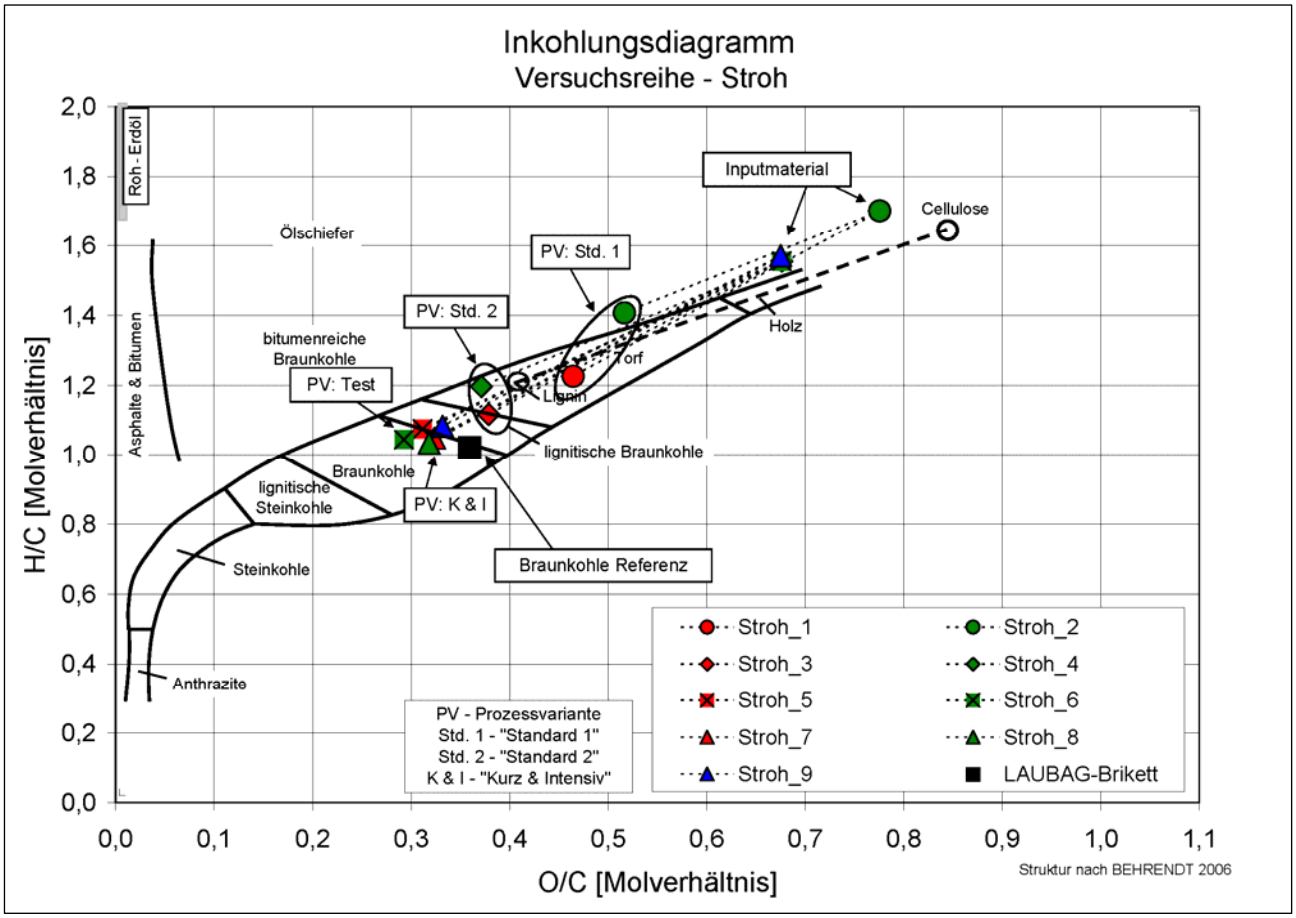

Abbildung 7.1: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Stroh

Die beiden Versuche Stroh_1 und 2 mit der PV: Std. 1 liegen mit ihren Molverhältnissen im Bereich von Lignin und Torf. Die beiden Versuche zeigen aber aufgrund ihrer unterschiedlichen Temperaturen deutlich abweichende Ergebnisse. Der Versuch Stroh_2 wurde, wie in Tabelle 7.1 dargestellt, lediglich zehn Stunden oberhalb der maßgeblichen Temperatur von 180 °C gehalten. Hinzu kommt, dass bei dem Versuch Stroh_1 die Verweilzeit bei der Maximaltemperatur (195 °C) länger war. Anhand der Vektorlänge ist zu erkennen, dass der Versuch Stroh_2 aufgrund der niedrigeren Temperatur eine geringere Intensität der Umsetzung als der Versuch Stroh 1 zeigte.

Im Vergleich zu den anderen Prozessvarianten ist hier zu beachten, dass der Ausgangspunkt (Analyse des Inputs) dieser beiden Versuche ein erhöhtes O/C- und H/C-Molverhältnis aufweist. Die Versuche Stroh_1/3/4 können deshalb trotz unterschiedlicher Prozessparameter hinsichtlich der Intensität der Umsetzung (Vektorlänge) als gleichwertig betrachtet werden.

Bei den zwei Versuchen Stroh_3 und 4 mit der PV: Std. 2 wird im Unterschied zu den Versuchen mit der PV: Std. 1 im besten Fall sogar der Bereich der lignitischen Braunkohle erreicht.

Die Versuche mit den Prozessvarianten „Testexperiment“ sowie „Kurz & Intensiv“ führten zur intensivsten Umsetzung dieses Ausgangssubstrats und sind mit ihren Produkten alle im Bereich der Braunkohle anzutreffen.

Diese Ergebnisse lassen die Aussage zu, dass „härtere Biomasse“ unter erhöhten Temperaturen erfolgreicher umgewandelt werden kann.

Die Abbildung 7.2 stellt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dar.

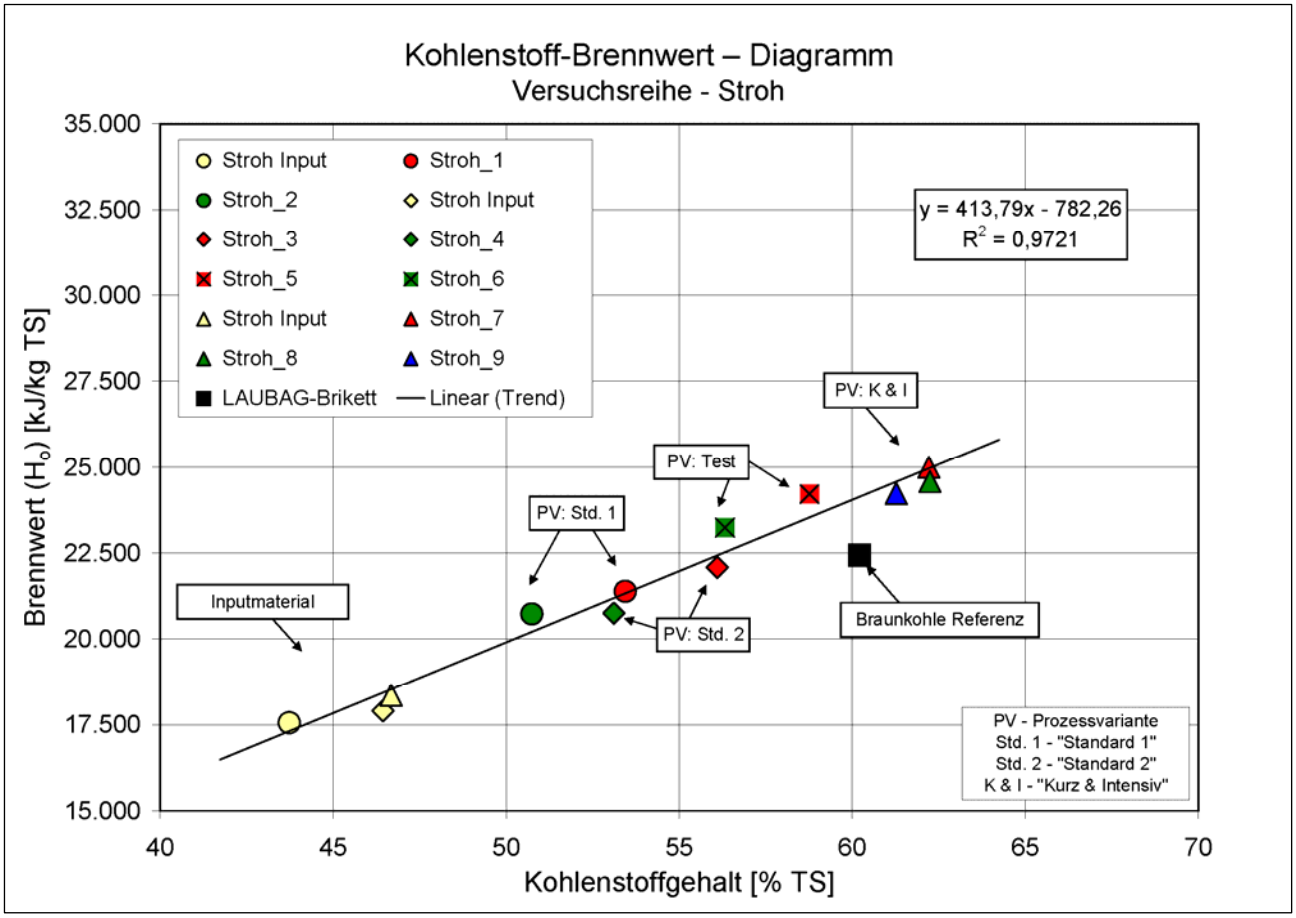

Abbildung 7.2: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Stroh

In dieser Darstellung ist die Streuung innerhalb einer Versuchsvariante ausgeprägter als im Inkohlungsdiagramm. Die Versuchsvariante „mit Innenbehälter“ (vgl. 4.4.2) zeigt die größten Abweichungen, da weder die Temperaturen in der Füllmasse noch die Konzentrationen in dieser Betriebsweise von Versuch zu Versuch konstant zu halten waren.

Unter Berücksichtigung des Startpunktes (Inputanalyse) erbrachten die Versuche mit den Standardvarianten eine analoge Erhöhung der Energiedichte. Der geringere energetische Gehalt der HTC-Biokohle von „Stroh_4“ ist durch den Einsatz von Calciumcarbonat begründet (vgl. Kapitel 5 und 6), der den anorganischen Anteil erhöht.

Der Versuch Stroh_2 zeigt wiederum die geringste Erhöhung der Energiedichte. Wie bereits zu Abbildung 7.1 erwähnt, ist dieser Unterschied zu Versuch Stroh_1 auf die unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen.

Die Versuche mit den Testexperimenten (Stroh_5/6), welche in Abbildung 7.1 ähnliche Umsetzungsintensitäten präsentierten, weisen bei der energetischen Verdichtung (Abb. 7.2) Unterschiede auf. Die Unterschiede sind in erster Linie durch den erhöhten anorganischen Anteil in der HTC-Biokohle Stroh_6 zu erklären. Dies liegt in der Versuchsdurchführung begründet, in der mehrere Druckentlastungen erforderlich waren, um die hohen Temperaturen zu erreichen. Hierdurch wurde eine Wassermasse von 2,8 kg als Kondensat aus dem Reaktionsraum ausgetragen. Mit dem Wasserdampf wurden auch organische Bestandteile ausgetragen, was dazu führte, dass hierdurch der organische Anteil der HTC-Biokohle um ca. 5 %-Punkte gesenkt wurde. Das führte zu einer entsprechenden Verringerung des spezifischen Brennwerts in der Trockensubstanz. Die Umsetzungsintensität ist gemäß Abbildung 7.1 gleichwertig.

Die besten Ergebnisse gemäß Abbildung 7.2 liefern die Versuche (Stroh_7/8/9), die mit der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ durchgeführt wurden. Hier wird eine Erhöhung des Brennwerts von ca. 7.000 kJ/kg TS erreicht. Die Kohlenstoffgehalte steigen um ca. 15 %-Punkte.

Hinsichtlich der Verwendung von bereits beladenem Prozesswasser zeigen sich sogar geringe negative Effekte. Mit jeder Wiederverwendung scheint die Energieverdichtung abzunehmen. Der Energieinhalt der organischen Substanz verringerte sich mit jedem Zyklus um ca. 200 kJ/kg oTS.

Um abschließend praxisnahe Ergebnisse bzw. Effekte zu erhalten, ist eine höhere Zahl an Wiederverwendungszyklen anzustreben. Zusätzlich ist eine Analyse der anorganischen Anteile in der flüssigen Phase unabdingbar, um mögliche Verschleppungseffekte zu erfassen.

Die nächste Abbildung 7.3 zeigt die Verteilung des Kohlenstoffs in den drei Produktphasen: fest, flüssig und gasförmig bei der Bilanzierung für landbauliche Zwecke. In der Darstellung stehen die vier verschiedenen Versuchsvarianten zur differenzierten Betrachtung nebeneinander. Das rote Dreieck nebst Datenwert steht für den Mittelwert.

Im Vergleich der Prozessvarianten ist tendenziell erkennbar, dass die Prozessvariante „Standard 1“ durch die verminderte Umsetzung zu einer höheren C-Ausbeute in der HTC-Biokohle führt. Das Prozesswasser dieser Reihe zeigt analog hierzu die geringste Beladung mit Kohlenstoff.

Bei der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ zeigt sich ein Einfluss des Einsatzes des bereits beladenen Prozesswassers. Bis auf den ersten Versuch (Stroh_7) zeichnet sich ab, dass sich das Prozesswasser weniger aufkonzentriert. Beim ersten Versuch mit VE-Wasser ist die Verteilung des Kohlenstoffs 75,3:19,7:5,0 (fest:flüssig:gasförmig). Bei den beiden Versuchen mit Wiederverwendung steigt die C-Ausbeute in der festen Phase (HTC-Biokohle)

um ca. 3%-Punkte. Die C-Beladung der flüssigen Phase sinkt dementsprechend. Hierdurch wird die Hypothese, dass sich die C-Ausbeute bei Kreislaufführung des Prozesswassers verbessert, unterstützt. Nebenbei steigt jedoch die C-Fracht in der Gasphase leicht an, was auf eine intensivierte Reaktion hinweist.

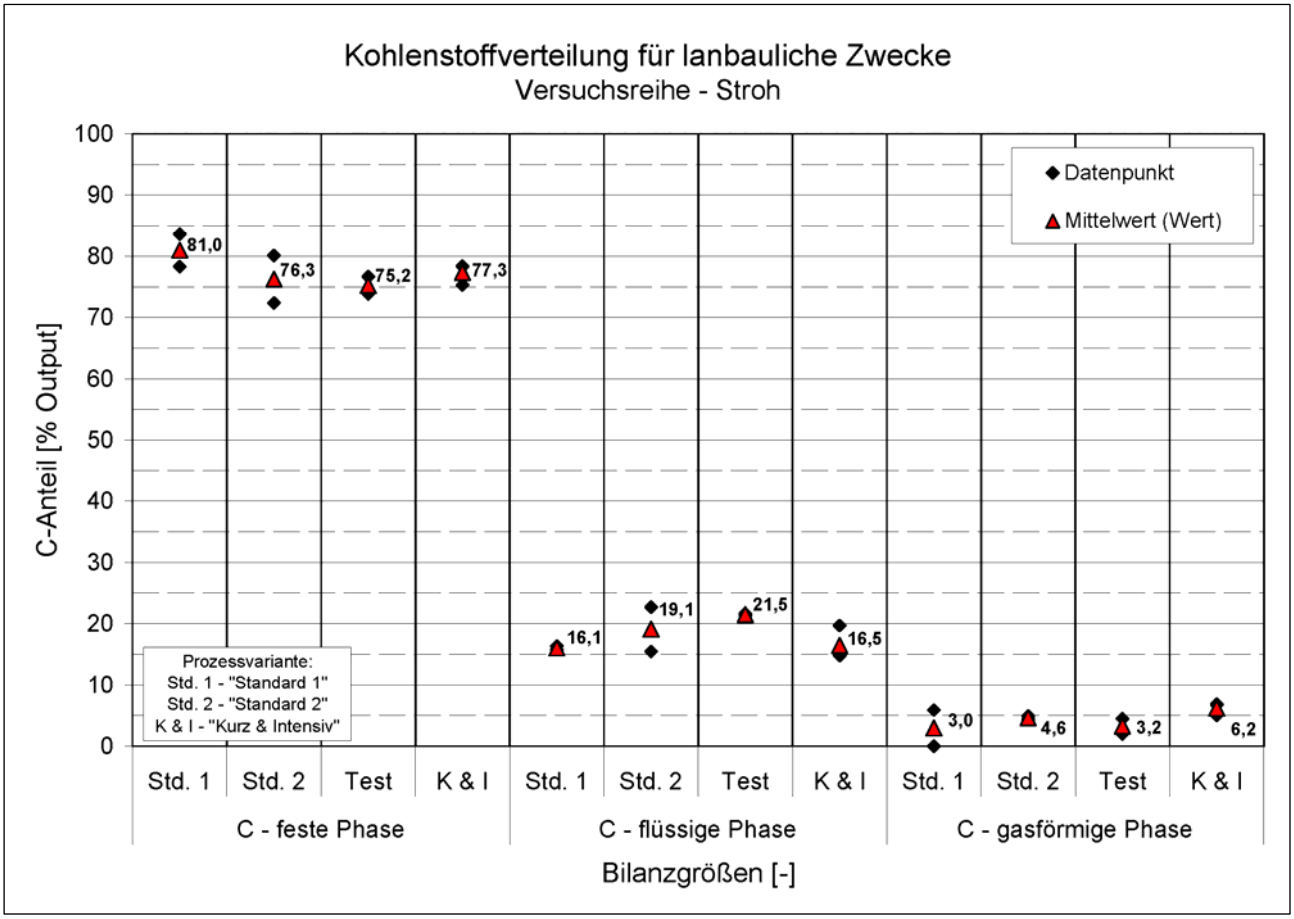

Abbildung 7.3: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Stroh

Für die gesamte Versuchsreihe mit dem Ausgangssubstrat Stroh ergibt sich eine gemittelte Kohlenstoffverteilung von 77,8:17,7:5,0 (fest:flüssig:gasförmig).

Resümee der Versuchsreihe Stroh

Die Versuchsreihe zeigt, dass Substrate, die der „härteren Biomasse“ zuzuordnen sind, für eine intensivere Umsetzung höhere Temperaturen benötigen.

Bei den orientierenden Versuchen mit Prozesswasser-Wiederverwendung sind geringe Einflüsse erkennbar geworden:

- Die C-Ausbeute in der festen Phase steigt mit zunehmender Zyklus-Zahl an
- Die Energiedichte nimmt jedoch geringfügig ab
- Der C-Gehalt in der Gasphase nahm tendenziell ab

Ferner zeigte sich, dass eine Druckentlastung während des Prozesses, bei der erhebliche Teile an Wasserdampf aus dem System ausgeschleust werden, zu einem deutlichen Verlust an organischer Substanz führt. Dies ist auf den gleichzeitigen Austrag von flüchtigen Inhaltsstoffen zurückzuführen.

Des Weiteren ist ein Zusammenhang zwischen Umsetzungsintensität und C-Ausbeute in der HTC-Biokohle erkennbar. Bei höheren Reaktionstemperaturen, die eine gesteigerte Umsetzung hervorrufen, war der C-Anteil in der festen Phase tendenziell verringert.

7.2.2 Gärrest

Der untersuchte Gärrest war der mit einer Schneckenpresse abgetrennte feste Rückstand einer landwirtschaftlichen Biogasanlage in Marienmünster (Kreis Höxter). Dieser bestand hauptsächlich aus Überresten der Fasern der lignocellulosehaltigen Inputsubstrate (Maissilage, Triticale, Stroh aus der Festmistfraktion, Acker- und Sudangras) der Biogasanlage. Zusätzlich wurde Gärsubstrat (unseparierter Gärrest) verwendet. Dieses wurde aus dem Nachgärbehälter der Biogasanlage entnommen.

Wie in Tabelle 7.2 dargestellt, wurde in einem Fall das Prozesswasser vorangegangener Versuche verwendet. Bei dem Versuch Gärrest_4 mit unsepariertem Gärrest (Gärsubstrat) wurde der pH-Wert aufgrund seines hohen Werts (ca. 8,0) und der starken Pufferkapazität des Ausgangssubstrates mit Zitronen- und Schwefelsäure auf < 5,0 abgesenkt.

Tabelle 7.2: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Gärrest

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
Gärrest_1	14 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 200 °C	keine
Gärrest_2	11 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 200 °C	keine
Gärrest_3	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ T_{max} = 215 °C	Calciumcarbonat Prozesswasser Eisen(III)-oxid
Gärrest_4	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 230 °C	Säuren Eisen(III)-oxid

In Abbildung 7.4 sind die Ergebnisse im Inkohlungsdiagramm abgebildet.

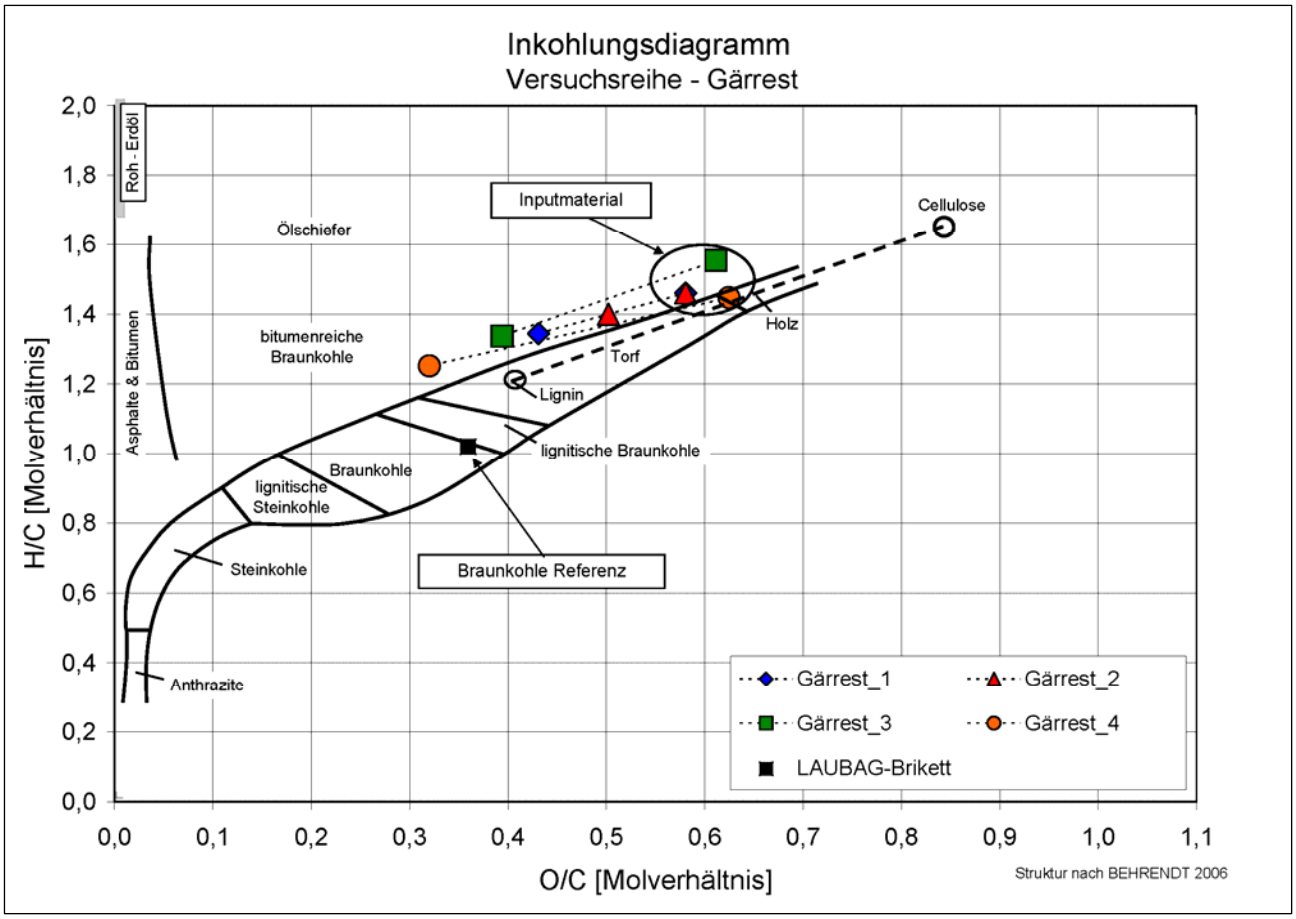

Abbildung 7.4: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Gärrest

Es ist ersichtlich, dass diese Substratgruppe im Vergleich mit anderen Substraten eine wesentlich geringere Intensität der Umsetzung aufweist. Der Versuch Gärrest_2 zeigt beispielsweise nur einen sehr geringen Unterschied der Molverhältnisse der Input- und Outputmaterialien.

Die intensivste Umsetzung ist bei dem Versuch Gärrest_4 (unseparierter Gärrest) zu beobachten, welcher mit der PV: K & I durchgeführt wurde. Hierbei weist das im Vergleich mit der Braunkohle-Referenz niedrigere O/C-Molverhältnis und höhere H/C-Molverhältnis auf einen höheren spezifischen Energieinhalt bezogen der organischen Inhaltsstoffe hin (vgl. Kapitel 5 und 6).

Die Abbildung 7.5 stellt die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dar.

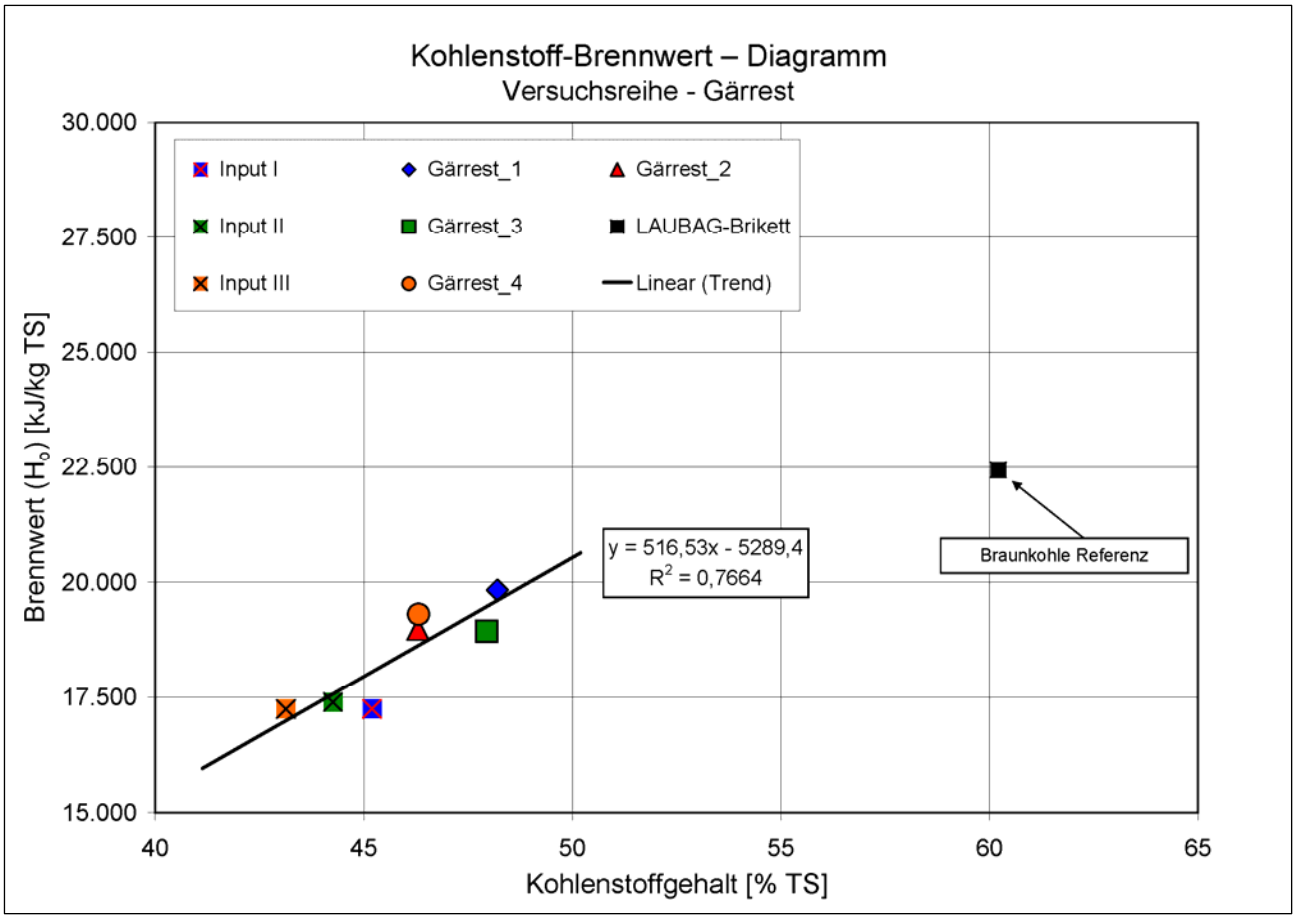

Abbildung 7.5: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Gärrest

Auch bei der Darstellung des Brennwerts (Abb. 7.5) zeigt sich die schwache Umsetzung der Ausgangssubstrate. Der Energiegehalt der HTC-Biokohlen im Vergleich mit ihren Ausgangssubstanzen steigt lediglich um 1.500 bis 2.500 kJ/kg TS. Der Kohlenstoffgehalt steigt bei den Versuchen Gärrest_1/3/4 um ca. 3 %-Punkte. Bei dem Versuch Gärrest_2 zeigt sich eine vernachlässigbare Steigerung der C-Konzentration um 1 %-Punkt. Hierbei sind jedoch, wie in Kapitel 5 und 6 erläutert, die anorganischen Bestandteile zu berücksichtigen, die bei 15 – 25 % TS liegen.

In Abbildung 7.6 ist die Verteilung des Kohlenstoffs in den Reaktionsprodukte zu sehen.

Der Versuch mit der höchsten C-Ausbeute in der festen Phase ist der Versuch Gärrest_3. Hier wurden nahezu 80 % des Kohlenstoffs in der HTC-Biokohle gebunden.

Für die gesamte Versuchsreihe mit Gärrest als Ausgangssubstrat ist im Mittel eine Verteilung von 74,1:17,4:8,5 anzugeben.

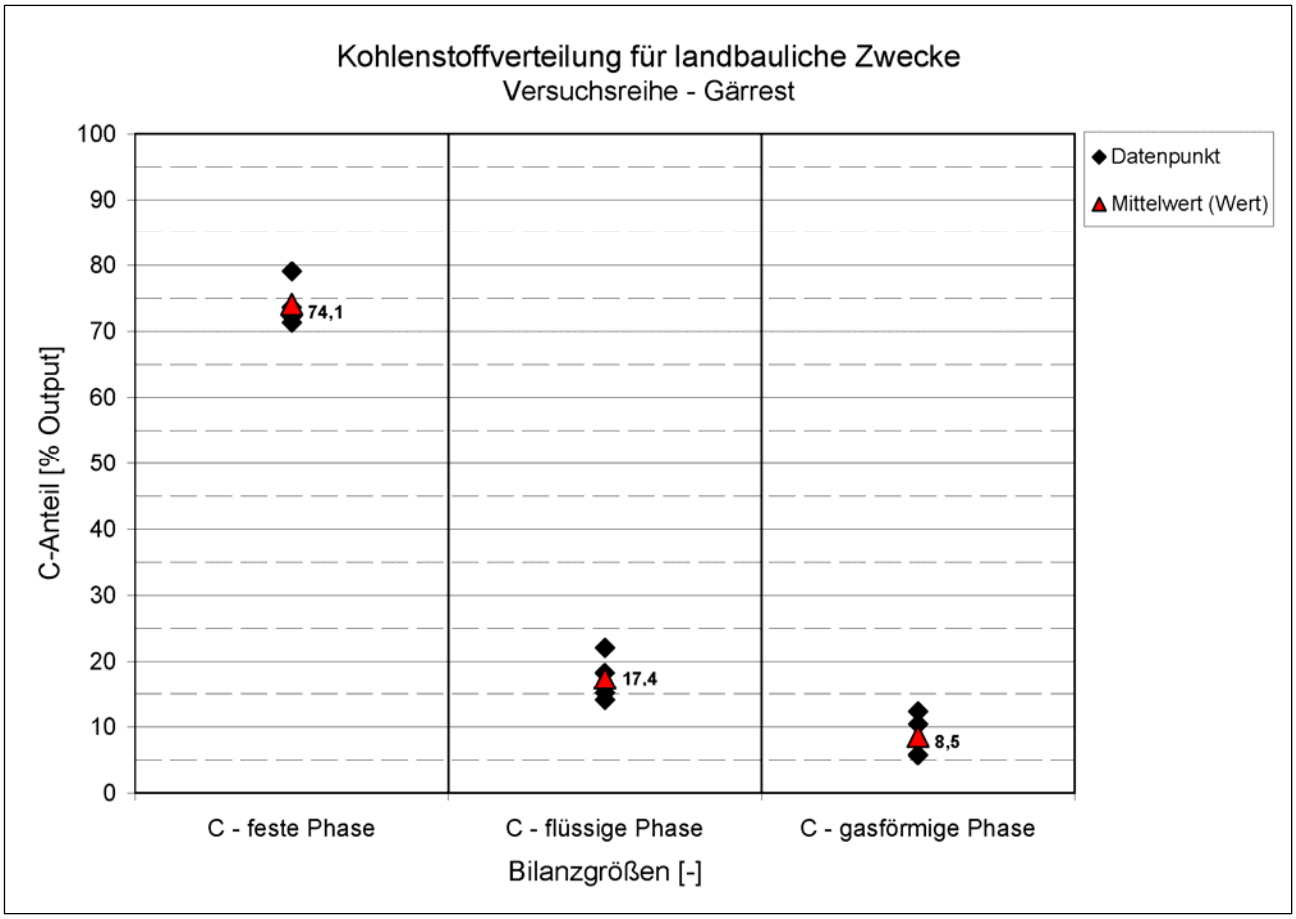

Abbildung 7.6: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Gärrest

Resümee der Versuchsreihe Gärrest

Dieser Stoffstrom, dessen organische Bestandteile ein hohes energetisches Potenzial – vergleichbar mit Holz – besitzen (vgl. Abb. 7.5), sollte im Grundsatz relativ gut carbonisierbar sein. Jedoch zeigte sich eine geringe Umsetzungsintensität, die auf den hohen pH-Wert (> 7) und das Pufferungsvermögen des Substrates zurückgeführt werden kann.

Es kann die Hypothese aufgestellt werden, dass ein säurekatalytischer Aufschluss (vgl. Kapitel 12.2) nicht in der gewünschten Form stattfinden kann. Beim Versuch Gärrest_4 waren > 650 mL konzentrierte Schwefelsäure nötig, um den pH-Wert adäquat einzustellen. Die Versuchsreihe zeigte wiederum analog zur Versuchsreihe Stroh, dass faserige, lignocellulosehaltige Substrate („harte Biomasse“) bei höheren Reaktionstemperaturen besser umgesetzt werden.

Die Hydrothermale Carbonisierung dieses Stoffstroms muss noch erheblich optimiert werden, um im Hinblick auf die energetische Nutzung der HTC-Biokohlen zu einem erfolgreichen Ergebnis zu führen.

7.2.3 Maissilage

Die drei Versuche dieser Versuchsreihe wurden im Rahmen von studentischen Arbeiten durchgeführt (Diplomarbeit und Projektarbeit). Die eingesetzte Maissilage stammte von zwei Biogasanlagen aus dem Kreis Höxter und wurde direkt von dem Silageplatz der Anlagen entnommen.

Die Lagerung der Maissilage erfolgte in geschlossenen 60-Liter-Fässern unter Labortemperatur. Um eine biologische Umsetzung einzudämmen, wurden diese verdichtet in den Fässern eingelagert. Beim Verdichten wird die Luft aus den Poren der Schüttung verdrängt und hierdurch eine aktive aerobe Biozönose unterdrückt (Silierung).

Die Tabelle 7.3 gibt die angewendete Prozessführung wieder.

Die ersten beiden Versuche wurden mit der Prozessvariante „Standard 1“ durchgeführt. Beim dritten Versuch wurde das Ausgangssubstrat unter optimierten Bedingungen ohne Innenbehälter und mit erhöhtem Temperatur-Kick – hier mit > 230 °C statt der üblichen 215 °C – behandelt.

Tabelle 7.3: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Maisilage

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
Mais_1	11 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 195 °C	keine
Mais_2	11 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 190 °C	keine
Mais_3	13 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 2“ T_{max} = 230 °C	keine

In der Abbildung 7.7 sind die Ergebnisse der Versuche im Inkohlungsdiagramm dargestellt.

Die Veränderung der Zusammensetzung der Hauptelemente zeigt eine intensive Umsetzung dieser Substratgruppe. Das Ergebnis des optimierten Versuchs (Mais_3) lässt eine Reaktionsstrecke (Vektor) bis in den Braunkohlebereich erkennen.
Unter Betrachtung des Startpunktes des Vektors des Versuchs Mais_1 zeigt sich ebenfalls ein starker Umsatz (Vektorlänge) bei diesem Versuch.

Der Reaktionsweg (Richtung des Vektors) dieser Substratgruppe gibt den klassischen Inkohlungspfad von Biomasse (Bereiche des Inkohlungsdiagramms) wieder.

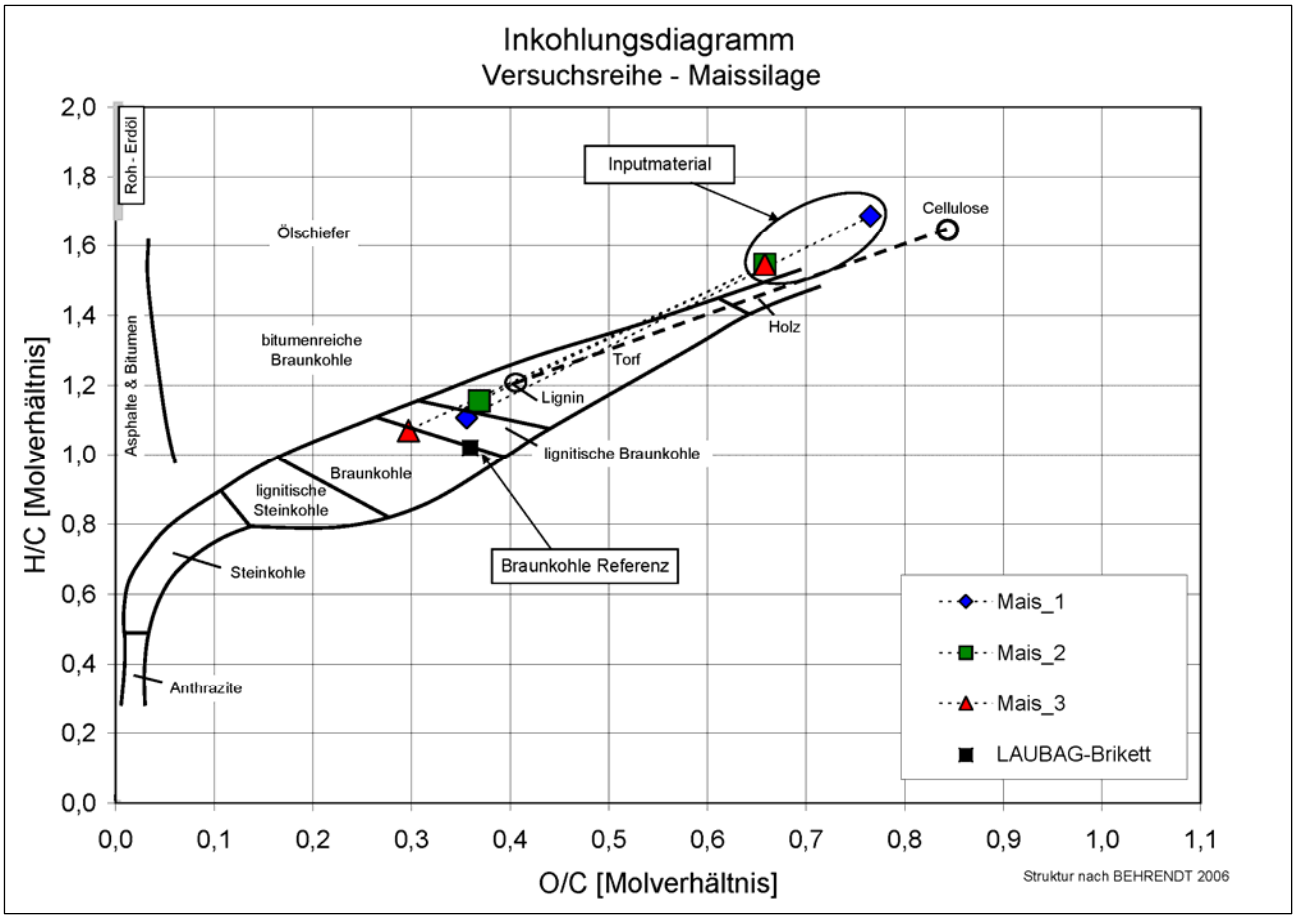

Abbildung 7.7: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Maissilage

Im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm in der Abbildung 7.8 sind die Erfolge der energetischen Verdichtung dargestellt.

Die bereits angesprochene Reaktivität des Substrates ist auch in dieser Bewertungsform gut erkennbar. Jedes Produkt (HTC-Biokohle) kann hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes und des Energiegehalts als absolut braunkohleartig angesprochen werden.

Die energetische Verdichtung ist bei dem Versuch mit der optimierten Prozessführung am stärksten. Hier nahm der Kohlenstoffgehalt um > 18 %-Punkte zu und der Brennwert der HTC-Biokohle stieg im Vergleich zum Input-Material um 7.500 kJ/kg TS.

Bei den Versuchen Mais_1/2 erhöhte sich der Kohlenstoffgehalt um ca. 15 %-Punkte. Der Brennwert der HTC-Biokohlen lag ca. 7.000 kJ/kg TS höher als der der Input-Materialien.

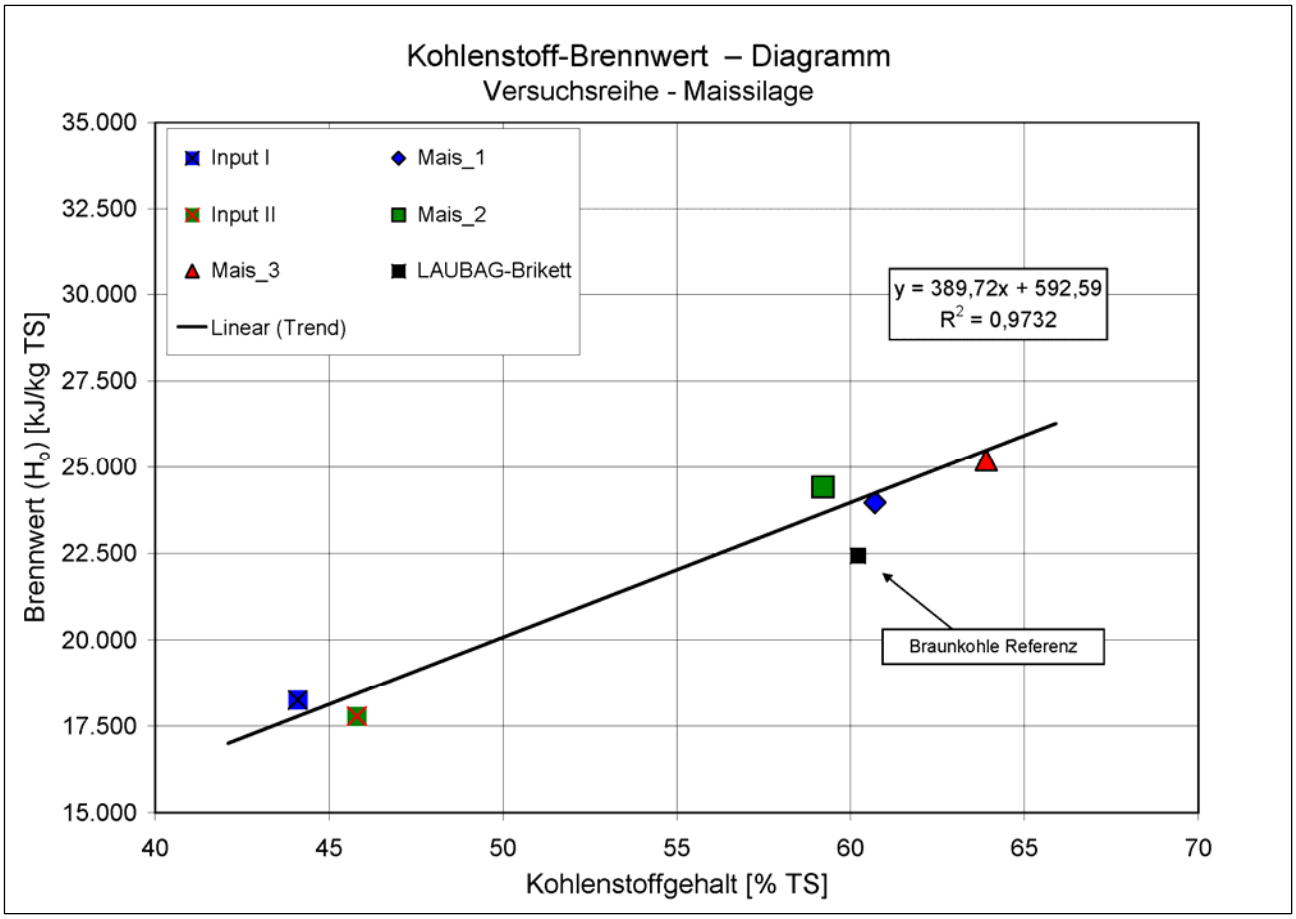

Abbildung 7.8: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Maissilage

In der folgenden Abbildung 7.9 ist die Kohlenstoffverteilung dieser Versuchsreihe abgebildet.

Bei der C-Ausbeute der HTC-Biokohle – der in der festen Phase befindliche Kohlenstoffanteil – spiegelt sich die intensive Umsetzung ein weiteres Mal wider. Die Ausbeuten in der festen Phase sind im Vergleich mit den Ausbeuten anderer Carbonisierungsversuche mit als „harte Biomasse“ bezeichneten Substraten sehr gering.

Es zeigt sich, dass der Versuch mit der optimierten Variante die Kohlenstoffausbeute in der festen Phase noch weiter verringert. Für diesen Versuch (Mais_3) kann eine Verteilung von 59,2:35,7:5,1 angeben werden.

Bei den Versuchen mit der Prozessvariante „Standard 1“ sind die Ausbeuten in der festen Phase um ca. 5 %-Punkte höher.

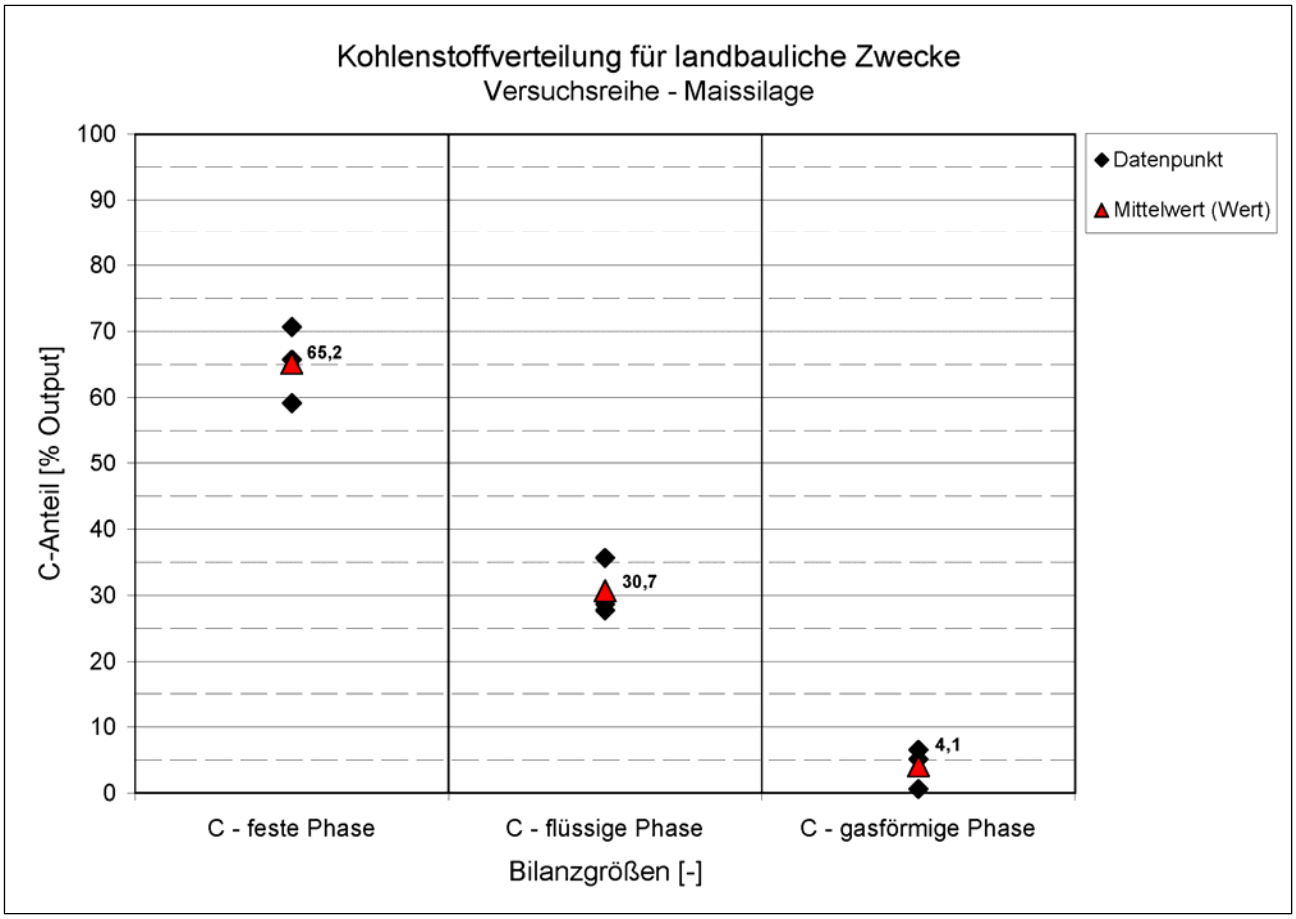

Abbildung 7.9: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Maissilage

Für die gesamte Versuchsreihe ist eine Kohlenstoffverteilung von im Mittel 65,2:30,7:4,1 anzugeben.

Resümee der Versuchsreihe Maissilage

Maissilage wird durch die Hydrothermale Carbonisierung sehr stark umgesetzt. Die HTC-Biokohlen sind hinsichtlich ihrer H/C- und O/C-Molverhältnisse braunkohleartig, die Energieverdichtung ist sehr hoch.

Die Versuchsreihe zeigte außerdem erneut, dass erhöhte Reaktionstemperaturen eine Intensivierung des Prozesses zur Folge haben, jedoch im Umkehrschluss die C-Ausbeuten in der HTC-Biokohle senken.

7.3 Gewerbliche Reststoffe (Biertreber, Rübenschnitzel, Holzspäne, Citrusfrüchte)

7.3.1 Biertreber

Dieser Abschnitt beinhaltet zwei Versuchsreihen mit Biertrebern als Ausgangssubstrat:

- zwei orientierende Versuche zur Überprüfung der generellen Carbonisierbarkeit
- sechs systematische Versuche zur Untersuchung von
  - Temperaturabhängigkeit (200 und 220 °C)
  - Verweilzeitverhalten (3, 6 und 12 h)

Biertreber sind ausgelaugte Rückstände (Gerste, Hopfen und Malz) aus der Bierherstellung, die in den meisten Fällen in der Tiermast als proteinreiches Futter verwertet werden.

Der für die orientierenden Versuche (Treber_1/2) eingesetzte Biertreber stammte aus der Privatbrauerei Meierhof (Ottbergen/Höxter). Für die systematischen Versuche wurde der Biertreber der Schlossbrauerei Rheder und der Brauerei Allersheim (Holzminden) verwendet.

Wie in den Abbildungen 7.10 und 7.11 (Inkohlungsdiagramm und Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm) erkennbar, ist die Zusammensetzung (Analysenergebnisse) der verschiedenen Biertreber (Input) trotz ihrer unterschiedlichen Herkunft weitgehend gleichartig.

Die nachfolgenden Tabelle 7.4 gibt die Prozessführung der Versuchsreihe wieder.

Bei den orientierenden Versuchen (Treber_1/2) wurde die optimierte Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ angewandt. Der Versuch Treber_2 wurde mit dem Prozesswasser unter pH-Wert-Anpassung mit Calciumcarbonat des ersten Versuchs versetzt. Zudem wurden bei diesem Versuch erhöhte Temperaturen (> 230 °C) zur Umsetzung verwendet.

Die Temperaturdifferenz von ca. 10 °C (Spitzentemperaturen) zwischen den beiden Versuchsdurchführungen der orientierenden Versuche ist durch den Füllgrad des Autoklaven bedingt. Beim Versuch Treber_1 betrug die Füllmasse ca. 19 kg, im Gegensatz zu 17 kg im Versuch Treber_2. Wegen des geringeren Volumens des Gasraums und der zusätzlichen Reaktionsmasse beim Versuch Treber_1 wurde der maximal zulässige Druck des Autoklaven von 36 bar bereits bei ca. 220 °C erreicht, während bei dem Versuch Treber_2 eine Maximaltemperatur von > 230 °C möglich war.

Tabelle 7.4: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Biertreber

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
Treber_1	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = > 220 °C	keine
Treber_2	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = > 230 °C	Calciumcarbonat Prozesswasser
BT_3h /200°C	4 Stunden	ohne Innenbehälter	200 °C	keine
BT_6h /200°C	7 Stunden	ohne Innenbehälter	200 °C	keine
BT_12h /200°C	13 Stunden	ohne Innenbehälter	200 °C	keine
BT_3h /220°C	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	220 °C	keine
BT_6h /220°C	8,5 Stunden	ohne Innenbehälter	220 °C	keine
BT_12h /220°C	14 Stunden	ohne Innenbehälter	220 °C	keine

Bei den weiteren sechs Versuchen wurden zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit zwei Temperaturbereiche (ca. 200 °C und ca. 220 °C) gewählt. Die Versuche wurden ohne Innenbehälter sowie ohne Verwendung von Zusätzen durchgeführt. Je Temperaturbereich wurden zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens drei unterschiedliche Reaktionszeiten (3 h, 6 h und 12 h) eingestellt.

In der Abbildung 7.10 sind die Ergebnisse im Inkohlungsdiagramm dargestellt.

Die orientierenden Versuche zeigen eine intensive Umsetzung, wobei der Versuch Treber_2 mit erhöhter Reaktionstemperatur sowie unter Einsatz von Zusätzen (vgl. Tabelle 7.4) im Vergleich mit dem Versuch Treber_1 eine verbesserte Umsetzung aufwies.

Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzungsintensität entspricht den Erwartungen: Sowohl die Verlängerung der Verweilzeit als auch die Erhöhung der Prozesstemperatur führen jeweils zu einer stärkeren Umsetzung des Einsatzmaterials.

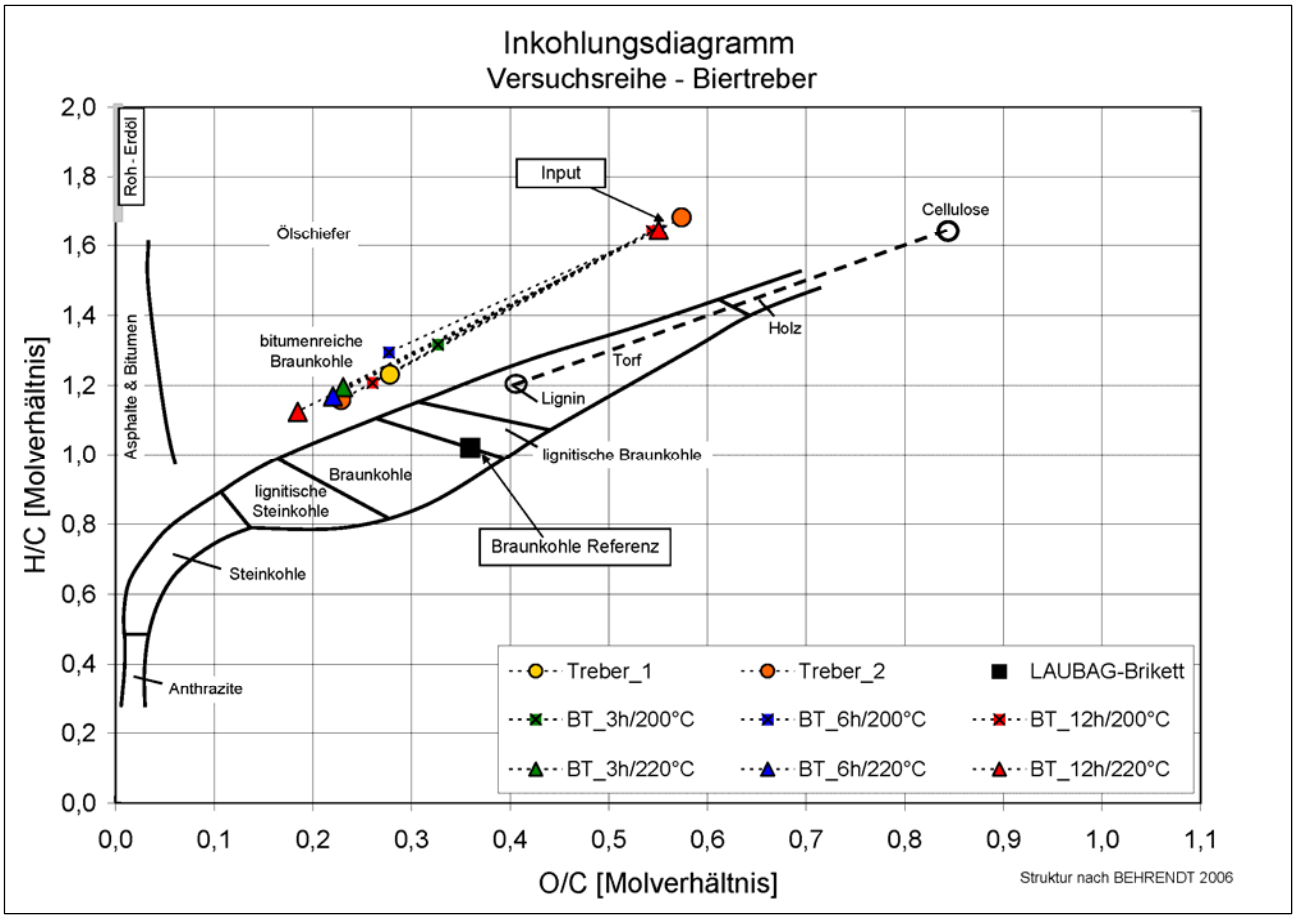

Abbildung 7.10: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Biertreber

Eine Steigerung der Reaktionstemperatur um 20 °C intensiviert die Umsetzung jedoch stärker als eine 4-fache Verweilzeitverlängerung.

Die Versuche Treber_1/2 mit der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ wurden im Gegensatz zu den anderen Versuchen nur kurz (ca. 1,5 h) auf der angegebenen Maximaltemperatur gehalten (vgl. 4.4.3). Die Differenz der maximalen Reaktionstemperaturen von ca. 10 °C ist im Inkohlungsdiagramm wieder klar erkennbar. Die HTC-Biokohle (Treber_2) führt zu gleichartigen Umsetzungsergebnissen wie die Versuche BT_3h/220°C und BT_6h/220°C. Die HTC-Biokohle des Versuchs Treber_1 hingegen liegt im Bereich von BT_12h/200°C. Dies kann näherungsweise mit der Annahme beschrieben werden, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um ca. 10 °C einer Verdopplung der Verweilzeit gleichkommt (siehe Tabelle 7.4, in der die Reaktionsdauer der Versuche angegeben ist).

In der nachfolgenden Abbildung 7.11 wird die Energieverdichtung der sieben Versuche im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dargestellt.

In dieser Darstellung weisen die Ergebnisse zwar eine deutliche Streuung auf, die Tendenzen der im Inkohlungsdiagramm wiedergegebenen Ergebnisse werden jedoch bestätigt. Im Grundsatz wurde bei allen HTC-Biokohlen eine gute energetische Verdichtung er-

reicht. Der Brennwert der HTC-Biokohlen lag mit 25.000 – 27.500 kJ/kg TS sogar deutlich höher als der Brennwert der Braunkohle-Referenz.

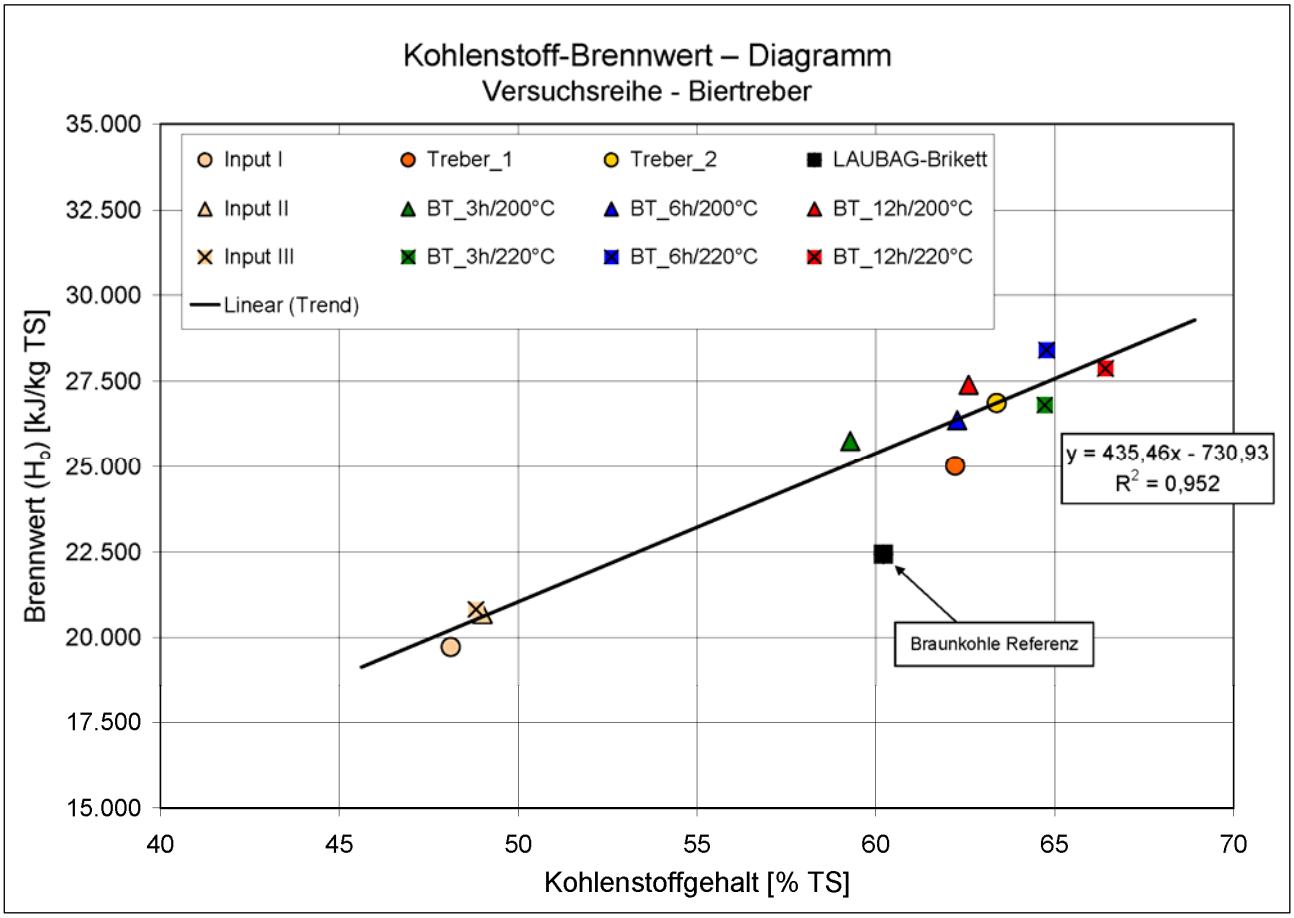

Abbildung 7.11: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Biertreber

In der Abbildung 7.12 ist die Kohlenstoffverteilung der Versuchsreihe Biertreber dargestellt.

Zwischen den beiden orientierenden Versuchen (T_1/2) wird in der Abbildung nicht differenziert, jedoch sind Unterschiede aufgrund der verschiedenen Prozessführung (siehe Tabelle 7.4) erkennbar. Beim Versuch Treber_2 ist die C-Ausbeute in der festen Phase um ca. 7 %-Punkte verringert. Dies ist auf die intensivere Umsetzung zurückzuführen, die durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bedingt ist. Ferner ist der Anteil der Kohlenstofffracht in der flüssigen Phase um ca. 2 %-Punkte erhöht.

Die C-Anteile in der Gasphase ergeben im Vergleich der beiden Versuche eine Erhöhung um ca. 4 %-Punkte beim Versuch Treber_2. Ferner stieg die Konzentration an Kohlenwasserstoffen im Prozessgas bei diesem Versuch von 1,1 % auf 2,0 % KW. Rückschlüsse auf die Wiederverwendung des Prozesswassers erlauben die beiden Versuche aufgrund der unterschiedlichen Maximal-Temperaturen nicht.

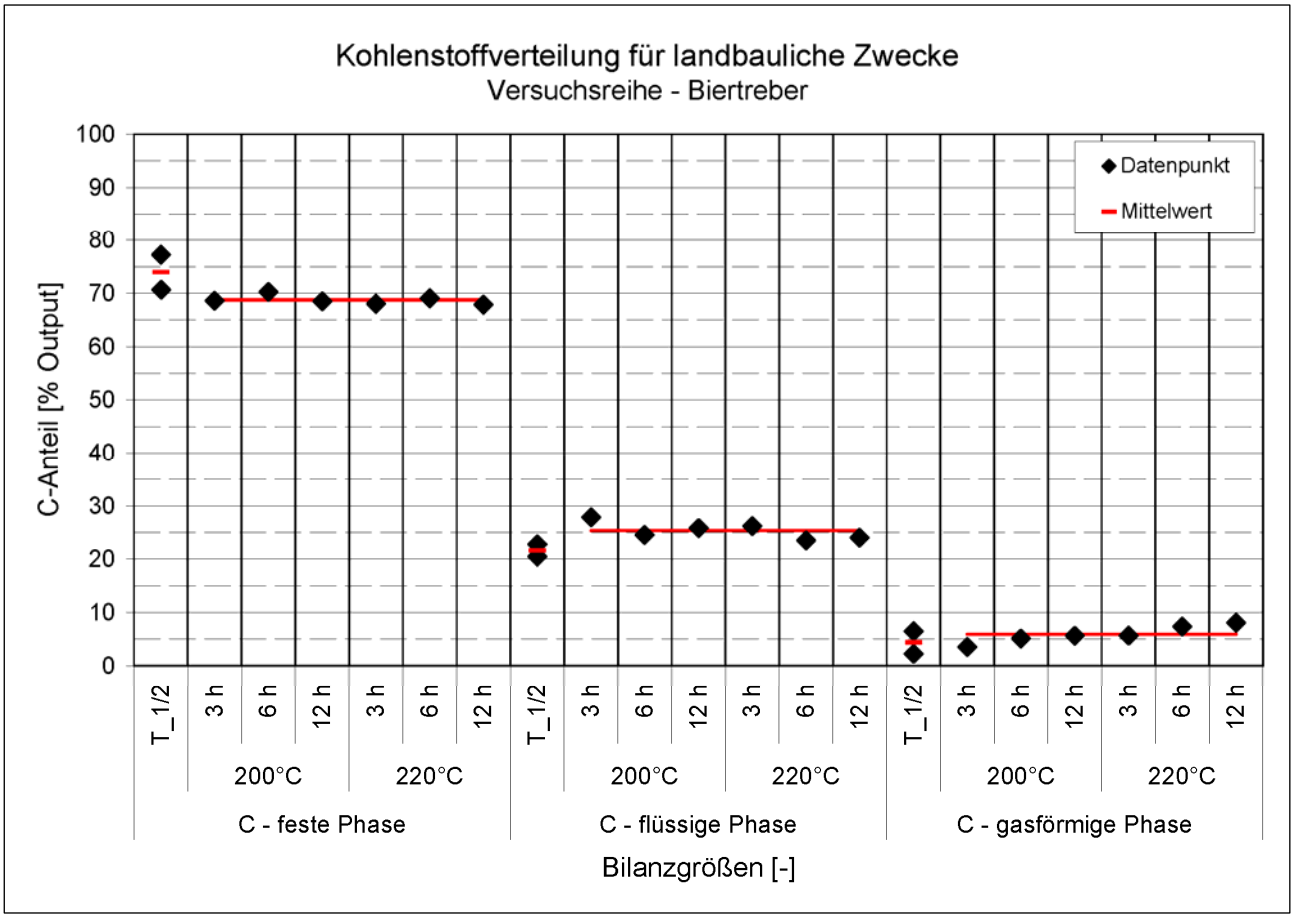

Abbildung 7.12: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Biertreber

In der differenzierten Darstellung der sechs systematischen Versuche ist bei der Betrachtung jedes einzelnen Versuches keine eindeutige Tendenz hinsichtlich der C-Ausbeute in der festen Phase in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -dauer erkennbar. Durch Vergleich der Datensätze zwischen allen Versuchen zeigt sich, dass sich der orientierende Versuch Treber_2 gleichwertig in die systematischen Versuche bei ca. 70 % Output C-Ausbeute einreiht. Im Versuch Treber_1 fällt die C-Ausbeute in dieser HTC-Biokohle mit > 75 % höher aus.

Bei der Kohlenstofffracht in der Gasphase ist eine deutliche Tendenz erkennbar. Jede Intensivierung durch Temperaturerhöhung bzw. Verweilzeitverlängerung geht mit einer Steigerung der C-Anteile in der Gasphase einher. Das spezifische Gasvolumen steigt von anfangs 31,6 NL/kg TS auf 65,7 NL/kg TS. Der CO_2-Gehalt wird hierbei jedoch nicht beeinflusst. Hingegen steigt die Konzentration an Kohlenwasserstoffen (Summenparameter mittels IR-Sensor) von 1,4 % auf 6,8 % an und gibt hierbei eine Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -verweilzeit wieder.

Die C-Verteilung dieses Substrates lag im Schnitt bei 70,1:24,4:5,5 (fest:flüssig: gasförmig).

Resümee der Versuchsreihe Biertreber

Auch die Hydrothermale Carbonisierung von Biertrebern führte zu HTC-Biokohlen mit hohen Kohlenstoffgehalten und hohen Energiedichten, die oberhalb der der Referenz-Braunkohle lagen.

Die Versuchsreihe zeigte ferner die möglichen Einflüsse durch Veränderung der Prozessparameter Reaktionstemperatur und Verweilzeit. Es ist gut erkennbar, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur die Umsetzung verstärkt, während eine Verweilzeitverdopplung sich nicht immer in einer höheren energetischen Verdichtung niederschlägt.

7.3.2 Rübenschnitzel

Die handelsüblichen, industriell getrockneten und nachträglich mit Melasse versetzten (melassierten) Rübenschnitzel wurden in größeren Chargen (50 – 100 kg) beim Raiffeisenhandel erstanden. Eingesetzt wird dieser Stoffstrom üblicherweise als Futtermittel.

Die Versuchsreihe beinhaltete sechs systematisch durchgeführte Versuche, die hinsichtlich ihrer Prozessführung in Tabelle 7.5 beschrieben sind.

Tabelle 7.5: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Rübenschnitzel

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
RS_3h /200°C	4 Stunden	ohne Innenbehälter	200 °C	keine
RS_6 h /200°C	7 Stunden	ohne Innenbehälter	200 °C	keine
RS_12h /200°C	13 Stunden	ohne Innenbehälter	200 °C	keine
RS_3h /220°C	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	220 °C	keine
RS_6h /220°C	7 Stunden	ohne Innenbehälter	220 °C	keine
RS_12h /220°C	13,5 Stunden	ohne Innenbehälter	220 °C	keine

In der Abbildung 7.13 sind die Ergebnisse im Inkohlungsdiagramm dargestellt. Wie bereits in der Versuchsreihe Biertreber ist der Unterschied der Molverhältnisse infolge unterschiedlicher Temperaturen und Verweilzeiten gut erkennbar. Ferner zeigt sich, dass die Hydrothermale Carbonisierung dieses Ausgangssubstrates innerhalb des eingezeichneten Hauptstrangs verläuft und in den Endergebnissen von Lignin bzw. lignitischer Braunkohle bis an den Bereich der lignitischen Steinkohle reicht.

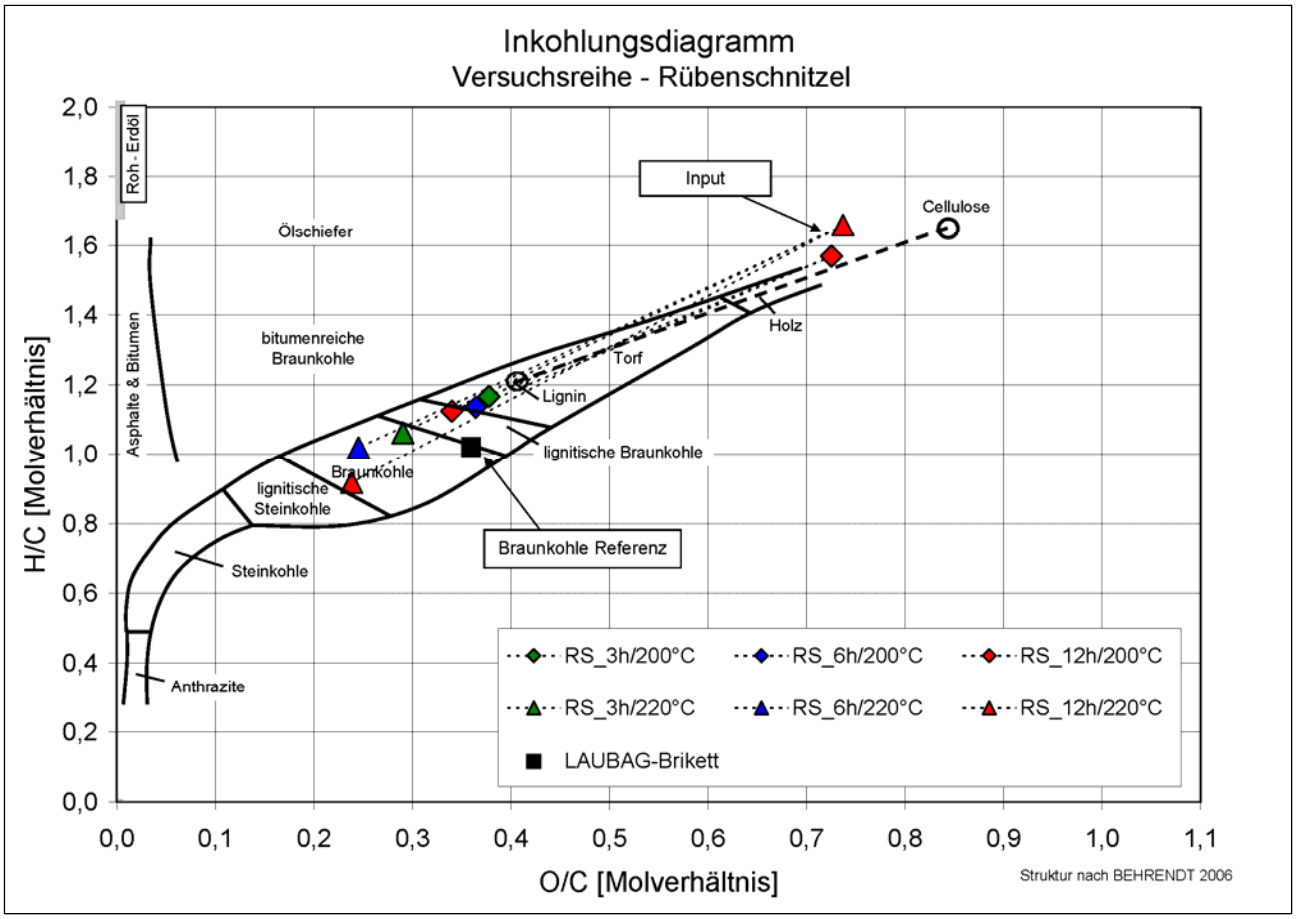

Abbildung 7.13: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Rübenschnitzel

In dieser Darstellung zeigt sich wiederum die starke Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsintensität. Die Verweilzeitverlängerung hat in dieser Versuchreihe einen ähnlich geringen Effekt wie bei der Carbonisierung der Biertreber (vgl. Abb. 7.10).

Die intensive Umsetzung der melassierten Rübenschnitzel wird mit der Länge der Vektoren (Verbindung zwischen In- und Output) erkennbar. Der Versuch bei 220 °C und zwölf Stunden Reaktionszeit zeigt eine ausgeprägte Umsetzung, welche fast bis in den Bereich der lignitischen Steinkohle reicht.

In Abbildung 7.14 sind die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm abgebildet. Innerhalb dieser Versuchsreihe zeigt sich in den Ergebnissen der energetischen Verdichtung ein hervorragendes Bestimmtheitsmaß. Die Auswirkungen der Intensivierungsmaßnahmen stellen sich noch deutlicher dar als im Inkohlungsdiagramm. Hinsichtlich des Brennwerts sind alle Ergebnisse oberhalb oder zumindest gleichwertig im Vergleich mit der Braunkohle-Referenz. Zwischen den beiden unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (200 und 220 °C) ist eine Differenz des Brennwerts von bis zu 2.500 kJ/kg TS und des Kohlenstoffgehaltes von bis zu 5 %-Punkten erkennbar. Die HTC-Biokohlen aus den Versuchen mit Reaktionszeiten von sechs und zwölf Stunden zeigen sich in dieser Darstellung als nahezu gleichwertig.

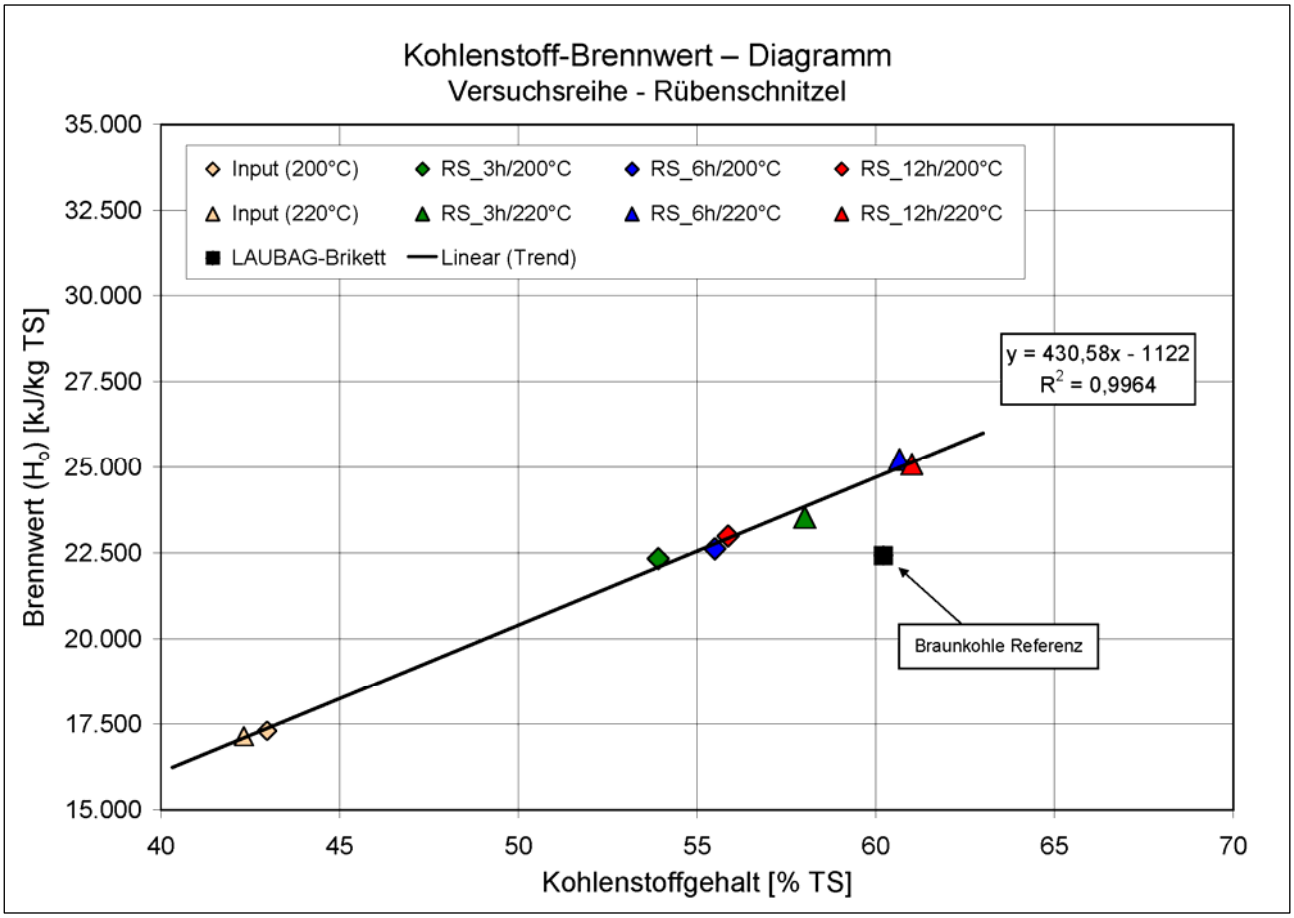

Abbildung 7.14: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Rübenschnitzel

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuche mit Biertrebern ist bei den melassierten Rübenschnitzeln der Einfluss der Verweilzeit auf die Umsetzung damit etwas geringer. Der Temperatureinfluss ist bei beiden Substraten als vergleichbar anzunehmen.

Die Abbildung 7.15 zeigt die Verteilung des Kohlenstoffs in die drei Produktphasen. In der differenzierten Darstellung jedes einzelnen Versuches sind einige Tendenzen hinsichtlich der C-Ausbeute in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit ersichtlich.

Die C-Ausbeute in der festen Phase (HTC-Biokohle) sinkt im Mittel um ca. 4,5 %-Punkte bei den Versuchen im höheren Temperaturbereich. Mit zunehmender Verweilzeit steigt die C-Ausbeute in der festen Phase leicht an. Diese Zunahme ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt.

Die Erkenntnisse lassen sich ebenfalls auf die Kohlenstoffbeladung der flüssigen Phase beziehen. Die Verteilung in der festen und der flüssigen Phase verhält sich gegenläufig. Deutlich zeigt sich bei den Versuchen im Temperaturbereich von 200 °C, dass die Beladung der flüssigen Phase mit Kohlenstoff bei Verlängerung der Reaktionsdauer sinkt. Daraus wird erkennbar, dass bei Verlängerung der Reaktionszeit der Kohlenstoff zunehmend in die feste Matrix eingebunden wird.

Weitere interessante Tendenzen werden für die Kohlenstoffanteile in der Gasphase erkennbar. Im Gegensatz zu der Versuchsreihe Biertreber zeigt sich hier, dass mit jeder Intensivierung durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer das spezifische Gasvolumen sinkt. Der Vergleich der Versuche bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen ergibt, dass sich bei einer Intensivierung der Reaktion durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur der Kohlenstoffanteil in der Gasphase erhöht.

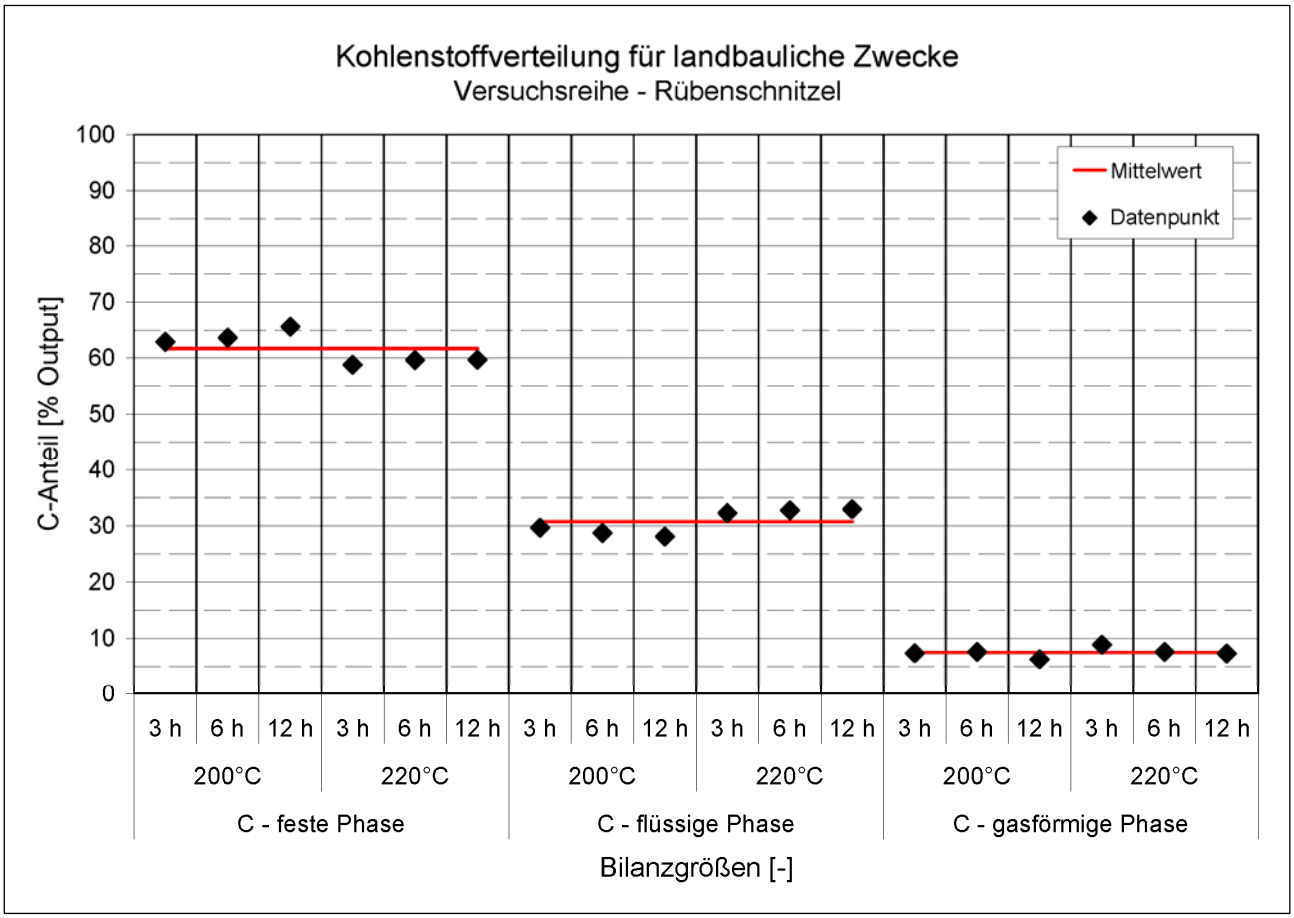

Abbildung 7.15: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Rübenschnitzel

Das spezifische Gasvolumen bei den Versuchen mit 200 °C sinkt von anfangs 55,1 NL/kg TS (RS_3h/200°C) auf 47,4 NL/kg TS (RS_6h/200°C). Bei den Versuchen mit 220 °C sinkt das spezifische Gasvolumen von 64,3 NL/kg TS (RS_3h/220°C) bis auf 50,8 NL/kg TS beim Versuch RS_12h/220°C. Die Kohlenwasserstoffkonzentrationen steigen bei beiden Temperaturbereichen mit jeder Verweilzeitverlängerung leicht an. Hierdurch steigt die Konzentration an Kohlenwasserstoffen (Summenparameter mittels IR-Sensor) von 0,8 % auf 1,7 % an. Der CO_2-Gehalt in der gasförmigen Phase wird nicht beeinflusst.

Für die gesamte Versuchsreihe ist im Schnitt eine C-Verteilung von 61,7:30,8:7,5 (fest:flüssig:gasförmig) anzugeben.

Resümee der Versuchsreihe Rübenschnitzel

Die Versuchsreihe mit Rübenschnitzeln zeigte im Vergleich mit der Versuchsreihe Biertreber zwar substratspezifische Unterschiede, aber analog zur Versuchsreihe mit Biertrebern konnten die gleichen Wirkungen bei der Veränderung der Prozessparameter Reaktionstemperatur und Verweilzeit beobachtet werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur steigerte maßgeblich die Umsetzungsintensität. Eine Verweilzeitverdopplung von sechs auf zwölf Stunden brachte jedoch kaum Unterschiede hinsichtlich der energetischen Verdichtung.

Die Intensivierung durch Erhöhung der Reaktionstemperatur um 20 °C geht in diesem Fall mit einem Verlust an Kohlenstoff in der festen Phase von bis zu 4,5 %-Punkten einher, wodurch die flüssige Phase mit Kohlenstoff angereichert wurde.

7.3.3 Holzspäne

Die eingesetzten Holzspäne waren Reststoffe aus einer Tischlerei im Kreis Höxter. Es handelte sich im Grundsatz um einen Abfallstoff, da der Sichtbefund nicht nur auf naturbelassene Hölzer schließen ließ, sondern u. a. Reste von Spanplatten zu erkennen waren.

In dieser Versuchsreihe wurden drei Versuche durchgeführt. Der zweite und dritte Versuch wurden jeweils mit dem Prozesswasser des vorangegangenen Versuchs versetzt. Ferner wurde Calciumcarbonat zur pH-Wert-Anpassung verwendet (vgl. 5.6.1).

Die Tabelle 7.6 gibt die Übersicht über die angewendeten Versuchsbedingungen.

Tabelle 7.6: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Holzspäne

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
Holz_1	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 235 °C	keine
Holz_2	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 230 °C	Calciumcarbonat Prozesswasser
Holz_3	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 235 °C	Calciumcarbonat Prozesswasser

In Abbildung 7.16 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe im Inkohlungsdiagramm dargestellt.

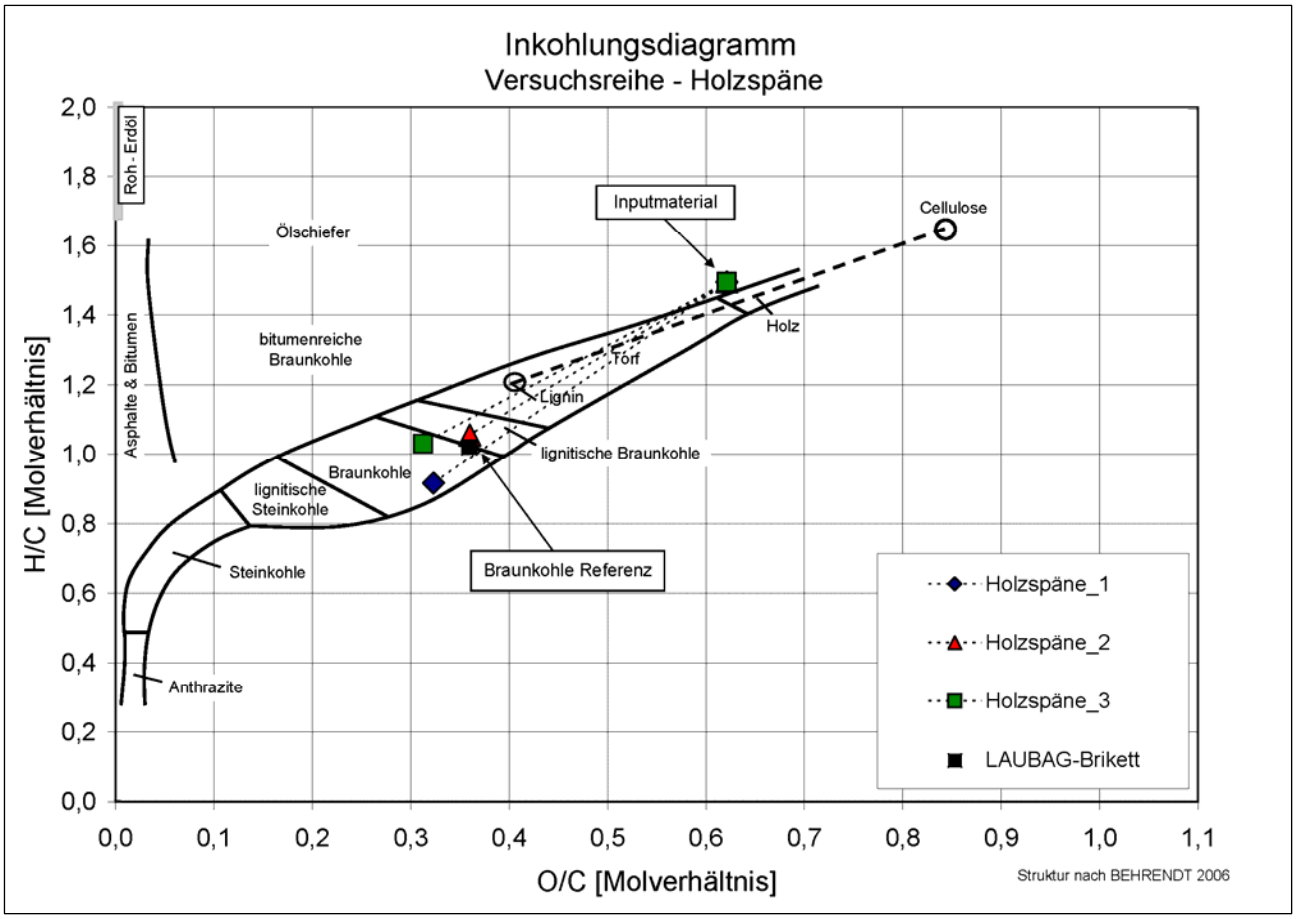

Abbildung 7.16: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Holzspäne

Im Inkohlungsdiagramm weisen die Molverhältnisse eine Streuung auf, die auf Differenzen in den Prozesstemperaturen der Versuche zurückzuführen ist. Bei dem Carbonisierungsversuch Holz_1 war die Umsetzung am intensivsten. Die Elementgehalte der HTC-Biokohle liegen innerhalb des eingezeichneten Braunkohle-Bereichs.

Beim zweiten Versuch Holz_2, der mit dem schlechtesten Ergebnis den Punkt der Braunkohle-Referenz trifft, war die maximale Temperatur um ca. 5 °C geringer als bei den anderen beiden Versuchen. Zudem wurde die maximale Reaktionstemperatur nicht über die gewünschte Zeit von 1,5 Stunden gehalten, sondern brach bereits nach 0,5 Stunden ein.

Beim Versuch Holz_3 konnte das Temperaturprofil des ersten Versuchs auch nicht mit ausreichender Präzision getroffen werden. Jedoch zeigt sich im Endergebnis eine bessere Umsetzung als bei Versuch Holz_1.

Eine Systematik hinsichtlich der Wiederverwendung von Prozesswasser lässt sich kaum erkennen. Auffällig ist lediglich, dass die Versuche mit wieder verwendetem Prozesswasser in ihrem Festprodukt ein höheres H/C-Molverhältnis aufweisen.

Generell lässt sich diese Biomassefraktion gut umsetzen. Die drei HTC-Biokohlen sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im Braunkohlebereich angesiedelt.

Die Abbildung 7.17 zeigt die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm. Die Anordnung der Ergebnisse ist mit der Verwendung von Calciumcarbonat – Steigerung der anorganischen Anteile der HTC-Biokohle, (vgl. Tabelle 7.6) – zu begründen. Im zweiten Versuch wurden 140 g und im dritten lediglich 100 g verwendet. Beim Bezug der Energiedichte auf die organische Trockensubstanz (vgl. Kapitel 5 und 6) ergeben sich wiederum die Umsetzungsergebnisse aus Abbildung 7.16. Die HTC-Biokohle (Holz_2) zeigt die niedrigste Umsetzung. Holz_1 und 3 ähneln sich hinsichtlich Umsetzungsintensität sowie der Energieverdichtung.

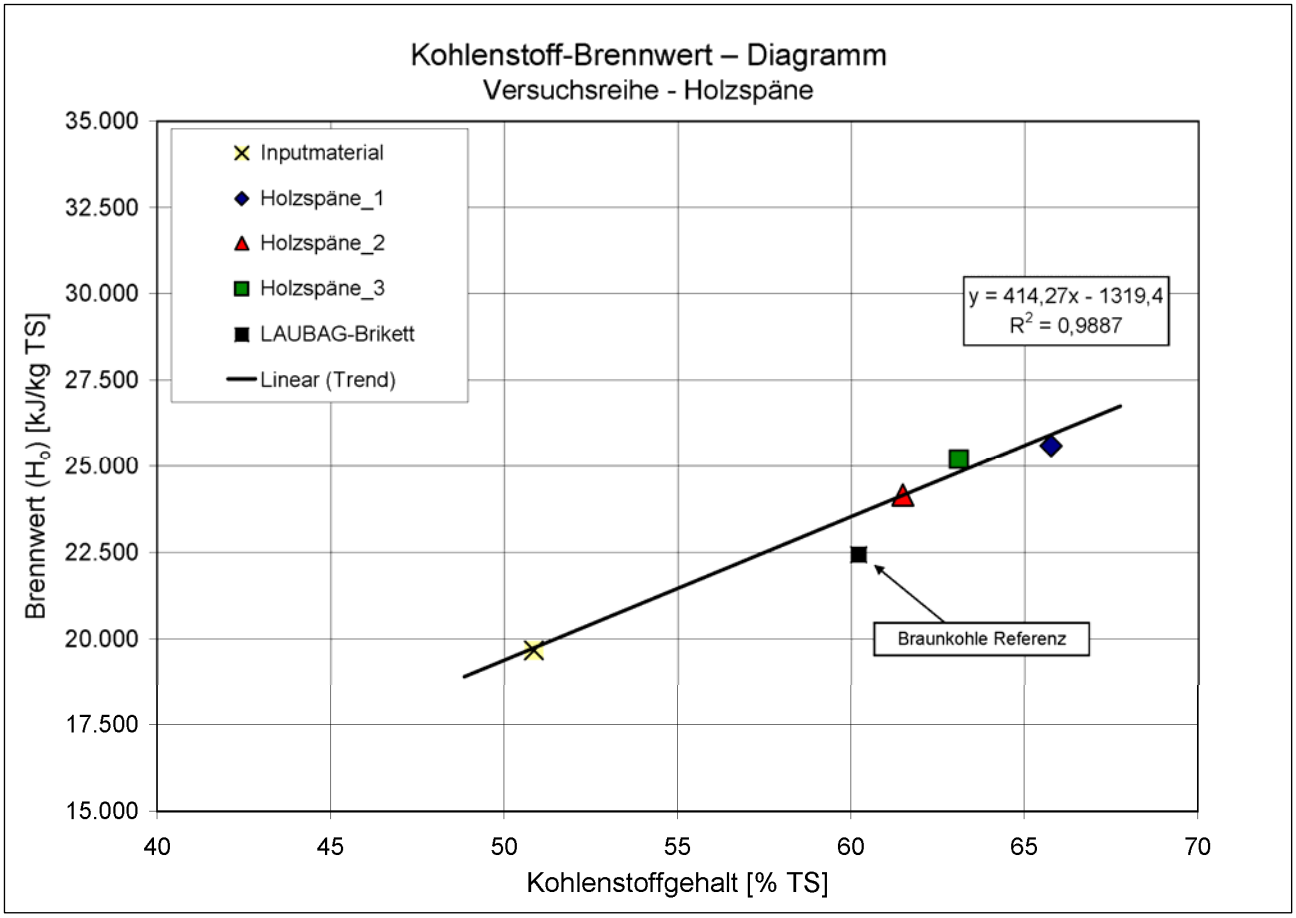

Abbildung 7.17: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Holzspäne

Die Ergebnisse der energetischen Verdichtung wiesen eine Steigerung des Brennwerts von bis zu 5.000 kJ/kg TS auf und liegen hinsichtlich des energetischen Inhalts oberhalb der Braunkohle-Referenz.

Die Abbildung 7.18 stellt die C-Verteilung in den Produktphasen der drei Versuche dar. Der erste Versuch zeigt die höchste C-Ausbeute in der festen Phase. Die differenzierte Darstellung lässt erkennen, dass die Ergebnisse der Versuche mit Wiederverwendung von Prozesswasser eine geringere C-Ausbeute aufweisen. Diese zeigt sich mit einer Differenz von > 5 %-Punkten. Dementsprechend ist die C-Fracht in der flüssigen Phase erhöht.
Wie bereits bei der Versuchsreihe Stroh (Abschnitt 7.2.1) ist die C-Fracht in der Gasphase bei Verwendung von Prozesswasser leicht angestiegen.

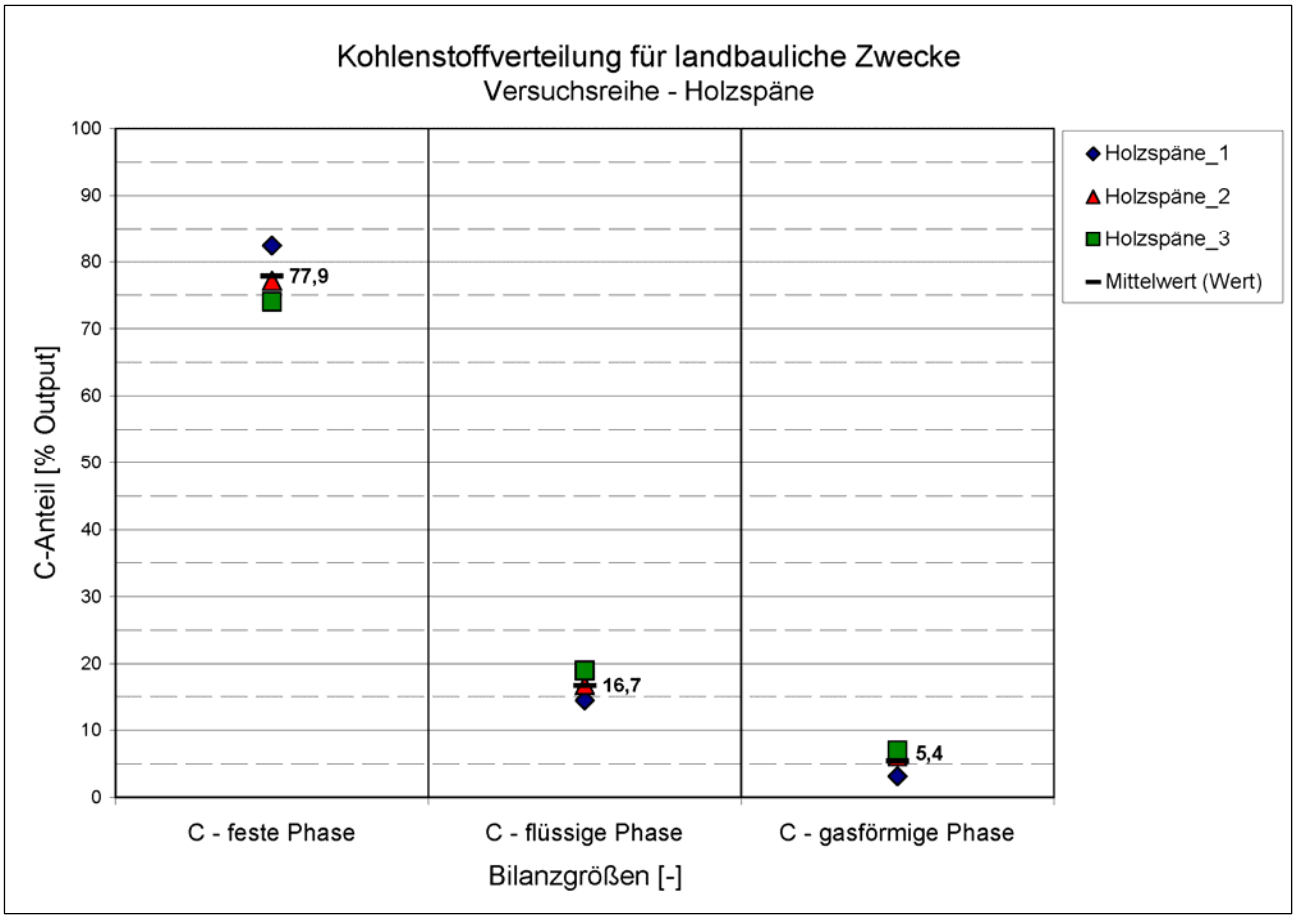

Abbildung 7.18: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Holzspäne

Für die gesamte Substratgruppe Holzspäne ist eine C-Verteilung von im Mittel 77,9:16,7:5,4 anzugeben.

Resümee der Versuchsreihe Holzspäne

Generell zeigt sich, dass dieses Substrat gut carbonisiert werden kann. Die C-Ausbeuten der HTC-Biokohlen liegen im Mittel bei ca. 78 % des Outputs und damit im oberen Bereich der bisher untersuchten Substratgruppen.

Die Verwendung von Calciumcarbonat erbrachte wegen der Erhöhung der anorganischen Bestandteile in der HTC-Biokohle negative Effekte hinsichtlich der Energiedichte.

Ferner zeigten sich bei diesem Substrat negative Effekte hinsichtlich C-Ausbeute in der HTC-Biokohle durch Verwendung von bereits beladenem Prozesswasser, wobei die geringe Anzahl der Wiederverwendungszyklen eine abschließende Aussage nicht zulässt.

7.3.4 Citrusfrüchte

Bei den Citrusfrüchten handelte es sich um Orangen und Limetten, die als Abfälle im Großhandel anfielen. Zur Aufbereitung wurden die ganzen Früchte nur halbiert und dann direkt carbonisiert.

Insgesamt wurden drei Versuche durchgeführt, der letzte Versuch mit Verwendung von Prozesswasser des vorangegangenen Versuchs. Die Tabelle 7.7 gibt die Übersicht über die angewendeten Versuchsbedingungen.

Tabelle 7.7: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Citrusfrüchte

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
Citrus_1	12,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 200 °C	keine
Citrus_2	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 230 °C	keine
Citrus_3	5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 235 °C	Prozesswasser

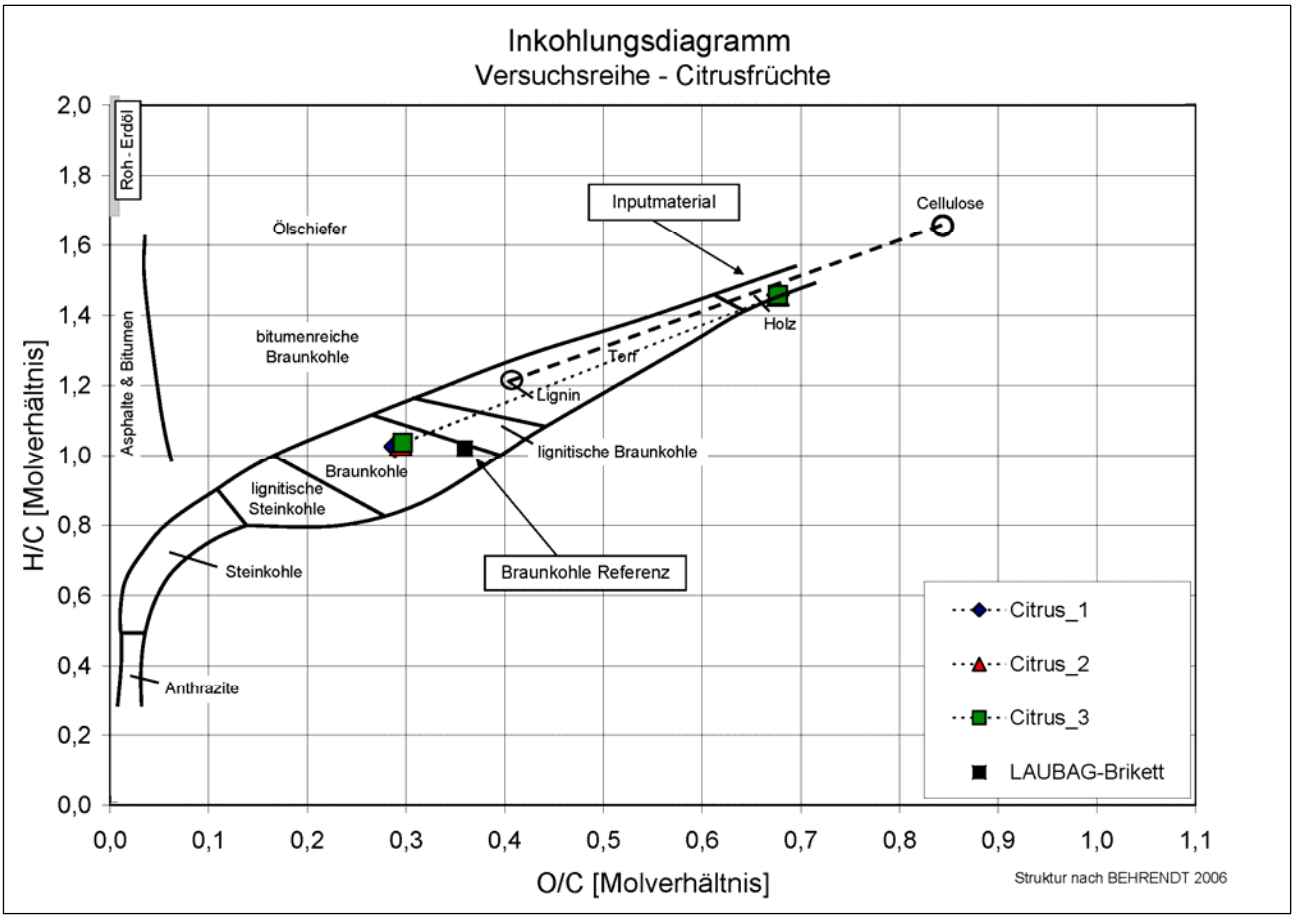

Abbildung 7.19: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Citrusfrüchte

Die Ergebnisse im Inkohlungsdiagramm (Abbildung 7.19) sind absolut gleichwertig hinsichtlich der Umsetzungsintensität. Bei diesem Substrat scheint die Prozessführung relativ unbedeutend für das Ergebnis der Umsetzung zu sein. Die Ergebnisse der drei verschieden durchgeführten Versuche liegen deckungsgleich im Bereich der Braunkohlen.

In der Abbildung 7.20 sind die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dargestellt.

Auch bei dieser Darstellung ist kaum ein Unterschied zwischen den Ergebnissen erkennbar. Die Kohlenstofferhöhung liegt zwischen 16,7- und 17,0 %-Punkten. Die Erhöhung des Brennwerts liegt bei ca. 9.000 kJ/kg TS.

In dieser Versuchsreihe wurde beim Ausbau der Versuche eine Separation vorgenommen (vgl. 5.4), um den oberen Bereich des Reaktors (Output I) und den unteren Bereich des Reaktors (Output II) zu beproben. Am Ergebnis in der Darstellung lässt sich erkennen, dass sich beide Materialien erheblich unterscheiden und hierdurch die Aussage getragen wird, dass eine Carbonisierung in Dampfphase weniger intensiv abläuft. Die Differenzen der Verdichtungsergebnisse belaufen sich auf > 5 %-Punkte C und ca. 3.000 kJ/kg TS.

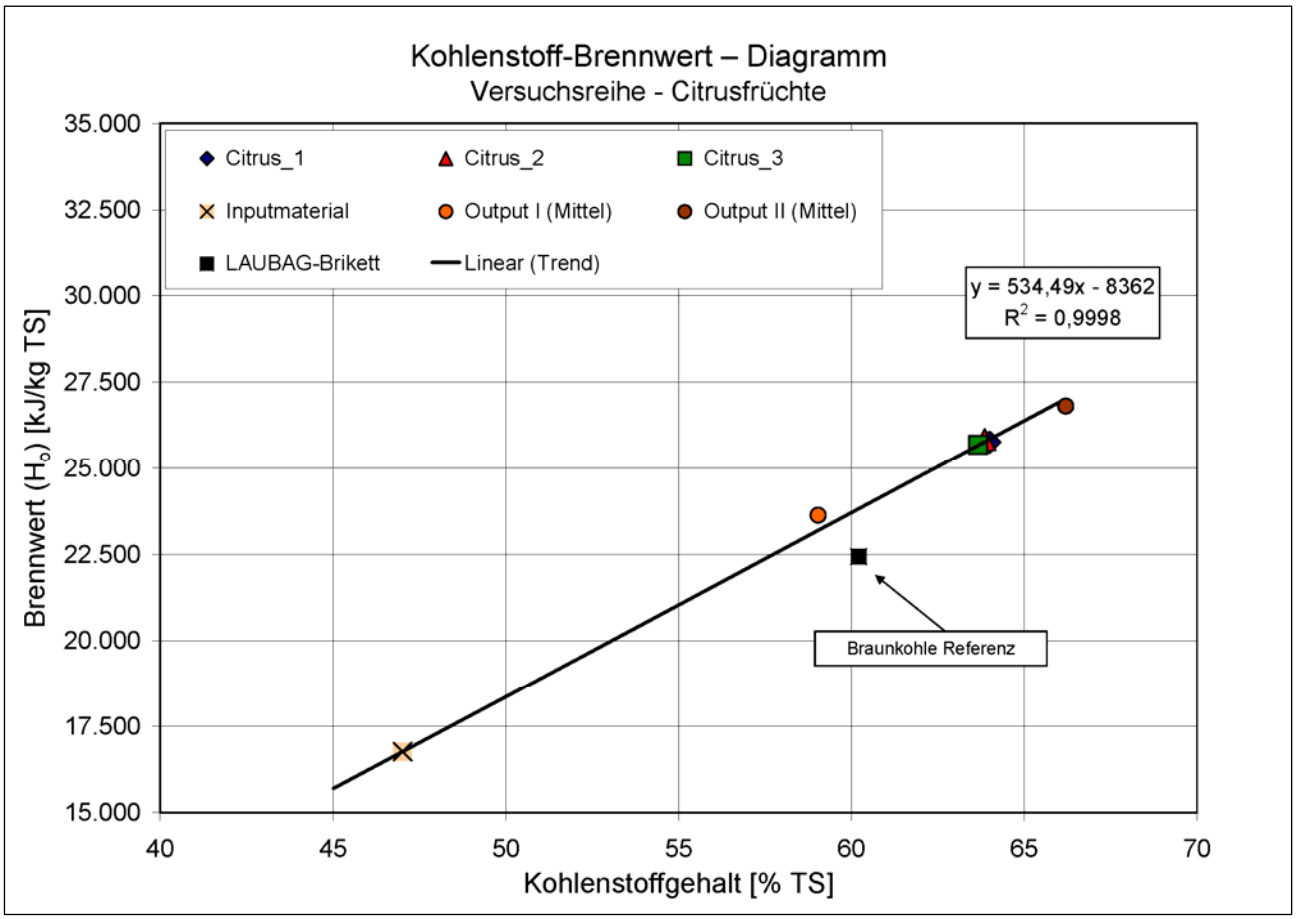

Abbildung 7.20: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Citrusfrüchte

Bei der Betrachtung der Kohlenstoffverteilung in Abbildung 7.21 ist zunächst die schlechte C-Ausbeute der HTC-Biokohle aus Citrusfrüchten als Ausgangssubstrat zu erkennen. Dies

erinnert an die C-Ausbeute der Speisereste in Abbildung 6.16, welche allerdings mit < 50 % C in der festen Phase noch schlechter ausfiel. Da diese beiden Substrate (Speisereste und Citrusfrüchte) hervorragende Ergebnisse hinsichtlich der Umsetzbarkeit und energetischen Verdichtung erbrachten, wird die Hypothese gestärkt, dass bei sehr gut umsetzbaren Substraten die C-Ausbeute in der resultierenden HTC-Biokohle gering ausfallen kann.

Ein Faktor, der zu der relativ geringen Ausbeute an Kohlenstoff in der HTC-Biokohle führt, ist der hohe Anteil an Kohlenstoff (als Kohlendioxid) im Produktgas. Es liegt nahe anzunehmen, dass die verstärkte Bildung von Kohlendioxid nicht zuletzt auf den hohen Anteil an organischen Säuren im Ausgangssubstrat zurückzuführen ist, die durch Decarboxylierung CO_2 abspalten können. Spezielle Untersuchungen hierzu sind jedoch im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht durchgeführt worden.

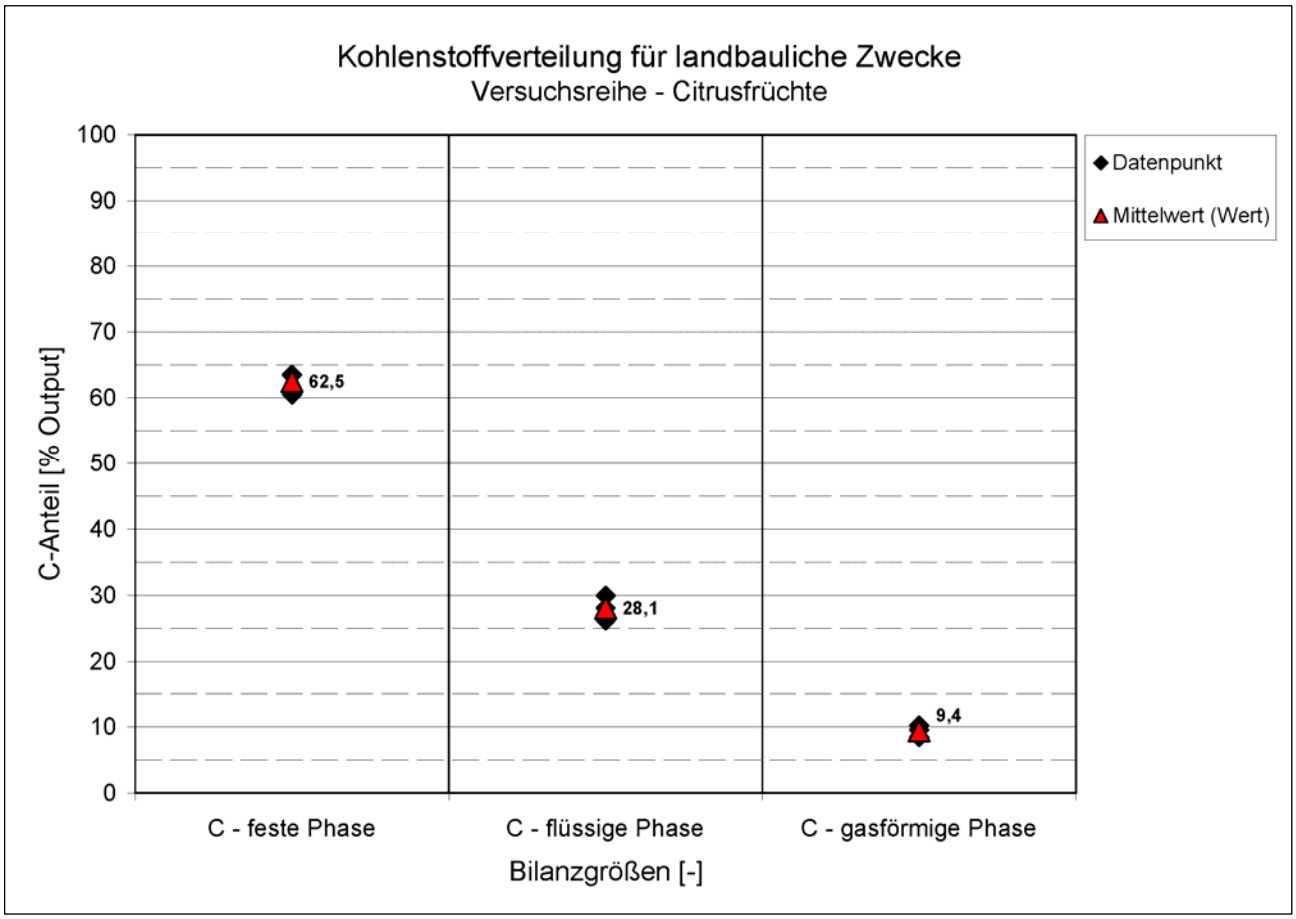

Abbildung 7.21: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Citrusfrüchte

Bei der Carbonisierung von Citrusfrüchten beträgt die C-Verteilung im Mittel 62,5:28,1:9,4.

Resümee der Versuchsreihe Citrusfrüchte

Das Substrat zeigt hervorragende Umsetzungsergebnisse, wobei die Veränderung der Prozessparameter keine Auswirkungen auf die Ergebnisse hatte. Hierdurch wird die substratspezifische Umsetzungsintensität bei der Carbonisierung deutlich.

Die differenzierte Betrachtung der Reaktionsmasse (Output I/II) gibt eine deutlich verminderte Umsetzung in Dampfphase wieder.

Es zeigt sich ferner, dass mit einer sehr intensiven Umsetzung (Ergebnisse der Speisereste einbezogen, Kapitel 6) eine verminderte C-Ausbeute in den HTC-Biokohlen einhergeht.

7.4 Klärschlämme

Die Versuchsreihe mit Klärschlamm umfasst zehn orientierende Versuche. Innerhalb der Versuchsreihe wurden fünf verschiedene Klärschlämme auf ihre generelle Carbonisierbarkeit hin untersucht. Eine Übersicht über die Prozessführungen gibt die Tabelle 7.8.

Tabelle 7.8: Übersicht über die Prozessführung der Versuchsreihe Klärschlamm

Versuch	Prozessdauer	Versuchsart	Prozessvariante	Zusätze
KS_HX_1/2	12 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 185 °C	keine
KS_HX _3	13 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ T_{max} = >200 °C	Zitronensäure
KS_HX _4	7 Stunden	mit Innenbehälter	„Individuell“ T_{max} = 200 °C	Zitronensäure
KS_HOL_1	14 Stunden	mit Innenbehälter	„Standard 2“ T_{max} = > 200 °C	Zitronensäure
PS_HX_1 FS_HX_2	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz& Intensiv“ T_{max} = 230 °C	Schwefelsäure Eisen(III)-oxid
KS_MI_1	12,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Standard 1“ T_{max} = 230 °C	Schwefelsäure
KS_MI_2	4,5 Stunden	ohne Innenbehälter	„Kurz & Intensiv“ T_{max} = 235 °C	Schwefelsäure
KS_MI_3	6 Stunden	ohne Innenbehälter	„Individuell“ T_{max} = 225 °C	Schwefelsäure

In den ersten vier Versuchen (KS_HX_1/2/3/4) wurde konditionierter ($FeCl_3$, Kalk) und bereits entwässerter Klärschlamm der kommunalen Kläranlage Höxter (35.000 EW) verwendet. Die Proben wurden vom Schlammlagerplatz entnommen und als leicht verwittert eingestuft.

Ein weiterer Versuch (KS_HOL_1) wurde mit konditioniertem, entwässertem und getrocknetem Klärschlamm der Kläranlage Holzminden (350.000 EGW, hoher Anteil an Industrieabwässern, insbesondere der Symrise AG) – durchgeführt. Bei zwei weiteren Versuchen (PS_HX_1 und FS_HX_1) wurden eingedickter Primär- und Faulschlamm der Kläranlage Höxter eingesetzt. Die letzten drei Versuche (KS_MI_1/2/3) wurden mit Klärschlamm unbekannter Herkunft durchgeführt. Diese Versuche erfolgten im Rahmen einer Studienarbeit. Der entwässerte Klärschlamm wurde von der MBA Pohlsche Heide in Minden, wo dieser mitverwertet wird, zur Verfügung gestellt.

Um die Übersicht zu wahren, werden die Ergebnisse der Versuche separat in zwei Abbildungen wiedergegeben. In den Abbildungen 7.22 und 7.23 sind die Ergebnisse im Inkohlungsdiagramm dargestellt. In der Abbildung 7.22 sind zunächst die vier Versuche mit dem entwässerten Klärschlamm aus Höxter sowie dem Einzelversuch des Schlammes aus Holzminden zu sehen.

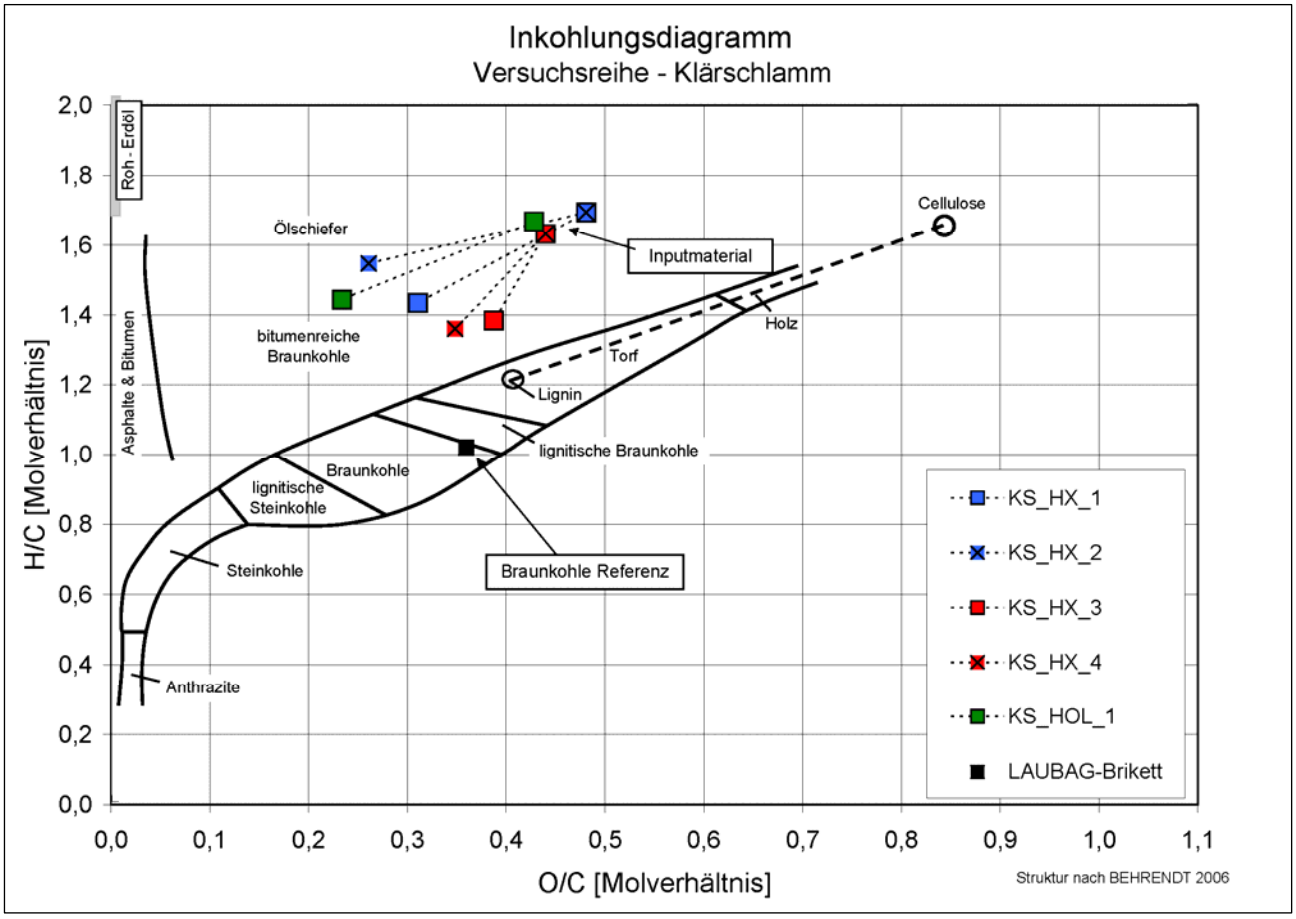

Abbildung 7.22: Inkohlungsdiagramm (1) für die Versuchsreihe Klärschlamm

Die Klärschlämme (Inputmaterial) liegen nicht im Bereich der holzigen Biomasse. Die O/C-Molverhältnisse sind wesentlich niedriger.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen eine starke Streuung. Diese stellt sich als substratspezifisch dar. Die Versuche KS_HX_3/4 wurden zur pH-Wert-Einstellung mit Zitronensäure versetzt. Aufgrund des Pufferungsvermögens dieses Substrates waren die eingesetzten Massen an Zitronensäure mit bis zu 450 g nicht unerheblich. Hieraus resultiert, dass bei den Versuchen KS_HX_3 26,7 % und KS_HX_4 21,8 % des Inputkohlenstoffs aus der zugesetzten Zitronensäure stammen. Dies wurde bei der Inputanalyse (Startpunkt des Vektors) in Abbildung 7.22 nicht berücksichtigt.

Im Vergleich mit den bereits diskutierten Ergebnissen sind die Reaktionsvektoren als kurz und somit die Intensität der Umsetzung bei Klärschlämmen als gering einzuschätzen.

In der Abbildung 7.23 mit den Ergebnissen der weiteren Versuche zeigt sich ein ähnliches Bild hinsichtlich der geringfügigen Umsetzungsintensität. Hier hingegen ist keine Streuung, sondern eine absolute Übereinstimmung der Richtung der Vektoren zu erkennen, obwohl verschiedene Substrate dargestellt werden.

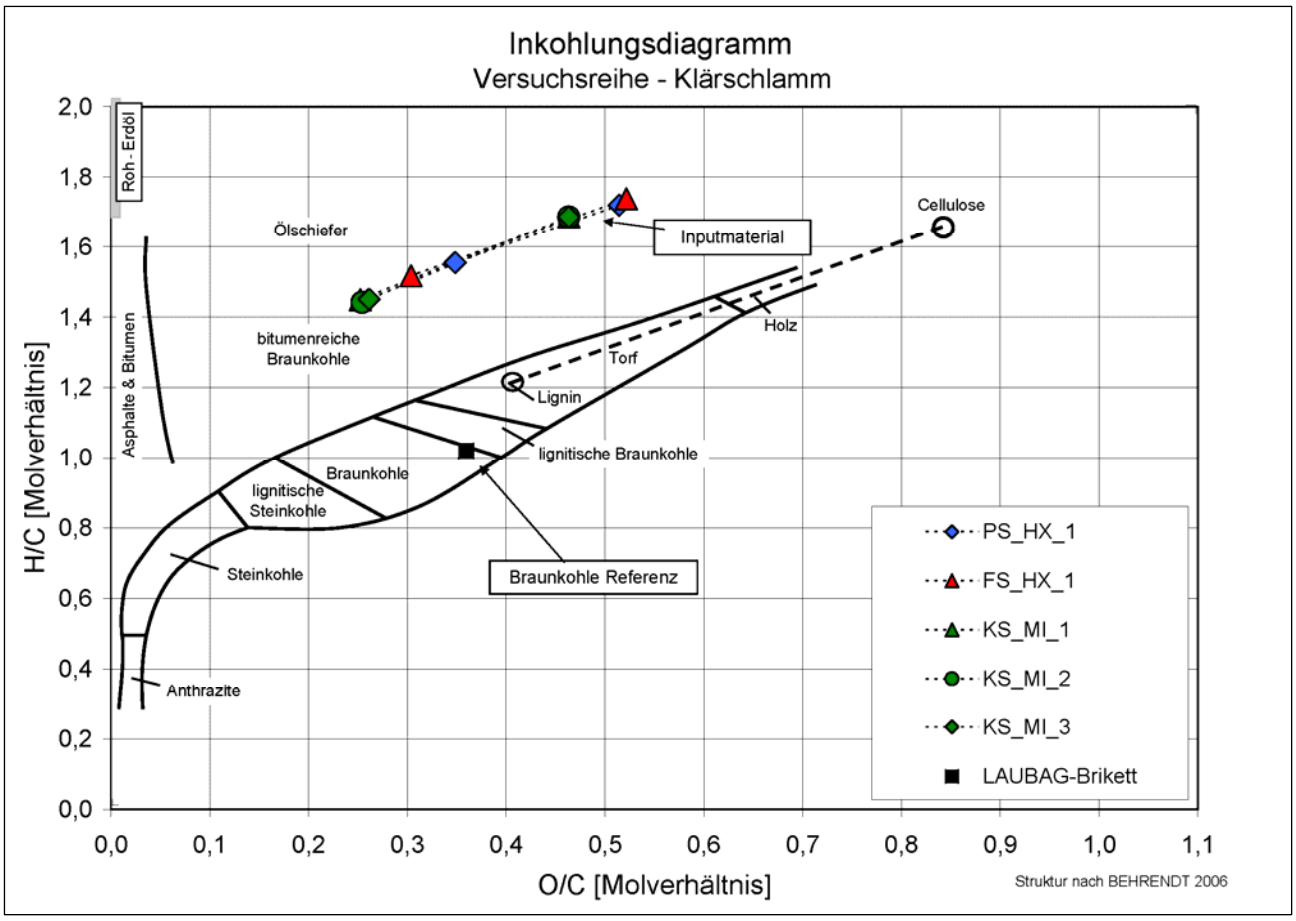

Abbildung 7.23: Inkohlungsdiagramm (2) für die Versuchsreihe Klärschlamm

Es ist zu erkennen, dass die organischen Anteile des Faulschlamms (FS_HX_1) einer intensiveren Umsetzung unterlagen als die organischen Anteile des Primärschlamms.

Die drei Versuche mit dem Klärschlamm Minden zeigen trotz unterschiedlicher Prozessvarianten eine starke Übereinstimmung im Inkohlungsdiagramm. Bei diesem Substrat scheint die Prozessvariante nur einen geringen Einfluss auf die Umsetzungsintensität der organischen Bestandteile zu haben.

In der Abbildung 7.24 sind die Ergebnisse im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm dargestellt. Durch die eingetragenen Pfeile lassen sich die unbefriedigenden Tendenzen der Ergebnisse erkennen. Eine energetische Verdichtung fand nur in zwei Fällen statt und zeigte zudem nicht die nötige Brennwerterhöhung, um von einer erfolgreichen energetischen Verdichtung sprechen zu können.

Der Versuch KS_HX_3 ergab mit einer Erhöhung von 2,2 %-Punkten bei der Kohlenstoffverdichtung und 350 kJ/kg TS bei der Brennwerterhöhung die besten Ergebnisse. Diese positiven Ergebnisse sind jedoch in der Verwendung der hohen Zugaben von Zitronensäure begründet. Das Ergebnis des Versuchs KS_HOL_1 zeigte eine Brennwerterhöhung von ca. 700 kJ/kg TS, jedoch keine Erhöhung des Kohlenstoffs.

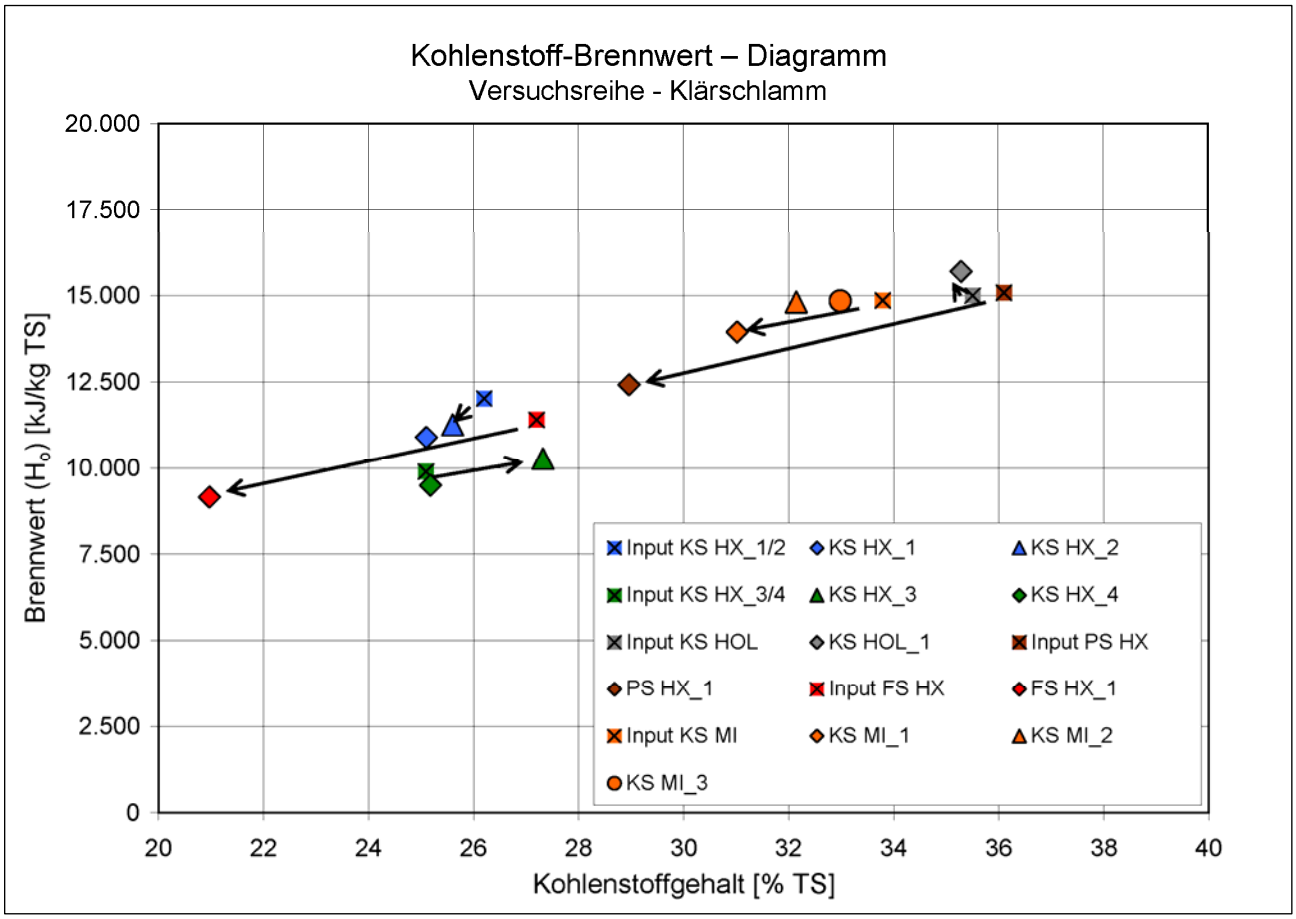

Abbildung 7.24: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Klärschlamm

Die restlichen Ergebnisse weisen keine Verdichtungserfolge auf, wenn die Kohlenstoffgehalte und Brennwerte auf die gesamte Trockensubstanz bezogen werden. Dann zeigt sich eine klar negative Tendenz, d.h. eine Verringerung der Energiedichte.

Dass überhaupt eine Umsetzung infolge der Carbonisierung stattgefunden hat, wird nur erkennbar, wenn die Kohlenstoffgehalte und Brennwerte auf die organische Trockensubstanz bezogen werden (vgl. Kapitel 6). Die oTS-Gehalte der Ausgangsmaterialien sind mit 45 bis 70 % TS (Median = 58,7 % TS) nur gering. Da bei der Umsetzung ein Teil der organischen Anteile in die flüssige Phase übergeht (vgl. Abbildung 7.25), steigt der Ascheanteil in den HTC-Biokohlen an, was zur Folge hat, dass die Energiedichte wie in Abbildung 7.24 dargestellt abnimmt. Beim Bezug auf oTS ergibt sich eine mittlere Erhöhung des Kohlenstoffgehalts von 9,6 %-Punkten oTS und des Brennwerts von 4.200 kJ/kg oTS.

Diese scheinbare Reduktion der Energiedichte ist besonders deutlich beim Primär- und Faulschlamm zu beobachten. Im Gegensatz zu den übrigen Versuchen, welche eine C-Konzentration im Reaktionsraum von 3 bis 9 % aufwiesen, lag die Kohlenstoffkonzentration bei diesen „dünnen“ Schlämmen lediglich bei 1 % FS.

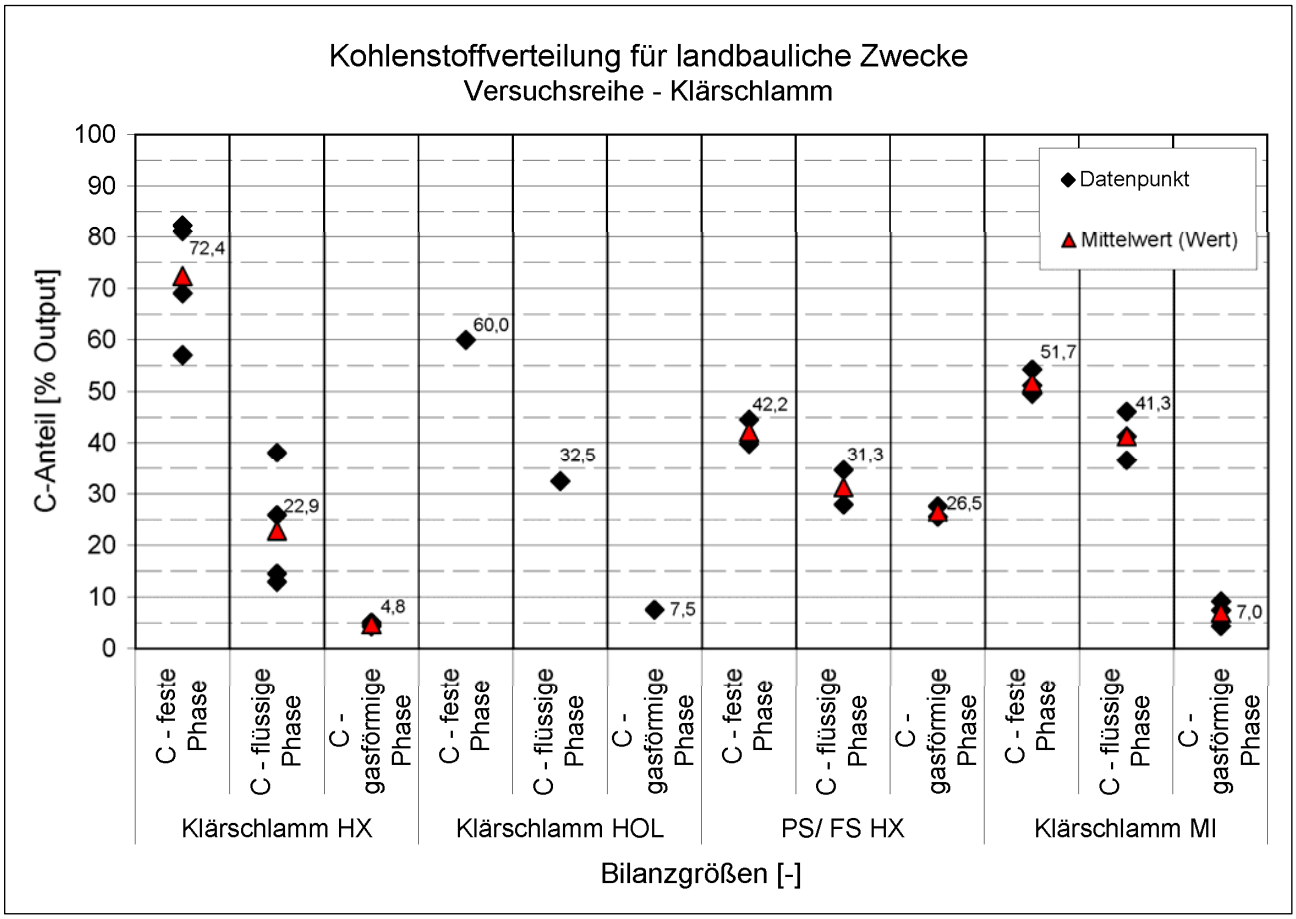

Abbildung 7.25: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Klärschlamm

Bei den Carbonisierungsversuchen mit den Klärschlämmen waren nicht nur die TS-Gehalte in der Suspension sehr niedrig, sondern auch die Kohlenstoffgehalte zu gering. Bei den hier carbonisierten Proben reichte die Bandbreite des C-Gehaltes nur von 25,1 bis 36,1 % TS (Median = 30,5 % TS). Hierdurch kann es zu einer Unterschreitung der erforderlichen Konzentration reaktiver organischer Biomasse kommen, die für eine adäquate Umsetzung nötig zu sein scheint. Gemäß den Analysenergebnissen hatte der Primärschlamm die höchsten Gehalte an organischer Trockensubstanz sowie Kohlenstoff. Es zeigt sich jedoch, dass ein Großteil der organischen Bestandteile in der flüssigen Phase (vgl. Abbildung 7.25) verblieb. Hieraus kann die Schlussfolgerung abgeleitet werden, dass die Konzentration der Reaktionsmasse (organische Substanz bzw. organischer Kohlenstoff) für eine erfolgreiche Energieverdichtung zu gering war. Die Umsetzungsintermediate blieben in Lösung, und eine Kohle bildende Polymerisation dieser Bestandteile blieb aufgrund der geringen Konzentration aus.

In der Abbildung 7.25 ist die Kohlenstoffverteilung in den drei Produktphasen aufgetragen. Bei den ersten Versuchen mit dem Klärschlamm aus Höxter zeigt sich im Grundsatz eine gewohnte Verteilung des Kohlenstoffs in die Produktphasen. Bei den Versuchen KS_HX_1/2, die mit der Prozessvariante „Standard 1“ durchgeführt wurden, ist die Verteilung mit ca. 80:15:5 (fest:flüssig:gasförmig) besser als bei den Versuchen (KS_HX_3/4 und KS_Hol_1), die mit höheren Reaktionstemperaturen gefahren wurden (vgl. Tabelle 7.8). Dieser Effekt ist substratspezifisch begründbar, da für die Versuche KS_HX_3/4 Zitronensäure eingesetzt wurde, wodurch das Ausgangssubstrat hinsichtlich der C-Konzentration erhöht wurde. Außerdem wurden die Input-Materialien zu unterschiedlichen Zeiten genommen.

Der Primär- und der Faulschlamm zeigen, wie bereits andiskutiert, eine schlechte C-Ausbeute in der festen Phase. Der Großteil des Kohlenstoffs befindet sich bei diesen Substraten in der flüssigen sowie in der gasförmigen Phase. Absolut gesehen sind diese Kohlenstoffemissionen der Gasphase vergleichbar mit denen anderer Versuchsreihen. Es befinden sich hierbei ca. 40 g Kohlenstoff in der Gasphase. Durch die geringe Kohlenstoffmasse in diesen Versuchen fällt die Verteilung in dieser Betrachtung extremer aus. Die Feststoffausbeute von im Mittel 42,2 % zeigt für diese „dünnen“ Schlämme, dass die Hypothese der verminderten Kohlebildung durch zu niedrige Konzentration an reaktiver Biomasse in diesen beiden Fällen zutreffend erscheint.

Für die gesamte Versuchsreihe mit Klärschlamm als Ausgangssubstrat ist eine Kohlenstoff-Verteilung in die drei Produktphasen als Mittelwert aller Versuche von 58,9:31,0:10,1 (fest:flüssig:gasförmig) anzugeben.

Resümee für die Versuchreihe Klärschlamm

Die Versuchsreihe zeigte, dass die Umsetzungsintensität bei der Hydrothermalen Carbonisierung mit den verwendeten Klärschlämmen nur gering war. Erst bei einem Bezug der Kohlenstoffgehalte und der Brennwerte der HTC-Biokohlen auf die organische Trockensubstanz wird eine moderate Energieverdichtung erkennbar.

7.5 Monosubstrate (Zucker und Stärke)

7.5.1 Ergebnisse der Carbonisierungsversuche mit Monosubstraten

Dieser letzte Abschnitt beinhaltet die Auswertung von drei Versuchen, welche mit so genannten Monosubstraten durchgeführt wurden. Bei den Monosubstraten handelte es sich um raffinierten Zucker aus dem Lebensmitteleinzelhandel (Saccharose) sowie um Kartoffelstärke, die als Substrat in einer Biogasanlage im Kreis Höxter (Brakel/Beller) eingesetzt wurde.

Die beiden ersten Versuche wurden im Quartal IV/2007 im Rahmen einer Diplomarbeit mit der Prozessvariante „Standard 1“ durchgeführt. Ein weiterer Versuch mit Zucker erfolgte im Quartal III/2008. Hierbei wurde die Prozessvariante „Kurz & Intensiv“ angestrebt, dabei kam es jedoch zu einer heftigen Reaktion. Die Folge war das Ansprechen des Überdruckventils. Durch die Druckentlastung war es nicht möglich, eine Bilanzierung für diesen Versuch durchzuführen. Bei diesem Versuch erfolgt die Auswertung lediglich über die Analyse des Festprodukts.

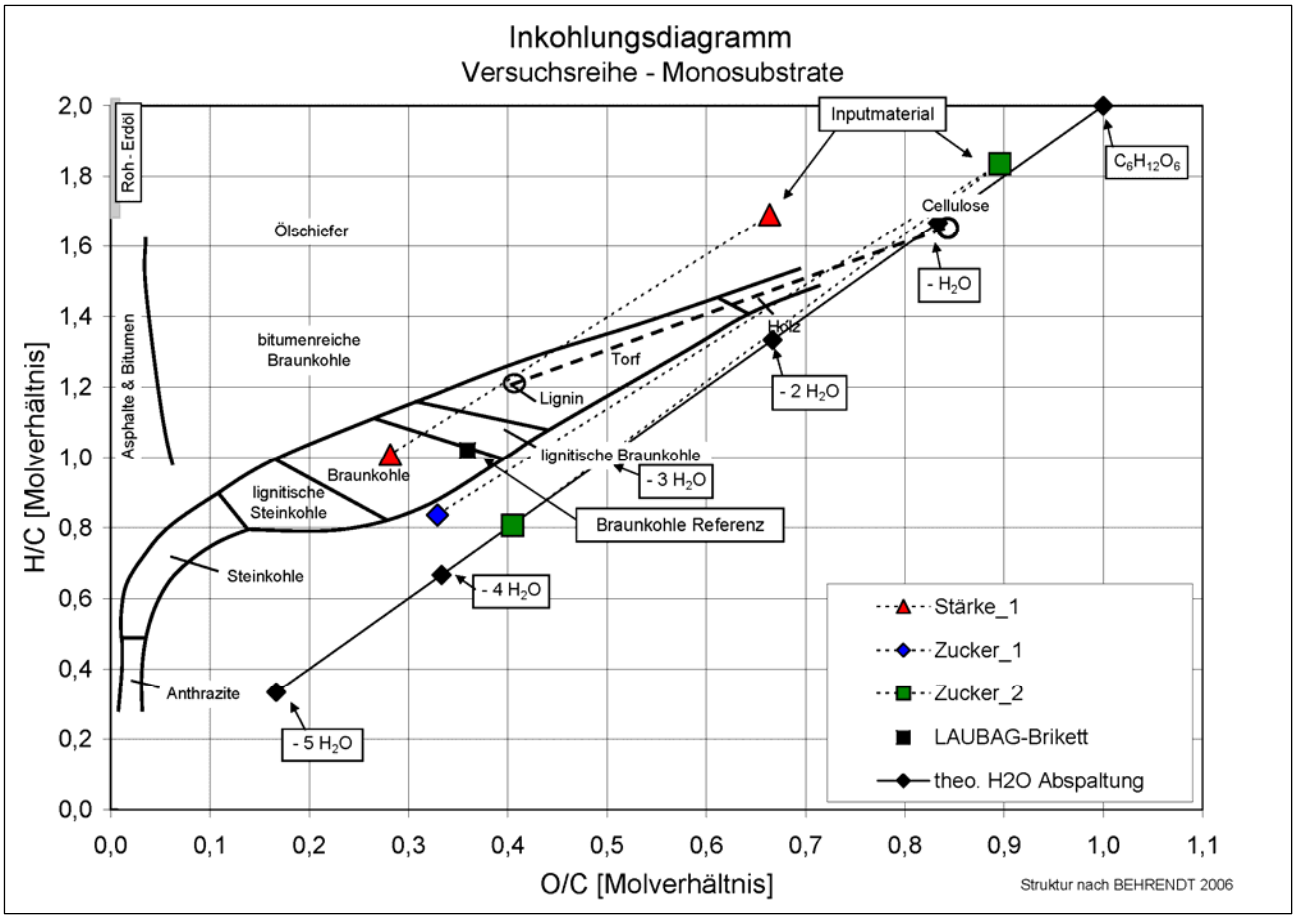

Abbildung 7.26: Inkohlungsdiagramm für die Versuchsreihe Monosubstrate

Zunächst werden die Ergebnisse der Carbonisierungsversuche mit Kartoffelstärke im Inkohlungsdiagramm (Abb. 7.26) betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die resultierende HTC-

Biokohle den Braunkohle-Bereich erreicht hat. An der Länge des Vektors ist zu erkennen, dass dieses Kohlenhydrat-Substrat eine hervorragende Umsetzungsintensität aufweist.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Zuckerversuche ist sogar eine noch stärkere Umsetzungsintensität festzustellen. Bei den HTC-Biokohlen dieser beiden Zuckerversuche sind die H/C-Molverhältnisse geringer als das H/C-Molverhältnis der Braunkohle-Referenz. Die Diskussion dieser Unterschiede soll im nachfolgenden Abschnitt im Zusammenhang mit der Betrachtung der formalen HTC-Reaktion erfolgen.

Die Betrachtung der Ergebnisse der Versuche im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm (Abb. 7.27) zeigt als erstes eine sehr gute Übereinstimmung der C-Gehalte und Brennwerte der beiden Ausgangssubstrate. Die HTC-Biokohlen liegen mit ihren C-Gehalten und den Brennwerten weit oberhalb der Werte der Braunkohle-Referenz. Der Korrelation der Analysendaten der Input-Materialien und der HTC-Biokohlen ist hervorragend, wie das Bestimmtheitsmaß zeigt.

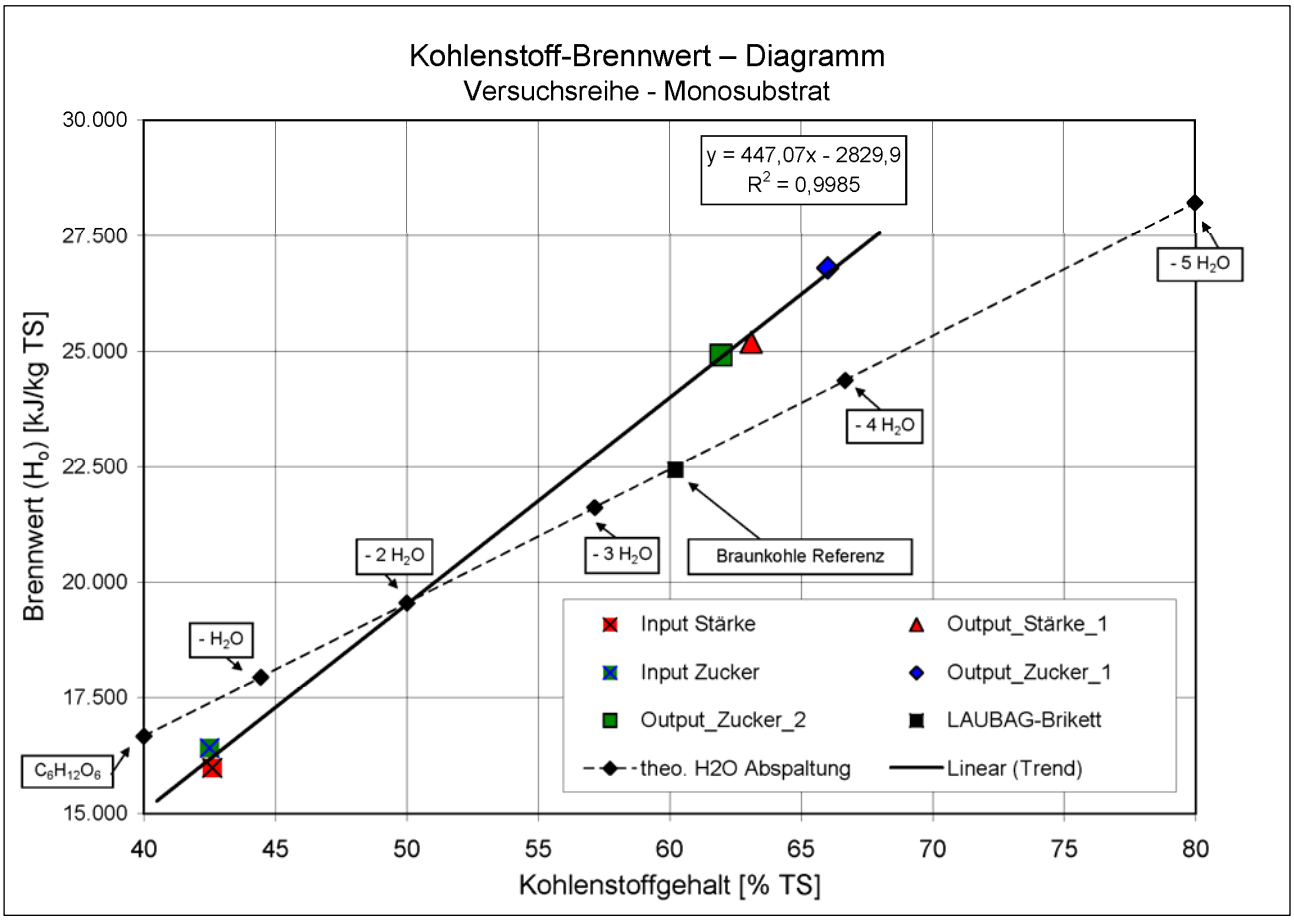

Abbildung 7.27: Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm für die Versuchsreihe Monosubstrate

Die Verdichtung der spezifischen Energie der HTC-Biokohlen des Stärkeversuchs sowie des Versuchs mit Zucker unter Verwendung der Prozessvariante „Kurz & Intensiv“, ist gleichwertig. Der Zuckerversuch, der mit der Prozessvariante „Standard 1“ durchgeführt

wurde, zeigt dagegen eine intensivere Verdichtung. Hierbei werden positive Effekte durch eine verlängerte Reaktionszeit bei geringeren Reaktionstemperaturen erkennbar.

Bei der Kohlenstoffverteilung der beiden Substrate kann lediglich auf die Daten aus dem Jahr 2007 zurückgegriffen werden. In Abbildung 7.28 ist die entsprechende C-Verteilung in den verschiedenen Produktphasen dargestellt.

Der Versuch mit Zucker zeigt eine relativ gute C-Ausbeute der HTC-Biokohle von fast 77 %. Die Verteilung in die flüssige Phase ist mit ca. 17 % anzugeben. Ca. 6 % des Produktkohlenstoffs wurden in der Gasphase gefunden.

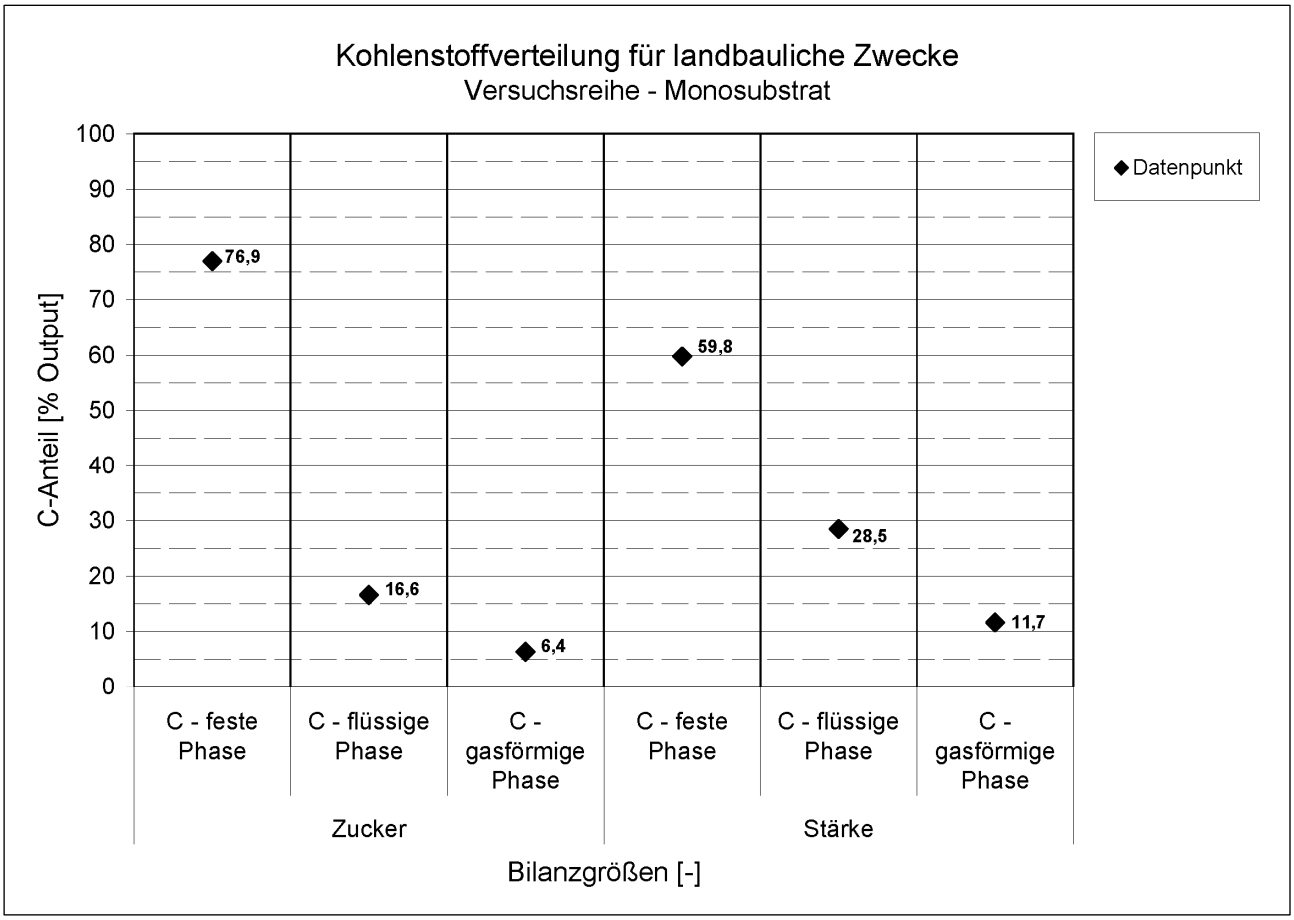

Abbildung 7.28: Kohlenstoffverteilung für die Versuchsreihe Monosubstrate

Im Gegensatz zum Zuckerversuch zeigt die Kohlenstoffverteilung bei den Carbonisierungsversuchen mit Stärke einen weitaus geringeren Anteil des Kohlenstoffs im Feststoff. Mit einer C-Ausbeute in der HTC-Biokohle von ca. 60 % liegt diese im Bereich von Citrusfrüchten, Rübenschnitzeln und Maissilage. Die C-Anteile in der flüssigen Phase und in der Gasphase betragen ca. 29 % und ca. 11 %.

7.5.2 Theoretische Betrachtung der HTC

Das grundlegende theoretische Modell der Carbonisierung wurde durch M. Antonietti aufgestellt. Die Versuche mit Zucker (Saccharose) zeigen an der HTC-Biokohle eine gute Übereinstimmung mit der Modellvorstellung von TITIRICI ET AL. (2007). In der Reaktionsgleichung 7.1 ist die Dehydratisierung eines Glukosemoleküls dargestellt.

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_4O_2 + 4\ H_2O \qquad (7.1)$$

Dieses theoretische Modell ist in den Abbildungen 7.26 und 7.27 eingefügt. Die Berechnung der Brennwerte erfolgte mittels einer Näherungsformel auf Grundlage der Heizwertberechnung von BOIE und MICHEL.

Der Vergleich der Verläufe der Vektoren der realen Versuche mit Stärke bzw. Zucker und des auf der Annahme der Dehydratisierung basierenden Inkohlungsvektors zeigt, dass die Vorgänge bei der Hydrothermalen Carbonisierung recht gut mit der Abspaltung von Wasser erklärt werden können. Die aus der Umsetzung des Zuckers in den Versuchen resultierenden Molverhältnisse entsprechen fast ideal der theoretischen Annahme

Eine etwas differenziertere Betrachtung wird jedoch erforderlich, wenn man die Änderung der Kohlenstoffgehalte und der Brennwerte in Folge der Dehydratisierung von Glukose im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm einträgt. Die Gerade, die die C-H_o-Gehalte infolge der Dehydratisierung miteinander verbindet, verläuft flacher als die Gerade, die die real gemessenen Wertepaare ausgleicht. Das bedeutet, dass real die Energiegehalte stärker ansteigen als es theoretisch lediglich mit der Dehydratisierung erklärbar wäre. Dies könnte darauf hindeuten, dass zusätzlich auch Kohlendioxid freigesetzt wird. Hierdurch würde der Brennwert der Reaktionsprodukte stärker ansteigen als bei bloßer Dehydratisierung.

Vor dem Hintergrund dieser Unterschiede ist es notwendig, die Versuche mit Zucker noch einmal näher auszuwerten. In den Versuchen mit Saccharose ergab sich nach der Carbonisierung in der Gasphase ein Kohlenstoffanteil von 6,4 %. Der Kohlenstoff lag fast ausschließlich als CO_2 vor. Eine stöchiometrische Abspaltung eines Kohlenstoffatoms aus einem Saccharosemolekül würde aber theoretisch zu einem Anteil von über 8 % in der Gasphase führen. Somit kann hier – trotz aller Messungenauigkeiten – nicht von einer stöchiometrischen Abspaltung von CO_2 aus dem Zucker ausgegangen werden.

Deshalb erscheint es sinnvoll, die Modellvorstellung von Antonietti zu erweitern. Hierzu wird im Folgenden der Versuch mit Stärke – einem Polysaccharid – herangezogen, da auf der Basis von Polysacchariden die Abspaltung von Kohlenstoffdioxid und Wasser besser modelliert werden kann als mit Glukose oder Saccharose.

Um der Bildung von Kohlendioxid während der HTC-Reaktion näher zu kommen, wurde die formale Zersetzung eines Polysaccharids in der Darstellung in Abb. 7.29 wiedergegeben.

Bei der Berechnung der Molverhältnisse wurden drei Zersetzungsszenarien betrachtet:

- Abspaltung von Wasser und CO_2 im molaren Verhältnis von 2:1
- Abspaltung von Wasser und CO_2 im molaren Verhältnis von 3:1
- Abspaltung von Wasser und CO_2 im molaren Verhältnis von 4:1

Die Darstellung in der Abbildung 7.29 zeigt die schrittweise Abspaltung von jeweils 2, 3 oder 4 Molekülen H_2O und 1 Molekül CO_2 von einem Molekül mit zehn Glucoseeinheiten (Ausgangssubstrat $C_{60}H_{102}O_{51}$).

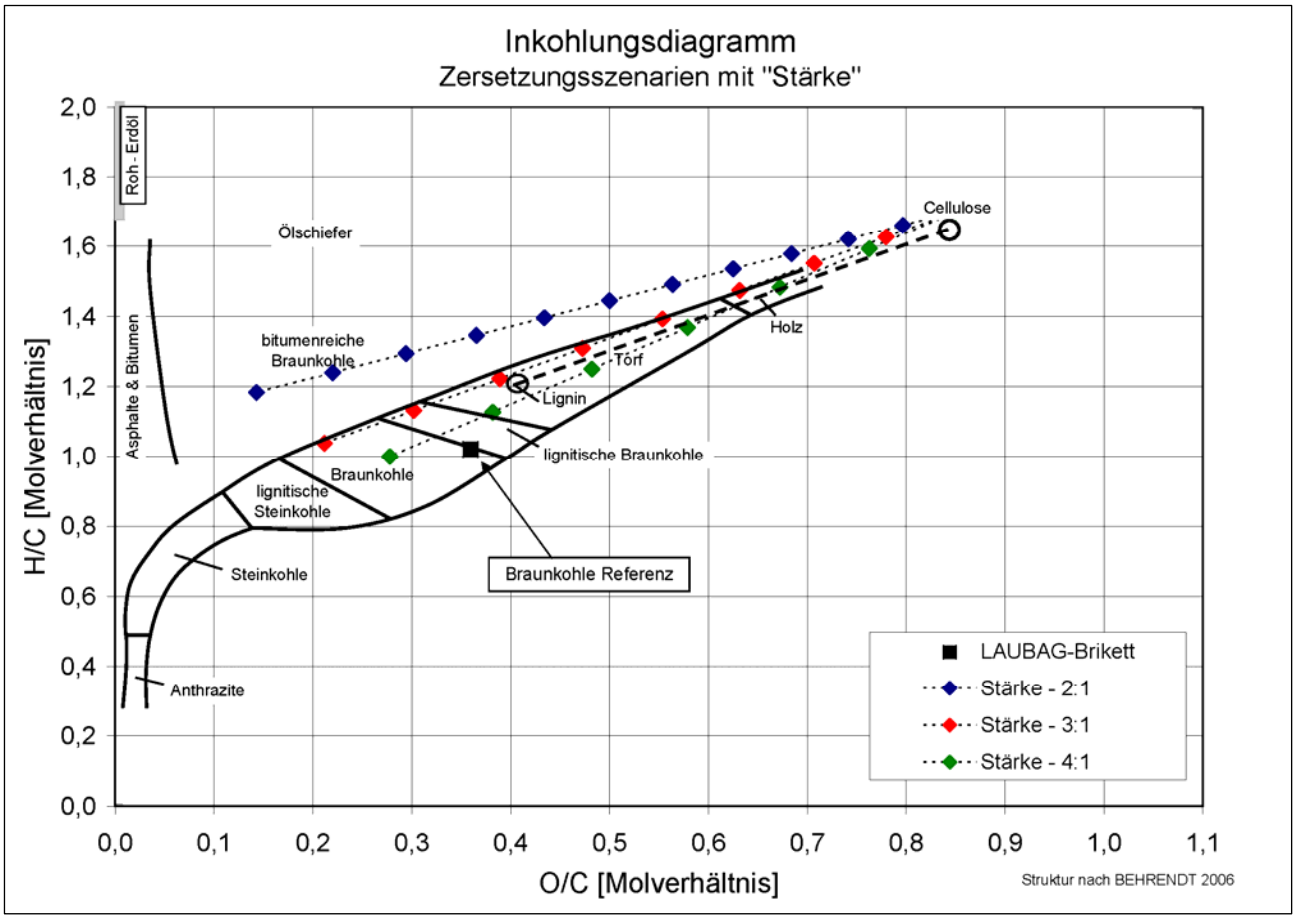

Abbildung 7.29: Darstellung der theoretischen Zersetzung von Kohlenhydraten im Inkohlungsdiagramm

Vergleicht man das Ergebnis der Darstellung für die Abspaltungsrelation „4:1“ mit dem Versuchsergebnis des Stärkeversuchs (Abb. 7.26), so lässt sich dessen Endpunkt annähernd durch diese Darstellung treffen. Der Ausgangspunkt in dem Versuch liegt jedoch nicht in dem von einer Kartoffelstärke zu erwartenden Bereich, was einerseits auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein kann, andererseits auf das Einsatzmaterial Abfallstärke. In der Abfallstärke befindet sich ein erhöhter Anteil an Nebenprodukten, der die Elementarzusammensetzung verschiebt.

Der Anteil von 11,7 % des Kohlenstoffs in der Gasphase im Carbonisierungsversuch mit Stärke (Abb. 7.28) lässt sich über die Näherung des Abspaltungsverhältnisses von 4:1 gut

nachvollziehen. Der entsprechend geringere Anteil an CO_2 bei dem Versuch mit Saccharose erscheint ebenso plausibel, wenn man die Zersetzung auf molekularer Ebene betrachtet.

Die Bildung von CO_2 scheint durch die Kettenlänge der Glucoseeinheiten beeinflusst zu werden: Je länger die Polymerkette der Saccharide ist, desto größer die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Kohlenstoffdioxid.

Die hier betrachteten Versuche können nur einen ersten Ansatz zur weiteren Untersuchung der Vorgänge bei der HTC darstellen und waren im Wesentlichen zur Erprobung der Technologie gedacht, weniger zur Erforschung von Reaktionspfaden. Dennoch bieten diese Ergebnisse eine Basis für weitere Untersuchungen mit definierten Einsatzmaterialien. Es sollten weitere Versuche mit Glucose und Fructose, Saccharose und anderen Zuckern und mit definierten reinen Stärken als Polysacchariden durchgeführt werden.

7.6 Schlussfolgerung aus den Versuchen mit sonstigen Reststoffen

Die Auswertungen der Carbonisierungsversuche mit der großen Bandbreite an sonstigen Reststoffen und Substraten lassen folgende generelle Aussagen zu:

<u>Intensivierung der Carbonisierung durch Modifikation der Prozessparameter Reaktionstemperatur und -verweilzeit</u>

Bei den systematischen Untersuchungen der Abhängigkeiten von Reaktionstemperatur und -verweilzeit in den Versuchsreihen Biertreber und Rübenschnitzel konnte festgestellt werden, dass eine Steigerung der Reaktionstemperatur von 10 °C näherungsweise einer Verdopplung der Verweilzeit entspricht. Ferner zeigte sich bei der Intensivierung der Umsetzung durch eine Erhöhung der Reaktionstemperaturen meist eine geringere C-Ausbeute in der HTC-Biokohle. Ein weiterer Effekt war ein Anstieg von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase.

Bei der Intensivierung der Carbonisierungsprozesse sind Substratabhängigkeiten erkennbar geworden. Harte Biomassen (Stroh und Gärrest) benötigen eine erhöhte Aufschlusstemperatur, um eine intensive Umsetzung der Biomasse zu erreichen. Es zeigte sich, dass das Temperaturprogramm der Standardvariante (z. B. PV: „Standard 1“) nicht ausreicht, um z. B. Stroh adäquat umzusetzen. Die Konversion bei Reaktionstemperaturen < 200 °C weist nur eine mäßige Erhöhung der Energiedichte auf. Bei Reaktionstemperaturen über 200 °C sind auch harte Biomassen gut carbonisierbar (siehe Abbildung 7.30).

Bei den Versuchen mit Citrusfrüchten ergab sich eine Abweichung vom erwarteten Verhalten. Bei der Intensität der Umsetzung war keine Temperaturabhängigkeit zu beobachten.

Generell ist die Reaktionstemperatur aber der maßgebliche Parameter für das Ausmaß der Carbonisierung. Da die Konversionsreaktionen jedoch durchaus substratspezifisch

sind, ist die substratabhängige Optimierung der Reaktionstemperaturen für verschiedene Substratgruppen der erste Ansatz einer zielgerichteten Carbonisierung.

Wiederverwendung von Prozesswasser

Bei Verwendung von bereits beladenem Prozesswasser steigt meist der C-Anteil in der Gasphase. Ferner konnte beobachtet werden, dass bei der Wiederverwendung von Prozesswasser die Konzentration an Kohlenwasserstoffen im Gas bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen ansteigt. Zudem zeigt sich bei Verwendung von bereits beladenem Prozesswasser meist ein leicht erhöhtes H/C-Molverhältnis in den HTC-Biokohlen.

Auch bei der Wiederverwendung von Prozesswasser ließen sich substratabhängige Effekte erkennen. Je nach Substratgruppe ist die Beladung der flüssigen Phase mit organischen Spaltprodukten unterschiedlich. Die Versuchsergebnisse lassen hier aber noch keine endgültigen Aussagen zu. Weitere systematische Versuche mit höheren Wiederverwendungsraten bzw. praxisnahe Versuche im kontinuierlich betriebenen Prozess sind hier noch erforderlich. Insbesondere werden folgende Effekte zu untersuchen sein:

- Aufsalzungseffekte
- Kohlenstoffsättigungseffekte
- Verwertungspotenziale der flüssigen Phase

Substratspezifische Abhängigkeiten

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen zeigten sich erhebliche substratspezifische Einflüsse. Als wesentliche Einflussfaktoren sind zu nennen:

- der Anteil an anorganischen Bestandteilen,
- die Zusammensetzung der Substrate hinsichtlich der Anteile an lignocellulärer Biomasse („harter Biomasse“),
- Anteile an Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen in den Substraten.

In Abbildung 7.30 ist die spezifische Energieerhöhung mit Bezug auf die organische Trockensubstanz als das arithmetische Mittel jeder Versuchsreihe eingetragen. Zur Orientierung und zum Vergleich sind die Ergebnisse der Standardsubstratmischungen sowie der Versuchsreihe mit organischen Siedlungsabfällen angegeben.

Zur Vergleichbarkeit ist in der Darstellung der Ergebnisse der Energiedichten-Erhöhung der Bezug auf die organische Trockensubstanz (oTS) gewählt worden. Die untersuchten Substratgruppen werden dabei in verschiedene Kategorien eingeteilt. Der Zusammenhang zwischen Carbonisierbarkeit und Substratzusammensetzung steht jedoch unter dem Vorbehalt, dass die Ergebnisse teilweise durch unterschiedliche Prozessvarianten generiert wurden.

Ein klares Ergebnis zeigt sich bei den Materialien wie Klärschlamm und Gärrest, deren energetische Verdichtung nur gering war. Die übrigen Substratgruppen lassen sich erfolgreich umsetzen, wenn auch in verschiedener Intensität: gut, sehr gut und hervorragend.

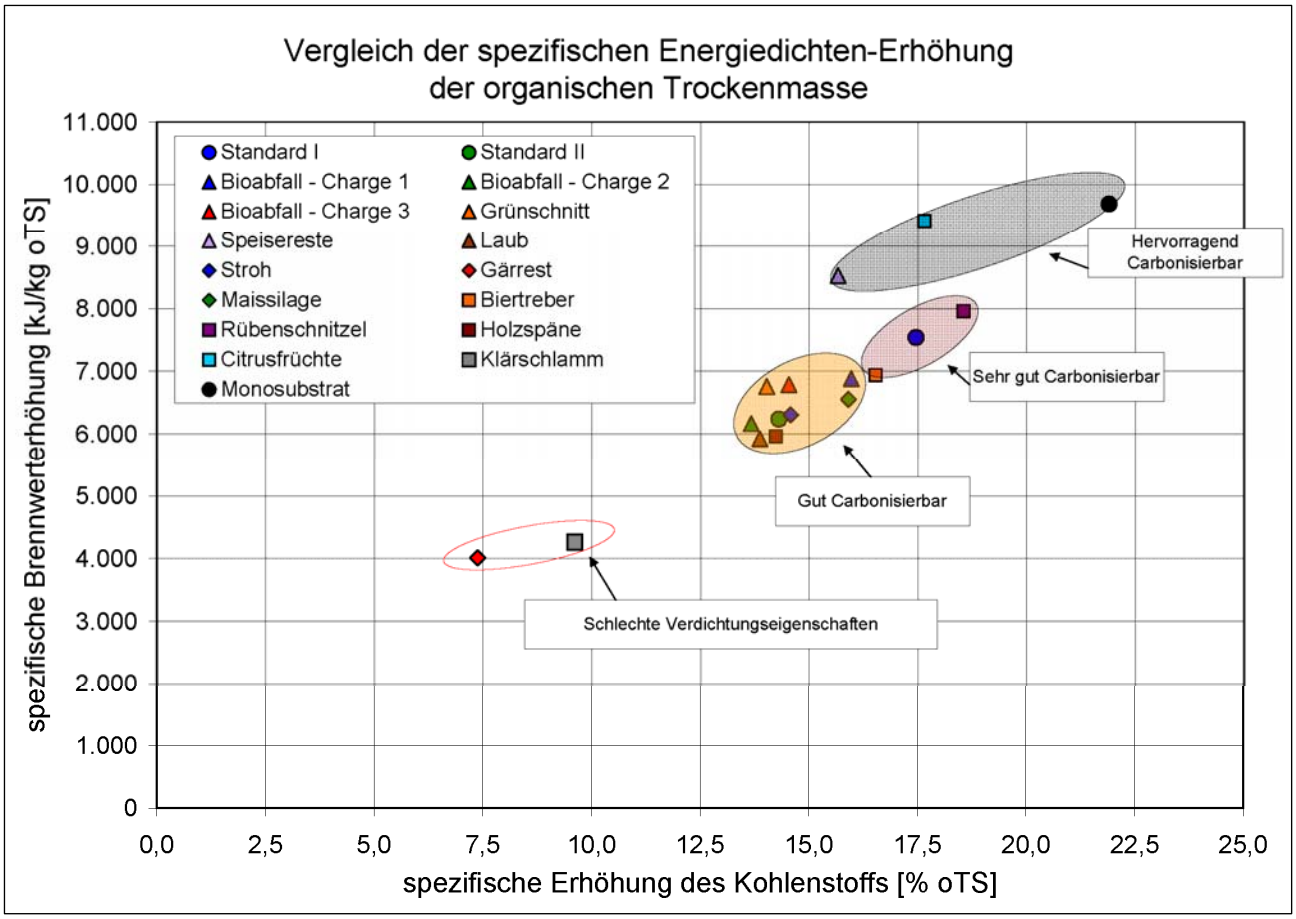

Abbildung 7.30: Vergleich der Erhöhung der Energiedichte der organischen Trockensubstanz der verschiedenen Substrate

Die verschiedenen Substrate können hinsichtlich ihrer Carbonisierbarkeit gemäß Abbildung 7.30 wie folgt charakterisiert werden:

- hervorragend carbonisierbar
  - Monosubstrate
  - Citrusfrüchte
  - Speisereste
- sehr gut carbonisierbar
  - Rübenschnitzel
  - Standard I (Maissilage/Rübenschnitzel)
  - Biertreber

- gut carbonisierbar
  - Maissilage
  - Bioabfälle und Grünschnitt
  - Stroh
  - Standard II (Stroh, Gärrest, Rübenschnitzel)
  - Holzspäne
  - Laub
- schlechte Verdichtungseigenschaften
  - Klärschlamm
  - Gärrest

Weitere substratspezifische Abhängigkeiten zeigen sich bei der C-Ausbeute in der festen Phase. Wie in Tabelle 7.9 zu sehen ist, ergibt sich eine große Spannbreite (77,6 – 39,8 %) für die C-Ausbeute in den HTC-Biokohlen aus verschiedenen Ausgangssubstraten.

Tabelle 7.9: Tendenzielle C-Verteilung (für landbauliche Zwecke) der Kohlenstofffraktion in die HTC-Produktphasen

Substrat [-]	C – feste Phase [%]	C – flüssige Phase [%]	C – Gasphase [%]
Bioabfall [n = 8]	74,5	19,3	6,2
Grünschnitt [n = 4]	70,6	23,0	6,4
Laub [n = 3]	77,6	16,8	5,6
Gärrest [n = 4]	74,1	17,4	8,5
Primärschlamm [n = 1]	39,8	34,7	25,5
Faulschlamm [n = 1]	44,5	27,9	27,6
Standard II [n = 16]	66,7	24,8	8,5
Stroh [n = 8]	77,1	17,9	5,0
Holzspäne [n = 3]	77,9	16,7	5,4
Treber [n = 2]	74,0	21,6	4,4
Citrusfrüchte [n = 3]	62,5	28,1	9,4
Speisereste [n = 3]	48,5	46,2	5,3
Biertreber [n = 6]	68,8	25,3	5,9
Maissilage [n = 3]	65,2	30,7	4,1
Rübenschnitzel [n = 6]	61,7	30,8	7,5
Standard I [n =12]	65,8	28,4	5,8
Zucker [n = 1]	76,9	16,6	6,4
Stärke [n = 1]	59,8	28,5	11,7

Der reziproke Zusammenhang zwischen Intensität der Umsetzung und C-Ausbeute in der festen Phase ist in manchen Fällen stark ausgeprägt (z. B. Speisereste, Citrusfrüchte). Andererseits existieren Datenreihen (z. B. Bioabfälle), bei denen kein Zusammenhang beobachtet wurde. Es ist jedoch erkennbar, dass mit höheren Bestandteilen an lignocellulärer Biomasse die C-Ausbeute größer ausfällt.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Umsetzungsintensität (Vektorlänge im Inkohlungsdiagramm) und C-Ausbeute in der festen Phase ist auch bei einer Betrachtung aller Datensätze der verschiedenen Substrate nicht erkennbar geworden.

Verwendung von Zusatzstoffen

Im Rahmen von Übersichtsversuchen wurde der Einsatz von Zusatzstoffen erprobt.

- Calciumcarbonat

  Die Verwendung hatte das Ziel, bei stark sauer reagierenden Substraten den pH-Wert optimal anzupassen (siehe Kapitel 12). Dies hatte jedoch zur Folge, dass sich der anorganische Anteil in der HTC-Biokohle erhöhte. Als Alternative zur pH-Wert-Anpassung auf > 5,0 mit Calciumcarbonat ist eine Anpassung des pH-Wertes z. B. mit Natronlauge möglich.

- Zitronensäure

  Die pH-Wert-Anpassung in den sauren Bereich mittels Zitronensäure ist begründet durch ein mögliches Optimum (~ 5,0) für den säurekatalytischen Aufschluss respektive für die Dehydratisierung der Kohlenhydratpolymere. Nebenbei wurde eine Erhöhung der C-Konzentration erreicht, was die Umsetzung positiv begünstigte (siehe Klärschlamm). Bei Substraten, die starke Pufferkapazitäten aufwiesen, ist diese pH-Wert-Anpassung mit Zitronensäure nicht möglich gewesen. Hier sind starke Säuren (z. B. Schwefelsäure) notwendig.

- Eisen(III)-oxid

  Bei der bisherigen Verwendung von Eisenoxid als Zusatzstoff sind kaum erkennbare Effekte aufgetreten. Es konnte teilweise ein Anstieg des Gehalts an Kohlenwasserstoffen im Prozessgas beobachtet werden, der vermutlich auf eine Intensivierung der Reaktion zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse sind jedoch noch zu reproduzieren.

8 Entwässerungs- und Trocknungsverhalten

8.1 Beschreibung der Entwässerungsversuche

Die Entwässerungsversuche werden mit einer Hydraulikpresse, die für die Baustoffprüfung eingesetzt wurde und eine konstante Auflast gewährleistet, durchgeführt. Im Versuchsstand (siehe Abb. 8.1) werden die Parameter einer konventionellen Kammerfilterpresse simuliert. Die Proben werden in einen Zylinder mit einer Filterplatte eingebaut, die mit einem Filtertuch abgedeckt ist. Das Filtertuch entspricht den konventionell genutzten Filtertüchern einer Kammerfilterpresse (Luftdurchlässigkeit 12 L/(dm²*min)). Die Schichtdicke des Probenmaterials im Prüfzylinder beträgt ca. 3,5 cm. Die Proben werden für 30 min mit einem Prüfdruck von ca. 15 bar beaufschlagt.

Der Versuchsstand wurde mehrfach mit ausgefaultem Klärschlamm auch unter Einsatz von Flockungshilfsmitteln (organischen Polymeren) in Kalibrierversuchen überprüft. Die hierbei erreichten Entwässerungsgrade entsprechen den mit herkömmlichen technischen Entwässerungsverfahren erreichbaren Werten (Restfeuchte).

Abbildung 8.1: Versuchsstand zur Untersuchung des Entwässerungsverhaltens

Die Wassergehalte der Proben werden vor dem Einbau und nach dem Ausbau bestimmt (Trockenschrank 105 °C). Die während der Entwässerungsversuche abgegebene Wassermenge wird über eine elektronisch registrierende Waage aufgezeichnet. Über den Vergleich der mit der Waage erfassten abgegebenen Wassermassen und der sich aus der Differenz der Wassermassen beim Ein- und Ausbau ergebenden Wasserverluste wird eine Plausibilitätsprüfung durchgeführt.

Um den Messbereich der elektronisch registrierenden Waage nicht zu überschreiten (bis max. 125 g) und um den Einbau einer homogenen Probe in den Versuchszylinder zu gewährleisten, werden die HTC-Biokohlen durch Abnutschen (Nutsche und Saugflasche, siehe Kapitel 5.4) vorentwässert. Die Wassergehalte beim Einbau der einzelnen Proben entsprechen den Wassergehalten, die nach vorherigem Abnutschen erreicht wurden.

Soweit es möglich war, wurden die HTC-Biokohlen im Vergleich mit ihren feuchten Ausgangssubstraten beurteilt. In Abbildung 8.2 ist exemplarisch ein Entwässerungsversuch für eine HTC-Biokohle (blau) im Vergleich mit ihrem Ausgangssubstrat (rot) dargestellt.

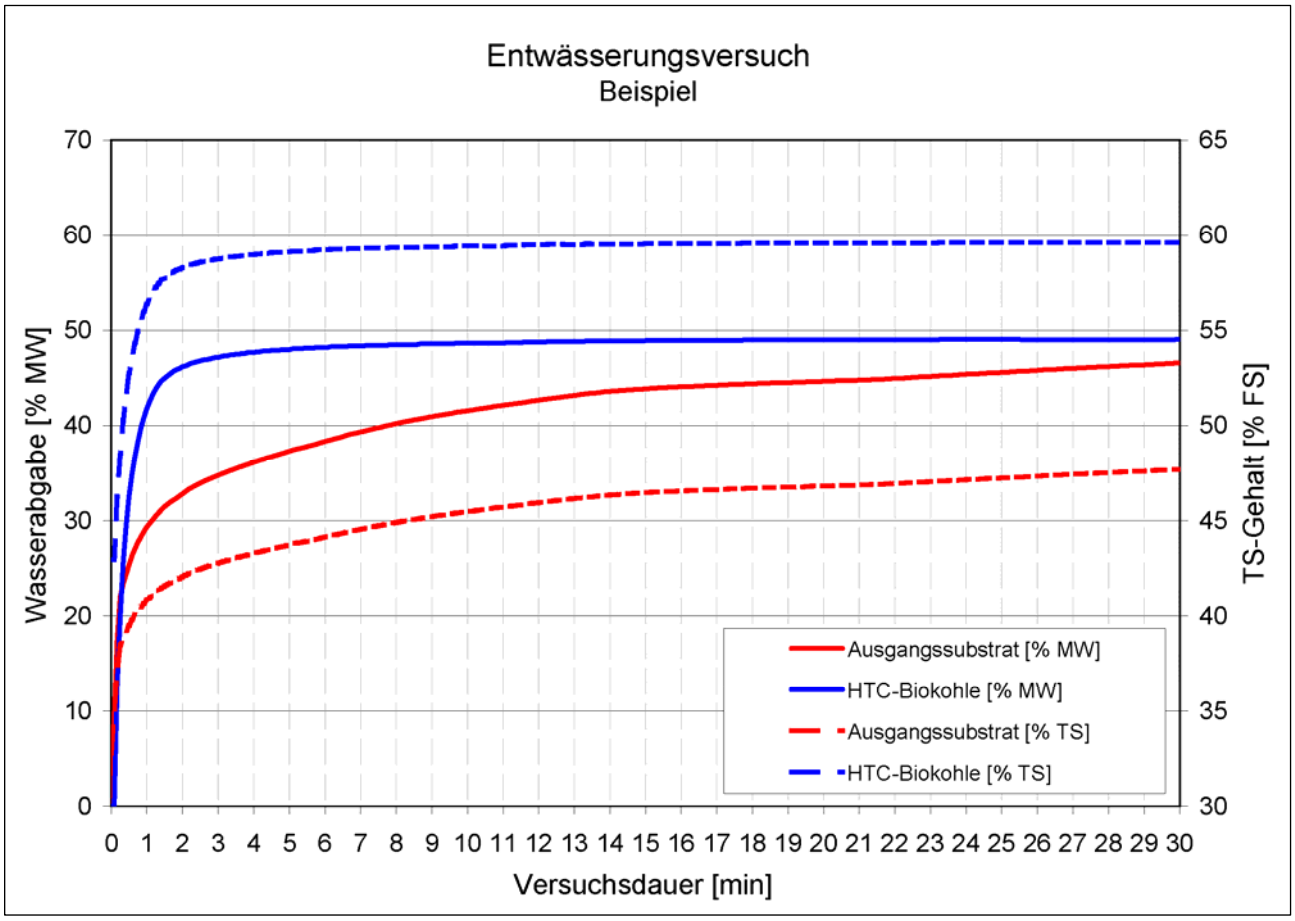

Abbildung 8.2: Exemplarische Darstellung eines Entwässerungsversuchs

Neben der Summenkurve der prozentualen Wasserabgabe – in Bezug auf die Ausgangswassermasse – ist die aus der Wasserabgabe resultierende Zunahme des Trockensubstanzgehaltes als Summenkurve über die Versuchsdauer von 30 Minuten abgebildet.

Der Abbildung ist neben der erreichten Restfeuchte bzw. dem TS-Gehalt (berechnet) die Geschwindigkeit der Wasserabgabe zu entnehmen. Deutlich wird, dass die HTC-Biokohle in Abbildung 8.2 nach ca. 2,5 Minuten Versuchsdauer unter den angegebenen Bedingungen kaum noch Wasser abgibt und somit die Entwässerung bereits nach diesem kurzen Zeitraum abgeschlossen ist. Die dargestellten Summenkurven für das Ausgangsmaterial hingegen zeigen nach erster steiler Wasserabgabe eine kontinuierliche Wasserabgabe, die über den gesamten Versuchszeitraum andauert. Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe (Entwässerungsgeschwindigkeit) ist hierbei ein wichtiger Parameter für die technische Auslegung eines Entwässerungsaggregates.

Die erreichten Trockensubstanzgehalte in Abbildung 8.2 weisen eine Differenz von > 10 % FS zwischen der HTC-Biokohle und deren Ausgangssubstrat (wiederbefeuchteter Bioabfall) auf, wobei die HTC-Biokohle ca. fünf Minuten und das Ausgangssubstrat den gesamten Versuchszeitraum benötigt, um unter gleichen Bedingungen das vorliegende Entwässerungsergebnis zu erreichen.

In der ersten Minute erfolgt der Druckaufbau im Versuchszylinder. In diesem Zeitraum ist eine steile Wasserabgabe zu beobachten, bevor der Versuchsdruck erreicht wird. Die dargestellte prozentuale Wasserabgabe verläuft parallel zur Kurve der Zunahme der Trockensubstanz. Die erste steile Wasserabgabe sowie die Summenkurve der prozentualen Wasserabgabe werden in den nachfolgenden Abschnitten bei den Darstellungen der Entwässerungsversuche ausgeblendet. Als maßgebliche Ergebnisse werden die gemessenen Wassergehalte (Restfeuchte) der entwässerten Proben nach Versuchsausbau sowie die Veränderung des Trockensubstanzgehaltes (TS-Gehalt) über den Versuchszeitraum – als Maß für die Geschwindigkeit der Wasserabgabe – diskutiert.

Die entwickelte Methode weist eine gute Reproduzierbarkeit auf, wie die Versuchsdurchführungen in Doppelbestimmungen zeigten (vgl. Abbildung 8.4 und 8.5).

In den nächsten Teilabschnitten werden die Ergebnisse der Entwässerungsversuche für einzelne Substratgruppen dargestellt.

8.2 Ergebnisse der Entwässerungsversuche

8.2.1 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Bioabfall

Die Versuchsreihe Bioabfall besteht aus drei unterschiedlichen Chargen, aus denen jeweils drei Carbonisierungsversuche resultieren (vgl. Kapitel 6). Insgesamt wurden acht der neun entstandenen HTC-Biokohlen auf ihre Entwässerungseigenschaften untersucht (siehe Tabelle 8.1). Neben den HTC-Biokohlen sollten die Entwässerungseigenschaften der Ausgangssubstrate zum Vergleich herangezogen werden. Da die drei Bioabfallchargen vor ihrer Zerkleinerung und Homogenisierung getrocknet werden mussten (siehe Kapitel 6), war eine Untersuchung der Originalproben nicht möglich. Um trotzdem einen Vergleich zu ermöglichen, wurde das homogenisierte und getrocknete Ausgangsmaterial einer Ausgangscharge (Charge 3) wieder befeuchtet und für die Untersuchungen herangezogen.

In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse der gesamten Entwässerungsversuche mit den HTC-Biokohlen der Versuchsreihe Bioabfall dargestellt. Ferner ist das Ergebnis des Ausgangssubstrates der Charge 3 eingebunden. ^

Tabelle 8.1: Übersicht über die Ergebnisse (Mittelwerte) der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen der Versuchsreihe Bioabfall

Bezeichnung [-]	Wassergehalt Einbau [% FS]	Wasser-abgabe** [% MW]	Wassergehalt Ausbau (gemessen) [% FS]	Wassergehalt Ausbau (berechnet) [% FS]
BIO_C 1.2	56,3	47,5	39,7	40,3
BIO_C 1.3	44,0	34,5	31,8	33,7
BIO_ C 2.1*	57,1	50,1	39,6	39,9
BIO_C 2.2*	53,6	59,2	35,1	32,1
BIO_C 2.3*	55,7	60,6	33,9	33,1
Input BIO_C 3	67,2	46,7	45,1	51,4
BIO_C 3.1*	68,9	67,8	36,5	41,6
BIO_C 3.2*	66,1	68,9	34,4	37,8
BIO_C 3.3*	60,3	50,2	42,9	43,1

* Doppelbestimmung, **nach 30 min Presszeit

Neben den Wassergehalten (Einbau) zum Startpunkt des Versuches ist die prozentuale Wasserabgabe nach einer Versuchszeit von 30 Minuten in der Tabelle dargestellt. Ferner

werden die Wassergehalte nach dem Versuchsende (Ausbau) angegeben. Der erste Wert gibt den gemessenen Wassergehalt nach Trocknung an, der zweite Wert den aus der Wasserabgabe und dem Anfangswassergehalt berechneten Wert.

Die erzielten Wassergehalte der HTC-Biokohlen aus Bioabfällen bewegen sich über alle Versuche in einem Bereich von 31,8 bis 42,9 % FS. Die gemessenen Werte der Endwassergehalte stimmen mit den aus dem Anfangswassergehalt und der abgegebenen Wassermasse errechneten Endwassergehalten gut überein. In der Regel liegt der berechnete Wassergehalt etwas höher, da ein Teil des Presswassers in der Versuchseinrichtung haften bleibt und nicht die registrierende Waage erreicht. Die berechneten Wassergehalte, die niedriger als die Werte aus der WG-Bestimmung liegen, sind nur durch eine unzureichende Versuchsdurchführung bzw. Messwertaufnahme zu erklären. In Abbildung 8.3 ist zunächst das Entwässerungsverhalten für die HTC-Biokohlen der ersten Charge Bioabfall dargestellt.

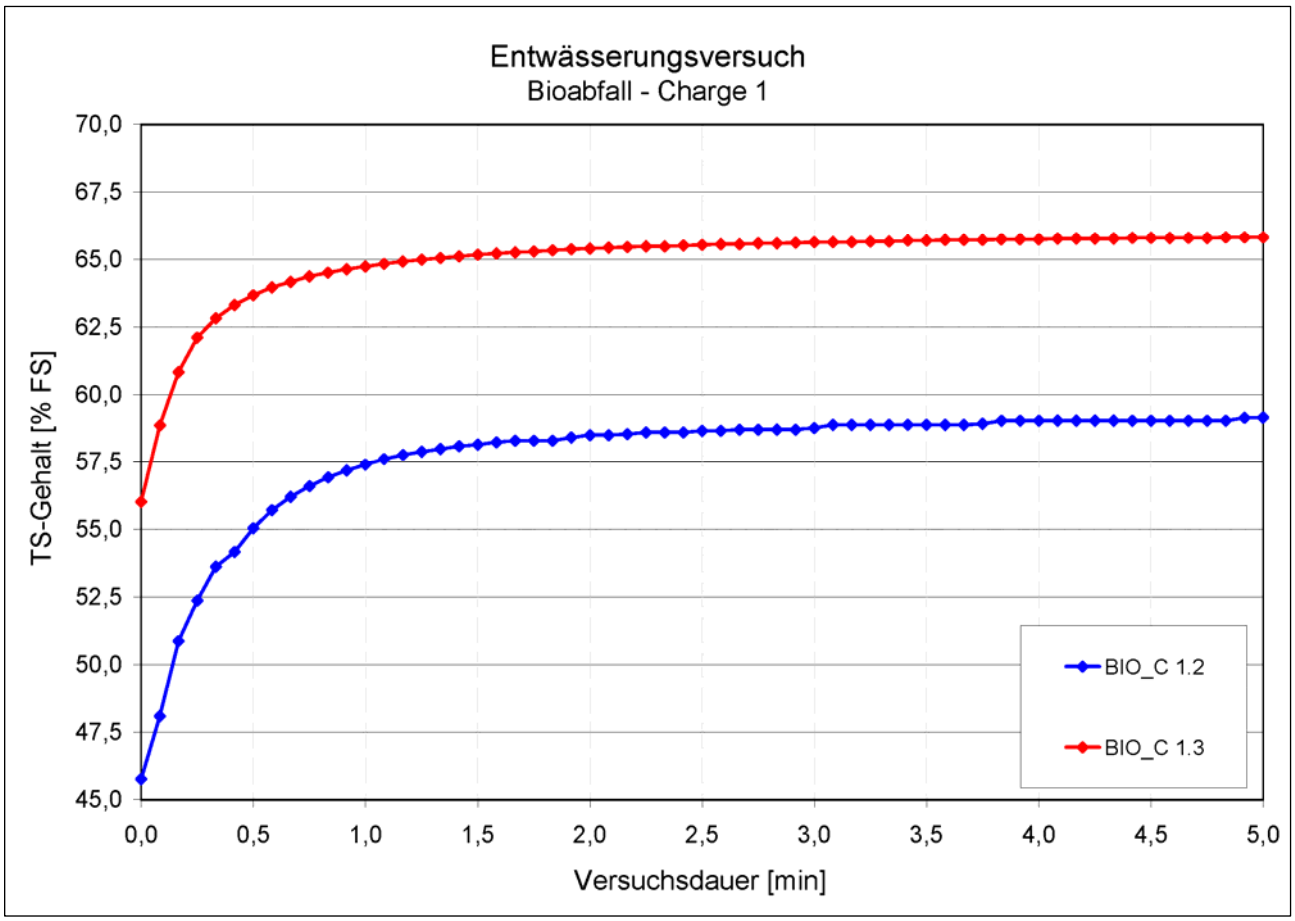

Abbildung 8.3: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen der Charge 1 – Bioabfall

Im Gegensatz zur Abbildung 8.2 wird in den Abbildungen der Versuchsergebnisse der Entwässerung carbonisierter Bioabfälle (Abbildung 8.3, 8.4 und 8.5) lediglich eine Versuchszeit von fünf Minuten wiedergegeben, da die Entwässerung der HTC-Biokohlen innerhalb dieser Zeit weitgehend abgeschlossen ist. Außerdem wird nur die zeitliche Verän-

derung des Trockensubstanzgehalts dargestellt. Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe ist durch die Veränderung des berechneten TS-Gehaltes hinreichend dargestellt. Der TS-Gehalt ist für die technische Beurteilung die entscheidende Größe.

In Abbildung 8.3 sind die Versuchsverläufe für die Entwässerung der ersten Bioabfall-Charge abgebildet. Es wird hervorragend erkennbar, dass die Wasserabgabe unter den Versuchsbedingungen bereits nach ca. 2,5 Minuten abgeschlossen ist. Die Entwicklung der berechneten TS-Gehalte (Abgabe von Wasser) ist bei den beiden untersuchten HTC-Biokohlen gleichwertig. Die Versuchsverläufe weisen eine hervorragende Parallelität auf. Das Ergebnis zeigt aber auch, dass die HTC-Biokohle BIO_C 1.3 eine um > 5 % FS bessere Wasserabgabe aufweist. Dies war bereits bei den Wassergehalten (Einbau) zu Beginn des Versuchs, die aus der nicht standardisierten Vorentwässerung durch Abnutschen resultieren, zu beobachten. Da diese HTC-Biokohle BIO_C 1.3 mit erhöhten Temperaturen carbonisiert wurde, ist dies ein deutlicher Hinweis darauf, dass höhere Carbonisierungstemperaturen positive Auswirkungen auf die Entwässerbarkeit der HTC-Biokohlen haben.

In Abbildung 8.4 ist das Entwässerungsverhalten für die HTC-Biokohlen der zweiten Charge Bioabfall dargestellt.

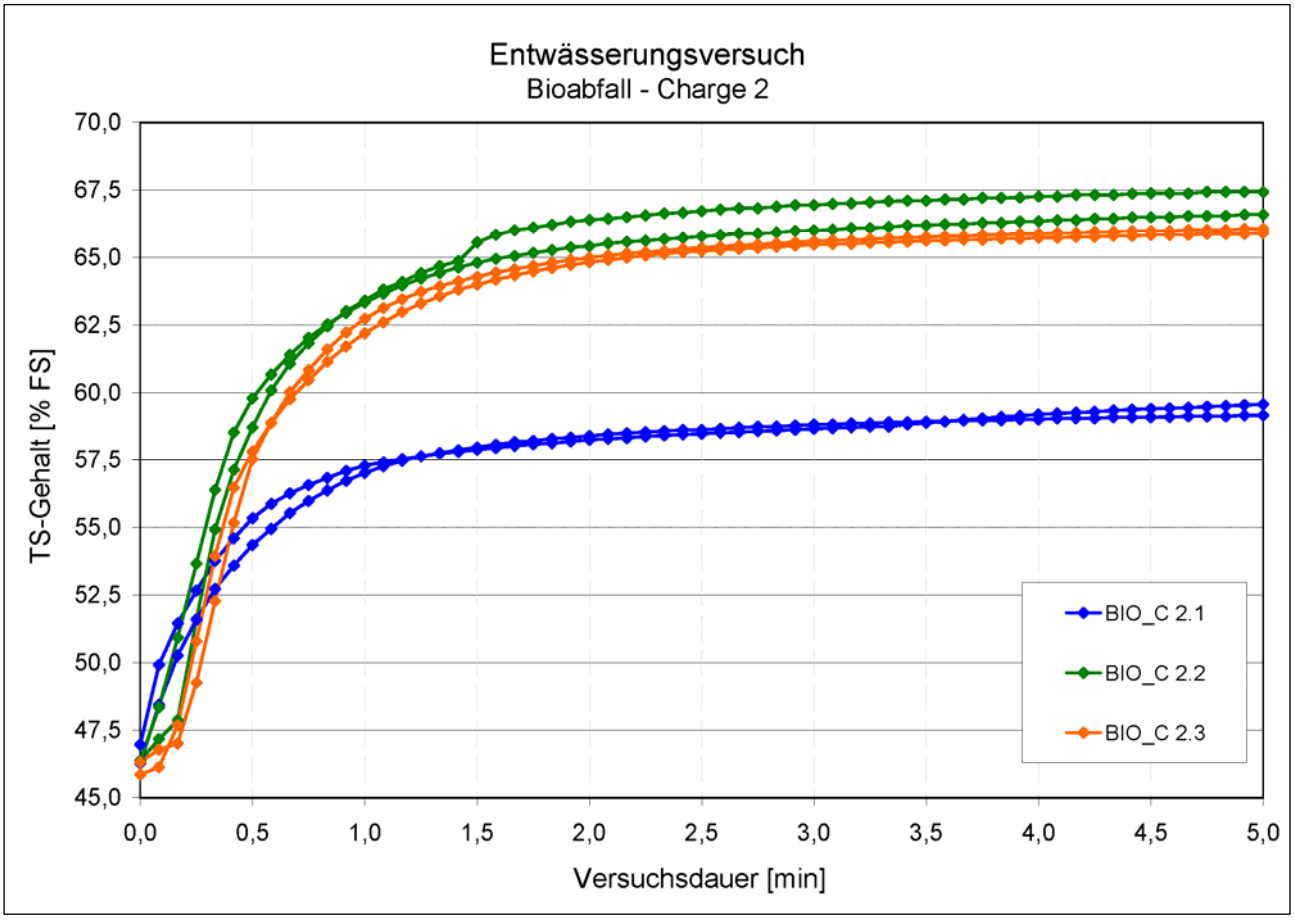

Abbildung 8.4: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen der Charge 2 – Bioabfall

Wiederum zeigt sich eine relativ schnelle Entwässerung des Materials, die auch hier nach etwa 2,5 Minuten abgeschlossen ist. Ferner kann der Abbildung entnommen werden, dass die Ergebnisse der Doppelbestimmungen der Entwässerungsversuche gut übereinstimmen und die Versuche somit eine hohe Reproduzierbarkeit aufweisen.

Die Entwässerung der HTC-Biokohle des ersten Versuchs (BIO_C 2.1) ergab einen um ca. 7,5 %-Punkte geringeren Trockensubstanzgehalt als die beiden anderen Versuche. Dies kann – analog zur Charge 1 – dadurch erklärt werden, dass die HTC-Biokohlen der Carbonisierungsversuche mit erhöhten Temperaturen wiederum ein verbessertes Entwässerungsverhalten aufweisen.

In der letzten Abbildung 8.5 dieses Teilabschnitts sind die Entwässerungsversuche der Charge 3 wiedergegeben. Wie bereits erwähnt wurde, ist hier das Ausgangssubstrat in die Untersuchungen eingebunden worden.

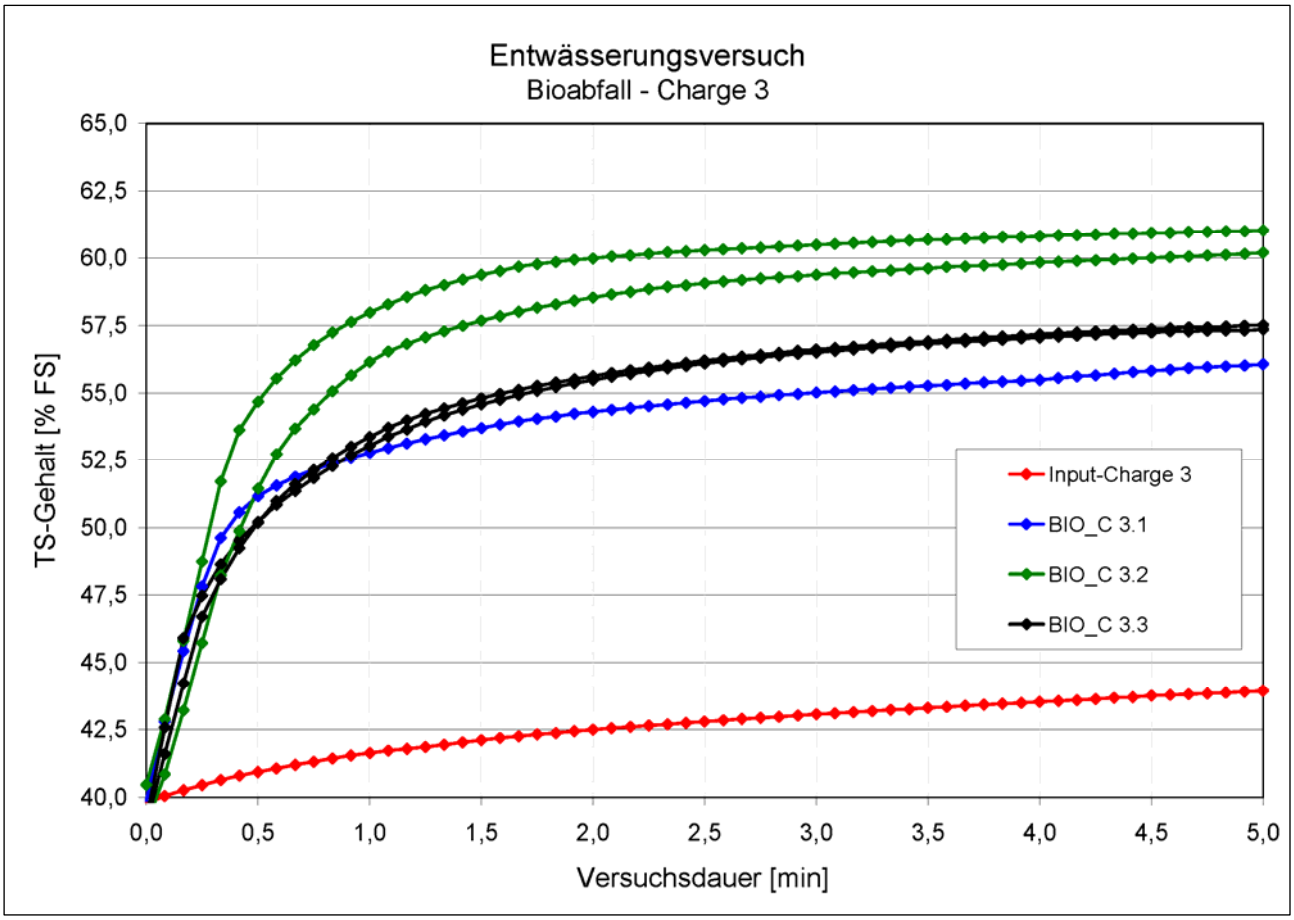

Abbildung 8.5: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen der Charge 3 – Bioabfall

Es zeigt sich, dass das Ausgangssubstrat im Vergleich zu den resultierenden HTC-Biokohlen ein deutlich schlechteres Entwässerungsverhalten aufweist. Nach Tabelle 8.1 ist der Endwassergehalt des Ausgangssubstrates nach Ablauf des gesamten Versuchszeitraums (30 Minuten) deutlich höher als bei den HTC-Biokohlen. Die Wasserabgabe ist im Vergleich zu den HTC-Biokohlen als mäßig zu beurteilen und zieht sich über den gesamte-

n Versuchszeitraum hin. Die Wiederbefeuchtung des Ausgangssubstrates nach vorheriger Trocknung ist aufgrund der bereits erfolgten thermischen Abtrennung von physikalisch gebundenem Wasser (Adsorptionswasser sowie ggf. Zellwasser) dabei sogar als vorteilhaft für das Entwässerungsverhaltens des Ausgangssubstrates zu bewerten. Daraus kann gefolgert werden, dass dieses Ausgangssubstrat im Originalzustand eine noch wesentlich schlechtere Entwässerungseigenschaft aufweisen würde.

Bei den HTC-Biokohlen dieser Charge war wiederum ein hervorragendes Entwässerungsverhalten gegeben. Die Wasserabgabe war nach 2,5 Minuten zum größten Teil abgeschlossen.

Signifikant zeigt sich auch in dieser Charge, dass die HTC-Biokohlen, die mit höheren Temperaturen carbonisiert wurden (BIO_C 3.2 und BIO_C 3.3, siehe Tabelle 6.5), verbesserte Entwässerungseigenschaften aufweisen. Bei der dritten Charge sind diese Unterschiede (bis zu 2,5 % FS) aufgrund der geringeren Temperaturdifferenzen bei den Carbonisierungsversuchen von nur ca. 5 °C (vgl. Tabelle 6.5) allerdings weniger erkennbar. Dies unterstreicht die Abhängigkeit der Entwässerungseigenschaften von der Carbonisierungstemperatur.

8.2.2 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Grünschnitt

Aus der Versuchsreihe Grünschnitt wurden zwei HTC-Biokohlen in Doppelbestimmung auf ihr Entwässerungsverhalten untersucht. Hierbei handelt es sich um jeweils eine Probe aus dem Ausgangsmaterial Rasenschnitt (Rasen_2) sowie aus Strauchschnitt (Strauch_1). In Tabelle 8.2 sowie in der Abbildung 8.6 sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt.

Tabelle 8.2: Übersicht über die Ergebnisse (Mittelwert) der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen der Versuchsreihe Grünschnitt

Bezeichnung [-]	Wassergehalt Einbau [% FS]	Wasser-abgabe** [% MW]	Wassergehalt Ausbau (gemessen) [% FS]	Wassergehalt Ausbau (berechnet) [% FS]
Rasen_2	69,2	65,5	42,5	43,5
Strauch_1	81,9	63,0	59,9	62,5

* Doppelbestimmung, **nach 30 min Presszeit

Das Entwässerungsverhalten der beiden HTC-Biokohlen aus den unterschiedlichen Ausgangssubstraten unterscheidet sich stark.

Die TS-Gehalte der entwässerten HTC-Biokohlen weisen einen Unterschied von > 15 % FS auf. Der carbonisierte Strauchschnitt (Strauch_1) ist bereits nach 1,5 Minuten weitgehend entwässert. Der erreichte TS-Gehalt (gemessen) nach Entwässerung beträgt aber lediglich 40,1 % FS. Der carbonisierte Rasenschnitt benötigt hingegen etwa vier

Minuten bis zum annähernden Erreichen eines Trockensubstanz-Plateaus. Die TS-Gehalte nach der Entwässerung liegen jedoch mit ca. 56 % FS wesentlich höher. Die Differenz von ca. 4 %-Punkten zwischen den Einzelbestimmungen der Doppeluntersuchung mit Rasenschnitt (Rasen_2) weist im Gegensatz zu den anderen durchgeführten Doppelbestimmungen eine schlechtere Reproduzierbarkeit auf, die jedoch noch als hinreichend zu bewerten ist.

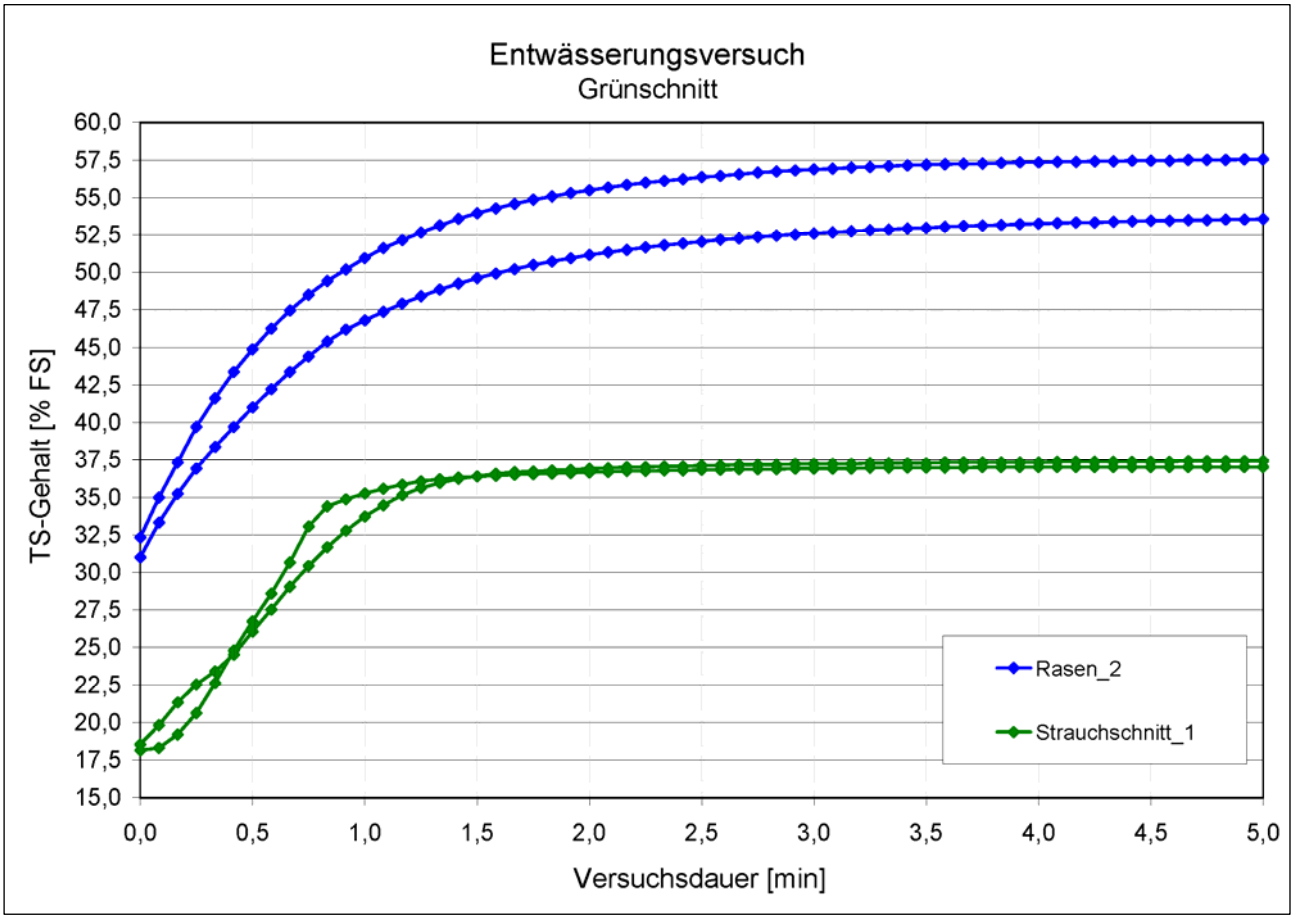

Abbildung 8.6: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC- Biokohlen aus Grünschnitt (Rasenschnitt und Strauchschnitt)

Diese Versuche zeigen, dass sich carbonisierter Rasenschnitt wesentlich besser entwässern lässt als carbonisierter Strauchschnitt. Eine Beurteilung der Prozessvarianten bei der Carbonisierung ist noch nicht möglich. Auch ein direkter Vergleich zum Entwässerungsverhalten des Ausgangssubstrats erfolgte nicht. Jedoch ist zu bemerken, dass die HTC-Biokohle aus Rasenschnitt nach der Entwässerung einen um > 20 % FS erhöhten TS-Gehalt gegenüber dem Ausgangssubstrat (Originalsubstanz-Rasenschnitt = 34,2 % FS) aufweist. Beim den HTC-Biokohlen aus Strauchschnitt ist im Vergleich zu dem TS-Gehalt vom Ausgangsmaterial (Originalsubstanz-Strauchschnitt = 44,1 % FS) ein verminderter TS-Gehalt von > 6 % FS zu verzeichnen.

8.2.3 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Treber

Die verwendete HTC-Biokohle aus Biertreber wurde auf ihr Entwässerungsverhalten unter Anwendung verschiedener Druckstufen untersucht. Als Variation der Druckstufen in den drei Einzelversuchen wurden 10, 15 und 20 bar gewählt. Die Versuchsdauer (Presszeit) blieb hierbei unverändert bei 30 Minuten. Die unbehandelte Originalprobe wurde unter Standardbedingungen (15 bar und 30 min) entwässert.

In Tabelle 8.3 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst. Die Versuchsverläufe der Entwässerung sind in Abbildung 8.7 dargestellt.

Tabelle 8.3: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen des Versuchs Treber_1

Bezeichnung [-]	Wassergehalt Einbau [% FS]	Wasser-abgabe** [% MW]	Wassergehalt Ausbau [% FS]	Wassergehalt Ausbau (berechnet) [% FS]
Treber Input (15 bar)	87,6	75,8	64,7	62,9
Treber Output (10 bar)*	74,2	58,5	54,8	54,4
Treber Output (15 bar)*	74,2	63,3	52,0	51,3
Treber Output (20 bar)*	74,2	65,8	50,3	49,5

* Doppelbestimmung, **nach 30 min Presszeit

Wie der Abbildung 8.7 zu entnehmen ist, hatten die gewählten Druckstufen in den einzelnen Versuchen lediglich geringe Einflüsse auf die Endwassergehalte. Die Erhöhung der Druckstufe um jeweils 5 bar führte jeweils zu einer Verringerung um ca. 2 – 3 % FS bei den Endwassergehalten.

Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe blieb durch die erhöhten Druckstufen unverändert. Bei den durchgeführten Untersuchungen mit der HTC-Biokohle war die Wasserabgabe zum Großteil nach drei Minuten abgeschlossen.

Das Ausgangsmaterial, die Originalprobe, zeigte eine eher schlechte Wasserabgabe. Nach dem Druckaufbau, der nach ca. 0,75 Minuten abgeschlossen war, zog sich die Wasserabgabe langsam über den gesamten Versuchszeitraum hin. Der Restfeuchte liegt fast 10 %-Punkte über den Restfeuchten der carbonisierten Proben.

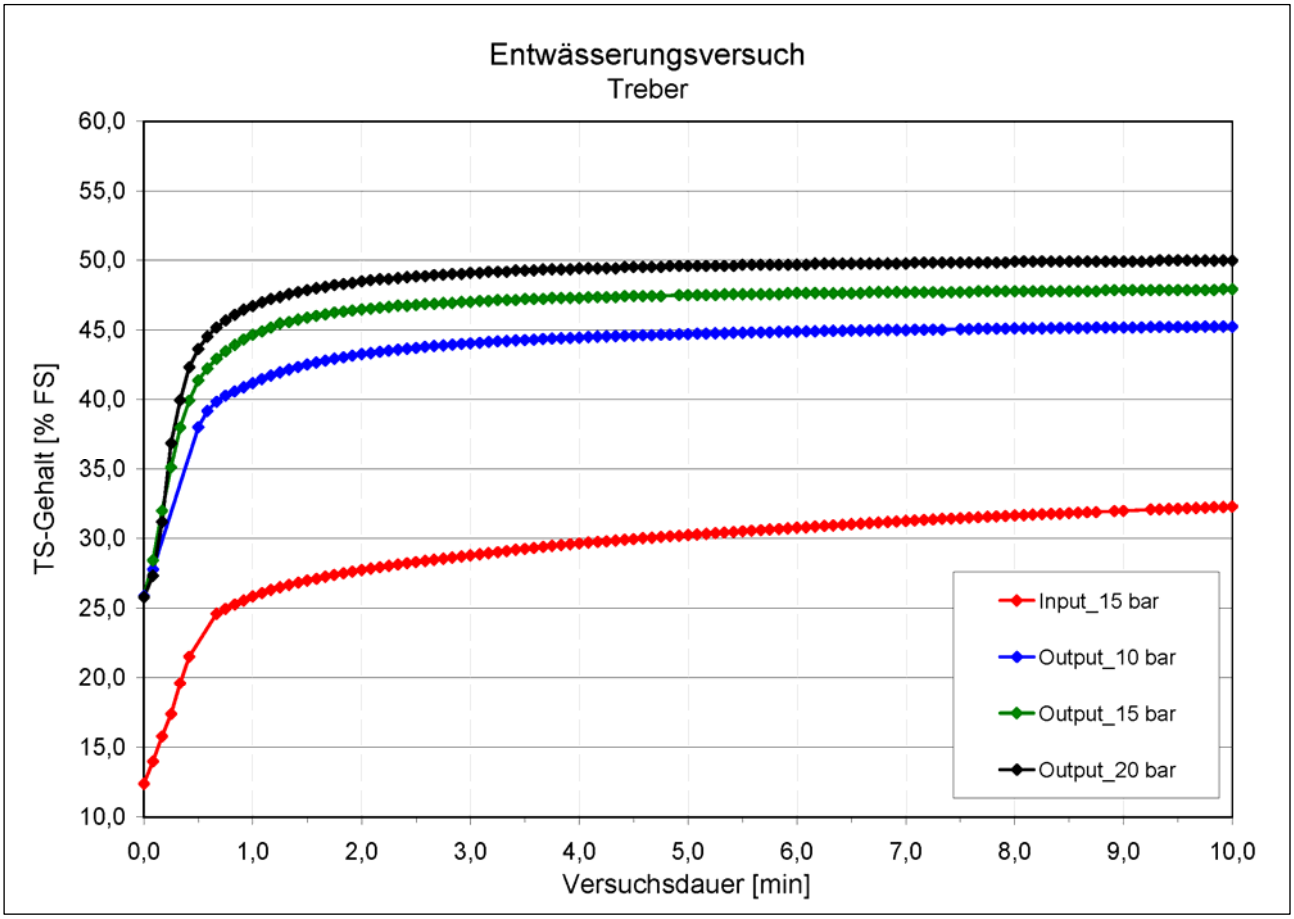

Abbildung 8.7: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC- Biokohlen aus Biertrebern (Treber_I.1)

8.2.4 Entwässerungsverhalten der Versuchsreihe Klärschlamm

Die Untersuchungen des Entwässerungsverhaltens der Substratgruppe Klärschlamm werden je nach Herkunftsort in drei Gruppen unterteilt: Klärschlamm Höxter (KS HX), Klärschlamm Minden (KS MI) und Klärschlamm Holzminden (KS HOL). Bei den Untersuchungen wurden die Versuchsparameter variiert. Die Versuche wurden mit Presszeiten bis zu 60 Minuten sowie Drücken bis zu 40 bar durchgeführt.

Im Rahmen einer Diplomarbeit (HANDTKE 2009) wurden zusätzlich vier verschiedene Schlämme zweier Kläranlagen aus dem Kreis Höxter auf ihre Entwässerungseigenschaften nach thermischer Konditionierung (thermische Desintegration) bzw. thermischer Konversion (Hydrothermale Carbonisierung – HTC) untersucht. Die Ergebnisse der Diplomarbeit entsprechen den hier dargestellten Ergebnissen.

Wie bereits eingangs erwähnt, erfolgt die Prüfung des Entwässerungsverhaltens mit einer eigens entwickelten Methode in Anlehnung an die technische Klärschlammentwässerung mittels Kammerfilterpresse. Gemäß Literaturangaben werden hierbei in der Regel Drücke von 12 bis 16 bar angewandt (ATV 1996). Nach Befüllung der Kammern sowie dem nachfolgenden Druckaufbau werden Presszeiten (Haltezeit bei Maximal-Druck) von 30 bis

60 Minuten gefahren. Unter Einsatz von Konditionierungsmitteln (org. Polymere, Metallsalze und Kalkhydrat) werden maximal erreichbare Restfeuchten von bis zu 60 % FS angegeben (HELLMANN/RIEGLER 2003). Wie im weiteren Verlauf dieses Teilabschnitts noch dargestellt wird, weicht die betriebliche Praxis jedoch durchaus stark von diesen Literaturwerten ab.

In Tabelle 8.4 werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit Klärschlamm aus Höxter wiedergegeben. Hierbei wurde die HTC-Biokohle mit dem entsprechenden Ausgangsmaterial verglichen. Der Klärschlamm der Kläranlage Höxter ist ein Faulschlamm, der mit Flockungshilfsmittel (organischen Polymeren, flüssig) konditioniert und im Nachhinein mittels Zentrifuge (Dekanter der Fa. Hiller) entwässert wurde. Gemäß den Angaben des Betriebspersonals werden TS-Gehalte von 26 – 30 % FS erreicht. Die Entwässerungsdauer ist nicht angegeben. Der Klärschlamm wird nach der Entwässerung mit gekörntem Calciumoxid (Branntkalk) versetzt. Hierdurch wird der TS-Gehalt auf 30 – 35 % FS angereichert. Anschließend wird der entwässerte Klärschlamm auf dem Schlammlagerplatz bis zur weiteren Verwertung (landwirtschaftliche Nutzung) zwischengelagert.

Die Probennahme erfolgte direkt am Schlammlagerplatz der Kläranlage. Da das Ausgangsmaterial (Input) bereits technisch auf der Kläranlage Höxter entwässert wurde, war es nötig, den Schlamm wieder aufzuschlämmen. Wie in Tabelle 8.4 dargestellt ist der erreichte Endwassergehalt nach dem Entwässerungsversuch mit diesem aufgeschlämmten Material mit 62,6 % gemessen worden. Diese Restfeuchte liegt im Bereich der Angaben aus der Betriebspraxis der Kläranlage Höxter, wobei berücksichtigt wird, dass die Entwässerungsleistung eines Dekanters etwas schlechter ist als die Entwässerungsleistung einer Kammerfilterpresse (HELLMANN/RIEGLER 2003)

Tabelle 8.4: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen des Versuchs Klärschlamm Höxter

Bezeichnung [-]	Wassergehalt Einbau [% FS]	Wasserabgabe** [% MW]	Wassergehalt Ausbau (gemessen) [% FS]	Wassergehalt Ausbau (berechnet) [% FS]
Input-KS HX	74,2	10,3	62,6	70,9
Output_KS HX_1	75,5	76,4	45,2	40,7

*Doppelbestimmung, **nach 30 min Presszeit

Bei der HTC-Biokohle aus diesem Substrat ist eine erheblich bessere Wasserabgabe im Vergleich zum Ausgangssubstrat zu verzeichnen. Der erreichte Endwassergehalt nach der Entwässerung beträgt ca. 45 % FS. In Abbildung 8.8 ist der Versuchsverlauf der Entwässerung aufgezeichnet.

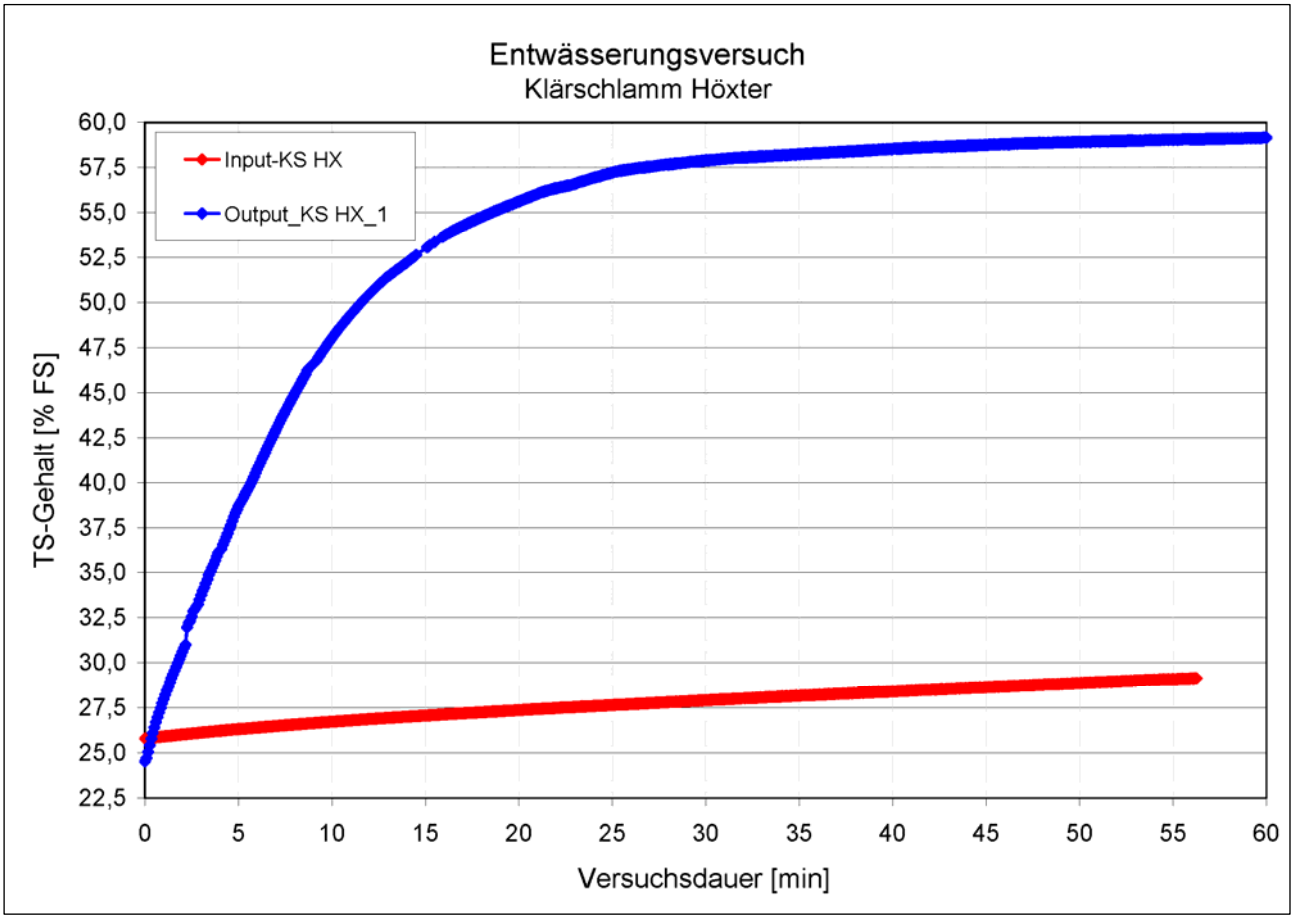

Abbildung 8.8: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohle aus Klärschlamm Höxter

Die Geschwindigkeit der Wasserabgabe ist in diesem Fall wesentlich niedriger als bei den vorherigen HTC-Biokohlen (Bioabfall, Grünschnitt und Treber), jedoch ist der Großteil des Wassers nach 30 Minuten abgepresst. Die Entwässerung des Ausgangsmaterials verläuft dagegen sehr langsam. Der oben angegebene Endwassergehalt (Tabelle 8.4) ist das Resultat nach > 55 Minuten Presszeit.

In Tabelle 8.5 werden die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit den HTC-Biokohlen aus Mindener Klärschlamm wiedergegeben.

In dieser Untersuchung wurden zwei unterschiedlich carbonisierte Proben herangezogen. Das Substrat ist wiederum ein bereits entwässerter Klärschlamm, der jedoch hinsichtlich des angewendeten Entwässerungsverfahrens sowie eingesetzter Konditionierungsmittel nicht näher definiert werden kann. Die Durchführung der Versuche war Bestandteil einer studentischen Arbeit. Die Probennahme erfolgte auf der MBA (mechanisch-biologische Abfallaufbereitungsanlage) Pohlsche Heide (Kreis Minden), auf der dieser Klärschlamm mitbehandelt und nachfolgend entsorgt werden sollte.

Tabelle 8.5: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen des Versuchs mit dem Klärschlamm Minden

Bezeichnung [-]	Wassergehalt Einbau [% FS]	Wasser-abgabe** [% MW]	Wassergehalt Ausbau (gemessen) [% FS]	Wassergehalt Ausbau (berechnet) [% FS]
Output_KS MI_1	78,5	81,4	57,8	40,5
Output_KS MI_2	78,8	78,7	47,3	44,2

*Doppelbestimmung, **nach 30 min Presszeit

Die erheblichen Unterschiede der gemessenen und berechneten Endwassergehalte für den Versuch mit der Biokohle Output_KS MI_1 sind vermutlich auf die Bestimmung der Anfangswassergehalte zurückzuführen. Die Erfassung der abgegebenen Wassermassen ist zuverlässig, und der Endwassergehalt der entwässerten Proben wird von der ganzen untersuchten Probe ermittelt. Die einzige Fehlerquelle ist damit die Bestimmung des Anfangswassergehalts der Proben. Hier reicht es bereits, wenn aus der aufbereiteten Probe eine feuchtere oder trockenere Teilprobe für die Wassergehaltsbestimmung entnommen wird, oder wenn Teilproben mit abweichenden Wassergehalten in die Versuchsapparatur für die Entwässerungsversuche eingebaut werden. Deshalb kommt der guten Homogenisierung der Proben bei den Entwässerungsversuchen eine erhebliche Bedeutung zu.

Die Abbildung 8.9 zeigt das Entwässerungsverhalten der beiden carbonisierten Proben für die Substratgruppe Klärschlamm Minden.

Die Verläufe der Trockensubstanzgehalte zeigen, dass die Probe Output_KS MI_1 scheinbar besser entwässert werden konnte als die Probe Output_KS MI_2. Allerdings ist der Tabelle 8.5 zu entnehmen, dass der gemessene Endwassergehalt der Probe Output_KS MI_1 10 % FS höher liegt als der gemessene Endwassergehalt der Probe Output_KS MI 2. Der Endwert der berechneten Trockensubstanzgehalte der Probe Output_KS MI_1 muss deshalb um ca. 17 %-Punkte reduziert werden. Der Trockensubstanzgehalt der Probe Output_KS MI 1 (42 %) liegt damit deutlich unter dem TS-Gehalt-Endwert der Probe Output_KS MI 2 (53 %). Tatsächlich war also das Entwässerungsverhalten der Probe Output_KS MI 2 das Bessere.

Dies bestätigt auch an dieser Stelle, dass das bessere Entwässerungsverhalten mit der Carbonisierungstemperatur erklärt werden kann. Die Probe Output_KS MI_1 wurde über zwölf Stunden (> 180 °C) bei einer Behältertemperatur von 180 bis 200 °C carbonisiert. Hingegen wurde die Probe Output_KS MI_2 bei erhöhten Temperaturen von bis zu 225 °C mit einer Reaktionszeit von sechs Stunden (> 180 °C) behandelt. Die Reaktionszeit ist offensichtlich ein weniger ausschlaggebender Parameter für das Entwässerungsverhaltens als die Temperatur.

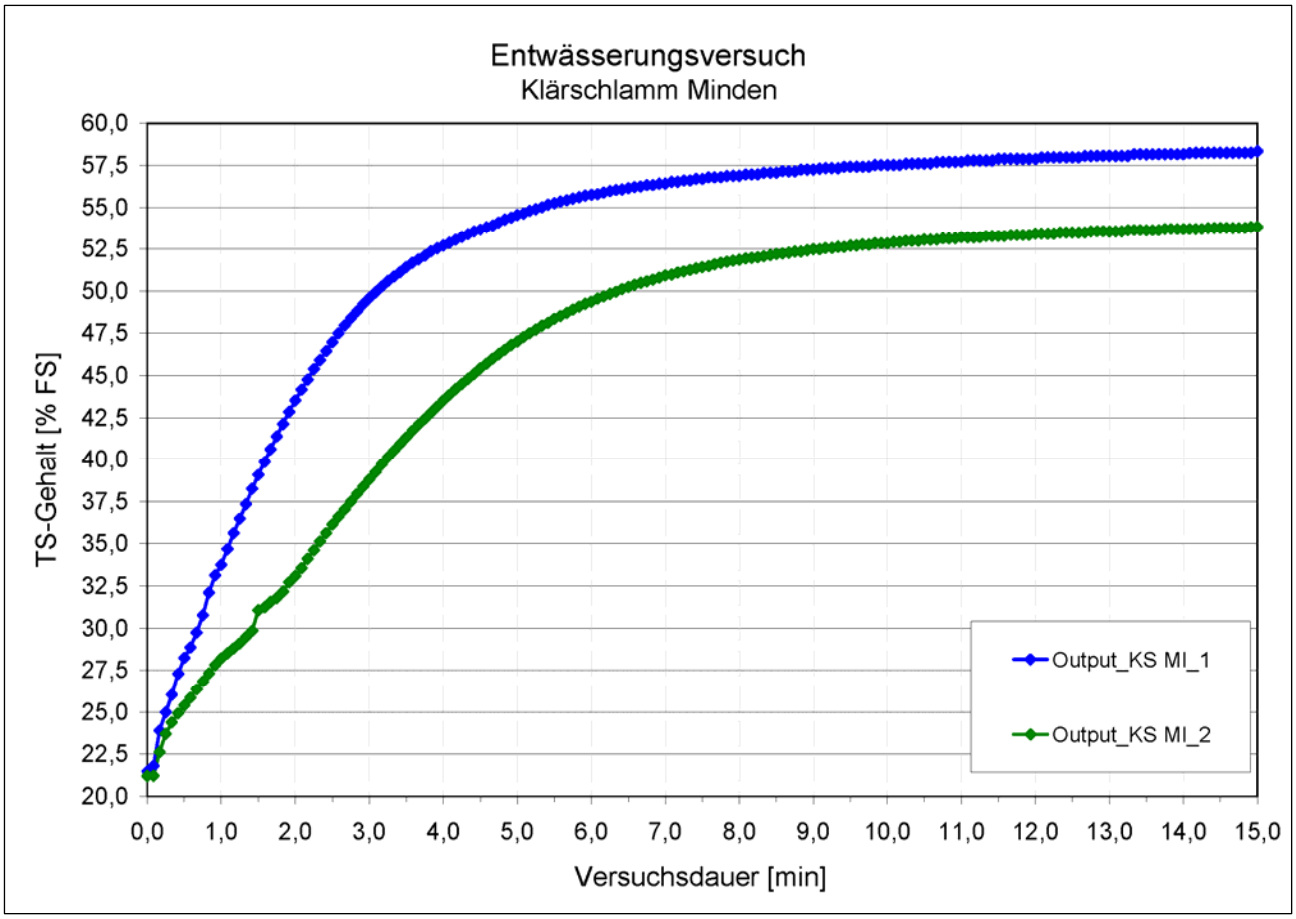

Abbildung 8.9: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohle aus Klärschlamm Minden

Nachfolgend werden die Untersuchungen mit den HTC-Biokohlen aus Klärschlamm der Kläranlage Holzminden betrachtet. Neben dem Ausgangsmaterial (Input) wurde eine umfangreiche Untersuchungsreihe mit einer HTC-Biokohle durchgeführt, bei der verschiedene Druckstufen und Entwässerungszeiten getestet wurden. Auch in diesem Fall wurde der entwässerte Klärschlamm für die Carbonisierungsversuche verwendet und die resultierende HTC-Biokohle unter den in Tabelle 8.6 dargestellten Bedingungen auf ihr Entwässerungsverhalten untersucht.

Die Kläranlage Holzminden ist eine Zentralkläranlage mit ca. 350.000 EW (Einwohnerwerten), die durch einen hohen Industrieabwasseranteil aus der ortsansässigen Aromatenproduktion der Fa. Symrise entstehen. Auf Grund des Verfahrenskonzeptes ohne anaerobe Schlammbehandlung wird der aerob behandelte Klärschlamm nach Entwässerung mittels Kammerfilterpresse (Fa. Netsch) getrocknet und thermisch verwertet. Der angewendete Pressdruck der Kammerfilterpresse wurde vom Betriebspersonal mit 15 bar angegeben. Die Pressdauer (inkl. Beschickung und Druckaufbau) kann je nach Beschaffenheit des Klärschlamms zwei bis fünf Stunden umfassen. Die erreichten TS-Gehalte liegen zwischen 23 und 28 % FS unter Verwendung von Flockungshilfsmitteln (organische Polymere, flüssig), die Wassergehalte dementsprechend zwischen 72 und 77 % FS.

Bei der Inputprobe (Tabelle 8.6) handelte es sich um eine Probe direkt aus dem Zulauf zur Kammerfilterpresse. Die Probe wurde mit der betriebsüblichen Menge an Flockungshilfsmittel versetzt, vorfiltriert und gemäß der beschriebenen Vorgehensweise auf ihr Entwässerungsverhalten untersucht. Nach 60 Minuten Presszeit mit einem Pressdruck von 15 bar wurde ein TS-Gehalt von 27,4 % FS erreicht. Im Vergleich zu den erreichten Werten auf der Kläranlage zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung. Die verkürzte Presszeit ist in der Vorentwässerung und der kurzen Versuchszeit (ca. 1 Minute) für den benötigten Druckaufbau in der Versuchsapparatur begründet.

Die nach der Entwässerung der carbonisierten Schlämme erreichten Wassergehalte sind im Vergleich zu der konventionellen Klärschlammentwässerung als hervorragend anzusehen. Bei 15 bar mit einer Pressdauer von 20 Minuten wurde ein Endwassergehalt (gemessen) von 33,6 % FS erreicht. Im Vergleich zu dem Inputmaterial (72,6 % nach 60 Minuten) zeigt sich hier ein deutlicher Vorteil der hydrothermalen Behandlung dieses Schlammes.

In Tabelle 8.6 sind die Ergebnisse sowie die verschiedenen Versuchsbedingungen zusammengestellt.

Tabelle 8.6: Übersicht über die Ergebnisse der Entwässerungsversuche mit HTC-Biokohlen der Versuchsreihe Klärschlamm Holzminden

Bezeichnung [-]	Wassergehalt Einbau [% FS]	Wasserabgabe Versuchsdauer [% MW]	Wassergehalt Ausbau (gemessen) [% FS]	Wassergehalt Ausbau (berechnet) [% FS]
Input (15 bar/ 60 min)	88,0	64,6	72,6	72,2
Output (10 bar/20 min)	54,9	62,3	34,7	31,5
Output (15 bar/20 min)	54,9	63,1	33,6	31,0
Output (20 bar/20 min)	54,9	66,6	32,9	28,9
Output (30 bar/20 min)	54,9	69,1	31,7	27,2
Output (40 bar/20 min)	54,9	72,4	28,6	25,1
Output (10 bar/ 40 min)	54,9	68,3	31,6	27,8
Output (15 bar/40 min)	54,9	74,4	28,5	23,8
Output (20 bar/40 min)	54,9	77,0	27,5	21,9
Output (30 bar/ 40 min)	54,9	78,9	26,0	20,4
Output (40 bar/40 min)	54,9	-	25,2	-

Die Ergebnisse aus Tabelle 8.6 für die gemessenen Endwassergehalte bei verschiedenen Druckstufen sowie unterschiedlichen Presszeiten sind in Abbildung 8.10 gegenübergestellt.

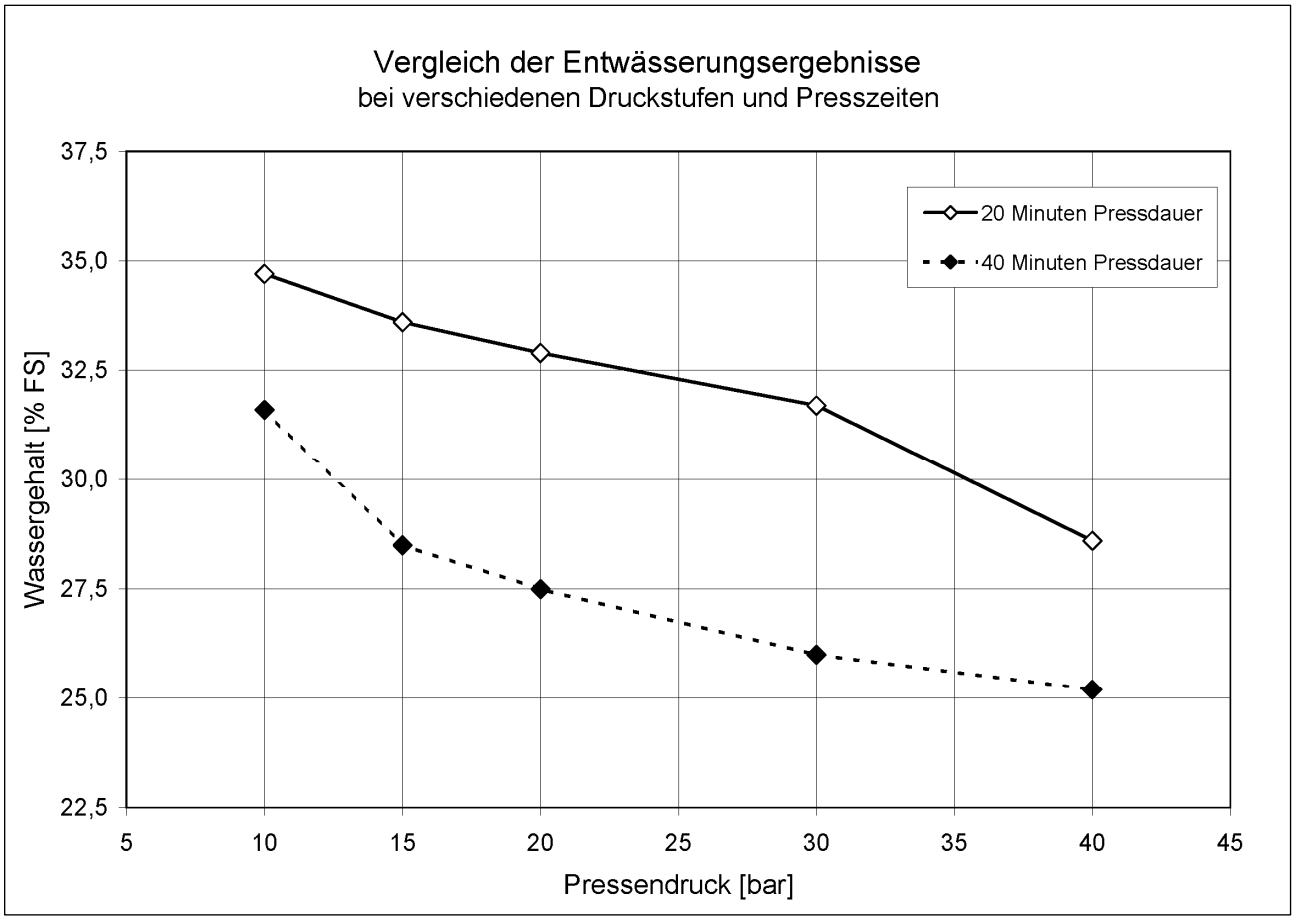

Abbildung 8.10: Vergleich der Entwässerungsergebnisse der HTC-Biokohle aus Klärschlamm Holzminden (Primärschlamm) bei verschiedenen Druckstufen und Presszeiten

Gut erkennbar ist in dieser Darstellung, dass der Unterschied von 20 Minuten zwischen den Presszeiten bei der untersuchten Probe eine Differenz in der Restfeuchte von ca. 3 %- bis 6 %-Punkten FS ausmacht.

Die Unterschiede der Restfeuchte zwischen der untersten (10 bar) und der obersten (40 bar) Druckstufe können für beide Presszeiten mit 6 %- bis 6,5 %-Punkten FS angegeben werden.

In den Abbildungen 8.11 und 8.12 ist das Entwässerungsverhalten abgebildet. Bei einem Versuch (Output 40 bar/40 min) ist wegen fehlgeschlagener Datenaufnahme der Verlauf der Wasserabgabe nicht dokumentiert.

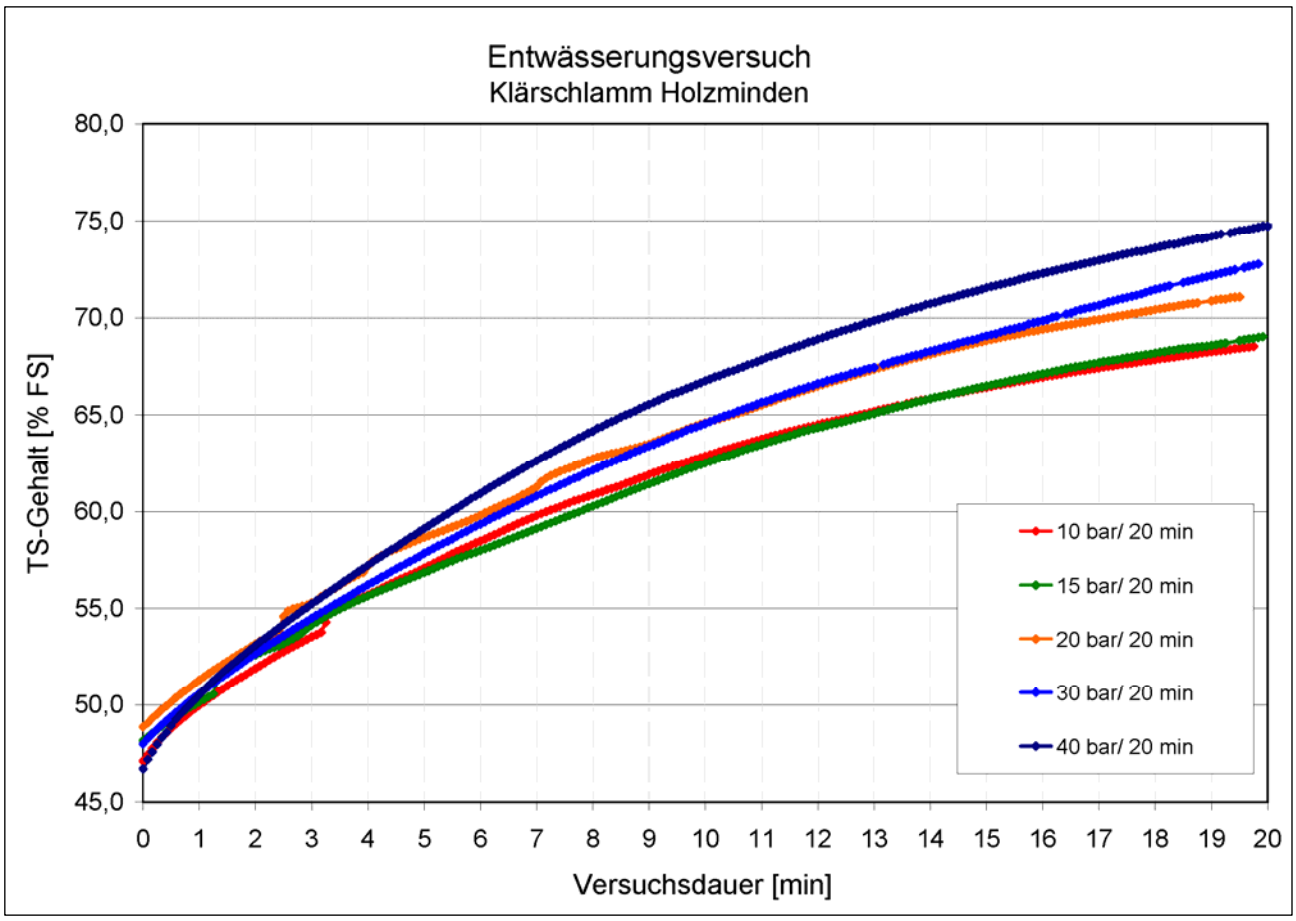

Abbildung 8.11: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus dem Klärschlamm Holzminden (Primärschlamm) in verschiedenen Druckbereichen (Pressdauer ca. 20 Minuten)

Im Vergleich der Abbildung 8.11 und 8.12 zeigt sich, dass die Entwässerung in den einzelnen Druckstufen bei diesen HTC-Biokohlen auch nach 20 Minuten Presszeit noch längst nicht abgeschlossen ist. Auch nach 40 Minuten ist die Entwässerung dieses Materials zwar noch nicht beendet, aber es zeigt sich bereits eine deutlichere Abnahme der Steigung der Kurve der Trockensubstanzgehalte am Ende der Versuche.

Den Abbildungen 8.11 und 8.12 ist ferner erwartungsgemäß zu entnehmen, dass sich die Entwässerungsgeschwindigkeit und Trockensubstanzgehalte mit zunehmendem Druck erhöhen. Den geringsten Trockensubstanzgehalt nach Versuchsende haben die Versuche, die mit 10 und 15 bar durchgeführt wurden, gefolgt von den Versuchen mit 20 und 30 bar. Die höchsten Trockensubstanzgehalte und die schnellste Wasserabgabe konnte naturgemäß bei der höchsten Druckstufe mit 40 bar beobachtet werden.

Die Übereinstimmung der Trockensubstanzgehalte nach jeweils 20 Minuten in den verschiedenen Druckstufen der Versuche mit 20 und 40 Minuten Dauer kann als recht gut bezeichnet werden, wie der Vergleich der Trockensubstanzgehalte nach 20 Minuten in Abbildung 8.12 verdeutlicht.

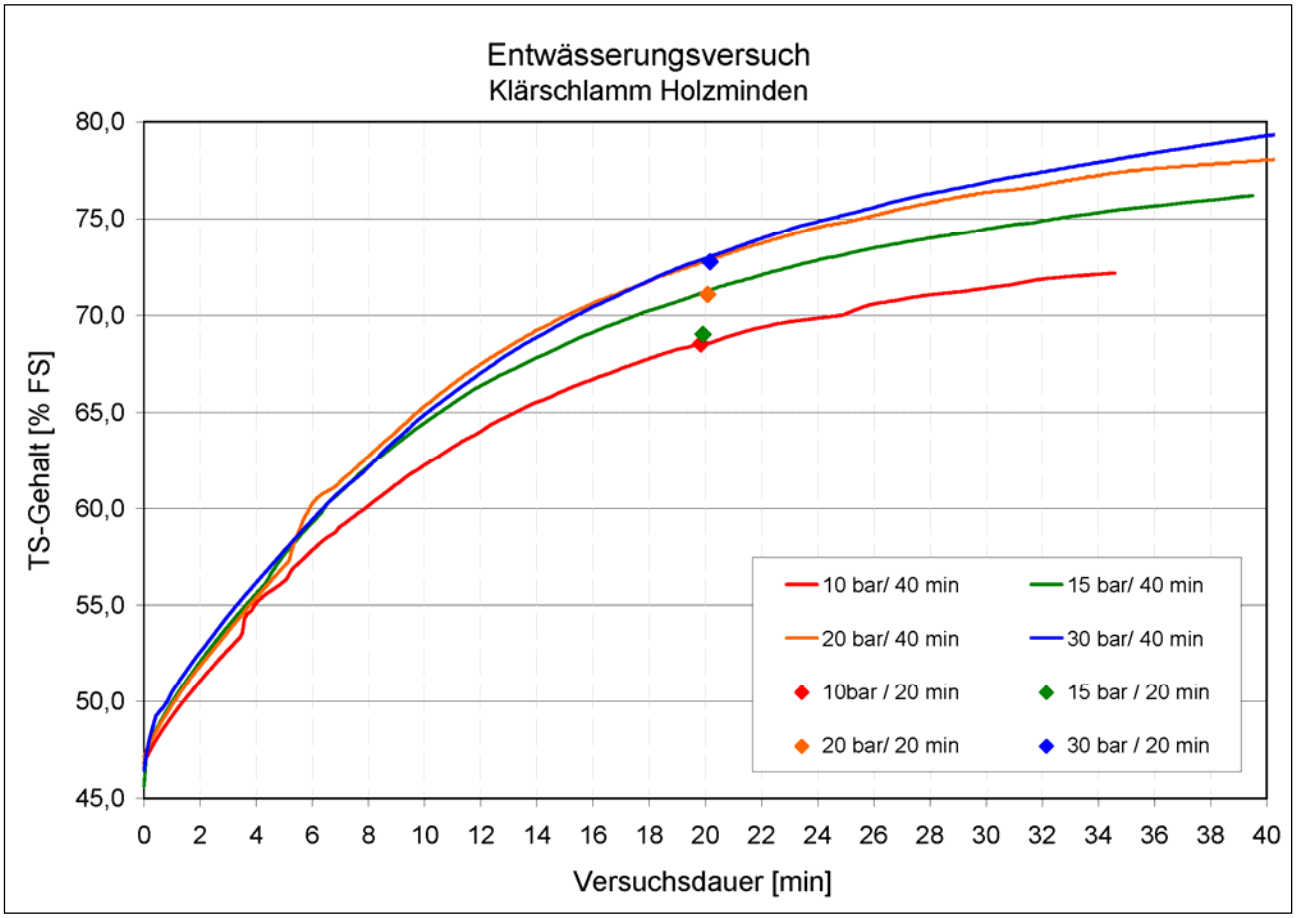

Abbildung 8.12: Darstellung des Entwässerungsverhaltens der HTC-Biokohlen aus dem Klärschlamm Holzminden (Primärschlamm) in verschiedenen Druckbereichen (Pressdauer ca. 40 Minuten)

Im Vergleich zu den erreichten Restfeuchten der technischen Entwässerung auf der Kläranlage Holzminden sind die Ergebnisse der HTC-Biokohlen aus dem Klärschlamm Holzminden bei einem Pressdruck von 15 bar mit resultierenden, gemessenen Restfeuchten zwischen 28,5 und 33,6 % FS hervorragend (Abbildung 8.12).

Die Restfeuchten der anderen beiden carbonisierten Klärschlämme zeigen zwar gute Ergebnisse, kommen aber an die Ergebnisse der HTC-Biokohle aus Klärschlamm Holzminden nicht heran. Diese liegen jedoch im üblichen Bereich der Literaturangaben für thermisch konditionierten Klärschlamm, der mit TS-Gehalten von > 50 % FS angegeben ist (ATV 1996).

Hinsichtlich der Entwässerungsgeschwindigkeit zeigte sich, dass diese bei den HTC-Biokohlen aus den Klärschlämmen geringer war als bei den anderen HTC-Biokohlen. Lediglich der undefinierte Klärschlamm aus Minden wies eine gute Entwässerungsgeschwindigkeit auf. Nach ca. zehn Minuten war die Wasserabgabe weitestgehend abgeschlossen. Die HTC-Biokohlen aus Höxteraner und Holzmindener Klärschlamm benötigen die üblichen Presszeiten für die technische Klärschlammentwässerung von > 30 Minuten.

Die thermische Konditionierung stellt ein bekanntes Behandlungsverfahren dar, um die Entwässerungseigenschaften von Klärschlämmen zu verbessern. Diese Verfahren werden jedoch in der Praxis bisher nur wenig angewendet. Der Verbreitung dieser Technologien stand in der Vergangenheit ihre Unwirtschaftlichkeit entgegen, die durch hohe Betriebs- und Instandhaltungskosten sowie durch den hohen Energieverbrauch begründet ist. Ferner waren mit der Behandlung der Filtratwässer betriebliche Probleme – insbesondere mit dem Parameter Stickstoff – aufgetreten (ATV 1996). Bei den früheren Verfahren wurde im Gegensatz zur Hydrothermalen Carbonisierung keine Verdichtung der spezifischen Energie angestrebt bzw. erreicht. Auch waren exotherme Vorgänge sowie der verfahrentechnische Nutzen des freigesetzten Energiestromes nicht mitbetrachtet worden. Durch die veränderte Prozessführung und die Nutzung exothermer Reaktionen kann in der thermischen Vorbehandlung mittels HTC durchaus ein Vorteil gegenüber den bisherigen Methoden der thermischen Klärschlammkonditionierung oder Desintegration liegen.

Eine verfahrenstechnische Weiterentwicklung dieser Technologie, ggf. in Kombination mit neuen Konzepten zur Abwasserreinigung mit dem Ziel der Nährstoffrückgewinnung, erfordert jedoch noch erhebliche Entwicklungsarbeiten, um das Verfahren wirtschaftlich interessant zu machen.

8.2.5 Resümee der Untersuchungen zum Entwässerungsverhalten

Die entwickelte Labormethode zur Untersuchung des Entwässerungsverhaltens kann wie folgt beurteilt werden:

- Die entwickelte Methode ist sehr gut geeignet, das Entwässerungsverhalten von feuchten Proben zu untersuchen.

- Die durchgeführten Doppelbestimmungen zeigten die Reproduzierbarkeit der mit dieser Methode erzielten Ergebnisse.

- Durch die Verwendung von bereits technisch entwässertem Klärschlamm war ein Vergleich der Ergebnisse der Labormethode mit den Ergebnissen im technischen Maßstab möglich.

- Die Untersuchungsmethode ist ferner gut geeignet, die Entwässerungsparameter substratspezifisch zu optimieren.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Entwässerungsverhaltens von HTC-Biokohle aus verschiedenen Ausgangssubstraten können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Entwässerungsgeschwindigkeit sowie die erzielbare Restfeuchte sind substratabhängig.

- Die meisten HTC-Biokohlen lassen sich in sehr kurzer Zeit entwässern.

- Die erzielten Restfeuchten lagen durchschnittlich zwischen 60 bis zu weniger als 30 % FS.

- Im Vergleich zu den getesteten Ausgangssubstraten ist das Entwässerungsverhalten der resultierenden HTC-Biokohlen wesentlich verbessert.

- Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bei den Carbonisierungsversuchen wirkt sich positiv auf das Entwässerungsverhalten der HTC-Biokohlen aus.

8.3 Trocknungsverhalten

8.3.1 Beschreibung der Versuche zur Untersuchung des Trocknungsverhaltens

Die Trocknungsversuche wurden in einem separat eingerichteten Raum durchgeführt. Der Versuchsraum ist mit einer Absauganlage gekoppelt. Die Versuche wurden bei einer Raumtemperatur von ca. 35 +/-3 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 35 – 40 % durchgeführt Das Monitoring der klimatischen Bedingungen erfolgte durch ein Thermometer (min./max. Angaben) sowie ein Hygrometer, das zweimal täglich abgelesen wurde.

Im Zentrum des gekapselten Raums ist eine elektronisch registrierende Waage (+/- 0,1 g) aufgebaut, auf der ein definiertes quadratisches Edelstahlblech (B · L · H, 20 cm · 20 cm · 3 cm) als Probengefäß positioniert wurde.

Die Proben wurden nach Vorentwässerung (Fest-flüssig-Separation durch Abnutschen, vgl. Kapitel 5.4) und anschließender Homogenisierung in das Edelstahlblech eingebaut. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Probe gleichmäßig ohne Lufteinschlüsse leicht verdichtet auf dem Blech eingebracht wurde. Abschließend wurde die Probe horizontal zur Blechkante glatt abgestrichen.

Die im Versuchsblech definiert eingebauten Proben wurde über eine Versuchszeit von zwei bis drei Tagen durch einen über dem Versuchsblech angebrachten Heizlüfter (Abstand zum Versuchsblech ca. 1,5 m) mit warmer Luft überstrichen.

Die Gewichtsabnahme des Probenkörpers infolge der Materialtrocknung wurde bei der Auswertung über die Zeit aufgetragen. Analog zur Darstellung des Entwässerungsverhaltens sind die Versuchsverläufe als Zunahme des Trockensubstanzgehaltes dargestellt. Der TS-Gehalt vor der Trocknung (Startwert des Versuchsverlaufs) wurde an einer repräsentativen Teilprobe des vorentwässerten Probenmaterials bestimmt. Mit der registrierten Gewichtsabnahme wurde die fortlaufende Veränderung des TS-Gehaltes berechnet. Nach Ende des Versuchs wurde zusätzlich zur berechneten Restfeuchte die gesamte auf dem Blech getrocknete Probe auf ihre Restfeuchte untersucht.

Abbildung 8.13: Versuchsaufbau in der separaten Abzugskammer

Infolge der Trocknung ergaben sich Risse in dem Probenmaterial, die je nach Material unterschiedlich auftraten (siehe Abbildung 8.14) und somit die definierte Oberfläche des Trockenguts im Verlauf des Versuchs verändern.

Weiterhin werden die Proben nicht mit einem vordefinierten Wassergehalt eingesetzt, was zusätzliche Schwierigkeiten für die Standardisierung des Versuchs bedeutet. Eine Kalibriermessung durch einen geeigneten Standard war in diesem Fall nicht möglich. Hieraus resultiert, dass diese Untersuchungsmethode lediglich qualitative Aussagen erlaubt.

Da die Versuche nicht in Doppelbestimmung durchgeführt wurden, kann auch keine Aussage über die Reproduzierbarkeit getroffen werden.

Abbildung 8.14: Veränderung der Oberfläche infolge von Rissbildung

8.3.2 Erste Ergebnisse der Trocknungsversuche

Die Ergebnisse werden analog zu den Entwässerungsverhalten dargestellt. Auf eine Tabellenübersicht wird hierbei verzichtet. Die erreichten Restfeuchten respektive Trockensubstanzgehalte sind den Abbildungen zu entnehmen.

In der Abbildung 8.15 sind die Versuchsverläufe mit den HTC-Biokohlen aus Bioabfall aufgezeichnet. Auch hier wurde erneut eine wieder befeuchtete Inputcharge (Charge 1) untersucht.

Das Input-Material wies am Ende der Versuche den geringsten Feststoffgehalt auf, aber die Steigung der Trockensubstanzgehaltskurve dieses Materials, von der auf die Geschwindigkeit der Wasserabgabe geschlossen werden kann, verlief etwa zwischen der Entwicklung der TS-Gehaltskurven der HTC-Biokohle der Versuche BIO_C 1.2 und BIO_C 1.3. Die Biokohlen BIO_C 1.2 und C 1.3 hatten am Ende einen gleich hohen TS-Gehalt, jedoch begann die Trocknung der HTC-Biokohle des Versuchs BIO_C 1.3 bei einem höheren TS-Gehalt. Es ist also bei diesen HTC-Biokohlen nicht eindeutig zu entscheiden, ob deren Trocknungsverhalten besser war als das des Input-Materials.

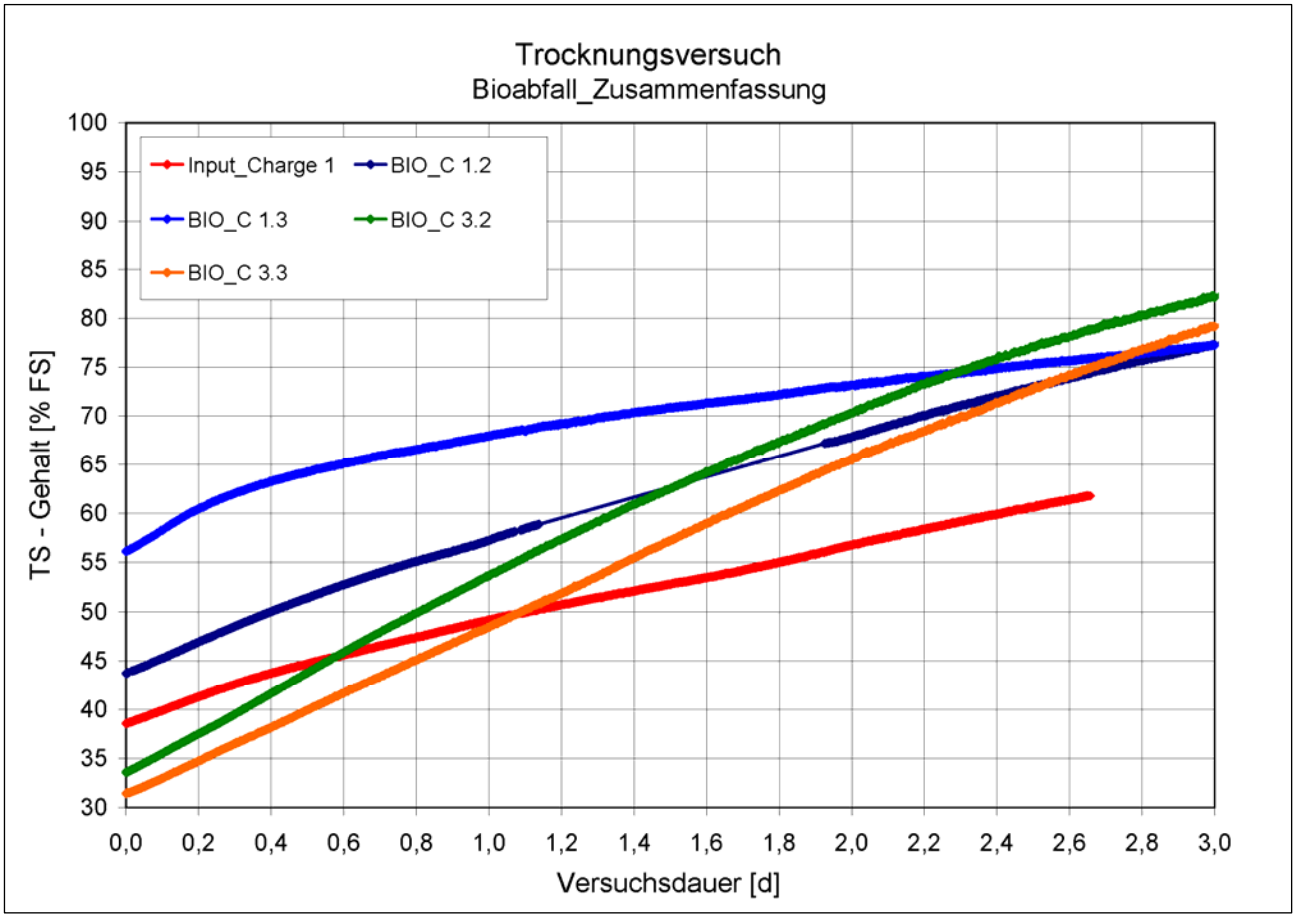

Abbildung 8.15: Darstellung des Trocknungsverlaufs der HTC-Biokohle aus Bioabfall

Anders sieht das bei den beiden anderen untersuchten HTC-Biokohlen aus. Die Verläufe der Entwicklung der Trockensubstanzgehalte der HTC-Biokohlen BIO_C 3.2 und BIO_C 3.3 geben eine vergleichbare Entwicklung der Wasserabgabe wieder, die schneller war als bei den anderen Materialien. Die Endtrockensubstanzgehalte sind ähnlich hoch und liegen über denen der anderen Materialien. Das Trocknungsverhalten dieser HTC-Biokohlen war also eindeutig besser. Auch kann, weil die beiden HTC-Biokohlen als gleichwertig betrachtet werden können (vgl. Kapitel 6), kann auf eine gewisse Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit dieser Versuchsanordnung geschlossen werden.

In der Abbildung 8.16 sind die Versuchsverläufe für die HTC-Biokohlen aus Klärschlamm dargestellt. Neben den HTC-Biokohlen aus Höxteraner und Holzmindener Klärschlamm ist das Ausgangssubstrat (entwässerter Klärschlamm) aus Holzminden mit untersucht worden.

Gerade bei Versuchen mit diesen Proben (Klärschlamm) ist die in Abbildung 8.14 dargestellte Rissbildung besonders ausgeprägt. Die Rissbildung und damit einhergehende Vergrößerung der Oberfläche kann beispielsweise für den S-förmigen Verlauf der Kurve (Output_KS-HX_4) verantwortlich sein. Bei diesem Versuch zeigte sich eine gesteigerte Gewichtsabnahme nach ca. 0,8 Tagen, die erst nach dem zweiten Versuchstag wieder abflacht.

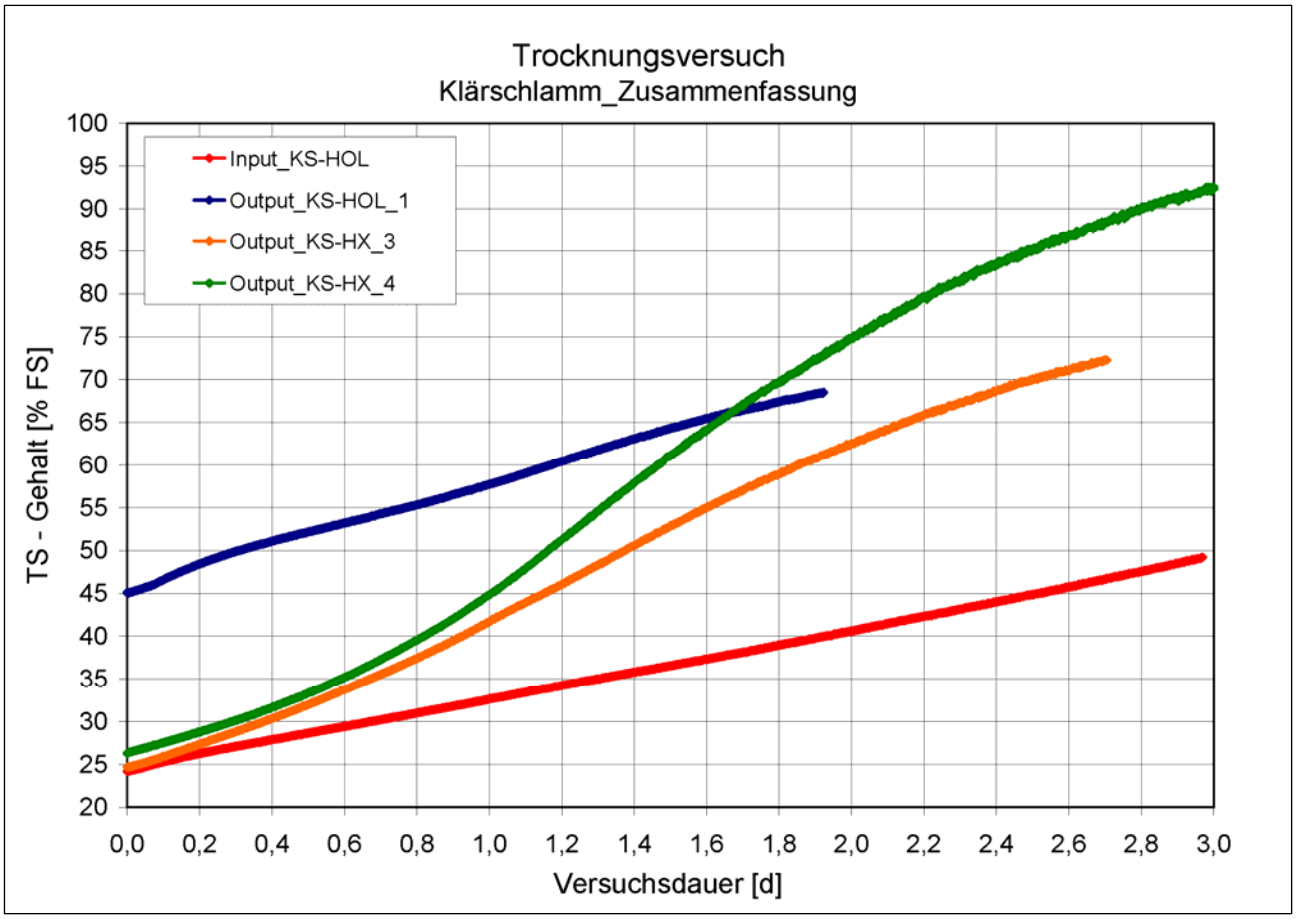

Abbildung 8.16: Darstellung des Trocknungsverlaufs der HTC-Biokohle aus Klärschlamm

Die Untersuchungsmethode zum Trocknungsverhalten lässt hier wiederum mindestens erkennen, dass das Trocknungsverhalten von Klärschlämmen durch die Hydrothermale Carbonisierung nicht negativ beeinflusst wird. Weitere Aussagen müssen sich aber vor dem Hintergrund der Problematik der Rissbildung und der damit verbundenen Vergrößerung der verdunstungsrelevanten Oberfläche verbieten.

Die nachfolgende Abbildung gibt die Versuchsverläufe weiterer Versuche mit HTC-Biokohlen aus verschiedenen Ausgangssubstraten wieder.

Neben der HTC-Biokohle aus Biertreber ist der unbehandelte Biertreber untersucht worden – in diesem Fall lediglich über einen Versuchszeitraum von zwei Tagen. Hinsichtlich der Steigung im Versuchsverlauf, die ein Maß für die Wasserabgabe darstellt, zeigt sich kein signifikanter Unterschied.

Die meisten HTC-Biokohlen weisen im Grundsatz ähnliche Verläufe der TS-Gehalte auf. Nur der Versuch mit Stroh_3 zeigte wieder die bereits beim Klärschlamm angesprochene S-Form. Eine mehr als qualitative Beurteilung des Trocknungsverhaltens dieser HTC-Biokohlen ist auch hier nicht möglich.

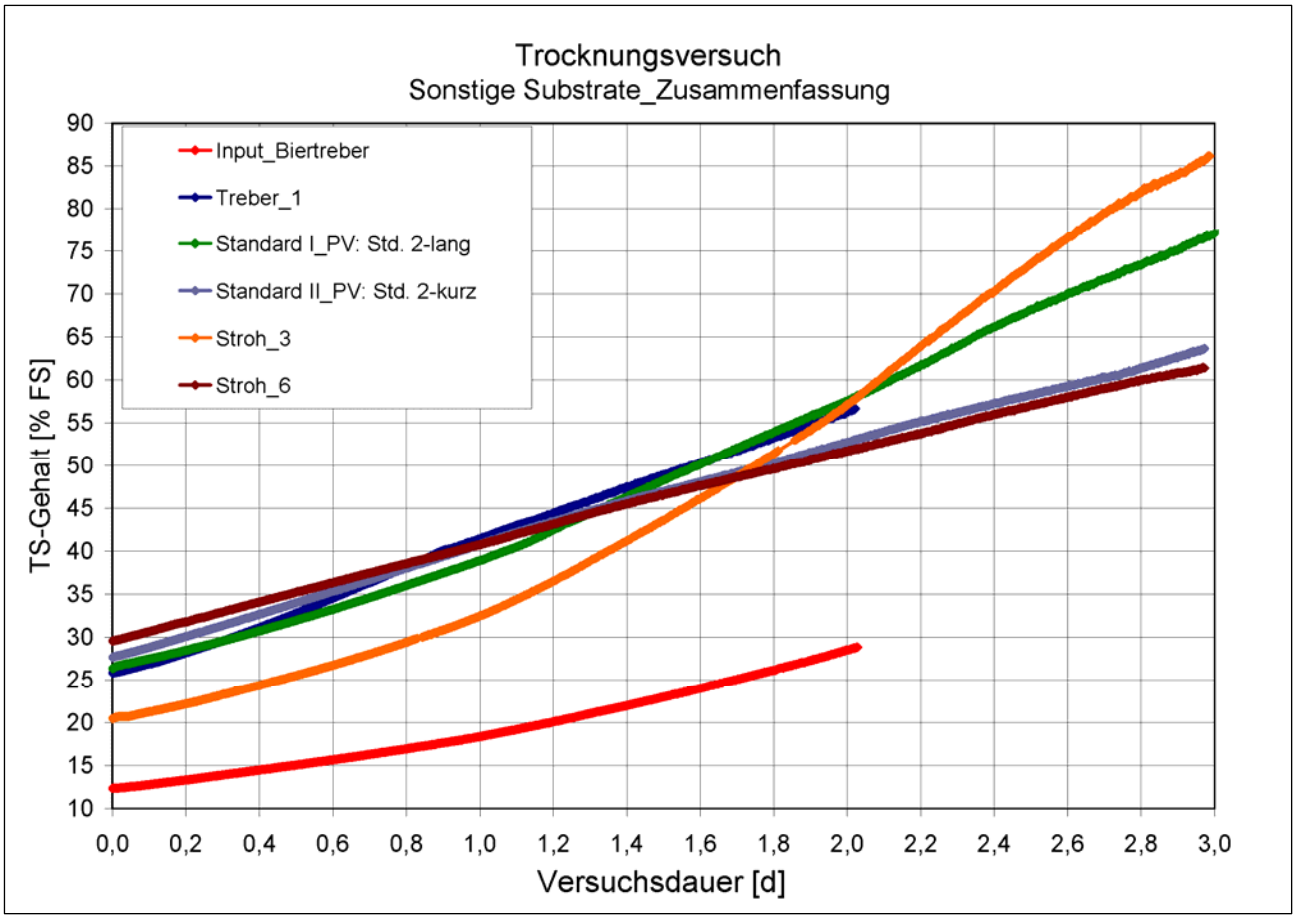

Abbildung 8.17: Darstellung des Trocknungsverlaufs der HTC-Biokohle aus sonstigen Substraten

8.3.3 Resümee der Trocknungsversuche

Der Versuchsaufbau wurde im Rahmen einer Projektarbeit konzipiert, bei der die Verdunstungsrate von Deponiesickerwässern im Fokus der Untersuchungen stand. Die Verwendung für Feststoffproben ist durch die angesprochene Rissbildung infolge der Schrumpfung des Trockenguts nur bedingt möglich. Wegen der unzureichenden Standardisierung dieses Versuchs können kaum weitergehende Aussagen als eine qualitative Einschätzung des Trocknungsverhaltens getroffen werden:

- Das Trocknungsverhaltren der HTC-Biokohlen war nicht schlechter als das der unbehandelten Materialien, die im Vergleich untersucht wurden.

- Bemerkenswert ist allerdings, dass die Wasserabgabe durch Trocknung unter den Versuchsbedingungen auch innerhalb einer Versuchszeit von bis zu drei Tagen noch nicht abgeschlossen war.

Bei weiteren Arbeiten werden geeignetere Methoden entwickelt werden müssen, die eine ausreichende Quantifizierung des Trocknungsverhaltens zulassen. Die Verwendung von geeigneten Labortrocknern ist bereits Bestandteil der konzeptionellen Vorarbeiten.

9 Energetische Bilanzierung und Energiegehaltsbilanzierung

9.1 Methodik der energetischen Bilanzierung

Die Methodik der energetischen Bilanzierung ist durch den Aufbau des Reaktionsbehälters und die mess- und regeltechnischen Möglichkeiten bestimmt. Zum besseren Verständnis soll hier zuerst auf die Anforderungen an den Versuchsaufbau, d. h. an den Druckreaktor, eingegangen werden.

Vor Beginn der Versuche war bekannt, dass es sich bei der Hydrothermalen Carbonisierung um einen insgesamt exothermen Reaktionsprozess handelt. Das genaue reaktionstechnische Verhalten, d. h. der Zeitpunkt und die jeweilige Intensität der Wärmefreisetzung bei dem Prozess, war unbekannt. Aus diesem Grund wurde auf eine zusätzliche Isolierung des vorhandenen Reaktors verzichtet, um die Gefahr des Durchgehens der Reaktion und damit der Druckentlastung über das Sicherheitsventil zu minimieren. Durch die geringe Isolation wird bei dem verwendeten Versuchsaufbau ein großer Teil der über die Reaktorheizung eingetragenen Wärme über die Wände und vor allem über den Kopfflansch abgestrahlt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, über ein Gebläse Luft über einen Ringspalt um den Behältermantel zu führen, was zu einer zusätzlichen Abkühlung führt. Die Versuche haben gezeigt, dass die Wärmeverluste einen sicheren Betrieb erlauben.

Abbildung 9.1:
HTC-Reaktor für Batch-Versuche (25 L)

Für eine energetische Bilanzierung mit dem gegebenen Versuchsaufbau ist die Verlustleistung des Reaktors, d. h. die Wärmeabgabe bei der jeweiligen Betriebstemperatur zu ermitteln. Dafür wurden Messungen mit Wasser, ohne Zugabe eines reaktiven Substrates, durchgeführt. Die Füllmenge an Wasser entsprach der Summe aus Substratfeuchte und Zusatzwasser der Versuche mit dem Standardsubstrat. Anstelle des Feststoffs wurde ein Keramikkörper eingesetzt, um die Wärmekapazität des Feststoffs zu simulieren.

Die Messläufe mit Wasser wurden dann analog dem Versuchsablauf mit den Standardsubstraten durchgeführt. Es wurden gleiche Heizleistungen und Temperatursollwerte gewählt. Die Versuchsdauer wurde üblicherweise gegenüber den Standardversuchen verkürzt, jedoch wurde auch eine längere Haltezeit in Analogie zu den Standardversuchen eingehalten. Diese Messläufe dienten dem praktischen Abgleich der integralen Wärmeaufnahme im Laufe eines vollständigen Versuches.

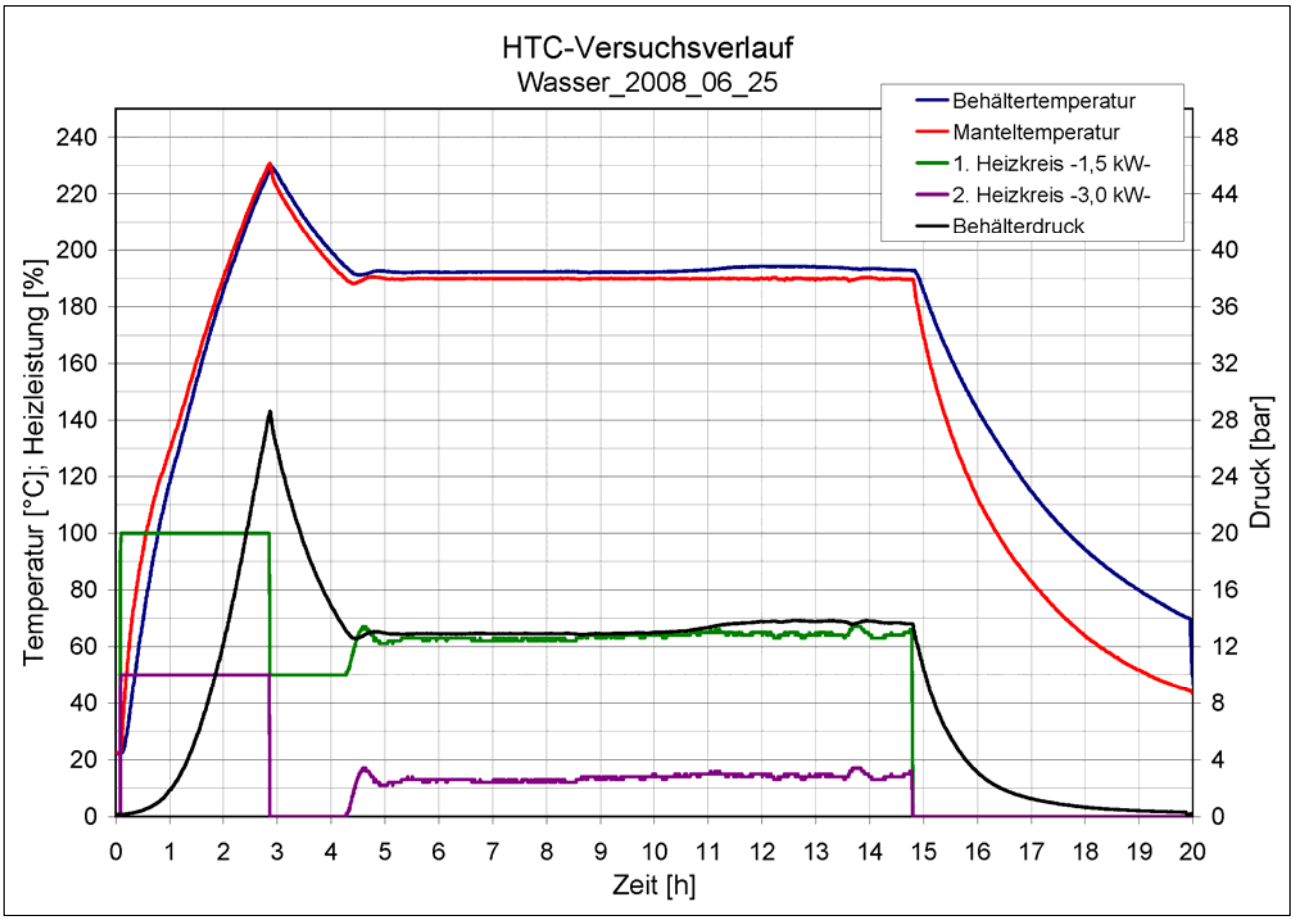

Abbildung 9.2: HTC-Versuch ohne Substrat, nur mit Wasser

Die Energieaufnahme am Reaktor über die Heizmanschetten wird sowohl als momentane Heizleistung (in kW) als auch als integrale Energieaufnahme (in kWh) registriert.

Da die auszuwertenden Versuchsläufe mit Substrat nicht immer der Dauer der Nullmessungen mit Wasser entsprechen, war es weiterhin notwendig, die momentane Verlustleistung des Reaktionssystems bei der jeweiligen Betriebstemperatur zu bestimmen. Dazu

wurden Messungen bei konstanten Temperaturen über längere Zeit durchgeführt und die entsprechenden Leistungsaufnahmen registriert. Für die Auswertung der Energiemessungen mit Substrat wurden die Korrekturfaktoren für die Berechnung der Wärmeabgabe bei verschiedenen Betriebstemperaturen über eine Regressionsgerade aus der temperaturabhängigen Verlustleistung der Messungen ermittelt (Abbildung 9.2).

Mit den Ergebnissen der Messungen der Verlustleistung in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur konnte so die Variation der Prozessdauer in den HTC-Versuchen kompensiert werden, indem die Zeitdifferenzen zur Bezugsmessung durch die entsprechenden Korrekturen in der integralen Leistungsaufnahme ausgeglichen wurden.

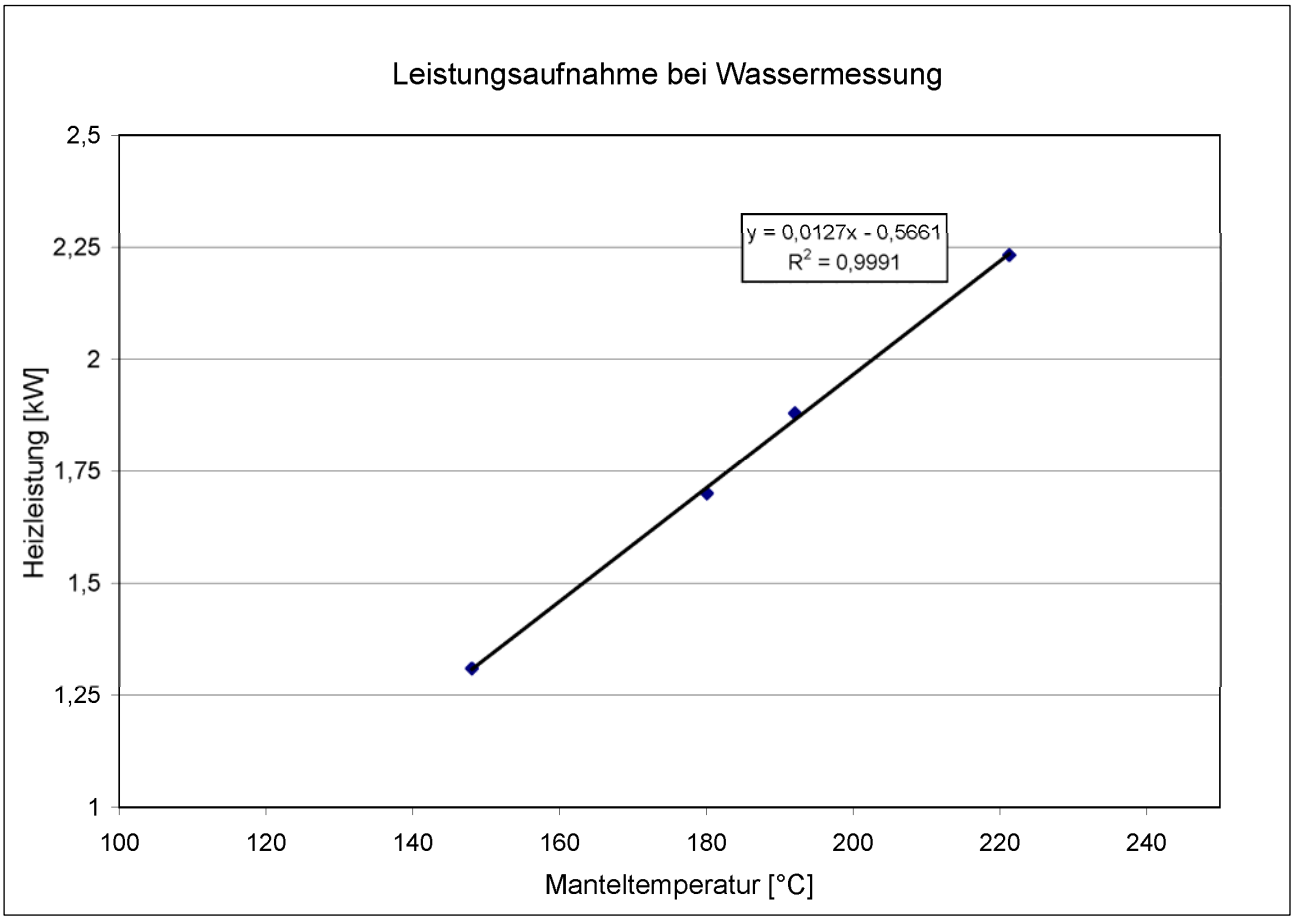

Abbildung 9.3: Verlustleistung des HTC-Reaktors (in kW) bei konstanter Betriebstemperatur (in °C)

Für die Bestimmung der Verlustleistung wurden mehrere Versuche durchgeführt, und es zeigte sich dabei, dass die Ergebnisse Schwankungen unterlagen, die allem Anschein nach auf die Bedingungen im Technikum zurückzuführen waren. So wurde darauf geachtet, dass für die energetischen Auswertungen Wassermessungen zur Verfügung standen, die zeitnah durchgeführt wurden, damit im Technikum die gleichen Bedingungen, vor allem hinsichtlich der Raumtemperatur und der Lüftung, gegeben waren.

Wie die Auswertungen im nachstehenden Abschnitt zeigen, ist die Streuung der messtechnisch bestimmten Reaktionswärmen erheblich. Daher sollen hier zwei wesentliche Einflussfaktoren auf die Bestimmung der Verlustwärmen und damit auf die berechneten Reaktionsenthalpien dargestellt werden.

Eine häufige Fehlerquelle zum Zeitpunkt der Messungen (Quartale IV/2007 und I/2008) waren Undichtigkeiten an der Apparatur. Deutlich erkennbare Lecks führten dazu, die Messungen in der Auswertung nicht zu berücksichtigen. Da minimale Undichtigkeiten oft nicht sicher erkannt werden, soll hier auf den Einfluss von Leckagen eingegangen werden.

Der Verlust von Dampf aus dem System erfordert eine erhöhte Wärmezufuhr, um die Verluste durch die Wasserverdampfung zu kompensieren. Ein erhöhter Wärmeverlust beim Reaktionslauf im Vergleich zur Messung mit Wasser lässt die berechnete Reaktionswärme geringer ausfallen, als dies der Realität entspricht. Da die Leckagemengen nicht hinreichend sicher quantifizierbar sind, wird hier auf eine quantitative Betrachtung verzichtet.

Ein weiterer Faktor, der sich ebenfalls einer Quantifizierung entzieht, ist der Einfluss der gebildeten Produktgase, primär des Kohlendioxids. Im Rahmen der Weiterentwicklung des Prozesses wurden Betrachtungen hinsichtlich der Auswirkungen des Inertgasanteils, d. h. des Anteils an Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre im Reaktor, angestellt.

Solange sich nur Wasserdampf in der Atmosphäre des Reaktionsgefäßes befindet, sind die Verdampfungstemperatur des Wassers und die Kondensationstemperatur des Dampfes an der Behälterwand oberhalb der Füllung gleich. Durch den exzellenten Wärmeübergang durch Kondensation befindet sich die innere Oberfläche des Reaktors auf derselben Temperatur wie die Füllmasse im Inneren. Somit sind auch konstante Bedingungen für die Wärmeabgabe nach außen hin durch die Behälterwand gegeben.

Mit zunehmendem Gehalt an Permanentgasen wie CO_2, aber auch der Luft, die beim Befüllvorgang noch im Reaktor verbleibt, verschiebt sich das Verhältnis von Siedetemperatur des Wassers aus der Füllmasse und Kondensationstemperatur an der Behälterinnenwand. Die nachfolgende Tabelle 9.1 soll den Einfluss von Inertgas in der Reaktoratmosphäre veranschaulichen.

Der Effekt der Unterdrückung des Siedens durch Überlagerung der Flüssigphase durch Inertgas (Sieden tritt ein, wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem Gesamtdruck über der Flüssigkeit entspricht) bedeutet nicht, dass es nicht zu einem Wärmeaustausch mit der über der Wasserfüllung befindlichen Gasphase kommt. Die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches ist in diesem Zustand jedoch weitaus geringer als im Zustand des Siedens. Je weiter die Siedetemperatur die eingestellte Flüssigkeitstemperatur übersteigt, desto geringer ist der Wärmetransport durch Verdampfung und nachfolgende Kondensation an der Behälterwand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels.

Tabelle 9.1: Verdampfung und Kondensation bei Anwesenheit von Inertgas

Inertgaspartialdruck [bar]	Siedetemperatur [°C]	Prozesstemperatur [°C]
0	200	200
5	204	200
10	225	200
15	234	200

Quelle: VDI 2006

Beim HTC-Prozess in der verwendeten Apparatur bedeutet dies die Verringerung des Wärmetransportes von der Reaktionsmasse in der Flüssigphase an die freie Behälterwand, mit der Folge, dass die Temperatur der Behälterinnenwand etwas niedriger liegt als beim Betrieb ohne Inertgasanteile. Das wiederum verschiebt das Temperaturprofil in der Behälterwand, hier vor allem im Kopfflansch, was schlussendlich zu einer etwas geringeren Oberflächentemperatur führt. Dadurch ist auch die Wärmeabgabe an die Umgebung reduziert. Da keine Messeinrichtungen für die Oberflächentemperatur zur Verfügung standen, die eine hinreichende Präzision aufweisen, muss hier die quantitative Bewertung des Effektes unterbleiben.

Für die Wärmebilanzierung ergibt sich aus dem Vorgenannten die Konsequenz, dass bei ansteigendem Gasdruck im Reaktor über den Wasserdampfpartialdruck hinaus die Wärmeverluste gegenüber der Vergleichsmessung zurückgehen. Somit ist zur Aufrechterhaltung der Prozesstemperatur eine geringere Energiezufuhr erforderlich als ohne die Anwesenheit von Inertgas. Berücksichtigt man diesen Effekt nicht, so ergeben sich rechnerisch zu hohe Reaktionswärmen bei der exothermen Reaktion. Die Quantifizierung des Effektes der Inertgasanteile müsste experimentell erfolgen. Die Verbesserung der Präzision der Energiemessung steht jedoch bei der vorhandenen Versuchsapparatur in keinem adäquaten Verhältnis zu dem Aufwand, der erforderlich wäre, um diese Einflüsse mit hinreichender Genauigkeit zu untersuchen.

Eine weitere Einschränkung der Aussagen aus der Energiebilanzierung ist der Umstand, dass sich die Untersuchung auf die integrale Betrachtung des Vorgangs bezieht. Schon aus dem Temperaturverlauf ergibt sich, dass der HTC-Prozess in mehreren Phasen abläuft. Der Messaufbau und die Datenaufnahme erlauben es jedoch nicht, die Energiefreisetzung während des HTC-Prozesses nach Phasen zu unterscheiden. Die ermittelten Werte sind Maßzahlen für den Gesamtprozess. Die kritische Betrachtung der Methodik zur energetischen Bewertung der HTC-Versuche ergibt als wichtigste Aussage, dass die ermittelten Werte über den realen exothermen Reaktionswärmen liegen, solange die Dichtheit des Reaktionssystems als gegeben angenommen wird.

9.2 Ergebnisse der energetischen Bilanzierung

Der Versuchsablauf wurde im Laufe des Projektes immer weiter standardisiert, um ebenfalls eine energetische Bilanzierung zu ermöglichen. Durch einige technische Verbesserungen und durch die konsequente Standardisierung der Versuchsabläufe wurden auch die Ergebnisse der Energiebilanzierung verlässlicher.

Der Versuchsablauf ist mit den maßgeblichen Prozessparametern für Wasser exemplarisch in Abbildung 9.2 und für ein Standardsubstrat in Abbildung 9.4 dargestellt.

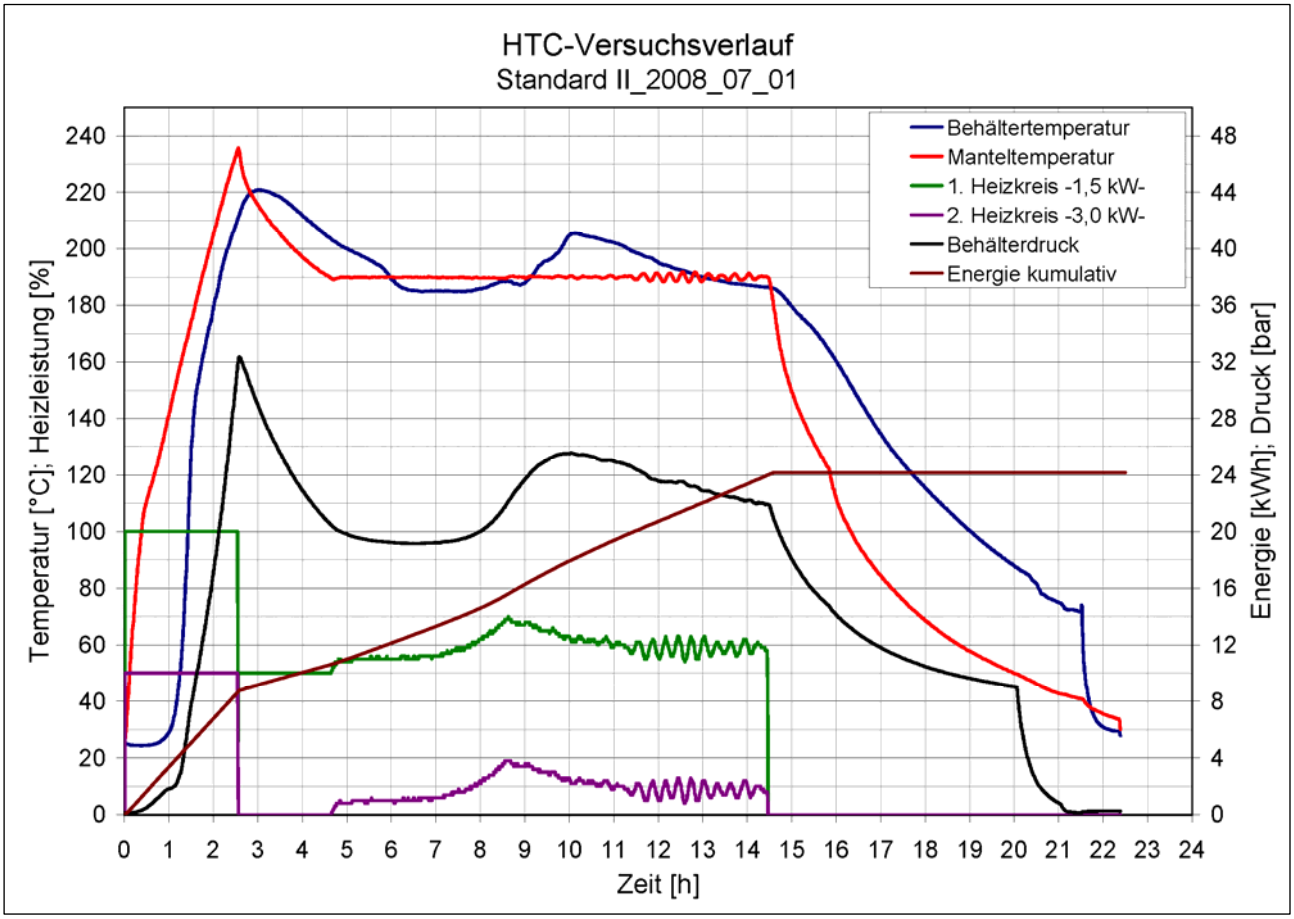

Abbildung 9.4: HTC-Versuch mit Standardsubstrat

Für die Energiebetrachtung wurde der Versuchsablauf in zwei Phasen eingeteilt:

1. die Aufheizphase bis 180°C-Manteltemperatur

2. die Reaktionsphase ab Erreichen der 180°C-Manteltemperatur
   bis zum Abschalten der Heizung

Diese Aufgliederung wurde eingeführt, um unterschiedliche Anfangsbedingungen der Reaktortemperatur und der Füllguttemperatur zu berücksichtigen. Aufgrund der kurzen Dauer dieser Phase – im Mittel etwas über 1,5 Stunden – zeigten sich in der Aufheizphase relativ geringe Abweichungen.

Die Energieaufnahmewerte für die Wassermessungen liegen in der Aufheizphase etwas höher als die mit dem Substrat, da der Wärmeübergang im Reaktor aufgrund des fehlenden Feststoffs deutlich größer ist als in der wassergefluteten Feststoffschüttung. Dieser Effekt ist auch an der nachlaufenden Innentemperatur bei Substratfüllung des Reaktors zu erkennen.

Für die Auswertung der Gesamtversuche wurden die unterschiedlichen Versuchslaufzeiten mit Hilfe der Wärmeverlustmessungen auf eine einheitliche Dauer normiert, um zu vergleichbaren Gesamtwerten zu kommen. Dabei wurde ein Wasserversuch (2008-06-25) als Grundlage genommen und die Substratversuche wurden entsprechend je nach Laufzeit mit Wärmegutschriften oder Wärmeabzügen umgerechnet. Als Berechnungsbasis für die Korrekturen dienten die im vorstehenden Abschnitt dargestellten Wärmeverlustfaktoren.

Bei der Aufstellung der Wärmebilanzen wurden insgesamt die folgenden Einflüsse berücksichtigt und wie folgt korrigiert:

- Gerätekonstanten:
  über die „Wassermessung“
- Trockensubstanz statt Wasser:
  über eine Korrektur der spezifischen Wärme
- Laufzeitdifferenzen zur Basis „Wassermessung“:
  über Wärmeverlustwerte

Die übrigen Parameter wurden so weit erkennbar konstant gehalten.

In der nachstehenden Tabelle 9.2 sind die Daten und Rechenwerte aus der Bezugsmessung mit Wasser und für sieben in die Auswertung aufgenommene Versuche zusammengestellt. Die Bedeutung der Spalten ist in der Legende angegeben.

Die Ergebnisse der Energieberechnungen weisen eine große Schwankungsbreite auf. Allen gemeinsam ist, dass stets eine Wärmefreisetzung durch die Reaktion der HTC erkennbar ist. Im Mittel der ausgewerteten Versuche wurde eine Wärmefreisetzung von 7070 kJ/kg TS für die Standardsubstrate (einmal Standard I, sechsmal Standard II) ermittelt.

Auch wenn die Schwankungen der Ergebnisse erheblich sind, so kann doch die eindeutige Aussage getroffen werden, dass es sich bei der Hydrothermalen Carbonisierung um eine exotherme Reaktion handelt.

In der Rückschau ist damit die Entscheidung für einen Reaktor mit einer hohen Wärmeabstrahlung aus Sicht der Betriebssicherheit gerechtfertigt.

Tabelle 9.2: Daten und Rechenwerte der Energieauswertung

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Versuch	Substrat	Energieaufnahme Aufheizphase			Energieaufnahme Haltephase		Korrekturansatz Energieaufnahme			korrigierte Energieaufnahme				
		Q_A	t_A	Q_{ges}	Q_H	t_H	Q_{Korr}	Q_{Korr}	$Q_{in, norm}$	$Q_{in, norm}$	Q_{Diff}	TM	$Q_{korr, fest}$	ΔH_R
Datum		kWh	h	kWh	kWh	h	kWh	kJ	kWh	kJ	kJ	kg	kJ	kJ/kgTS
25.06.2008	Wasser	5,92	1,75	27,63	21,71	13,2	0,00	0	27,63	99.468	0	0	0	
03.07.2008	Standard II	5,69	1,60	16,04	10,35	7,0	-9,88	-35.550	25,92	93.294	-6.174	1,36	816	-3.940
02.07.2008	Standard II	5,23	1,55	23,22	17,99	13,0	-0,40	-1.422	23,62	85.014	-14.454	1,36	816	-10.028
01.07.2008	Standard II	5,35	1,60	24,18	18,83	13,0	-0,32	-1.138	24,50	88.186	-11.282	1,36	816	-7.696
30.06.2008	Standard II	5,76	1,70	30,35	24,59	17,7	7,06	25.425	23,29	83.835	-15.633	1,37	822	-10.811
29.06.2008	Standard II	5,5	1,70	15,83	10,33	7,0	-9,80	-35.266	25,63	92.254	-7.214	1,37	822	-4.666
28.06.2008	Standard II	5,58	1,60	19,05	13,47	9,0	-6,64	-23.890	25,69	92.470	-6.998	1,36	816	-4.546
22.06.2008	Standard I	4,95	1,40	23,82	18,87	13,4	0,32	1.138	23,50	84.614	-14.854	1,77	1.062	-7.792
	Mittel	5,44	1,59	21,78	16,35	11,4	-2,81		24,59	88.524				-7.068

Bedeutung der Spalten:

1	Versuchsdatum
2	Eingesetztes Substrat
3	Eingetragene Wärme vom Beginn des Aufheizens bis zum Erreichen von 180 °C an der Temperaturmessstelle am Mantel (Aufheizphase)
4	Dauer der Aufheizphase (vom Beginn des Aufheizens bis zum Erreichen von 180 °C)
5	Insgesamt eingetragene Wärmemenge über den gesamten Versuchslauf
6	Eingetragene Wärme vom Erreichen der 180 °C bis zum Versuchsende (Haltephase)
7	Dauer der Haltephase
8, 9	Korrektur der Wärmeaufnahme gegen die Laufzeit der Bezugsmessung über die ermittelte Wärmeabstrahlung
10, 11	Normierte Wärmeeinträge, bezogen auf die gleiche Versuchsdauer wie bei der Bezugsmessung
12	Differenz der Wärmeeinträge zur Bezugsmessung
13	Eingesetzte Trockenmasse (TM)
14	Korrektur der Wärmekapazität der TM gegenüber Wasser in der Bezugsmessung
15	Freigesetzte Reaktionswärme je kg TS

9.3 Konsequenzen für die Weiterentwicklung des Verfahrens

Eine Weiterentwicklung der HTC bedeutet – neben der Maßstabsvergrößerung für den Einsatz größerer und leistungsfähigerer Autoklaven – insbesondere die Entwicklung kontinuierlich betriebener Reaktoren, um die freigesetzte Energie möglichst weitgehend für den Prozess zu nutzen. Von der Seite der Reaktionsführung ist ebenfalls noch ein erheblicher Entwicklungsbedarf erkennbar, vor allem wenn die Reaktionsdauer betrachtet wird.

Losgelöst von den Fragen der Substratauswahl und dem möglichen Einsatz von Katalysatoren oder Initiatoren stellt die Sicherheit der Reaktionsführung bei der Maßstabsvergrößerung von exothermen Prozessen das Kernproblem dar. Die Frage der Beherrschbarkeit der Wärmeabfuhr aus dem Reaktionssystem bei der exothermen Umsetzung wird umso dringender, je schneller die Reaktion abläuft. Dabei ist es unerheblich, ob die Beschleunigung der Reaktion durch eine Temperaturerhöhung oder durch Katalysatoren erreicht wird, in beiden Fällen steigen die Anforderungen an das Wärmeübertragungssystem. Je schneller die Reaktion abläuft, desto größer ist die Gefahr des Durchgehens, d. h. der unkontrollierten Temperatur- und Druckerhöhung bis hin zum Bersten des Reaktors im Falle der Überlastung der Druckentlastungseinrichtungen.

Die bislang durchgeführten Messungen der Reaktionswärmen stellen ausschließlich Brutto-Reaktionswärmen dar. Dabei wird nicht zwischen den verschiedenen Reaktionsphasen unterschieden. Für eine sicherheitstechnische Auslegung sind Kenntnisse über die unterschiedlichen Reaktionsphasen und deren jeweilige Wärmetönung unerlässlich. Dies gilt vor allem dann, wenn das Ziel der Entwicklung ein energetisch optimiertes System sein soll.

Im Rahmen der bisher durchgeführten Untersuchungen zeigte es sich, dass die verschiedenen Substrate unterschiedliche Verhaltensweisen, u. a. hinsichtlich des Beginns der exothermen Reaktion, zeigten. Auch der Verlauf der Wärmefreisetzung über den Reaktionszeitraum sollte vor dem Versuchsbeginn bekannt sein. Diese substratspezifischen Charakteristika sollten möglichst präzise vor einem Einsatz von Materialien in einem größeren Reaktor ermittelt werden. Dies ist vor allem dann wesentlich, wenn in einem Chargenreaktor ähnlicher Bauart gearbeitet wird. Dabei ist es ohne Belang, ob eine Rührvorrichtung vorhanden ist.

Das Kernproblem vor allem bei Rührkesselreaktoren ist die Wärmeabfuhr bei größeren Reaktoren, unabhängig davon, ob diese kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Während das Reaktionsvolumen in der 3. Potenz wächst, nimmt die Kühlfläche nur in der 2. Potenz zu. Bei einer derart exothermen Reaktion wie der HTC ist also besonderes Augenmerk auf die sichere Kühlung des Reaktionsvolumens zu legen.

Unabhängig von dem letztendlich gewählten Kühlungssystem sind die präzisen Sicherheitsanforderungen in Bezug auf die maximal zulässige Reaktionstemperatur, den maximal zulässigen Druck im System und die maximal zulässige Konzentration an Trockensubstanz in der Suspension im Reaktor zu definieren. Alle drei Werte sind abhängig von der technischen Lösung. Vor allem ist zu beachten, wie weit eine Beschleunigung der

Reaktion durch potenzielle Inhomogenitäten im Reaktor zu einem unzulässigen Reaktionszustand führen kann.

Für alle genannten Probleme stellt sich die Aufgabe, eine genaue Kenntnis der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten unter den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu erlangen. Diese Messungen werden wesentliche Beiträge zur sicheren Auslegung und zu einem sicheren Betrieb der zukünftigen Apparaturen liefern.

9.4 Energiegehaltsbetrachtung

9.4.1 Methode

Neben den Messungen der Energiefreisetzung durch den Vergleich der Energieaufnahme bei der Erhitzung von Wasser und bei HTC-Versuchen besteht eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der bei der Hydrothermalen Carbonisierung freigesetzten Energie darin, den Energiegehalt der Input- und Output-Materialien miteinander zu vergleichen.

Unter dem Gesichtspunkt der Brennwerterhaltung für die thermische Verwertung der HTC-Biokohle wird wie folgt bilanziert:

$$WR_E = \frac{TM_{BK} \cdot H_{o,BK}}{TM_{Sub} \cdot H_{o,Sub}} \cdot 100\% \qquad (9.1)$$

mit

WR_E	=	Wiederfindungsrate des Energiegehalts	[%]
TM_{BK}	=	Trockenmasse der Biokohle (festes Output-Material)	[kg]
TM_{Sub}	=	Trockenmasse des Substrats (Input-Material)	[kg]
$H_{o,BK}$	=	Brennwert der Biokohle	[kJ/kg]
$H_{o,Sub}$	=	Brennwert des Input-Materials	[kJ/kg]

Die Brennwerte der Input-Materialien wurden nach Trocknung und Aufbereitung der Substrate (Edukte) gemessen. Die Brennwerte der festen Output-Materialien wurden nach der Fest-Flüssig-Separation und Trocknung der Biokohle-Suspension bestimmt. Damit werden jedoch neben den Feststoffen nur diejenigen der im Prozesswasser gelösten organischen Komponenten erfasst, die der festen Phase nach der Separation noch anhaften. Dies beschreibt die technische Nutzbarkeit des Brennwertes der Festprodukte.

Die Wiederfindungsrate des Energiegehalts gibt also an, welchen Gesamtenergiegehalt die nach der Carbonisierung verbleibende Feststoffmasse in Relation zu dem Gesamtenergiegehalt der Inputmasse hat.

Bei der Bewertung der Ergebnisse muss aber berücksichtigt werden, dass bei der Bilanzierung der Versuche Verluste auftreten (siehe Kapitel 4.5.2), die bei der Betrachtung der Energiegehalte nicht kompensiert werden konnten.

9.4.2 Ergebnisse

In der Abbildung 9.5 sind die Wiederfindungsraten der über die Input-Materialien eingebrachten Energie in den HTC-Biokohlen für alle untersuchten Substratgruppen dargestellt.

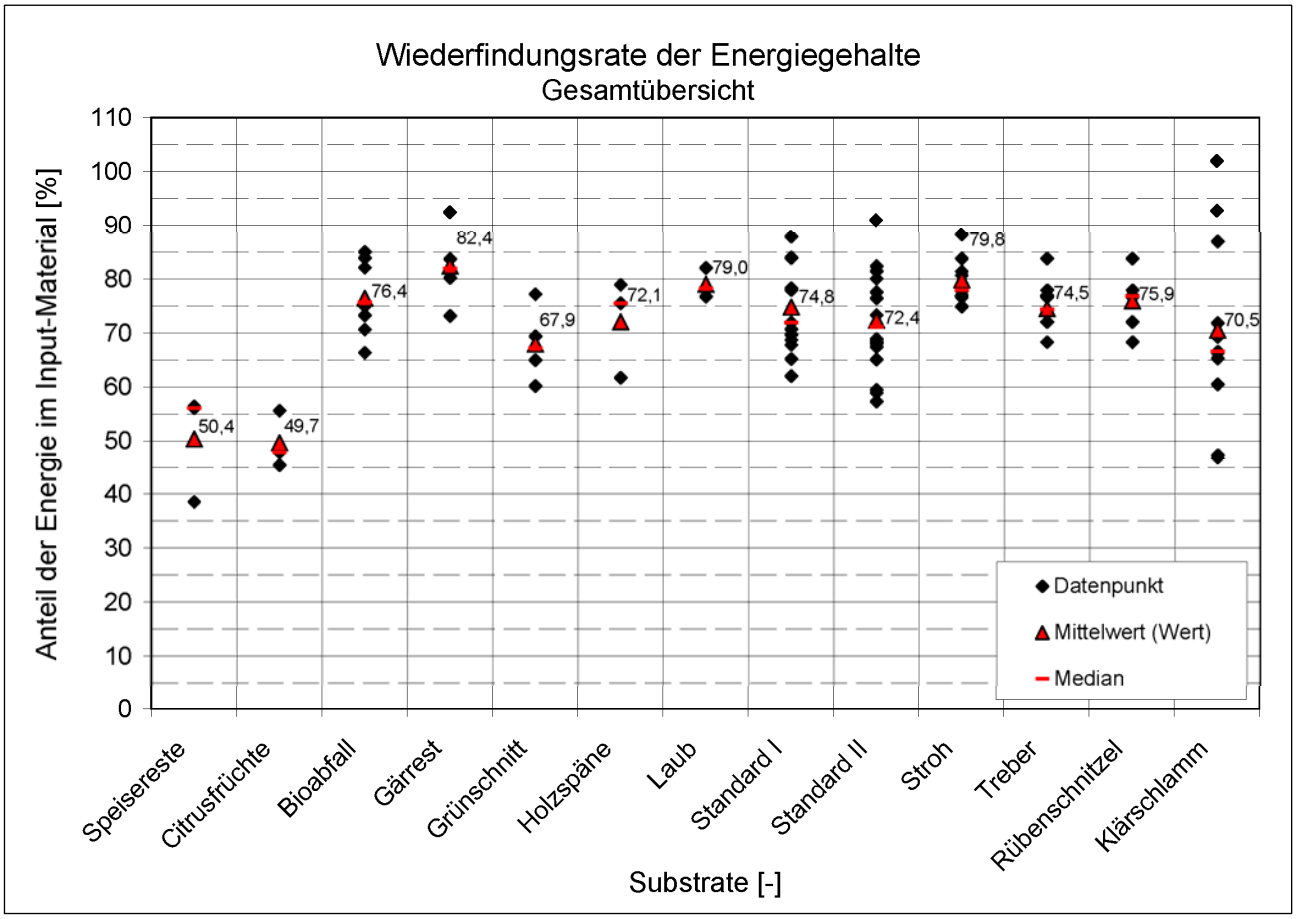

Abbildung 9.5: Gesamtübersicht der Wiederfindungsraten der Energiegehalte

Die Wiederfindungsraten der Brennwerte der Inputmaterialien in den HTC-Biokohlen liegen in der Regel bei 60-90 %. Speisereste und Citrusfrüchte wiesen aber nur durchschnittliche Wiederfindungsraten von etwa 50 % auf. Bei dem äußerst niedrigen Wert von knapp 40 % eines Versuches mit Speiseresten ist zu berücksichtigen, dass bei diesem Versuch Probleme mit der Wassergehaltsbestimmung aufgetreten sind. Die errechnete Wiederfindungsrate von unter 40 % dürfte deshalb auf Messfehler zurückzuführen sein. Bei den geringen Wiederfindungsraten der Energiegehalte der Citrusfrüchte ist sowohl zu berücksichtigen, dass aus diesen Substraten vermutlich besonders viel organische Inhaltsstoffe in die flüssige und die gasförmige Phase freigesetzt wurden, als auch, dass es auch bei diesen Substraten zu Problemen bei der Verwiegung der Input- und Output-Materialien kam.

Die Energiegehaltsbilanzen der HTC-Biokohlen aus den anderen Substraten zeigen Wiederfindungsraten von durchschnittlich 75 % des Energiegehalts der Input-Materialien in der Biokohle. Die Spanne der Wiederfindungsraten kann dabei innerhalb einer Substratgruppe von 60 bis 90 % reichen (Standardsubstrate I und II).

Tabelle 9.3: Mittlere Energiegehaltsbilanz verschiedener Substratgruppen

Substratgruppe	Input-Material		Output-Material		Verluste	
	TM	H_o	TM	H_o	absolut	spezifisch
	kg	kJ	kg	kJ	kJ	kJ/kg TS
Speisereste	1,53	30.838	0,54	15.773	15.065	9.846
Citrusfrüchte	2,46	41.298	0,79	20.385	20.913	8.501
Bioabfall	3,12	47.224	2,12	36.002	11.222	3.596
Gärrest	1,51	25.825	1,09	21.022	4.803	3.181
Grünschnitt	0,93	16.902	0,55	11.635	5.267	5.663
Holzspäne	1,66	32.678	0,96	23.895	8.783	5.291
Laub	1,30	22.660	0,91	17.931	4.729	3.638
Standard I	1,82	30.676	1,05	23.070	7.606	4.179
Standard II	1,49	25.233	0,90	18.025	7.208	4.838
Stroh	1,69	31.371	1,05	24.583	6.788	4.017
Treber	2,03	41.577	1,12	29.965	11.612	5.720
Rübenschnitzel	2,14	36.875	0,87	20.519	16.356	7.643
Klärschlamm	1,94	26.980	1,40	19.891	7.089	3.654
Mittelwert	1,82	31.549	1,03	21.746	9.803	5.367

9.4.3 Resümee

Eine überschlägige Rechnung verdeutlicht bereits, dass bei TOC-Gehalten in der flüssigen Phase bis zu 20.000 mg/l und Wassermassen von 5 bis 12 kg pro Versuch der Kohlenstoff in der flüssigen Phase bis zu 250 g betragen kann. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die in der flüssigen Phase gelösten Stoffe ähnliche Kohlenstoffgehalte und Brennwerte haben wie die HTC-Biokohlen, kann der Energiegehalt der in der flüssigen Phase gelösten Inhaltsstoffe bis zu 10.000 kJ betragen.

Der Vergleich dieses Wertes mit den in Tabelle 9.3 genannten Werten der Brennwertverluste zeigt, dass die in der flüssigen Phase in den gelösten Stoffen gespeicherte Energie einen erheblichen Teil des Produktbrennwerts ausmachen kann.

Eine Energiegehaltsbilanzierung, die die Energiegehalte der an die flüssigen Phase abgegebenen Kohlenstoffverbindungen berücksichtigt, ist deshalb zur Abschätzung der tatsächlich im Zuge der Carbonisierung als Wärme freigesetzten Energie unabdingbar.

9.5 Energiegehaltsbilanzierung

9.5.1 Methode

Bei der Energiegehaltsbilanzierung wurden neben den Brennwerten der HTC-Biokohlen auch die Energiegehalte der in der flüssigen Phase enthaltenen gelösten und kolloidalen organischen Verbindungen berücksichtigt. Hierbei wird die Annahme zugrunde gelegt, dass die in der flüssigen Phase enthaltenen Verbindungen den energetischen Inhalt der jeweiligen HTC-Biokohle besitzen. Die Gasphase besteht ganz überwiegend aus Kohlendioxid. Die noch darin befindlichen geringen Anteile von Kohlenwasserstoffen wurden nicht weiter betrachtet, zumal keine verlässlichen Gasanalysen für diese Spurenkomponenten durchgeführt werden konnten.

Unter der Annahme, dass die Trockenrückstände beider Fraktionen (feste Phase und flüssige Phase) energetisch gleichwertig sind, ergibt sich die modifizierte Energiegehaltsbilanz wie folgt:

- Input-Energie: Produkt von Trockenmasse und Brennwert (Prozesswasserrückführung berücksichtigt)
- Output-Energie: Produkt von Gesamttrockenmasse und Brennwert
- Bilanz: Differenz der Produkte von Input- und Output

Bei Versuchen, bei denen bereits beladenes Prozesswasser aus einem vorherigen Versuch wiederverwendet wurde, wird die in der flüssigen Phase des rückgeführten Prozesswassers enthaltene Trockenmasse mit dem aus dem Erzeugerversuch bekannten Brennwert multipliziert und der Input-Energie der Substrate hinzugefügt.

Hierzu wird wie folgt bilanziert:

$$WR_{E,mod.} = \frac{(TM_{BK} + TM_{W1}) \cdot H_{o,BK1}}{TM_{Sub} \cdot H_{o,Sub} + TM_{W2} \cdot H_{o,BK2}} \cdot 100\% \qquad (9.2)$$

mit

$WR_{E,mod.}$	=	modifizierte Wiederfindungsrate des Energiegehalts	[%]
TM_{BK}	=	Trockenmasse der Biokohle (festes Output-Material)	[kg]
TM_{W1}	=	Trockenmasse des Prozesswassers (flüssiges Output-Material)	[kg]
TM_{Sub}	=	Trockenmasse des Substrats (Input-Material)	[kg]
$H_{o,BK1}$	=	Brennwert der Biokohle	[kJ/kg]
$H_{o,Sub}$	=	Brennwert des Input-Materials	[kJ/kg]
TM_{W2}	=	Trockenmasse des eingebrachten Prozesswassers (vorheriger Versuch)	[kg]
$H_{o,BK2}$	=	Brennwert der Biokohle des vorherigen Versuchs	[kJ/kg]

Daraus resultiert eine höhere Wiederfindungsrate der im Output vorhandenen Energie als bei der Betrachtung der Wiederfindungsrate des Einsatzbrennwertes in Kapitel 9.4.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Berechnung unter Berücksichtigung der Trockenmasseanteile der flüssigen Phase (Input & Output) gemäß Formel 9.2 dargestellt.

9.5.2 Ergebnisse

Der Mittelwert der Wiederfindungsrate des Energiegehalts nach Formel 9.1 lag bei allen bilanzierten Versuchen (n=97) lediglich bei 73 %. Der Mittelwert der Bilanzbetrachtung gemäß Formel 9.2 weist hingegen eine Wiederfindungsrate von 88,9 % auf und gibt somit eine Energiefreisetzung von im Mittel 11,1 % an. Dieser Wert kann näherungsweise als Reaktionsenthalpie der HTC-Reaktion angenommen werden.

In der nachfolgenden Tabelle 9.4 sind als erstes Beispiel die Ergebnisse für die HTC-Versuche mit Monosubstraten (Saccharose und Abfallstärke) aufgeführt. Neben den Berechnungen nach Formel 9.1 wird auch die spezifische Energiefreisetzung unter Berücksichtigung der Energieanteile der flüssigen Phase (Formel 9.2) angegeben.

Die für den Zuckerversuch neu berechnete Energiefreisetzung von 418 kJ/kg TS entspricht einer Differenz von 10 %-Punkten im Vergleich zur Brennwertwiederfindungsrate bei Bezug auf die Input-Energie. Bei der Stärke beträgt die Differenz nach der Neuberechnung ca. 15 %-Punkte. Die Spanne der Differenzen von 10-15 %-Punkten bei den Monosubstraten liegt in etwa der Größenordnung der oben angegeben Differenz der Mittelwerte der beiden Wiederfindungsraten aller Versuchsreihen.

Tabelle 9.4: Vergleich der Bilanzierung für Monosubstrate

	Brennwertwiederfindungsrate		Energiegehaltsbilanzierung	
Substrat	Brennwert-differenz [kJ/kg TS Input]	WR_E (Energiegehalt) [% Input]	Energie-freisetzung [kJ/kg TS Input]	$WR_{E,mod.}$ (Energiegehalt) [% Input]
Zucker	2.084	87,3	418	97,5
Stärke	4.369	72,7	1.896	88,1

In Tabelle 9.5 sind als zweites Beispiel die Berechnungsergebnisse unter Verwendung beider Bilanzierungsmethoden für Bioabfälle als komplexe Stoffgemische zusammengestellt. Die ausgewählten Datensätze sind charakteristisch für die anderen Ergebnisse mit realen Biomassesträmen.

Tabelle 9.5: Vergleich der Bilanzierung für komplexe Stoffgemische am Beispiel Bioabfall

	Brennwertwiederfindungsrate		Energiegehaltsbilanzierung	
Substrat	Brennwertdifferenz [kJ/kg TS Input]	WR_E (Energiegehalt) [% Input]	Energie-freisetzung [kJ/kg TS Input]	$WR_{E,mod.}$ (Energiegehalt) [% Input]
BIO_C 2.1	4.416	66,4	2.615	80,1
BIO_C 2.2	2.931	75,0	1.510	88,5
BIO_C 2.3	2.068	82,1	1.047	92,1
BIO_C 3.1	5.734	70,7	2.637	86,5
BIO_C 3.2	5.222	73,3	1.297	93,4
BIO_C 3.3	4.728	75,8	801	95,9
Mittelwert	4.183	73,9	1.651	89,4

Die Prämisse der Berechnungen, dass die Trockenrückstände beider Fraktionen (feste und flüssige Phase) den gleichen Energiegehalt besitzen, hat zur Folge, dass die in Tabelle 9.5 dargestellten Ergebnisse beider Berechnungsansätze eine sehr hohe Differenz der Energiefreisetzung von im Mittel ca. 2.500 kJ/kg TS Input aufweisen.

Die Spannbreite der freigesetzten Energie nach der Energiegehaltsbilanz liegt nach diesen Berechnungen zwischen ca. 800 – 2.650 kJ/kg TS Input (4,1 – 19,9 % des Inputenergiegehalts) und damit deutlich unter den Auswertungen der elektrischen Leistungsaufnahme des Reaktors (vgl. Kapitel 9.1) (ca. 7.000 kJ/kg TS).

In der Abbildung 9.6 ist die modifizierte Wiederfindungsrate der Energiegehalte aller Versuchsreihen aufgetragen.

Analog zur Abbildung 9.5 wird die weite Streuung der Ergebnisse deutlich. Die Spannbreite der modifizierten Wiederfindungsrate nach Gleichung (9.2) beträgt gemäß Abbildung 9.6 58,3 bis 125,7 % der Energie des Inputmaterials. Die Wiederfindungsraten über 100 % für Speisereste, Gärrest, Laub und Klärschlamm lassen vermuten, dass die Annahme des Energiegehalts der flüssigen Phase (der mit der HTC-Biokohle gleichgesetzt wurde) nicht in jedem Fall zutreffend sein kann.

Gleichzeitig ist aber auch zu berücksichtigen, dass die Massen- und Kohlenstoffbilanzen bereits gezeigt haben, dass bei der Bilanzierung in einzelnen Fällen, wie z.B. bei den Speiseresten und manchen Versuchen mit Klärschlämmen, Probleme aufgetreten sind, die bei der Energiegehaltsbilanzierung nicht korrigiert werden konnten.

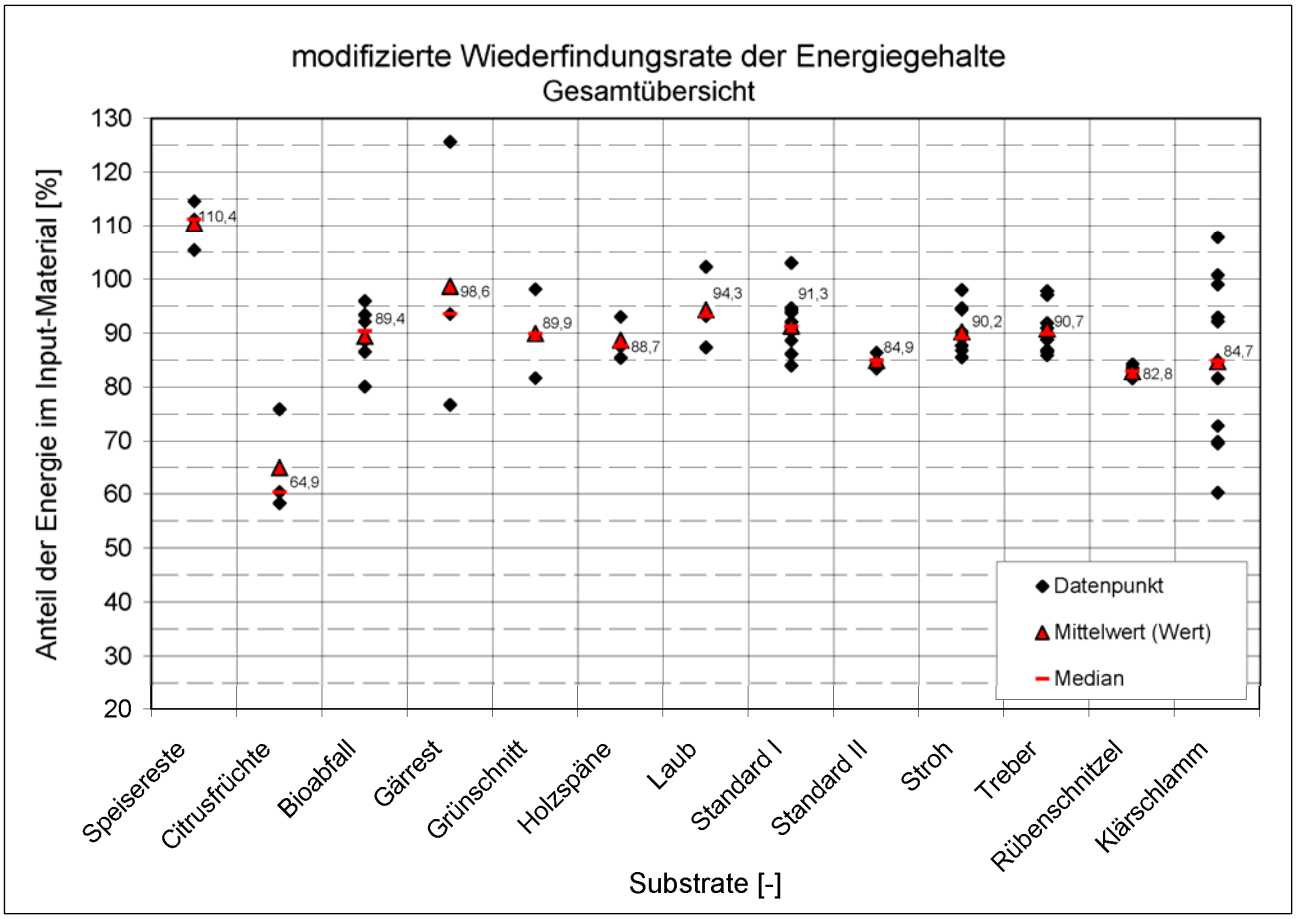

Abbildung 9.6: Übersicht der Energiegehaltsbilanzierung nach Hydrothermaler Carbonisierung unter Berücksichtigung der flüssigen Phase

Darüber hinaus ergaben sich weitere Indizien für die Hypothese, dass der energetische Inhalt der flüssigen Phase nicht in jedem Fall dem energetischen Inhalt der HTC-Biokohle entspricht:

- Die niedrigen CSB/TOC-Verhältnisse in der flüssigen Phase weisen darauf hin, dass der Sauerstoffanteil in den organischen Molekülen verhältnismäßig hoch ist (siehe Kapitel 10).

- Eine exemplarische Elementaranalyse C-H-N (Versuche mit Rübenschnitzeln) des Trockenrückstands der flüssigen Phase (C: 42,8 %; H: 4,8 %; N: 2,4 %) zeigte, dass der C-Gehalt in der Größenordnung des Ausgangssubstrates (C: 43,4 %; H: 5,9 %; N: 1,3 %) und damit unterhalb der C-Gehalte der HTC-Biokohle (C: 51,1 %; H: 4,5 %; N: 1,6 %) lag.

- Die Berechnung des Brennwertes nach BOIE ergibt mit diesen geringeren C-Gehalten einen geringeren spezifischen Energiegehalt der in der flüssigen Phase gelösten Stoffe als es bei der HTC-Biokohle der Fall ist.

- Ferner wurde festgestellt, dass das exemplarische Waschen (Entfernen der Bestandteile der flüssigen Phase) der HTC-Biokohle zu einer Erhöhung des spezifischen Energiegehalts führte, was zu der Schlussfolgerung führt, dass die in der flüssigen Phase gelösten Stoffe den spezifischen Energiegehalt vermindert.

In dem Fall, dass die gelösten Bestandteile nicht den gleichen Energiegehalt wie die HTC-Biokohle besitzen, stellt sich demnach die Frage, wie hoch der verminderte Energiegehalt für eine adäquate Energiegehaltsbilanzierung angesetzt werden sollte.

Die Energiegehaltsbilanzierung führt zu einem Mittelwert der Energiefreisetzung von ca. 11 % des Brennwertes der Input-Materialien.

Da die in der flüssigen Phase gelösten Inhaltsstoffe relativ sauerstoffreich sind und eine Elementzusammensetzung wie die Input-Materialien aufweisen, ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass die tatsächlich freigesetzte Wärmeenergie teilweise höher als dieser Wert liegen wird. Die Abschätzung der möglichen Energiefreisetzung lässt einen Wert zwischen 10 und 20 % erwarten. Ein höherer Wert lässt sich aus den vorliegenden Untersuchungen nicht ableiten.

9.5.3 Resümee

Durch den oben dargestellten Bilanzierungsansatz ergeben sich Abweichungen von den bisherigen Aussagen, dass 5 MJ/kg TS Input als Reaktionswärme bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Kohlenhydraten freigesetzt werden.

Der gesamte Datensatz der Energiegehaltsbilanzierung weist jedoch darauf hin, dass die Energie in einer großen Spannbreite freigesetzt wird. Nach Berücksichtigung der in der flüssigen Phase enthaltenen Energie wurden rechnerisch zwischen weniger als < 500 kJ/kg TS bis über 5.000 kJ/kg TS Input freigesetzt. Im Fall der Bioabfälle, bei denen die Fehlerbreite der Bilanzierungen geringer ist als bei der Betrachtung aller Versuche, liegt die Energiefreisetzung zwischen 800 und 2.650 kJ/kg TS.

Die Spannbreiten werden durch die Intensität der jeweiligen Reaktion bestimmt (Substrat- und Prozessabhängigkeit). Bei einer weiterführenden Reaktion ist mit einer größeren Wärmefreisetzung zu rechnen als bei einer Prozessführung, die nur zu einer Teilumsetzung der Einsatzsubstrate führt. Allerdings sind auch die Bilanzierungsfehler von erheblichem Einfluss.

In weiteren Entwicklungsschritten sind die bisherigen Ansätze zur Energiegehaltsbilanzierung dieser komplexen Aufgabe anzupassen. Es wird nötig sein, die flüssige Phase hinsichtlich ihres energetischen Inhalts besser zu beurteilen, um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen. Eine zukünftig verbesserte Gasanalytik wird ebenfalls zu einer weiteren Präzisierung der Bilanzwerte beitragen.

9.6 Vergleich der ermittelten Energiefreisetzung mit theoretischen Ansätzen

Die Energiefreisetzung bei der Hydrothermalen Carbonisierung wurde von TITIRICI ET AL. (2007) wie folgt angegeben:

$$\underset{\text{Kohlenhydrate}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{HTC}} \underset{\text{„HTC-Biokohle“}}{\text{„}C_6H_4O_2\text{ “}} + \underset{\text{Wasser}}{4\ H_2O} + \underset{\text{Wärme}}{1.040\ \text{kJ/mol}} \qquad (9.3)$$

Für die Kohlenhydrate wurde von einem Wärmeinhalt von 3.240 kJ/mol ausgegangen, der HTC-Biokohle wurden 2.200 kJ/mol zugesprochen.

Von ANTONIETTI (2009) wurde diese Angabe wie folgt modifiziert:

$$\underset{\text{Kohlenhydrate}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{HTC}} \underset{\text{„HTC-Biokohle“}}{\text{„}C_6H_2O\text{“}} + \underset{\text{Wasser}}{5\ H_2O} + \underset{\text{Wärme}}{930\ \text{kJ/mol}} \qquad (9.4)$$

Der Wärmeinhalt der stärker carbonisierten HTC-Biokohlen wurde dabei mit ca. 2.300 kJ/mol angesetzt.

In den obigen Gleichungen wurde die bei der exothermen Reaktion freiwerdende Energie als Wärme ausgewiesen und entsprechend der Darstellung in den klassischen Reaktionsgleichungen mit positivem Vorzeichen angesetzt.

Die Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen kann nach dem Satz von HESS ermittelt werden, wenn von den Standardbildungsenthalpien der Produkte die Standardbildungsenthalpien der Edukte (Reaktanden) abgezogen werden. Anstelle der Standardbildungsenthalpien können in diesem Fall näherungsweise die Standardverbrennungsenthalpien des Edukts bzw. der Produkte angesetzt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass es bei der Carbonisierung nur zur Dehydratisierung und Decarboxylierung kommt (BELUSA ET AL. 2009).

Für die Berechnung der Standardverbrennungsenthalpien (Brennwerte) stehen zum Beispiel die Formeln von DULONG, BOIE und MICHEL (Kapitel 7.5) zur Verfügung (siehe auch RAMKE 2008):

Heizwertformel nach DULONG (Verbandsformel)

$$H_u = 33.900 \cdot C + 121.417 \cdot H + 6.280 \cdot N - 15.177 \cdot O - 2.440 \cdot W_B \qquad (9.5)$$

Heizwertformel nach BOIE:

$$H_u = 34.835 \cdot C + 93.870 \cdot H + 6.280 \cdot N - 10.800 \cdot O - 2.440 \cdot W_B \qquad (9.6)$$

Heizwertformel nach MICHEL:

$$H_u = 34.040 \cdot C + 101.740 \cdot H + 6.280 \cdot N - 9.840 \cdot O - 2.440 \cdot W_B \quad (9.7)$$

Umrechnung des unteren Heizwertes auf den oberen Heizwert:

$$H_o = H_u + 2.440 * (9 \cdot H + W_B) \quad (9.8)$$

mit

H_u	= unterer Heizwert	[kJ/kg TS]
H_o	= oberer Heizwert	[kJ/kg TS]
C	= Kohlenstoffgehalt im Brennstoff	[kg/kg TS]
H	= Wasserstoffgehalt im Brennstoff	[kg/kg TS]
N	= Stickstoffgehalt im Brennstoff	[kg/kg TS]
O	= Sauerstoffgehalt im Brennstoff	[kg/kg TS]
W_B	= Wassergehalt im Brennstoff	[kg/kg TS]

Die Nutzung dieser aus der Verbrennungstechnik bekannten Gleichungen für die Berechnung der Verbrennungsenthalpien der HTC-Biokohlen bietet sich an, weil die HTC-Biokohlen eine der Braunkohle vergleichbare Zusammensetzung haben (siehe auch BELUSA ET AL. 2009).

In der Tabelle 9.6 sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengestellt. Der in Standardwerken tabellierte Brennwert von Glucose beträgt ca. 2.830 kJ/mol.

Tabelle 9.6: Ergebnisse der theoretischen Berechnung der Reaktionsenthalpie der Hydrothermalen Carbonisierung von Glucose

Bezeichnung	Einheit	Glucose	Biokohle „1“	Biokohle „2“
Summenformel		$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_4O_2$	C_6H_2O
Standardbrennwert	kJ/mol	2.830		
Brennwert nach DULONG	kJ/mol	2.704	2.529	2.485
Reaktionsenthalpie nach DULONG	kJ/mol		301	345
Brennwert nach BOIE	kJ/mol	2.861	2.626	2.567
Reaktionsenthalpie nach BOIE	kJ/mol		204	263
Brennwert nach MICHEL	kJ/mol	2.991	2.631	2.541
Reaktionsenthalpie nach MICHEL	kJ/mol		199	289

Der mittlere Brennwert von Glucose, der mit den Formeln von DULONG, BOIE und MICHEL berechnet wurde, beträgt ca. 2.850 kJ/mol und entspricht damit etwa dem Standardwert der Glucose.

Die Reaktionsenthalpien wurden berechnet, indem vom Standardbrennwert für Glucose (2.830 kJ/mol) die jeweiligen errechneten Brennwerte der beiden „HTC-Biokohlen“ abgezogen wurden.

Man erkennt, dass bei dieser theoretischen Berechnung die Reaktionsenthalpien zwischen ca. 200 und 300 kJ/mol liegen, wenn die Carbonisierung nur bis zur Form der Biokohle „1“ geführt wird, und etwa 265 – 345 kJ/mol betragen, wenn eine weitere Wasserabspaltung bis zur Biokohle „2“ erfolgt.

Eine berechnete Reaktionsenthalpie von im Mittel ca. 235 kJ/mol bei der Bildung der Biokohle „1“ liegt bei etwa 25 % der Angaben von Gleichung (9.3), und eine Reaktionsenthalpie von ca. 300 kJ/mol für die Bildung der Biokohle „2“ beträgt weniger als 1/3 der Reaktionsenthalpie nach Gleichung (9.4). Es ist allerdings unklar, wie die Reaktionsenthalpien bzw. die Wärmeinhalte nach den Gleichungen (9.3) und (9.4) abgeleitet wurden.

Bezogen auf den Energiegehalt des Input-Materials kann mit den obigen Berechnungen bei weitgehender Hydrothermaler Carbonisierung von Glucose theoretisch eine Energiefreisetzung von etwa 11 % abgeleitet werden (305 kJ/mol von 2.830 kJ/mol).

Verglichen mit dem experimentell bestimmten Wert für Zucker (2,5 % freigesetzte Energie) wäre dieser Wert sehr hoch, verglichen mit dem bei der Energiegehaltsbilanzierung ermittelten Wert für die Carbonisierung von Stärke (ca. 12 %) ist die Übereinstimmung sehr gut.

Bei der Energiegehaltsbilanzierung gemäß Formel 9.2 wurde für alle Versuche eine Wiederfindungsrate des Brennwerts der Input-Materialien von 88,9 % festgestellt- Dies entspricht einer Energiefreisetzung von im Mittel 11,1 % (siehe Kapitel 9.5).

Die methodischen Probleme der Energiegehaltsbilanzierung wurden in Kapitel 9.5 ausführlich erläutert. Eine vereinfachte Berechnung der Reaktionsenthalpien der Hydrothermalen Carbonisierung von Glucose trägt außerdem weder den komplexeren Reaktionsschritten bei der HTC Rechnung, noch werden die unterschiedlichen Input-Materialien damit hinreichend erfasst.

Die Übereinstimmung zwischen dem hier theoretisch hergeleiteten Wert von ca. 11 % Energiefreisetzung bei weitgehender Carbonisierung von Glucose und dem experimentell bestimmten Mittelwert aller Versuche von ebenfalls 11 % bei Anwendung der Energiegehaltsbilanzierung ist allerdings überraschend gut.

Ein vorläufiges Fazit kann deshalb darin bestehen anzunehmen, dass bei weitgehender Carbonisierung von Biomasse, die gut carbonisierbar ist, von einer Freisetzung von Reaktionsenergie in der Größenordnung von mindestens 10 % der Brennwerte der Input-Materialien ausgegangen werden kann.

10 Abwassertechnische Untersuchung

10.1 Analysen der verschiedenen Prozessabwässer

10.1.1 Methoden

Zur Bestimmung der Analysenparameter für die einzelnen Prozessabwässer kamen folgende Methoden zur Anwendung:

- Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Glührückstand (GR)
  Die Bestimmung erfolgte mittels Glasfaserfilter der Fa. WHATMAN in Anlehnung an das Verfahren DIN 38409-H2-3.
  Der Filterrückstand wurde bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet, nach dem Wiegen bei 500 °C geglüht und dann erneut gewogen.

- Bestimmung des pH-Wertes
  Hier kamen eine Einstab-Messelektrode SenTix 41 und das pH-Meter 539 der Fa. WTW zum Einsatz.

- Leitfähigkeit
  Dieser Parameter wurde nach dem Verfahren DIN EN 27888 mit dem Messgerät Multi 340i der Fa. WTW bestimmt.

- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
  Die CSB-Bestimmung erfolgte mit den MERCK-Küvettentests Nr. 1.14541 (Messbereich 25 -1.500 mg/L) und 1.14555 (Messbereich 500 -10.000 mg/L) nach entsprechender Verdünnung der Proben.

- Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)
  Zur TOC-Bestimmung wurde der TOC-Analyzer 5050 der Fa. SHIMADZU eingesetzt. Das Messprinzip beruht auf der Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu CO_2 durch Verbrennung der Probe bei 680 °C und seine anschließende quantitative Erfassung.

- Ammonium-Stickstoff (NH_4^+-N)
  Hier kam der Reagenzientest Nr. 1.14752 (Messbereich 0,1 – 2,7 mg/L) der Fa. MERCK zum Einsatz.

- Nitratbestimmung (NO_3^--N)
  Sie erfolgte mit dem Reagenzientest Nr. 1.14773 (Messbereich 1,1 – 20,3 mg/L) der Fa. MERCK.

- Phosphatbestimmung PO_4-P
  Dieser Parameter wurde mit dem Reagenzientest Nr. 1.14848 (Messbereich 0,1 – 5,0 mg/L) der Fa. MERCK gemessen.

- Biologischer Sauerstoffbedarf BSB_5
  Die BSB-Bestimmung erfolgte gemäß der manometrischen (respirometrischen) Methode unter Verwendung eines OxiTop-Systems der Fa. WTW.

10.1.2 Ergebnisse

Es wurden Prozessabwasserproben von drei verschiedenen Anfallstellen untersucht:

a) Filtrat, das bei der Abtrennung des Produktes entsteht
b) Ringraumwasser aus dem Carbonisierungsreaktor
c) Kondensat

Die Daten sind in den Tabellen 10.1 bis 10.3 als Einzel- bzw. Mittelwerte aufgeführt.

Tabelle 10.1: Analysenwerte für das Filtrat aus der Carbonisierung verschiedener Substrate

Substrat	pH	LF	AFS	GR	CSB	TOC	CSB/TOC	NH_4-N	NO_3-N	PO_4-P	BSB_5
	[-]	[mS/cm]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/mg]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Standard (1)	4,0	10,45	480	0	57.200	23.850	2,40	<1	35	0,30	
Standard (2)	3,7	10,91	490	21	49.170	24.230	2,03	<1	31	0,20	38.500
Standard (3)	3,8	8,91	289	4	46.850	20.680	2,27	<1	3,6	0,30	42.000
Standard (4)					29.350	12.515	2,35				
Standard (5-6)					64.930	27.070	2,40				
Standard (7-11)						19.540		<1	33	1,0	
Standard II (1-6)						20.270		<1	36	8,0	
Zucker					60.250	24.270	2,48				
Stärke					69.610	27.840	2,50				
Rübenschnitzel	4,7				31.900	24.125	1,32				
Stroh (1)	3,9	6,50	109	40	14.350	9.045	1,59	<1	2,9	1,7	
Stroh (2)	4,1				24.200	9.560	2,53				
Stroh (3-9)						14.450					
Holz (1-4)						11.910					
Laub (1-3)						9.820					
Maissilage					44.500	18.460	2,41				
Gärrest (1)					30.800	12.120	2,54				
Gärrest getr.	5,2	1.396	693	341	27.760	13.140	2,11	3,4	16,4	550	10.000
Gärrest (2-3)						9.750		<1	12,0	47	
Treber (1-2)						15.140		<1	19,0	46	
Frischkompost	7,2	1.844	666	262	28.050	10.885	2,58	4,1	14,5	10	18.500
Grünschnitt (1-4)						10.380					
Bioabfall (1-3)						23.240					
Klärschlamm 1-8						17.440					

LF: Leitfähigkeit; AFS: Abfiltrierbare Stoffe; GR: Glührückstand

Tabelle 10.2: Analysenwerte für das Ringraumwasser aus der Carbonisierung verschiedener Substrate

Substrat	pH [-]	CSB [mg/L]	TOC [mg/L]	CSB/TOC [mg/mg]
Standard (1)		12.000	4.460	2,69
Standard (2)		10.600	3.370	3,14
Standard (3)		26.050	8.920	2,92
Standard (4)		13.400	4.790	2,80
Standard (5)	5,2	8.050	2.520	3,19
Standard II (1-2)			5.620	
Zucker	4,6	1.420	490	2,89
Stärke	7,3	1.690	440	2,82
Stroh (1)	4,5	23.050	8.330	2,77
Stroh (2)	4,5	11.710	3.800	3,08
Maissilage	4,3	33.350	11.700	2,85
Gärrest	7,7	4.230	1.300	2,93
Gärrest getr.		2.780	750	3,68
Frischkompost	7,0	850	210	3,28
Rübenschnitzel	4,2	41.650	13.450	3,10
Klärschlamm (1-3)			1.490	

Tabelle 10.3: Analysenwerte für das Kondensat aus der Carbonisierung verschiedener Substrate

Substrat	pH [-]	CSB [mg/L]	TOC [mg/L]	CSB/TOC [mg/mg]
Standard (1)		28.610	14.680	1,95
Standard (2)		85.020	20.640	4,12
Standard (3)		41.270	18.910	2,18
Stärke	3,8	83.270	19.930	3,21
Gärrest	8,5	55.190	13.390	4,04
Rübenschnitzel	3,8	50.550	11.720	4,31
Klärschlamm (1)			1.500	

Zur Ermittlung der Metallanteile im Prozessabwasser wurde eine Filtratprobe aus der Carbonisierung von Standardsubstrat II mittels ICP-OES analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 10.4 aufgeführt.

Tabelle 10.4: Metallgehalte im Filtrat aus der Carbonisierung von Standardsubstrat

Substrat	Al [mg/L]	Pb [mg/L]	Fe [mg/L]	Mn [mg/L]	Cu [mg/L]	Zn [mg/L]
Standard II	0,14	< 0,05	110	3,8	0,1	1,4

Weiterhin wurde eine GC-MS-Übersichtsanalyse für den Pentan-Extrakt einer Filtratprobe aus der Carbonisierung von Standardsubstrat II durchgeführt. Mit Hilfe dieser Messmethode werden alle mit Pentan extrahierbaren mittel- bis schwerflüchtigen organischen Verbindungen erfasst, die sich unzersetzt verdampfen lassen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 10.1 wiedergegeben.

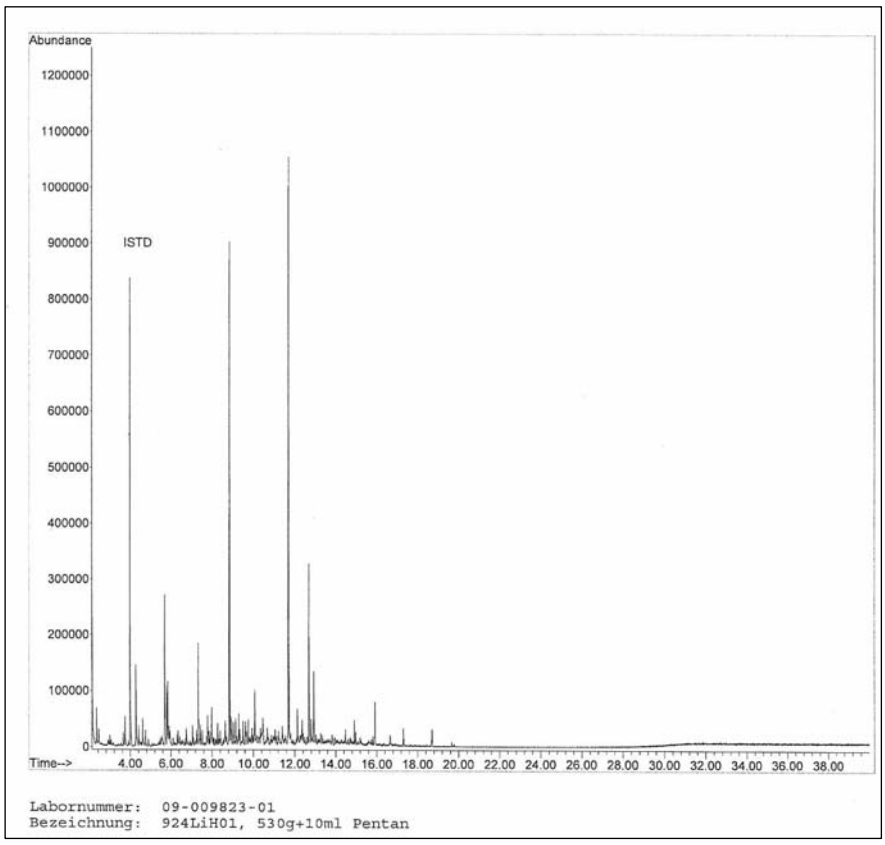

Abbildung 10.1: GC-MS-Spektrum des Filtrats des Standardsubstrats II

10.1.3 Diskussion und Folgerungen

Die Stoffkonzentrationen sind in den Kondensaten am höchsten, gefolgt von den Filtraten und den Ringraumwässern. Mengenmäßig kommt jedoch den Filtraten die größte Bedeutung zu, deshalb konzentriert sich die Diskussion auf diese Fraktion.

Die pH-Werte aller Filtrate – mit Ausnahme des Substrats Frischkompost (pH = 7,2) – liegen mit pH = 3,7 -5,2 im sauren Bereich. Sie weisen nur einen geringen Salzgehalt auf, der deutlich niedriger ist als der von Trinkwässern. Hier bilden die Substrate Gärrest und Frischkompost wiederum eine Ausnahme.

Die noch in den Filtraten vorhandenen partikulären Stoffe (AFS) von einigen 100 mg/L sind beim Standardsubstrat überwiegend organischer Art, während bei den Substraten Stroh, Gärrest und Frischkompost auch nennenswerte anorganische Anteile vorliegen.

Die Belastung der Filtrate wird vor allem durch organische Stoffe bedingt. Die CSB-Werte liegen zwischen gut 14.000 mg/L und knapp 70.000 mg/L; der Mittelwert für das Standardsubstrat beträgt rund 52.000 mg/L. Die niedrigen CSB-TOC-Verhältnisse mit einem Mittelwert für das Standardsubstrat von 2,30 weisen darauf hin, dass der Sauerstoffanteil in den organischen Molekülen verhältnismäßig hoch ist. Im Vergleich zu den CSB-Werten sind die BSB_5-Werte relativ hoch, so dass eine gute biologische Abbaubarkeit der organischen Stoffe zu erwarten ist.

Die Gehalte an den Nährstoffen Stickstoff (NH_4-N, NO_3-N) und Phosphor (PO_4-P) sind im Vergleich zu den Konzentrationen an organischen Stoffen äußerst gering, nur bei den Substraten Gärrest und Treber wurden erhöhte P-Gehalte gefunden. Die anorganischen Stickstoffverbindungen liegen überwiegend in oxidierter Form als Nitrat vor. In dem Filtrat aus der Carbonisierung des Standardsubstrats wurden ergänzend organische Stickstoffverbindungen (Kjeldahl-N) bestimmt. Der dabei erhaltene Wert von 890 mg/L zeigt, dass der Stickstoffanteil der organischen Substanzen dort mit einem C-N-Verhältnis von rund 30:1 sehr niedrig ist.

Die Metallkonzentrationen liegen für Aluminium, Blei, Kupfer und Zink unterhalb der Grenzwerte der Abwasserverordnung. Lediglich für Eisen und Mangan wurden erhöhte Anteile gefunden, die aber vermutlich auf den Eintrag von Korrosionsprodukten aus dem Reaktor zurückzuführen sind.

Die Daten der GC-MS-Übersichtsanalyse zeigen das Vorkommen von Phthalaten, Pyrazinen (insbesondere Methyl- und Dimethylpyrazin) und Phenolen (u. a. Methoxyphenol und Ethyl-methoxy-phenol). Hinzu kommen weitere cyclische sauerstoffhaltige Verbindungen sowie nicht näher zuordbare aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Die identifizierten Stoffe lagen in der Summe bei etwa 10 mg/L, d. h., sie machen nur einen Bruchteil der abwasserrelevanten Produkte der Carbonisierungsreaktionen aus.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das Prozessabwasser aus der Carbonisierung einen sauren Charakter aufweist und überwiegend organische Stoffe mit einem verhältnismäßig hohen Sauerstoffanteil enthält. Nährstoffe sind dagegen kaum vorhanden, und auch Metalle spielen keine nennenswerte Rolle.

10.2 Behandlung des Filtrats

10.2.1 Flockung

Zur Ermittlung der Flockbarkeit der organischen Stoffe im Prozessabwasser wurden Becherglasversuche mit Eisen(III)salz ($FeCl_3$) und verdünntem (1:10) Filtrat aus der Carbonisierung des Standardsubstrats durchgeführt. Der pH-Wert wurde dabei mit NaOH auf pH = 5,6 – 5,8 eingestellt. Nach einer Schnellrührphase von 2 min, einer Langsamrührphase von 10 min und einer Sedimentationsphase von 120 min erfolgte die Beurteilung der Flockungswirksamkeit durch Analysen des Überstandes auf die Parameter Trübung sowie CSB- und TOC-Wert. Außerdem wurde das Volumen des abgesetzten Schlammes nach 24 h ermittelt.

Die in Abbildung 10.2 dargestellten CSB-Gehalte in Abhängigkeit von der Zugabe an Flockungsmittel zeigen, dass die organischen Stoffe nur zu etwa 26 % flockbar sind. Der entsprechende Wirkungsgrad, bezogen auf den TOC-Wert (hier nicht gezeigt), beträgt 32 %. Die erforderlichen Flockungsmittelmengen sind mit 2.700 – 3.000 mg/L Fe allerdings sehr hoch. Sie führen zu einem Schlammvolumenanteil von bis zu 40 %, wie Abbildung 10.3 veranschaulicht. Aufgrund der begrenzten Wirksamkeit und des hohen Schlammanfalls stellt die Flockung keine praktikable Behandlungsoption dar.

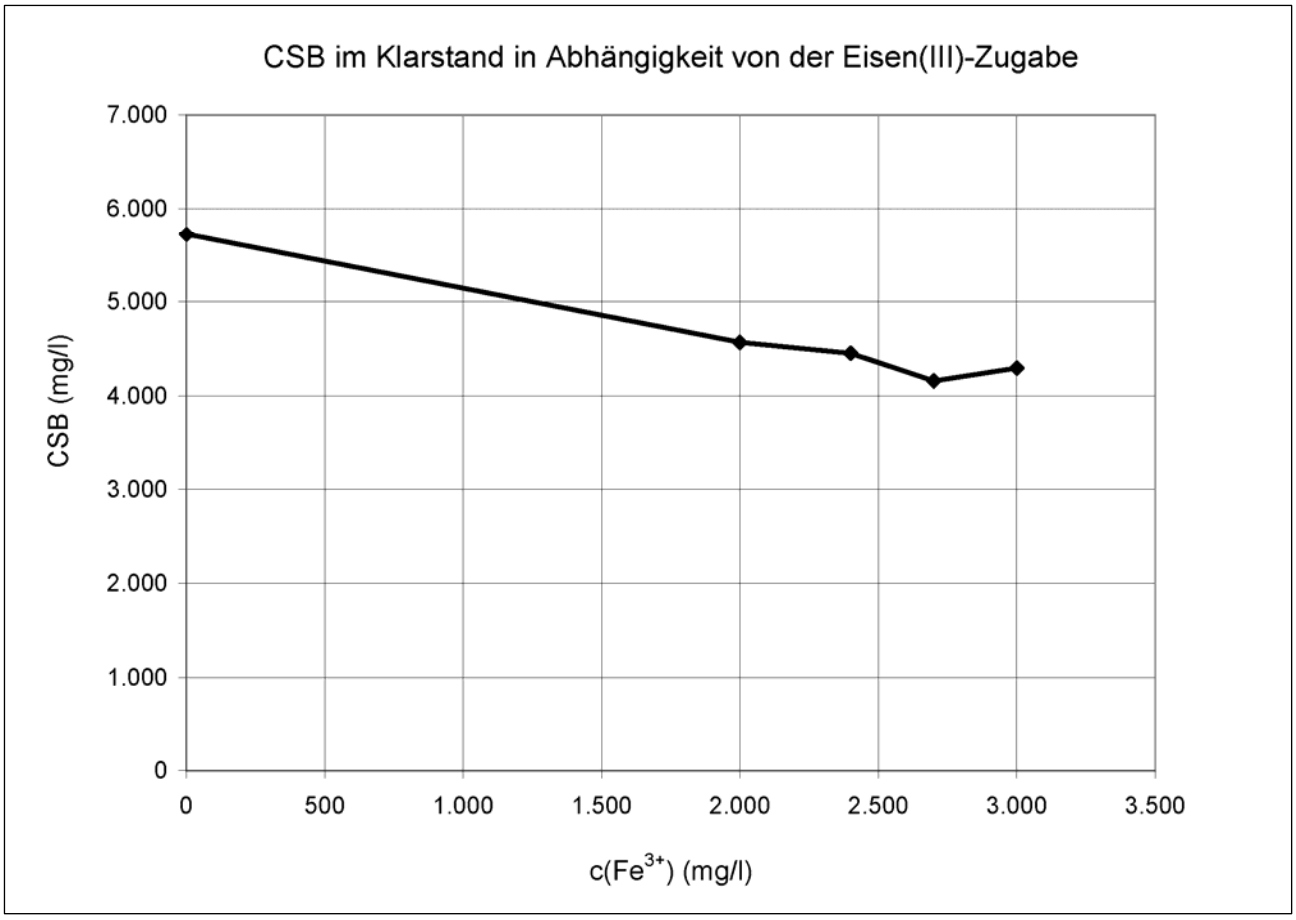

Abbildung 10.2: CSB-Werte im Überstand in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisenmenge

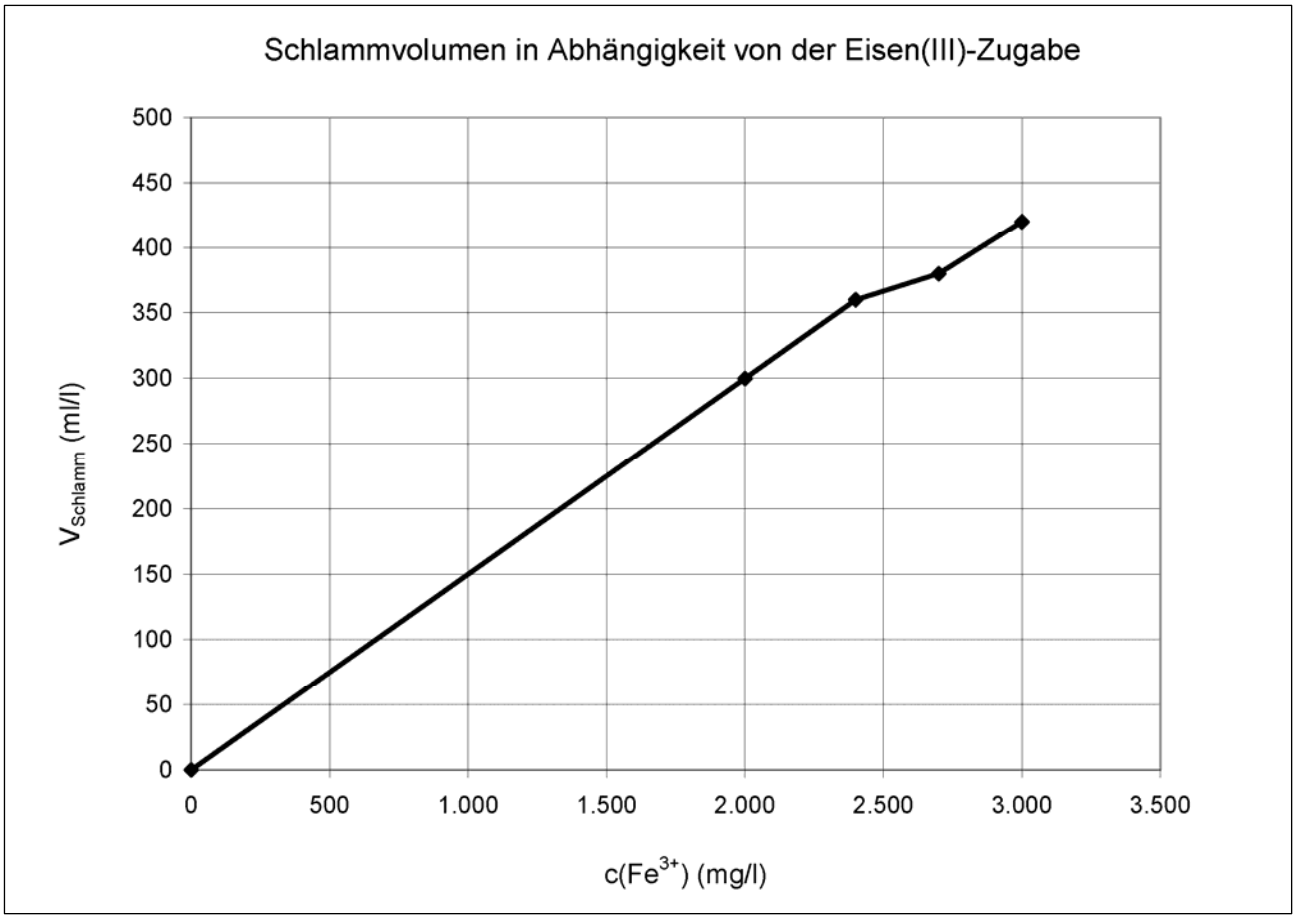

Abbildung 10.3: Schlammvolumen (24 h) in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisenmenge

10.2.2 Adsorption an Aktivkohle

Zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit der organischen Stoffe im Prozessabwasser wurden Adsorptionsisothermen mit Pulveraktivkohle und zwei Verdünnungen (1:10 und 1:25) des Filtrats aus der Carbonisierung von Standardsubstrat aufgenommen. Je Isothermenpunkt wurde ein Probenvolumen von 0,2 L verwendet; die Zugabemengen an Aktivkohle lagen bei 0,3 – 10 g. Eine pH-Korrektur erfolgte nicht. Nach einer Kontaktzeit von 72 h wurden die Lösungen membranfiltriert (0,45 µm) und die DOC-Werte der Proben bestimmt. Mit Hilfe einer Massenbilanz wurden dann die zu jedem Isothermenpunkt gehörenden adsorbierten Stoffmengen (DOC-Beladungen) berechnet.

Die in Abbildung 10.4 wiedergegebenen Isothermen zeigen eine Verschiebung ihrer Lage bei unterschiedlicher Anfangskonzentration. Dies ist ein klarer Hinweis, dass die Inhaltsstoffe ein sehr heterogenes Adsorptionsverhalten besitzen. Ein Teil der organischen Stoffe ist dabei als gut adsorbierbar einzustufen, wie die hohen Beladungswerte von bis zu 90 mg/g bei hohen Restkonzentrationen beweisen, daneben gibt es aber auch eine schlechter adsorbierbare Fraktion. Eine quantitative Bestimmung dieser Anteile wäre mit Hilfe einer Adsorptionsanalyse möglich, davon wurde hier jedoch abgesehen.

Darüber hinaus weisen die organischen Stoffe einen nicht adsorbierbaren Anteil von 44 – 49 % auf, der sich aus dem Abknicken der Isothermen in Richtung der Konzentrationsachse bei niedrigen Restkonzentrationen ableiten lässt. Dieser Anteil könnte mit einem Adsorptionsverfahren nicht entfernt werden.

Unter Berücksichtigung der Konzentration des unverdünnten Prozessabwassers lässt sich für eine rein adsorptive Behandlung ein Aktivkohlebedarf von größenordnungsmäßig 100 kg je m^3 Abwasser abschätzen. Aufgrund dieses hohen Wertes sowie der begrenzten Wirksamkeit stellt die Adsorption für eine Reinigung ohne vorangehende Vorbehandlung also kein praktikables Verfahren dar.

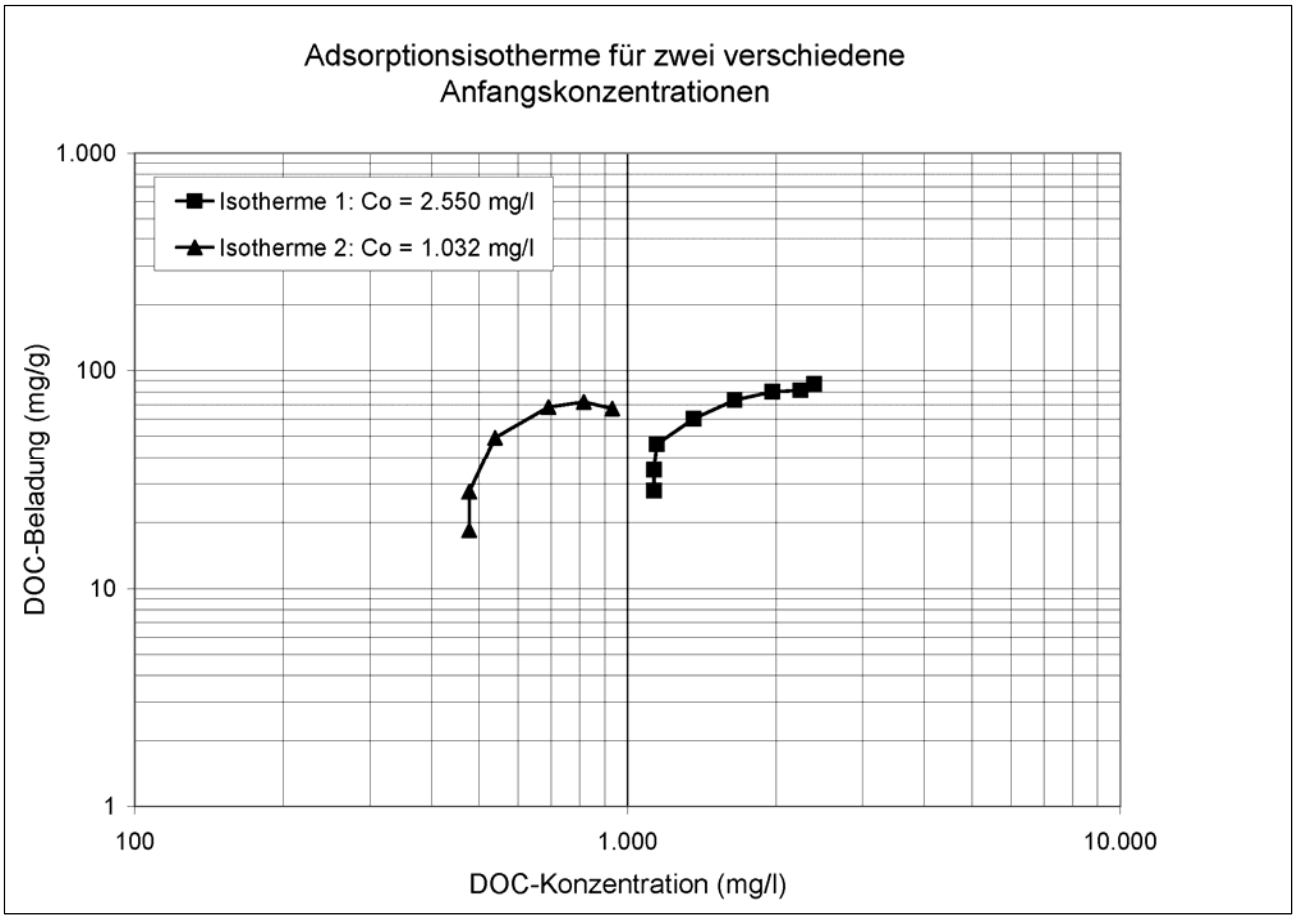

Abbildung 10.4: Adsorptionsisothermen für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen

10.2.3 Aerober biologischer Abbau (statischer Test)

Die Untersuchung der aeroben biologischen Abbaubarkeit der organischen Stoffe im Filtrat aus der Carbonisierung des Standardsubstrats erfolgte zunächst mit Hilfe eines modifizierten Zahn-Wellens-Tests. Hierzu wurden Probenvolumina von jeweils 2 L durch Verdünnung des Abwassers auf CSB-Werte um 1000 mg/L und die Zugabe von Nährsalzen hergestellt.

Den Proben wurde gewaschener Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage in Höxter zugesetzt und dann eine kontinuierliche Belüftung in abgedeckten Bechergläsern vorgenommen. Die ursprüngliche Versuchsdauer bis zu 28 d wurde hierbei auf 7 d verkürzt. Der Versuchsaufbau wird in Abbildung 10.5 illustriert.

Abbildung 10.5: Versuchsaufbau für den modifizierten Zahn-Wellens-Test

Beim Zahn-Wellens-Test erfolgt die Beurteilung der Abbaubarkeit durch Bestimmung der Restmengen an organischen Stoffen anhand der CSB-Werte für das Abwasser, von denen jeweils die Blindwerte für das System Belebtschlamm + Nährlösung ohne Substratzugabe subtrahiert werden.

Der Test erfasst neben dem biologischen Abbau ggf. auch andere Eliminationsmechanismen wie Strippung, Fällung und Adsorption von organischen Stoffen am Belebtschlamm.

In Abbildung 10.6 ist beispielhaft ein Versuchsergebnis dargestellt. Hier wie auch in anderen Untersuchungen ergaben sich CSB-Eliminationsgrade von 50 – 62 %. Diese Werte sind geringer, als es nach den manometrisch ermittelten BSB_5-Werten (s. Tabelle 10.1) zu erwarten war. Ein Grund hierfür könnte die verkürzte Versuchsdauer sein, obwohl sie in der gleichen Größenordnung lag wie die BSB-Bestimmung.

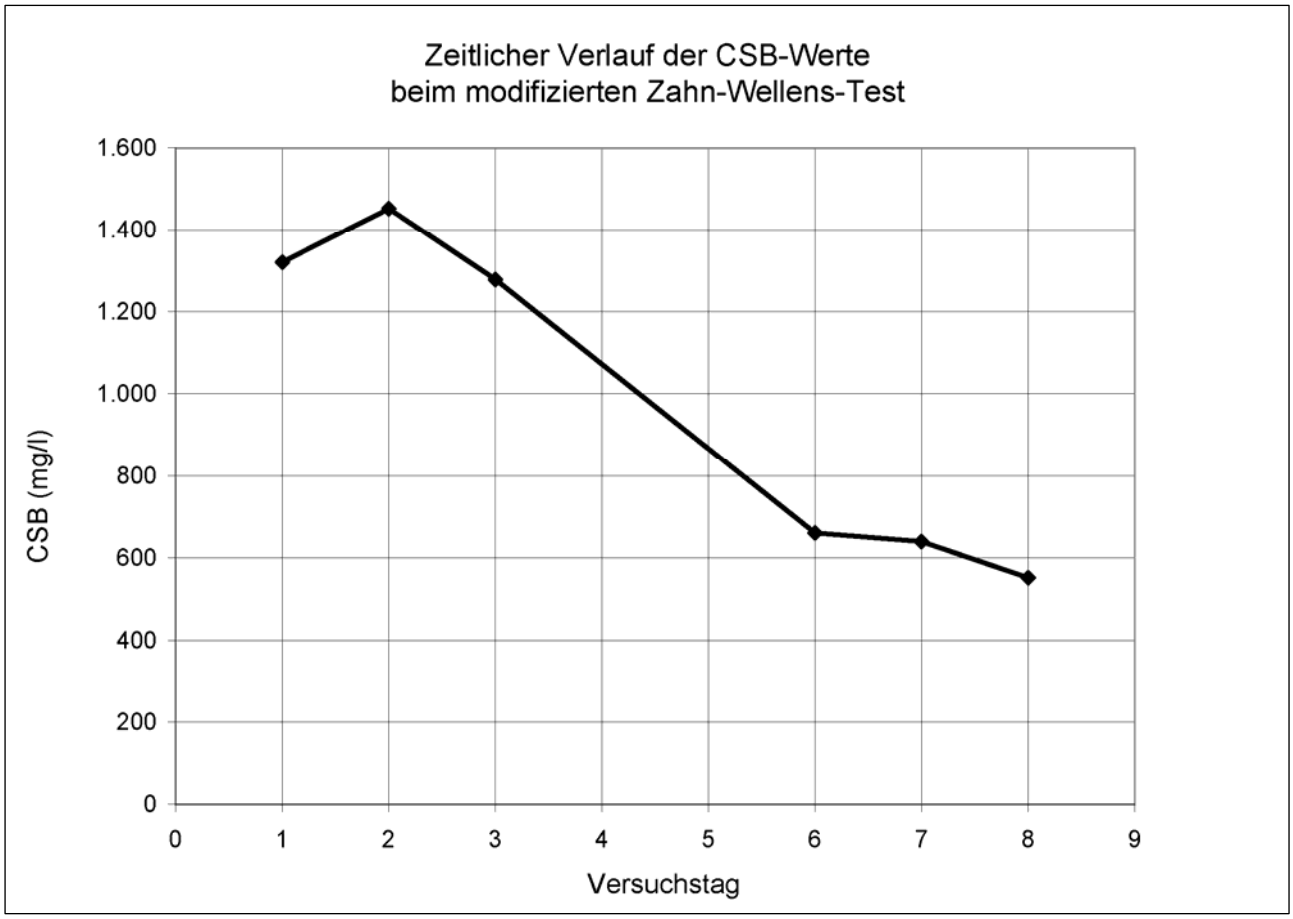

Abbildung 10.6: Zeitlicher Verlauf der CSB-Werte beim modifizierten Zahn-Wellens-Test

Es ist auch bekannt, dass die Ermittlung maximal erreichbarer Eliminationsgrade nach der Zahn-Wellens-Methode nur sehr begrenzt Rückschlüsse auf den realen Abbaugrad von Abwasserinhaltsstoffen in technischen Reinigungsanlagen zulässt. Daher wurde der Schluss gezogen, dass der modifizierte Zahn-Wellens-Test in der angewendeten Form nicht zur Beurteilung der Abbaubarkeit von Prozessabwasser aus der Carbonisierung geeignet ist.

10.2.4 Aerober biologischer Abbau (dynamischer Test)

Zur weiteren Untersuchung der aeroben Abbaubarkeit wurde eine kontinuierlich betriebene Laborkläranlage (Abbildung 10.7) mit verdünntem Filtrat aus der Carbonisierung des Standardsubstrats unter Zusatz von Nährsalzen beaufschlagt.

In der Zulauflösung lag der CSB-Wert anfangs bei 400 mg/L, anschließend wurde er auf 1000 mg/L erhöht. Während der ersten 120 h setzte sich der Zulauf aus den Stoffen im Prozessabwasser und einem gut abbaubaren Co-Substrat (Pepton) zusammen; danach bestand er nur noch aus Prozessabwasser.

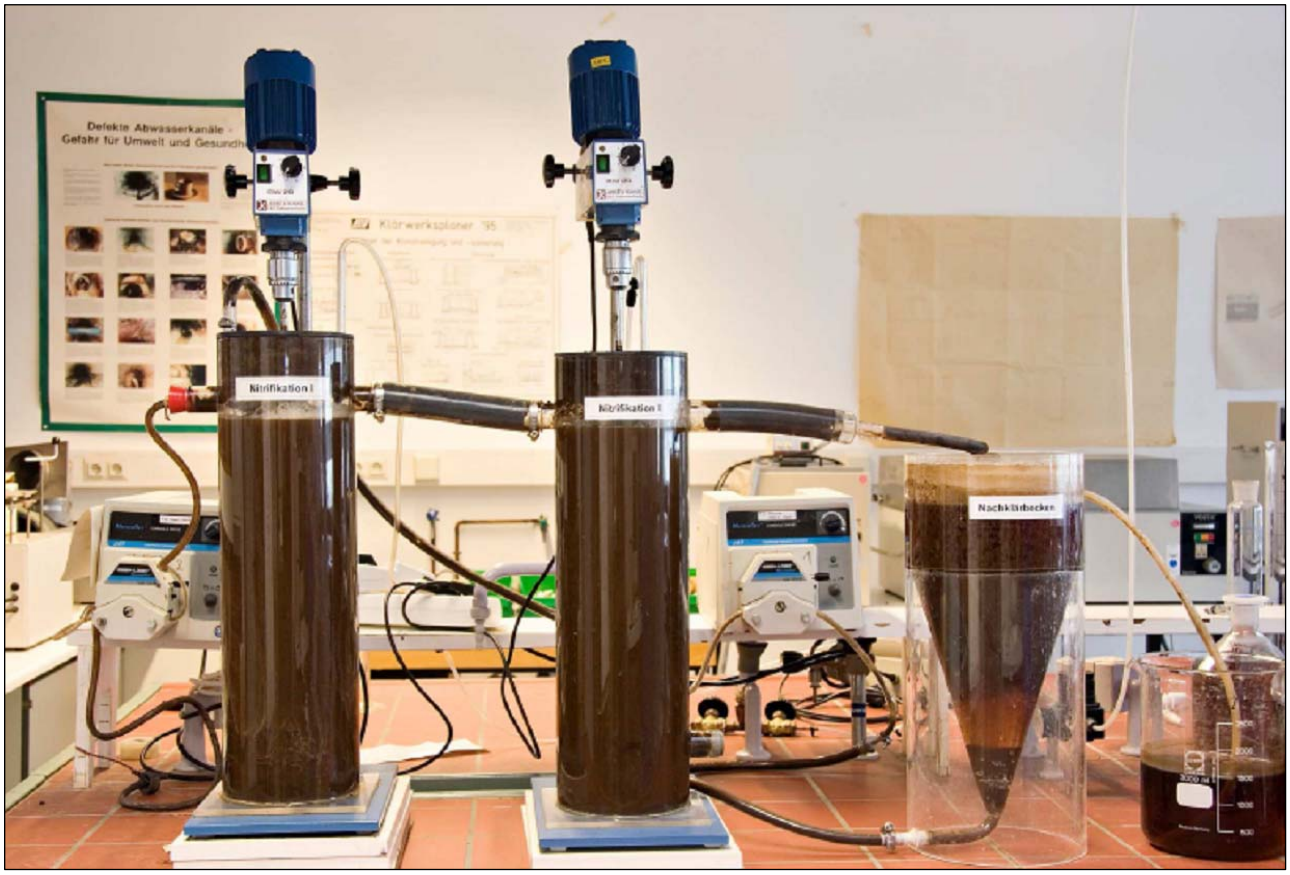

Abbildung 10.7: Versuchsaufbau für den dynamischen Abbautest

Das Gesamtvolumen der Belebungsstufe, in die zu Beginn Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage in Höxter eingefüllt worden war, umfasste 12 L. Sie wurde mit einem Durchsatz von 4 L/d und einer niedrigen Schlammbelastung von maximal 0,15 g CSB/(g TS * d) betrieben.

Die Beurteilung der Abbaubarkeit erfolgte auf der Basis der CSB-Werte im Ablauf der Versuchsanlage. Wie Abbildung 10.8 zeigt, lagen die CSB-Eliminationsgrade am Ende dieses dynamischen Abbautests bei 84 – 88 % und damit deutlich höher als beim statischen Test (vergleiche Abbildung 10.6).

Die aufgrund der hohen BSB-Werte zu erwartende gute biologische Abbaubarkeit der organischen Inhaltsstoffe wird somit bestätigt. Damit erscheint es sinnvoll, eine aerobe biologische Einheit als erste Stufe eines Behandlungsverfahrens vorzusehen. Die Notwendigkeit weiterer Reinigungsschritte hängt dann vom anzustrebenden Behandlungsziel ab.

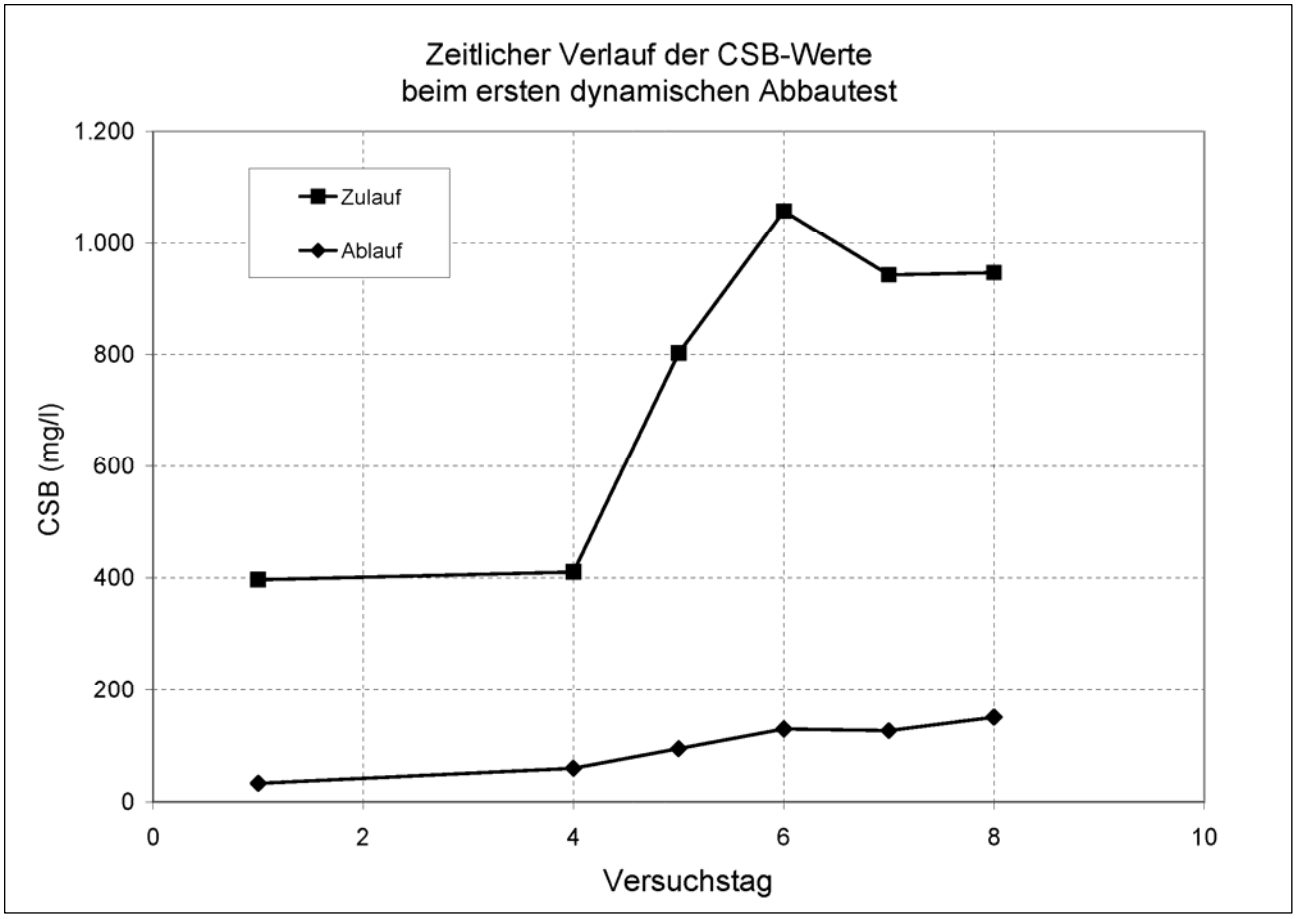

Abbildung 10.8: Zeitlicher Verlauf der CSB-Werte beim ersten dynamischen Abbautest

10.2.5 Verfahrenskombinationen

Erste Stufe: aerobe biologische Reinigung

Der in Abschnitt 10.2.4 beschriebene dynamische Test zum aeroben biologischen Abbau von Filtrat aus der Carbonisierung des Standardsubstrats wurde mit einer höheren Zulaufkonzentration und unter Zusatz von Nährsalzen, jedoch ohne die Zugabe von Co-Substrat, wiederholt. Die Versuchsdauer betrug jetzt sechs Wochen; der CSB-Wert im Zulauf lag anfangs bei 3.700 mg/L und wurde nach zwei Wochen auf 8.000 mg/L erhöht.

Die Belebungsstufe, die zu Beginn wieder mit Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage in Höxter befüllt worden war, wurde mit einem Durchsatz von 2,0 L/d und einer Schlammbelastung von 0,15 – 0,31 g CSB/(g TS · d) betrieben. Die in Abbildung 10.9 dargestellten Zu- und Ablaufwerte zeigen, dass eine stabile CSB-Elimination von über 85 % erreicht wird und damit die im ersten Versuch erzielte Abbauleistung bestätigt werden kann.

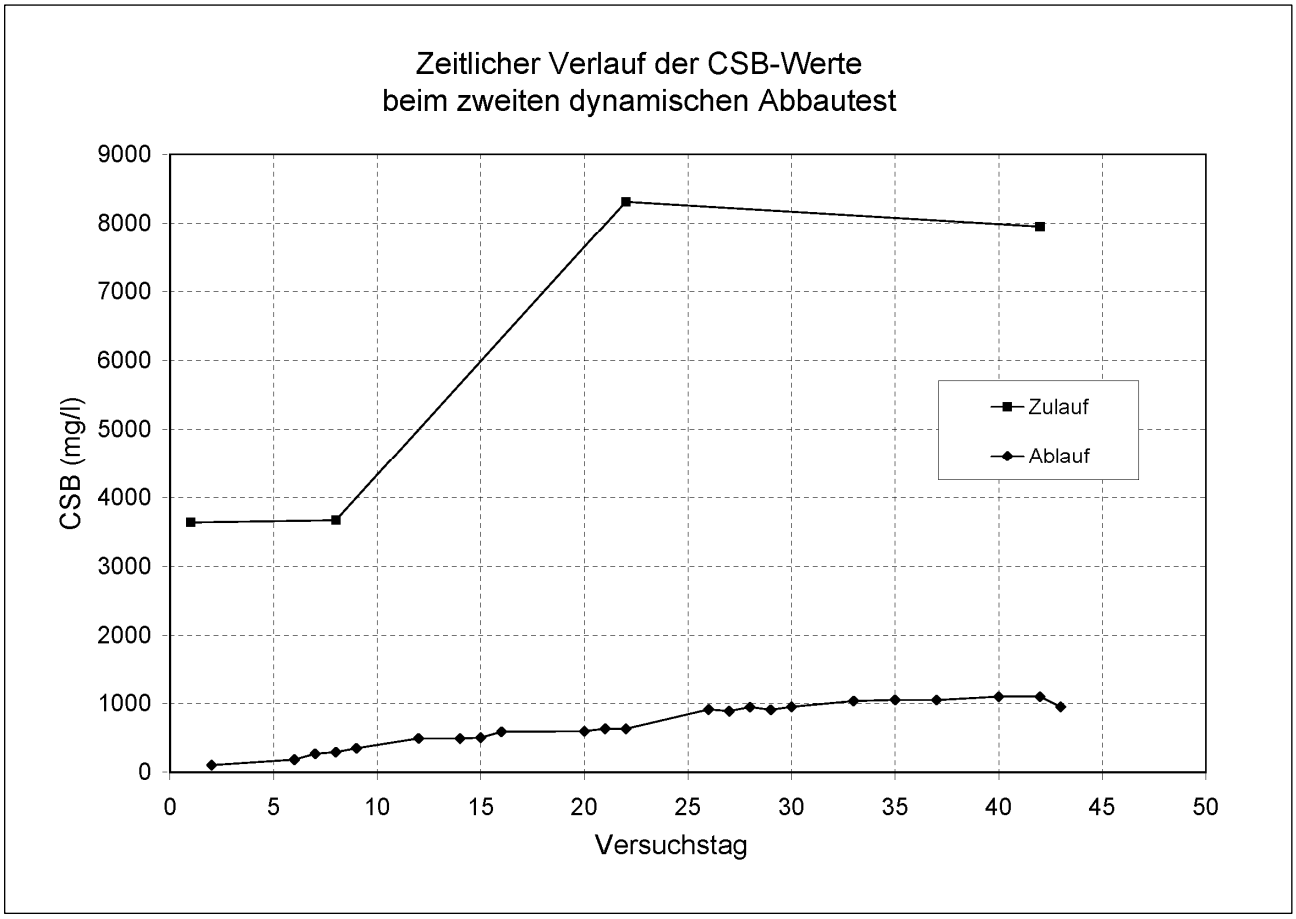

Abbildung 10.9: Zeitlicher Verlauf der CSB-Werte beim zweiten dynamischen Abbautest

Mikroskopische Untersuchungen des Belebtschlamms ließen zudem erkennen, dass sich die Biozönose aufgrund des Substrats nicht einseitig veränderte, d. h., es war eine normale Belebtschlammfauna mit verschiedenen Protozoen wie sessilen und freien Ciliaten (Abb. 10.10) sowie auch einigen Rotatoria (keine Abbildung) zu beobachten.

Für den Ablauf der Laborkläranlage, also das biologisch vorbehandelte Prozessabwasser aus der Carbonisierung, wurde ebenfalls eine GC-MS-Übersichtsanalyse (Pentan-Extrakt) durchgeführt. Das in Abbildung 10.11 wiedergegebene Spektrum lässt erkennen, dass nur noch sehr geringe Anteile der im Zulauf vorhandenen Stoffe (s. Abbildung 10.1) gefunden wurden. Außer Phthalaten und nicht näher zuordbaren aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen im µg/L-Bereich ließen sich hier keine anderen Stoffe identifizieren.

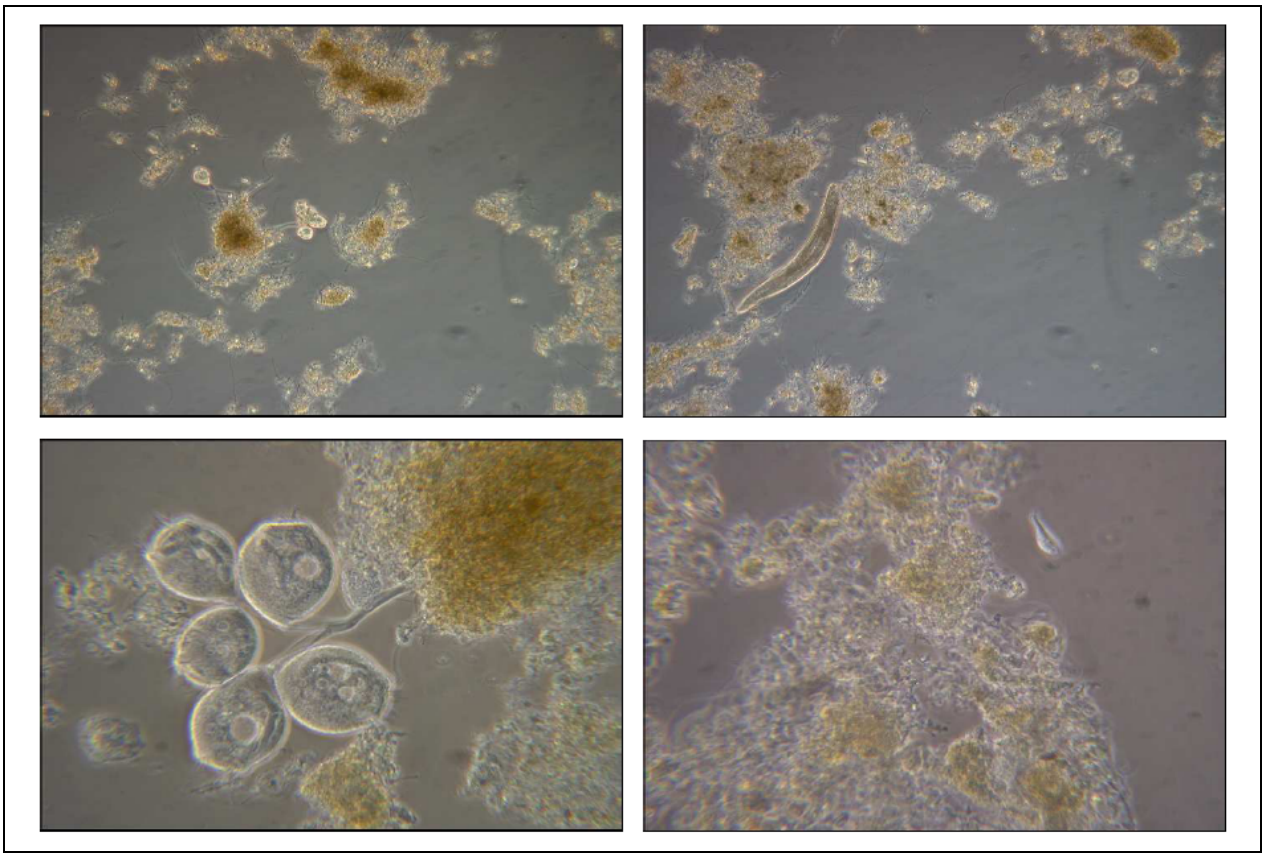

Abbildung 10.10: Mikroskopische Aufnahmen des Belebtschlamms beim zweiten dynamischen Abbautest

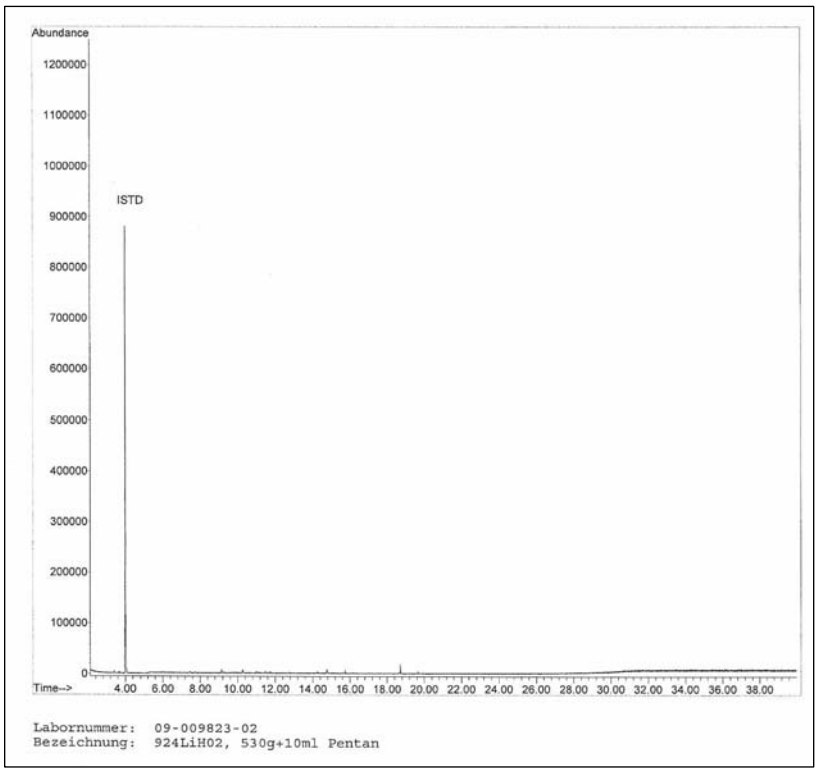

Abbildung 10.11:
GC-MS Spektrum von biologisch behandeltem Filtrat

Zweite Stufe: Flockung des biologisch behandelten Prozessabwassers

Zur Untersuchung der Flockbarkeit des biologisch behandelten Prozessabwassers wurden wiederum Becherglasversuche mit Eisen(III)salz ($FeCl_3$) durchgeführt. Bei höheren Dosiermengen erfolgte dabei eine Einstellung des pH-Wertes mit NaOH auf pH > 6,0. Abbildung 10.12 zeigt die nach einer Schnellrührphase von 2 min, einer Langsamrührphase von 10 min und einer Sedimentationsphase von 120 min erhaltenen Abwasserproben. Es wird deutlich, dass durch eine Flockung die organischen Verbindungen, die eine Eigenfärbung aufweisen, zum Großteil aus dem Abwasser abgetrennt werden können.

Abbildung 10.12: Proben des biologisch vorbehandelten Abwassers nach der Flockung

Zur quantitativen Beurteilung der Flockung wurde der Überstand auf die Parameter Trübung sowie CSB-und TOC-Wert analysiert.

In Abbildung 10.13 sind die CSB-Gehalte in Abhängigkeit von der Zugabe an Flockungsmittel dargestellt. Demzufolge können die organischen Stoffe mit einer Flockungsmittelmenge von 150 mg/L Fe zu etwa 35 % eliminiert werden. Das anfallende Schlammvolumen liegt bei ca. 10 %, wie auch in Abbildung 10.12 zu erkennen ist.

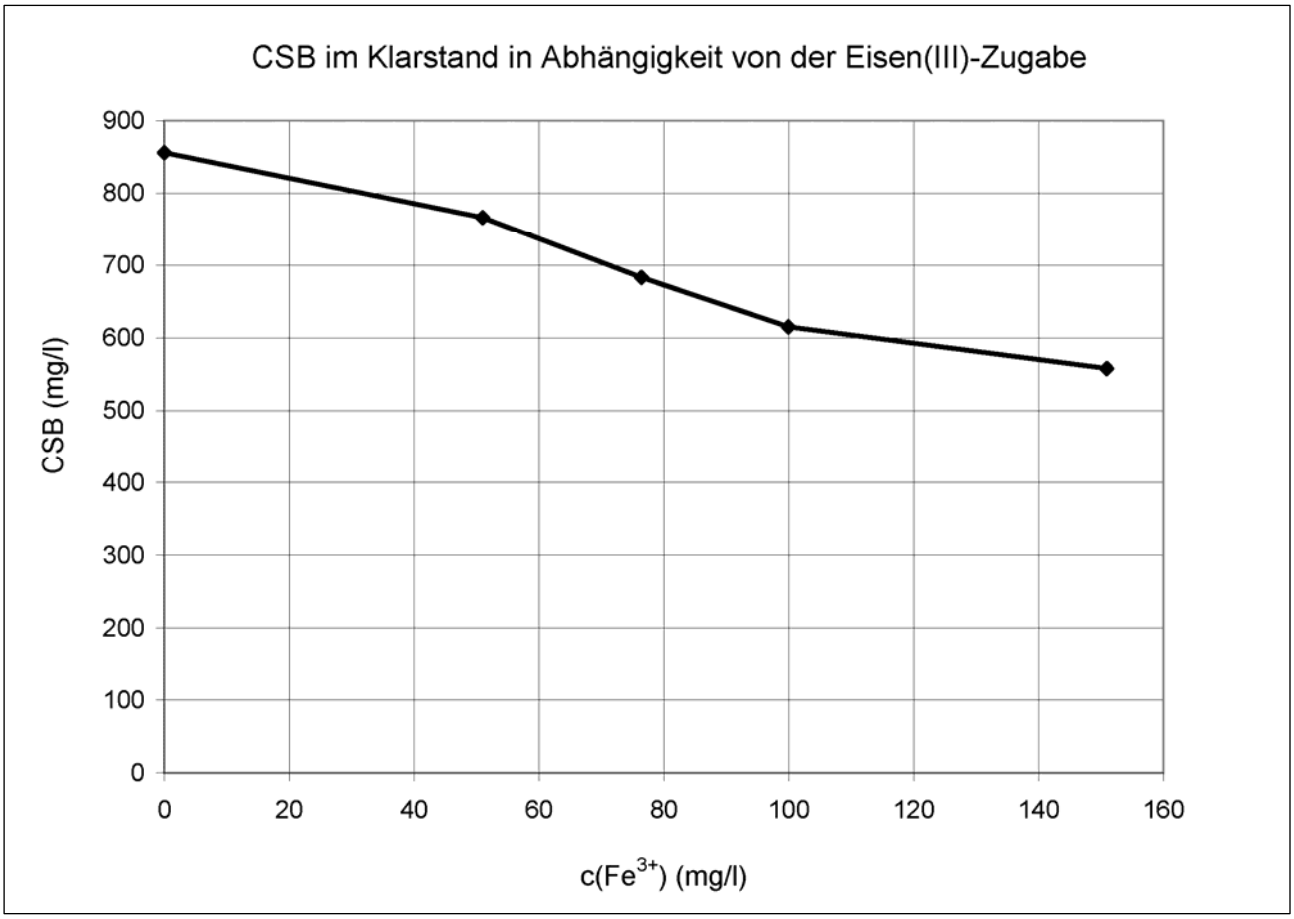

Abbildung 10.13: CSB-Werte im Überstand in Abhängigkeit von der zugegebenen Eisenmenge

Zweite Stufe: Adsorption des biologisch behandelten Abwassers an Aktivkohle

Zur Beurteilung der Adsorbierbarkeit der verbliebenen organischen Stoffe im biologisch behandelten Prozessabwasser, die als schwer bzw. nicht abbaubar einzustufen sind, wurden Adsorptionsisothermen mit Pulveraktivkohle und zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen aufgenommen. Je Isothermenpunkt wurde ein Probenvolumen von 0,2 L verwendet; die Zugabemengen an Aktivkohle lagen bei 0,04 – 3 g. Eine pH-Korrektur erfolgte nicht. Nach einer Kontaktzeit von 72 h wurden die Lösungen membranfiltriert (0,45 µm) und die DOC-Werte der Proben bestimmt. Anschließend wurden mit Hilfe einer Massenbilanz die zu jedem Isothermenpunkt gehörenden adsorbierten Stoffmengen (DOC-Beladungen) berechnet. Abbildung 10.14 zeigt die Steilbrustflaschen mit den Abwasserproben nach erfolgter Adsorption. Während die Lösungen bei niedrigen Aktivkohlemengen (links) noch eine deutliche Färbung bzw. eine Dunkelfärbung durch nicht abgesetzte Kohleteilchen aufweisen, sind die Abwasserproben bei hohen Aktivkohlemengen (rechts) optisch klar.

Abbildung 10.14: Biologisch vorbehandelte Proben nach der Pulverkohle-Adsorption

Die in Abbildung 10.15 wiedergegebenen Isothermen zeigen eine Verschiebung ihrer Lage bei unterschiedlicher Anfangskonzentration und geben damit auch hier einen Hinweis auf ein heterogenes Adsorptionsverhalten der Inhaltsstoffe. Ein Teil der organischen Stoffe ist dabei, wie die Beladungswerte von bis zu 200 mg/g bei hohen Restkonzentrationen zeigen, als sehr gut adsorbierbar einzustufen. Darüber hinaus gibt es jedoch auch schlechter adsorbierbare Komponenten. Eine quantitative Bestimmung dieser Anteile mit Hilfe einer Adsorptionsanalyse wurde nicht durchgeführt.

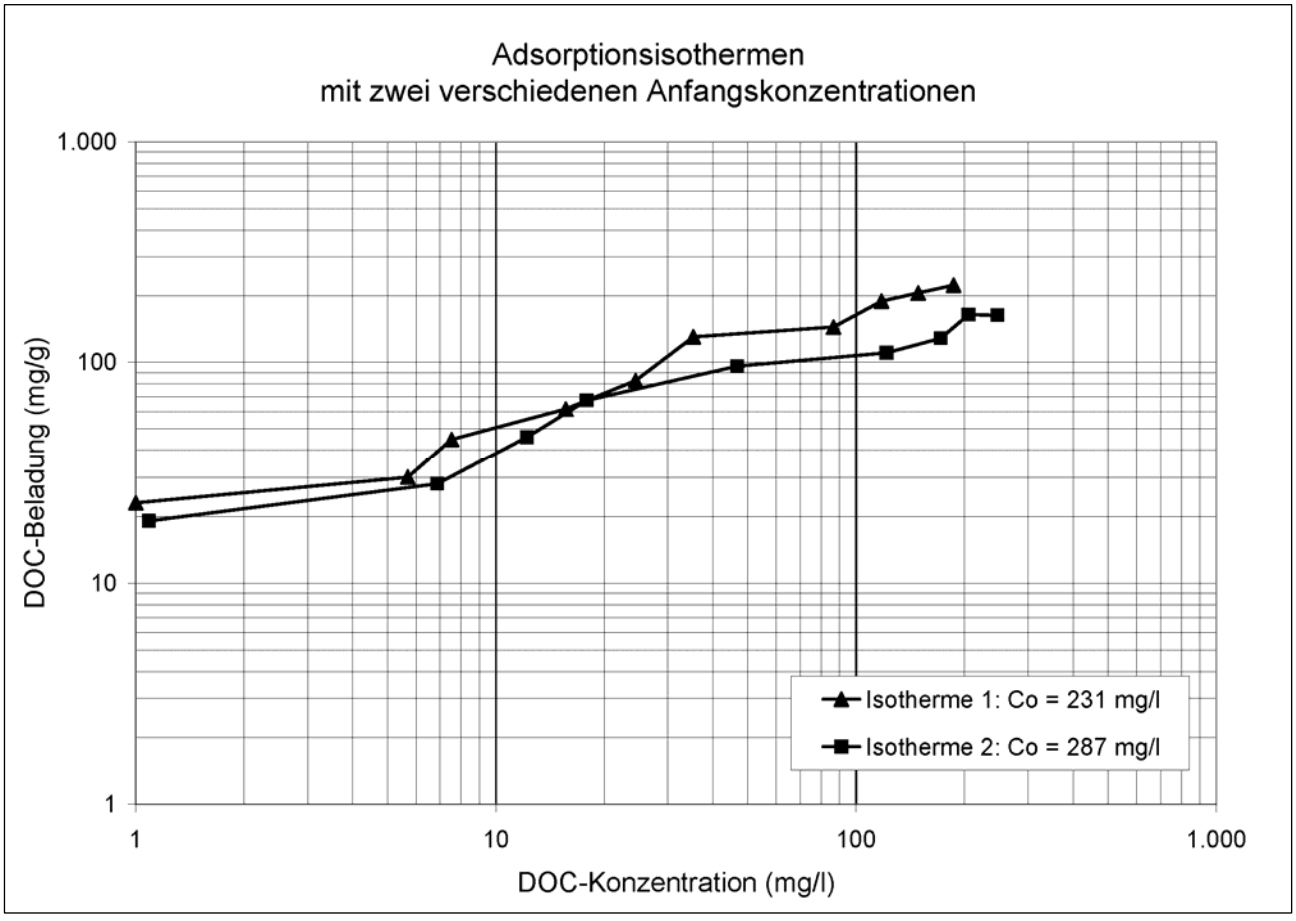

Abbildung 10.15: Adsorptionsisothermen mit zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen

Der größte Unterschied zu dem nicht vorbehandelten Prozessabwasser besteht allerdings darin, dass jetzt keine nicht adsorbierbare Fraktion festzustellen ist. Bei hohen Zugabemengen an Aktivkohle können DOC-Restkonzentrationen von 1 mg/L erreicht werden. Folglich ließen sich mit einem Adsorptionsverfahren praktisch alle verbliebenen organischen Substanzen abtrennen.

10.3 Vorschlag eines technischen Behandlungskonzeptes

Den in Abschnitt 10.2.5 beschriebenen Ergebnissen zufolge erscheint es möglich, die organischen Stoffe im Prozessabwasser aus der Carbonisierung durch die Kombination einer aeroben biologischen und einer adsorptiven Reinigungsstufe zu über 99 % zu eliminieren.

Der damit verbundene Aufwand an Energie und Betriebsmitteln ist jedoch beträchtlich: Für das Konzentrationsniveau des nicht verdünnten Prozessabwassers dürfte der Energiebedarf für den Eintrag des Sauerstoffs, der für den Abbau der Kohlenstoffverbindungen und die Nitrifikation des zunächst organisch gebundenen Stickstoffs erforderlich ist, bei größenordnungsmäßig 40 – 50 kWh je m^3 Prozessabwasser liegen. Danach würde noch, je nach Reinigungsziel und verwendeter Technologie, eine Aktivkohlemenge von 15 – 30 kg je m^3 Prozessabwasser benötigt.

Diese hohen Werte legen nahe, Überlegungen hinsichtlich alternativer Reinigungsverfahren anzustellen. Prinzipiell sollte sich das Prozessabwasser wegen seines hohen Gehaltes an organischen Verbindungen auch für ein anaerobes biologisches Behandlungsverfahren eignen. Begünstigend stellt sich hier zudem der niedrige Gehalt an Nährstoffen dar.

Eigene Untersuchungen zum anaeroben Abbau in der wässrigen Phase waren im Rahmen dieses Projektes nicht mehr möglich. Im nachfolgenden Abschnitt wird über die Behandlung des Prozessabwassers in einer Vergärungseinheit berichtet. Die Resultate zeigen, dass die anaerobe Reinigung auch in einem für konzentrierte Abwässer entwickelten Reaktortyp wie dem ICC-Reaktor möglich sein sollte.

Wenn entsprechende weiterführende Untersuchungen erfolgreich verlaufen, könnte ein technisches Behandlungskonzept für das Prozessabwasser wie in Abbildung 10.16 dargestellt aussehen: Der überwiegende Teil der organischen Stoffe im Abwasser wird zunächst in einer anaeroben Stufe entfernt, danach wird der noch verbliebene abbaubare Anteil in einem aeroben Reaktor eliminiert. Der Gesamtwirkungsgrad dieser beiden Stufen könnte dabei noch höher liegen als der für die rein aerobe Behandlung gefundene Wert von rund 85 %. Dies würde auch die abschließende Aktivkohlestufe entlasten, mit der Restkonzentrationen an organischen Stoffen von < 200 mg/L CSB, entsprechend der Anforderung der Abwasserverordnung an Wasser aus Abfallbehandlungsanlagen, sicherzustellen sein sollten.

Genauere Aussagen und insbesondere eine belastbare Abschätzung der Reinigungskosten setzen jedoch voraus, dass zuvor eine experimentelle Überprüfung dieses Behandlungskonzeptes durch Labor- und Pilotversuche vorgenommen worden ist.

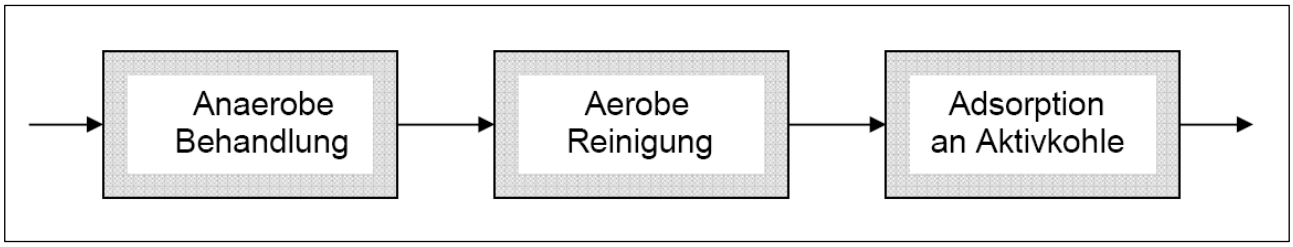

Abbildung 10.16: Dreistufiges Behandlungskonzept für Prozessabwasser aus der Carbonisierung

11 Anaerobe Verwertung der flüssigen Phase

11.1 Veranlassung zur anaeroben Verwertung

Bei der großtechnischen Umsetzung der Hydrothermalen Carbonisierung werden, auch wenn eine Verfahrensvariante mit geschickter Prozesswasserkreislaufführung angestrebt wird, Abwasserströme anfallen. Zudem entsteht bei der hydrothermalen Umsetzung im Zuge der stattfindenden Dehydratisierung ein nicht außer Acht zu lassender Anteil an Wasser. Gerade beim Einsatz von sehr wasserhaltigen Eingangsstoffen (z. B. Klärschlamm, Speisereste oder Gülle) scheint eine Prozesswasserkreislaufführung aufgrund der vorhandenen Wasseranteile nur eingeschränkt möglich. Die überschüssigen Prozesswassermengen (Prozessabwasser) müssen einer Verwertung, Behandlung (Reinigung) und/oder einer adäquaten Entsorgung zugeführt werden.

Neben konventionellen abwassertechnischen Reinigungskonzepten (aerober und anaerober Abbau) kann die anaerobe Umsetzung in der Co-Vergärung (Biogasanlage) eine interessante Variante darstellen. Diese zusätzliche Verwertungsmöglichkeit bedeutet nicht nur eine Steigerung der Energieausbeute aus der jeweiligen Biomasse, sondern auch einen erhöhten Kohlenstoffumsatz, welcher der Freisetzung klimarelevanter Gase entgegenwirkt.

Im Projektverlauf wurde bereits frühzeitig vermutet, dass die in der flüssigen Phase (substratspezifisch ca. 10 – 25 % des Kohlenstoffinputs) befindlichen organischen Bestandteile nach Abschluss der Konversion in einer biologisch leicht verfügbaren Form vorliegen. Dies gab den Anlass, die Verwertung der flüssigen Phase mittels Gärtest in Anlehnung an die VDI-RICHTLINIE 4630 zu untersuchen.

11.2 Fragestellung der anaeroben Verwertung

Bei den durchgeführten Voruntersuchungen standen die generelle Abbaubarkeit, die Abbaukinetik sowie der Kohlenstoffumsatz bei einer Verwertung der flüssigen Phase durch anaerobe Umsetzung (Vergärung) im Vordergrund.

Ferner war es von Interesse, inwieweit sich die zu untersuchenden Eigenschaften (Gaspotenzial, Abbaugeschwindigkeit, ggf. Inhibierung) substratspezifisch (je nach Ausgangssubstrat) unterscheiden. Als weiteren Aspekt sollten die Auswirkungen der Prozesswasserrückführung auf die anaerobe Verwertbarkeit der jeweiligen flüssigen Phase untersucht werden.

11.3 Durchführung der Gärtests

Mit den so genannten Gärtests (Batch-Test mit einem Volumen von 1 Liter und 3 Litern) wird das unter optimalen Bedingungen erzielbare Gaspotenzial ermittelt. Das Inokulum (Impfschlamm) wird durch die jeweils gewählte Menge des Probenmaterials mit einer defi-

nierten Masse an organischem Material einmalig beaufschlagt. Die tägliche Bestimmung der Biogasproduktion gibt Aufschluss über die Geschwindigkeit des Umsatzes des anaeroben Abbaus bzw. des Umbaus des Substrates sowie Erkenntnisse über dessen eventuell inhibierende Wirkung.

Der Gärtest wurde auf der Grundlage des DIN-Verfahrens DIN 38114 -Teil 8 „Bestimmung des Faulverhaltens“ und auf Basis der VDI-RICHTLINIE 4630 „Vergärung organischer Stoffe“ entwickelt und im Labor für Abfallwirtschaft durchgeführt. Einzelheiten der Versuche werden in den angegebenen Vorschriften beschrieben.

Die Versuche werden im Labor für Abfallwirtschaft bei einer Temperatur von 35 – 37 °C (und Dunkelheit) in Standflaschen (Bruttovolumen 2 Liter bzw. 5 Liter) mit aufgesetztem Eudiometerrohr (1-Liter-Batchtest) oder in Gärflaschen mit angeschlossenem Messzylinder (3-Liter-Batchtest) durchgeführt. Die Gasproduktion wird am Eudiometer bzw. Messzylinder üblicherweise täglich erfasst und direkt in das Summendiagramm der Auswertung übertragen. Damit können der Versuchsverlauf verfolgt und die Tests gezielt bis zu einer Stagnation der Gasproduktion (Abbruchkriterium) durchgeführt werden.

In Abbildung 11.1 sind die im Einsatz befindlichen Versuchseinrichtungen abgebildet.

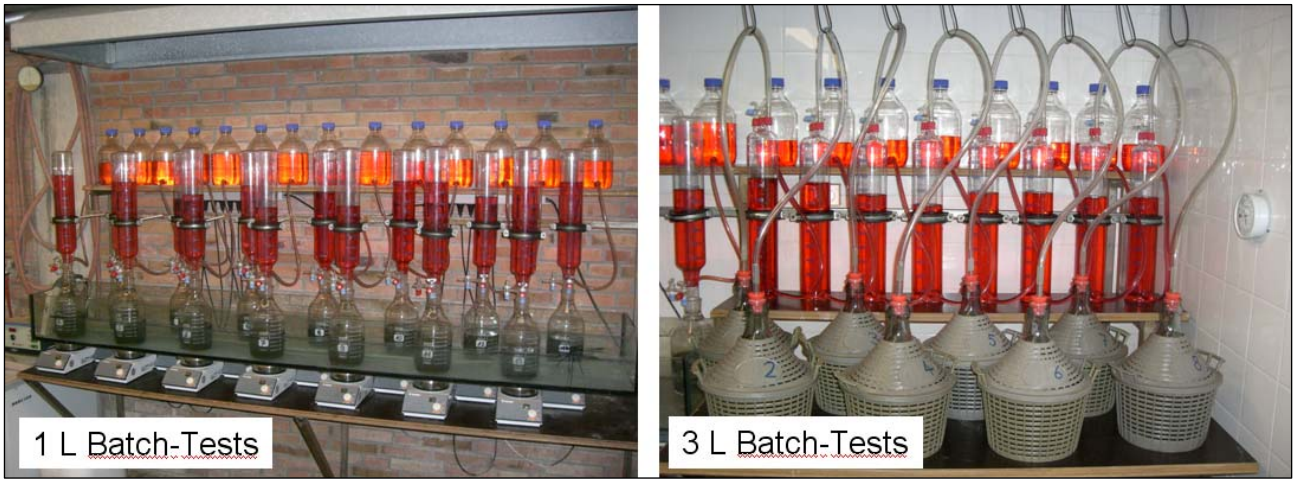

Abbildung 11.1: Versuchstände zur Durchführung der Gärtests

Eine wesentliche Rolle bei der Interpretation der Ergebnisse spielt die grafische Darstellung der Summenkurven der Gasbildung. Aus dem Kurvenverlauf können Geschwindigkeit und Höhe der Biogasproduktion sowie auch Störungen und Hemmungen des Versuchsablaufes abgeleitet werden.

Alle Varianten werden mindestens als Doppelbestimmung im Parallelansatz durchgeführt. Ferner wird eine Referenzsubstanz (hier mikrokristalline Cellulose) im Parallelansatz untersucht, um die biologische Aktivität sowie eine eventuelle Inhibierung des Inokulums (Impfschlamm) zu prüfen. Zusätzlich wird die Gasbildung des Impfschlammes als „Blindwert“ dreifach ermittelt.

Um den Kohlenstoffabbau der Substrate zu berechnen, wurde im Fachgebiet Wassertechnologie von den eingesetzten Substraten der TOC [mg/L] (Total Organic Carbon) analysiert. Über die spezifische Gasbildung pro eingesetzten Milliliter Prozesswasser wurde der absolute Kohlenstoffumsatz zu Biogas (CH_4, CO_2) ermittelt. Durch das Verhältnis von eingesetztem Kohlenstoff zu erzeugtem Biogas pro mL Substrat lässt sich abschließend, bei der Annahme, dass sich das Biogas lediglich aus Methan (CH_4) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) zusammensetzt, der Kohlenstoffabbau bzw. Kohlenstoffumsatz in Prozent angeben.

11.4 Ergebnisse der anaeroben Verwertung

11.4.1 Erste Batch-Test-Serie

Im Rahmen der Voruntersuchung wurden verschiedene HTC-Prozesswässer im Gärtest untersucht und die Ergebnisse ausgewertet. Die Ergebnisse werden in zwei Auswertungen aufgeteilt. In diesem Teilabschnitt werden die Ergebnisse verschiedener Substratgruppen dargestellt. Im nächsten Teilabschnitt wird der Vergleich mit Proben aus HTC-Versuchen zur Simulation der Prozesswasserrückführung ausgewertet.

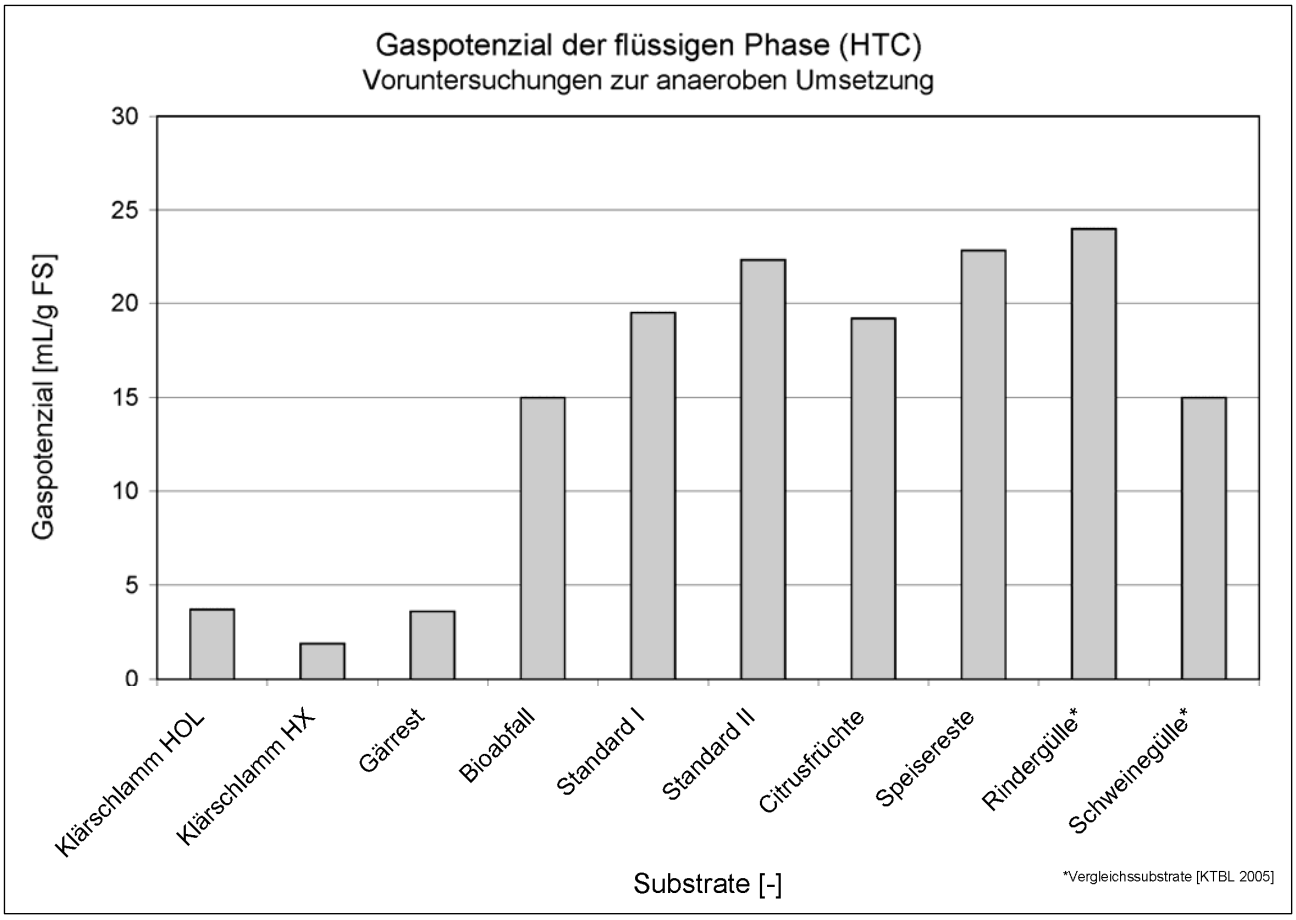

Abbildung 11.2: Gaspotenzial [mL/g] der ersten Batch-Test-Serie mit HTC-Prozesswasser verschiedener Ausgangssubstrate

Wie in Abbildung 11.2 dargestellt ist, lässt sich das Gaspotenzial, ausgedrückt in mL Biogas (BG) pro g HTC-Prozesswasser, der meisten Prozesswässer mit den Literaturangaben der KTBL-Datenbank (KTBL 2005) für Flüssig-Mist (Gülle) von Schwein (15 mL/g) und Rind (24 mL/g) gut vergleichen.

Wie der Übersicht in Tabelle 11.1 zu entnehmen ist, zeigen Prozesswässer aus Carbonisierungsversuchen mit Schlämmen (Klärschlamm, Gärrest) im Gegensatz zu den übrigen Substraten eher marginale Gaspotenziale (1,9 – 3,7 mL/g Prozesswasser) im Vergleich mit den Literaturangaben für Gülle (15 – 24 mL/g Flüssigmist). Hinzuzufügen ist in diesem Fall, dass diese Ausgangssubstrate auch bei den Ergebnissen der Carbonisierungsversuche (C-Steigerung, Brennwertzunahme) eher mäßig abschnitten. Der absolute C-Umsatz lag im Gärtest bei 22,3 bis 33,0 % (siehe Tabelle 11.1).

Beim Prozesswasser eines HTC-Versuchsansatzes mit Bioabfall (Inputmaterial eines konventionellen Kompostwerks) konnte ein Gaspotenzial von 15 mL/g Prozesswasser erreicht werden, was dem Literaturwert der Schweinegülle entspricht. Aber auch für dieses Substrat konnte lediglich ein absoluter Kohlenstoffumsatz von 33,8 % bei anaerober Verwertung des Prozesswassers erreicht werden. Tendenziell kann festgehalten werden, dass sich die Schlämme (Klärschlamm, Gärrest) sowie der Bioabfall bzw. dessen Prozesswässer eher mit geringem Gaspotenzial und mäßigem C-Umsatz < 35 % vergären lassen (vgl. Tabelle 11.1).

Tabelle 11.1: Übersicht der Gaspotenziale, Methangehalte, Kohlenstoffkonzentrationen und Kohlenstoffumsatzraten der ersten Batch-Test-Serie

Bezeichnung [-]	GP [mL/mL]	spez. GP [mL/g TS]	CH_4 [%]	TOC [mg/L]	absoluter C-Umsatz [%]
Klärschlamm HOL	3,7	148	57,1	6.000	33,0
Klärschlamm HX	1,9	238	47,2	3.898	26,1
Gärrest	3,6	77	57,9	8.636	22,3
Bioabfall	15,0	227	72,3	23.788	33,8
Standard I	19,5	305	67,8	24.260	43,1
Standard II	22,3	310	71,1	16.794	71,1
Citrusfrüchte	19,2	738	72,8	16.184	63,6
Speisereste	22,8	543	72,9	21.880	55,8

GP: Gaspotenzial; TOC: Total Organic Carbon; C: Kohlenstoff; TS: Trockensubstanz; CH_4: Methan

Bei den Standardsubstraten (Standard I: Maissilage und Rübenschnitzel, Standard II: Gärrest, Rübenschnitzel und Stroh) zeigte sich eine große Spannweite für mögliche Kohlenstoffumsetzungen mit 43,1 % (Standard I) und 71,1 % (Standard II). Das Gaspotenzial hingegen unterscheidet sich nur marginal. Es liegt zwischen 19,5 – 22,3 mL/g Prozesswasser und somit oberhalb der Vergleichswerte von Schweinegülle (siehe Abbildung 11.2).

Die gewerblichen Abfälle wie Speisereste und Citrusfrüchte (Abfälle vom Großhandel) weisen mit 19,2 – 22,8 mL/g ein vergleichbares Gaspotenzial auf. Die absoluten C-Umsatzraten befinden sich in einem durchschnittlich hohen Bereich von > 55 %.

In den Tabelle 11.1 und Tabelle 11.2 sind zusätzlich die Methangehalte als Mittelwert aus den Doppelansätzen angegeben. Die Messungen wurden mittels Gaschromatograph (GC) der Fa. Shimadzu durchgeführt. Der GC ist auf Deponiegas bzw. Biogas kalibriert und in der Lage, die Gaskomponenten CH_4, CO_2, N_2 und O_2 selektiv zu detektieren. Die Methangehalte sind gemäß VDI-RICHTLINIE 4630 mit der Annahme, dass Biogas lediglich aus CH_4 und CO_2 besteht, korrigiert.

Da die Analyse der Gasqualität lediglich stichprobenartig durchgeführt wurde, wird auf eine tiefer gehende Interpretation der substratspezifischen Unterschiede verzichtet. Anzumerken ist, dass die Prozesswässer mit höherem Gaspotenzial auch die bessere Gasqualität aufweisen. Mit Methangehalten zwischen 47,2 und 72,9 % liegt die Gasqualität in Bereichen üblicher Richtwerte der Literatur.

In der Abbildung 11.3 sind die Gassummenkurven der einzelnen Versuche (Mittelwert der Doppelbestimmung) zusammengestellt.

Hinzugefügt sind in der Abbildung 11.3 die Gasbildungskurven der Referenzansätze mit Cellulose. Gemäß VDI-Richtlinie 4630 besitzt mikrokristalline Cellulose unter Berücksichtigung der Biomasseneubildung ein Gaspotenzial von 740 – 750 mL/g. Dieser Wert sollte im Referenzansatz zu 80 % erreicht werden, um sicherzustellen, dass die biologisch aktive Masse eine ausreichende Leistungsfähigkeit zum Biomasseumsatz aufweist. Wie abgebildet, wurde die Vorgabe der 80-prozentigen Umsetzung zu Biogas mit > 600 mL/g mikrokristalliner Cellulose bestätigt. Damit war eine optimale Umsetzung der Prozesswässer gegeben.

Anhand der Gassummenkurven (Abbildung 11.3) lässt sich keine Störung der Biogasbildung erkennen. Des Weiteren zeigt sich der Abbau bzw. Umbau der Substrate in den meisten Fällen zwischen dem 10. – 15. Versuchstag als weitgehend abgeschlossen.

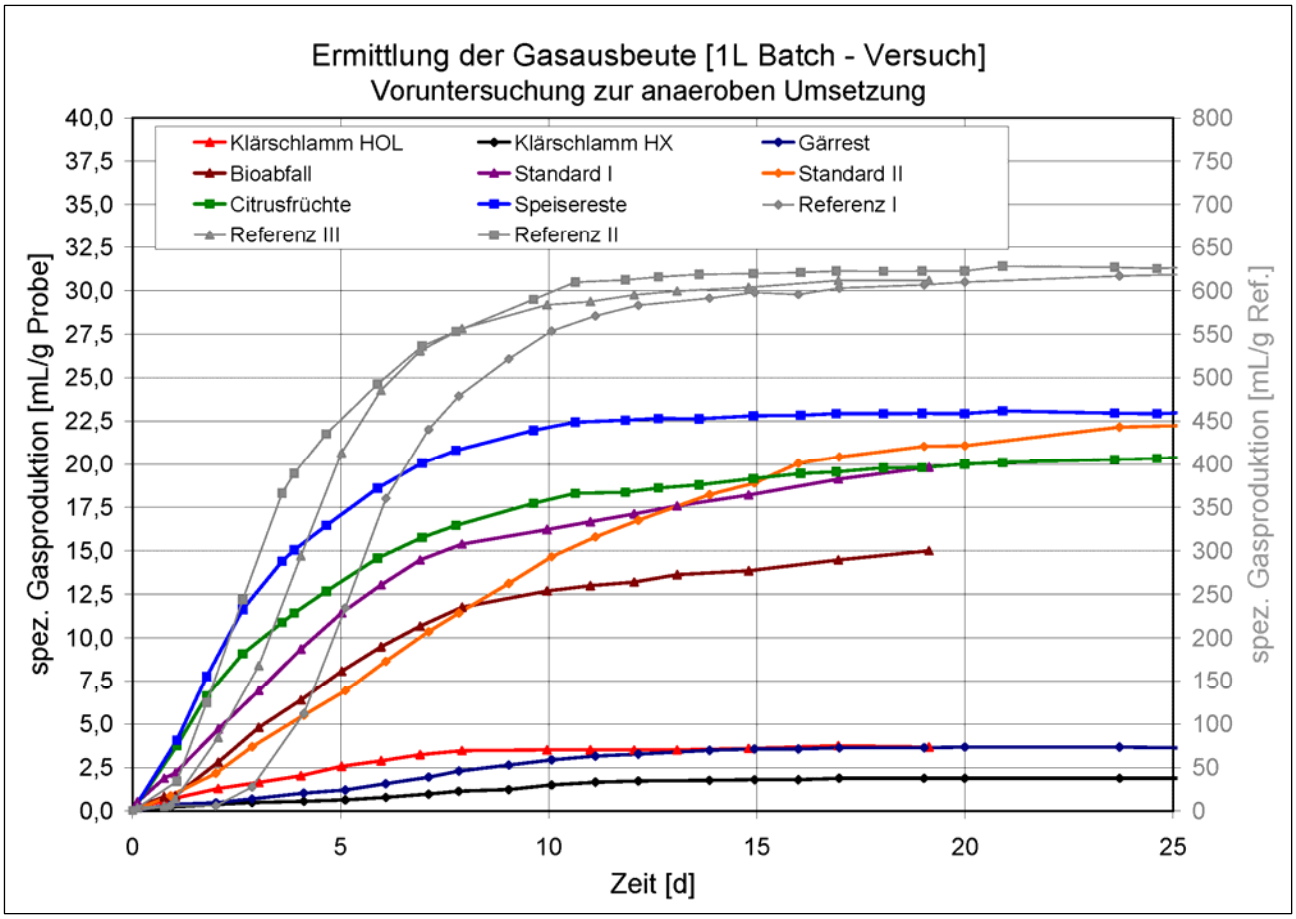

Abbildung 11.3: Gassummenkurve der ersten Batch-Test-Serie

11.4.2 Zweite Batch-Test-Serie

In diesem Teilabschnitt wird das Gaspotenzial von Prozesswässern dreier Versuchsreihen aufgezeigt, die unter Rückführung des Prozesswassers des jeweils vorangegangenen Versuchs durchgeführt wurden. Hierbei wurden bis zu zwei Wiederverwendungen simuliert.

Die Abbildung 11.4 zeigt, dass sich die Wiederverwendung des Prozesswassers positiv auf die nachfolgende Gasausbeute bei der anaeroben Verwertung auswirkt. Mit jedem Rückführungszyklus steigt das Gaspotenzial durch die weitere Beaufschlagung der flüssigen Phase mit organischen Bestandteilen. In dieser ersten Betrachtung scheinen sich die organischen Verbindungen somit nicht nachteilig zu metabolisieren.

Die in Abbildung 11.4 aufgezeigten Ergebnisse für die Prozesswässer der Carbonisierung von Stroh, Holzspänen und Laub sind jedoch im Vergleich mit den Literaturwerten (Gaspotenzial von Rinder- und Schweinegülle) eher gering. Es ist aber zu berücksichtigen, dass die organische Kohlenstofffracht im Prozesswasser geringer ist als beispielsweise bei HTC-Input-Materialien wie Bioabfall, dem Standard I oder Speiseresten (vgl. Tabelle 11.1 und 11.2).

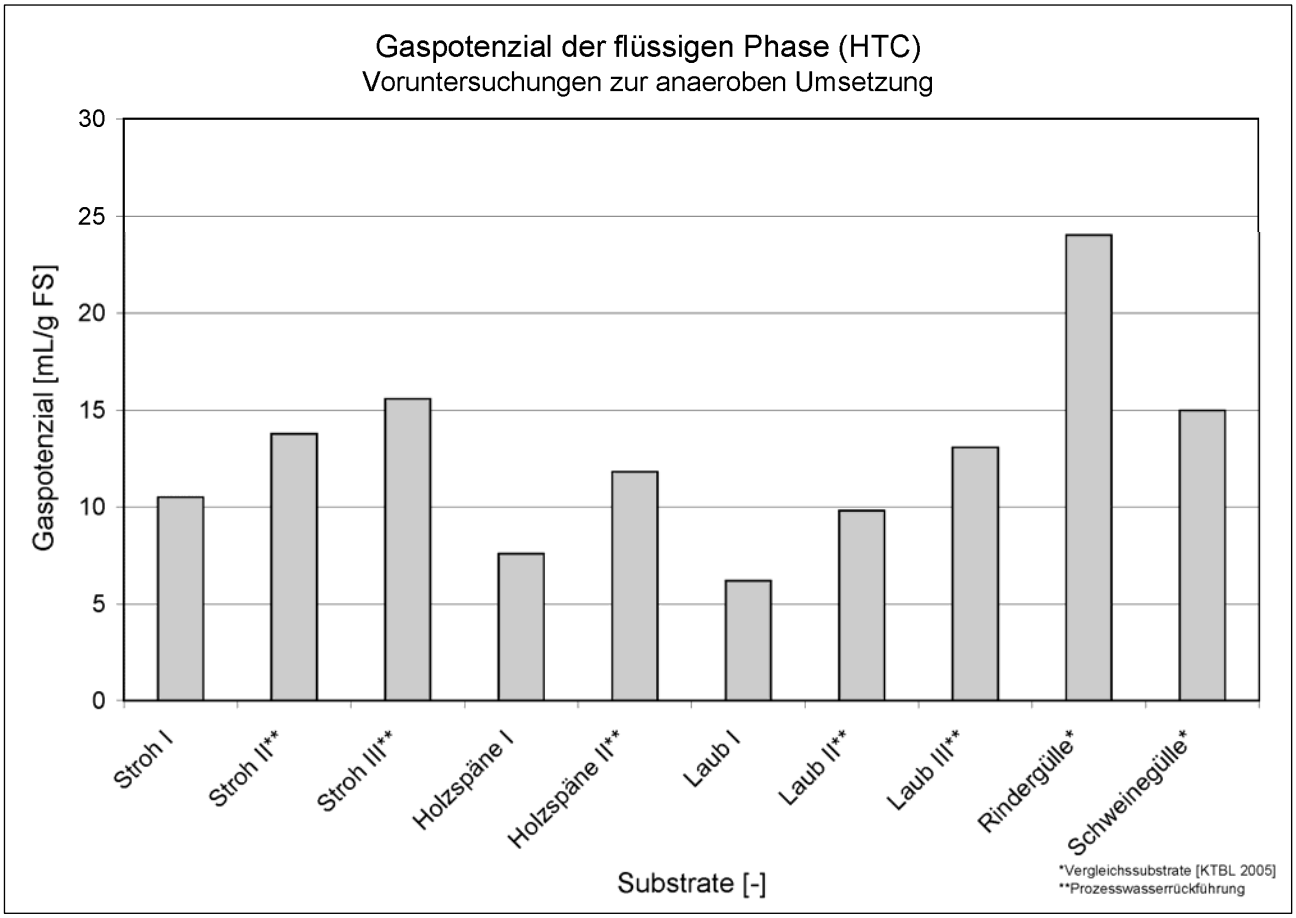

Abbildung 11.4: Gaspotenzial [mL/g] der zweiten Batch-Test-Serie mit HTC-Prozessabwasser verschiedener Ausgangssubstrate

Weiter muss beachtet werden, dass die Ausgangssubstrate zum größten Teil aus lignocellulosehaltiger Biomasse bestehen und damit bereits die unbehandelten Substrate eher einer verminderten Umsetzung zu Biogas unterliegen. Das bedeutet, dass sich diese Substratgruppe vergleichsweise schlecht aufschließen lässt.

Tabelle 11.2 gibt eine Übersicht über die erreichten Gaspotenziale, Methangehalte, Kohlenstofffrachten und Kohlenstoff-Umsatzraten der simulierten Prozesswasserrückführung.

Bei den Versuchen mit Stroh als Ausgangssubstrat zeigt sich in Tabelle 11.2, dass mit steigender Prozesswasserbelastung auch eine Steigerung der C-Umsetzung von 48,7 bis 51,0 % einhergeht. Bei Versuchen mit den Prozesswässern der HTC-Versuche mit Holzspänen und Laub hingegen ist ein umgekehrter Effekt gegeben. Mit erhöhter Belastung der Prozesswässer sinkt der absolute C-Umsatz.

Bei den Prozesswässern der HTC-Versuche mit Holzspänen ist der C-Umsatz um 8,6 verringert (vgl. Tabelle 11.2). Bei den Versuchen mit Laub zeigt sich zunächst eine Abnahme der C-Umsätze von 6,9 %, welche jedoch bei weiterer Beaufschlagung (2. Wiederverwendung) mit organischen Bestandteilen ausbleibt.

Tabelle 11.2: Übersicht der Gaspotenziale, Methangehalte, Kohlenstoffkonzentration und Kohlenstoffumsatzraten der zweiten Batch-Test-Serie

Bezeichnung [-]	GP [mL/g]	spez. GP [mL/g TS]	CH_4 [%]	TOC [mg/L]	absoluter C-Umsatz [%]
Stroh I	10,5	525	66,5	11.546	48,7
Stroh II	13,8	552	63,2	14.694	50,3
Stroh III	15,6	538	63,5	16.376	51,0
Holzspäne I	7,6	271	59,9	7.792	52,3
Holzspäne II	11,8	295	63,7	14.456	43,7
Laub I	6,2	127	n.e.	5.686	58,4
Laub II	9,8	196	n.e.	10.202	51,5
Laub III	13,1	262	n.e.	13.562	51,7

GP: Gaspotenzial; TOC: Total Organic Carbon; C-Kohlenstoff; TS: Trockensubstanz; CH_4: Methan

Der Rückgang der absoluten C-Umsätze lässt vermuten, dass durch die Weiterverwendung der Prozesswässer von Holzspänen und Laub als Ausgangssubstrat der HTC eventuell auch negative Metabolisierungseffekte aufgetreten sind, welche die Abbaubarkeit der organischen Inhaltsstoffe, insbesondere Kohlenstoff, nachteilig beeinflussen.

Ob diese Effekte lediglich substratspezifisch auftreten und ob sich diese Effekte eventuell durch veränderte Prozessführung unterdrücken lassen, bleibt hierbei abschließend zu klären.

Nachfolgend zeigt die Abbildung 11.5 die Gassummenkurven für die Versuche mit Prozesswässern von HTC-Versuchen mit Stroh, Holzspänen und Laub als Ausgangssubstrat.

Anhand der Gassummenkurve (Abb. 11.5) kann auch bei den Abbautests mit den im HTC-Prozess rückgeführten Prozesswässern der Substrate Stroh, Holzspäne und Laub die gleiche Aussage wie zuvor (erste Serie) getroffen werden: Hemmungen im Abbauverlauf sind nicht erkennbar. Das maximale Gaspotenzial der Substrate ist zwischen dem 10. und 15. Tag weitgehend erreicht.

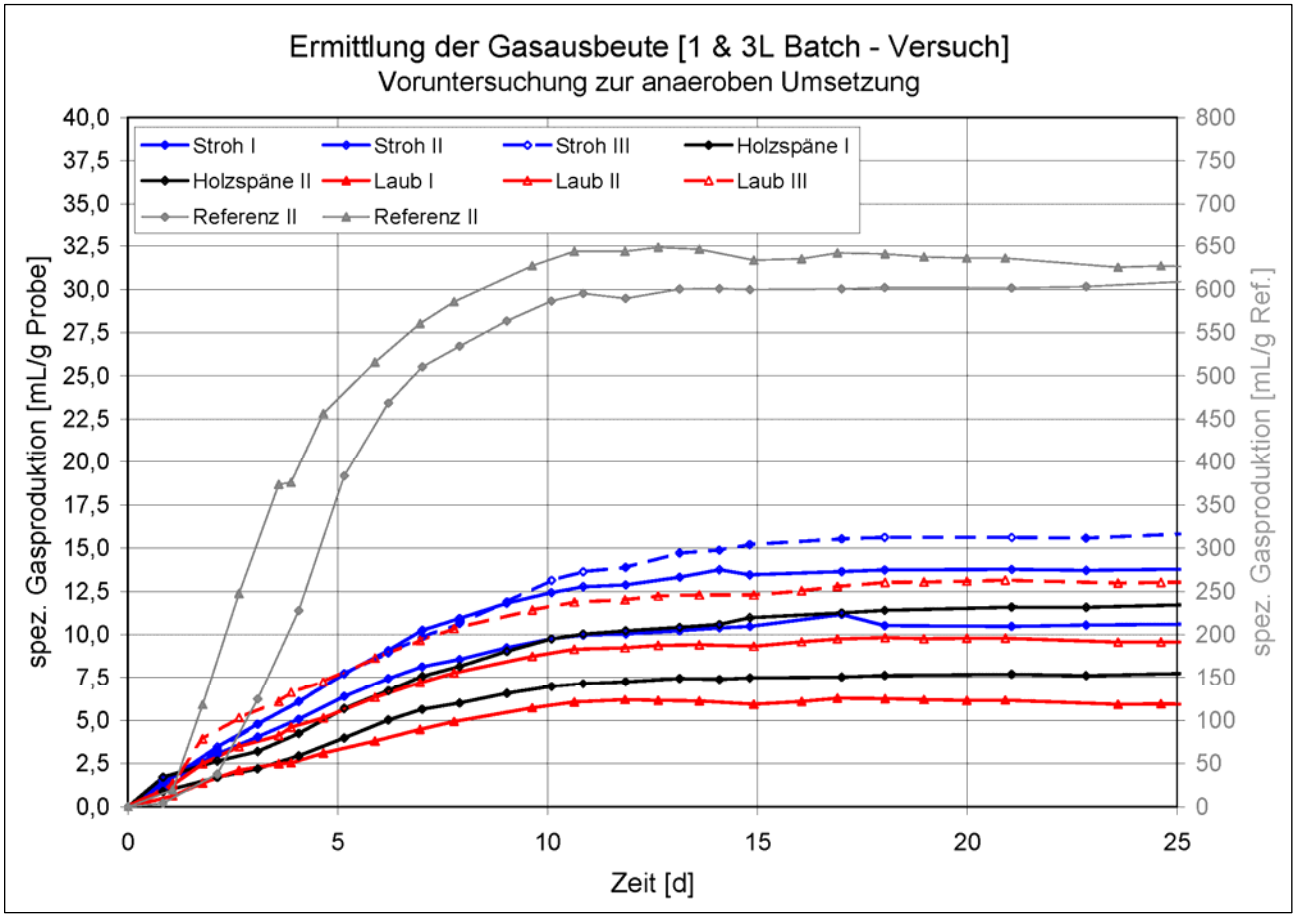

Abbildung 11.5: Gassummenkurve der zweiten Batch-Test-Serie

Zusammenfassend können die Ergebnisse der orientierenden Voruntersuchungen zum anaeroben Umsetzungsverhalten der flüssigen Phase (Prozesswasser) der HTC-Konversion verschiedener Biomassen wie folgt dargestellt werden:

- Alle untersuchten Prozesswässer sind generell anaerob abbaubar.
- Bisher wurden keine inhibierenden Effekte auf die Biozönose beobachtet.
- Die meisten Prozessabwässer liegen im Bereich des Gasbildungspotenzials von Schweine und Rindergülle (15 – 24 mL/ g FS).
- Der absolute Kohlenstoffumsatz bei der Vergärung der untersuchten Prozesswässer liegt zwischen 30 % und 70 % CE.
- Die entstandenen Gase weisen Methangehalte von 50 % bis 70 % auf und sind damit ohne weiteres energetisch verwertbar.
- Die maximale Gasbildung ist in den meisten Fällen nach 15 Tagen erreicht.

- Bei Wiederverwendung der Prozesswässer im HTC-Prozess reichern sich abbaubare Stoffe an, die sich nach den bisherigen Erkenntnissen problemlos umsetzen lassen.

Die Ergebnisse lassen erwarten, dass eine Verwertung der Prozesswässer mittels Vergärung bei Einhaltung der infrastrukturellen Rahmenbedingungen (Transportwege) eine anzustrebende Variante darstellt. Unter der Annahme, dass sich der organische Kohlenstoff in der flüssigen Phase stabil zu Biogas umwandeln lässt und dieser Kohlenstoff abschließend zu 50 % in Biogas umgesetzt werden kann, bedeutet dies eine deutliche Steigerung des energetisch nutzbaren Kohlenstoffs im Gesamtprozess der HTC.

11.5 Weiterführende Untersuchungen im kontinuierlich betriebenen Gärreaktor

Ergänzend wurden weiterführende Untersuchungen (qualitativ) angestellt, um zu prüfen, ob und in welcher Qualität ein stabiler Vergärungsprozess bei Einsatz der HTC-Prozesswässer im praxisrelevanten Maßstab möglich erscheint.

Hierzu wurde ein kontinuierlicher Gärtest durchgeführt, bei dem eine Monovergärung der HTC-Suspension (unseparierter HTC-Output) erfolgte.

Mit den in Abbildung 11.6 dargestellten Versuchsreaktoren soll sukzessive die Belastung der Laboranlage (mesophile Nassvergärung) auf bis zu 3,0 kg oTS/(m³·d) und höher gesteigert werden. Die hydraulische Retentionszeit soll in der höchsten Belastungsstufe unter 40 Tagen liegen.

Dieser einfache kontinuierliche Gärtest wird in Anlehnung an die VDI-RICHTLINIE 4630 durchgeführt.

Die Reaktoren haben ein Nettovolumen von 100 Litern und werden durch nach innen eingeführte Heizstäbe bei einer Temperatur von 38 °C +/- 1,0 °C betrieben. Als Impfschlamm wurde Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage (KA Beverungen) verwendet. Der Schlamm wurde über einen Zeitraum von ca. einem Monat mit überschüssigem Probenmaterial, welches im Labor für Abfallwirtschaft und Deponietechnik im Rahmen der Carbonisierungsversuche entstand, im Schwachlastbetrieb (0,2 kg oTS/(m³·d)) an die HTC-Suspension adaptiert.

Einer der beiden Reaktoren wurde mit carbonisierten Biertrebern als Outputsuspension (ohne übliche Separation) beaufschlagt. Die Belastung wurde alle 14 Tage um ca. 0,3 – 0,5 kg oTS/(m³·d) erhöht.

Abbildung 11.6: Versuchsreaktoren im Technikum des Labors für Abfallwirtschaft und Deponietechnik der Hochschule OWL, Abteilung Höxter

Die letzte Raumbelastung betrug ca. 1,5 kg oTS/(m³·d), die Substratzufuhr ca. 1,2 kg Suspension/d, was einer hydraulischen Verweilzeit von ca. 80 Tagen entspricht. Die hierdurch resultierende tägliche Gasproduktion lag > 40 NL/d. Daraus lässt sich eine spezifische Gasausbeute von ca. 33 mL/g eingesetzter HTC-Suspension errechnen. Die Methankonzentrationen der erzeugten Biogasmengen lagen bei > 60 % und lassen eine energetische Verwertung im BHKW ohne weiteres zu.

Die Begründung für die höhere Gasausbeute im Vergleich mit den gestesteten Prozesswässern im Batch-Versuch (vgl. vorherige Teilabschnitte) wird in dem Umsatz abbaubarer Bestandteile der festen Phase (HTC-Biokohle) gesehen. Eine weitaus interessantere Ursache könnte in der relativ guten Adaption der Mikrobiozönose an die HTC-Suspension zu suchen sein. Diese Fragen müssen jedoch abschließend noch geklärt werden.

12 Untersuchungen am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenchemie

12.1 Projektorganisation

Im Rahmen dieses Projekts wurde der aus den Projektmitteln finanzierte Mitarbeiter des MPI (Projektingenieur D. Blöhse) im Labor für Abfallwirtschaft an der Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter, wo der Großteil der Carbonisierungsversuche im 25-Liter-Reaktor durchgeführt wurde, eingesetzt. Bei Besuchen am MPI in Golm, die quartalsweise stattfanden, wurden aktuelle Erkenntnisse der Grundlagenforschung übermittelt und nachfolgend im Labor für Abfallwirtschaft der HS OWL – im Rahmen der gegebenen Möglichkeiten (statisch betriebener Batch-Reaktor) – reproduziert bzw. umgesetzt.

Die Qualität der HTC-Produkte aus den Carbonisierungsversuchen im Labor für Abfallwirtschaft, die mit repräsentativen Proben realer Abfallströme durchgeführt wurden, wurde am MPI in Golm diskutiert und teilweise unter materialwissenschaftlichen Gesichtspunkten untersucht. Dabei stand das wissenschaftliche Hauptziel, die Erweiterung der bisherigen grundlagenwissenschaftlichen Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten bei der Carbonisierung komplexer Stoffgemische – Abfallstoffströme –, im Vordergrund.

Zusätzlich zu den zahlreichen Experimenten an der HS OWL (> 100 Carbonisierungsversuche durch den Projektingenieur) wurde über Arbeiten am MPI-Golm und insbesondere durch den ständigen Wissensaustausch eine stetige Optimierung des Carbonisierungsprozesses gewährleistet.

12.2 Ergebnisse

12.2.1 Optimierung des Reaktionsverlaufs

Der Schwerpunkt der Arbeiten am MPI in Golm wurde auf die Steuerung/Verbesserung des Reaktionsverlaufs für die jeweiligen Biomassen gelegt.

Durch folgende Arbeiten wurden die anwendungsorientierten Experimente an der HS OWL Ziel führend unterstützt:

- Weitergabe von Erkenntnissen zur Verbesserung der Prozessführung aus dem bisherigen Pool des Grundlagenwissens

- Weiterführende Experimente im dynamisch betriebenen Batch-Reaktor (1000 ml) des MPI in Golm zur verbesserten Prozessführung

- Ermittlung geeigneter Katalysatoren, Zusätze und Reaktionsbedingungen (ggf. maßgeschneidert für die jeweilige Biomasse)

Nachfolgend werden ausgewählte Aspekte der Prozessbeeinflussung dargestellt.

pH-Wert

Die säurekatalytische Dehydratisierung der Biomasse – die Abspaltung von Wassermolekülen – läuft bevorzugt bei einem pH-Wert von 5,0 bis 5,5 ab.

Bei pH-Werten unterhalb von 4,5 entsteht Lävulinsäure (4-Oxovaleriansäure), die in der Regel von einer äquivalenten Menge Ameisensäure begleitet wird. Die Bildung dieser Produkte sollte auch aus Arbeitsschutzgründen vermieden werden, da es sich bei beiden Substanzen um gesundheitsschädliche Stoffe handelt.

Zur Einstellung des pH-Werts kommen z. B. Zitronensäure, Schwefelsäure und Calciumcarbonat (bei stark sauer reagierenden Medien) in Frage.

Initiatoren (katalytisch wirkende Substanzen)

Als Initiatoren kommen in der Regel Oxidationsmittel (z. B. Wasserstoffperoxid) in Betracht, welche als Starter der Polymerisationsreaktion fungieren. Die Peroxide, z. B. Dibenzoylperoxid (DBPO), gelten als übliche Initiatoren der radikalischen Polymerisation.

Weiter wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Metallionen den Prozess beschleunigt bzw. der Prozess sich dadurch intensivieren lässt.

Bei der Verwendung eines Initiators besteht jedoch die Schwierigkeit der Dosierung zum optimalen Zeitpunkt. Bei Zugabe des Initiators vor Beginn des Prozesses wird dieser u. U. bis zum optimalen Zustand der Reaktionsmasse (Starten der Polymerisation) weitestgehend aufgebraucht sein.

Prozesswasserrückführung

Als bekannt gilt, dass die Rückführung der flüssigen Phase in den Prozess begünstigende Auswirkungen auf den Umsetzungsprozess haben kann. Dabei geht man davon aus, dass die Produkte des HTC-Prozesses in der wässrigen Phase als Initiatoren wirken. Bei Kreislaufführung der flüssigen Phase sättigt sich diese zunehmend mit löslichen Produkten auf, sodass sich ein erhöhter Anteil der Kohlenstofffraktion vermehrt in die festen Fraktion einlagern kann.

Der abzuführende Überschuss an Prozesswasser („Abwasser“) lässt sich nach den ersten Erkenntnissen problemlos sowohl vergären (anaerober Abbau) als auch aerob abbauen.

Optimierung der Prozessparameter

Die ersten Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung von organischen Reststoffen wurden im Labor für Abfallwirtschaft vorwiegend mit den bekannten und publizierten Prozessparametern des MPI in Golm bei ca. 180 °C für zwölf Stunden in wässriger Phase durchgeführt. Diese Experimente lieferten, je nach eingesetzten Input-Materialien, relativ unterschiedliche Ergebnisse im Hinblick auf den Inkohlungsgrad, die Brennstoffeigenschaften und die Kohlenstoffverteilung in die feste, flüssige und gasförmige Phase.

In diesen ersten Versuchen wurde festgestellt, dass sich Materialien wie Stroh, Gärreste und Frischkompost unter den oben angegebenen Bedingungen eher mäßig carbonisieren ließen. Als Maß für den Carbonisierungsgrad kann dabei der Anstieg der Energiedichte, bestimmbar durch die Messung des Brennwerts, verwendet werden.

Im Gegensatz dazu wurden gute Erfolge mit Substraten wie Erbsensuppe, Gemüsebrei (Tomaten, Gurken, Bananen und Haferflocken) sowie mit Modellsubstanzen wie Kartoffelstärke und raffiniertem Zucker erzielt. Wie bereits einleitend erwähnt, betrugen die maßgeblichen Prozessparameter, bei denen die Versuche durchgeführt wurden, ca. 180 °C mit einer Prozessdauer von zwölf Stunden.

Bei den Versuchen innerhalb des Quartals II/2008 wurde dann deutlich, dass an dieser Stelle eine Optimierung der Prozessparameter (Temperatur, Prozessdauer) nötig ist, um auch Substrate, die hauptsächlich auf lignocellulären Strukturen basieren, Erfolg versprechend zu carbonisieren. Hierzu ist eine Aufspaltung dieser stabil strukturierten Kohlenhydrate nötig, die maßgeblich durch die Wahl der Anfangstemperatur beeinflusst wird.

Durch die Veränderung der Versuchskonfiguration (Carbonisierung ohne Innenbehälter) wurden Experimente mit den folgenden Verbesserungen möglich:

- höhere Temperaturen (bis über 230 °C)
- höhere Drücke (bis 36 bar)
- klar definierte Trockenmassegehalte im Reaktor
  (die undefinierte Verdünnung durch das sog. Ringraumwasser wurde eliminiert)

Im weiteren Projektverlauf wurde die Temperaturspitze während der Aufheizphase in einem ersten Optimierungsschritt von 180 – 190 °C auf eine kurzeitige Spitze von ca. 210 – 220 °C angehoben.

Im 3. und 4. Quartal 2008 wurde in einem zweiten Optimierungsschritt die Spitzentemperatur auf 230 – 235 °C erhöht, die über einen Zeitraum von ca. 1,5 Stunden gehalten wurde. Hierdurch sollte die Aufspaltung der vorhandenen Lignocellulosematrix gewährleistet werden.

Im Anschluss an die Aufspaltung der Biomassestrukturen wurde bei beiden optimierten Prozessführungen jeweils eine geregelte Abkühlphase nachgeschaltet, in der die Reaktionstemperatur von 180 °C allerdings nicht unterschritten wurde.

Basierend auf Erkenntnissen des MPI in Golm erfolgt die zweite Phase des Carbonisierungsprozesses vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 175 – 190 °C. Während dieser zweiten Phase der Carbonisierung werden die Kohlenhydratmonomere zu Kohlemonomeren umgesetzt, die dann zum gewünschten Carbonisierungsprodukt, der HTC-Biokohle, polymerisieren.

Die Ergebnisse dieser Optimierungen waren eindeutig. Während bei den anfänglich durchgeführten Untersuchungen (180 °C, zwölf Stunden) der Carbonisierungserfolg z. B. mit Stroh als Input-Material eher marginal war, wurde nach der Umstellung der Versuchsanordung sowie der Prozessführung üblicherweise eine Produktqualität erreicht, bei der die HTC-Biokohle Kohlenstoffgehalte von > 60 % und Brennwerte von > 25.000 kJ/g TS aufwies. Einzelheiten dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 7.2.1 beschrieben.

Substratzusammensetzung

Das Verfahren der Hydrothermalen Carbonisierung ist grundlegend für die Umsetzung von Kohlenhydraten konzipiert und geeignet. Protein- und fetthaltige Fraktionen können zu einem geringen Anteil mit umgesetzt werden. Jedoch neigen fetthaltige Substanzen eher zur Bitumenbildung als zur Kohlebildung. In den Edukten vorliegende Proteinanteile lassen sich bei der Carbonisierung aber bis zu gewissen Anteilen in die Polymermatrix der HTC-Biokohle einbauen.

12.2.2 Materialwissenschaftliche Untersuchungen

Die materialwissenschaftlichen Untersuchungen dienten der Beurteilung der HTC-Biokohlen, die aus den Carbonisierungsversuchen an der HS OWL gewonnen wurden.

Zur Beurteilung wurden Proben verschiedener HTC-Biokohlen (u. a. aus Bioabfall) herangezogen. Von primärem Interesse war die Fragestellung, wie sich die Zusammensetzung der komplexen Ausgangsmaterialien auf die Eigenschaften der entstehenden Produkte auswirkt.

Ferner ergab sich die Gelegenheit für einige der HTC-Biokohlen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien (Bioabfall und Standard II) die Auswirkungen unterschiedlicher Prozessführungen hinsichtlich der Material Eigenschaften zu erörtern.

Folgende materialwissenschaftliche Untersuchungen der Mikro- und Nanostruktur an den an der HS OWL produzierten HTC-Biokohlen wurden durchgeführt:

- Stickstoff-Sorptionsmessungen (Beurteilung der Oberfläche)
- Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM-Analyse)

Bei der Stickstoffsorptionsmessung ergaben sich für vier von fünf ausgewählten Proben (Standard II, Treber, Speisereste und Bioabfall) keine verwertbaren Ergebnisse (negative Sorption). Lediglich die HTC-Probe mit Bioabfall als Edukt (BIO_C 3.1) wies eine geringe messbare spezifische Oberfläche (3,81 m²/g) auf. Die Proben wurden im Vorfeld allerdings nicht mit Aceton gewaschen, um die Rückstände der flüssigen Phase aus den Poren zu waschen, da hierdurch eventuell vorhandene Poren nachhaltig verklebt würden.

Von den bei den Sorptionstests eingesetzten Proben wurden zusätzlich charakteristische Aufnahmen mit einen Raster-Elekronenmikroskop erstellt, welche mit den Abbildungen 12.1, 12.2 und 12.3 exemplarisch dargestellt werden.

Die Abbildung 12.1 zeigt eine Aufnahme im Bereich von 10^{-6} m einer HTC-Biokohle, die aus Speiseresten als Input-Material hergestellt wurde. Die Ergebnisse der Stickstoff-Sorptionsmessungen lassen sich durch die visuelle Darstellung der Probe bestätigen. Eine poröse und damit größere Oberfläche kann nach Betrachtung der REM-Aufnahme ausgeschlossen werden.

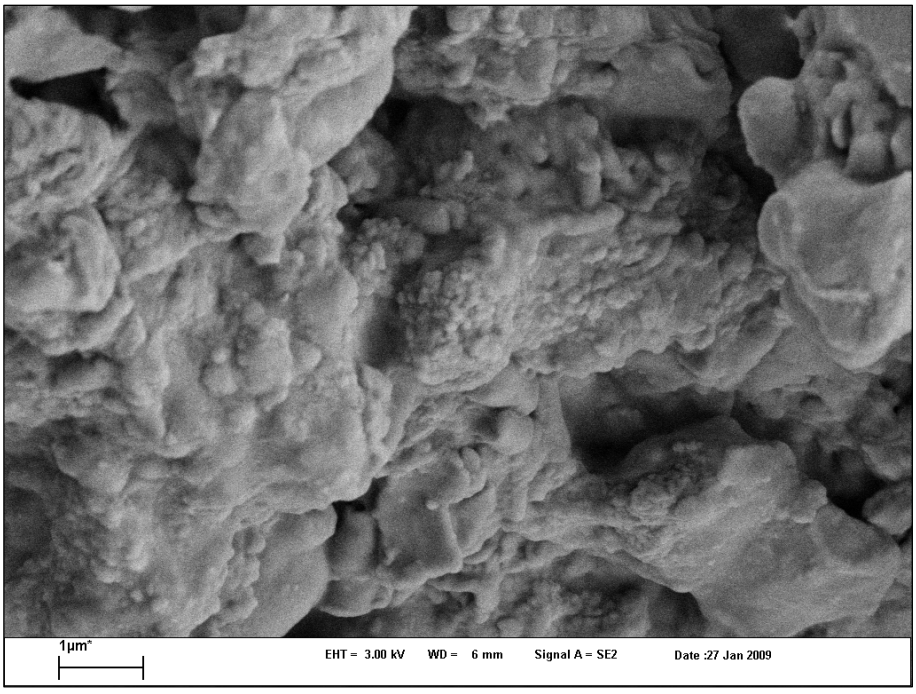

Abbildung 12.1: Beispiel für eine REM-Aufnahme (Speisereste_3)

In Abbildung 12.2 ist die aus Bioabfall (ohne Strauchanteil) erzeugte Probe BIO_C 3.1 dargestellt. Die Aufnahme erfolgte in einem Bereich von 10^{-7} m und zeigt ähnlich glatte, wenig poröse Oberflächenstrukturen.

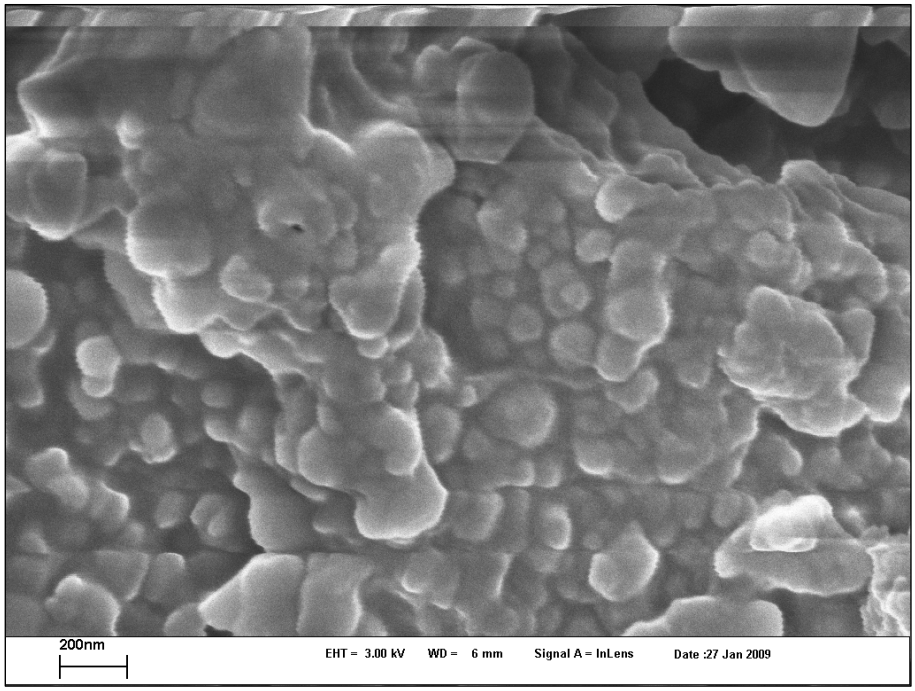

Abbildung 12.2: Beispiel für eine REM-Aufnahme (BIO_C 3.1)

Bei der folgenden Aufnahme im Bereich von 10^{-7} m (Abbildung 12.3) einer HTC-Biokohle aus Bioabfall (mit Strauchanteil) als Input-Material werden hingegen kleine kugelförmige Strukturen sowie netzförmige Anordnungen erkennbar. Von dieser Probe erfolgte keine Messung der spezifischen Oberfläche, sodass der visuelle Eindruck nicht weiter interpretierbar ist.

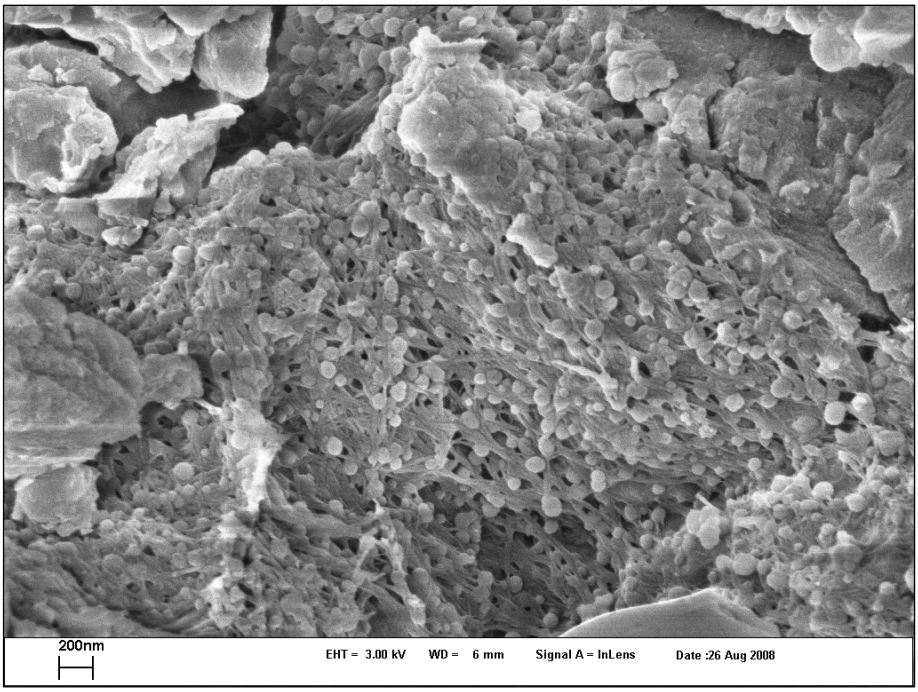

Abbildung 12.3: Beispiel für eine REM-Aufnahme (BIO_C 1.2)

12.2.3 Untersuchungen/Abschätzungen zum Gefährdungspotenzial

Insbesondere beim Einsatz komplexer Stoffgemische als Input-Material (organische Abfallgemische) muss sich das Augenmerk wegen ihrer undefinierten Zusammensetzung auf die Entstehung von Gefahrstoffen und die Abschätzung eventuell auftretender Gefährdungen am Arbeitsplatz richten.

Um die Risiken einer eventuellen Gefährdung durch toxisch, kanzerogen oder mutagen wirkende Substanzen einzuschätzen, wurden folgende exemplarische Untersuchungen durchgeführt:

- Untersuchung der flüssigen Phase auf Schadstoffe
  Analyse der Probe im Originalzustand (keine Extraktion oder Derivatisierung) mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS)

- Untersuchungen der Gasphase (wasserlösliche Gaskomponenten) auf Schadstoffe
  Analyse der Probe im Originalzustand (keine Extraktion oder Derivatisierung) mittels Kernspinresonanzspektroskopie (^{1}H-NMR-Spektrum)

Das NMR-Spektrum (Abbildungen 12.4 und 14.5) entstand durch Analyse des Inhalts einer nachgeschalteten Waschflasche der Versuchskonfiguration in Höxter, in der das Waschwasser durch die entstandenen Prozessgase aus drei Klärschlammversuchen und einem Bioabfallversuch belastet wurde. Die Probe sollte somit wasserlösliche Komponenten beinhalten, die mit dem Prozessgas während der HTC freigesetzt werden.

In Abbildung 12.4 ist das gesamte Spektrum der Analyse über den Bereich der chemischen Verschiebung von 0 bis 10 ppm dargestellt.

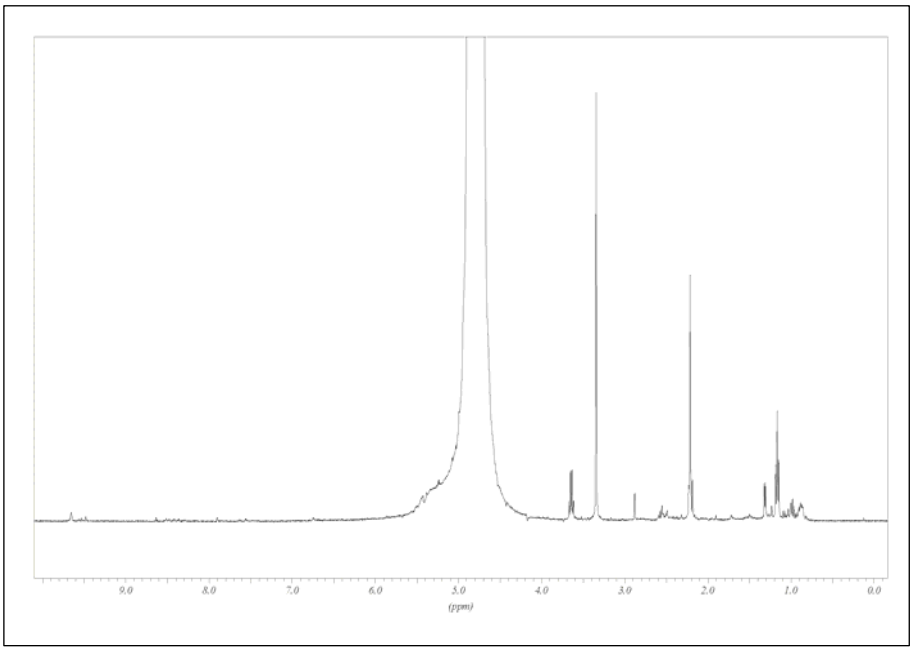

Abbildung 12.4: Gesamtes NMR-Spektrum (nachgeschaltete Waschflasche)

Aus der chemischen Verschiebung im Spektrum lässt sich schließen, dass keine aromatischen Kohlenwasserstoffe detektiert wurden. Der Bereich der chemischen Verschiebung dieser ringförmigen Verbindungen liegt zwischen 12 bis 6 ppm. In der Regel erscheinen aromatische Protonen bei > 7 ppm.

Der Bereich der chemischen Verschiebung für Phenole (10 – 4 ppm) reicht in den extrem überlagernden Bereich des Wassersignals, so dass hier nur für den Bereich von 10 bis 6 ppm der Ausschluss dieser Verbindungen erfolgen kann. Für den Bereich von 6 bis 4 ppm kann noch nicht auf das Nichtvorhandensein von Phenolen geschlossen werden.

In der Abbildung 12.4 ist abschließend der Bereich von 4 bis 0 ppm als Ausschnitt dargestellt. In diesem Bereich der chemischen Verschiebung werden u. a. Methylgruppen erkennbar. Auf diesen Bereich soll hier nicht weiter eingegangen werden, da die Fragestellung der Untersuchungen davon nicht berührt wird.

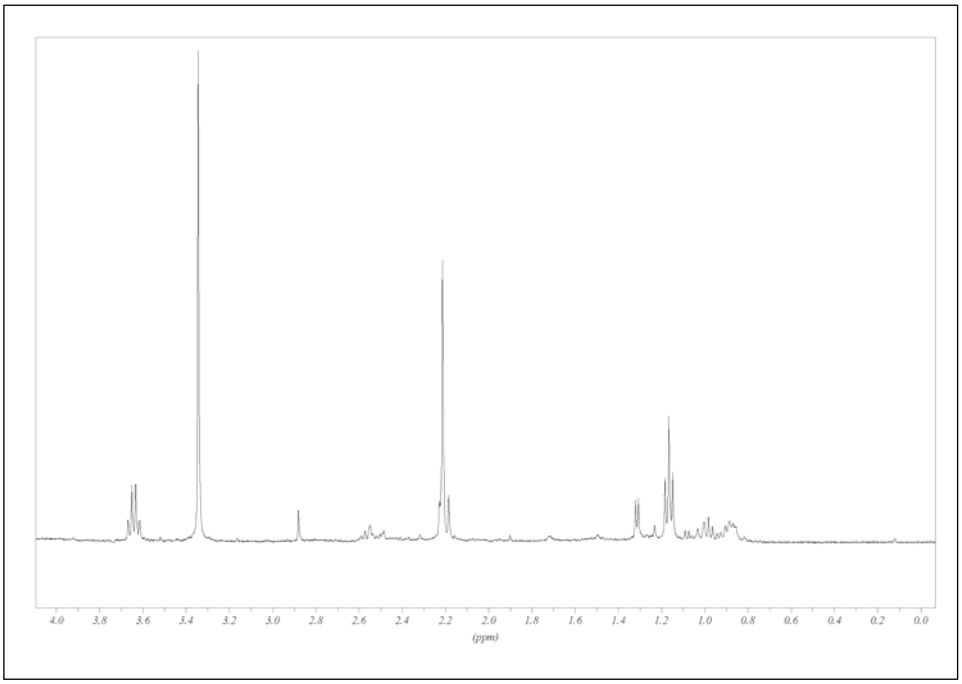

Abbildung 12.5: Auszug des NMR-Spektrums (nachgeschaltete Waschflasche)

Des Weiteren wurde eine GC-MS-Analyse von einem Prozesswasser durchgeführt. Hierbei wurde das Filtrat eines mit Speiseresten als Input-Material durchgeführten Versuchs untersucht. Im Chromatogramm (nicht dargestellt) waren lediglich jeweils ein Peak für Wasser und Ethanol zu sehen.

Die angestellten Untersuchungen lassen eine abschließende Gefährdungsbeurteilung aufgrund der nur orientierenden Herangehensweise nicht zu. Jedoch erlauben diese im Rahmen des Projekts erfolgten Untersuchungen die Einschätzung, dass ein hohes Gefährdungspotenzial, z. B. durch aromatische Verbindungen, bei HTC-Produkten aus den untersuchten Input-Materialien vermutlich nicht vorliegt.

Es wird aber auch deutlich, dass hinsichtlich der entstehenden Reaktionsprodukte noch erheblicher Forschungsbedarf besteht. Dies gilt insbesondere, wenn Input-Materialien verwendet werden, die aus komplexen Stoffgemischen bestehen.

12.2.4 Anwendungsmöglichkeiten der hergestellten Kohlen

Durch die grundlagenwissenschaftlich ausgerichteten Arbeiten am MPI in Golm können grundsätzliche Aussagen darüber getroffen werden, in welchen industriellen Bereichen ein kommerzieller Einsatz der HTC-Produkte als Materialzusatzstoff oder hochwertiger Industrierohstoff denkbar wird. Hierzu wurden außerhalb des Projektrahmens bereits die folgenden materialwissenschaftlichen Untersuchungen angestellt:

- Fourier Transformations Infrarot (FT-IR) Spektroskopie – Verbleib der funktionellen Gruppen (z. B. direkter Einfluss auf die Hydrophilie/Hydrophobie)
- Photoelektronenspektroskopie (XPS) – Verbleib der funktionellen Gruppen (z. B. direkter Einfluss auf die Hydrophilie/Hydrophobie)
- Röntgenweitwinkelstreuung – Strukturanalyse zur Einordnung in amorphe oder graphitische Strukturen
- Elektronenmikroskopische Analysen – rasterelektronenmikroskopische (REM) und transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Messungen
- Stickstoff-Sorptionsmessungen (Beurteilung der Oberfläche)
- Wasser-Sorptionsmessungen (Beurteilung der Hydrophilie)
- Bestimmung der Elementgehalte (Elementaranalyse)

Auch wenn die primäre Verwendungsmöglichkeit der HTC-Biokohle derzeit in deren energetischer Nutzung gesehen wird, werden am MPI in Golm auch andere Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere zur C-Sequestrierung, diskutiert, die nachfolgend aufgeführt werden:

- Betonzuschlagsstoff
- Druckerschwärze (fetthaltige Substanzen)
- Rohstoff für Autoreifen
- Rohstoff für die chemische Industrie
- C-Brennstoffzelle
- Akkus auf C-Basis
- Sorptionskohlen
- Straßenbelag

Ob und inwieweit für diese spezifischen Einsatzzwecke der HTC-Biokohle Mehrstoffgemische wie Bioabfälle als Input-Materialien geeignet sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

12.2.5 Grundlagenwissenschaftliche Erkenntnisse (Reaktionspfade der HTC)

Die Erweiterung des Grundlagenwissens über mögliche Reaktionsmechanismen durch gezielte Experimente mit Reinsubstanzen (z. B. Glukose, Stärke) sollte die Steuerungsmöglichkeiten eines anwendungsorientierten Carbonisierungsprozesses unterstützen.

Durch eine Vielzahl von Versuchen mit der Modellsubstanz D-Glukose hat die Arbeitsgruppe unter der Leitung von Markus Antonietti bereits ein mögliches Modell entwickelt, welches die grundlegenden Reaktionswege der D-Glukose bis hin zum Verkohlungsprodukt beschreibt. Demnach wird der Prozess grundlegend durch die Dehydratisierung der eingesetzten Substanz sowie die Polymerisation (Metamorphose des Kohlenstoffs) der entstandenen „Kohlemonomere“ bis zum eigentlichen Endprodukt des Verfahrens beschrieben. Bei praktischen Ansätzen mit organischer Biomasse (z. B. Pflanzenmaterial) ist zuvor die Depolymerisation der eingesetzten Materialien bis zu den Kohlehydratmonomeren nötig.

Die praktischen Versuchsergebnisse zeigen jedoch auch, dass die hier angesprochene Hypothese zum Reaktionsmodell eine Vereinfachung der real auftretenden Vorgänge darstellt. Die Abspaltung von Wasser konnte auch bilanzmäßig nachgewiesen werden, die Bildung von Kohlendioxid als Reaktionsprodukt wird jedoch in diesem ersten Modell vernachlässigt.

Interessant ist die Tatsache, dass der Prozess nicht vollständig zur HTC-Biokohle mit braunkohleähnlichem Charakter getrieben werden muss. Ein Abbruch der Reaktion kann gezielt zu Zwischenprodukten innerhalb des eigentlichen Inkohlungsprozesses führen. Zu nennen sind flüssige, sehr reaktive Intermediate, sowie das feste Intermediat, welches dem Torf als Vorstufe der Braunkohle ähnelt.

13 Gaspotenzial der Ausgangssubstrate

13.1 Fragestellung und Durchführung

Um den nachfolgenden energetischen Vergleich (Kapitel 14) zwischen der thermischen Verwertung der produzierten HTC-Biokohle und der Verwertung der Ausgangsmaterialien über die Prozesskette Vergärung mit anschließender Energieerzeugung in BHKW auch mit eigenen Messungen untermauern zu können, wurden von einigen Ausgangssubstraten Untersuchungen zur Bestimmung des Gaspotenzials durchgeführt.

Das unter optimalen Bedingungen erzielbare Gaspotenzial wurde mit dem in Kapitel 11 erläuterten Gärtest im Batch-Versuch ermittelt (siehe 11.3 Durchführung der Gärtests).

Da es aus Kapazitätsgründen nicht möglich war, mit allen innerhalb des Projekts verwendeten Ausgangssubstraten einen Gärtest durchzuführen, werden zusätzlich Daten für das Gaspotenzial üblicher Biomassen der Literatur (KTBL-Datenbank) entnommen. Dies ermöglicht u. a. einen Vergleich der gemessenen Werte mit den Literaturwerten.

Analog dem Kapitel 11 wurde für die jeweiligen Ausgangssubstrate der Kohlenstoffumsatz berechnet, in diesem Fall wurde jedoch lediglich Bezug auf das gebildete Methan als Energieträger genommen. Hierdurch lässt sich der absolute Kohlenstoffumsatz als energetisch nutzbarer Kohlenstoffumsatz ausdrücken.

Die Kohlenstoffumsetzung zu Methan wurde als spezifische Methangasbildung pro eingesetzter Tonne Trockenmasse berechnet. Durch das Verhältnis von eingesetztem Kohlenstoff pro Tonne Trockenmasse zur umgesetzten Kohlenstoffmenge aus der spezifischen Methangasmenge lässt sich der energetisch nutzbare Kohlenstoffumsatz in Prozent angeben.

Hierdurch ist zusätzlich zum energetischen Vergleich ein Vergleich der Kohlenstoffeffizienz in Kapitel 14 möglich.

13.2 Ergebnisse

Insgesamt wurden in mehreren Serien zwölf Ausgangssubstrate während des Projektverlaufs auf ihr spezifisches Gaspotenzial getestet. Hierbei wurde neben den Untersuchungen der Bioabfallfraktionen (mit und ohne Strauchanteil) besonderes Augenmerk auf die über Literaturangaben weniger abzudeckenden Gaspotenziale (u. a. Citrusfrüchte, Holzspäne, Rübenschnitzel) gelegt.

Um sicherzustellen, dass der Impfschlamm eine ausreichende Leistungsfähigkeit zum Biomasseumsatz aufweist, wurde mikrokristalline Cellulose als Referenz eingesetzt (vgl. 11.3). Die Vorgabe der VDI-RICHTLINIE 4630, die eine achtzigprozentige Umsetzung der Cellulose zu Biogas (> 600 mL/g mikrokristalliner Cellulose) fordert, wurde bei allen Untersuchungen eingehalten (siehe z. B. Abbildung 13.1).

Die exemplarischen Versuchsverläufe der Gärtests sind als Summenkurven der Gasentwicklung in Abbildung 13.1 dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind in dieser Abbildung die Mittelwerte der Doppelansätze abgebildet.

Sowohl die Gassummenkurve für mikrokristalline Cellulose als auch für Rasenschnitt und Rübenschnitzel zeigten einen normalen Verlauf der Umsetzungsprozesse. Die Gasproduktion war nach 20 – 25 Tagen abgeschlossen.

Die Abbildung 13.1 zeigt die Ergebnisse für zwei Substrate (Stroh und Laub), bei denen keine eindeutige Stagnation der Gasproduktion eintrat. Gemäß dem Abbruchkriterium der VDI-Richtlinie 4630 ist der Abbruch des Gärtests zulässig, wenn die tägliche Gasproduktion von 1 % der Gesamtgasproduktion unterschritten ist.

Bei den angesprochenen Substraten ist dieser Wert mit 1,15 % (Laub) und 1,06 % (Stroh) im vernachlässigbaren Bereich überschritten.

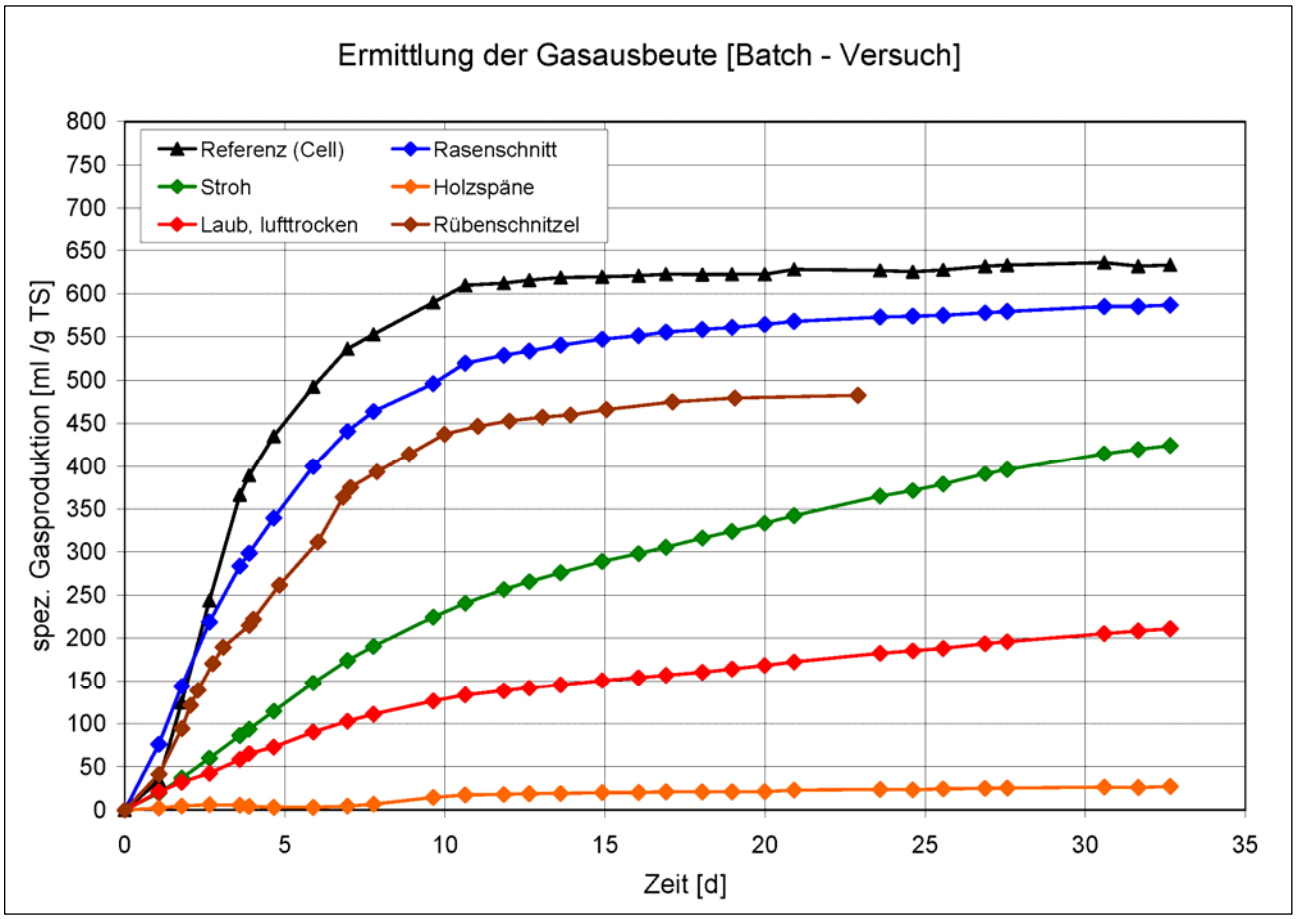

Abbildung 13.1: Exemplarische Darstellung der Gassummenkurven der Gärtests

In den Versuchsständen, in denen Holzspäne vergoren wurden, war hingegen die tägliche Gasproduktion mit 4,6 % der Gesamtgasproduktion noch deutlich höher, auch wenn dies bei der Achsenskalierung nicht erkennbar wird. Diese Problematik tritt jedoch lediglich bei diesem schwer vergärbaren Substrat auf, welches zum Zeitpunkt des Versuchsabbruchs ein sehr geringes Gaspotenzial von 27,4 m³/Mg TS erreichte.

In Tabelle 13.1 sind die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen zur Ermittlung des spezifischen Gaspotenzials zusammengestellt.

Tabelle 13.1: Übersicht der gemessenen Gaspotenziale, theoretischen Methangehalte*, Methangaspotenziale*, Kohlenstoffgehalte** und Kohlenstoffumsatzraten**

Bezeichnung [-]	spez. GP** [m³/Mg TS]	CH_4* [%]	spez. MGP [m³ CH_4/Mg TS]	TC** [kg/Mg TS]	C-Umsatz*** [%]
Primärschlamm	404,8	60	242,9	361	36,0
Faulschlamm	48,3	60	29,0	272	5,7
Speisereste	837,4	60	502,4	471	57,1
Citrusfrüchte	404,9	60	242,9	470	27,7
Biertreber	505,8	60	303,5	490	33,2
Bioabfall (mit Strauchanteil)	264,7	60	158,8	334	25,5
Bioabfall (ohne Strauchanteil)	578,8	60	347,3	474	39,2
Rasenschnitt	586,9	60	352,1	436	43,3
Stroh	424,4	55	233,4	467	26,8
Holzspäne	27,4	50	13,7	508	1,4
Laub	210,9	50	105,5	460	12,3
Rübenschnitzel	482,6	55	265,4	423	33,6

GP: Gaspotenzial; MGP: Methangaspotenzial; TC: Total Carbon; C: Kohlenstoff: TM: Trockenmasse, CH_4: Methan; *Literaturangaben (KTBL 2005); **eigene Messung; ***energetisch nutzbar

Durch fehlende Messungen der Gasqualität (CH_4, CO_2) in den Gäransätzen musste die spezifische Methangasproduktion mit Richtwerten aus der Literatur (KTBL 2005) für die Methangehalte berechnet werden. Der angegebene spezifische Kohlenstoffgehalt entstammt der Feststoffanalyse der jeweiligen Ausgangssubstrate.

Wie bereits einführend (vgl. 13.1) beschrieben, wird der in Tabelle 13.1 und 13.2 angegebene C-Umsatz über den energetisch nutzbaren Methananteil (spezifische Methangaspotenzial) errechnet. In Tabelle 13.2 sind Literaturwerte (KTBL 2005) für das spezifische Gaspotenzial der im Projekt eingesetzten Ausgangssubstrate aufgelistet, um abschließend einen Vergleich mit den gemessenen Werten zu ermöglichen.

Tabelle 13.2: Übersicht über Literaturangaben der Gaspotenziale*, Methangehalte*, Methangaspotenziale*, Kohlenstoffgehalt** und Kohlenstoffumsatzraten**

Bezeichnung [-]	spez. GP* [m³/ Mg TS]	CH_4* [%]	spez. MGP [m³ CH_4/Mg TS]	TC** [kg/ Mg TS]	C-Umsatz*** [%]
Maissilage (Beginn Teigreife)	617,2	52	320,9	458	37,5
Gras (frisch)	534,6	55	294,0	436	36,1
Biertreber	561,3	57	320,0	490	35,0
Biotonne	251,7	63	158,5	334	25,4
Bioabfall	307,5	60	184,5	334	29,6
Speisereste	462,2	57	263,4	471	30,0
Speisereste (mittl. Fettanteil)	591,6	60	355,0	471	40,4
Stroh (Weizen)	257,0	55	141,3	467	16,2

GP: Gaspotenzial; MGP: Methangaspotenzial; TC: Total Carbon; C: Kohlenstoff; TM-Trockenmasse; CH_4:Methan; *Literaturangaben (KTBL 2005); **eigene Messung; ***energetisch nutzbar

Beim Vergleich der Tabelle 13.1 mit den Literaturangaben in Tabelle 13.2 zeigt sich, dass einige Angaben differieren. In den durchgeführten Laborversuchen lag das Gaspotenzial der Substrate wie Speisereste, Bioabfall (ohne Strauchanteil) und Stroh höher als die Angaben in der Literatur, bei Substraten wie Biertreber, Rasenschnitt und Bioabfall (mit Strauchanteil) zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

Fast alle eigenen Messungen der Gaspotenziale sind im Grundsatz höher ausgefallen als die Literaturangaben. Lediglich die Literaturwerte für Biertreber geben eine um ca. 20 m³ CH_4/ Mg TS höhere Methangasproduktion an.

Im folgenden Kapitel 14 werden jeweils die Maximalwerte der spezifischen Methangasproduktion zum Verfahrensvergleich herangezogen. In dem Beispiel des Biertrebers werden demnach die höheren Literaturangaben zu Grunde gelegt. Durch die Verwendung der Maximalwerte wird einer Unterschätzung der energetischen Wirksamkeit des Konversionsweges „Vergärung“ vorgebeugt.

14 Abschätzung der Energieeffizienz der Nutzung von HTC-Biokohle

14.1 Einführung

In diesem Kapitel wird die Energieeffizienz der Nutzung von HTC-Biokohle auf der Basis der experimentell ermittelten Daten abgeschätzt. Dabei wird die Konversion von Biomasse zu HTC-Biokohle mit der Vergärung von Biomasse zu Biogas verglichen. Für den Vergleich werden die Ausgangssubstrate, die im Rahmen des Projekts Verwendung fanden, herangezogen. Der Vergleich umfasst die Prozesskette von der Konversion bis zur Energieerzeugung (Systemgrenze). Der Aufwand für die Erzeugung und den Transport der Biomasse geht nicht in die Betrachtung ein. Auch die Verluste beim Transport der Energieträger zum Verbraucher bleiben außer acht.

Die Grundlage für die Berechnungen bilden die Ergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierungen (Ausbeute und Brennwert, Kapitel 5 – 7) und die Untersuchungen des Methangaspotenzials der einzelnen Substrate (Kapitel 13).

Ferner soll die Kohlenstoffeffizienz der beiden Verfahren gegenübergestellt werden. Hierfür werden die energetisch nutzbaren Kohlenstoffanteile der in Kapitel 13 beschriebenen C-Umsatzraten verglichen.

14.2 Berechnungsgrundlagen und -annahmen

Weil der energetische Aufwand zur Herstellung von HTC-Biokohle derzeit noch nicht präzise abschätzbar ist, wird in diesem Ansatz der spezifische Energieverbrauch zur Erzeugung von HTC-Biokohle und Biogas - gleichgesetzt. Es wird postuliert, dass beide Endprodukte – die HTC-Biokohle und das Biogas – entwässert, getrocknet und in einem für die Verwertung optimalen Zustand bereitgestellt werden.

Mit diesen vereinfachenden Annahmen wird faktisch unterstellt, dass der Prozess der Hydrothermalen Carbonisierung energieautark abläuft, und dass der Energiebedarf für die Entwässerung und partielle Trocknung der HTC-Biokohlen dem Eigenenergiebedarf der Biogasanlagen (bezogen auf die Input-Materialien) gleichgesetzt werden darf.

Diese Annahmen erscheinen vor dem Hintergrund der grundsätzlichen Exothermie der HTC und der guten Entwässerbarkeit der HTC-Biokohlen derzeit angemessen.

Der energetische Vergleich wird so geführt, dass die gewinnbare Endenergie (Elektrizität und Wärme) aus den nach der Konversion erhaltenen Energieträgern berechnet wird. Für den direkten Vergleich der beiden Konversionspfade werden die Endenergien jeweils auf eine Tonne Trockenmasse des entsprechenden Ausgangssubstrates bezogen.

Bei der energetischen Nutzung von HTC-Biokohle wird die Verbrennung in einem Biomasseheizwerk angenommen. Die Endenergie stünde dann als Fernwärme zur Verfügung. Bei der Nutzung des Biogases in einer Biogasanlage wurde die Verbrennung in

einem Blockheizkraftwerk (BHKW) mit Stromproduktion und Wärmenutzung (Kraft-Wärme-Kopplung) unterstellt.

Die Grundlage für die Berechnung der gewinnbaren Endenergie bei der thermischen Verwertung der HTC-Biokohle bilden die Ausbeute und der Brennwert der HTC-Biokohlen der einzelnen Input-Materialien. Es wurde jeweils der Mittelwert der betrachteten Versuchsreihe angesetzt. Zur Berechnung der verfügbaren Endenergie wurde von den theoretischen Gesamtwirkungsgraden moderner Biomasseheizwerke ausgegangen, die nach MÜLLER (2010) je nach Brennstoffgüte einen Wirkungsgrad bis 89 % (Volllastbetrieb) erreichen können.

Die spezifische Endenergie über den Konversionspfad Biogas wird im ersten Schritt mit dem Methangaspotenzial (m^3 CH_4/Mg TM) der einzelnen Substarte und mit dem für Methan spezifischen Energiegehalt von ca. 10 kWh/m^3 CH_4 vorgenommen. Die mit einem BHKW erzeugbare Endenergie kann mit Wirkungsgraden (elektrisch und thermisch) von jeweils 42 % angenommen werden (JENBACHER 2010), sodass der Gesamtwirkungsgrad des BHKWs mit 84 % angenommen wurde.

In der zweiten Gegenüberstellung wird die C-Effizienz der beiden Konversionspfade betrachtet. Bei der konventionellen Berechnung der C-Effizienz wird der Anteil an Kohlenstoff in der Biomasse angegeben, der nach der Konversion im Endprodukt verbleibt. Dies kann jedoch zu einer Fehleinschätzung führen, weil u. a. beim Biogas in das Endprodukt der energetisch nichtverwertbare Anteil an Kohlenstoffdioxid (CO_2) mit einbezogen wird. Bei der hier angestellten Betrachtung wird hingegen lediglich der Kohlenstoffanteil herangezogen, der durch die thermische Verwertung in Endenergie umgewandelt werden kann.

Bei der Berechnung der C-Effizienz der Hydrothermalen Carbonisierung ist zu berücksichtigen, dass die Kohlenstoffanteile im Prozesswasser und im Prozessgas berücksichtigt werden müssen. Hierdurch verringert sich die C-Effizienz von annähernd 100 %, wie sie z.B. von TITIRICI ET AL. (2007) angegeben wurde, zum Teil deutlich.

Der energetisch nutzbare Kohlenstoff der HTC-Biokohle wurde auf der Grundlage der technischen C-Ausbeute, der so genannten energetischen Bilanzierung (vgl. 4.6.4.2), berechnet. Der energetisch nutzbare Kohlenstoffanteil des Prozesswassers (bis zu 5 %, siehe Kapitel 11) wurde hierbei vernachlässigt.

14.3 Ergebnisse

Die Vergleichsberechnungen wurden für 13 Ausgangssubstrate durchgeführt. Für den Ansatz der Methangasproduktion der einzelnen Substrate wurden u. a. die eigenen Messungen (Kapitel 13) herangezogen. Da für die Substrate Biertreber und Maissilage das Ergebnis der eigenen Messung unterhalb der Literaturangaben lag, wurde in diesen Fällen das Methangaspotenzial der Literatur zu Grunde gelegt, um die Potenziale der „konkurrierenden“ Konversionstechnik nicht zu unterschätzen.

In Tabelle 14.1 sind die Ergebnisse der Berechnungen zusammengefasst. In den ersten beiden Spalten wird die maximal mögliche spezifische Endenergie für beide Konversionspfade nebeneinandergestellt. In den beiden folgenden Spalten wird die energetische Kohlenstoffeffizienz CE (energetisch nutzbare Kohlenstoffanteile) angegeben.

In Abbildung 14.1 sowie in Abbildung 14.2 und 14.3 werden diese Daten zusätzlich visualisiert, um die substratspezifischen Vor- und Nachteile beider Prozessketten deutlich herauszuarbeiten.

Tabelle 14.1: Übersicht über die berechnete spezifische Endenergie und die energetisch nutzbaren Kohlenstoffanteile (CE)

Bezeichnung [-]	Endenergie aus Methan [MWh/Mg TM]	Endenergie aus HTC [MWh/Mg TM]	CE aus Methan [% C]	CE aus HTC [% C]
Speisereste	4,22	2,45	57,1	49,7
Rasenschnitt	2,96	2,28	43,3	70,2
Citrusfrüchte	2,04	1,78	27,7	66,7
Primärschlamm	2,04	1,91	36,0	40,4
Rübenschnitzel	2,23	2,38	33,6	61,7
Bioabfall (ohne Strauchanteil)	2,92	3,25	39,3	75,5
Maissilage	2,70	3,10	37,5	70,8
Biertreber	2,83	3,47	36,8	71,7
Bioabfall (mit Strauchanteil)	1,33	2,02	25,5	77,1
Stroh	1,96	3,00	26,8	81,9
Faulschlamm	0,24	1,87	5,7	45,4
Laub	0,89	2,72	12,3	80,4
Holzspäne	0,12	2,87	1,4	80,4

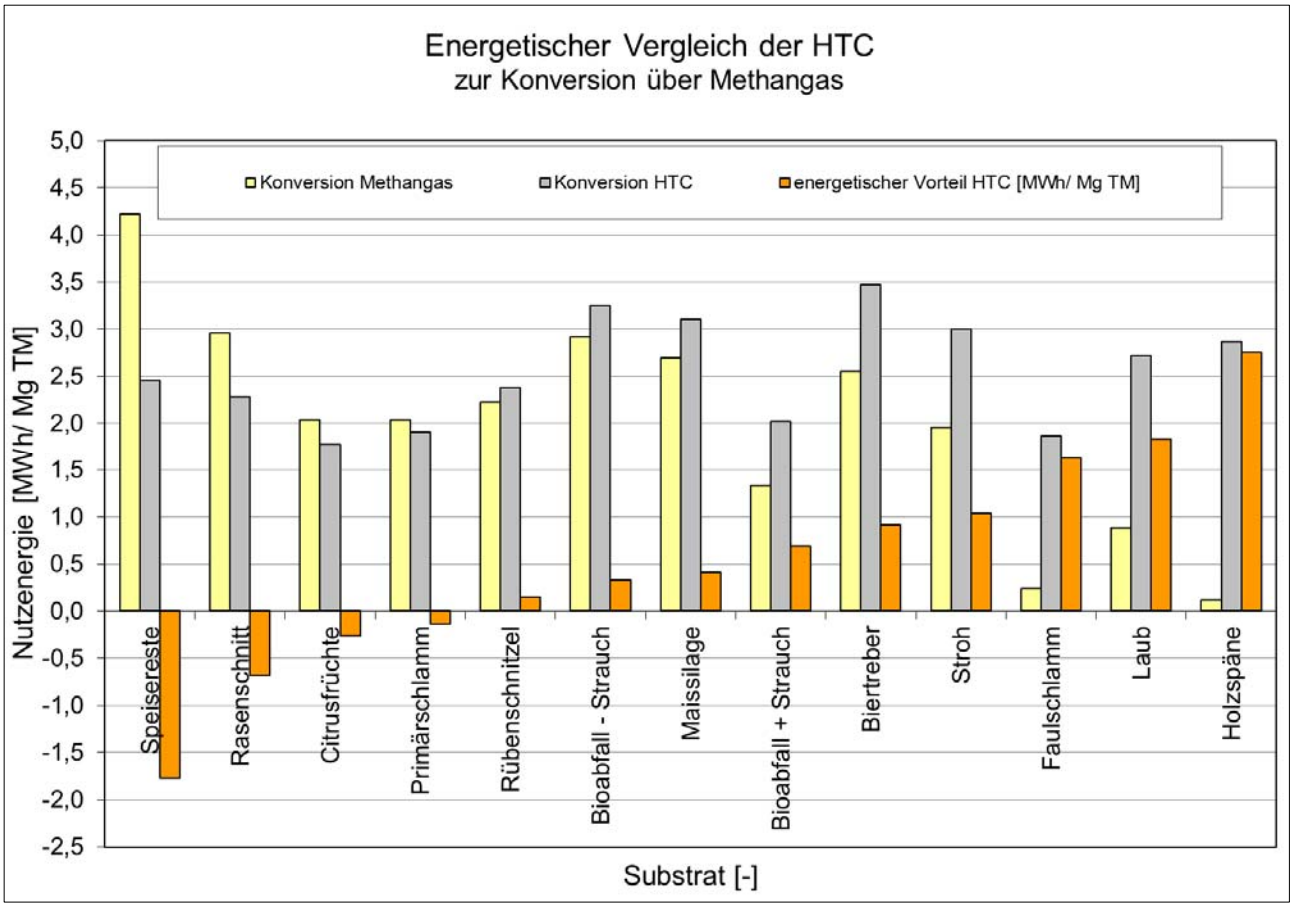

Abbildung 14.1: Darstellung der Ergebnisse des energetischen Vergleichs

In der Abbildung 14,1 sind die Ergebnisse des energetischen Vergleichs der beiden Konversionstechniken in aufsteigender Reihenfolge der energetischen Vorteile der HTC für die untersuchten Substratgruppen von links nach rechts dargestellt.

Unter den getroffenen Annahmen ist die Biogasgewinnung und energetische Nutzung günstiger bei Speiseresten, Rasenschnitt, Citrusfrüchten und Primärschlamm. Die Konversion via HTC ist günstiger bei Rübenschnitzeln, Bioabfall, Maissilage, Biertreber, Bioabfällen mit Strauchschnitt, Stroh, Faulschlamm, Laub und Holzspänen.

Die Ergebnisse der Vergleichsrechnungen zeigen, dass bei Substraten, die ein hohes Methangaspotenzial besitzen (hier insbesondere Speisereste), die Konversion zu HTC-Biokohle keinen Vorteil bringt. Überraschend ist das Ergebnis für die Maissilage, bei der als einem klassischen Substrat für Biogasanlagen ein anderes Ergebnis erwartet werden konnte als der relative energetische Vorteil der Konversion zu HTC-Biokohle.

Bei Biomasse, die durch ihre holzige Struktur nur zu einem geringen Anteil in Methan umgesetzt werden kann, ergibt der Vergleich der beiden Prozessketten einen deutlichen Vorteil der Konversion zu HTC-Biokohle. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass gerade trockene holzige Biomassen, wie z. B. die Holzspäne oder Stroh, auch ohne den Umwandlungsschritt zur HTC-Biokohle bei thermischer Verwertung ein hohes energetisches Potenzial aufweisen.

Bei den Speiseresten ergeben sich kaum Zweifel an den Vorteilen einer energetischen Verwertung durch die Konversion in einer Biogasanlage zu Methan. Jedoch muss bei einer weiterführenden Betrachtung z. B. der Energieaufwand für die Hygienisierung dieses Stoffstroms einbezogen werden.

Die Citrusfrüchte wurden, analog zu den HTC-Versuchen, inklusive Fruchtsaft auf ihr Methangaspotenzial hin untersucht. Es ist davon auszugehen, dass ausgepresste Schalen eine geringere Gasausbeute erbringen als die getestete Marktabfallcharge der ganzen Früchte. Eine Wiederholung der Versuchsreihe mit technisch anfallenden Industrieabfällen wird voraussichtlich andere Ergebnisse hervorbringen.

Bemerkenswert ist es aber, dass sich auch bei den im Hinblick auf die Bewertung der HTC getroffenen konservativen Annahmen die Carbonisierung von Bioabfällen aus Haushalten, eines organischen Industrieabfalls wie Biertreber und von Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen wie Rübenschnitzeln und Maissilage als energetisch vorteilhaft herausgestellt hat.

Ferner ist darauf hinzuweisen, dass die zugrunde gelegten Ausbeuten der HTC- Biokohlen im Mittel bei 497,6 kg/Mg TM liegen. Substratabhängig liegt dieser Wert zwischen 264,9 und 699,2 kg/Mg TM. Dies sind erste Ergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierung, bei denen bisher keine systematische und substratabhängige Optimierung stattfand.

Schließlich sei betont, dass sich die energetischen Vorteile der Konversion von Biomasse via Vergärung nur dann ergeben, wenn eine Kraft-Wärme-Kopplung stattfindet und die entstehende Wärme auch wirklich genutzt wird. Ohne Wärmenutzung läge hier die errechnete Endenergie bei den angesetzten gleichen Wirkungsgraden für die elektrische und thermische Energiegewinnung um 50 % niedriger. Die Konversion über die HTC wäre damit für alle Substrate günstiger.

In der nachfolgenden Abbildung 14.2 ist die Kohlenstoffeffizienz der beiden untersuchten Konversionspfade aufgetragen.

Beim Vergleich der Kohlenstoffeffizienz zeigen sich die Vorzüge des Konversionspfads über die HTC. Bei dieser Betrachtungsweise ergibt sich nur für die Speisereste eine bessere Kohlenstoffeffizienz in der Prozesskette mit der Vergärung. Bei allen anderen Verfahren ist die HTC günstiger.

In erster Näherung ergibt sich aus der Abbildung 14.2, dass bei der Verwendung von HTC-Biokohle bei den der feuchten Biomassen (u. a. organische Siedlungsabfälle) der eingebrachte Kohlenstoff ca. 25 bis 50 % effizienter ausgenutzt wird als bei der Erzeugung von Biogas.

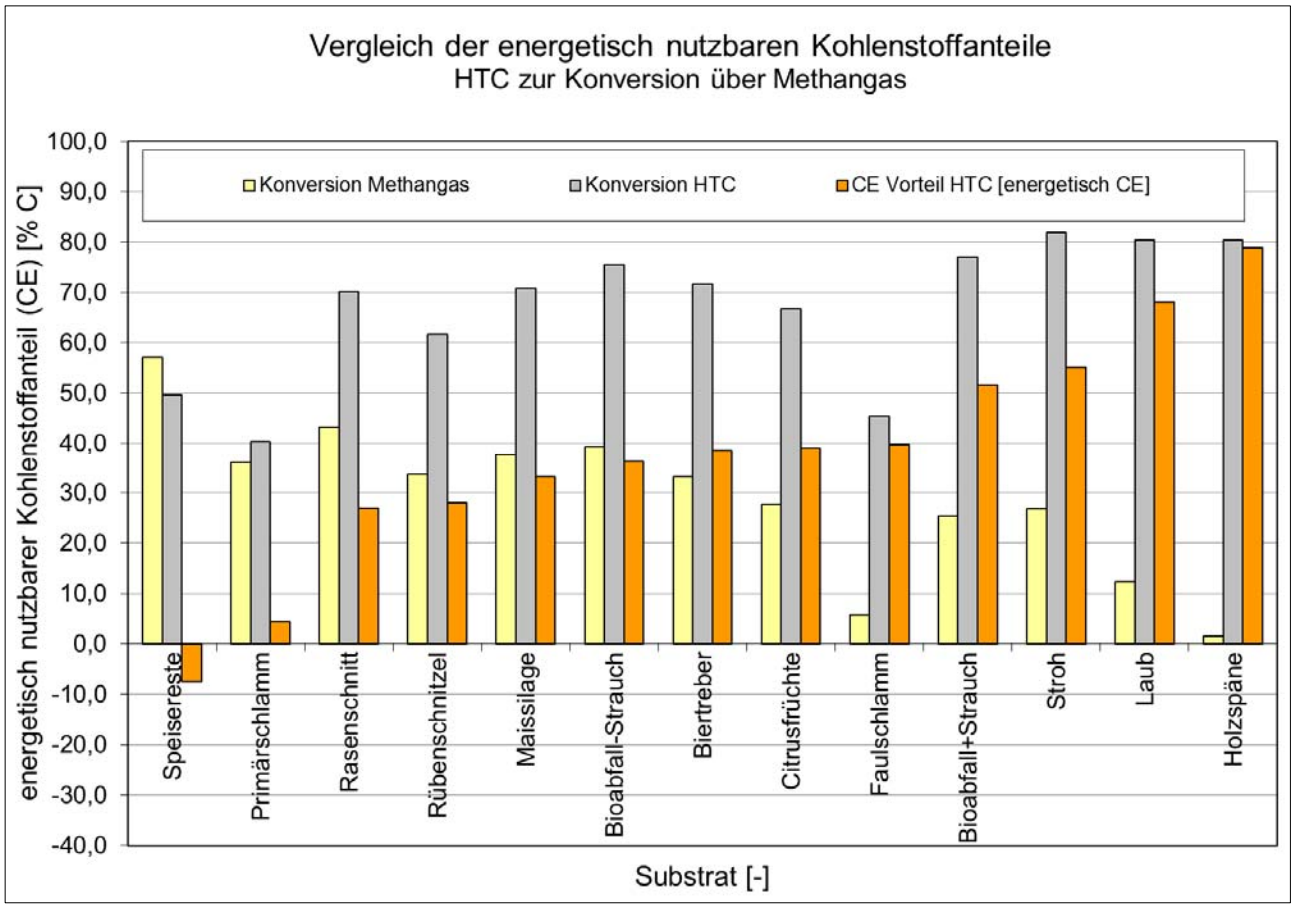

Abbildung 14.2: Darstellung des Vergleichs der energetischen Kohlenstoffeffizienz (CE)

Allerdings ist diese Betrachtung der Kohlenstoffeffizienz unvollständig, weil sie nur auf den für die Energieproduktion verfügbaren Kohlenstoffanteil des Inputs abstellt. Im Hinblick auf die Beurteilung der Klimarelevanz der Verfahren wäre es richtiger, wenn die Gesamt-CO_2-Freisetzung pro produzierter kWh ermittelt würde.

Bei dieser ersten Betrachtung wurden außerdem die Nebenprodukte der Konversionsverfahren vernachlässigt. Hier ergäben sind weitere noch nicht quantifizierte Vor- und Nachteile für beide Konversionspfade.

Gerade bei der Vergärung wird der nicht zu Biogas umgesetzte Kohlenstoff (ca. 40 %) in Form des Gärrests als Dünger und Humusgrundsubstanz auf den Anbauflächen ausgebracht. Dies wird häufig als Vorteil der Vergärung gesehen. Nachteilig ist dagegen zu werten, dass durch unkontrollierte Umsetzungsprozesse des Gärrests nicht nur CO_2 in die Atmosphäre abgegeben wird, sondern auch zusätzlich die weitaus klimaschädlichen Gase CH_4 (25 CO_2-Äquivalente) und N_2O (298 CO_2-Äquivalente) freigesetzt werden. Für einen vollständigen Verfahrensvergleich bedarf es deshalb einer Ökobilanzierung beider Konversionstechniken.

15 Zusammenfassung

15.1 Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die zunehmende Nachfrage nach Energie und die damit zu erwartenden Engpässe bei der Energieversorgung führen dazu, dass auch die energetische Nutzung von Bioabfällen forciert wird. Bisher wurden Bioabfälle aus Haushaltungen entweder kompostiert und stofflich verwertet oder über die Prozesskette Vergärung mit anschließender Energieerzeugung in BHKW energetisch genutzt. Der Markt für Komposte ist in Deutschland jedoch recht klein. Damit wird die Energiegewinnung aus organischen Abfällen in Biogasanlagen zunehmend interessant. Der energetische Wirkungsgrad der Vergärungsanlagen erscheint aber insbesondere dann, wenn nur elektrische Energie gewonnen wird, bezogen auf den Gesamtenergiegehalt der organischen Abfälle verhältnismäßig gering.

Im Kontext der Effizienzsteigerung beim Einsatz erneuerbarer Energien wurde die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) am Potsdamer Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm/Potsdam unter der Leitung von Professor M. Antonietti, Direktor der Abteilung Kolloidchemie, wiederentdeckt und weiterentwickelt. Die HTC basiert auf dem natürlichen Prozess der Inkohlung von organischem Material, welcher über lange Zeiträume hinweg unter geologischen Einflüssen stattfand.

Unter Hydrothermaler Carbonisierung kann die Verkohlung organischer Materialien in wässriger Phase unter erhöhten Temperaturen und Drücken verstanden werden. Bei der Hydrothermalen Carbonisierung wird pflanzliche Biomasse in wässriger Suspension unter Druck und Luftabschluss bei 180 °C bis 220 °C für vier bis zwölf Stunden erhitzt. Der Kohlenstoff, der in dem Pflanzenmaterial gebunden war, liegt nach der Konversion in Form von Kohlepartikeln vor.

Der Hydrothermalen Carbonisierung liegt, vereinfacht gesehen, die Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) und Kohlendioxid (Decarboxylierung) aus Kohlenhydraten zugrunde. Die Energiebilanz dieser Reaktion ist exotherm. Die entstehende HTC-Biokohle (HTC-Biochar) kann verbrannt oder den bekannten industriellen Verwertungsschritten von Braunkohle zugeführt werden.

Dieser Konversionsprozess bietet die Möglichkeit Biomasse dort einzusetzen, wo die darin enthaltene Energie wirksamer genutzt werden kann als in den vorgenannten Verfahren.

Im Hinblick auf eine nachhaltige Umweltvorsorge sind Nutzungskonkurrenzen bei der Verwendung von Biomasse möglichst zu vermeiden. Insbesondere sollte keine Konkurrenzsituation zwischen der Nahrungsmittelproduktion und der energetischen Nutzung von Biomasse geschaffen werden.

In dieser Studie wurde deshalb der Schwerpunkt der Arbeiten auf die Untersuchung von organischen Siedlungsabfällen gelegt.

15.2 Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Der Einsatz der Hydrothermalen Carbonisierung bei der energetischen Verwertung von Bioabfällen wurde in vier miteinander verbundenen Aufgabenblöcken untersucht, um zum einen zu klären, ob die Anwendung des Verfahrens bei organischen Siedlungsabfällen energetisch und wirtschaftlich interessant ist, und um zum anderen die Voraussetzungen für eine Umsetzung in den technischen Maßstab zu schaffen.

Den Schwerpunkt des Projekts bildeten die Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung einschließlich der Untersuchungen der Input- und Output-Materialien, die im Labor für Abfallwirtschaft des Fachgebiets Abfallwirtschaft und Deponietechnik am Standort Höxter der Hochschule Ostwestfalen-Lippe durchgeführt wurden.

Im Fachgebiet Wassertechnologie des Standortes Höxter wurden die Zusammensetzung der flüssigen Phase der HTC in abwassertechnischer Hinsicht analysiert und verschiedene Möglichkeiten der aeroben und chemisch-physikalischen Reinigung erprobt. Das Max-Planck-Institut in Golm hat seine grundlagenwissenschaftlichen Erkenntnisse in das Projekt eingebracht, wesentliche Hinweise zur Prozessführung gegeben und ausgewählte HTC-Biokohlen analysiert. Herr Dr. Lehmann, Beratender Ingenieur, Berlin, hat die Projektgruppe während der gesamten Projektkaufzeit verfahrenstechnisch beraten, Messungen zur Energiefreisetzung durchgeführt und ein Konzept für einen kontinuierlichen HTC-Prozess entwickelt.

Die Versuche zur Carbonisierung wurden Labor des Fachgebiets Abfallwirtschaft und Deponietechnik in einem Autoklav mit einem Volumen von 25 L durchgeführt, der mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) ausgestattet wurde. Während der Projektlaufzeit wurden mehr als 150 Versuche vorgenommen und die entstandenen Produkte analysiert. Die Versuche erfolgten als Batch-Versuche (Chargenbetrieb).

Bei allen HTC-Versuchen wurden die physikalischen Parameter Temperatur, Druck und Energieeintrag kontinuierlich aufgezeichnet. Das entstehende Gas wurde aufgefangen, nach der Carbonisierung wurde die HTC-Biokohle entwässert. Es wurden regelmäßig Analysen zur Zusammensetzung und zum Gasbildungspotenzial der Input-Materialien wie auch zur Zusammensetzung der festen Phase der HTC-Biokohle vorgenommen. Ferner wurden die flüssige Phase und die Gasphase analysiert. Den Abschluss der Arbeiten bildeten Gärtests zur Überprüfung der anaeroben Abbaubarkeit der flüssigen Phase des HTC-Outputs.

Als Standardsubstrate zur Erprobung und Optimierung der Versuchsbedingungen wurden Mischungen aus Maissilage, Rübenschnitzeln, Gärresten und Stroh eingesetzt. Bioabfälle aus der Grünen Tonne, Grünschnitt (Rasen- und Strauchschnitt) und Laub waren die schwerpunktmäßig untersuchten Stoffgemische der organischen Siedlungsabfälle. Aus dem Bereich der Gewerbe-/Industrieabfälle kamen Citrusfrüchte, Speisereste, Biertreber, und Holzspäne zum Einsatz. Außerdem wurde das Verhalten von stark wasserhaltigen Substraten wie Gärreste aus Biogasanlagen und Klärschlammen aus kommunalen Kläranlagen in der HTC überprüft.

15.3 Ergebnisse und Diskussion

Die generellen Ergebnisse der Versuche zur Hydrothermalen Carbonisierung können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Carbonisierungen waren mit den meisten Materialien erfolgreich. Die erzeugten Materialien („HTC-Biokohlen“) sind in den meisten Fällen hinsichtlich ihrer Hauptbestandteile und der Brennwerte als braunkohleartig zu bezeichnen.

- Die Wirkungen der Hydrothermalen Carbonisierung können mit drei sich ergänzenden Methoden beschrieben werden:

- Das Ausmaß der Carbonisierung wird im Inkohlungsdiagramm dargestellt, in dem die Molverhältnisse H/C und O/C der Input- und Output-Materialien aufgetragen werden. Der Vergleich der Elementgehalte (CHNO) der Input-Materialien und der HTC-Biokohlen gibt klare Hinweise auf das Ausmaß der erfolgten Carbonisierung. Die Vektorlänge der Verbindung der H/C- und O/C-Molverhältnisse der Input-Materialien und der HTC-Biokohlen zeigt die Intensität der Carbonisierung.

- Die Zunahme der Energiedichte infolge der Carbonisierung wird im Kohlenstoff-Brennwert-Diagramm beim Vergleich der Input- und Output-Materialien erkennbar.

- Zur Beurteilung der Kohlenstoffeffizienz muss die Verteilung des Kohlenstoffs in den drei Produktphasen – HTC-Biokohle, Prozesswasser und Prozessgas – erfasst werden.

- Nach den bisherigen Erkenntnissen der Untersuchungen im Fachgebiet wird bei Bioabfällen der Großteil (ca. 75 %) des eingesetzten Kohlenstoffs in Form von Braunkohlepartikeln durch die Reaktion im festen Reaktionsprodukt eingebettet. Ein Teil des Kohlenstoffs, je nach Reaktionsbedingungen ca. 20 %, verbleibt innerhalb der flüssigen Phase. Der geringe Rest (ca. 5 %) ist in der Gasphase wieder zu finden.

- Bei den Bilanzierungen zur Bestimmung der Kohlenstoffeffizienz ist auf den Zweck der Carbonisierung abzustellen. Eine energetische Nutzung der Bioabfälle erfordert eine andere Bilanzierung als eine Nutzung der HTC-Biokohlen als Bodenverbesserungsmittel.

Die Versuche mit den Standardsubstraten führten zu den folgenden Ergebnissen:

- Die HTC-Biokohlen aus Standradsubstraten wiesen Molverhältnisse und Energiedichten im Bereich der Braunkohle-Referenz auf.

- Die Ausmaß der Carbonisierung (Intensität der Umsetzung) ist substratspezifisch, wie der unmittelbare Vergleich der Versuche mit den beiden Standardmischungen zeigte.

- Die Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie eine Verlängerung der Reaktionszeit führen zu einer erhöhten Carbonisierung und Energieverdichtung.

- Eine Umsetzung in Dampfphase anstatt in Wasserphase bewirkt eine verminderte Umsetzung der Biomasse.

- Mit einer Steigerung der Intensität (Ausmaß der Carbonisierung) geht eine Abnahme der Kohlenstoffanteile in der festen Phase (HTC-Biokohle) einher.

Die Auswertungen der Carbonisierungsversuche mit den organischen Siedlungsabfällen lassen folgende Aussagen zu:

- Die Carbonisierungsversuche mit verschiedenen organischen Siedlungsabfällen haben gezeigt, dass auch diese Abfallteilströme, deren Zusammensetzung in einem weiten Spektrum schwanken kann, gut carbonisierbar sind.

- Die resultierenden HTC-Biokohlen können grundsätzlich als braunkohleartig (Elementgehalte, Brennwert) charakterisiert werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass auch Bioabfallgemische mit erheblichen Verunreinigungen (u. a. Straßenkehricht) grundsätzlich carbonisierbar sind.

- Küchenabfälle (Charge 3) und Strauchschnitt waren – neben den Speiseresten – in den ersten, orientierenden Versuchen sehr gut carbonisierbar. Der spezifische Energiegehalt lag nach der Konversion höher als bei der Braunkohle-Referenz.

- Die spezifische Energieverdichtung (bezogen auf die gesamte Trockenmasse) ist im Endergebnis abhängig von der Qualität der Ausgangssubstrate, hierbei ist besonderes Augenmerk auf die anorganischen Verunreinigungen zu richten. Für die Interpretation der Carbonisierungsversuche sollten die Energiegehalte auch auf die organische Trockensubstanz bezogen werden.

- Die Kohlenstoffausbeute in der festen Phase (HTC-Biokohle) ist stark substratabhängig. Die C-Ausbeute der HTC-Biokohle aus Speiseresten lag bei marginalen 48,5 %. Die weiteren HTC-Biokohlen aus den organischen Siedlungsabfällen hingegen weisen ein Spektrum zwischen 65 und 77 % auf.

Die Versuche mit den anderen Substraten haben die generellen Ergebnisse der Carbonisierungen mit Standardsubstraten bestätigt und Aufschlüsse über das Verhalten verschiedener Substratgruppen geliefert:

- Bei den systematischen Untersuchungen der Abhängigkeiten von Reaktionstemperatur und -verweilzeit in den Versuchsreihen Biertreber und Rübenschnitzel konnte festgestellt werden, dass eine Steigerung der Reaktionstemperatur von 10 °C näherungsweise einer Verdopplung der Verweilzeit entspricht.

- Ferner zeigte sich bei der Intensivierung der Umsetzung durch eine Erhöhung der Reaktionstemperaturen meist eine geringere C-Ausbeute in der HTC-Biokohle. Ein weiterer Effekt war ein Anstieg von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase.

- Bei der Intensivierung der Carbonisierungsprozesse sind Substratabhängigkeiten erkennbar geworden. Harte Biomassen (Stroh und Gärrest) benötigen eine erhöhte Aufschlusstemperatur, um eine intensive Umsetzung der Biomasse zu erreichen. Die Konversion bei Reaktionstemperaturen < 200 °C weist nur eine mäßige Erhöhung der Energiedichte auf. Bei Reaktionstemperaturen über 200 °C sind auch harte Biomassen gut carbonisierbar.

- Hervorragend waren Monosubstrate, Citrusfrüchte und Speisereste carbonisierbar. Gut bis sehr gut konnten Biertreber, Bioabfälle, Grünschnitt, Stroh, Holzspäne und Laub carbonisiert werden, während die Energieverdichtung von Klärschlamm und Gärresten nur gering ausfiel.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Entwässerungsverhaltens von HTC-Biokohle aus verschiedenen Ausgangssubstraten können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Entwässerungsgeschwindigkeit sowie die erzielbare Restfeuchte sind substratabhängig.

- Die meisten HTC-Biokohlen lassen sich in sehr kurzer Zeit entwässern. Die erzielten Restfeuchten reichten von 60 % bis zu unter 30 % FS.

- Im Vergleich zu den getesteten Ausgangssubstraten ist das Entwässerungsverhalten der resultierenden HTC-Biokohlen wesentlich verbessert.

- Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bei den Carbonisierungsversuchen wirkt sich positiv auf das Entwässerungsverhalten der HTC-Biokohlen aus.

Die Analysen der flüssigen Phase und die Untersuchungen zum Abbauverhalten sowie zu den Reinigungsmöglichkeiten zeigten, dass die flüssige Phase gut entsorgt werden kann:

- Die flüssige Phase hat nach der Carbonisierung hohe TOC- und CSB-Gehalte, die in der Regel deutlich über 10.000 mg TOC/L und 15.000 mg O_2/L für den CSB liegen.

- Mit einer Kombination von aerober biologischer Behandlung und chemisch-physikalischer Nachbehandlung können übliche Einleitungsbedingungen problemlos eingehalten werden.

- Die flüssige Phase besitzt als Reaktionsprodukt u. a. einen nicht unerheblichen Anteil an organischen Säuren und ist gut anaerob umsetzbar. Hierdurch ist außerdem eine energetische Verwertung der flüssigen Phase in Form von Methan (CH_4) möglich.

Die freigesetzten Prozessgase können wie folgt quantifiziert und qualifiziert werden:

- Das freigesetzte Reaktions-Gasvolumen liegt in einer Größenordnung von ca. 40 - 50 L/kg TS.

- Das freigesetzte Gas besteht dominierend aus Kohlendioxid.

Für die Prozessführung und zur Abschätzung des Energiebedarfs der HTC ist das Ausmaß der bei der Carbonisierung freigesetzten Energie von Bedeutung. Hier ergaben die Batch-Versuche folgendes:

- Die energetische Bilanzierung mittels der Messung der eingetragenen elektrischen Energie bei Füllung des Reaktors mit Wasser und mit Biomasse, die nötig war zur Aufrechterhaltung der Reaktorinnentemperatur, ergab mit den beschränkten messtechnischen Möglichkeiten, dass bei der Hydrothermalen Carbonisierung der Standardsubstrate etwa 7.000 kJ/kg als Wärme freigesetzt werden.

- Die Energiegehaltsbetrachtung über den Vergleich des Energiegehalts der Inputmaterialien und der HTC-Biokohlen führten auf einen mittleren Brennwertverlust von ca. 5.000 kJ/kg TS bei den Standardsubstraten. Dies entspräche etwa 30 % der in den Input-Materialien enthaltenen Energie.

- Allerdings ist bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt, dass sich ein erheblicher Teil der Energie noch in den in der flüssigen Phase gelösten Stoffen befindet.

- Eine Energiegehaltsbilanzierung führt unter der Annahme, dass die gelösten und kolloidal vorliegenden Inhaltsstoffe den gleichen Brennwert haben wie die HTC-Biokohlen zu dem Ergebnis, dass im Mittel nur etwa 10 % der in den Input-Materialien vorhanden Energie als Wärme freigesetzt wird.

- Da die in der flüssigen Phase gelösten Inhaltsstoffe aber relativ sauerstoffreich sind und eine Elementzusammensetzung wie die Input-Materialien aufweisen, ist es als wahrscheinlich anzunehmen, dass die tatsächlich freigesetzte Wärmeenergie zwischen 10 und 20 % der Energiegehalte der Input-Materialien betragen wird.

Die durchgeführten Untersuchungen und Berechnungen zur Energieeffizienz der Hydrothermalen Carbonisierung im Vergleich zur Vergärung können wie folgt resümiert werden:

- Die Vergleichsberechnungen wurden für 13 Ausgangssubstrate durchgeführt. In die Berechnungen gingen die Versuchsergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierung und der Vergärung der Ausgangssubstrate ein.

- Für die Vergleichrechnungen wurden die gewinnbaren Endenergien bei Hydrothermaler Carbonisierung der Biomassen und anschließender energetischer Nutzung in einem Biomasseheizwerk (Wirkungsgrad 89 %) und bei Vergärung und anschlie-

ßender energetischer Nutzung in einem Blockheizkraftwerk (Wirkungsgrad 84 %) miteinander verglichen.

- Unter den getroffenen Annahmen ist die Biogasgewinnung und energetische Nutzung günstiger bei Speiseresten, Rasenschnitt, Citrusfrüchten und Primärschlamm. Die Konversion via HTC ist günstiger bei Rübenschnitzeln, Bioabfall, Maissilage, Biertreber, Bioabfällen mit Strauchschnitt, Stroh, Faulschlamm, Laub und Holzspänen.

- Die Ergebnisse der Vergleichsrechnungen zeigen, dass bei Substraten, die ein hohes Methangaspotenzial besitzen (hier insbesondere Speisereste), die Konversion zu HTC-Biokohle keinen Vorteil bringt.

- Bei Biomasse, die durch ihre holzige Struktur nur zu einem geringen Anteil in Methan umgesetzt werden kann, ergibt der Vergleich der beiden Prozessketten einen deutlichen Vorteil der Konversion zu HTC-Biokohle. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass gerade trockene holzige Biomassen, wie z. B. die Holzspäne oder Stroh, auch ohne den Umwandlungsschritt zur HTC-Biokohle bei thermischer Verwertung ein hohes energetisches Potenzial aufweisen.

- Bemerkenswert ist es aber, dass sich auch bei den im Hinblick auf die Bewertung der HTC getroffenen konservativen Annahmen die Carbonisierung von Bioabfällen aus Haushalten, eines organischen Industrieabfalls wie Biertreber und von Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen wie Rübenschnitzeln und Maissilage als energetisch vorteilhaft herausgestellt hat.

- Schließlich sei betont, dass sich die energetischen Vorteile der Konversion von Biomasse via Vergärung nur dann ergeben, wenn eine Kraft-Wärme-Kopplung stattfindet und die entstehende Wärme auch wirklich genutzt wird. Ohne Wärmenutzung läge hier die errechnete Endenergie bei den angesetzten gleichen Wirkungsgraden für die elektrische und thermische Energiegewinnung um 50 % niedriger. Die Konversion über die HTC wäre damit für alle Substrate günstiger.

15.4 Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen zur Hydrothermalen Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle mit dem Ziel der energetischen Beurteilung dieses Konversionspfades haben zu drei wesentlichen Ergebnissen geführt:

- Die Hydrothermale Carbonisierung konnte bei den meisten der untersuchten Biomassen einschließlich realer Bioabfälle erfolgreich durchgeführt werden.

- Bei den erfolgreich carbonisierten Biomassen führte die Hydrothermale Carbonisierung zu einer energiereichen HTC-Biokohle, die in ihren Eigenschaften mit Braunkohle verglichen werden kann, und die sehr gut zu entwässern ist.

- Die Konversion von Biomasse über die HTC und die anschließende energetische Nutzung der HTC-Biokohle ist bei vielen Substraten energetisch effizienter als die Vergärung dieser Substrate und die Verwertung des Biogases in Blockheizkraftwerken.

Allerdings sind vor der gesicherten großtechnischen Umsetzung der Hydrothermalen Carbonisierung noch einige grundlegende Fragen im halbtechnischen Maßstab zu klären:

- Die energieautarke Prozessführung wird nur möglich sein, wenn die Konversion in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor durchgeführt wird. Die sich real ergebende Wärmefreisetzung in Höhe von vermutlich deutlich unter 20 % der Energie der meisten Inputmaterialien erfordert ein effizientes Wärmemanagement.

- Die Prozessführung ist für die verschiedenen Substrate im Hinblick auf das angestrebte Konversionsziel zu optimieren. Bei der energetischen Nutzung der Biomassen stehen neben hohen Raum-Zeit-Ausbeuten auch Fragen der mit den HTC-Biokohlen nutzbaren Energie im Vordergrund.

- Darüber hinaus ist die gesamte Prozesskette - von der Aufbereitung der Biomasse über die Konversion bis zur Entwässerung, Trocknung und Konfektionierung der HTC-Biokohlen - in die Optimierungsüberlegungen einzubeziehen.

Trotz dieser verfahrenstechnischen Herausforderungen ist aber nach dem derzeitigen Kenntnisstand davon auszugehen, dass die Hydrothermale Carbonisierung künftig einen nicht unerheblichen Beitrag zur energetischen Nutzung von Biomasse leisten wird.

Literaturverzeichnis

ABWASSERTECHNISCHE VEREINIGUNG (ATV), 1996: ATV-Handbuch Klärschlamm, 4.Auflage
Verlag Ernst & Sohn, Berlin

ANTONIETTI, M., 2009: Wissenschaftliche Grundlagen der hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse
in: Energie und Rohstoffe aus landwirtschaftlichen Reststoffen – Hydrothermale Carbonisierung ein geeignetes Verfahren?
Fachtagung, Johann Heinrich von Thünen-Instituts (vTI), Berlin, 05. März 2009

BEHRENDT, F., 2006: Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen
Institut für Energietechnik, Technische Universität Berlin
Studie im Auftrag der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung
Projektnummer 114-50-10-0337/05-B

BELUSA, T.; FUNKE, A.; BEHRENDT, F.; ZIEGLER, F., 2009: Hydrothermale Carbonisierung und energetische Nutzung von Biomasse – Möglichkeiten und Grenzen
in: Hydrothermale Carbonisierung, Gülzower Fachgespräche, Band 33
Fachagentur Nachwachsend erohstoffe e.V., Gülzow

BERGIUS, F., 1928: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung
Die Naturwissenschaften, Heft 1, 16. Jahrgang

BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU); UMWELTBUNDESAMT (UBA), 2009: Ökologisch sinnvolle Verwertung von Bioabfällen - Anregungen für kommunale Entscheidungsträger
Herausgeber: BMU, Berlin

DIN 38414-8, 1985-06: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung des Faulverhaltens (S 8)

HANDTKE, M., 2009: Untersuchungen zur verbesserten Entsorgung von Klärschlämmen nach einer Vorbehandlung durch Thermodruckhydrolyse oder Hydrothermale Carbonisierung
Diplomarbeit am Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik, Studiengang Umweltingenieurwesen, Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik, Hochschule Ostwestfalen-Lippe

HELLMANN, D.-H.; RIEGLER, G., 2003: Maschinentechnik in der Abwasserreinigung: Verfahren und Ausrüstung
WILEY-VHC Verlag, Weinheim

IFEU-INSTITUT HEIDELBERG (IFEU), ÖKO-INSTITUT DARMSTADT (ÖKO-INSTITUT), 2010: Klimaschutzpotenziale der Abfallwirtschaft
Am Beispiel von Sieldungsabfällen und Altholz
Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes, des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und des BDE
Darmstadt, Heidelberg, Berlin

JENBACHER, 2010: Onlinedatenblatt: Jenbacher Baureihe 2
http://www.gepower.com/prod_serv/products/recip_engines/de/downloads/type2_de_sep05.pdf
Dateidownload vom 10.03.2010
GE Energy Jenbacher Gasmotoren, Österreich

KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (KTBL), 2005:
Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen
KTBL-Heft 50, 1. Auflage, Darmstadt

MÜLLER AG HOLZFEUERUNG, 2010: persönliche Mitteilung der Betriebsdaten,
Pascal Wyser

RAMKE, H.-G., 2004: Materialspezifische Anforderungen an die Abfallanalytik gemäß Abfallablagerungs- und Deponieverordnung
in: Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2004 – Neue Entwicklungen in der Abfall- und Altlastenuntersuchung
BEW-MUNLV-Seminar, BEW Bildungsstätte Essen, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW

RAMKE, H.-G., 2008: Plausibilitätskontrollen in der Analytik von Zuordnungsparametern fester Siedlungsabfälle
in: Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2008 – Neue Entwicklungen in der Abfall- und Altlastenuntersuchung
BEW-MUNLV-Seminar, BEW Bildungsstätte Essen, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW

STAB, A., 2008: Untersuchungen zur nachhaltigen Bodenbewirtschaftung mittels der Methode der Terra Preta bei Verwendung von hydrothermal carbonisiertem organischem Material
Diplomarbeit am Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik, Studiengang Umweltingenieurwesen, Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik, Hochschule Ostwestfalen-Lippe

SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN (SRU), 2007: Klimaschutz durch Biomasse
Sondergutachten
Erich Schmidt Verlag, Berlin

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 CO_2 problem?
New Journal of Chemistry, 31. Jahrgang

UMWELTBUNDESAMT (UBA), 2007: Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle
Forschungsbericht 205 33 313 UBA-FB 000959
Ifeu-Institut für Energie- und Umweltforschung, Heidelberg
Öko-Institut für angewandte Ökologie, Darmstadt
Texte 04/07 des Umweltbudesamtes, Berlin

VDI-RICHTLINIE 4630, 2006: Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche
Verein Deutscher Ingenieure, Beuth Verlag, Berlin

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI), 2006: VDI-Wärmeatlas
10. Auflage, Springer Verlag, Berlin