

Abschlussbericht für das Projekt HydroCarb

Modellhaftes Zeigen der energetischen Verwertung von organischen Rest- und Abfallstoffen mit dem Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung

Projektlaufzeit: 01.07.2007 - 31.12.2009



Fördernummer DBU-AZ 25656

Projektdurchführung

Willi Schlitt GmbH & Co. KG, 36320 Kirtorf-Arnshain

Kooperationspartner

Rößner Maschinenbau GmbH, 36304 Alsfeld

MMEW, Fachhochschule Gießen-Friedberg, 35390 Gießen

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25656	Referat	35	Fördersumme	404.400 €
Antragstitel		Modellhaftes Zeigen der energetischen Verwertung von organischen Rest- und Abfallstoffen mit dem Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung			
Stichworte		Hydrothermale Carbonisierung, Verwertung organischer Reststoffe, Energiegewinnung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
2 Jahre	01.07.2007	31.12.2009			
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger		Willi Schlitt GmbH & Co KG Kirtorfer Strasse 17 36320 Kirtorf		Tel	06635 7410
				Fax	
				Projektleitung	Rainer Schlitt
				Bearbeiter	Rainer Schlitt
Kooperationspartner		Rößner Maschinenbau GmbH Alte Liederbacher Straße 17 36320 Kirtorf Fachhochschule Gießen-Friedberg MMEW Wiesenstraße 14 35390 Gießen			
Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens					
<p>Die Hydrothermale Carbonisierung ist ein von Prof. Antoniotti (Max Plank Institut) untersuchtes Verfahren, bei dem aus organischen Reststoffen ein braunkohleähnliches Produkt mit hohem Brennwert erzeugt wird. Die Energieeffizienz ist hierbei höher als bei anderen Verfahren der energetischen Verwertung organischer Produkte, wie zum Beispiel der Biogasgewinnung oder der Herstellung von Biotreibstoff.</p> <p>Zielsetzung dieses Projekts ist es, besagtes Verfahren im Technikumsmaßstab nachzuweisen, und bestehende Defizite zu korrigieren, um so eine großtechnische Durchführung des Verfahrens zu ermöglichen. Ausgangspunkt sind erfolgreiche Untersuchungen im Labormaßstab.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Die Arbeitsteilung innerhalb der Projektgruppe ist wie folgt: Die Schlitt GmbH & Co KG führt verfahrenstechnische Untersuchungen mit dem Ziel der Prozessoptimierung durch. Hierzu gehören die Konzeptionierung und Planung der Reaktortechnik, der Aufbau sowie das Einfahren der Reaktoren sowie Durchführung von Testreihen.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Die Reaktorsteuerung, der Trocknungs- und Konfektionierungsprozess und die Produktvor- und -nachbehandlung fallen in das Aufgabengebiet der Rößner Maschinenbau GmbH.

Der wissenschaftliche Entwurf des Reaktionsprozesses, die wissenschaftliche Begleitung der einzelnen Testphasen, sowie Untersuchungen zu den energetischen- und chemischen Eigenschaften der erzeugten Produkte wird von der FH Gießen-Friedberg durchgeführt.

Zeitlich wird das Projekt in fünf Phasen gegliedert. In der ersten Phase werden Planungs- und Entwicklungstätigkeiten durchgeführt. Die zweite Phase dient dem eigentlichen Bau der Reaktortechnik, sowie der Einleitung des Betriebsgenehmigungsverfahrens.

Phase 3 dient der Inbetriebnahme der Anlage und der Durchführung erster Testreihen. In der vierten Phase werden weitere Testreihen mit dem Ziel der Prozessoptimierung getätigt. In der letzten Phase des Projekts soll an der Steuerungsoptimierung, der Automatisierung der Vor- und Nachbehandlung der Produkte und dem Aufbau eines Lieferanten- und Abnahmenetzwerks gearbeitet werden.

Ergebnisse und Diskussion

In umfangreichen Untersuchungen zum HTC-Reaktionsprozess im Labormaßstab wurden wichtige Grundlagenergebnisse generiert. Demnach ist ein großes Spektrum von rohen Biomassen carbonisierbar. Das Temperaturfenster der Reaktion sollte im Bereich zwischen 185° bis 220°C liegen; der Druck bei bis zu 25 bar. Durch Steigerung von Reaktionstemperatur und Druck entsteht ein größerer Anteil an Prozessgas, überwiegend CO₂

Es wurde festgestellt, dass durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 170° C auf 185° C der Brennwert um 0,9 MJ/kg gesteigert werden; bei einer Erhöhung um weitere 15 ° C noch mal um 0,5 MJ/kg. Ebenso konnte der Brennwert durch eine thermische Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien bei 105 ° C in Wasser mit Zitronensäure gesteigert werden.

Entgegen der Resultate aus bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten konnte bei Einsatz von Zitronensäure als Katalysator jedoch keine Beschleunigung der Reaktion und damit eine verbesserte Brennwertsteigerung festgestellt werden. Damit kann eine katalytische Wirkung von Zitronensäure bei der thermischen Vorbehandlung ausgeschlossen werden. Demgegenüber hat der Einsatz von mineralischer Säure die ablaufenden Reaktionen erfolgreich katalysiert.

Die Wiederverwendung des Prozesswassers hat keine negativen Auswirkungen auf die Reaktion, ist sogar eher vorteilhaft. Das Prozesswasser ist sowohl aerob als auch anaerob abbaubar. Das entstehende Abgas muss gereinigt bzw. gefiltert werden.

Nach den umfangreichen Laboruntersuchungen erfolgte die Projektierung der HTC-Anlage. Es wurde der Verfahrensablauf festgelegt und der Reaktor konstruiert und gefertigt. Entgegen der Planung aus dem Projektantrag, wonach ein Batchverfahren genutzt werden sollte, entschied sich das Projektteam aufgrund der besseren Betriebswerte für einen Reaktor im diskontinuierlichen Durchlaufbetrieb. Die Technikumsanlage, bestehend aus Reaktor und Peripherie, wurden im Rahmen des Projektes fertiggestellt.

Es wurden umfangreiche Untersuchungen mit der Versuchsanlage gefahren und verschiedenste biogene Ausgangsmaterialien erfolgreich zu Biokohle umgewandelt. Die Resultate lassen die Erwartung zu, dass sich mit Reststoffen aus Land- und Forstwirtschaft sowie der Landschaftspflege eine saisonunabhängige Auslastung einer HTC-Anlage gewährleisten lässt.

Sowohl energetische als auch wirtschaftliche Betrachtungen lassen den Schluss zu, dass das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung nicht nur CO₂-neutral, sondern auch profitabel zur Energiegewinnung auf dem Wärmemarkt eingesetzt werden kann.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Vorträge auf Fachtagungen

- R. Altensen, HTC - Errichtung und Inbetriebnahme eines HTC-Versuchsreaktors im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes, Erste Ergebnisse und Erfahrungen, Biokohle Workshop; Prof. Richarts, Massen und Energiebilanz bei der HTC von Biomasse, Deutsche Gesellschaft für Pflanzenernährung Kommission IV und der Deutschen Bodenkundliche Gesellschaft, Justus-Liebig-Universität, Gießen 23./24.02.2010
- Prof. Dr. Hellgard Richter, Hydrothermale Carbonisierung - Strategie für eine nachhaltige Energiewirtschaft, RENEXPO OST, 04.11.2009 in Kiew (Ukraine)
- K. Serfass, HTC - Die Revolution in der Klärschlammaufbereitung, Fachveranstaltung des Instituts für Umweltverfahrenstechnik der Universität Bremen und ProcessNet: Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, 28. - 29.09.2009, Bremen
- R. Altensen, HTC- Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten! Erste Ergebnisse zur technischen Umsetzung, RENEXPO - Energie aus biogenen Reststoffen, 24.09.09, Augsburg
- K. Serfass, HTC - Eine hocheffiziente Möglichkeit, die CO₂-Belastung der Atmosphäre nachhaltig zu senken und nicht nur zu begrenzen!, Vortrag in Wallsbüll bei der Bürgerinitiative gegen das CO₂ Endlager e.V., 09.09.2009, Wallsbüll
- Prof. Richarts, Feste Bestandteile aus der HTC: Zusammensetzung und energetische Verwertung; Schlitt, Erste Erfahrungen mit der HTC von Biomasse: Ausblick auf die Entwicklung in 2009, Fachveranstaltung des Johann Heinrich von Thünen-Instituts - Energie und Rohstoffe aus landwirtschaftlichen Reststoffen – Hydrothermale Carbonisierung ein geeignetes Verfahren?, 05.03.2009, Berlin
- R. Altensen, Prof. Richarts, Schlitt, HTC - Ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Forschungszentrum Karlsruhe - Kolloquium „Sustainable BioEconomy: Zukunftsweisende Nutzung nachwachsender Rohstoffe“, 08. - 09.12.2008, Karlsruhe
- R. Altensen, HTC - Ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2008 – Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik, 14. - 15.10.2008, Dresden
- R. Altensen, HTC - Ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, RENEXPO - Energie aus biogenen Reststoffen, 10.10.2008, Augsburg
- Prof. Richarts, R. Altensen, Fernwärme, Kraft-Wärme-Kopplung und energetische Biomassennutzung - Chancen und Konflikte, NUTZUNGSKONKURRENZ UM BIOMASSE - WIKO (Wissenschaftliche Konferenz) 2008 an der Hochschule Zittau/Görlitz, 17. - 18.09.2008, Zittau

Präsentation auf Fachtagungen

- R. Altensen, Energietage Hessen, 30.10. - 01.11.2009, Frankfurt
- E. Gleim, K. Müller, R. Schlitt, R. Altensen, F. Richarts, HTC - Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, 41. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 14./15.10.2009, Dresden
- Posterbeitrag, Fachtagung des Johann Heinrich von Thünen-Instituts: Aktiver Klimaschutz und Anpassung an den Klimawandel - Beiträge der Agrar- und Forstwirtschaft, 15. - 16.06.2009, Braunschweig
- A. Spantig, Achema 2009, FH Gießen-Friedberg Vortrag in Halle 4.2: Hydrothermale Carbonisierung (HTC) - ein neues Verfahren zur Nutzung von Pflanzen und Pflanzenresten, 11. - 15.05.2009, Frankfurt
- Hannover Messe 2009; Halle 002, Stand D62, Willi Schlitt GmbH & Co. KG und Rößner Maschinenbau in Kooperation mit der DBU, 20. - 24.04.2009, Hannover
- Bio-Marktmesse Hessen, HydroCarb GmbH & Co. KG, 28.-30.11.2008, Alsfeld
- R. Altensen, Energietage Hessen, 07. - 09.11.2008, Wetzlar
- R. Schlitt; F. Richarts; L. Grothe; S. Schwick; R. Altensen, Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Deutsches Patent- und Markenamt Juni 2008
- E. Gleim; A. Spantig; R. Schlitt; R. Altensen; M. Rehm; F. Richarts, Hydrothermale Carbonisierung (HTC), Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Kooperationspartner in Forschung und Innovation ACHEMA 2009; Sonderdruck
- R. Schlitt, Kirtorf; R. Altensen, Giessen; F. Richarts, Stollberg, Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse, die Strategie für eine nachhaltige Energie- und

Landwirtschaft und für effizienten Klimaschutz Tagungsband: Aktiver Klimaschutz und Anpassung an den Klimawandel vTI- Johann Heinrich von Thünen Institut; Braunschweig : 15/16.06.2009

Publikationen

- R. Schlitt; F. Richarts; L. Grothe; S. Schwick; R. Altensen, Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Deutsches Patent- und Markenamt Juni 2008
- E. Gleim; A. Spantig; R. Schlitt; R. Altensen; M. Rehm; F. Richarts, Hydrothermale Carbonisierung (HTC), Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Kooperationspartner in Forschung und Innovation ACHEMA 2009; Sonderdruck
- R. Schlitt, Kirtorf; R. Altensen, Giessen; F. Richarts, Stollberg, Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse, die Strategie für eine nachhaltige Energie- und Landwirtschaft und für effizienten Klimaschutz Tagungsband: Aktiver Klimaschutz und Anpassung an den Klimawandel vTI- Johann Heinrich von Thünen Institut; Braunschweig : 15/16.06.2009

Zeitungsartikel

- ZfK- Zeitung für kommunale Wirtschaft, „Grüne Kohle“ aus Biomasse, 05/2009
- Deutsche Bundesstiftung, Heizen mit „grüner“ Kohle als alternativem Energieträger
- Neue Energie, Die Kohlekocher, 07/2009

Fernseh- und Rundfunkbeiträge

- ZDF, ZDF.Umwelt, Kohle aus Pflanzenabfällen, 31.01.2010
- Hessen Fernsehen, Alle Wetter, Interview mit Hr. Schlitt
- HR4, EnergieTage Hessen 2009 in Wetzlar informieren über Entwicklungen in Sachen Energie und Bauen, 30.10.2009

Diplomarbeiten:

- S. Schwick, Erzeugung eines Primärenergieträgers aus Biomasse in Form von Kohle mittels Hydrothormaler Carbonisierung (HTC), Gießen Juni 2008
- L. Grothe, Projektierung einer Versuchsanlage zur Hydrothermalen Carbonisierung, Gießen Juni 2008
- A.Spantig, Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Produkte der Hydrothermalen Carbonisierung, Februar 2009
- E. Gramm, Thermodynamische Untersuchung eines HTC-Reaktors, August 2009
- E. Gleim, Planung und Ausführung einer HTC-Anlage

Gründungen

- Gründung der Firma HydroCarb GmbH und Co. KG im August 2007 (Sitz: Kirtorf-Amshein)
- Gründung des Vereins Friedrich Bergius

Inhalt

Projektkennblatt.....	2
1. Projektbeschreibung.....	8
2. Projektdurchführung und -ergebnisse.....	11
2.1. Untersuchungen zum Reaktionsprozess im Labormaßstab	11
2.1.1. Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung	11
2.1.2. Untersuchte Ausgangsmaterialien	14
2.1.3. Brenn- und Heizwertsteigerung durch Variation der Reaktionszeit.....	17
2.1.4. Vorbehandlung des Ausgangsmaterials	27
2.1.5. Untersuchung des Prozesswassers.....	30
2.1.6. Variation der Katalysatormenge.....	36
2.1.7. Variation der Katalysatorart.....	40
2.1.8. Massenbilanz und Abgasuntersuchung	44
2.1.9. Zusammenfassende Betrachtung zu den Untersuchungen der hydrothermalen Carbonisierung	46
2.2. Technikumsanlage und Verfahrenstechnik.....	48
2.2.1. Festlegung des Verfahrensablaufs	48
2.2.2. Der Versuchsreaktor	51
2.2.3. Aufbau der Technikumsanlage	54
2.2.4. Rohrleitungs- und Instrumentenschema	57
2.2.5. Anlagenkomponenten	59
2.2.6. Verrohrung	70
2.2.7. Messtechnik.....	71
2.2.8. Steuer- und Regeltechnik	75
2.2.9. Durchgeführte Versuche	78
3. Untersuchungen zu den mit dem HTC-Reaktor produzierten Biokohlen	87
3.1. Ascheschmelzpunkt-Untersuchung	87
3.1.1. Ascheschmelzverhalten von Biertreber.....	88

3.1.2. Ascheschmelzverhalten von verschiedenen mit dem Reaktor produzierten Biokohle-Produkte	90
3.1.3. Ascheschmelzverhalten von Biogasresten	93
3.2. Energie- und Massenbilanz des HTC-Verfahrens	95
4. Wirtschaftliche Betrachtung einer großtechnischen Anlage am Beispiel eines mit Pflanzenkohle betriebenes KWK	97
5. Anwendungen und Produkte der HTC.....	101
6. Ausblick und weitere Untersuchungen	102
7. Öffentlichkeitsarbeit.....	103
7.1. Vorträge auf Fachtagungen.....	103
7.2. Präsentationen auf Fachtagungen.....	104
7.3. Publikationen	104
7.4. Zeitungsartikel	104
7.5. Fernseh- und Rundfunkbeiträge	104
7.6. Diplomarbeiten	105
7.7. Gründungen	105

1. Projektbeschreibung

Bei der hydrothermalen Carbonisierung wird organisches Material durch einen chemisch-physikalischen Prozess in ein festes, kohleähnliches Produkt umgewandelt, das einen höheren Brennwert besitzt als das Ausgangsmaterial.

Die meisten Verfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse sind auf bestimmte Energiepflanzen ausgelegt. Bei der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) können ohne Einschränkungen alle Biomassearten, insbesondere biogene Reststoffe und Bioabfälle, genutzt werden. Das Verfahren könnte eine einfache Lösung im Umgang mit dem CO₂-Problem darstellen und ein neuer Weg sein, um Energie aus Biomasse zu gewinnen. Der HTC-Prozess ahmt die in der Natur in Millionen von Jahren ablaufende Braunkohleentstehung innerhalb weniger Stunden technisch nach. Die Umsetzung der Biomasse erfolgt unter Druck und Luftabschluss bei Temperaturen zwischen 185°C und 220°C. Zur Inangangsetzung der Carbonisierung muss zunächst Aktivierungsenergie aufgewendet werden. Durch die Zugabe eines speziellen Katalysators verkürzt sich die Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und den Ansprüchen an das Produkt auf nur 2 bis 6 Stunden. Die Reaktion verläuft exotherm und setzt so viel Wärme frei, dass dem Prozess Wärme entzogen und anderweitig genutzt werden kann.

Die Methode der hydrothermalen Carbonisierung wurde vom Max-Planck Institut in Potsdam untersucht und im Jahr 2006 veröffentlicht¹. Wirtschaftliche Umsetzungen dieses Verfahrens existieren bis heute noch nicht, gleichwohl einige Projektgruppen in diesem Bereich bereits tätig waren.

Bei der hydrothermalen Carbonisierung geht es darum, Biomasse gleich welcher Art und gleich welchem Zustandes unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen in einen energetisch oder stofflich zu verwendenden Stoff mit extrem hohem Kohlenstoffanteil und im Vergleich zum Ausgangsmaterial niedrigeren Mineralstoffanteilen umzuwandeln.

Ziel dieses Projektes ist die Erzeugung eines Energiestoffes – einer Pflanzenkohle mit den energetischen Eigenschaften von „Kohle“.

Hier wird erstmalig eine großtechnische Demonstrationsanwendung durchgeführt.

Der besondere erfolgsrelevante Vorteil des Projektteams ist die interdisziplinäre Zusammensetzung, die die gesamte Kette von der wissenschaftlichen Untersuchung bis zum Endverbraucher eines Produktes abbildet: Beteiligung eines Maschinenbauers, eines energietechnischen Hochschulinstitutes und eines Rohstofflogistikers mit Zugriff auf die Rohstoff- als auch auf die Anwenderseite.

¹ Antonietti, M.: Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf, Max-Planck Forschung (2/2006)

Wie wird aus **Biomasse** Biokohle

Die **Biomasse** wird mit **Wasser** und einem **Katalysator** vermischt.



Das Gemisch wird dann je nach Carbonisierungsgrad

1 bis 12 Stunden



bei **185°C** bis **220°C**



und bis ca. **25 bar**



carbonisiert.

Die HTC ist ein thermochemischer Prozess, der exotherm verläuft

Abbildung 1: Prinzipielle Darstellung des HTC-Prozesses

Bei der energetischen Verwendung von pflanzlichen Rohstoffen konnten bisher nur Teile von bestimmten Pflanzen oder eben nur bestimmte Pflanzen verwendet werden (Biodiesel, Holzpellets, Ethanol). Lediglich bei Biogas ist die Nutzung ganzer Pflanzen möglich. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass ein Prozess auf eine ganz bestimmte Mischung eingestellt ist.

Mit der hydrothermalen Carbonisierung können beliebige Pflanzenrohstoffe auch in beliebigen Mischungen in einer Anlage immer wieder zu gleichen Pflanzenkohlen verarbeitet werden. Man ist weitestgehend unabhängig von Wachstumszyklen und jahreszeitlichen Spezifika.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die energetische Ausbeute deutlich höher ist als bei allen anderen vergleichbaren Prozessen.

Die Vorteile dieses Verfahrens werden in folgender Tabelle noch einmal zusammengefasst:

wirtschaftliche energetische Nutzung bisher nicht genutzter Biomasse	<ul style="list-style-type: none">• Biomasse mit zu hohem Wasseranteil• Biomasse mit zu geringem Verholungsanteil• verunreinigte Biomasse
Reduzierung des Asche-Gehaltes im Brennstoff	<ul style="list-style-type: none">• höherer Komfort• geringere Probleme bei Abluftreinigung• geringere Probleme mit Schlackenbildung im Aschebett

Reduzierung des Chlor-Gehaltes im Brennstoff	<ul style="list-style-type: none"> • keine Probleme mit Kessel-Korrosion
Reduzierung des Schwermetall-Gehaltes im Brennstoff	<ul style="list-style-type: none"> • keine Probleme bei Emissionswerten
Standardisierung des Brennstoffes unabhängig vom Ausgangsmaterial	<ul style="list-style-type: none"> • keine Anpassung der Brennkessel an unterschiedliche Biomasse-Brennstoffe nötig • kompakte Verpackungseinheiten • fast alle gängigen Handelsformen herstellbar (Briketts, Pellets, Eierkohlen, Kohlenstaub)
höchste Kohlenstoffeffizienz (d.h. es bleibt mehr CO ₂ gebunden) im Vergleich zu	<ul style="list-style-type: none"> • Kompostierung • Biogaserzeugung • Vergärung • Verrottung
technische Vorteile im Vergleich zu	<ul style="list-style-type: none"> • Pyrolyse, da weniger aufwändig • Verschwelung, da keine Probleme mit Rückstandsstoffen
Rückstände biologisch unbedenklich	<ul style="list-style-type: none"> • keine Entsorgungskosten • als biologischer Dünger einsetzbar, dadurch keine Kunstdünger nötig
Erhöhung des Heizwertes bezogen auf Volumen	<ul style="list-style-type: none"> • Verringerung der Logistikkosten • geringerer Lagerbedarf für Brennstoff
Wirtschaftlichkeit	<ul style="list-style-type: none"> • Produkt-Herstellung zu wettbewerbsfähigen Kosten • optimierbar mit angeschlossener KWK • ermöglicht Verwertung von im eigenen land- bzw. forstwirtschaftlichen Betrieb anfallenden Nebenprodukten

<ul style="list-style-type: none"> • Kompostierung • Biogaserzeugung • Vergärung • Verrottung 	<ul style="list-style-type: none"> • keine Entsorgungskosten • als biologischer Dünger einsetzbar, dadurch keine Kunstdünger nötig
<ul style="list-style-type: none"> • Pyrolyse, da weniger aufwändig • Verschwelung, da keine Probleme mit Rückstandsstoffen 	<ul style="list-style-type: none"> • keine Entsorgungskosten • als biologischer Dünger einsetzbar, dadurch keine Kunstdünger nötig

2. Projektdurchführung und -ergebnisse

2.1. Untersuchungen zum Reaktionsprozess im Labormaßstab

2.1.1. Versuchsaufbau, -durchführung und -auswertung

Versuchsaufbau

Die Versuche wurden in einem Laborreaktor (Autoklav) mit einem Volumen von 2,3 L durchgeführt (Abbildung 2). In den Deckel des Autoklaven sind zwei Tauchhülsen eingelassen, in denen zwei Temperaturfühler platziert sind: zum einen für die Messwerterfassung, zum anderen für die Steuerung. Weiterhin geht vom Deckel ein Rohr ab, an dem am oberen Ende der Drucksensor eingebaut ist.

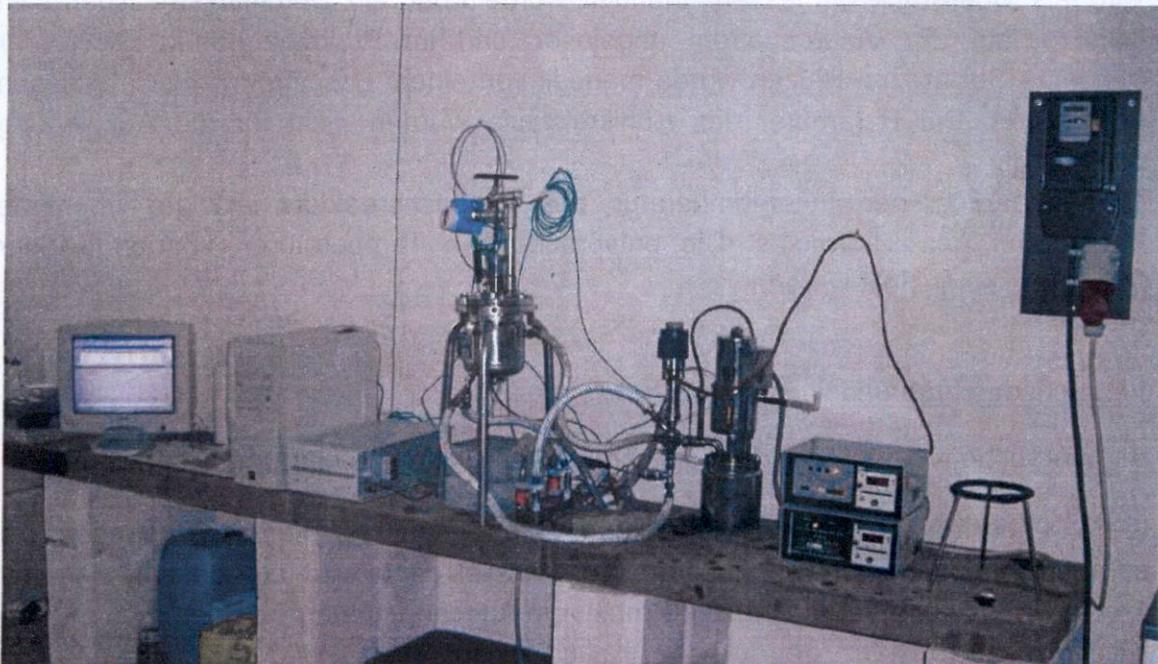


Abbildung 2: Laborreaktor (Autoklave) zur Untersuchung der hydrothermalen Carbonisierung

Am Ende des Rohres ist ein Kugelhahn montiert, der wahlweise für die Versuche geschlossen oder mit einem Überdruckventil versehen wird. Der Autoklav ist mit einer Doppelwand ausgeführt und über zwei Anschlüsse direkt mit dem Thermoölkreislauf verbunden. Über den Thermoölkreislauf wird der Autoklav somit aufgeheizt und abgekühlt. Das Aufheizen des Thermoöls erfolgt elektrisch über ein in den Thermoölkreislauf eingebautes Thermostat. Das Thermostat ist mit einer integrierten Pumpe ausgestattet, welches über die Steuerung bedient und geregelt wird. Die Heizleistung kann zwischen 2 und 4 kW gewählt werden.

Das Thermostat ist so konzipiert, dass über der heißen Ölschicht eine kalte Ölschicht liegt. Dies hat den Vorteil, dass die oberhalb einer Temperatur von 200 °C entstehenden Dämpfe nicht entweichen können. Dazu wird das Thermostat ständig gekühlt und ist aus diesem Grunde direkt mit dem Kühlwasserkreislauf verbunden.

Die Kühlung des Autoklaven erfolgt indirekt über den Thermoölkreislauf. Der Thermoölkreislauf ist dafür über einen Plattenwärmeübertrager mit dem Kühlwasserkreislauf verbunden, der optional über die Ansteuerung des Dreiwegeventils mit der Steuerung dazu geschaltet wird. Das Wasser für die Kühlung befindet sich unterhalb des Autoklaven in einem einfachen Wassertrog und wird von einer 150W Pumpe durch den Kühlkreislauf gefördert.

Zur Aufzeichnung der Versuche wurden die Prozessparameter über ein System zur Messwerterfassung in einstellbaren Zeitzyklen erfasst und an einen Rechner übertragen.

An folgenden Punkten wurden Temperatursensoren positioniert: im Vor- und Rücklauf des Thermoöl- und des Kühlkreislaufes, im Deckel des Laborreaktors und an der Laborwand zur Erfassung der Raumtemperatur. Der Innendruck wurde von einem Druckaufnehmer am abgehenden Rohr des Autoklaven gemessen. Der Druck wird als Überdruck gemessen. Manuell wurde über ein Durchflussmessgerät im Kühlkreislauf der Volumenstrom abgelesen und im Protokoll notiert. Auch der benötigte Strom zum Heizen wurde manuell von einem Drehstromzähler abgelesen und notiert. Die Parameter des Kühlkreislaufs wurden nicht für die Auswertung verwendet.

Die Steuerung der Innentemperatur des Versuchsreaktors erfolgte über die Temperatur des Thermoöls. Die entsprechenden Temperaturen können an der Steuerung eingestellt werden.

Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden nach dem gleichen Schema durchgeführt und ausgewertet:

In den Laborreaktor wird eine abgewogene Menge feuchter Biomasse gegeben, die ein Schüttvolumen von ca. 2 Litern hat. Parallel dazu wird zur Bestimmung der Trockenmasse eine repräsentative Probe vom Ausgangsmaterial entnommen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anhand dieser Werte wird der Wassergehalt errechnet sowie die Trockensubstanz des Ausgangsmaterials ermittelt. Anschließend werden von dem getrockneten Ausgangsmaterial Proben zur Bestimmung der Aschegehalte entnommen, die in dem Laborofen vor Ort bei 550 bis 600 °C geascht werden.

Zu der feuchten Biomasse wird ungefähr 1,5 Liter destilliertes Wasser gegeben, dem vor der Zugabe in den Autoklaven eine abgewogene Menge an Zitronensäure als Katalysator beigemischt wurde. Als Bezugspunkt für die einzuwiegende Menge an Katalysator diente die Masse an feuchter Biomasse. Für die Auswertung wird die Katalysatormenge dann aber auf die trockene Biomasse bezogen.

Danach wird der Autoklav abgedichtet, verschlossen und die zwei Thermofühler für die Messwerterfassung und die Steuerung im Deckel platziert. Weiterhin wird die Kühlwasserpumpe angeschaltet und der Drehstromzählerstand abgelesen. Auf Grund von Erfahrungswerten wurde die Thermoölvorlauftemperatur immer 15 Kelvin

größer gewählt als die gewünschte um die gewünschte Innentemperatur des Autoklaven zu erreichen.

Der eigentliche Versuch unterteilt sich selbst in drei Phasen: Aufheizen, Reaktion und Abkühlen. Die Reaktionsphase ist so definiert, dass sie mit dem Erreichen der gewünschten Reaktorinnentemperatur beginnt und mit dem Einsetzen des Kühlvorgangs endet.

Der Versuch startet, indem zeitgleich mit dem Einschalten des Thermostats über die Steuerung die Messwerterfassung auf dem Laborrechner beginnt. Nun werden in einem Zeitabstand von fünf Sekunden alle Messwerte der verschiedenen Messfühler erfasst und vom Programm aufgezeichnet. Dargestellt und abgespeichert werden sie dort in Form von Tabelle und Liniendiagramm.

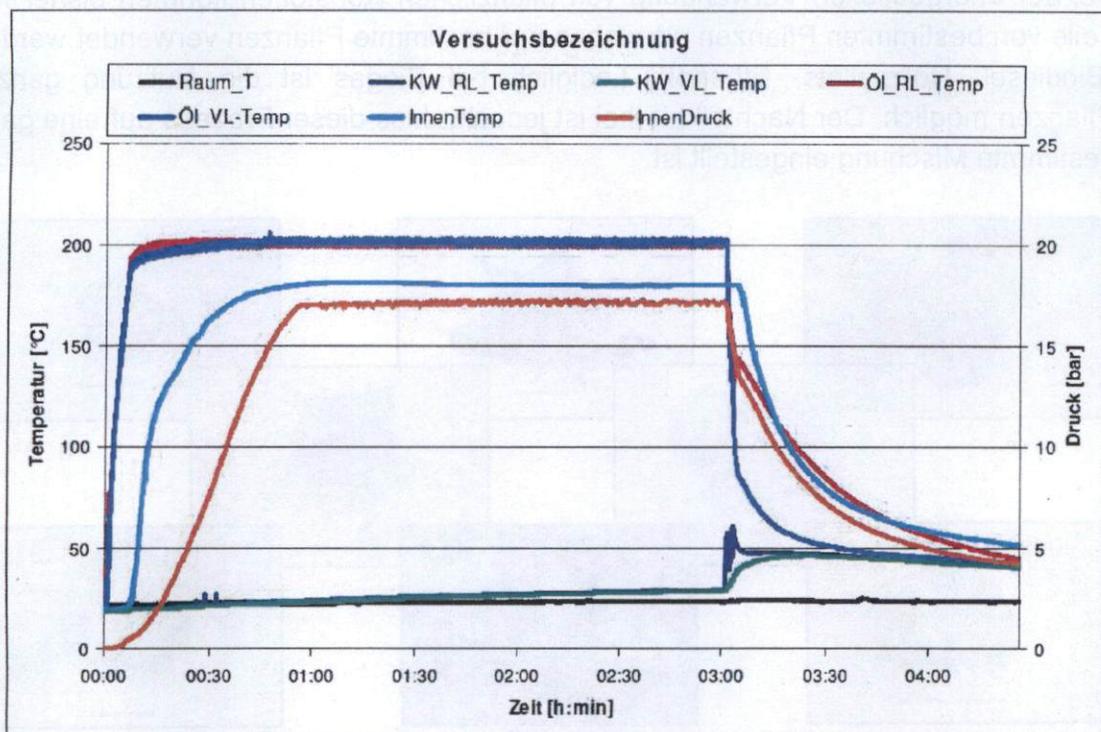


Abbildung 3: Liniendiagramm mit typischem Verlauf der Messwerte

Auswertung

Nach Ablauf der gewählten Reaktionszeit wird das Thermostat ausgeschaltet und die Kühlung eingeschaltet. Nach ungefähr 45 Minuten, wenn die Temperatur im Autoklaven unter 55°C gesunken ist, wird die Kühlung ausgeschaltet und der Autoklav nach Ablassen des restlichen Drucks geöffnet. Zu Beginn aller drei Phasen wurden der Drehstromzählerstand und die Zeit manuell abgelesen und notiert. In Abbildung 3 ist ein Liniendiagramm mit typischem Verlauf der Messwerte zu sehen. Die Zuordnung der Parameter erfolgt oberhalb des Diagramms.

Nach Öffnen des Autoklaven wird der Inhalt entnommen und durch ein Sieb mit der Maschenweite von 3 mm gegeben. Das dadurch von der carbonisierten Biomasse getrennte Prozesswasser wird in einem Eimer aufgefangen und abgewogen. Die

zurückgehaltene carbonisierte Biomasse wird auf ein Blech gegeben, abgewogen und ein adäquater Teil davon bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Wie beim Ausgangsmaterial wird anhand der dadurch bestimmten Werte der Wassergehalt der carbonisierten Biomasse bestimmt und darüber auf die Trockensubstanz zurückgerechnet. Von der getrockneten Biomasse werden anschließend Proben zur Bestimmung des Aschegehaltes und des Brennwertes sowie zur Durchführung der Elementaranalyse entnommen. Die Aschebestimmung erfolgt wie beim Ausgangsmaterial oben beschrieben. Zur Überprüfung der Brennwertsteigerung wurde sowohl vom Ausgangsmaterial als auch von der carbonisierten Biomasse der Brennwert ermittelt.

2.1.2. Untersuchte Ausgangsmaterialien

Bei der energetischen Verwendung von pflanzlichen Rohstoffen konnten bisher nur Teile von bestimmten Pflanzen oder eben nur bestimmte Pflanzen verwendet werden (Biodiesel, Holzpellets, Ethanol). Lediglich bei Biogas ist die Nutzung ganzer Pflanzen möglich. Der Nachteil hierbei ist jedoch, dass dieser Prozess auf eine ganz bestimmte Mischung eingestellt ist.

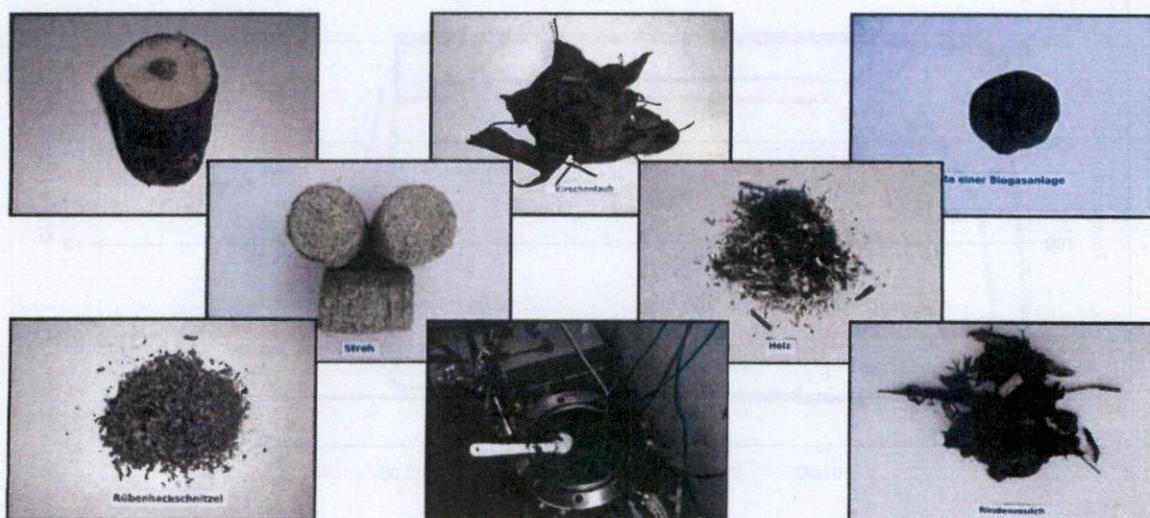


Abbildung 4: Im Rahmen des Projektes untersuchte Materialien

Mit der hydrothermalen Carbonisierung kann jede Art von naturbelassener Biomasse auch in beliebigen Mischungen carbonisiert und in Pflanzenkohle überführt werden (Abbildung 4). Dies wurde bei den selbst durchgeführten Untersuchungen unter Einsatz verschiedenster Ausgangsmaterialien festgestellt. Bei den Versuchen wurden beispielsweise folgende Materialien erfolgreich zur Carbonisierung eingesetzt:

- Rindenmölch
- Ast- und Heckenschnitt
- Stroh und Heu

- Spinat (als Analogie zu Grasschnitt)
- Kirschlaub
- Biertreber
- Zuckerrübenabfälle aus der Zuckerindustrie
- Kartoffelabfälle aus der Kartoffelverarbeitung
- Reste aus der Biogasanlage
- Klärschlamm

Der Kohlenstoffgehalt liegt bei fast allen verwendeten Materialien im Bereich von Braunkohle, welche 58%-73% enthält. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass alle verwendeten Einsatzstoffe starken Einfluss auf den Brenn- und Heizwert² der jeweiligen Kohle hatten. Maßgeblich für beide Werte ist der Kohlenstoffgehalt.

Um eine vergleichende Aussage für die verschiedenen Versuche treffen zu können, wurde die Brennwert- und Heizwerte (Abbildung 5) bzw. deren Steigerungen der carbonisierten Biomasse bestimmt. Dazu wurden die wasserfreien Brennwerte des Ausgangsmaterials und der carbonisierten Biomasse kalorimetrisch bestimmt. Wobei in den Ergebnissen die arithmetischen Mittelwerte von je drei Proben mit den Stichprobenvarianzen s^2 angegeben werden. Die Ergebnisse wurden auf den wasser- und aschefreien Zustand umgerechnet.

² Der **Brennwert** H_o (*oberer Heizwert* oder *kalorischer Brennwert*) ist ein Maß für die spezifisch je Bemessungseinheit in einem Stoff enthaltene thermische Energie. Der Brennwert ist identisch mit der Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_v H^\circ$ der allgemeinen Thermodynamik. Der Brennwert eines Brennstoffs gibt die Wärmemenge an, die bei der Verbrennung und anschließender Abkühlung der Verbrennungsgase auf 25° C, sowie deren Kondensation freigesetzt wird. Der Brennwert berücksichtigt sowohl die notwendige Energie zum Aufheizen der Verbrennungsluft und der Abgase, als auch die Verdampfungs- bzw. kondensationswärme von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser.

Im Gegensatz dazu bezeichnet der **Heizwert** H_u (*unterer Heizwert*) die Wärmemenge, die bei der Verbrennung und anschließenden Abkühlung auf die Ausgangstemperatur des brennbaren Gemisches frei wird, wobei das Verbrennungswasser noch dampfförmig vorliegt. Der Heizwert von wasserstoffreichen Brennstoffen ist deshalb deutlich geringer als deren Brennwert und zwar um den Betrag der Verdampfungsenthalpie des vorliegenden Wasserdampfes.

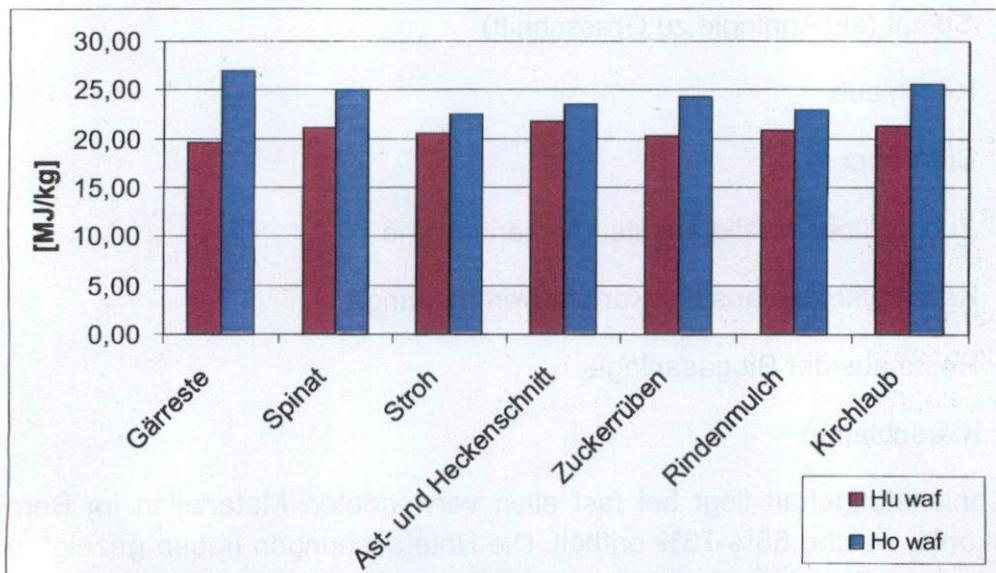


Abbildung 5: Brennwerte (H_o) und Heizwerte (H_u) für die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien

Auf der Basis dieser vom Ausgangsmaterial abhängigen Brenn- und Heizwerte wurde in den folgenden Versuchsreihen (2.1.3, 2.1.4, 2.1.6, 2.1.7) untersucht, wie sich eine Veränderung der Prozessparameter auf die Brenn- und Heizwerte der carbonisierten Produkte auswirkt.

Eine strukturelle Ähnlichkeit der Biokohle zur Braunkohle lässt sich auch bei Betrachtung der Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien erkennen, die während des Karbonisierungsprozesses erhalten bleibt (Abbildung 6). Die Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops bei 10.000-facher Vergrößerung zeigen: Oben links Biokohle aus Stroh, unten links Biokohle aus Holz und im Vergleich dazu unten rechts tschechische Braunkohle sowie oben rechts Steinkohle. Die grobe Struktur des Ausgangsmaterials bleibt erhalten, doch bei stärkerer Vergrößerung erkennt man die Struktur von Braunkohle wieder.

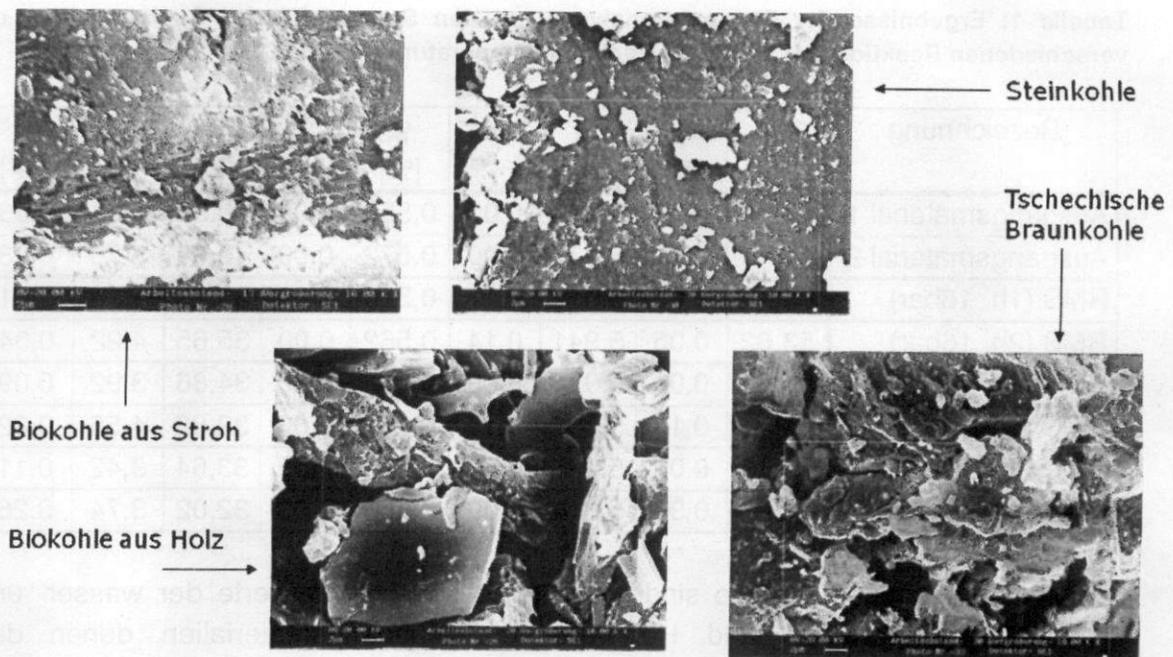


Abbildung 6: REM-Aufnahmen (10.000x) der Mikrostruktur von Kohle aus Biomasse im Vergleich zu Braun- und Steinkohle

2.1.3. Brenn- und Heizwertsteigerung durch Variation der Reaktionszeit

Ziel dieser Versuchsreihe war es, heraus zu finden, wie der Verlauf der Brennwert- und Heizwertsteigerung ist und wie groß der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion ist. Dazu wurde die Reaktionszeit zwischen 1 und 12 Stunden bei zwei Temperaturen variiert. Als Reaktionstemperaturen wurden 185°C bei Verwendung eines 16 bar Überdruckventils und 170°C bei Verwendung eines 9 bar Überdruckventils gewählt. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Als Ausgangsmaterial wurde Rindenmulch aus unterschiedlichen Chargen verwendet.

Ergebnisse für die Reaktionstemperatur von 185°C

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen sowohl der eingesetzten Ausgangsmaterialien (Edukt) als auch der carbonisierten Materialien (Produkt) mit den Aschegehalten und den errechneten Sauerstoffanteilen dargestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den Sauerstoff- und Aschegehalten bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 185 °C

Bezeichnung	γ_C [%]	$S\gamma_C^2$ [% ²]	γ_H [%]	$S\gamma_H^2$ [% ²]	γ_N [%]	$S\gamma_N^2$ [% ²]	γ_O [%]	γ_A [%]	$S\gamma_A^2$ [% ²]
Ausgangsmaterial 1	47,20	0,00	6,410	0,02	0,550	0,00	40,50	5,34	0,53
Ausgangsmaterial 2	45,44	0,22	6,177	0,00	0,572	0,00	42,05	5,76	0,08
RMS (1h, 16bar)	53,17	0,09	6,016	0,17	0,520	0,00	36,13	4,16	0,21
RMS (2h, 16bar)	53,62	0,05	5,941	0,14	0,562	0,00	35,65	4,22	0,04
RMS (3h, 16bar)	54,75	0,01	5,934	0,00	0,536	0,00	34,86	3,92	0,09
RMS (4h, 16bar)	55,24	0,10	5,832	0,15	0,497	0,00	33,88	4,55	0,22
RMS (6h, 16bar)	57,16	0,02	5,235	0,00	0,548	0,55	33,64	3,42	0,11
RMS (12h, 16bar)	57,97	0,30	5,614	0,00	0,656	0,00	32,02	3,74	0,26

In der nachfolgenden Tabelle sind die arithmetischen Mittelwerte der wasser- und aschefreien Brennwerte und Heizwerte der Ausgangsmaterialien denen des carbonisierten Rindenmulch-Schrots gegenübergestellt. Weiterhin sind die daraus ermittelten Brenn- und Heizwertsteigerungen der einzelnen Versuche mit aufgeführt. Diese sind in Abbildung 7 mit Trendlinien grafisch dargestellt.

Tabelle 2: Brenn- und Heizwertsteigerung von Rindenmulch bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 185 °C

Bezeichnung	Edukt		Produkt		$dH_{o,waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u,waf}$ [MJ/kg]
	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]		
RMS (1h, 16bar)	20,85	19,37	22,03	20,65	1,18	1,28
RMS (2h, 16bar)	20,12	18,69	21,97	20,61	1,85	1,92
RMS (3h, 16bar)	20,85	19,37	22,45	21,10	1,60	1,73
RMS (4h, 16bar)	20,12	18,69	23,15	21,82	3,03	3,13
RMS (6h, 16bar)	20,12	18,69	23,26	22,07	3,14	3,38
RMS (12h, 16bar)	20,12	18,69	23,48	22,20	3,36	3,51

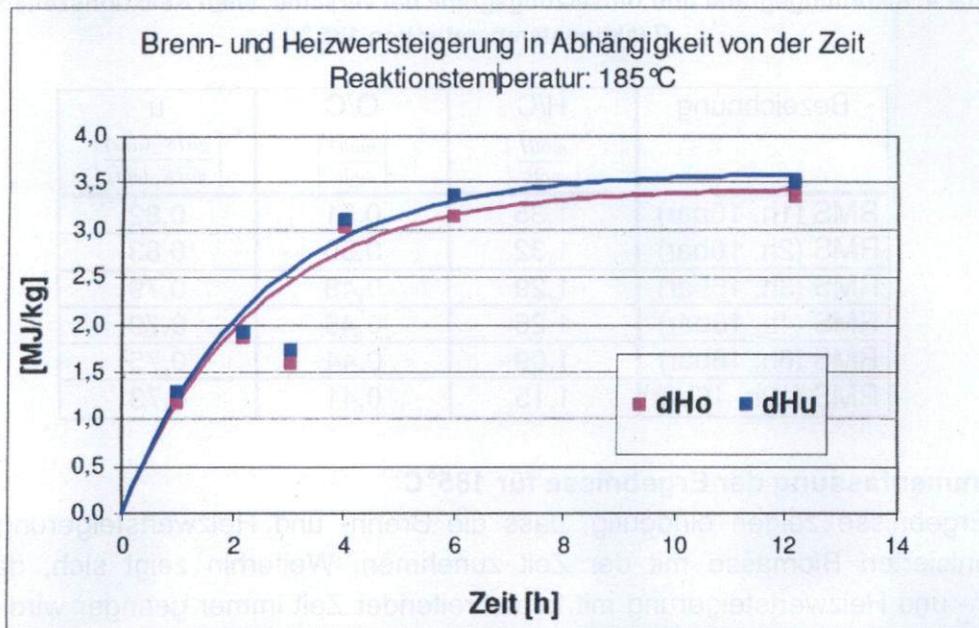


Abbildung 7: Brenn- und Heizwertsteigerung bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktion von 185°C

In Tabelle 3 sind die Massendifferenzen bezogen auf 100g oTS der eingebrachten Masse in den Autoklaven dargestellt. Außerdem sind die aus der Massendifferenz des Wasserstoffs errechneten Massen an Wasser bezogen auf 100g organische Trockensubstanz mit aufgeführt.

Tabelle 3: Massendifferenzen der einzelnen Elemente und die Massen an gebildetem Wasser bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 185°C

Bezeichnung	dm_C	dm_H	dm_N	dm_O	m_{Wasser}
	$\left[\frac{gC}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gH}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gN}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gO}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gWasser}{100goTS} \right]$
RMS (1h, 16bar)	4,4	1,6	0,14	11,9	15
RMS (2h, 16bar)	1,8	1,3	0,12	13,9	12
RMS (3h, 16bar)	4,8	1,9	0,14	14,1	17
RMS (4h, 16bar)	2,5	1,7	0,19	16,8	15
RMS (6h, 16bar)	3,9	2,4	0,18	18,8	22
RMS (12h, 16bar)	4,2	2,2	0,11	20,5	20

Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die Inkohlungsgrade anhand der Molaren-Verhältnisse und die Umsetzungsgrade.

Tabelle 4: Inkohlungsgrade und Umsetzungsgrade bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 185 °C

Bezeichnung	H/C $\left[\frac{\text{molH}}{\text{molC}} \right]$	O/C $\left[\frac{\text{molO}}{\text{molC}} \right]$	u $\left[\frac{\text{goTS}_{(aus)}}{\text{goTS}_{(ein)}} \right]$
RMS (1h, 16bar)	1,35	0,51	0,82
RMS (2h, 16bar)	1,32	0,50	0,83
RMS (3h, 16bar)	1,29	0,48	0,79
RMS (4h, 16bar)	1,26	0,46	0,79
RMS (6h, 16bar)	1,09	0,44	0,75
RMS (12h, 16bar)	1,15	0,41	0,73

Zusammenfassung der Ergebnisse für 185°C

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Brenn- und Heizwertsteigerungen der carbonisierten Biomasse mit der Zeit zunehmen. Weiterhin zeigt sich, dass die Brenn- und Heizwertsteigerung mit fortschreitender Zeit immer geringer wird und ab einer Zeit von vier Stunden nur noch minimal ist.

Die Brenn- und Heizwertsteigerung spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Elementaranalyse wider:

Auf der einen Seite nimmt der Kohlenstoffanteil mit der Zeit zu und auf der anderen Seite der Wasser- und Sauerstoffanteil ab. Weiterhin zeigt sich bei der Elementarzusammensetzung auch, dass ab einer Reaktionszeit von vier Stunden die Sauerstoffabnahme geringer wird.

Beim Vergleich der Massendifferenzen bezogen auf 100 g organische Trockensubstanz (oTS) zeigt sich, dass die Massendifferenz von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff mit der Zeit zunimmt. Dies bestätigt zum einen, dass mit fortschreitender Zeit die Reaktion weiter abläuft und dabei Wasser gebildet wird. Dies zeigt auch die aus der Massendifferenz des Wasserstoffs errechnete Menge an Wasser, die mit der Zeit zunimmt. Zum anderen deutet die Kohlenstoffdifferenz darauf hin, dass neben Wasser auch andere Nebenprodukte gebildet werden.

Wie auch schon die Ergebnisse der Brenn- und Heizwertsteigerung und Elementaranalyse aufgezeigt haben, so ist auch an den Umsetzungsgraden zu sehen, dass die Umsetzung mit der Zeit zwar zu nimmt, aber über die Zeit immer geringer wird. Daraus ergibt sich, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit keine wesentliche Steigerung des Brenn- und Heizwertes mit sich bringt.

Auch die Inkohlungsgrade der Rindenmulch-Versuche geben die Erhöhung der Energiedichte über die Zeit wider. Der Inkohlungsgrad erhöht sich mit steigendem Kohlenstoffanteil unter Abnahme des Wasser- und Sauerstoffanteils. Dem Inkohlungsdiagramm in Abbildung 8 ist zu entnehmen, dass die hier gefundenen Werte dem Inkohlungsprozess vom Torf zum energiereicheren Lignin entsprechen.

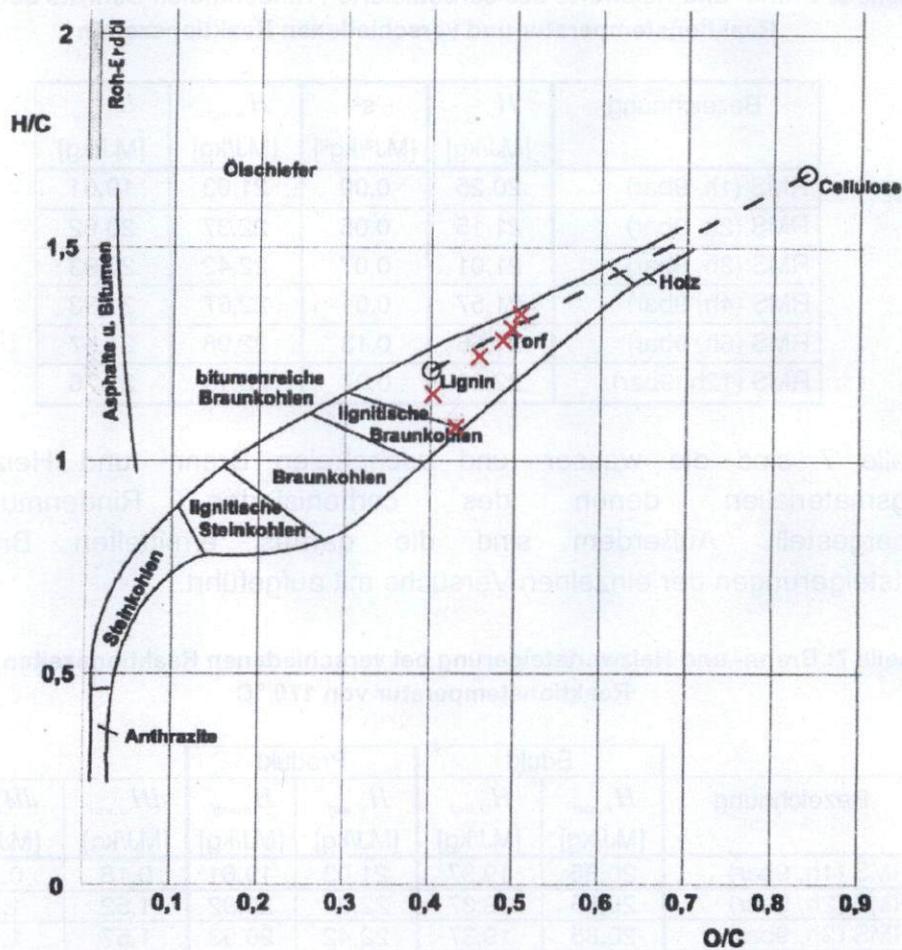


Abbildung 8: Inkohlungsdiagramm mit den Werten der Reaktionstemperatur von 185°C

Ergebnisse für die Reaktionstemperatur von 170°C

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen sowohl des eingesetzten Ausgangsmaterials als auch des carbonisierten Materials mit den Stichprobenvarianzen dargestellt. Außerdem sind die Aschegehalte und ermittelten Sauerstoffanteile mit aufgeführt. Die arithmetischen Mittelwerte der wasserfreien Brennwerte mit deren Stichprobenvarianz sowie die wasser- und aschefreien Brennwerte und Heizwerte sind in der nachfolgenden Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 5: Ergebnisse der Elementaranalysen und die ermittelten Asche- und Sauerstoffgehalte bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 170 °C

Bezeichnung	γ_C [%]	$S\gamma_C^2$ [% ²]	γ_H [%]	$S\gamma_H^2$ [% ²]	γ_N [%]	$S\gamma_N^2$ [% ²]	γ_O [%]	γ_A [%]	$S\gamma_A^2$ [% ²]
Ausgangsmaterial 2	45,44	0,22	6,177	0,00	0,572	0,00	42,05	5,76	0,08
RMS (1h, 9bar)	52,62	0,17	6,248	0,00	0,508	0,00	36,90	3,72	0,10
RMS (2h, 9bar)	53,63	0,07	6,260	0,01	0,544	0,00	34,12	5,45	0,32
RMS (3h, 9bar)	53,36	0,27	6,417	0,05	0,502	0,00	35,47	6,30	0,03
RMS (4h, 9bar)	53,35	0,12	5,827	0,12	0,501	0,00	35,69	4,85	0,55
RMS (6h, 9bar)	54,15	0,00	6,040	0,06	0,530	0,00	33,12	6,16	0,44
RMS (12h, 9bar)	54,43	0,00	5,951	0,11	0,564	0,00	34,27	4,79	0,38

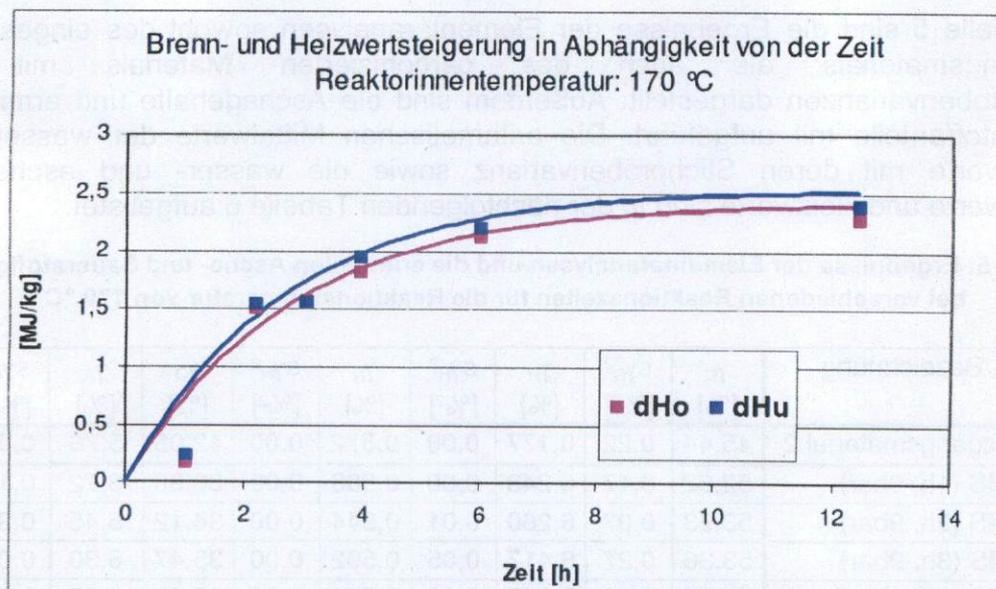
**Tabelle 6: Brenn- und Heizwerte des carbonisierten Rindenmulch-Schrots bei 170 °C
Reaktionstemperatur und verschiedenen Reaktionszeiten**

Bezeichnung	$H_{o,wf}$ [MJ/kg]	s^2 [MJ ² /kg ²]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]
RMS (1h, 9bar)	20,25	0,00	21,03	19,61
RMS (2h, 9bar)	21,15	0,05	22,37	20,92
RMS (3h, 9bar)	21,01	0,07	22,42	20,93
RMS (4h, 9bar)	21,57	0,01	22,67	21,33
RMS (6h, 9bar)	21,56	0,13	22,98	21,57
RMS (12h, 9bar)	22,02	0,07	23,13	21,76

In Tabelle 7 sind die wasser- und aschefreien Brenn- und Heizwerte der Ausgangsmaterialien denen des carbonisierten Rindenmulch-Schrots gegenübergestellt. Außerdem sind die daraus ermittelten Brenn- und Heizwertsteigerungen der einzelnen Versuche mit aufgeführt.

**Tabelle 7: Brenn- und Heizwertsteigerung bei verschiedenen Reaktionszeiten für die
Reaktionstemperatur von 170 °C**

Bezeichnung	Edukt		Produkt		$dH_{o,waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u,waf}$ [MJ/kg]
	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]		
RMS (1h, 9bar)	20,85	19,37	21,03	19,61	0,18	0,24
RMS (2h, 9bar)	20,85	19,37	22,37	20,92	1,52	1,55
RMS (3h, 9bar)	20,85	19,37	22,42	20,93	1,57	1,56
RMS (4h, 9bar)	20,85	19,37	22,67	21,33	1,82	1,96
RMS (6h, 9bar)	20,85	19,37	22,98	21,57	2,13	2,20
RMS (12h, 9bar)	20,85	19,37	23,13	21,76	2,28	2,39



**Abbildung 9: Brenn- und Heizwertsteigerung bei verschiedenen Reaktionszeiten für die
Reaktionstemperatur von 170 °C**

In Abbildung 9 sind die Brennwert- und Heizwertsteigerungen der einzelnen Versuche mit den Trendlinien grafisch dargestellt. Darin sind die Massendifferenzen bezogen auf 100 g oTS der eingebrachten Masse in den Autoklaven angeführt. Außerdem sind die aus der Massendifferenz des Wasserstoffs errechneten Massen an Wasser angegeben. Die nachfolgende Tabelle 9 zeigt die H/C- und O/C-Verhältnisse als Indikatoren für den Inkohlungsgrad sowie die Umsetzungsgrade u.

Tabelle 8: Massendifferenzen der einzelnen Elemente und Massen an gebildetem Wasser bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 170 °C

Bezeichnung	dm_C $\left[\frac{gC}{100goTS} \right]$	dm_H $\left[\frac{gH}{100goTS} \right]$	dm_N $\left[\frac{gN}{100goTS} \right]$	dm_O $\left[\frac{gO}{100goTS} \right]$	m_{Wasser} $\left[\frac{gWasser}{100goTS} \right]$
RMS (1h, 9bar)	1,2	0,99	0,11	8,7	9
RMS (2h, 9bar)	0,8	1,05	0,08	11,6	9
RMS (3h, 9bar)	1,1	0,91	0,12	12,3	8
RMS (4h, 9bar)	0,9	1,42	0,12	10,2	13
RMS (6h, 9bar)	1,4	1,36	0,11	13,7	12
RMS (12h, 9bar)	1,5	1,49	0,08	12,4	13

Tabelle 9: Inkohlungsgrade und Umsetzungsgrade bei verschiedenen Reaktionszeiten für die Reaktionstemperatur von 170 °C

Bezeichnung	H/C $\left[\frac{molH}{molC} \right]$	O/C $\left[\frac{molO}{molC} \right]$	u $\left[\frac{goTS_{(aus)}}{goTS_{(ein)}} \right]$
RMS (1h, 9bar)	1,41	0,53	0,89
RMS (2h, 9bar)	1,39	0,48	0,86
RMS (3h, 9bar)	1,43	0,46	0,86
RMS (4h, 9bar)	1,30	0,50	0,87
RMS (6h, 9bar)	1,33	0,45	0,84
RMS (12h, 9bar)	1,30	0,47	0,84

Zusammenfassung der Ergebnisse für 170 °C

Ebenso wie bei der Versuchsreihe mit 185°C als Reaktionstemperatur zeigt sich, dass die Brennwert- und Heizwertsteigerung am Anfang stärker ist und mit der Zeit immer geringer wird. Anhand der Trendlinie in Abbildung 9 ist zu erkennen, dass die Steigerung ab einer Zeit von vier Stunden nur noch minimal ist. Die Ergebnisse der Elementaranalysen zeigen den Trend zur Kohlenstoffanreicherung mit der Zeit. Weiterhin zeichnet sich auch der Trend ab, dass mit der Zeit der Wasserstoffanteil und Sauerstoffanteil abnimmt.

Außerdem zeigt sich schon wie bei den Versuchen mit einer Reaktionstemperatur von 185°C, dass die Kohlenstoffanreicherung und Sauerstoffabnahme größer sind als die Wasserstoffabnahme.

Bei Betrachtung der Massendifferenzen der einzelnen Elemente zeigt sich der Trend, dass sowohl beim Wasserstoff und Sauerstoff als auch beim Kohlenstoff die Massendifferenz mit der Zeit zunimmt. Dies bestätigt, dass mit der Zeit mehr Wasser gebildet wird, wie auch anhand der errechneten Massen an Wasser zu erkennen ist. Zum anderen deutet die Kohlenstoffdifferenz auch wie bei den Versuchen mit 185°C Reaktionstemperatur darauf hin, dass neben Wasser auch andere Nebenprodukte gebildet werden.

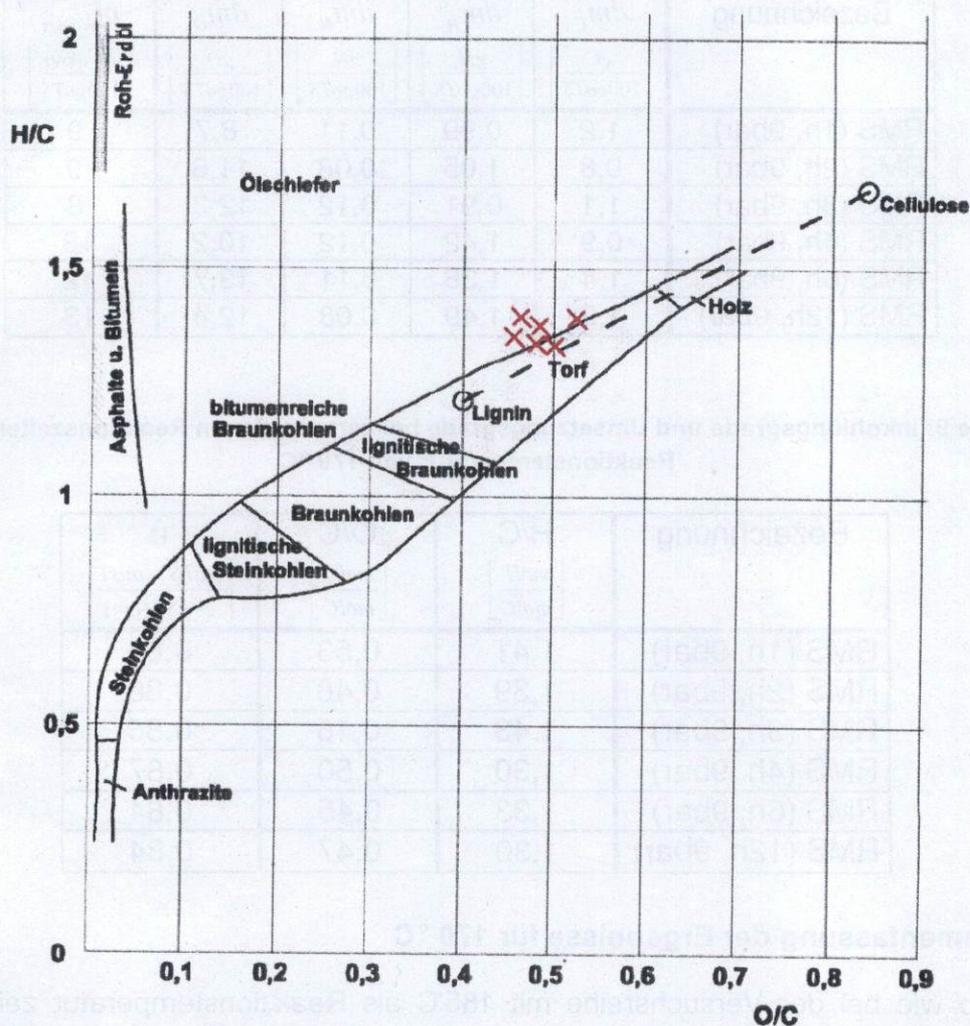


Abbildung 10: Inkohlungsdiagramm mit den Werten der Reaktionstemperatur von 170 °C

Aus den Umsetzungsgraden ist ebenso ersichtlich, dass die Umsetzung vom Ausgangsmaterial zur carbonisierten Biomasse zwar mit der Zeit zu nimmt, aber die Steigerung nur sehr gering ist. Dies spiegelt sich auch in den Inkohlungsgraden wieder. Hier zeigt sich aufgrund der geringen Änderung in der Elementarzusammensetzung der Produkte, dass nur eine geringe Inkohlung stattgefunden hat. Weiterhin entsprechen die entstandenen Produkte von ihrer Elementarzusammensetzung her nur dem Torf (Abbildung 10).

Daraus ergibt sich, dass die hier gewählte Innentemperatur von 170 °C zu gering ist, um die Reaktion in einem kleinen Zeitfenster ablaufen zu lassen.

Ergebnis zum Einfluss der Temperatur auf die Reaktion

Als Grundlage für die Berechnung der Trendlinien für die Brenn- und Heizwertsteigerung diente eine Exponentialfunktion. Anhand dieser Gleichung wurden für beide Versuchsreihen bei 185°C und 175° C die Steigerungen jeweils für die vollen Stunden errechnet. Anhand dieser Werte konnte dann eine Aussage zur Steigerung durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur gemacht werden. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Brenn- und Heizwertsteigerung für beide Versuchsreihen aufgelistet.

Tabelle 10: Rechnerisch ermittelte Ergebnisse der Steigerungen für die Versuche bei den Reaktionstemperaturen von 170°C und 185°C

Zeit [h]	Reaktionstemperatur: 185°C		Reaktionstemperatur: 170 °C	
	$dH_{o.waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u.waf}$ [MJ/kg]	$dH_{o.waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u.waf}$ [MJ/kg]
1	1,17	1,22	0,74	0,81
2	1,94	2,03	1,26	1,36
3	2,45	2,57	1,61	1,74
4	2,79	2,92	1,86	1,99
5	3,01	3,16	2,04	2,17
6	3,16	3,31	2,15	2,28
7	3,26	3,41	2,24	2,37
8	3,32	3,48	2,30	2,42
9	3,36	3,53	2,34	2,46
10	3,39	3,56	2,36	2,48
11	3,41	3,58	2,38	2,50
12	3,42	3,59	2,40	2,51

Anhand der Tabelle ist deutlich zu sehen, dass die Brenn- und Heizwertsteigerung innerhalb der ersten Stunden am größten ist und ab einer Zeit von vier Stunden immer geringer ausfällt. So beträgt die Steigerung zwischen sechs und zwölf Stunden nur rund 0,25 MJ/kg, wohingegen die Steigerungen in den ersten sechs Stunden bei der Versuchsreihe mit 185°C Reaktionstemperatur 3,16 MJ/kg und bei der Versuchsreihe mit 170°C Reaktionstemperatur 2,15 MJ/kg betragen.

Weiterhin zeigt sich, dass die maximale Steigerung sowohl beim Heizwert als auch beim Brennwert durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 15 Kelvin auf 185°C rund ein MJ/kg größer ist ab einer Reaktionszeit von sechs Stunden. In der Zeit davor nimmt die Differenz zwischen den beiden Reaktionstemperaturen kontinuierlich und stetig mit Verkürzung der Reaktionszeit ab.

Daraus ergibt sich, dass mit Hinblick auf den Wirkungsgrad des Verfahrens die Reaktionstemperatur in Abhängigkeit von der Wärmedämmung des Autoklaven und der benötigten Heizenergie zum Halten der Innentemperatur möglichst hoch gewählt werden sollte, um eine gute Brennwert- und Heizwertsteigerung in kurzer Zeit zu erreichen.

Neben der Carbonisierung von Rindenmulch wurden auch Versuche zur Kohlenstoffgehaltssteigerung mit anderen pflanzlichen Rohstoffen durchgeführt. Die Ergebnisse der Brennwertsteigerung sind in Abbildung 11 zusammenfassend dargestellt. Die Kohlenstoffgehaltsteigerungen sind Abbildung 12 zu entnehmen.

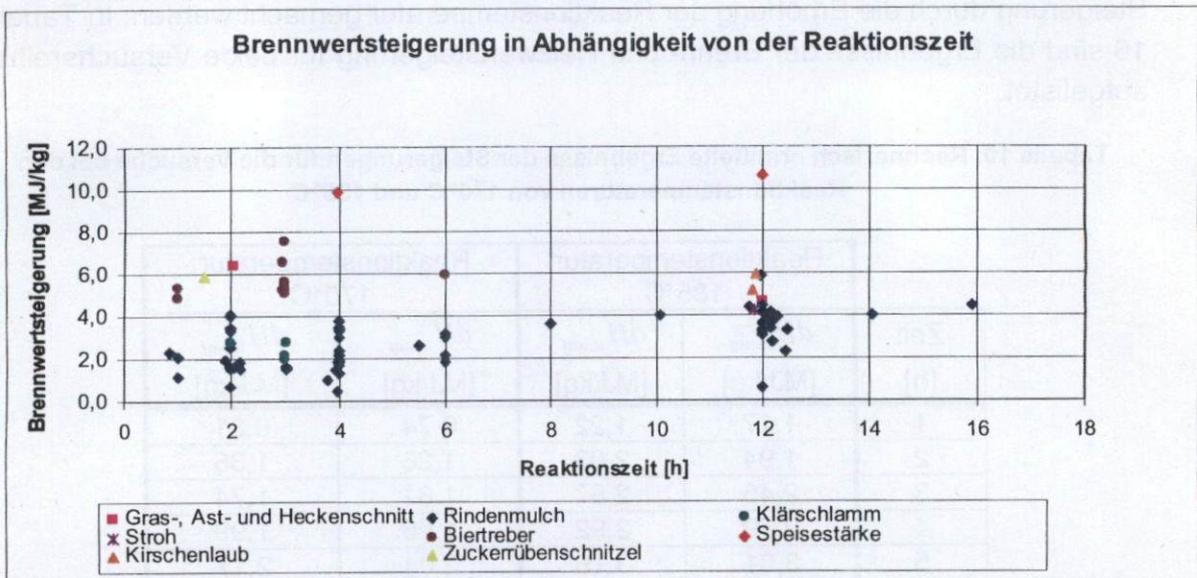


Abbildung 11: Brennwertsteigerung in Abhängigkeit der Reaktionszeit für verschiedene pflanzliche Rohstoffe

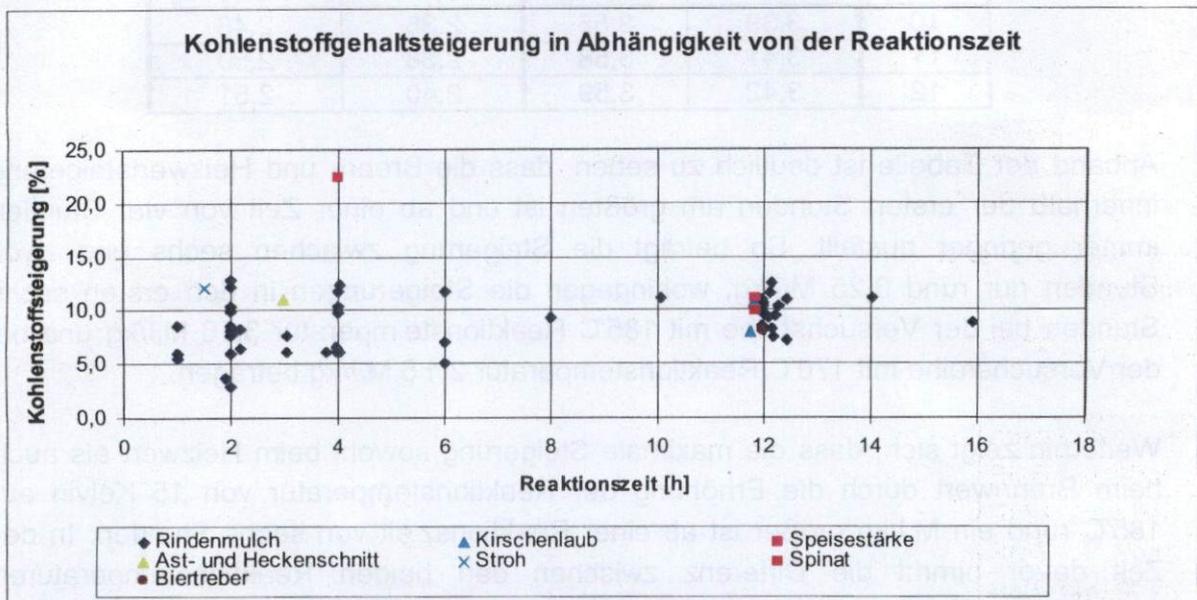


Abbildung 12: Kohlenstoffgehaltssteigerung in Abhängigkeit der Reaktionszeit für verschiedene pflanzliche Rohstoffe

2.1.4. Vorbehandlung des Ausgangsmaterials

Ziel dieser Versuchsreihe war es, zu untersuchen, ob durch die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials (Rindenmulch) die Brenn- und Heizwertsteigerung verbessert werden kann. Dazu wurden verschiedene Vorbehandlungsmethoden, wie beispielsweise die Zugabe von Katalysatoren, angewendet. Als Referenz diente ein Versuch ohne jegliche Vorbehandlung.

Der Grundgedanke bei der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials bestand darin, den Katalysator möglichst gleichmäßig in das Material einzubringen, um dadurch die katalytische Wirkung zu erhöhen. Dazu wurde das Ausgangsmaterial vor der Carbonisierung zusammen mit Zitronensäure als Katalysator in destilliertes Wasser 24 Stunden eingelegt. Bei der Vorbehandlung wurde weiterhin zwischen zwei verschiedenen Temperaturen variiert, um die Diffusion der Lösung in das Ausgangsmaterial zu unterstützen.

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen und die Aschegehalte mit der Stichprobenvarianz dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den Aschegehalten und Sauerstoffgehalten

Methode	γ_C [%]	$S\gamma_C^2$ [% ²]	γ_H [%]	$S\gamma_H^2$ [% ²]	γ_N [%]	$S\gamma_N^2$ [% ²]	γ_O [%]	γ_A [%]	$S\gamma_A^2$ [% ²]
Ausgangsmaterial 1	47,20	0,00	6,410	0,02	0,550	0,00	40,50	5,34	0,53
Ausgangsmaterial 2	45,44	0,22	6,177	0,00	0,572	0,00	42,05	5,76	0,08
0	53,62	0,05	5,941	0,14	0,562	0,00	35,65	4,22	0,04
1	53,58	0,91	5,550	0,01	0,585	0,00	33,78	6,51	0,03
2	55,68	0,32	6,309	0,16	0,476	0,00	34,33	3,21	0,15
3	55,19	0,03	5,939	0,04	0,575	0,00	33,89	4,41	0,21
4	54,75	0,31	4,187	0,04	0,534	0,00	34,81	5,72	0,28

Tabelle 12: Brenn- und Heizwerte der Versuchsreihe

Methode	Bezeichnung	Vorbehandlung
0	RMS (2h, 16bar)	ohne Vorbehandlung, Hydrothermale Carbonisierung mit Katalysator
1	RMS, vorbeh. (2h, 16bar)	mit Katalysator 8h im Schnellkochtopf bei ca. 105 °C und 16 Stunden bei Raumtemperatur eingelegt
2	RMS, vorbeh. (2h, 16bar) (1)	24h mit Katalysator im Wasser bei Raumtemperatur eingelegt und mit dem Wasser in den Autoklaven gegeben, kein weiteres Wasser dazugegeben
3	RMS, vorbeh. (2h, 16bar) (2)	24h mit Katalysator im Wasser bei Raumtemperatur eingelegt, anschließend abgetropft und mit Abwasser der vorhergehenden Fahrt in den Autoklaven gegeben
4	RMS, vorbeh. (2h, 16bar, ohne)	24h ohne Katalysator in Wasser bei Raumtemperatur eingelegt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt

In Tabelle 13 sind die wasser- und aschefreien Brenn- und Heizwerte der Ausgangsmaterialien denen des carbonisierten Rindenmulch-Schrots gegenübergestellt. Weiterhin sind die daraus ermittelten Brenn- und Heizwertsteigerungen der einzelnen Versuche aufgeführt und in Abbildung 13 grafisch dargestellt.

Tabelle 13: Brenn- und Heizwertsteigerung nach verschiedenen Vorbehandlungen

Methode	Edukt		Produkt		$dH_{o,waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u,waf}$ [MJ/kg]
	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]		
0	20,12	18,69	21,97	20,61	1,85	1,93
1	20,12	18,69	23,42	22,12	3,31	3,44
2	20,85	19,37	22,44	21,02	1,59	1,64
3	20,85	19,37	22,44	21,08	1,59	1,71
4	20,85	19,37	22,40	21,43	1,55	2,06

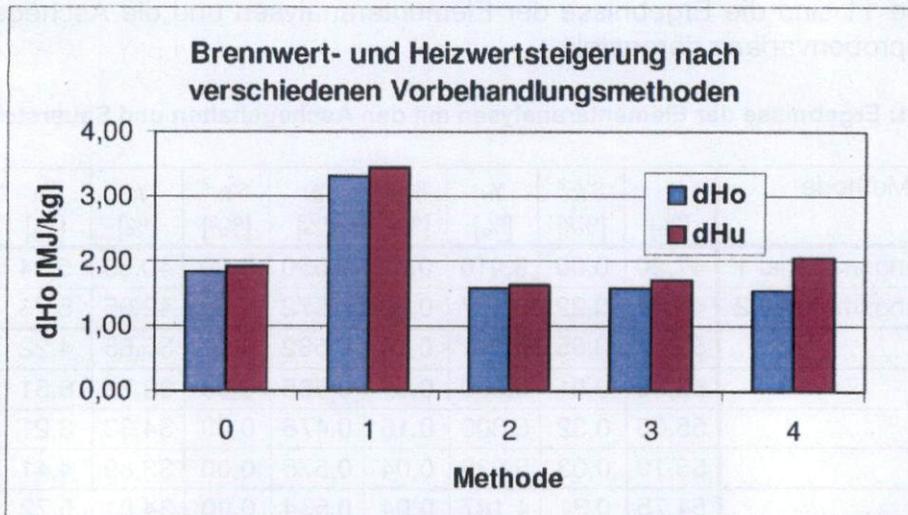


Abbildung 13: Brenn- und Heizwertsteigerung nach verschiedenen Vorbehandlungen

In Tabelle 14 sind die Massendifferenzen der eingebrachten Masse bezogen auf 100 g oTS in den Laborreaktor dargestellt. Außerdem sind die aus der Massendifferenz des Wasserstoffs errechneten Massen an Wasser bezogen auf 100 g oTS aufgeführt. Die nachfolgende Tabelle 15 zeigt die Inkohlungsgrade anhand der H/C- und O/C-Verhältnisse und die Umsetzungsgrade des carbonisierten Materials.

Tabelle 14: Massendifferenzen der einzelnen Elemente und die Mengen an Wasser

Methode	dm_C $\left[\frac{gC}{100goTS} \right]$	dm_H $\left[\frac{gH}{100goTS} \right]$	dm_N $\left[\frac{gN}{100goTS} \right]$	dm_O $\left[\frac{gO}{100goTS} \right]$	m_{Wasser} $\left[\frac{gWasser}{100goTS} \right]$
0	1,8	1,42	0,12	13,8	13
1	1,4	1,70	0,10	15,1	15
2	2,9	1,45	0,18	13,8	13
3	3,6	1,79	0,10	14,4	16
4	1,8	3,10	0,11	12,2	28

Tabelle 15: Inkohlungsgrade und Umsetzungsgrade

Methode	H/C $\left[\frac{molH}{molC} \right]$	O/C $\left[\frac{molO}{molC} \right]$	U $\left[\frac{goTS_{(aus)}}{goTS_{(ein)}} \right]$
0	1,32	0,50	0,83
1	1,24	0,47	0,82
2	1,35	0,46	0,82
3	1,28	0,46	0,80
4	0,91	0,48	0,83

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Brenn- und Heizwertsteigerung (Tabelle 13) ergeben, dass die Vorbehandlung bei Raumtemperatur keine Erhöhung gegenüber dem Versuch ohne Vorbehandlung mit sich bringt. Hingegen ist bei der Vorbehandlung mit einer Temperatur von 105° C eine Erhöhung von rund 1,5 MJ/kg sowohl beim Brennwert als auch beim Heizwert zu verzeichnen.

Den Ergebnissen der Elementaranalyse (Tabelle 11) ist zu entnehmen, dass der Kohlenstoffanteil bei den Versuchen mit Vorbehandlung bei Raumtemperatur und Zusatz von Katalysator größer ist als bei den anderen Versuchen. Weiterhin weisen diese Versuche tendenziell einen größeren Wasserstoffanteil auf. Bei der Methode 4 ist der Wasserstoffanteil am geringsten, wodurch die Heizwertsteigerung größer ist als bei den anderen Versuchen.

Die Ergebnisse der Massendifferenzen zeigen, dass der Kohlenstoffverlust bei der Vorbehandlung bei Raumtemperatur und Zugabe von Katalysator am größten ist. Bei den. Bei den anderen Versuchen lag der Kohlenstoffverlust in der gleichen Größenordnung. Der Wasserstoffverlust ist am größten bei der Vorbehandlungsmethode 4, wodurch auch die Menge an gebildetem Wasser am größten ist. Weiterhin ist der Sauerstoffverlust bei dieser Methode am geringsten.

Die Umsetzungsgrade betragen bei allen Versuchen rund 0,82 und weisen damit keine Besonderheiten auf. Dahingegen ist der Inkohlungsgrad der

Vorbehandlungsmethode 4 aufgrund des geringen Wasserstoffanteils größer. Alle anderen Werte entsprechen dem Inkohlungsgrad von Torf (Abbildung 14).

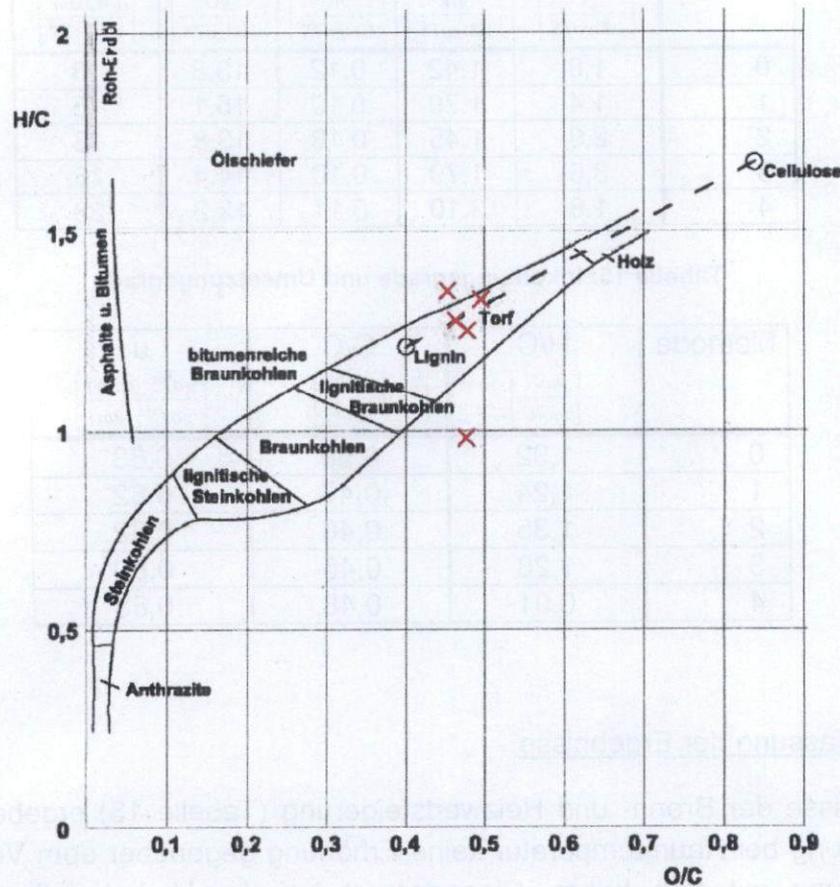


Abbildung 14: Inkohlungsdiagramm mit den Ergebnissen für die verschiedenen Vorhandlungen

2.1.5. Untersuchung des Prozesswassers

2.1.5.1. Wiederverwendung des Prozesswassers

Ziel dieser Versuchsreihe war es, heraus zu finden, ob die Wiederverwendung des Prozesswassers einen negativen Effekt auf die Brennwertsteigerung des Materials hat und damit das Wasser nicht mehr dem Prozess zugeführt werden kann. Dies wurde anhand der Brennwertsteigerung bei der jeweiligen Verwendung des Prozesswassers festgestellt. In dieser Versuchsreihe wurden nur die Brennwerte zum Vergleich herangezogen.

In Tabelle 16 sind die wasser- und aschefreien Brennwerte des Ausgangsmaterials denen des carbonisierten Rindenmulch-Schrots gegenübergestellt. Weiterhin sind die daraus ermittelten Brennwertsteigerungen der einzelnen Versuche

(Abwasserfahrten) mit aufgeführt. Außerdem ist die Spannweite mit angegeben. In Abbildung 16 sind die Brennwertsteigerungen der Versuche mit den zugehörigen Aschegehalten grafisch dargestellt.

Tabelle 17 zeigt die Parameter pH-Wert, CSB und BSB₅ des Prozesswassers sowie die Verhältnisse von BSB₅ zu CSB nach dem jeweiligen Versuch.

Durch die häufige Wiederverwendung des Prozesswassers kam es zu Verkrustungen an der Innenwand des Laborreaktors (Abbildung 15).



Abbildung 15: Kruste an der Innenwand des Laborreaktors nach der 7. (links) bzw. nach der 20. Abwasserfahrt (rechts)

Tabelle 16: Brennwertsteigerungen der Abwasserfahrten

Bezeichnung	Edukt	Produkt	$dH_{o,waf}$ [MJ/kg]
	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	
1	21,02	23,11	2,09
2	21,02	23,25	2,22
3	21,02	23,10	2,08
5	21,02	23,10	2,08
8	21,02	22,60	1,58
12	21,02	22,58	1,55
16	21,02	23,09	2,07
20	21,02	23,31	2,28
		Mittelwert	1,99
		Spannweite	0,73

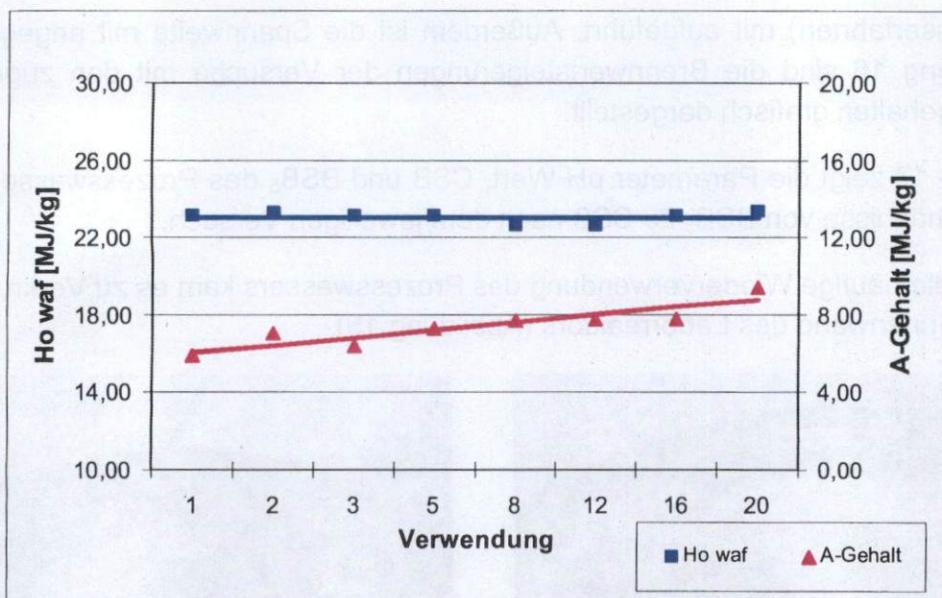


Abbildung 16: Brennwertsteigerung und Aschegehalte der Abwasserfahrten

Tabelle 17: Parameter des Prozesswassers nach den Versuchen (CSB, BSB₅, pH)

Bezeichnung	CSB $\left[\frac{mg}{l}\right]$	BSB ₅ $\left[\frac{mgO_2}{l}\right]$	$\frac{BSB_5}{CSB}$ [%]	pH
1	23.020	8.970	39	3,68
2	-	-	-	3,70
3	-	-	-	3,83
5	-	13.310	-	3,84
8	-	13.420	-	3,84
12	-	10.870	-	3,82
16	-	10.450	-	3,83
20	27.360	12.000	44	3,80

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Brennwertsteigerung beträgt im Mittel 1,99 MJ/kg und hat bei den untersuchten carbonisierten Materialien eine Spannweite von 0,73 MJ/kg. Wie anhand der Abbildung 16 zu sehen ist, ist bei der Brennwertsteigerung weder eine tendenzielle Zunahme noch eine Abnahme über die Anzahl der Wiederverwendungen des Prozesswassers auszumachen.

Die Brennwertsteigerung fällt bei der 8. und 12. Abwasserfahrt mit 1,58 und 1,55 MJ/kg am geringsten aus. Hierbei handelt es sich nicht um Ausreißer, sondern ist bedingt durch die eine Aufkonzentrierung der Asche im carbonisierten Material bedingt, die durch die in dieser Versuchsreihe gewählte Prozessführung des Prozesswassers begründet ist. Dies kann beim kontinuierlichen Prozess durch Zwischenschalten eines Filters unterbunden werden.

Daraus ergibt sich, dass die Wiederverwendung des Prozesswassers keinen negativen Effekt auf die Brennwertsteigerung hat. Weiterhin spricht für die Wiederverwendung des Prozesswassers, dass während der Inkohlung wasserlösliche Zwischenprodukte gebildet werden, die über Kreuzreaktionen mit anderen Zwischenprodukten zu dem gewünschten Inkohlungsprodukt reagieren.

Damit ist zu erwarten, dass der BSB₅ und CSB des Prozesswassers nicht kontinuierlich ansteigt, sondern je nach Masse und Zusammensetzung die organische Trockensubstanz des Ausgangsmaterials leicht schwankt. Die Ergebnisse des BSB₅ zeigen: nach mehrfacher Wiederverwendung des Prozesswasser ist kein kontinuierlicher Anstieg festzustellen (Tabelle 17).

Der pH-Wert steigt bis zur 5. Abwasserfahrt minimal und sinkt anschließend nur geringfügig, so dass er relativ konstant um 3,8 liegt. Da während der Reaktion keine starken Säuren gebildet werden, ist davon auszugehen, dass das Prozesswasser nicht stark sauer wird. Weiterhin wird der pH-Wert aufgrund der entstehenden Säuren nicht in den neutralen Bereich laufen. Daraus folgt, dass für die Einstellung eines pH-Werts in diesem Bereich kein Katalysator eingesetzt werden muss. Problematisch ist allerdings die Krustenbildung (Abbildung 15) an der Innenwand des Autoklaven, die den Wärmedurchgang verringert. Da während der vielen Versuche keine Krustenbildung festgestellt wurde, ist davon auszugehen, dass die Kruste durch den verstärkten Einsatz von Zitronensäure gebildet wurde. Die Kruste verursacht außerdem, dass bei gleichbleibender Bereitstellung an Wärmeleistung über das Thermoöl die gewünschte Innentemperatur des Autoklaven nicht erreicht wird und damit die Reaktion langsamer abläuft.

2.1.5.2. Abbauverhalten des Prozesswassers

Ziel der Versuchsreihe war es, das Prozesswasser hinsichtlich seiner aeroben und anaeroben Abbaubarkeit zu untersuchen. Entgegen der bisherigen Versuchsdurchführung wurde keine Zitronensäure zugegeben und kein Überdruckventil verwendet. Alle anderen Schritte wurden entsprechend dem *Kapitel 2.1.1* ausgeführt. Der Versuch wurde bei 185° C mit einer Dauer von 2 Stunden durchgeführt.

Zur Untersuchung wurde das Prozesswasser von zwei Versuchen gemischt. In der *Abbildung 17* sind die verschiedenen Parameter des Abwassers aufgeführt.

Ergebnisse der Prozesswasseruntersuchung

pH = 4,04	(gemischte Probe)
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ ⁺)	40,58 mg/l
Gesamtstickstoff	Proben
Verdünnung 1:20	<u>Mittelwert 14,4 mg/l</u> → 288,0 mg/l
Gesamtphosphat	Proben
Verdünnung 1:20	Mittelwert 3,45 mg/l → 69,0 mg/l
CSB	
Verdünnung 1:20	<u>Mittelwert 1278 mg/l</u> → 25.560 mg/l
BSB₅	
Verdünnung 1:10	<u>Mittelwert 1003 mg/l</u> → 10.030 mg/l
TS	0,6207 g → 1,7 %
oTS	0,4888 g → 78,75 %

Abbildung 17: Abwasserparameter des Prozesswassers

Das aerobe Abbauverhalten wurde anhand des BSB₅ untersucht. Die Verläufe des biologischen Sauerstoffbedarfs mehrerer Ansätze sind in Abbildung 18 für fünf Tage und in der nachfolgenden Abbildung 19 für 24 Tage dargestellt. Der BSB₂₄-Wert stellt den maximalen biologischen Sauerstoffbedarf dar. Die Ergebnisse zeigen, dass das Verhältnis vom BSB₅ zum CSB 39% beträgt und nach 5 Tagen 79% des maximalen biologischen Sauerstoffbedarfs verbraucht wurden. Die Ergebnisse der Gasausbeute des anaeroben Abbauverhaltens sind als Summenkurven der gesamten Gasausbeute und der Methanausbeute mit Bezug auf 1 kg organische Trockensubstanz (oTS) in Abbildung 20 dargestellt. Die Differenz zwischen der Methanausbeute und der gesamten Gasausbeute bildet das Kohlenstoffdioxid. Der Versuch wurde über einen Zeitraum von 29 Tage unter mesophilen Bedingungen bei einer Temperatur von 38°C durchgeführt. Die Raumbelastung betrug 2,66 kg oTS/m³.

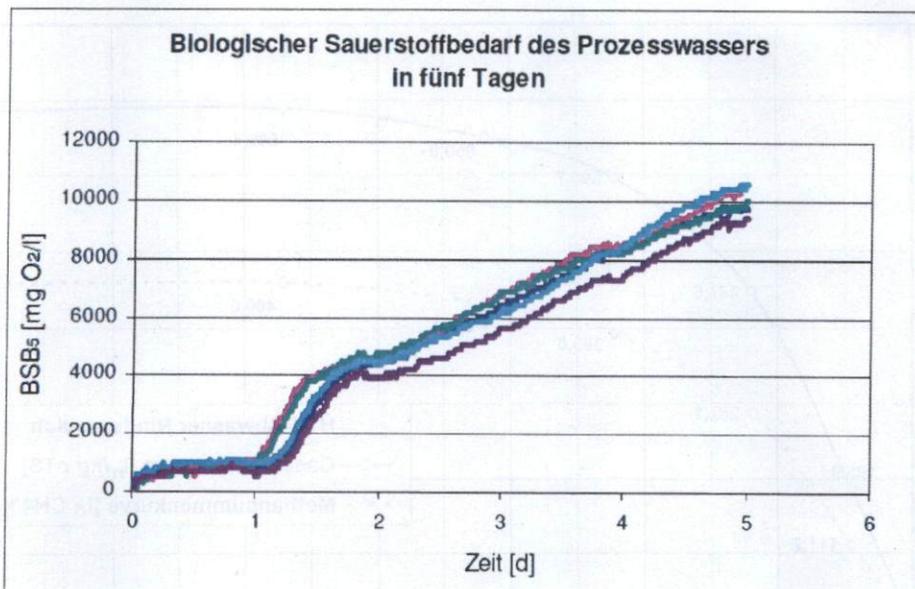


Abbildung 18: Verlauf des biologische Sauerstoffbedarf des Prozesswassers in fünf Tagen

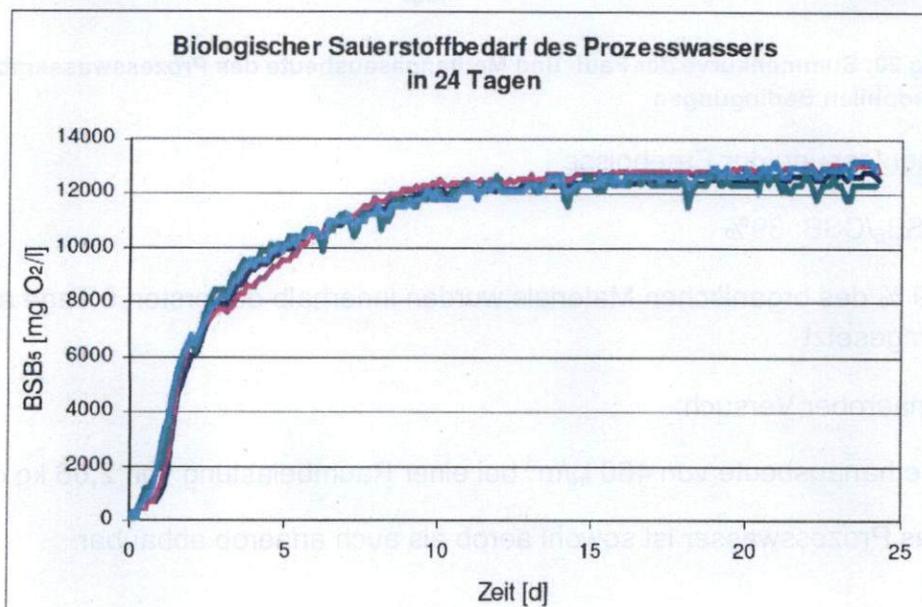


Abbildung 19: Biologischer Sauerstoffbedarf in 24 Tagen von mehreren Ansätzen des Prozesswassers

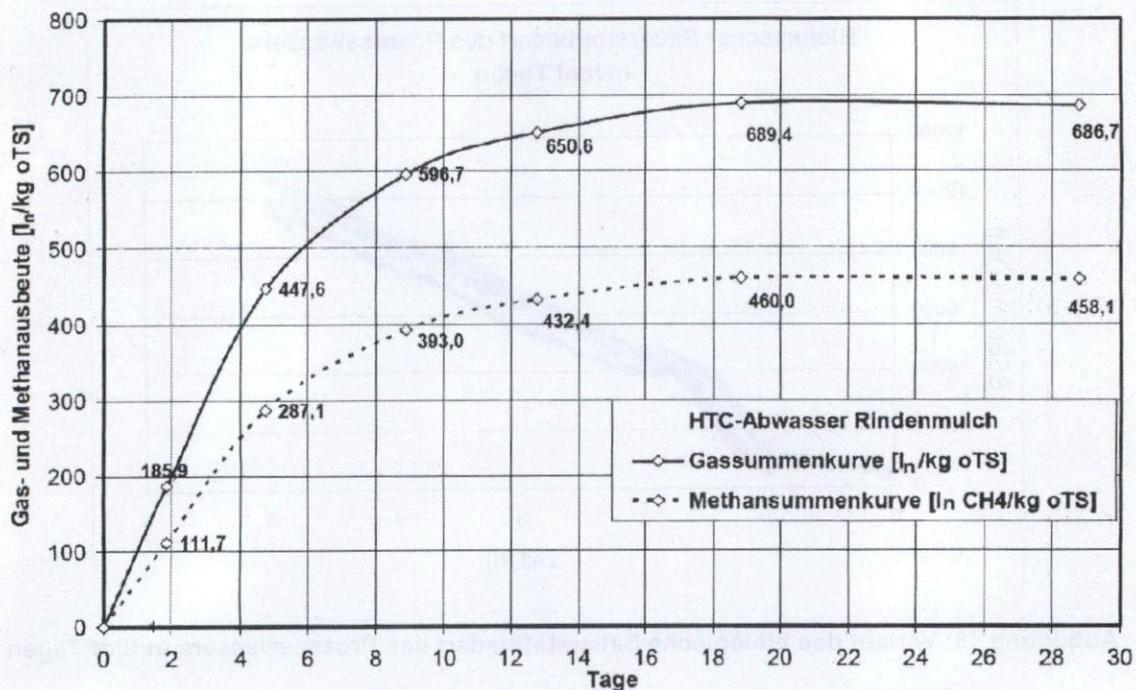


Abbildung 20: Summenkurve der Faul- und Methangasausbeute des Prozesswasserabbaus unter mesophilen Bedingungen

Zusammenfassung der Ergebnisse

- BSB₅/CSB: 39%
- 79 % des organischen Materials wurden innerhalb der ersten 5 Tage aerob umgesetzt
- Anaerober Versuch:
Methanausbeute von 460 l_N/m³ bei einer Raumbelastung von 2,66 kg oTS/ m³
→ das Prozesswasser ist sowohl aerob als auch anaerob abbaubar

2.1.6. Variation der Katalysatormenge

Ziel dieser Versuchsreihe war es, zu untersuchen, wie groß der Einfluss von Zitronensäure als Katalysator auf die Carbonisierungs-Reaktion ist. Die Versuche wurden wie auch zuvor an Rindenmulch durchgeführt. Dazu wurden je drei Versuche mit einer Thermoölvorlauf-Temperatur von 173° C und 215° C durchgeführt. Innerhalb der drei Versuche wurde die Menge an Katalysator zwischen 0, 1 und 10 Ma-% variiert. Die Reaktionszeit betrug bei allen Versuchen vier Stunden.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen sowohl des Ausgangsmaterials, als auch des carbonisierten Materials mit den Aschegehalten

und errechneten Sauerstoffanteilen dargestellt. Ebenfalls mit angegeben sind die Stichprobenvarianzen für die analytisch ermittelten Messwerte.

Tabelle 18: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den Aschegehalten und Sauerstoffgehalten der Versuchsreihe

Bezeichnung	γ_C [%]	$S\gamma_C^2$ [% ²]	γ_H [%]	$S\gamma_H^2$ [% ²]	γ_N [%]	$S\gamma_N^2$ [% ²]	γ_O [%]	γ_A [%]	$S\gamma_A^2$ [% ²]
Ausgangsmaterial 3	46,37	0,02	5,905	0,01	0,521	0,00	40,00	7,20	0,11
RMS (normal, 173°C)	52,90	0,05	6,011	0,06	0,585	0,00	34,27	6,23	0,29
RMS (ohne, 173°C)	52,54	0,06	5,941	0,00	0,620	0,00	33,59	7,31	0,71
RMS (über, 173°C)	52,40	0,02	5,380	0,02	0,540	0,00	36,02	5,66	0,19
RMS (normal, 215°C)	56,76	0,02	5,271	0,00	0,629	0,00	29,84	7,50	0,43
RMS (ohne, 215°C)	58,14	0,01	5,441	0,08	0,702	0,00	27,81	7,91	0,13
RMS (über, 215°C)	58,76	0,29	5,047	0,01	0,591	0,00	28,43	7,17	0,96

In Tabelle 19 sind die Brenn- und Heizwertsteigerungen der verschiedenen Versuche mit den Werten des Ausgangsmaterials und des carbonisierten Materials zusammengestellt und in Abbildung 21 grafisch dargestellt.

Tabelle 19: Brenn- und Heizwertsteigerung der Versuchsreihe

Bezeichnung	Edukt		Produkt		$dH_{o,waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u,waf}$ [MJ/kg]
	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]		
RMS (normal, 173°C)	21,02	19,63	22,52	21,12	1,50	1,49
RMS (ohne, 173°C)	21,02	19,63	22,69	21,29	1,66	1,65
RMS (über, 173°C)	21,02	19,63	22,02	20,76	0,99	1,13
RMS (normal, 215°C)	21,02	19,63	24,36	23,11	3,33	3,48
RMS (ohne, 215°C)	21,02	19,63	24,51	23,22	3,48	3,58
RMS (über, 215°C)	21,02	19,63	24,39	23,20	3,36	3,57

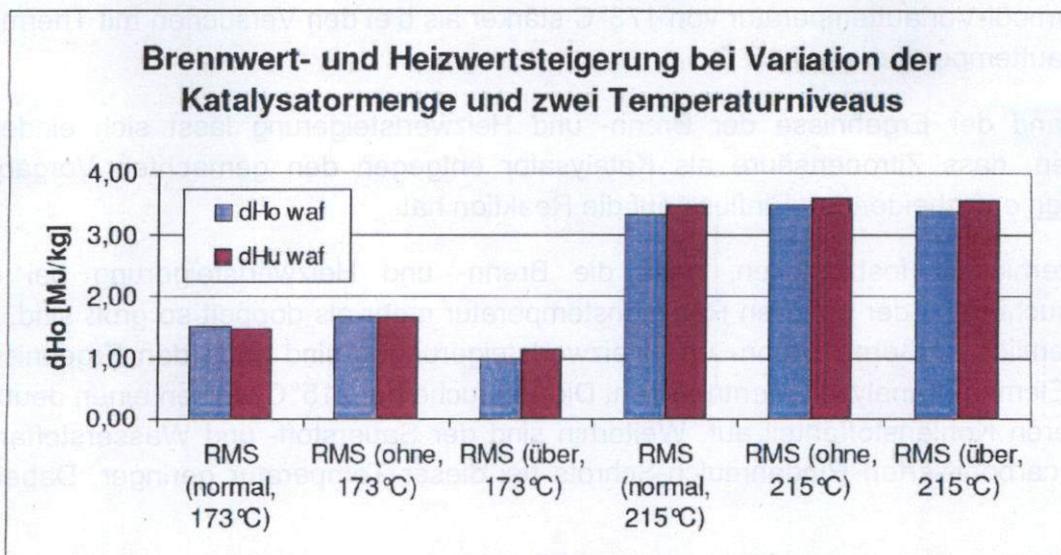


Abbildung 21: Brenn- und Heizwertsteigerung bei Variation der Katalysatormenge

Tabelle 20: Massendifferenzen der einzelnen Elemente und Massen an gebildetem Wasser der Versuchsreihe

Bezeichnung	dm_C	dm_H	dm_N	dm_O	m_{Wasser}
	$\left[\frac{gC}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gH}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gN}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gO}{100goTS} \right]$	$\left[\frac{gWasser}{100goTS} \right]$
RMS (normal, 173 °C)	2,3	0,94	0,03	12,2	8,42
RMS (ohne, 173 °C)	2,1	0,96	0,00	12,5	8,54
RMS (über, 173 °C)	1,4	1,37	0,04	9,9	12,22
RMS (normal, 215 °C)	3,2	2,02	0,04	18,5	18,03
RMS (ohne, 215 °C)	6,8	2,33	0,04	22,5	20,78
RMS (über, 215 °C)	5,8	2,57	0,12	21,7	22,93

Tabelle 21: inkohlungsgrade und Umsetzungsgrade der Versuchsreihe

Bezeichnung	H/C	O/C	u
	$\left[\frac{moH}{molC} \right]$	$\left[\frac{molO}{molC} \right]$	$\left[\frac{goTS_{(aus)}}{goTS_{(ein)}} \right]$
RMS (normal, 173 °C)	1,35	0,49	0,85
RMS (ohne, 173 °C)	1,35	0,48	0,87
RMS (über, 173 °C)	1,22	0,52	0,87
RMS (normal, 215 °C)	1,11	0,39	0,76
RMS (ohne, 215 °C)	1,12	0,36	0,68
RMS (über, 215 °C)	1,02	0,36	0,70

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Brenn- und Heizwertsteigerungen schwanken bei den Versuchen mit der Thermoöl-Vorlauf­temperatur von 173 °C stärker als bei den Versuchen mit Thermoöl-Vorlauf­temperatur von 215 °C.

Anhand der Ergebnisse der Brenn- und Heizwertsteigerung lässt sich eindeutig sagen, dass Zitronensäure als Katalysator entgegen den gemachten Vorgaben³ keinen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion hat.

Weiterhin ist festzustellen, dass die Brenn- und Heizwertsteigerung bei den Versuchen mit der höheren Reaktionstemperatur mehr als doppelt so groß sind. Die wesentlich größeren Brenn- und Heizwertsteigerungen sind auch den Ergebnissen der Elementaranalyse zu entnehmen. Die Versuche bei 215 °C weisen einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil auf. Weiterhin sind der Sauerstoff- und Wasserstoffanteil des carbonisierten Rindenmulch-Schrots bei dieser Temperatur geringer. Dabei ist

³ Antonietti, M.: Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf, Max-Planck Forschung (2/2006)

der Wasserstoffanteil bei den Versuchen mit Katalysatorüberschuss am geringsten. Dies ist auch beim Stickstoffanteil zu beobachten.

Wie die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Brennwertbestimmung zeigen, ist bei den Versuchen mit höherer Thermoölvorlauf­temperatur eine stärkere Inkohlung zu verzeichnen. Wie dem Inkohlungsdiagramm in Abbildung 22 zu entnehmen ist, entsprechen die Zusammensetzungen des carbonisierten Rindenmulch-Schrots dem der lignitischen Braunkohle. Dahin gegen entsprechen die Ergebnisse der Versuche mit der Thermoölvorlauf­temperatur von 173°C denen von Torf. Weiterhin ist bei den Versuche mit Katalysatorüberschuss aufgrund der stärkeren Abnahme des Wasserstoffanteils gegenüber dem Kohlenstoffanteil ein besserer Inkohlungsgrad zu verzeichnen. Dies spiegelt sich allerdings nicht in den Brennwerten oder Heizwerten wieder. Die H/C- und O/C-Verhältnisse der Versuche mit der Thermoölvorlauf­temperatur von 173°C sind im Inkohlungsdiagramm (Abbildung 22) mit blauen Kreuzen und der Versuche mit der höheren Temperatur mit roten Kreuzen dargestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Zitronensäure keinen Einfluss auf die Brennwert- und Heizwertsteigerung hat.

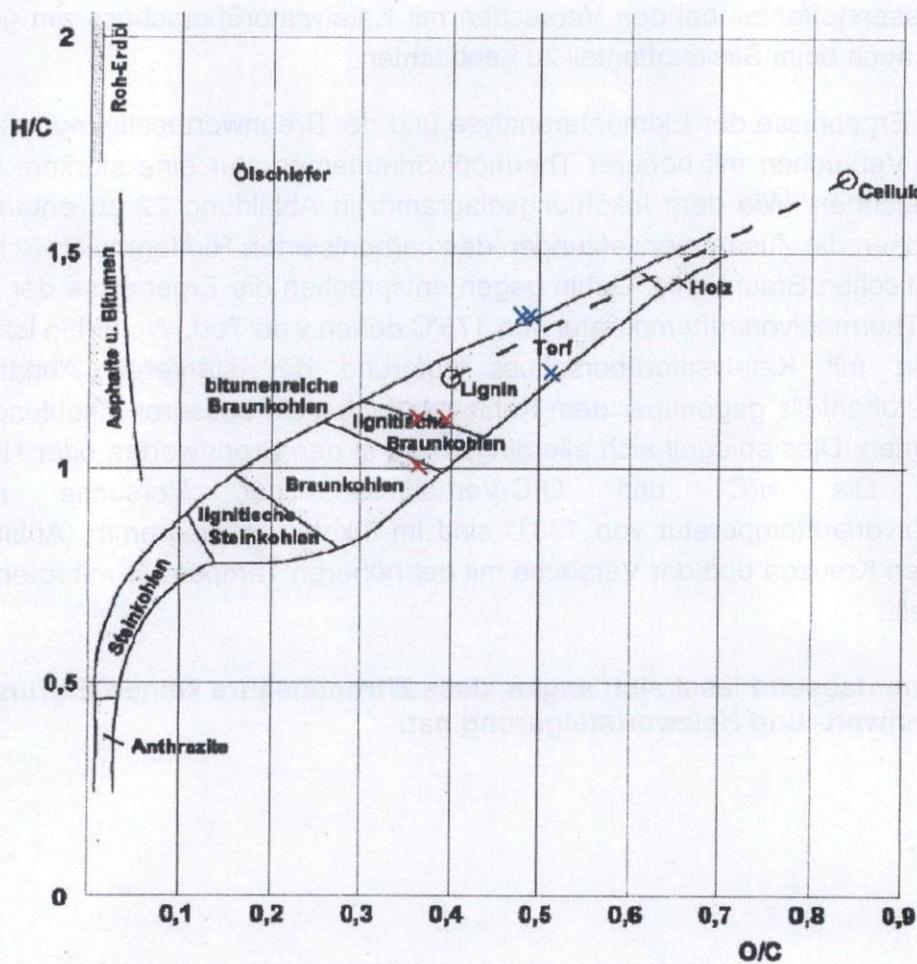


Abbildung 22: Inkohlungsdiagramm mit den Werten der Versuchsreihe zur Untersuchung der eingesetzten Katalysatormenge

2.1.7. Variation der Katalysatorart

Ziel dieser Versuchsreihe war es, heraus zu finden, welche Brennwertsteigerung mit anderen Katalysatoren erreicht werden kann. Als Katalysatoren wurden eine mineralische Säure und Metall-Oxid verwendet.

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in dem Kapitel 2.1.1 beschrieben unter Zugabe der oben genannten Katalysatoren. Als Versuchsparameter wurden zwei Stunden und 185°C gewählt. Weiterhin wurde zum Vergleich ein Versuch ohne Katalysator durchgeführt. Da der Einsatz von Zitronensäure bei Verwendung von Rindenmulch als Ausgangsmaterial keinen Einfluss auf die Reaktion hat, wurde von einem Vergleich mit Einsatz dieses Katalysators abgesehen.

Tabelle 22: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den Aschegehalten und Sauerstoffgehalten für den carbonisierten Rindenmulch-Schrot

Bezeichnung	γ_C [%]	$S\gamma_C^2$ [% ²]	γ_H [%]	$S\gamma_H^2$ [% ²]	γ_N [%]	$S\gamma_N^2$ [% ²]	γ_O [%]	γ_A [%]	$S\gamma_A^2$ [% ²]
Ausgangsmaterial 4	50,80	0,34	5,281	0,00	0,638	0,00	43,29	4,48	0,01
ohne	53,67	0,00	4,903	0,00	0,595	0,00	34,29	6,54	0,79
mineralische Säure	56,67	0,18	4,840	0,00	0,759	0,00	31,15	6,41	0,07
Metall-Oxid	54,52	0,71	4,646	0,01	0,704	0,00	29,85	10,28	1,61

In Tabelle 23 sind die Brenn- und Heizwertsteigerungen der verschiedenen Versuche mit den Brennwerten und Heizwerten des Ausgangsmaterials sowie des carbonisierten Materials aufgeführt.

Tabelle 23: Brenn- und Heizwertsteigerung der Versuchsreihe

Bezeichnung	Edukt		Produkt		$dH_{o,waf}$ [MJ/kg]	$dH_{u,waf}$ [MJ/kg]
	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]		
Ohne	20,94	19,73	21,67	20,52	0,73	0,79
mineralische Säure	20,94	19,73	23,51	22,38	2,57	2,65
Metall-Oxid	20,94	19,73	22,85	21,72	1,91	1,99

Tabelle 24: Massendifferenzen der einzelnen Elemente und die Massen an gebildetem Wasser

Bezeichnung	dm_C $\left[\frac{gC}{100goTS}\right]$	dm_H $\left[\frac{gH}{100goTS}\right]$	dm_N $\left[\frac{gN}{100goTS}\right]$	dm_O $\left[\frac{gO}{100goTS}\right]$	m_{Wasser} $\left[\frac{gWasser}{100goTS}\right]$
ohne	6,3	1,24	0,15	10,6	11
mineralische Säure	2,7	1,22	0,00	12,9	11
Metall-Oxid	2,7	1,23	0,02	13,0	11

Die Massendifferenzen bezogen auf 100g oTS der eingebrachten Masse in den Autoklaven sind in Tabelle 24 dargestellt. Außerdem sind die aus der Massendifferenz des Wasserstoffs errechneten Massen an Wasser bezogen auf 100 g organische Trockensubstanz aufgeführt. Tabelle 25 zeigt die Inkohlungsgrade der einzelnen Versuche anhand der H/C- und O/C-Verhältnisse und deren Umsetzungsgrade.

Tabelle 25: Inkohlungsgrade und Umsetzungsgrade

Bezeichnung	H/C $\left[\frac{\text{molH}}{\text{molC}}\right]$	O/C $\left[\frac{\text{molO}}{\text{molC}}\right]$	u $\left[\frac{\text{goTS}_{\text{(aus)}}}{\text{goTS}_{\text{(ein)}}}\right]$
ohne	1,09	0,48	0,82
mineralische Säure	1,02	0,41	0,83
Metall-Oxid	1,02	0,41	0,83

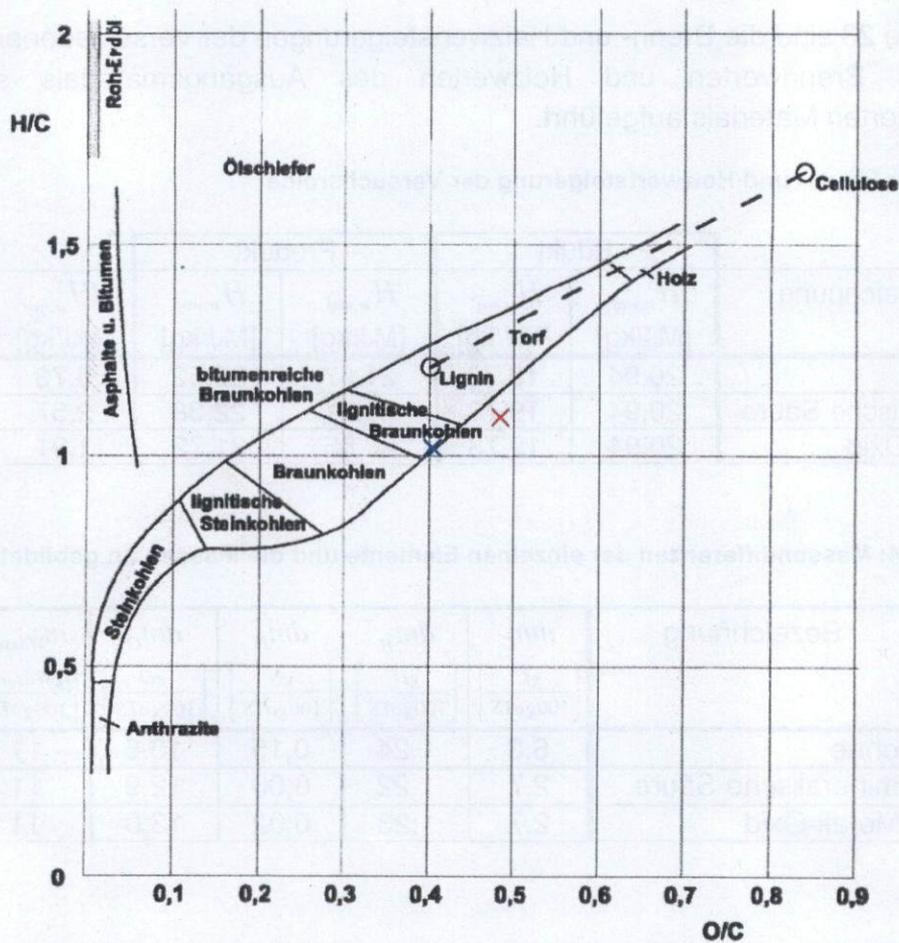


Abbildung 23: Inkohlungsdiagramm mit den Werten der Versuchsreihe: mit Katalysatorzugabe (blau), ohne Katalysatorzugabe (rot)

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Brennwertbestimmung zeigen, dass die Brennwertsteigerung mit 2,57 MJ/kg bei dem Versuch mit einer 0,24 %-igen mineralischen Säure am größten und bei dem Versuch ohne Zugabe eines speziellen Katalysators mit 0,73 MJ/kg am geringsten ausfällt. Bei Einsatz von 10 g Metalloxid auf 281 g organische Trockensubstanz fiel die Brennwertsteigerung mit 1,91 MJ/kg etwas geringer aus als beim Einsatz der mineralischen Säure.

Beim Vergleich mit dem zweistündigen Versuch und einer Reaktionstemperatur von 185°C der Versuchsreihe „Variation der Reaktionszeit“ (2.1.3) ist die Brennwertsteigerung des carbonisierten Material dem des Versuchs mit Metalloxid gleich groß, so das beim Einsatz von Metalloxid auf keine katalytische Reaktion zu schließen ist.

Entsprechend den Ergebnissen der Brennwertsteigerung sind in den carbonisierten Materialien höhere Kohlenstoffgehalte festzustellen: bei dem Versuch mit mineralischer Säure wurde der höchste und bei dem Versuch ohne Katalysatorzugabe der niedrigste Kohlenstoffgehalt analysiert. Weiterhin sind im inkohlten Material des Versuchs ohne Katalysatorzugabe die höchsten Gehalte an Wasserstoff und Sauerstoff zu finden.

Weiterhin ist der Massenverlust von Kohlenstoff bei den Versuchen mit Einsatz eines Katalysators wesentlich geringer. Zu vermuten ist, dass durch den Einsatz der Katalysatoren die Reaktion so weit beschleunigt wurde und damit verstärkt die wasserlöslichen und gasförmigen Zwischenprodukte über Kreuzreaktionen weiter zu den wasserunlöslichen Huminen sowie das aus dem Material herausgelöste Lignin zu wasserunlöslichen Produkten reagieren konnte. Dafür sprechen auch die Inkohlungsgrade. Dahin gegen liegen die Umsetzungsgrade von 0,83 und 0,82 sehr dicht beieinander. Weiterhin sind bei den Versuchen mit Katalysatorzugabe gegenüber dem Referenzversuch kein Stickstoffverlust und ein geringfügig höherer Sauerstoffverlust festzustellen. Die Inkohlungsgrade der carbonisierten Materialien der Versuche mit Katalysatoreinsatz entsprechen dem von lignitischer Braunkohle und des Referenzversuchs eher dem von Lignin (Abbildung 23).

2.1.8. Massenbilanz und Abgasuntersuchung

Ziel dieses Versuchs war es, eine Massenbilanz für einen Versuch mit einer Reaktionszeit von sechs Stunden und einer Reaktionstemperatur von 185 ° C aufzustellen. Darüber hinaus sollten die dabei entstandenen Gase charakterisiert werden.

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, allerdings wurde bei diesem Versuch kein Katalysator zugegeben. Der Laborreaktor wurde geschlossen gefahren und nach dem abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Probe des Gases für die Analyse entnommen.

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen und die Aschegehalte mit den Stichprobenvarianzen dargestellt. Mit aufgeführt sind auch die ermittelten Sauerstoffanteile. Die nachfolgende Tabelle 27 zeigt die arithmetischen Mittelwerte der wasserfreien Brennwerte mit den Stichprobenvarianzen sowie die ermittelten wasser- und aschefreien Brennwerte und Heizwerte. Mit aufgeführt sind die Brennwert- und Heizwertsteigerung des Versuchs.

Tabelle 26: Ergebnisse der Elementaranalysen mit den Aschegehalten und Sauerstoffgehalten

Bezeichnung	γ_C [%]	$s\gamma_C^2$ [% ²]	γ_H [%]	$s\gamma_H^2$ [% ²]	γ_N [%]	$s\gamma_N^2$ [% ²]	γ_S [%]	$s\gamma_S^2$ [% ²]	γ_O [%]
Ausgangsmaterial 6	50,99	0,11	5,461	0,01	0,567	0,00	0,003	0,00	35,16
Massenbilanz	56,04	0,23	5,161	0,00	0,542	0,00	0,002	0,00	29,60
GT Prozesswassers	45,72	1,14	4,474	0,00	2,011	0,00	0,015	0,00	24,72

Tabelle 27: Brenn- und Heizwerte

Bezeichnung	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	s^2 [MJ ² /kg ²]	γ_A [%]	$s\gamma_A^2$ [% ²]	$H_{o,waf}$ [MJ/kg]	$H_{u,waf}$ [MJ/kg]
Ausgangsmaterial 6	18,86	0,02	7,82	10,17	20,46	19,17
Massenbilanz	21,86	0,20	8,66	10,04	23,94	22,71
GT Prozesswassers	-	-	23,06	0,01	-	-
			$dH_{i,waf}$	[MJ/kg]	3,48	3,54

In Tabelle 28 das Analyseergebnis für die Gaszusammensetzung dargestellt. Das Gas wurde weiterhin auf Ammoniak hin untersucht. Ammoniak wurde nicht nachgewiesen.

Tabelle 28: Gaszusammensetzung der im Versuch entstandenen Gase

	H ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂
Volumenanteil [Vol%]	0,98	-	82	-	0,018	17,02

Auf Grundlage der Versuchsergebnisse ist anhand der einzelnen Elemente eine Massenbilanz für den Versuch erstellt worden. Dazu wurden bestimmte Annahmen⁴ getroffen. Auf Grundlage dieser Annahmen wurden die Mengen an Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und Wasserstoffgas berechnet.

Tabelle 29: Massenbilanz des Versuchs⁴

	Ein					Aus						Δm [g]
	γ_e [%]	m_e [g]	$m_{e,Wasser}$ [g]	$m_{e,Gas}$ [g]	$\Sigma m_{e,ein}$ [g]	γ_e [%]	m_e [g]	$\gamma_{e,Wasser}$ [%]	$m_{e,Wasser}$ [g]	$m_{e,Gas}$ [g]	$\Sigma m_{e,aus}$ [g]	
<i>m_{Wasser}</i>			1605				915		690			
<i>H</i>			179,6				102		77,2			
<i>O</i>			1425				813		613			
<i>m_{TS}</i>		280					228		10,25			
<i>C</i>	51,09	143			143	56,15	128	45,81	4,70	10	143	0
<i>H</i>	5,472	15,3			194,9	5,171	11,8	4,483	0,460	3	194	1
<i>N</i>	0,568	1,59		0,19	1,78	0,543	1,24	2,015	0,207	0,33	1,78	0,00
<i>S</i>	0,003	0,008			0,008	0,002	0,005	0,015	0,0015	0,002	0,009	-0,001
<i>A</i>	7,82	21,9			21,9	8,66	19,7	23,06	2,36		22,1	-0,2
<i>O</i>	35,04	98,1		0,060	1523	29,47	67,2	24,62	2,52	27	1523	0
			<i>m_{ein,gesamt}</i> [g]		1885			<i>m_{aus,gesamt}</i> [g]			1884	

Tabelle 30: Massen der umweltrelevanten Gase

m_{CO_2} [g]	m_{CO_2} [$\frac{g}{100g_{OTS,ein}}$]	m_{H_2S} [g]	m_{H_2S} [$\frac{g}{100g_{OTS,ein}}$]	m_{H_2} [g]	m_{H_2} [$\frac{g}{100g_{OTS,ein}}$]
37	14	0,002	0,0008	3,5	1,4

⁴ Für die Erstellung der Massenbilanz wurden folgende Annahmen getroffen:

Die Masse eines Elementes, welches in einer Gaskomponente enthalten ist, wurde durch Differenzbildung aus der eingebrachten und ausgebrachten Masse des einzelnen Elements berechnet. Dazu wurden bei der ausgebrachten Masse des Elements die Masse im Wasser und in der carbonisierten Biomasse beachtet. Auf der Grundlage der analysierten Gaszusammensetzung wird Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid, elementarer Stickstoff zu molekularem Stickstoff und Schwefel zu Schwefelwasserstoff umgesetzt. Beim verbleibenden Wasserstoff und Sauerstoff wurde angenommen, dass diese zu Wasser umgesetzt werden und den verbleibenden Rest im Autoklaven bilden. Der Wassergehalt der Analysenproben betrug 0,2 %.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Gasanalyse bestätigen die Vermutung und auch die Angaben in der Literatur^{5,6,7}, dass Gas und im Besonderen Kohlenstoffdioxid während der Reaktion gebildet wird.

Entgegen der Literatur wurde Schwefelwasserstoff gebildet. Da Schwefelwasserstoff weder ein Bestandteil von Cellulose noch von Hemicellulose und Lignin ist, ist zu vermuten, dass diese Gaskomponente aus anderen organischen Verbindungen des Ausgangsmaterials gebildet wird. Die Bestandteile der Gasphase können aufgrund von Gasanalysen weiterer Versuche, die hier nicht aufgeführt sind, bestätigt werden.

Auf der Grundlage der erfolgten Annahmen für die Massenbilanz wurden bei den gewählten Parametern von 6 Stunden und 185°C Reaktionstemperatur 14 g Kohlenstoffdioxid, 0,002 g Schwefelwasserstoff sowie 1,4 g Wasserstoffgas mit Bezug auf 100 g organische Trockensubstanz gebildet. Aufgrund der starken Schwankungen des Sauerstoffgehalts werden rechnerisch hohe Werte für die Menge an Wasserstoffgas ermittelt. Dafür spricht auch, dass in der Literatur Wasserstoffgas erst ab höheren Temperaturen angegeben wird.

2.1.9. Zusammenfassende Betrachtung zu den Untersuchungen der hydrothermalen Carbonisierung

- Ein großes Spektrum von rohen Biomassen ist carbonisierbar
- Das Temperaturfenster der Reaktion sollte im Bereich zwischen 185° bis 220°C liegen; der Druck bei bis zu 25 bar
- Durch Steigerung von Reaktionstemperatur und Druck entsteht ein größerer Anteil ein Prozessgas, überwiegend CO₂
- Bei einer Reaktionszeit von 4 Stunden kann durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 170° C auf 185° C der Brennwert um 0,9 MJ/kg gesteigert werden; bei einer Erhöhung um weitere 15 °C noch mal um 0,5 MJ/kg

⁵ Bergius, Friedrich: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung. In: Die Naturwissenschaften, Volume 16, Nr. 1 (1928), S. 1-10.

⁶ E. Berl, A. Schmidt: Über die Entstehung der Kohlen. II Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium. In: Justus Liebig's Annalen der Chemie, Volume 493, Issue 1(1932), S. 97-123.

⁷ Schumacher, J. P.; Huntjens, F. J.; Krevelen, D. W. van: Chemical Structure and Properties of Coal XXVI – Studies on Artificial Coalification. In: Fuel, Volume 39 (1960), S. 223-234.

- Ebenso konnte der Brennwert durch eine thermische Vorbehandlung der Ausgangsmaterials bei 105 °C in Wasser mit Zitronensäure (über 8 Stunden) um 3,3 MJ/kg gesteigert werden
- Der Einsatz von Zitronensäure als Katalysator bewirkt jedoch keine Beschleunigung der Reaktion und damit eine verbesserte Brennwertsteigerung. Damit kann eine katalytische Wirkung von Zitronensäure bei der thermischen Vorbehandlung ausgeschlossen werden.
- Demgegenüber hat der Einsatz von mineralischer Säure die ablaufenden Reaktionen erfolgreich katalysiert.
- Die Wiederverwendung des Prozesswassers hat keine negativen Auswirkungen auf die Reaktion, ist sogar eher vorteilhaft.
- Das Prozesswasser ist sowohl aerob als auch anaerob abbaubar
- Das entstehende Abgas kann als unbedenklich bezeichnet werden.

2.2. Technikumsanlage und Verfahrenstechnik

2.2.1. Festlegung des Verfahrensablaufs

Das Verfahrensschema einer großtechnischen HTC-Anlage wurde erstellt (Abbildung 24). Die Schnittstellen der einzelnen Verfahrensstufen wurden einer genauen Untersuchung unterzogen. Wenn es möglich war, wurden die Übergänge mit vorhandener Verfahrenstechnik simuliert.

Bespielsweise wurde der Übergang zwischen der festen und flüssigen Trennstufe über Versuche an einer SUP-Anlage untersucht. Um Strömungen, Wärmefluss, Druckentwicklung und andere Prozessparameter innerhalb des Reaktors abschätzen zu können, wurde ein Strömungsmodell des Reaktors konzipiert und gebaut (Abbildung 25).

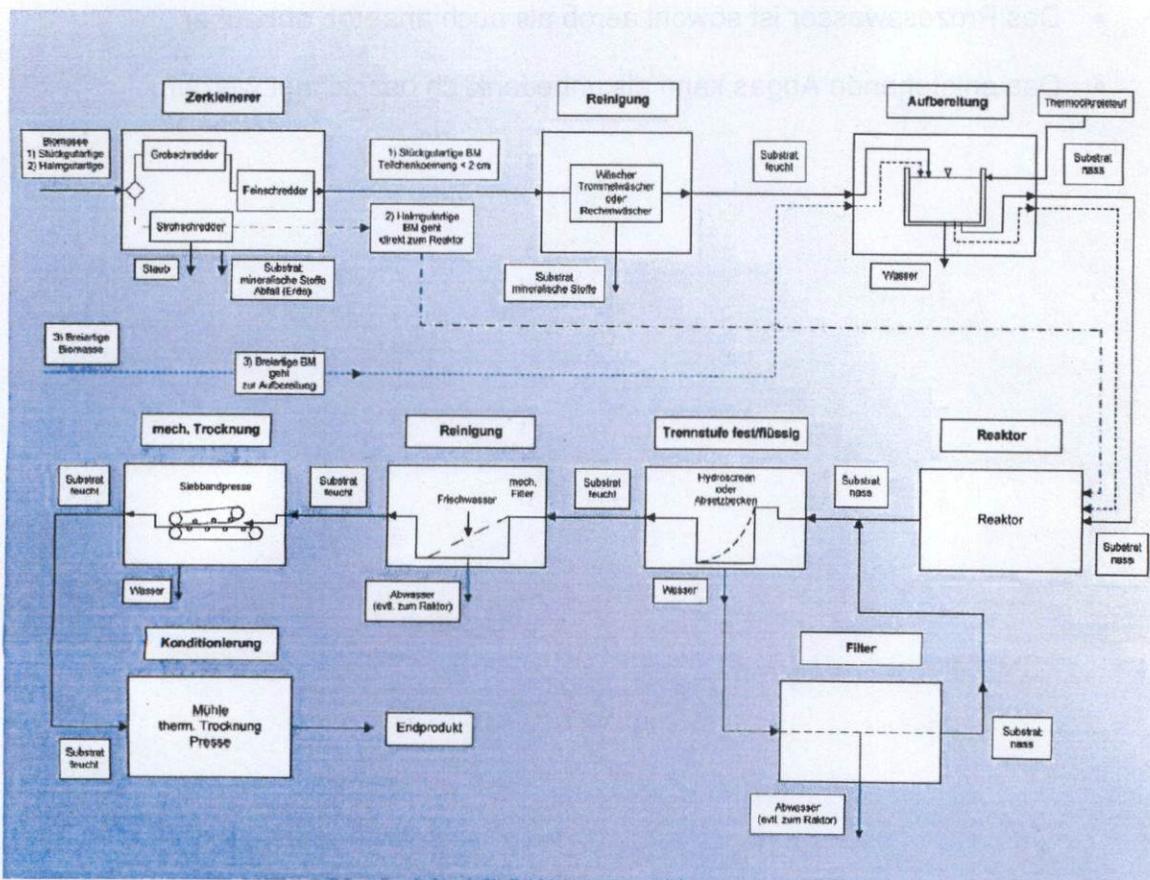


Abbildung 24: Verfahrensschema der HTC-Anlage

Zum Zeitpunkt der Antragstellung wurde davon ausgegangen, dass das HTC-Verfahren am besten über zwei oder mehr in Reihe stehende Batch-Reaktoren zu verwirklichen ist. Zu dieser Annahme trug vor allem die relative Länge des Carbonisierungsprozesses von 10-24 Stunden bei, die von Prof. Antonietti (MPI)⁸ publiziert wurde. Auf der Basis der mit dem Laborreaktor durchgeführten

⁸ Antonietti, M: Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf, Max-Planck Forschung (2/2006)

Versuchsreihen konnte jedoch, abhängig vom Material, Verweilzeiten von unter vier Stunden gezeigt werden. Daher wurden auch andere Betriebsausführungen von Carbonisierungsreaktoren in Betracht gezogen:

- Batchbetrieb
- Kontinuierlicher Durchlaufbetrieb
- Diskontinuierlicher Durchlaufbetrieb

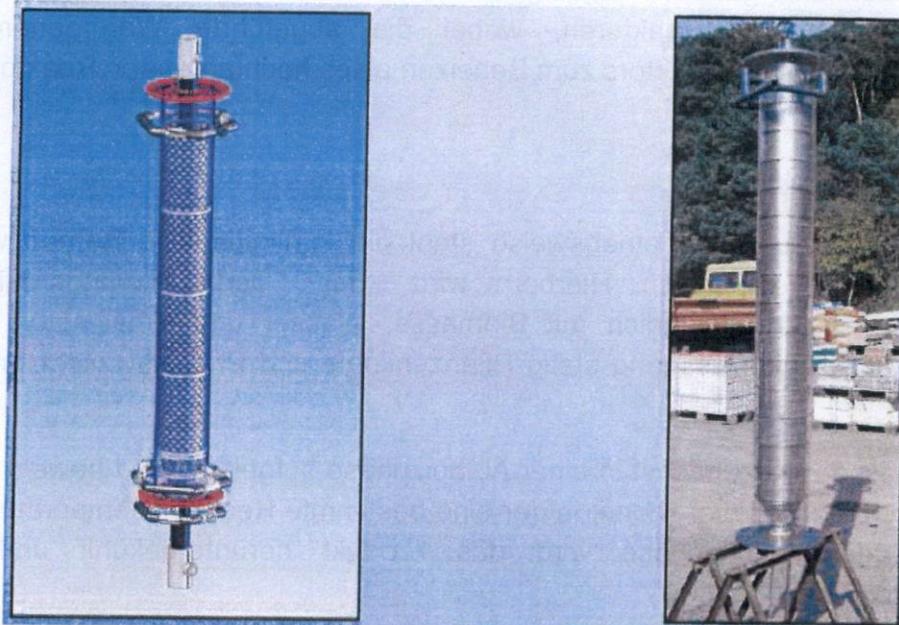


Abbildung 25: Strömungsmodell. Links: CAD, rechts: fertig erstellt

Batchbetrieb

Beim Batchbetrieb von Reaktoren, auch diskontinuierlicher oder satzweiser Betrieb genannt, wird Biomasse chargenweise carbonisiert.

Ein Reaktor dieser Ausführung wird in einem bestimmten Verhältnis mit Biomasse, Wasser und dem Katalysator befüllt, hochgefahren und nach einer festgelegten Haltezeit der Betriebstemperatur wieder heruntergefahren. Der Reaktor wird vollständig entleert und steht dann für einen erneuten Carbonisierungsprozess zur Verfügung.

Hierbei ist die Dauer der Carbonisierung und somit der Verbleib der Biomasse bzw. der Pflanzenkohle im Reaktor exakt steuerbar. Als weitere Vorteile dieser Betriebsweise sind die flexible Reaktionsparametrik und der moderate Steuer- und Reglungsaufwand zu nennen. Außerdem ist die erforderliche Vorbehandlung der Biomasse mäßig bis gering.

Gegen dieses Betriebsverfahren spricht allerdings u.a. der hohe Energiebedarf, da der Reaktor bei jedem Carbonisierungsprozess erneut aufgeheizt werden muss. Des Weiteren sind diese Art von Reaktoren sehr betreuungsintensiv und verlangen somit einen vergleichsweise hohen Personalaufwand. Ferner ist das zyklische

Druckbelasten und -entlasten eines Reaktors als negativer Einfluss auf die Dauerfestigkeit der Behälterwandungen einzustufen.

Der für das Befüllen, Entleeren und Säubern entstehende Zeitaufwand wird als Tot- oder Standzeit betrachtet, da hier keine Reaktion stattfindet. Da dieser Zeitraum und der Energiebedarf beim Batchbetrieb im Vergleich zu anderen Reaktorbetriebsweisen sehr hoch sind, ist diese Betriebsart für die Massenproduktion von Pflanzenkohle gänzlich ungeeignet. Als Ausnahme steht hier der Pendelbetrieb zwischen mehreren Reaktoren, wobei die abgeführte Wärmeenergie beim Herunterfahren eines Reaktors zum Beheizen eines hochfahrenden Reaktors genutzt wird.

Kontinuierlicher Betrieb

Im Gegensatz zu Batchbetriebsweise steht die kontinuierliche Betriebsweise von Carbonisierungsreaktoren. Hierbei wird der Carbonisierungsreaktor am Reaktoreingang kontinuierlich mit Biomasse, Wasser und Katalysator beschickt, während am Reaktorausgang stetig Pflanzenkohle und Prozesswasser entnommen wird.

Die Biomasse wird zunächst in einer Aufheizphase aufgeheizt und bewegt sich dann stetig durch die Reaktionszone, in der eine bestimmte Reaktionstemperatur gehalten wird. In der Abkühlphase wird das Produkt heruntergekühlt und verlässt anschließend den Reaktor.

Als Vorteile dieser Betriebsart stehen geringe Totzeiten, gleichbleibende Verweilzeiten der Biomasse bzw. Pflanzenkohle im Reaktor und dem vergleichsweise niedrige Energiebedarf des Reaktors.

Nachteilig sind die hohen Anschaffungskosten und der große steuerungs- und regelungstechnische Aufwand eines entsprechend betriebenen Reaktors. Ein weiterer Nachteil sind die hohen Anforderungen an die Druckschleusen, welche den Reaktor von der Umgebung abschließen. Die auftretenden Belastungen machen diese Schleusen zu einem sehr anfälligen und wartungsintensiven Bauteil. Außerdem müssen Biomasse, Wasser und Katalysator, ein pumpfähiges Gemisch bilden, was eine entsprechende Vorbehandlung verlangt.

Diskontinuierlicher Betrieb

Reaktoren mit einem diskontinuierlichen Durchlaufbetrieb stellen eine Zwischenstufe zwischen batchbetriebenen Reaktoren und kontinuierlich betriebenen Reaktoren dar. Die Reaktanden werden hierbei in einer bestimmten Taktung dem Reaktor portionsweise zugeführt, während dem Reaktor, in einer auf die Zufuhr abgestimmten Taktung, das Produkt entnommen wird.

Um diese Taktung zu verwirklichen, wird vor dem eigentlichen Reaktor ein Aufheizbehälter und nach dem Reaktor ein Abkühlbehälter installiert. Die zugeführten Edukte werden im Aufheizbehälter auf ein festgelegtes Temperaturniveau gebracht

und dann dem Reaktor zugeführt. Im Reaktor wird die zugeführte Biomasse auf die geforderte Reaktionstemperatur aufgeheizt und dann carbonisiert.

Das abzuführende Gemisch bestehend aus Pflanzenkohle und Prozesswasser, wird im Abkühlbehälter heruntergekühlt, wobei die abgeführte Wärmeenergie wiederum dem Aufheizbehälter zugeführt werden kann. Außerdem ist eine Rückführung des Prozesswassers aus dem Abkühlbehälter in den Aufheizbehälter möglich, was die entstehenden Abwassermengen sowie die benötigten Frischwassermengen deutlich senkt.

Durch das portionsweise zuführen des Gemisches aus Biomasse, Wasser und Katalysator ist die Reaktion gut steuerbar. Als weitere Vorteile sind die geringe Totzeit und der vergleichsweise geringe Energiebedarf zu verbuchen. Außerdem besteht die Möglichkeit, einen batchbetriebenen Reaktor in einen Reaktor mit diskontinuierlichem Durchlaufbetrieb umzurüsten.

Bei dieser Betriebsweise ist es nicht möglich, die Zeitspanne des Carbonisierungsprozesses für die jeweilige Biomasseportion zu steuern, da durch Vermischungsvorgänge Biomasse und Pflanzenkohle beständig mit einander vermischt werden. Außerdem ist nachteilig, dass der steuerungs- und regelungstechnische Aufwand für einen Reaktor dieser Betriebsausführung vergleichsweise hoch ist.

Aufgrund der geringen Totzeiten, des geringen Energieverbrauchs und der Möglichkeit vorhandene Batchreakorteknik auf diskontinuierlichen Durchlaufbetrieb umzurüsten, wurde der Versuchsreaktor nach diesem Prinzip realisiert.

2.2.2. Der Versuchsreaktor

Der Versuchsreaktor wurde im diskontinuierlichen Durchlaufbetrieb projektiert. Vor der Auslegung und Berechnung des Versuchsreaktors wurde zunächst ein Fließschema der Versuchsanlage erstellt. Das Fließschema wurde auf Grundlage des Prozessablaufs geplant und entwickelt. In dem Schema enthalten sind Ventile und Messeinrichtungen des Reaktors sowie dessen Peripheriegeräte. Abbildung 26 zeigt eine vereinfachte Version des Fließschemas.

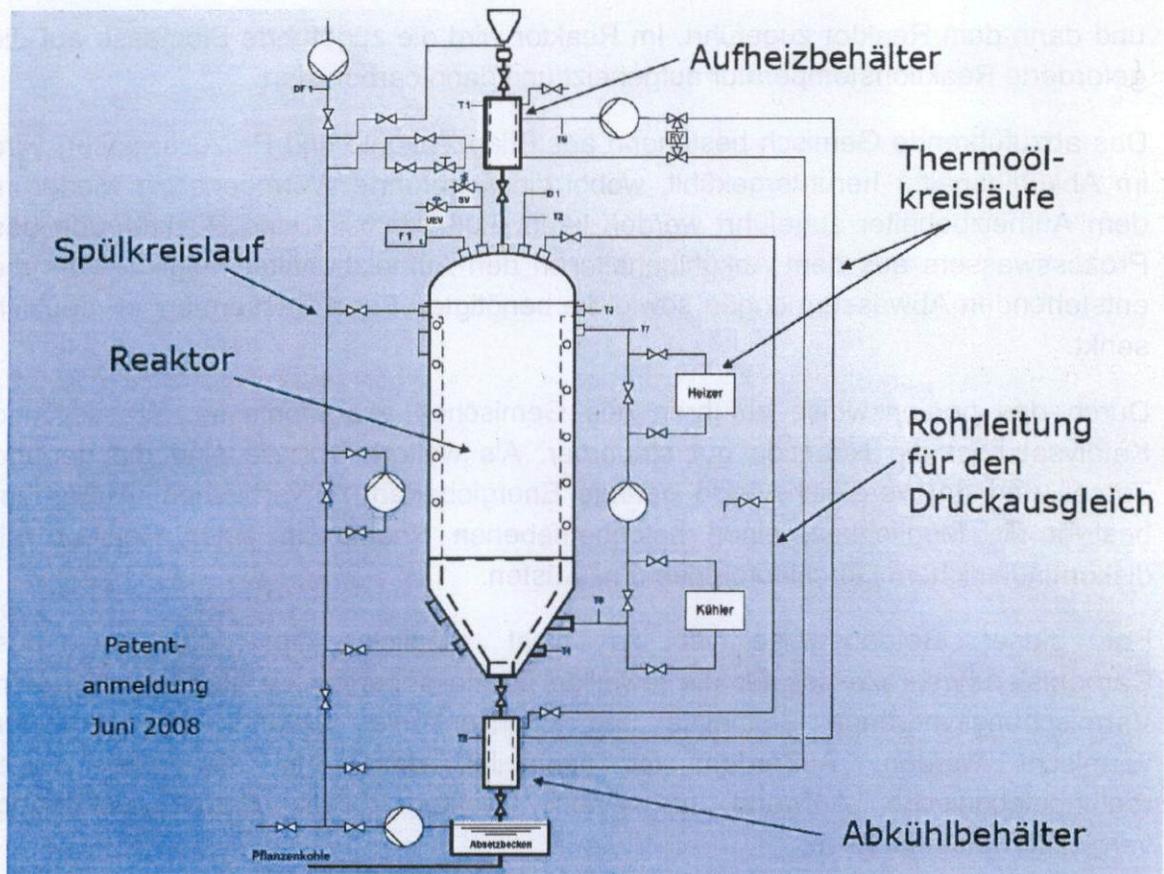


Abbildung 26: Fließschema des HTC-Versuchsreaktors

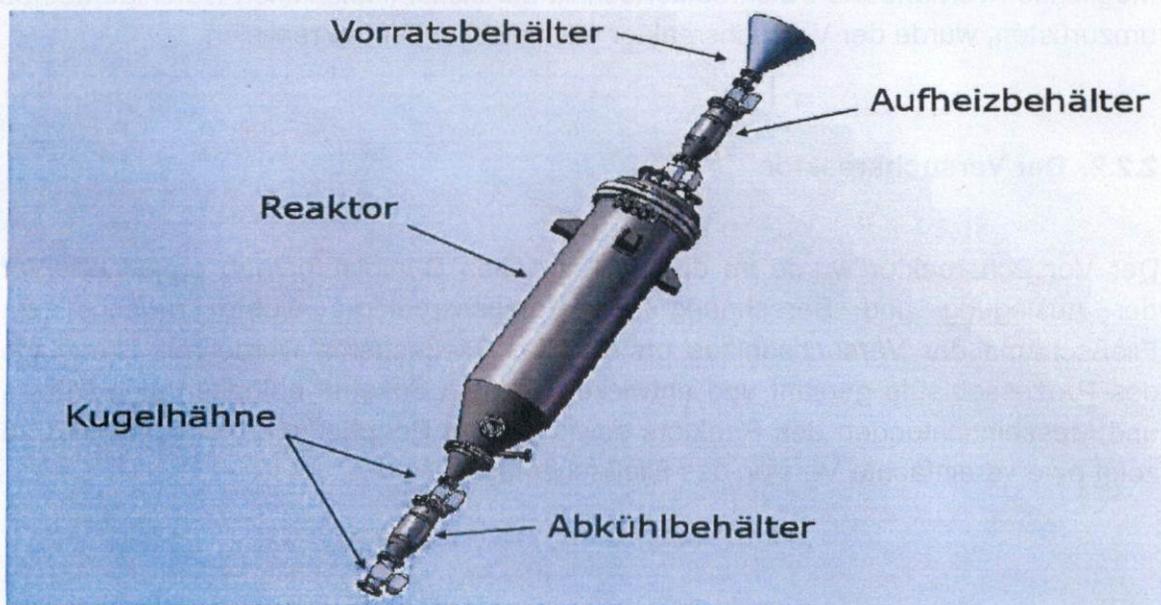


Abbildung 27: CAD-Konstruktion des Reaktors vor der Fertigungsphase

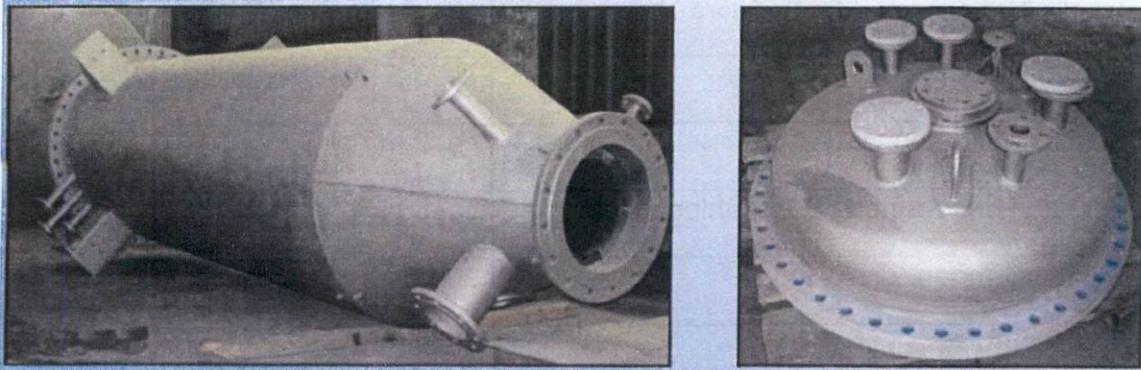


Abbildung 28: Reaktor vor der Fertigstellung im Juni 2008

Der Reaktor wurde im Juni 2008 gefertigt. Abbildung 27 zeigt eine CAD Konstruktion des Reaktors, Abbildung 28 zeigt den Druckbehälter in einer Version von Anfang Juni 2008. Zur Minimierung der Abwassermenge wurde bereits zum damaligen Zeitpunkt eine Prozesswasserrückführung vorgesehen und technisch umgesetzt.

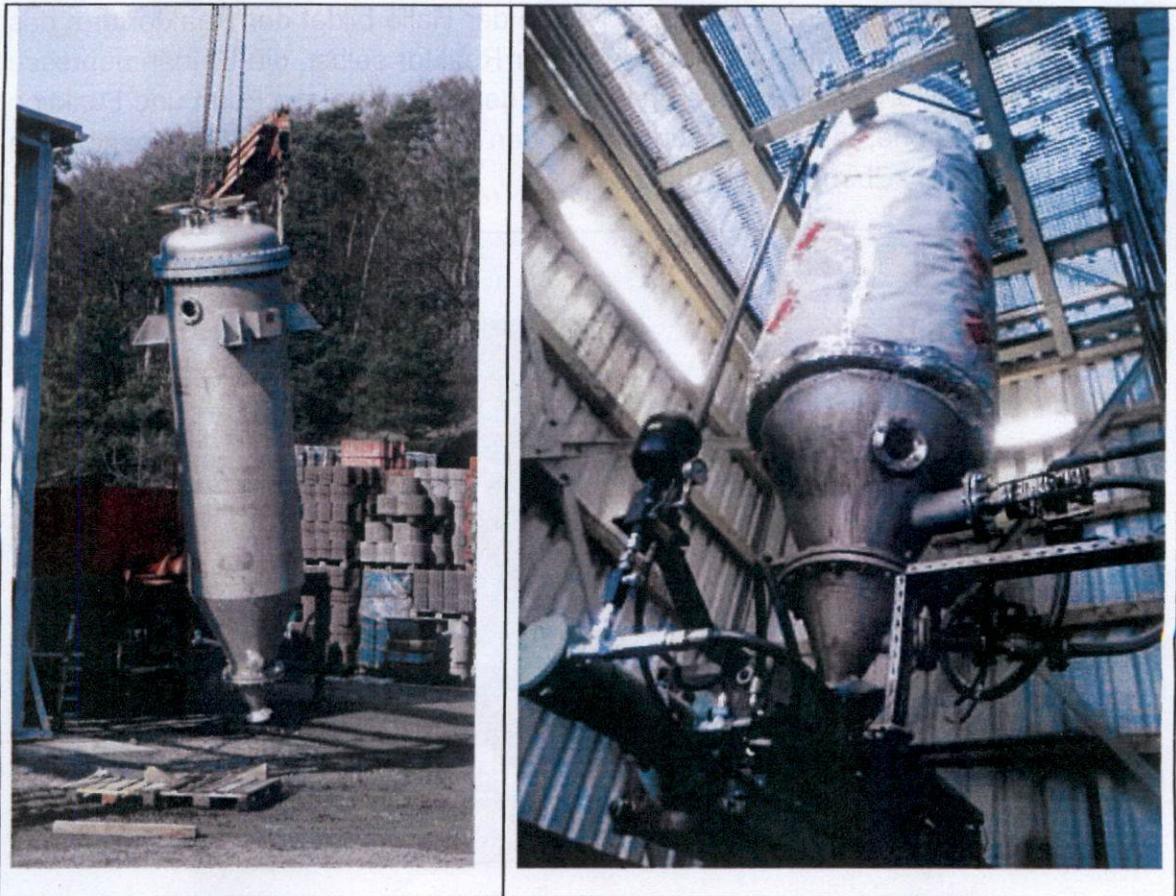


Abbildung 29: Installation des Reaktorbehälters. Vor (links) und nach (rechts) der Montage

Tabelle 31 zeigt die Kenndaten des Reaktors (Abbildung 29). Entgegen einer Reaktionsdauer von über 10 Stunden, wie zu Beginn des Projekts angenommen wurde, konnte die Verweilzeit der Biomasse materialabhängig auf vier bis fünf Stunden gesenkt werden. Durch die Ökonomisierung dieses Prozessschrittes wird eine erhebliche Erhöhung des Produktionsvolumens erzielt.

Tabelle 31: Kenndaten des Reaktors

Gesamtvolumen des Reaktors	ca. 3,5 m ²
Siebkorvvolumen	ca. 2 m ³
Volumen des Aufheiz- & Abkühlbehälters	ca. 50 l
Betriebstemperatur	200°C
Betriebsdruck	13 bar
Verweilzeit der Biomasse	ca. 2 bis 5 Stunden
Apparateleistung	ca. 1700 kg/d

2.2.3. Aufbau der Technikumsanlage

Am Betriebsort des Reaktors wurden diverse bauliche Änderungen vorgenommen: Bau einer Halle zur Unterbringung der Reaktorperipherie (Abbildung 30) sowie der Vor- und Nachbereitung der Biomasse. Neben der Halle bildet der Reaktorturm das Kernstück der Anlage. Im Reaktorturm sind der Reaktor selbst, die Entnahmepresse und der Vorbehälter installiert. Das Fundament des Turms hat die Form und Funktion einer Auffangwanne, deren Fassungsvermögen 11 m³ beträgt. Der Reaktorturm gliedert sich in drei Ebenen (Abbildung 32).

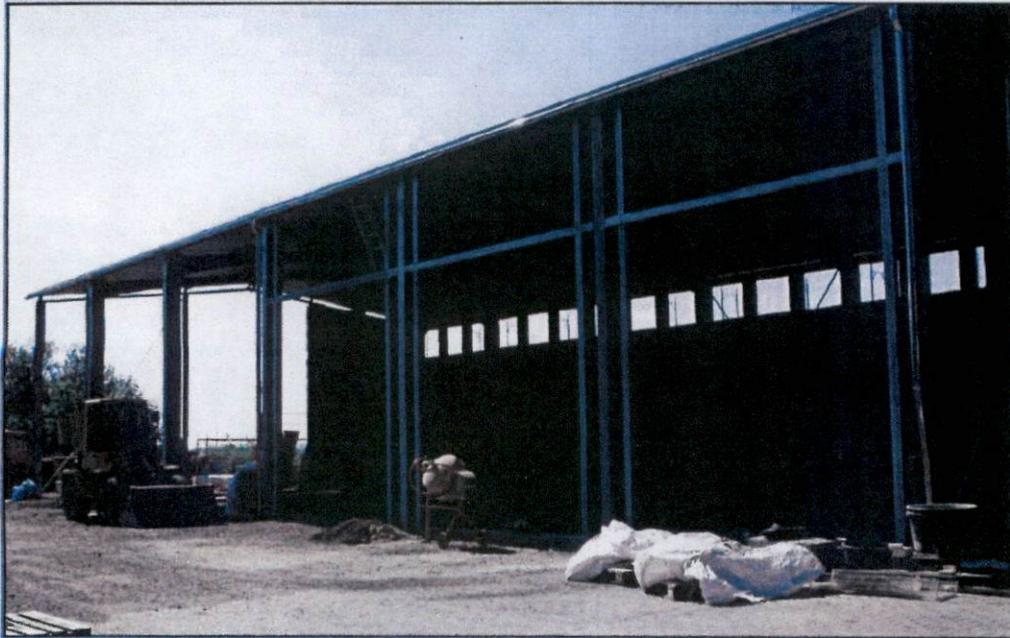


Abbildung 30: Halle am Reaktorstandort (Stand Mai 2008)



Abbildung 31: Fundament des Reaktorhauses (Stand Mai 2008)

Ebene 1, die Entnahmeebene ist so ausgelegt, dass sie mit einem Gabelstapler befahren werden kann um an der Entnahmepresse anfallende Biokohle-Produkte abtransportieren zu können.

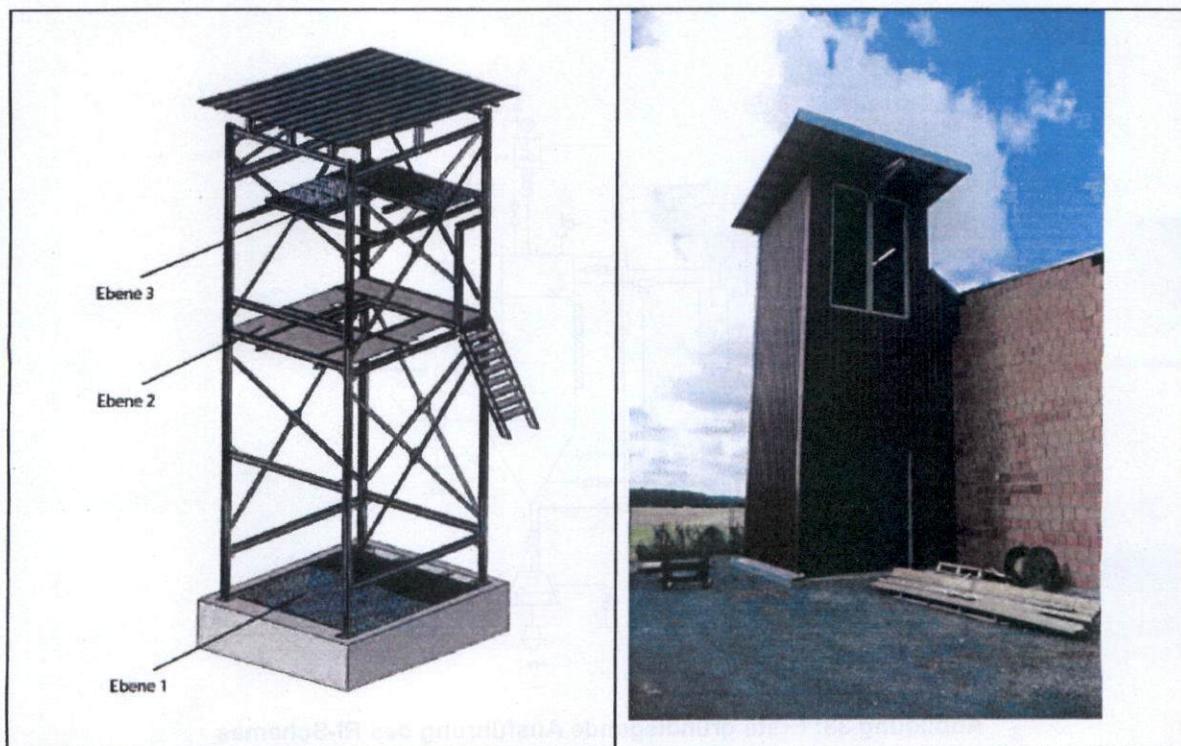


Abbildung 32: Der Reaktorturm

Ebene 2 stellt eine Kontrollebene dar, von der man Zugang zu allen Anschlussstutzen des Reaktors sowie zu der dort angebrachten Messtechnik hat. Diese Ebene wird außerdem genutzt um die zu verarbeitende rohe Biomasse bei der Anlieferung zwischenzulagern, bevor diese mit dem Turmkran auf Ebene 3 befördert wird.

Ebene 3 ist eine reine Befüllenebene. Von hier aus wird die rohe Biomasse in den Vorbehälter eingefüllt.

Das Erdgeschoss des Anbaus ist in zwei Räume unterteilt: den Heizraum und den Apparateraum. Im Heizraum sind der Thermalölheizer und die Thermalölpumpe untergebracht. Im Apparateraum befindet sich die Peripherie. Dazu gehören: ein Rohrbündelwärmeübertrager, eine Thermalölpumpe, ein Plattenwärmeübertrager, eine Prozesswasserpumpe, ein Pufferspeicher, ein Druckluftkompressor und eine Ventilinsel.

Im Obergeschoss befindet sich die Leitwarte. Dort sind der Hauptschaltschrank und ein Computer zur Steuerung und Visualisierung der Verfahrensprozesse installiert. Von hier aus kann der Prozess der hydrothermalen Carbonisierung überwacht und gesteuert werden.

Die Technikumsanlage kann auf Grund ihrer konstruktiven Beschaffenheit sowohl im Batch- als auch im Durchlaufbetrieb gefahren werden.

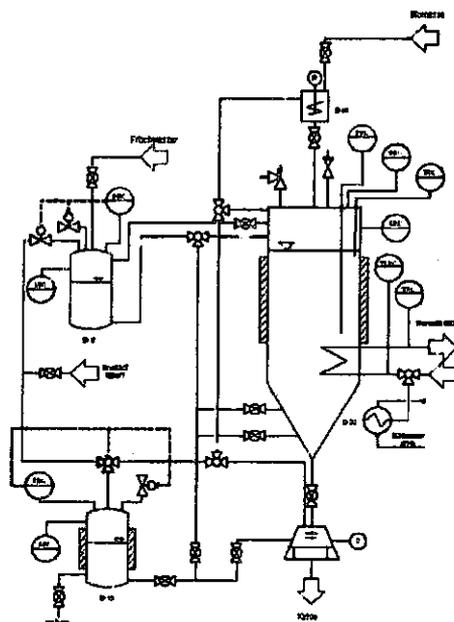


Abbildung 33: Erste grundlegende Ausführung des RI-Schemas

2.2.4. Rohrleitungs- und Instrumentenschema

Zur schematischen Darstellung der Anlagenstruktur wurde ein Rohrleitungs- und Instrumentenschema angefertigt, das zunächst noch verhältnismäßig einfach gestaltet war (Abbildung 33).

Durch die Umsetzung neuer Ideen, Erlangung von Erkenntnissen, Berechnungen und Untersuchungen sowie der Sicherheitsanforderungen durch den TÜH, ist das RI-Schema in der Zahl der dargestellten Funktionen gewachsen und erreichte die in Abbildung 34 dargestellte endgültige Form.

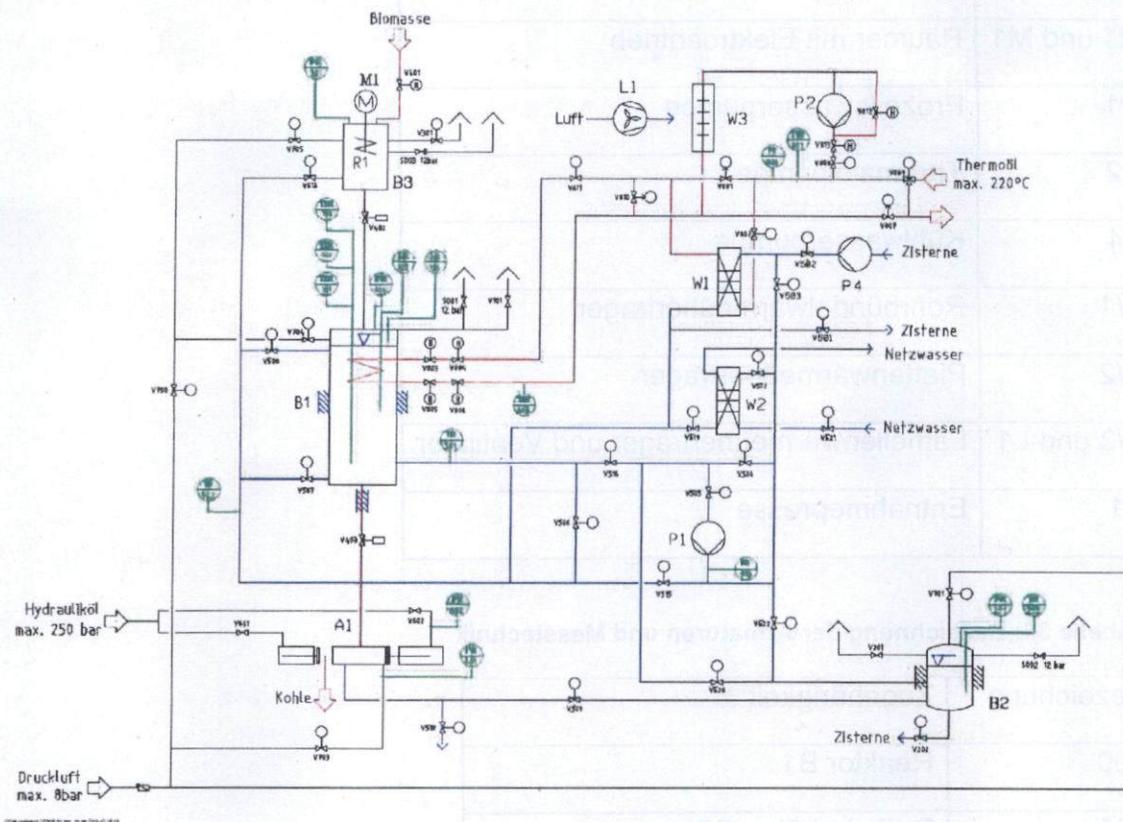


Abbildung 34: RI-Schema der Technikumsanlage. Abkürzungen: V (allg. Ventil), S (Sicherheitsventil), TIR (Temperaturmessung mit Anzeige und Aufzeichnung), PR (Druckmessung mit Anzeige und Aufzeichnung), LR (Füllstandsmessung mit Aufzeichnung)

Die Bezeichnungen der einzelnen in der Anlage verbauten Apparate sind in TAB32 aufgeführt. Bei der Erstellung wurde nach den DIN EN ISO 10628, DIN 2429 sowie DIN 2481 gearbeitet. Die in Abbildung 34 dargestellten Rohrleitungen sind zur besseren Übersicht mit unterschiedlichen Farben dargestellt. Dabei sind Thermalölleitungen rot, Prozesswasserrohrlösungen blau und Druckluft- bzw. Dampfrohrlösungen schwarz dargestellt.

Die Bezeichnung bzw. Nummerierung der im RI-Schema aufgeführten Komponenten, wie Armaturen oder Messgeräte, ergibt sich auf Grund der Zugehörigkeit zur jeweiligen Komponentengruppe.

Tabelle 32: Legende zum RI-Schema in Abbildung 34

Abkürzung	Bezeichnung
B1	Reaktor
B2	Pufferspeicher
B3	Vorbehälter
R1 und M1	Räumer mit Elektroantrieb
P1	Prozesswasserpumpe
P2	Thermalölpumpe
P4	Kühlwasserpumpe
W1	Rohrbündelwärmeübertrager
W2	Plattenwärmeübertrager
W3 und L1	Lamellenwärmeübertrager und Ventilator
A1	Entnahmepresse

Tabelle 33: Bezeichnung der Armaturen und Messtechnik

Bezeichnung	Zugehörigkeit
100	Reaktor B1
200	Pufferbehälter B2
300	Vorbehälter B3
400	Prozessstrom der Biomasse
500	Prozesswasserrohrleitung
600	Entnahmepresse
700	Druckluft- bzw. Dampfrohrleitung
800	Thermalölrohrleitung

2.2.5. Anlagenkomponenten

2.2.5.1. Reaktorbehälter B1

Der zylindrische Reaktorbehälter wurde an vier Tragpratzen vertikal im Reaktorturm aufgehängt und fixiert. Er weist einen Außendurchmesser von 1100 mm und eine Länge von 4870 mm auf. Im unteren Bereich verläuft die Form des Reaktorbehälters konisch und endet mit einem DN 400 Vorschweißflansch (Abbildung 35).

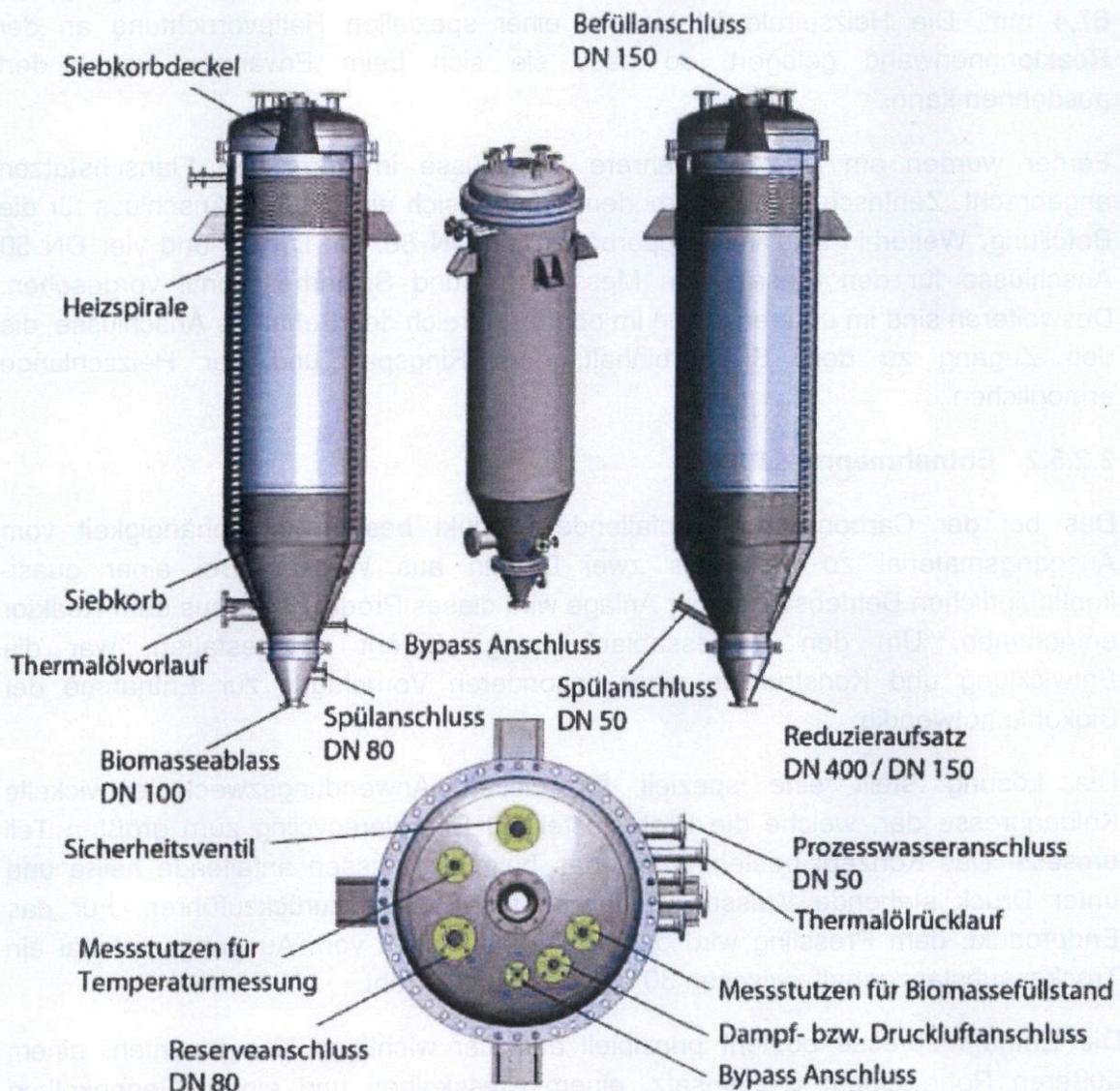


Abbildung 35: CAD-Modell des Reaktorbehälters

Nach oben hin ist dieser mit einem geflanschten Deckel in Klöpperbodenform verschlossen. Am unteren Anschlussflansch ist ein weiterer Anbau in Form einer Reduzierung von DN 400 auf DN 100 angebracht. Dies macht den Reaktorauslauf variabel und ermöglicht einen einfachen Umbau.

Im Inneren des Reaktors befindet sich ein Siebkorb, welcher zu einem Teil aus einem Spaltsieb mit einer Spaltweite von 0,1 mm und zum anderen Teil aus Edelstahlblech besteht. Durch diesen Einsatz entsteht im äußeren Teil des Reaktors ein Ringspalt mit einer Breite von 120 mm. Der Siebkorb verhindert dabei, dass Biomasse in den Ringspalt gelangt und gewährleistet gleichzeitig den Austausch von Prozesswasser zwischen Siebkorb und Ringspalt. Das im Ringspalt befindliche, relativ saubere Prozesswasser kann somit weiter verwendet werden.

Darüberhinaus befindet sich im Ringspalt eine thermalölbeheizte Heizspirale mit 41 Windungen, einem Rohraußendurchmesser von 33,7 mm und einer Steigung von 67,4 mm. Die Heizspirale ist lose in einer speziellen Haltevorrichtung an der Reaktorinnenwand gelagert, so dass sie sich beim Erwärmen ungehindert ausdehnen kann.

Ferner wurden am Reaktor mehrere Anschlüsse in Form von Flanschstutzen angebracht. Zentrisch im Klöpperboden befindet sich ein DN 150 Anschluss für die Befüllung. Weiterhin sind im Klöpperboden ein DN 80, ein DN 25 und vier DN 50 Anschlüsse für den Einsatz von Messtechnik und Sicherheitsventil vorgesehen. Desweiteren sind im unteren sowie im oberen Bereich des Behälters Anschlüsse, die den Zugang zu dem Siebkorbinhalt, dem Ringspalt und der Heizschlange ermöglichen.

2.2.5.2. Entnahmepresse A1

Das bei der Carbonisierung anfallende Produkt besteht in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial zu mehr als zwei Dritteln aus Wasser. Bei einer quasi-kontinuierlichen Betriebsweise der Anlage wird dieses Produkt heiß aus dem Reaktor entnommen. Um den Prozessablauf energieeffizient zu gestalten, war die Entwicklung und Konstruktion einer besonderen Vorrichtung zur Entnahme der Biokohle notwendig.

Die Lösung stellt eine speziell für diesen Anwendungszweck entwickelte Kolbenpresse dar, welche die Problemstellung Energierecycling zum größten Teil umsetzt. Das Konzept besteht darin, das beim Auspressen anfallende heiße und unter Druck stehende Wasser wieder in das System zurückzuführen. Für das Endprodukt, dem Pressling wird dabei in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial ein Trockensubstanzgehalt zwischen 30 und 50 % angestrebt.

Die Entnahmepresse besteht prinzipiell aus vier wichtigen Komponenten: einem äußeren Rohr, einem Siebeinsatz, einem Presskolben und einem Gegenkolben (Abbildung 36 und Abbildung 37).

Bei dem Siebeinsatz handelt es sich um ein Spaltzylindersieb mit axialer Spaltrichtung. Dieser Siebeinsatz ist im Inneren des äußeren Rohres platziert und liegt dort mit den Querstäben komplett auf. Beide Komponenten sind zwischen zwei Platten verspannt, welche jeweils ein Ausschnitt mit einem Durchmesser hat, der

dem Innendurchmesser des Siebeinsatzes entspricht. Somit ist der Raum hinter dem Sieb abgedichtet.

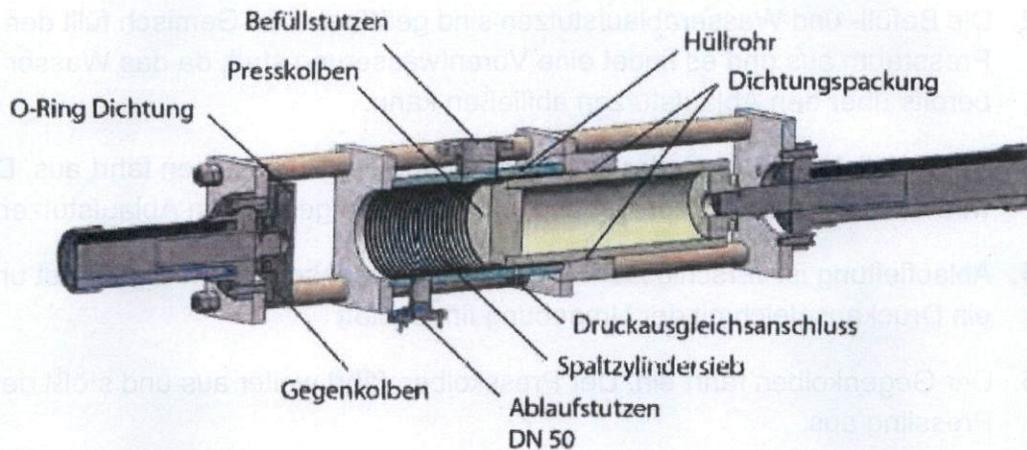


Abbildung 36: CAD-Modell der Entnahmepresse

Im Inneren des Siebs fährt der Presskolben und verschließt dabei das Ende des Siebes. Am anderen Ende wird der Gegenkolben gegen die vordere Platte gefahren. Auf diese Weise kann der Innenraum des Siebeinsatzes gegen die Umgebung abgesperrt werden. Die Abdichtung des Presskolbens gegen die Umgebung geschieht in einem an der hinteren Platte fixierten Hüllrohr, welches mit einer Dichtungspackung ausgestattet ist. Dort sind zwei Abschleifer und 3 O-Ringe in den dazu vorgesehenen Nuten platziert.

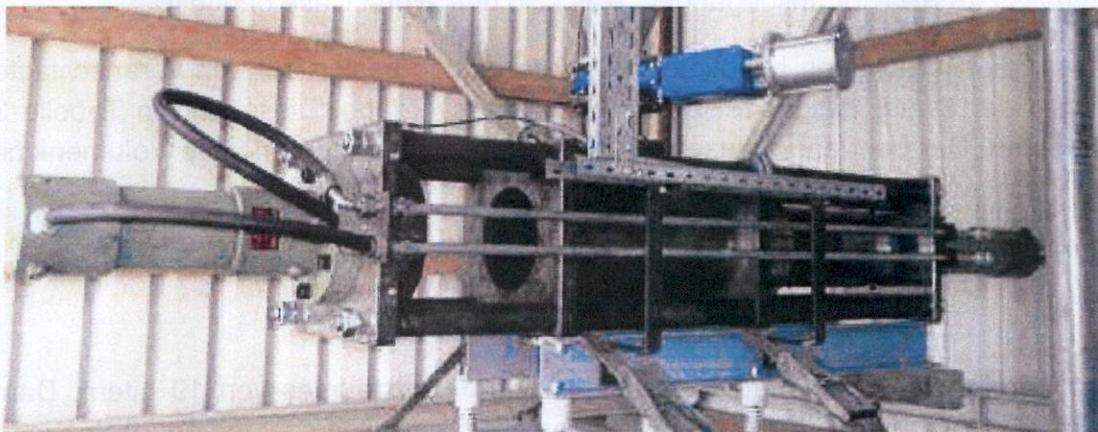


Abbildung 37: Fertige Konstruktion der Entnahmepresse

Die Befüllung der Presse erfolgt über ein Rohrstutzen, der direkt mit dem Innenraum des Spaltsiebs verbunden ist. Das beim Vorfahren des Presskolbens aus der Kohle ausgetriebene Wasser kann über ein Rohrstutzen, welcher mit dem Ringspalt verbunden ist, aus dem Pressraum entweichen. Ferner wurde ein weiterer Anschluss integriert, über welchen vor der Entnahme des Presslings ein Druckausgleich mit der Umgebung erfolgen kann.

Der **Prozessvorgang** erfolgt in folgenden Schritten:

1. Presse befindet sich in Grundstellung. Der Presskolben ist eingefahren, der Gegenkolben ausgefahren und die Stutzen verschlossen.
2. Die Befüll- und Wasserablaufstutzen sind geöffnet. Das Gemisch füllt den Pressraum aus und es findet eine Vorentwässerung statt, da das Wasser bereits über den Ablaufstutzen abfließen kann.
3. Der Befüllstutzen ist wieder geschlossen und der Presskolben fährt aus. Dabei wird das Wasser ausgepresst und läuft über den geöffneten Ablaufstutzen ab.
4. Ablaufleitung ist verschlossen. Druckausgleichsanschluss wird geöffnet und ein Druckausgleich mit der Umgebung findet statt
5. Der Gegenkolben fährt ein. Der Presskolben fährt weiter aus und stößt den Pressling aus.
6. Presse wird wieder in Grundstellung gefahren.

Das **Volumen der Presse** in Verbindung mit ihrer Taktung ist eine maßgebende Kenngröße für den Betrieb des Reaktors. Ist das Pressvolumen zu klein und die Taktung zu groß gewählt, würde dies den gesamten Prozessablauf verzögern und somit die Apparateleistung deutlich verringern.

Bei der Berechnung des Volumens der Presse wurde von einem maximalen Füllvolumen des Siebkorbs im Reaktor und einer möglichst kurzen Verweilzeit der Biomasse im Reaktor ausgegangen, was also den Worst Case darstellt.

Der für die Berechnung benötigte Wert der Taktung basiert auf den veranschlagten Werten der Dauer der Einzelschritte beim Pressvorgang. Diese sind in Tabelle 34 aufgeführt. Der bei den vorausgesetzten Randbedingungen benötigte Volumeninhalt der Presse wurde auf 16,67 Liter berechnet.

Für die Presse wurden folgende Abmessungen gewählt:

$$d_{\text{Siebeinsatz}} = 220 \text{ mm}; l_{\text{Hub}} = 500 \text{ mm}$$

Somit ergibt sich ein neuer Volumeninhalt des Pressraumes von 19 Litern. Damit bleibt bezogen auf den benötigten Volumeninhalt, eine Zeitreserve von 20 Sekunden pro Pressvorgang. Das Volumen der Presse wurde auf diese Weise für den Prozess ausreichend groß dimensioniert.

Tabelle 34: Dauer der einzelnen Schritte beim Pressvorgang

Schritt	Dauer [s]
Befüllung	20

Pressen	60
Druckausgleich	20
Öffnen	5
Ausstoßen	5
Ausgangsposition	10

2.2.5.3. Vorbehälter B3

Bei einer quasi-kontinuierlichen Betriebsweise der Anlage wird für die chargenweise Befüllung der Anlage eine Druckschleuse mit einem bestimmten Fassungsvermögen benötigt.



Abbildung 38: Vorbehälter B3

Dazu wurde ein trichterförmiger Vorbehälter konstruiert (Abbildung 38). Die Nennweite des Auslasses entspricht der Nennweite des Einfüllstutzens des Reaktors. Der Befüllstutzen des Vorbehälters hat ebenfalls eine DN 150 Nennweite.

Um einen reibungslosen Betrieb der Anlage gewährleisten zu können war es notwendig das Volumen des Vorbehälters zu berechnen.

Die Taktung des Befüllvorgangs errechnet sich aus dem veranschlagten Zeitaufwand für die einzelnen Befüllschritte. Diese sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: Dauer der einzelnen Schritte bei der Befüllung

Schritt	Dauer [s]
Behälter öffnen	30
Einfüllen der Biomasse	600
Behälter schließen	30
Verbindung zum Reaktor öffnen	30
Befüllung des Reaktors und Nachspülen	60
Verbindung zum Reaktor schließen	30
Druckausgleich des Behälters zur Umgebung	60
Anlieferung der Biomasse in Ebene 3	300
allg. Reserve	60

Der bei den vorausgesetzten Randbedingungen benötigte Volumeninhalt des Behälters beträgt 166,7 Liter.

Das Volumen des trichterförmigen Teils des Behälters wurde nach folgender Formel

$$V_{\text{Trichter}} = \int_0^{2\pi} \int_0^{h_{\text{Trichter}}} \frac{d_{\text{Zylinder}} - d_{\text{Auslass}}}{2h_{\text{Trichter}}} x + \frac{d_{\text{Auslass}}}{2} dx dx$$

berechnet und beträgt 70,7 Liter.

Das benötigte Volumen im zylindrischen Teil des Behälters ergibt somit 96 Liter. Daraus wurde eine benötigte Höhe von $h_{\text{Zylinder}} = 340$ mm berechnet. Auf Grund kegelförmiger Anordnung der Biomasse bei der Befüllung wird der zylindrische Teil um $h_{\text{Zusatz}} = 160$ mm verlängert.

Somit ergibt sich ein tatsächliches Volumen des Vorbehälters von 212 Litern.

2.2.5.4. Pufferbehälter B2

Der Pufferbehälter (Abbildung 39) wird in erster Linie dazu verwendet, das mit der Kolbenpresse ausgepresste Wasser zu sammeln. Außerdem steht dieses Wasser für sämtliche Spülzwecke zur Verfügung. Zusätzlich kann über diesen Behälter überschüssiges Prozesswasser der Anlage entnommen werden.



Abbildung 39: Pufferbehälter B2

Der Behälter ist senkrecht aufgestellt und hat folgende Anschlüsse:

- DN 25 Abschlamm- bzw. Ablassanschluss am unteren Klöpperboden
- seitlicher DN 40 Stutzen in 1/3 Höhe als Pumpensauganschluss
- seitlicher DN 40 Stutzen in 1/3 Höhe als Zulauf von der Entnahmepresse
- seitlicher DN 40 Stutzen in 2/3 Höhe als Druckluftanschluss und Druckablass

Das Puffervolumen wurde so ausgelegt, dass es 50 Liter Spülwasser und das aus der Biokohle ausgepresste Wasser von fünf Pressvorgängen fassen kann. Somit muss das Presswasser im 10-Minuten-Takt mit der Prozesswasserpumpe P1 zurück in den Reaktor gepumpt werden.

Das Puffervolumen setzt sich folglich aus drei Teilen zusammen:

- 50 Liter Spülwasser
- 5 x 19 Liter Prozesswasser aus der Vorentwässerungsstufe der Presse
- 5 x 17 Liter Prozesswasser am dem Pressvorgang

Daraus ergibt sich ein Puffervolumen von 230 Litern. Das Sumpf- und Luftpolstervolumen wurde nach dem Verhältnis auf jeweils ca. 120 Liter festgelegt. Der Durchmesser des Behälters wurde auf $d = 600$ mm festgelegt, so dass die Absetzzone eine ausreichende Höhe von 500 mm hat und der Behälter eine Bauhöhe von 2000 mm nicht übersteigt.

2.2.5.5. Thermalölheizer

Diese Komponente ist für das Aufheizen des Thermalöls vorgesehen. Die Kesselanlage (Abbildung 40) wird mit Heizöl befeuert und hat eine thermische Leistung von 200 kW. Diese ist mit einer internen Temperaturregelung ausgestattet. Die maximale Vorlauftemperatur beträgt 280°C . Für das Fördern des Thermalöls ist in der Rücklaufleitung eine Inlinepumpe installiert worden. Diese hat eine Pumpenleistung von $12\text{ m}^3/\text{h}$ bei einer Förderhöhe von 49 Metern und eine Leistungsaufnahme von 3,03 kW.



Abbildung 40: Thermalölheizer

2.2.5.6. Prozesswasserpumpe P1

Die Prozesswasserpumpe (Abbildung 41) hat mehrere Funktionen. In erster Linie wird diese für sämtliche Spülvorgänge genutzt. Weiterhin kann diese für das Umwälzen des Reaktorwassers ggf. über ein Rohrbündel- oder ein Plattenwärmeübertrager zum Aufheizen bzw. Abkühlen verwendet werden. Zuletzt soll mit Hilfe der Pumpe Prozesswasser aus dem Pufferbehälter B2 in den Reaktor B1 gepumpt werden, falls dort der Wasserstand zu stark abfallen sollte.

Die Auswahl der Pumpe wurde durch die Problematik der hohen Betriebstemperatur und der Eigenschaften des geförderten Mediums zusätzlich erschwert. Die Parameter der installierten Pumpe sind in Tabelle 36 aufgeführt:

Tabelle 36: Pumpenparameter der Prozesswasserpumpe P1

maximale Betriebstemperatur	180°C
maximaler Betriebsdruck	12 bar
Druckerhöhung	5 bar
maximale Fördermenge	10 m ³ /h



Abbildung 41: Prozesswasserpumpe P1

2.2.5.7. Thermalölpumpe P2

Die Thermoölpumpe (Abbildung 42) ist als zusätzliche Pumpe in den Thermalölkreislauf integriert worden und ist ausschließlich für das Pumpen bei Abkühlen des Thermalöls über zwei verschiedene Wärmeübertrager vorgesehen. Bei den zwei Komponenten handelt es sich um ein wassergekühlten Rohrbündelwärmeübertrager und einen luftgekühlten Lamellenwärmeübertrager. Die Parameter der Thermalölpumpe sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Pumpenparameter der Thermalölpumpe

maximale Betriebstemperatur	250°C
Förderhöhe	60 m

Fördermenge	10 m ³ /h
elektrische Leistung	4 kW

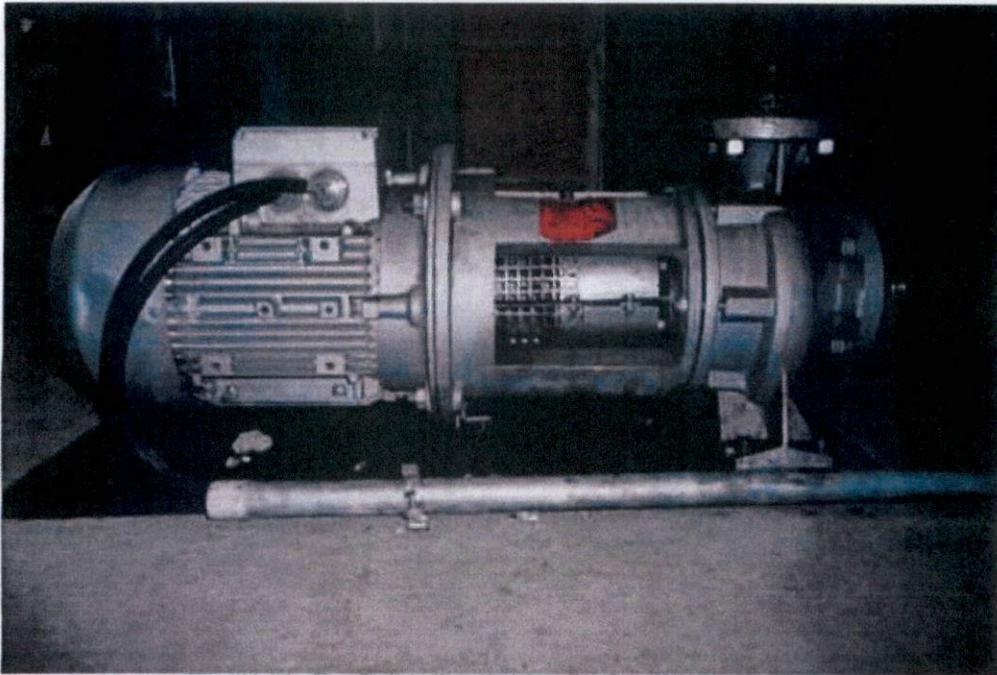


Abbildung 42: Thermalölpumpe

2.2.5.8. Rohrbündelwärmeübertrager W1

Eine weitere wichtige Komponente der Anlage ist der Rohrbündelwärmeübertrager (Abbildung 43). Dieser sorgt für den Wärmeaustausch zwischen Thermalöl und Prozesswasser bzw. Kühlwasser aus der Kühlwasserzisterne. Im Folgenden sind die einzelnen Funktionen aufgeführt:

- Aufheizen des Reaktorinhaltes über Prozesswasser

Hierbei wird das Prozesswasser aus dem Reaktor über den Rohrbündelwärmeübertrager in den Kreislauf gepumpt. Das Thermalöl läuft dabei über den Erhitzer (Heizleistung 200 kW).

Diese Heizart steht optional zur gewöhnlichen Heizmethode zur Verfügung und wird dann eingesetzt, wenn beim Aufheizen des Reaktorinhaltes über die Heizspirale nicht genügend Leistung übertragen werden kann.

Vorteil: Dabei wird nicht nur das Prozesswasser aus dem Ringspalt aufgeheizt, sondern auch der Korbinhalt selbst. Dies geschieht, indem das aufgeheizte Prozesswasser über einen entsprechenden Stutzen direkt in das Siebkorbinnere geleitet wird.

- Abkühlen des Reaktorinhalts über Prozesswasser

Hierbei wird ebenfalls Prozesswasser über den Rohrbündelwärmeübertrager gefahren. Sekundärseitig wird Thermalöl mit der Kreiselpumpe P2 über den Lamellenwärmeübertrager W3 gepumpt. Die Kühlleistung beträgt wetterabhängig maximal 150 kW. Der Vorteil dieser Kühlart besteht darin, dass die Kühlleistung steuerbar ist. Dazu ist der Lüfter, der am Lamellenwärmeübertrager installiert ist, mit einer Drehzahlregelung ausgestattet.

- Abkühlen des Thermalöls mit Kühlwasser aus der Zisterne

Hierbei wird sekundärseitig das Thermalöl mit der Kreiselpumpe P2 über die Heizspirale gepumpt. Primärseitig durchläuft Kühlwasser aus der Kühlwasserzisterne den Rohrbündelwärmeübertrager.



Abbildung 43: Rohrbündelwärmeübertrager W1

2.2.5.9. Plattenwärmeübertrager W2

Diese Komponente sorgt im Falle eines Ausfalls von sämtlichen Kühlsystemen für die fortlaufende Kühlung des Reaktors. Die Wärmeübertragung findet hierbei zwischen Prozesswasser und Netzwasser statt. Der Plattenwärmeübertrager W2 ist für eine Leistung von 250 kW ausgelegt, so dass der Reaktorinhalt innerhalb von ca. zwei Stunden heruntergekühlt werden kann.

2.2.5.10. Lamellenwärmeübertrager W3

Dem Thermoölkreislauf ist ein Lamellenübertrager (Abbildung 44) parallel geschaltet. Dieser befindet sich im Außenbereich und ist mit einem Lüfter ausgestattet. Die Funktion dieser Komponente besteht darin, das Thermoöl zu kühlen. Die Kühlleistung bis zu 150 kW ist variabel, da der elektrische Antrieb des Lüfters drehzahl geregelt ist. Dies lässt eine gute Steuerung des exothermen Prozesses zu.



Abbildung 44: Lamellenwärmeübertrager W3

2.2.6. Verrohrung

Zur Planung und zur Fertigstellung des Rohrleitungssystems wurden zunächst detaillierte Rohrleitungszeichnungen angefertigt. Dies hatte den Vorteil, dass Komponenten zum größten Teil im Werk des beauftragten Unternehmens gefertigt werden konnten. Dies bringt eine erhöhte Qualität der Schweißnähte mit sich und verringert gleichzeitig die Fertigungsdauer.

Für eine bessere Passgenauigkeit und für eine reibungslose Montage der Rohrleitungen ist eine präzise Anfertigung der Rohrleistungszeichnungen wichtig. Dies erfolgte mit der Software Solid-Works 2009 und dem darin enthaltenen Tool Routing. Auf diese Weise konnten die ebenfalls mit dieser Software erstellten Modelle der Druckbehälter in einem Gesamtmodell zusammengeführt werden (Abbildung 45) und Montagepläne für die einzelnen Rohrleitungssysteme erstellt werden.

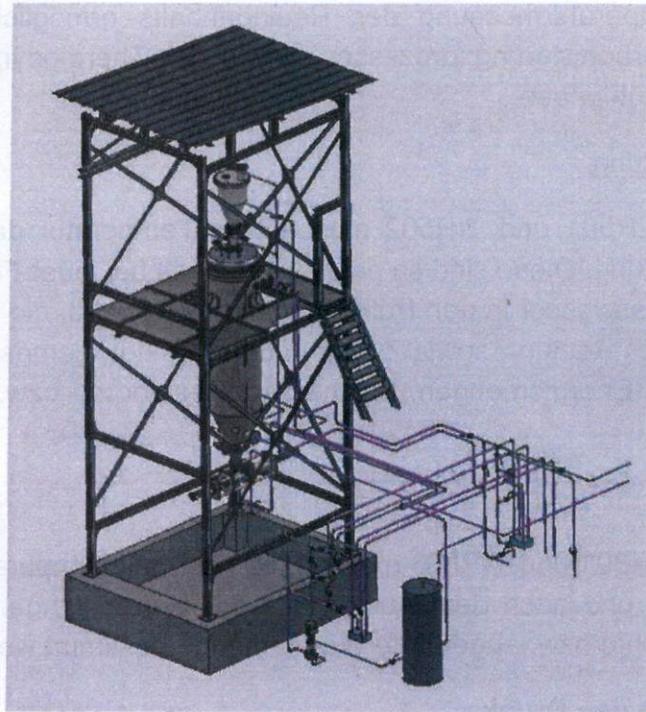


Abbildung 45: Übersichtsdarstellung des Rohrleitungssystems

2.2.7. Messtechnik

Die Messtechnik stellt einen weiteren wichtigen Bestandteil der Anlage dar. Die Messtechnik ist von essentieller Bedeutung für eine reibungslose Steuerung des Prozesses und für eine aussagekräftige Auswertung der Versuchs- und Untersuchungsfahrten. Darüberhinaus können auf diese Weise die von der Anlage ausgehenden Gefahren besser erkannt und somit Unfälle vermieden werden.

Im Folgenden sind die Messstellen im Einzelnen aufgeführt und bezüglich ihrer Funktion und Positionierung beschrieben.

2.2.7.1. Messung der Temperatur

Dreistufige Temperaturmessung im Reaktor

Die Messfühler TIR101, TIR102 und TIR103 messen die Temperatur der Biomasse im Reaktor. Die drei Fühler sind in einem 3,5 Meter langen Tauchrohr, mit jeweils 1,0 m Abstand zu einander, untergebracht. Der Messfühler wurden im Bereich des Klöpperbodens durch einen DN 50 Flanschstutzen in den Reaktor eingeführt und fixiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass über dem Flanschstutzen mindestens 3,70 m Platz vorhanden ist, damit das Einführen des Fühlers möglich ist.

Die 3-fache Temperaturmessung des Reaktorinhalts ermöglicht einen besseren Überblick des Carbonisierungsprozesses, sowie der Thermodynamik während der Aufheiz- bzw. Abkühlphase.

Prozesswasserleitung

Die Messfühler TIR501 und TIR502 messen die Temperatur des Mediums in der Prozesswasserleitung. Diese sind so positioniert, dass bei jeder Funktion der Anlage, bei welcher Prozesswasser in den Rohleitungen bewegt wird, die Temperatur bei der Entnahme aus dem Reaktor, sowie Zufuhr in den Reaktor, gemessen wird. Auf diese Weise lassen sich Energiemengen, welche dem Reaktor zu- bzw. abgeführt werden, berechnen.

Thermalölleitung

Die Messfühler TIR801 und TIR803 messen die Thermalöltemperatur vor dem Eintritt in die Heizanlage und nach dem Austritt aus der Heizschlange. So kann die dem Reaktor eingebrachte bzw. abgeführte Wärmemenge bestimmt werden.

2.2.7.2. Messung des Drucks

Jedem Drucksensor wurde ein Wassersackrohr vorgeschaltet.

Reaktor B1

Der Drucksensor PR104 misst den Überdruck im Reaktor. Der gemessene Druck ist im Zusammenspiel mit der Temperaturmessung ein Indikator für das beim Prozess gebildete Kohlendioxid. Darüberhinaus ist dieser Messwert wichtig für eine exakte Prozesssteuerung.

Vorbehälter B3

Der Drucksensor PR301 misst den Überdruck im Vorbehälter. Dieser Wert ist maßgebend für den Befüllvorgang. Mit Hilfe des gemessenen Drucks kann festgestellt werden, ob ein gewünschter Druckausgleich mit der Umgebung oder dem Reaktor abgeschlossen ist. Dieser Messwert ist sicherheitsrelevant und wird durch ein zusätzliches Druckmanometer in Sichtweite des Befüllstutzens gestützt.

Pufferbehälter B2

Der Drucksensor PR201 misst den Überdruck im Pufferbehälter. Dies ist notwendig um den Behälter mit Druckluft auf ein bestimmtes Druckniveau einstellen zu können.

Entnahmepresse A1

Der Drucksensor PR601 misst den Überdruck in der Entnahmepresse hinter dem Spaltzylindersieb. Anhand dieser Messung wird festgestellt, wann die Vorentwässerung der Biokohle, hervorgerufen durch eingestellte Druckdifferenz zwischen Pufferbehälter und Reaktor, in der Presse abgeschlossen ist und sich das Spaltzylindersieb mit Biokohlepartikeln zugesetzt hat.

2.2.7.3. Durchfluss

Prozesswasserleitung

Die Messstelle FR503 steht für einen magnetisch-induktiven Durchflussmesser. Dieser befindet sich direkt hinter der Prozesswasserpumpe P1 in der Druckleitung. Das hat den Vorteil, dass jede Bewegung des Mediums in den Rohrleitungen, hervorgerufen durch die Prozesswasserpumpe, gemessen werden kann. Um ein genaues Messergebnis sicherstellen zu können, mussten beim Einbau die Ein- und Auslaufstrecke eingehalten werden. Diese betragen jeweils das 5-fache der Nennweite des Rohres, was in diesen Fall 200 mm beträgt.

Thermalölleitung

Bei dem Messpunkt FR 804 handelt es sich um ein Wirbelflussdurchflussmesser. Dieser ist besonders gut für den Einsatz im Thermalöl geeignet. Das Messgerät ist in der zusammenlaufenden Druckleitung beider Thermalölpumpen positioniert, sodass alle Thermalölkaktivitäten gemessen werden können.

Die Einlaufstrecke beträgt bei diesem Messgerät $20 \times d_N = 800$ mm und die Auslaufstrecke $5 \times d_N = 200$ mm. Aufgrund von nicht ausreichendem Platz im Einlaufbereich des Durchflussmessers wurde an dieser Stelle zu einem Strömungsgleichrichter gegriffen. Dies ist eine perforierte Platte welche zwischen zwei Flanschen geklemmt wird und die Einlaufstrecke um die Hälfte verringert. Die neue Einlaufstrecke besteht aus zwei Bereichen. Der Bereich vor dem Strömungsgleichrichter beträgt $2 \times d_N = 80$ mm und der Bereich zwischen Strömungsgleichrichter und Durchflussmesser beträgt $8 \times d_N = 320$ mm.

2.2.7.4. Füllstand

Wasserfüllstand im Reaktor

Der Wasserstand im Reaktor muss aus drei wichtigen Gründen überwacht werden:

- für eine fortlaufende Reaktion muss das Biomaterial mit Wasser bedeckt sein
- damit das Aufheizen des Reaktorinhalts mit Thermalöl über die Heizschlange funktioniert, muss die Heizschlange mit Wasser bedeckt sein
- der Füllstand des Wassers im Reaktor darf eine maximale Höhe nicht übersteigen, damit das bei dem Prozess gebildete Kohlendioxid keinen plötzlichen Druckanstieg verursacht. Das CO_2 soll zwischen den Befüllschritten in dem wasserfreien Raum im Reaktor aufkonzentriert werden und bei der Befüllung in den Vorbehälter entweichen. Da der Reaktor im Betrieb mit Biomasse gefüllt ist und der Ringspalt nicht genug Platz für eine

Füllstandssonde liefert, musste eine Bypass-Variante realisiert werden (Abbildung 46). Dazu wurde ein DN 50 Rohr parallel zum Reaktorbehälter angebracht, in welchem die Messsonde platziert wurde. Im unteren Bereich wurde dieses mit dem Ringspalt und im oberen Bereich mit dem Klöpperboden verbunden.

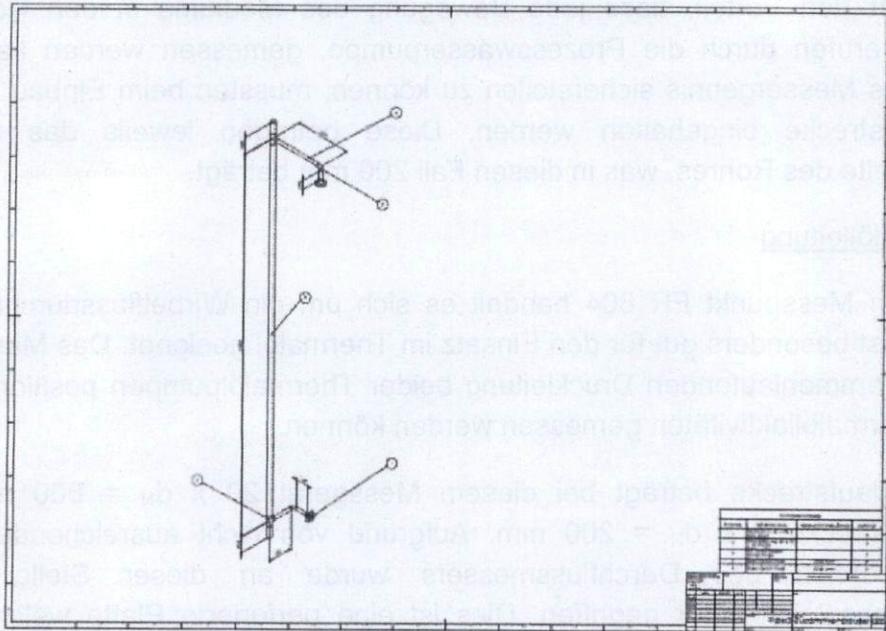


Abbildung 46: Wasserfüllstandsmessleitung

Biomassefüllstand im Reaktor

Die Messstelle LR104, eine kapazitive Grenzstandsonde, ermöglicht die Überwachung des Füllstandes der Biomasse im Reaktor. Diese wird vor dem Einbau auf die zwei möglichen Schaltzustände kalibriert. Dazu wird der Messstab zu 0,2 Meter in feuchte Biomasse getaucht. Dies soll den Schaltpunkt der maximal vorgesehenen Füllhöhe simulieren.

Die Sonde wird an einem DN50 Flanschstutzen, welcher sich am Klöpperboden befindet, montiert. Die Länge der Sonde beträgt 1,5 m. Der Einsatz der Grenzstandsonde liefert außerdem zusätzliche Erkenntnisse über die bei den Versuchen verwendete Biomasse. Dazu zählen das Aufschwimmen der Biomasse und die Schaumbildung.

Wasserfüllstand im Pufferbehälter

Die Messstelle LR202 funktioniert nach dem gleichen Prinzip wie die Messstelle LR105. Diese ist aufgrund der Funktion des Pufferbehälters notwendig. Hierbei ist der Füllstand des Puffervolumens wichtig, welches sich im mittleren Drittel des Druckbehälters befindet. Die Messsonde hat eine Länge von 1,5 m und ist am Klöpperboden an einem DN50 Flanschstutzen senkrecht angebracht.

2.2.8. Steuer- und Regeltechnik

2.2.8.1. Armaturen

Die Steuerung der Prozessströme in der Anlage erfolgt über Kugelhähne bzw. Schieber, welche je nach Funktion entweder pneumatisch angetrieben oder handbetätigt sind. Diese unterscheiden sich je nach Einsatzrohrleitung in der Nennweite. Die Dichtungen der Kugelhähne bestehen aus dem Material PTFE Glas. Die pneumatischen Antriebe unterscheiden sich ebenso in der Baugröße, welche abhängig von der Armaturgröße ist. Außerdem wird bei den pneumatischen Schwenktrieben für Kugelhähne zwischen doppelwirkenden und federrückgestellten Antrieben unterschieden.

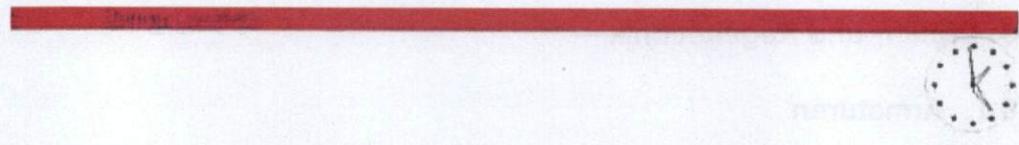
2.2.8.2. Das Steuerungsprogramm

Zur Steuerung der Anlage und des Carbonisierungs-Prozesses und zur Visualisierung dient eine Software auf WinCC-Basis. Das WinCC Programm dient der Ein- und Ausgabe von Parametern, sowie der Befehlseingabe für die Ansteuerung von Ventilen und Maschinen.

In Abbildung 47 ist das Startbild des Programms zu sehen. Hier kann zwischen Hand- und Automatikbetrieb, Anzeige der Betriebsparameter der Druckbehälter und des Thermalölerhitzers, Anzeige der Störungen und Anwahl der Sicherheitsfunktion gewählt werden.

Im **Handbetrieb** ist das Ansteuern jeder Armatur und Maschine einzeln, ohne Einschränkung möglich. Diese Betriebsart ist für Wartungszwecke und für die Testphase der Anlage vorgesehen. In Abbildung 48 und ist die Visualisierung für den Handbetrieb abgebildet. Die Stellung der jeweiligen Armatur wird farblich dargestellt. Außerdem werden in der Handsteuerung alle Messwerte angezeigt.

Im **Automatikbetrieb** sind die einzelnen Funktionen zu Gruppen zusammengefasst.



Hand		Auto					
Antriebe	RI	Sicherheit					Anwahl
Reaktor B1	Behälter B2	Thermoöl- heizung	Vorbehälter	Parameter	Diagnose	Kurven	System

Abbildung 47: Visualisierungs- und Steuerungssoftware, Startbild

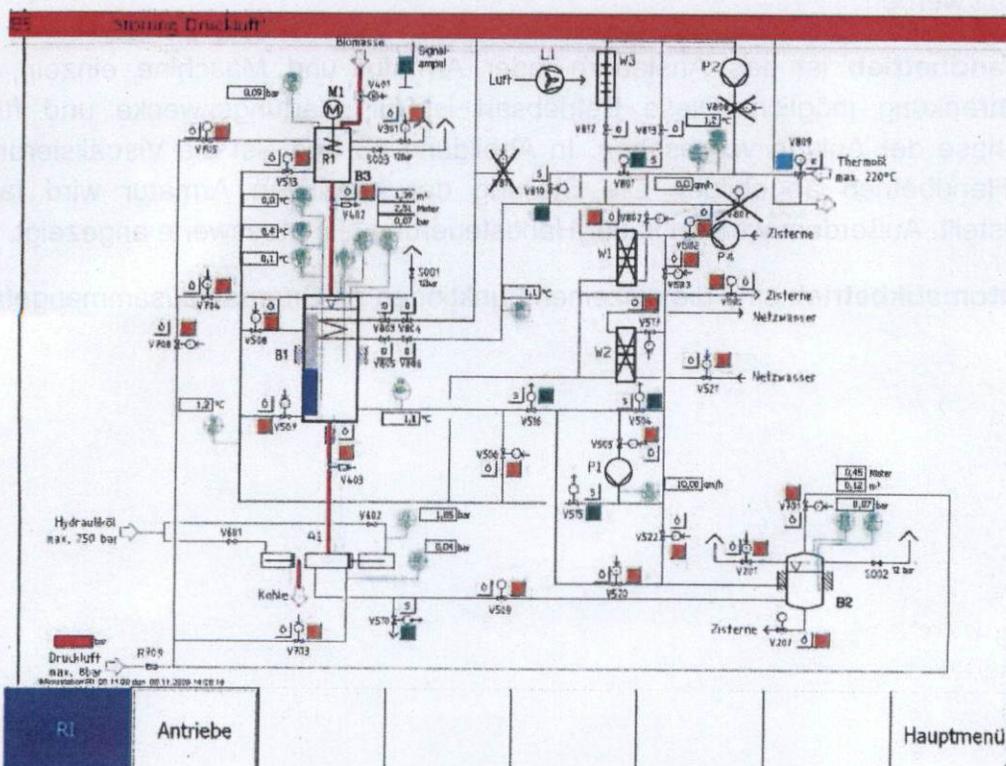


Abbildung 48: Visualisierung Handbetrieb 1

Diese sind in Abbildung 49 dargestellt. In dieser Eingabemaske können Funktionen wie Entnahme, Befüllung, Heizen oder Kühlen gestartet bzw. angehalten werden. Diese Steuerungsart ist für den Durchlaufbetrieb vorgesehen und ist mit Sicherheitsfunktionen ausgestattet.

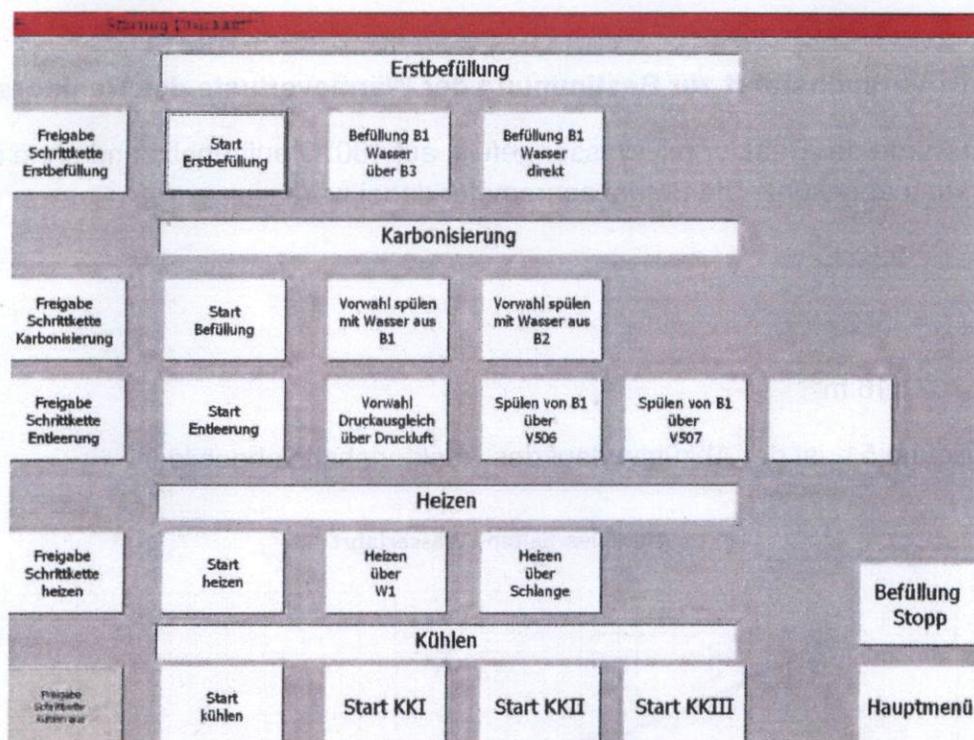


Abbildung 49: Visualisierung im Automatikbetrieb

Kommentar	Einheiten	Sollwert	Istwert
Befüllzeit B3	sek.	10,000	
Druck B1	bar	0	
Vorspanndruck B1	bar	8	
Anpassungsdruck in B3	bar	8	
Vorgabetemperatur in B1	°C	180	180
Pressdruck	bar	200	200
Entleerzeit für B1	sek.	10,000	10,000
Befüllzeit für B1	sek.	10,000	10,000
Haltezeit beim pressen	sek.	10,000	10,000
Wartezeit Presse entwässern	sek.	5,000	
Füllstand min. B2 (Erstbefüllung)	m	10	
Füllstand Wasser B1	m	50	
Temperatur max. B1	°C	190	
Temperatur max. B1 (Betrieb)	°C	185	
Temperatur min. B1 (Betrieb)	°C	175	

Navigation buttons: Parameter Allgemein, Seite abwärts, Hauptmenü

Abbildung 50: Visualisierung im Automatikbetrieb

Die für den Automatikbetrieb benötigten variablen Betriebsparameter wie Reaktionstemperatur, Wasserfüllstand usw. können in den Parameterfeldern (Abbildung 50) eingegeben und geändert werden.

2.2.9. Durchgeführte Versuche

2.2.9.1. Versuchsfahrt zur Bestimmung der Wärmeverluste des Reaktors

Hierzu wurde der Reaktor mit Wasser gefüllt, auf 180°C aufgeheizt und ohne äußere Einwirkung abgekühlt. Die Betriebsparameter dabei waren:

$$T_{\text{Öl, Vorlauf}} = 220^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{Umgebung}} = -3^{\circ}\text{C}$$

$$V_{\text{Wasser}} = 2,516 \text{ m}^3$$

In Abbildung 51 ist der Abkühlverlauf des Reaktorinhalts abgebildet.

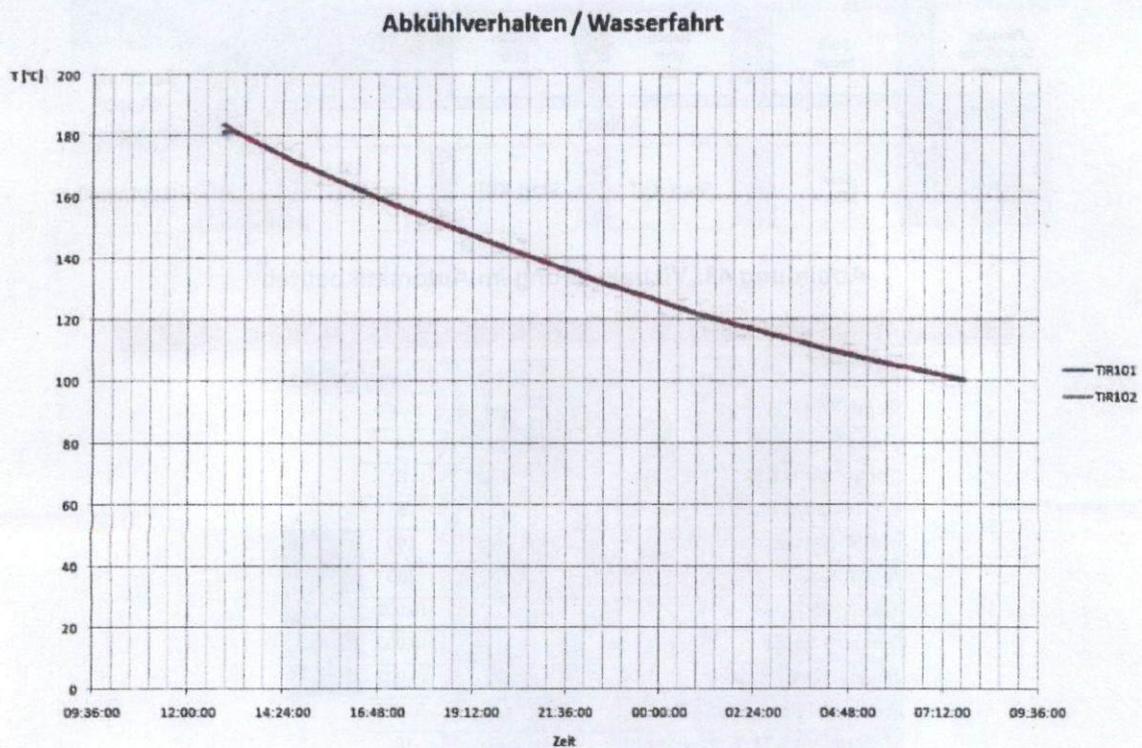


Abbildung 51: Abkühlverlauf des mit Wasser gefüllten Reaktors

Die allgemeine Gleichung zur Berechnung der Abkühlung lautet:

$$\frac{T(\tau) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \exp\left(-\frac{kA}{m c_p} \tau\right)$$

Die Messung der Reaktortemperatur während des natürlichen Abkühlvorgangs wird dazu verwendet den Faktor kA zu bestimmen:

$$kA = -\frac{\ln \frac{T(\tau) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} m c_p}{\tau} = 72,5649 \frac{W}{K}$$

Der Reaktor ist nur im zylindrischen Teil gedämmt. Somit gibt es zwei unterschiedlich beschaffene Oberflächen.

$$\text{Fläche 1: } A_{\text{Zylinder}} = 10,18 \text{ m}^2$$

$$\text{Fläche 2: } A_{\text{Trichter+Deckel}} = 2,4 \text{ m}^2 + 2,14 \text{ m}^2 = 4,54 \text{ m}^2$$

Die Dämmung hat folgende Eigenschaften:

$$s = 0,04 \text{ m}$$

$$\lambda = 0,04 \frac{W}{K}$$

Für die Berechnung der Wärmeübergangszahl wird die folgende Formel angewendet. Dabei wird der Reaktor als ein optimal durchmischter Kessel betrachtet und der Wärmedurchgangskoeffizient des Stahlmantels vernachlässigt.

$$\sum kA = \alpha_a A_{\text{Trichter+Deckel}} + \frac{\alpha_a \lambda}{\alpha_a s + \lambda} A_{\text{Zylinder}}$$

Diese Formel wird nach α_a umgestellt und liefert folgendes Ergebnis:

$$\alpha_a = 14,78 \frac{W}{m^2 K}$$

Somit lässt sich eine allgemeine Formel zur Berechnung der Wärmeabstrahlung des Reaktors aufstellen:

$$Q = (\alpha_a (A_K + A_T) + \frac{\alpha_a \lambda}{\alpha_a s + \lambda} A_Z) \Delta T$$

2.2.9.2. Aufheizverhalten des Reaktorinhalts bei einer Biomassefahrt

Bei diesem Versuch wurde der Reaktor mit Zuckerrübenschnitzel gefüllt und über die Heizspirale hochgeheizt. In Abbildung 52 ist die Reaktorinnentemperatur während der Aufheizphase dargestellt.

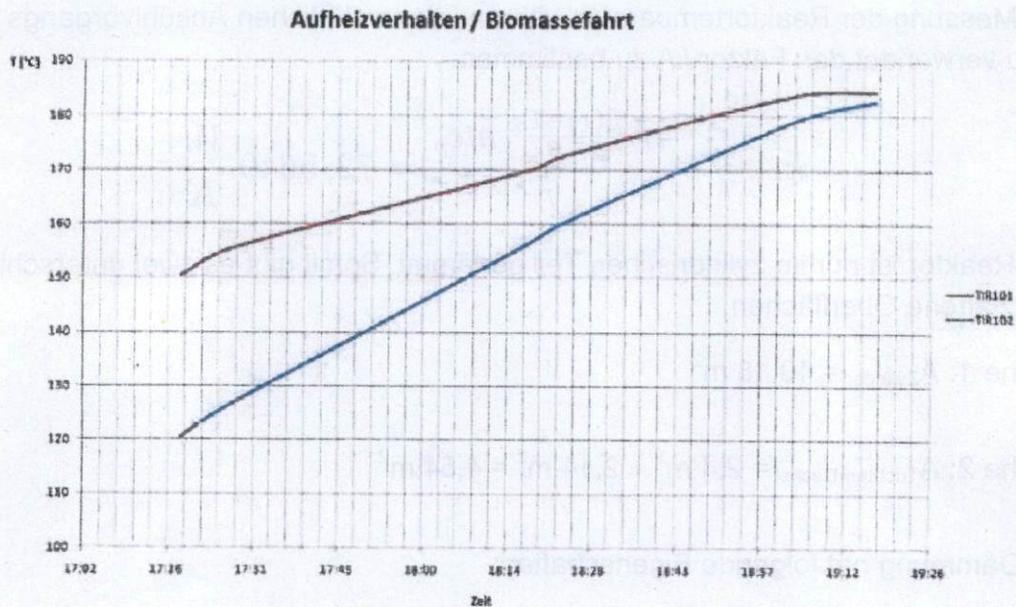


Abbildung 52: Aufheizverhalten der Biomasse im Reaktor

2.2.9.3. Aufheizverhalten des Reaktorinhalts bei einer Wasserfahrt

Bei diesem Versuch wurde der Reaktor mit Wasser gefüllt und über die Heizspirale hochgeheizt. In Abbildung 53 ist die Reaktorinnentemperatur während der Aufheizphase dargestellt.

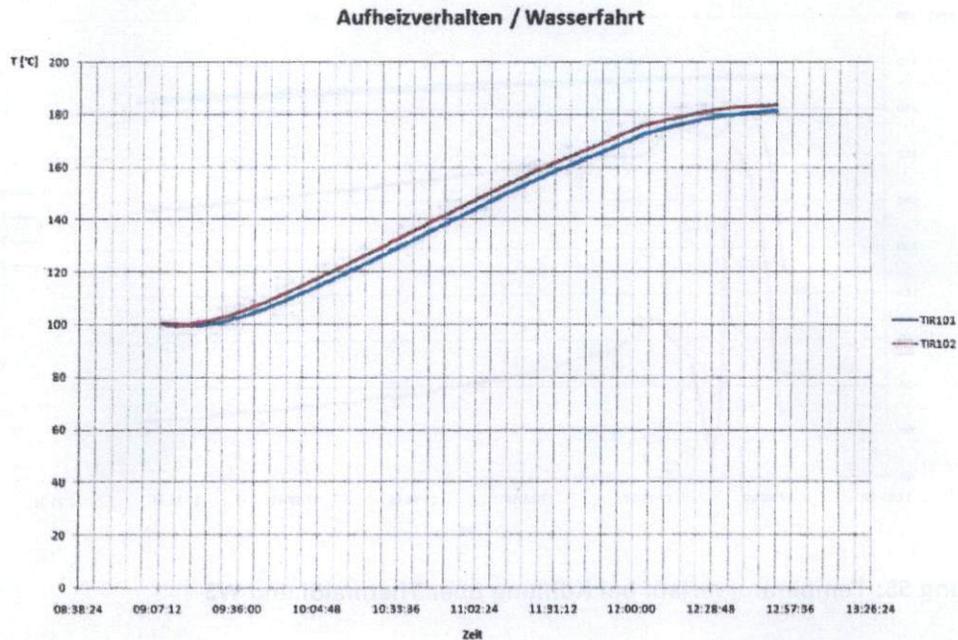


Abbildung 53: Aufheizverhalten des Wassers im Reaktor

2.2.9.4. Vergleich der Wasser- und Biomassefahrt im Aufheiz- und Abkühlverhalten

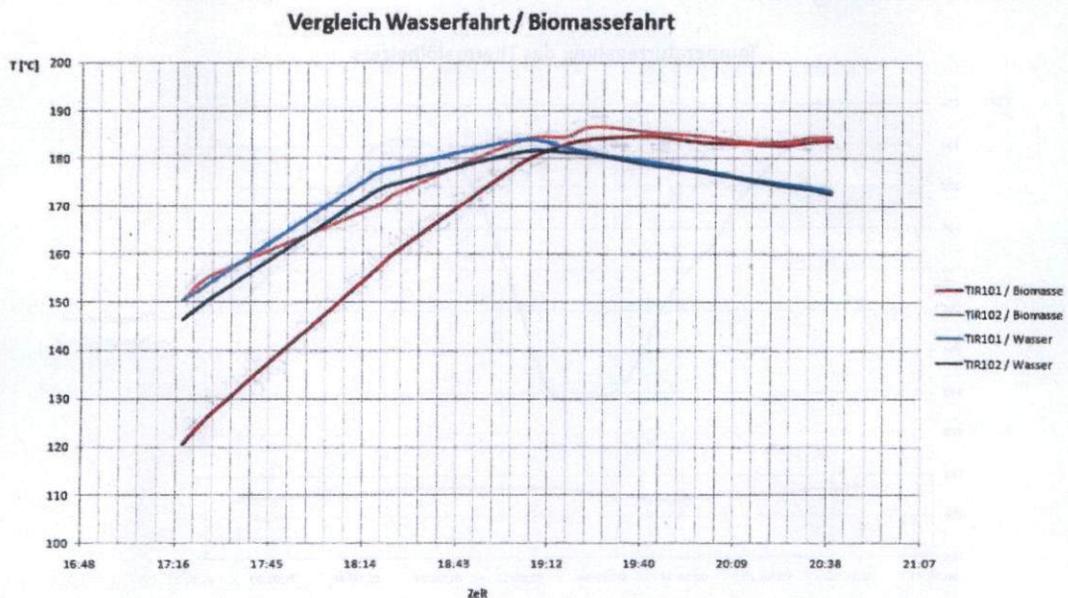


Abbildung 54: Vergleich zwischen Wasser und Biomasse beim Aufheizen bzw. Abkühlen

2.2.9.5. Versuch zur Kühlung über Thermalöl und W3

In diesem Versuch wurde der Temperaturverlauf des Thermalöls bei der Kühlung des Reaktors über den Lamellenwärmeübertrager W3 untersucht (Abbildung 55).

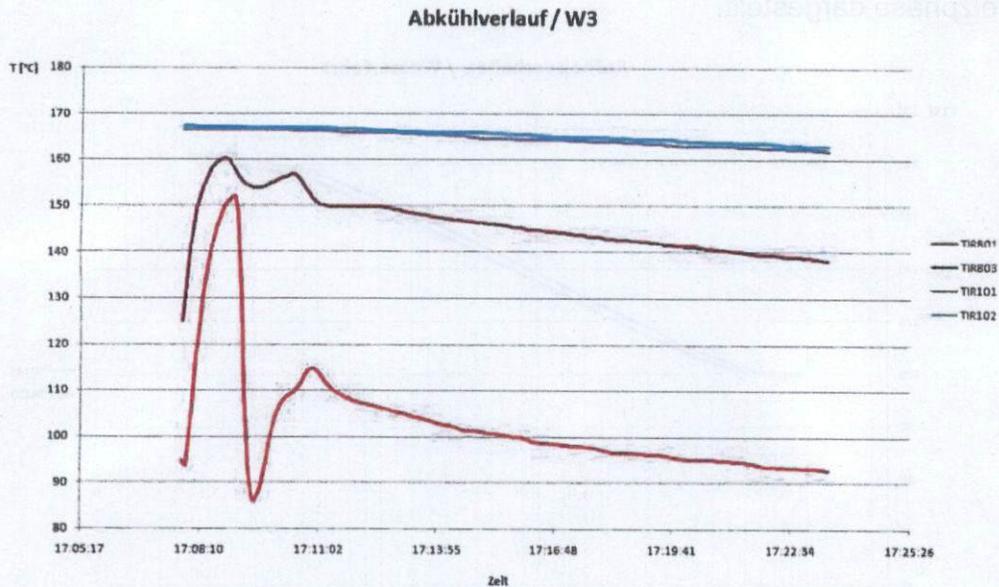


Abbildung 55: Temperaturverlauf bei Kühlung über Thermalöl und W3

2.2.9.6. Versuch zur Temperaturregelung des Thermalölheizers

In diesem Versuch wurde das Temperaturregelungsverhalten des Thermalölheizers untersucht (Abbildung 56).

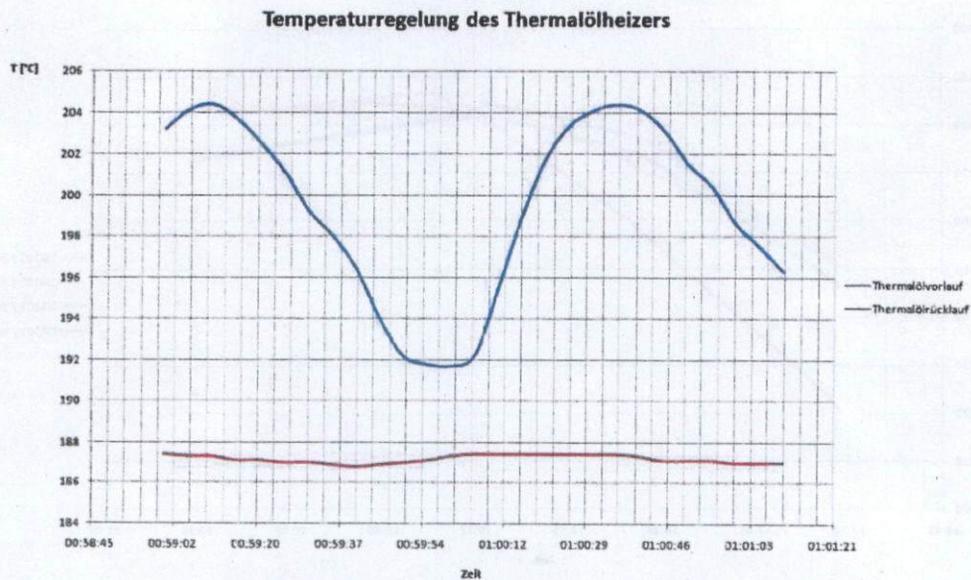


Abbildung 56: Temperaturregelung des Thermalölheizers

2.2.9.7. Versuche zur Befüllung des Reaktors

Für die Versuche zur Befüllung des Reaktors wurden Rindenmulch und Zuckerrübenschnitzel verwendet.

Versuch 1:

- Reaktor ist drucklos
- Schieber V402 ist geöffnet
- Biomasse wird über den Kugelhahn V401 eingefüllt

Bei diesem Versuch verhielten sich Rübenschnitzel und Rindenmulch gleich. Beide Biomasse-Materialien rutschten in den Reaktor. Hierbei besteht die Möglichkeit, dass es durch Einfüllen von zu großen Rindenmulch-Stücken oder durch zu schnelles Einbringen zur Verstopfung kommt.

Versuch 2:

- Reaktor ist drucklos
- Schieber V402 ist geschlossen
- Vorbehälter wird zur Hälfte befüllt
- Schieber V402 wird geöffnet

Beim Öffnen des Schiebers V402 fällt jeweils eine kleine Menge Biomasse in den Reaktor. Der größte Teil bleibt jedoch im Vorbehälter. Beim Versuch des Nachstopfens mit einem Stab verstopft die Rindenmulchfüllung den Auslauf des Vorbehälters. Die Rübenschnitzel hingegen lassen sich einfach mit Hilfe des Stabes in den Reaktor befördern.

Versuch 3:

- Reaktor ist drucklos
- Schieber V402 ist geschlossen
- Vorbehälter wird voll befüllt
- Schieber V402 wird geöffnet
- Prozesswasser wird über den tangentialen Spülanschluss eingeleitet

Zuckerrübenschnitzel rutschen bei diesem Versuch mit dem Einleiten des Spülwassers langsam in den Reaktor. Bei wiederholter Versuchsdurchführung ergibt sich ein Mittelwert der erforderlichen Spüldauer von 30 Sekunden. Die Zuckerrübenschnitzel werden dabei vollständig aus dem Vorbehälter gespült.

Bei dem Versuch mit Rindenmulch stieg das Spülwasser nach Einschalten der Pumpe in dem Vorbehälter nach oben. Der Rindenmulch wurde nass, rutschte aber nicht in den Reaktor. Nach Ende des Spülvorgangs fiel der Wasserspiegel im Behälter langsam ab, der Rindenmulch jedoch verblieb vollständig im Vorbehälter.

Versuch 4:

- Reaktor im Betriebszustand
- Schieber V402 ist geschlossen
- Vorbehälter wird voll befüllt
- Kugelhahn V401 wird geschlossen
- Schieber V402 wird geöffnet
- Prozesswasser wird über den tangentialen Spülanschluss eingeleitet

Bei diesem Versuch verhielten sich beide Biomassen wie in Versuch 3. Der Rindenmulch verblieb auch nach mehreren Spülversuchen im Vorbehälter zurück. Zuckerrübenschnitzel wurden hingegen vollständig in den Reaktor gespült.

2.2.9.8. Versuche mit der Entnahmepresse A1

In diesem Teil der Untersuchung wurden erste Versuche zur Entnahme der Biokohle-Produkte mit der neu entwickelten Presse durchgeführt (Abbildung 57).



Abbildung 57: Durch die Entnahmepresse ausgeworfenen Biokohle-Presslinge

Es konnte gezeigt werden, dass die Presse reibungslos arbeitet und sich auf diese Weise entwässerte Biokohle-Presslinge herstellen lassen. In dieser Versuchsreihe wurden Biokohle-Briketts hergestellt, die zuvor verschiedene Behandlungszeiten im Reaktor durchlaufen haben. Anschließend wurde deren Trockensubstratgehalt bestimmt (Abbildung 58).

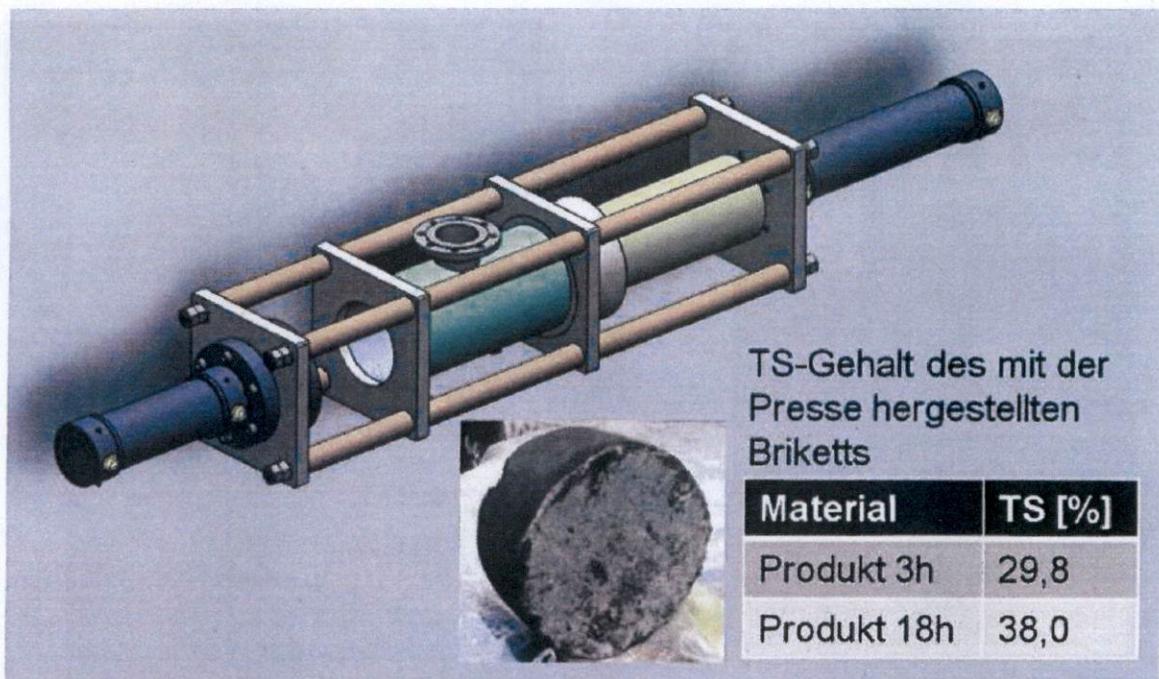


Abbildung 58: TS-Gehalte der mit der Entnahmepresse hergestellten Biokohle-Briketts

2.2.9.9. Versuche zur Peripherie der Technikumsanlage

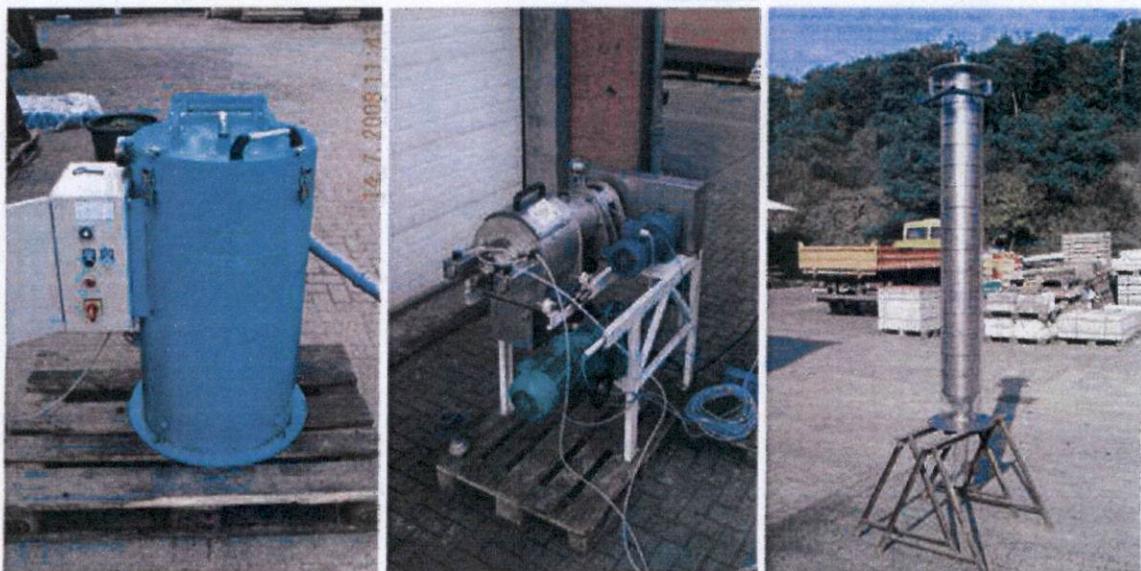


Abbildung 59: Versuche zu verschiedenen Peripherie-Komponenten

Diese Versuchsreihen (Abbildung 59 und Abbildung 60) liefen begleitend während des Aufbaus der Technikumsanlage. Dabei wurden einzelnen Komponenten der Reaktor-Peripherie auf ihre Tauglichkeit und Funktionsweise hin untersucht. Dabei war es immer wieder notwendig Sonderanfertigungen herzustellen bzw. diese in Auftrag zu geben.

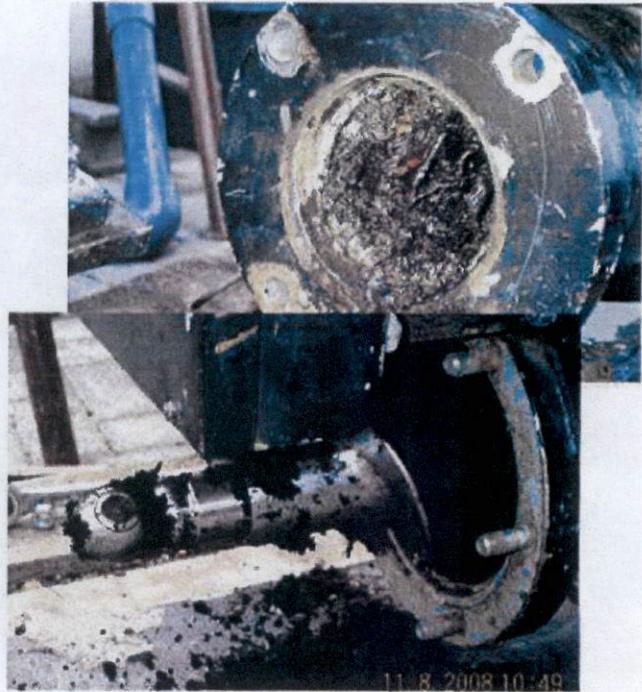


Abbildung 60: Versuche zur Peripherie der Technikumsanlage

3. Untersuchungen zu den mit dem HTC-Reaktor produzierten Biokohlen

3.1. Ascheschmelzpunkt-Untersuchung

In dieser Untersuchungsreihe wurden verschiedenste mit dem HTC-Reaktor hergestellte Biokohle-Produkte in Bezug auf ihren Ascheschmelzpunkt hin untersucht.

In den meisten Fällen sintert die Brennstoffasche unmittelbar vor dem Erweichen. Mit Sintern wird der Vorgang bezeichnet, bei dem einzelne Ascheteilchen an ihren Grenzflächen zusammenkleben. Dadurch kommt es zu einer Volumenverringerng, ohne dass der Probekörper seine Form ändert und die für die Erweichungstemperatur kennzeichnenden Merkmale beobachtet werden. Dieses Schrumpfen des Probekörpers gilt nicht als Erweichen. Eine Sintertemperatur ist nicht eindeutig zu definieren.

Unter praktischen Bedingungen hängt das Verhalten der mineralischen Bestandteile erfahrungsgemäß außer von ihrer Zusammensetzung auch von den technischen Bedingungen, z. B. von der Feuerführung und von der Körnung des Brennstoffes ab. Deswegen können die Untersuchungsergebnisse nicht direkt auf die praktischen Verhältnisse übertragen werden, sie dienen vielmehr zum Vergleich zwischen verschiedenen Brennstoffaschen.

Bei Untersuchungen in reduzierender Atmosphäre kommt es häufig zu unerwünschten Reaktionen des Prüfkörpers wie Blähen oder Ausbildung von becherförmigen Strukturen (Rand bleibt stehen, Inneres sinkt in sich zusammen), die ein reproduzierendes Arbeiten erheblich erschweren. Deshalb wurde für die Ermittlung des Ascheschmelzverhaltens eine oxidierende Atmosphäre gewählt.

Die Untersuchung wurden nach DIN 51730 September 2007 durchgeführt. Als Testapparatur diente das Geräte AF 700 der Firma LECO. Dieses Gerät arbeitet auf Grundlage des Video-Verfahrens, bei dem der Schmelzverlauf durch Aufnahmen von Schattenbildern des Probekörpers bei bestimmten Temperaturen ermittelt wird.

Begriffe

- **Erweichungstemperatur**
Temperatur, bei der erste Anzeichen des Erweichens der Asche vorliegen
Beispiel: Rundwerden der Kanten, Beginn des Blähens des Probekörpers.
- **Sphärischtemperatur**
Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelähnliche Form hat und der geschmolzene Probekörper so hoch ist wie seine Grundlinie.
- **Halbkugeltemperatur**
Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat und der geschmolzene Probekörper halb so hoch ist wie seine Grundlinie.
- **Fließtemperatur**

Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinander geflossen ist.

- Erweichungsbereich
Temperaturbereich zwischen Halbkugeltemperatur und Erweichungstemperatur.
- Schmelzbereich
Temperaturbereich zwischen Fließtemperatur und Halbkugeltemperatur.

Nomenklatur Beispiel:

DT Erweichungstemperatur DIN 51730 – A 1200 °C

ST Sphärischtemperatur DIN 51730 – B 1380 °C

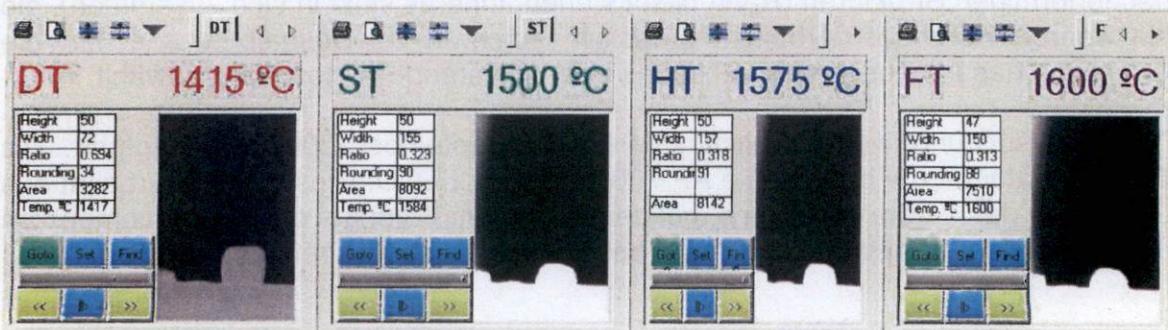
HT Halbkugeltemperatur DIN 51730 – C 1420 °C

FT Fließtemperatur DIN 51730 – D 1480 °C

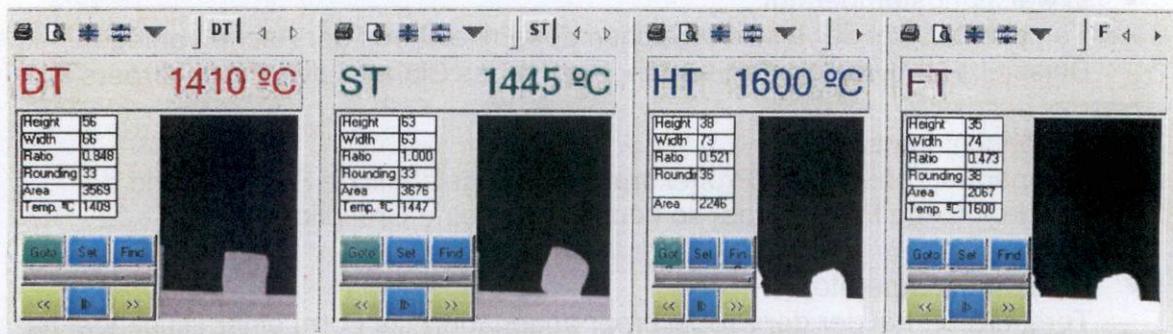
3.1.1. Ascheschmelzverhalten von Birtreber

In diesem Teil der Untersuchung wurde das Ascheschmelzverhalten von Birtreber in Abhängigkeit von der Carbonisierungszeit untersucht. Die Aufnahmen der Schattenbilder sind in den folgenden Abbildungen dargestellt, die Ergebnisse in Tabelle 38 dargestellt.

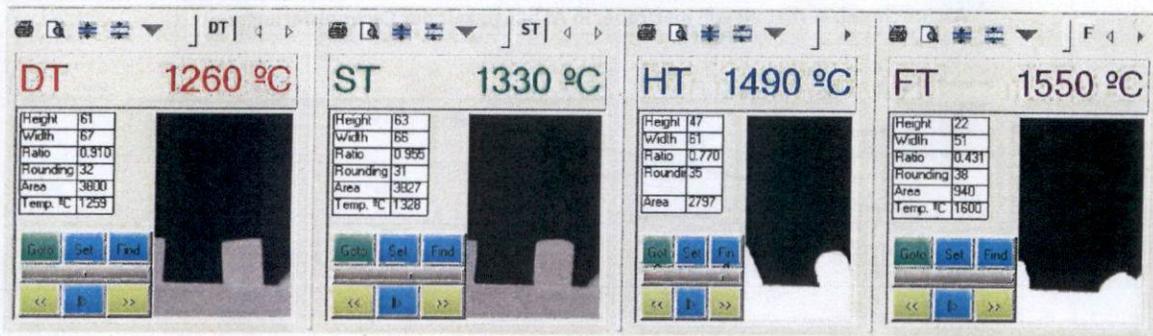
Edukt Birtreber



Birtreber 12 h carbonisiert



Birtreber 18 h carbonisiert



Biertreber 24 h carbonisiert

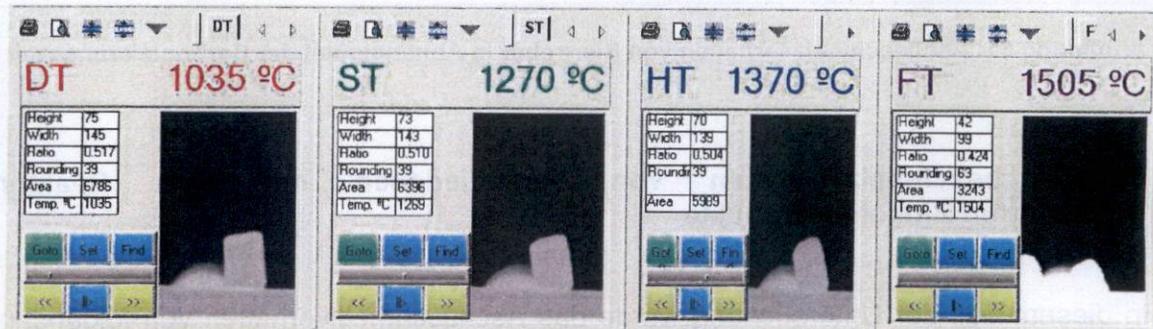


Tabelle 38: Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens von carbonisiertem Biertreber

Probe		DT [°C]	ST [°C]	HT [°C]	FT [°C]	Datum
1	Biertreber Edukt	1415	1500	1575	1600	11/25/2009 2:31:15 PM
1a		1385	1495	1595	> 1600	11/25/2009 5:49:12 PM
2	Biertreber 12h	1410	1460	1585	1600	11/25/2009 2:31:15 PM
2a		1410	1445	1600	> 1600	11/25/2009 5:49:14 PM
3	Biertreber 18h	1260	1330	1490	1550	11/25/2009 2:31:16 PM
3a		1400	1580	1600	> 1600	11/25/2009 5:49:16 PM
4	Biertreber 24h	1035	1270	1370	1505	11/25/2009 2:31:18 PM
4a		1380	1560	1600	> 1600	11/25/2009 5:49:17 PM

Die Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens von Biertreber in Abhängigkeit der Carbonisierungszeit sind in Abbildung 61 grafisch dargestellt.

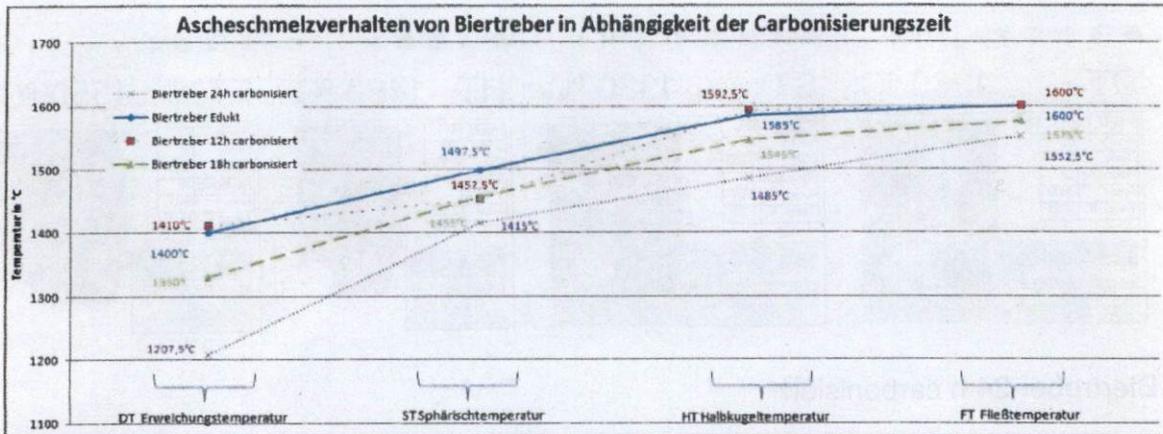


Abbildung 61: Ascheschmelzverhalten von Biertreber in Abhängigkeit der Carbonisierungszeit

3.1.2. Ascheschmelzverhalten von verschiedenen mit dem Reaktor produzierten Biokohle-Produkte

In diesem Teil der Untersuchung wurde das Ascheschmelzverhalten von folgenden mit dem Reaktor carbonisierten Biokohle-Produkten untersucht:

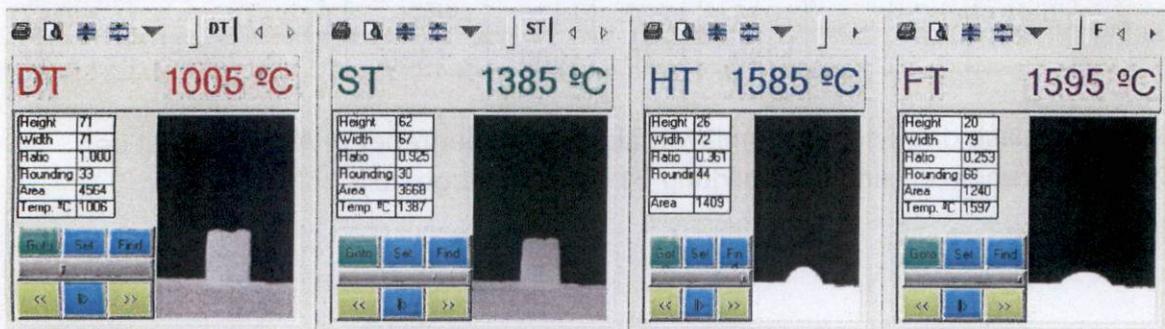
Stroh, Rindenmulch, Maisreste, Klärschlamm, Treibsel, Hanfkohle und Rübenschrot (Tabelle 39).

Tabelle 39: Untersuchte Biokohle-Produkte

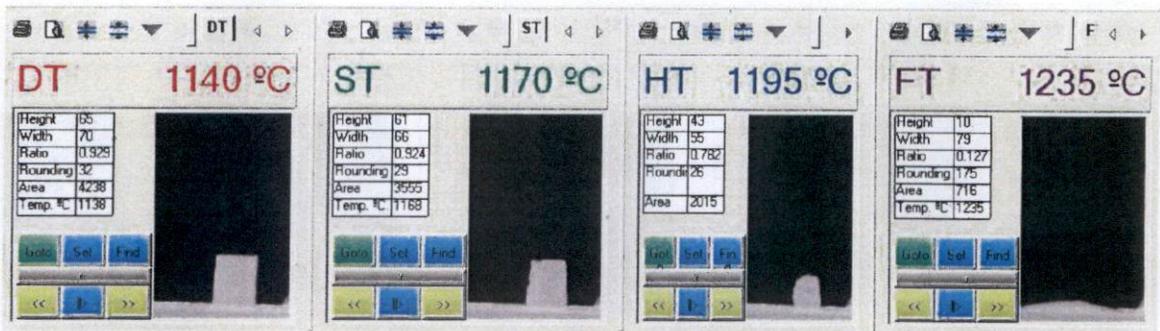
Datum	Nr.	Material	FS	Wasser- gehalt	TS	Brennwert wf	Brennwert wf	Heizwert wf	C- Gehalt	H- Gehalt	N- Gehalt	S- Gehalt	Asche- Gehalt
			[g]	[%]	[g]	[MJ/kg]	[MJ/kg]	[MJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
25.09.2007	8	Stroh	810	86,13	112	21,78	22,54	20,50	51,93	5,850	0,340		3,39
21.04.2008	54	Rindenmulch-Schrot (1h, 16bar)	871	79,56	178	21,53	22,93	20,35	55,71	5,412	0,513	0,000	6,09
20.03.2009	129	Maisreste Biogasanlage (1h, 190°C)	787	90,60	74	21,61	22,09	21,61					2,19
04.06.2009	139	ausgefaulter Klärschlamm (3h, 185°C, mit Kat.)	1146	78,60	268	12,33	24,68	12,33					50,60
18.08.2009	205	Treibsel (2h, 200°C)	262	70,23	78		0,00						
23.09.2009	212	Hanf (2h, 200°C)	128	79,69	26			0,00					

Die Aufnahmen der Schattenbilder sind in den folgenden Abbildungen dargestellt:

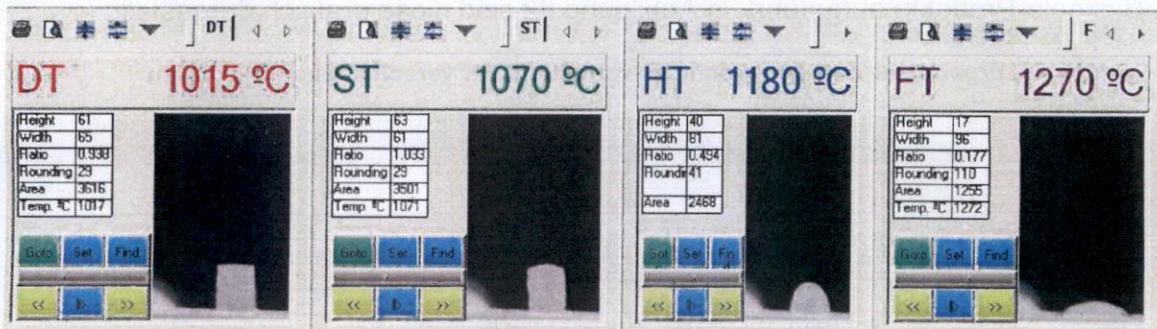
Stroh (Probe 8)



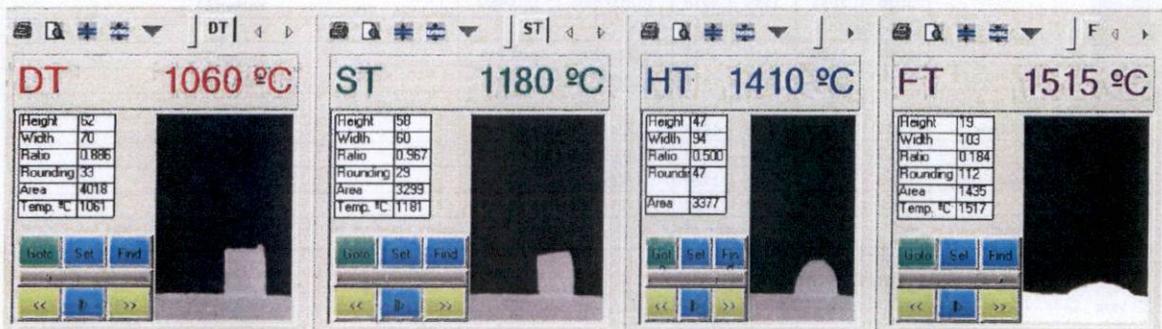
Rindenmulch (Probe 54)



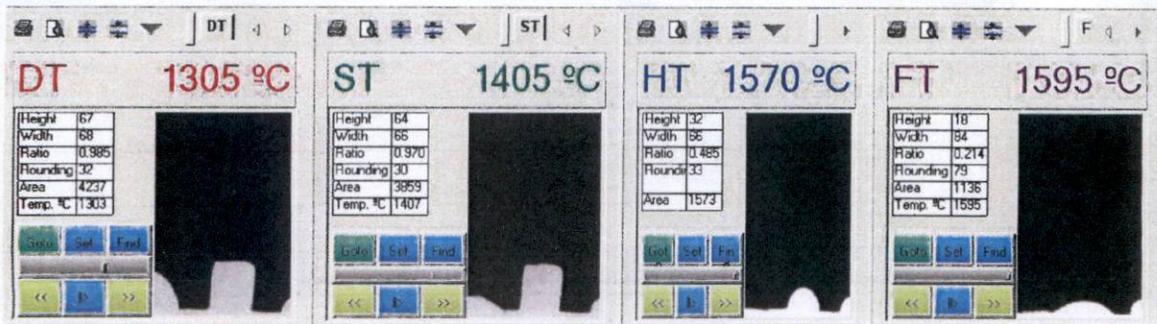
Maisreste (Probe 129)



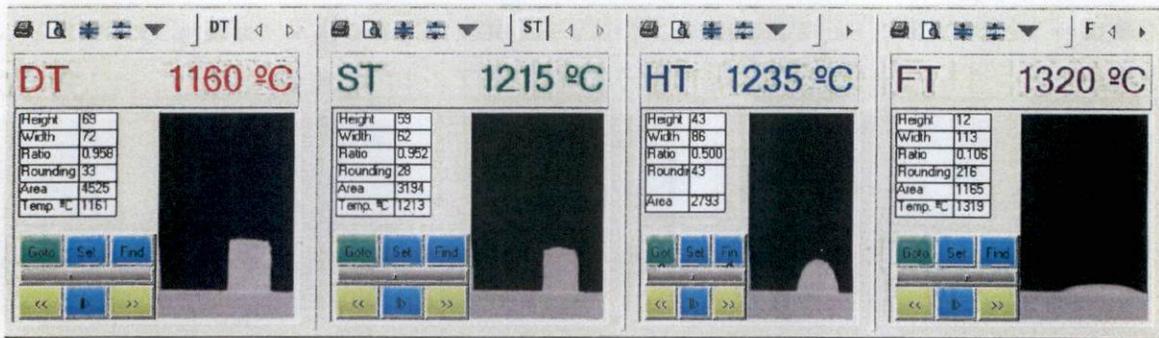
Klärschlamm (Probe 139)



Treibsel (Probe 205)



Rübenschitzel (Probe 5)



In Tabelle 40 sind die Ergebnisse der Ascheschmelz-Versuche der unterschiedlichen Biokohle-Produkte aufgeführt, in Abbildung 62 sind diese grafisch dargestellt.

Tabelle 40: Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens der verschiedenen Biokohlen

Probe		DT [°C]	ST [°C]	HT [°C]	FT [°C]	Datum	Bemerkung
8	Stroh	1010	1335	1595	1600	12/02/2009 12:15:49PM	Keinen ST
8a		1005	1385	1585	1595	12/02/2009 12:15:50PM	Keinen ST
54	RMS	1140	1170	1195	1235	11/26/2009 3:03:46 PM	Verfalle der Probe zwischen 1125 und 1235°C Keinen ST
54a		1140	1160	1190	1230	12/02/2009 12:15:54PM	Keinen ST
129	Maisreste	1085	1190	1315	1370	11/26/2009 3:03:48 PM	
129a		935	1040	1310	1365	12/02/2009 12:15:53PM	Keinen ST
139	Klärschlamm	1015	1070	1180	1270	11/26/2009 3:03:47 PM	
139a		1020	1055	1155	1210	12/02/2009 12:15:55PM	Keinen ST
205	Treibsel	1060	1180	1410	1515	11/25/2009 2:31:21 PM	Keinen ST
205a		1170	1190	1425	1510	11/25/2009 5:49:20 PM	Keinen ST
212	Hanfkohle	1305	1405	1570	1595	11/26/2009 3:03:50 PM	
212a		1015	1165	1345	1530	12/02/2009 12:15:51PM	Keinen ST
5	Rübenschnitzel	1160	1215	1235	1320	11/25/2009 2:31:20 PM	
5a		1195	1230	1240	1490	11/25/2009 5:49:19 PM	

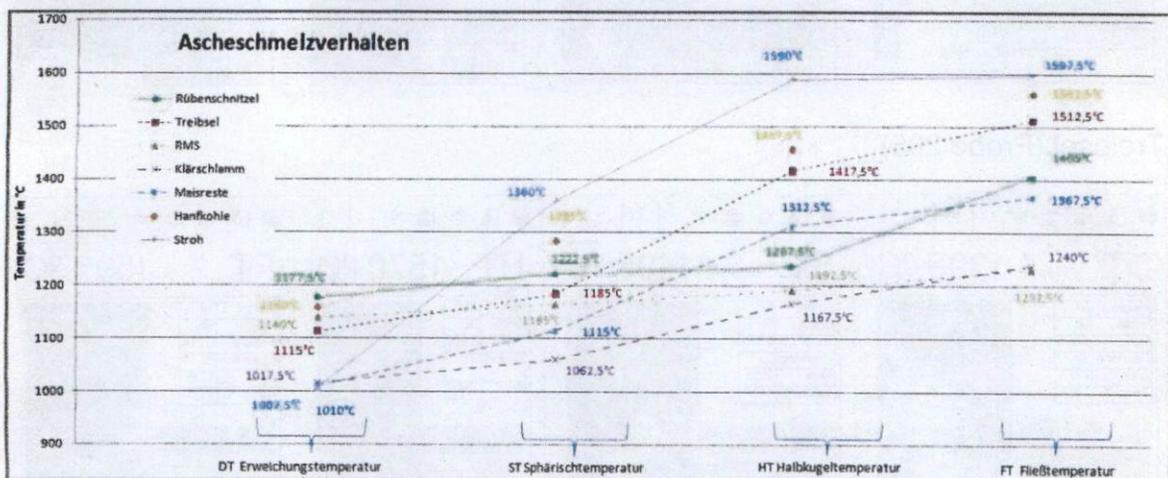


Abbildung 62: Darstellung des Ascheschmelzverhaltens von verschiedenen Biokohlen

3.1.3. Ascheschmelzverhalten von Biogasresten

In diesem Teil der Untersuchung wurde das Ascheschmelzverhalten von Biogasresten untersucht. Die Biogasreste stammen aus einer Feststoffvergärungsanlage. Diese wird mit ca. 40 t Feststoff täglich „gefüttert“.

Die 40 t setzen sich wie folgt zusammen:

- 65 % Maissilage
- 15 % HTK (Hühnertrockenmist)
- 20 % Ganzpflanzensilage

Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 aufgeführt und in Abbildung 63 grafisch dargestellt.

Tabelle 41: Ergebnisse der Ascheschmelzversuche von Biogasresten

Biogasrest Edukt	940	1140	1200	1550	12/10/2009 11:09:02PM	Keinen ST sowie HT
	1040	1110	1300	1590	12/10/2009 11:09:03PM	
Biogasrest 2,5h	1005	1010	1600	1600	12/10/2009 11:09:05PM	Keinen ST sowie HT
	970	1055	1535	1600	12/10/2009 11:09:07PM	
Biogasrest 6h	980	1330		1600	12/10/2009 11:09:09PM	Keinen ST sowie HT
	1005	1150	1590	1600	12/10/2009 11:09:10PM	

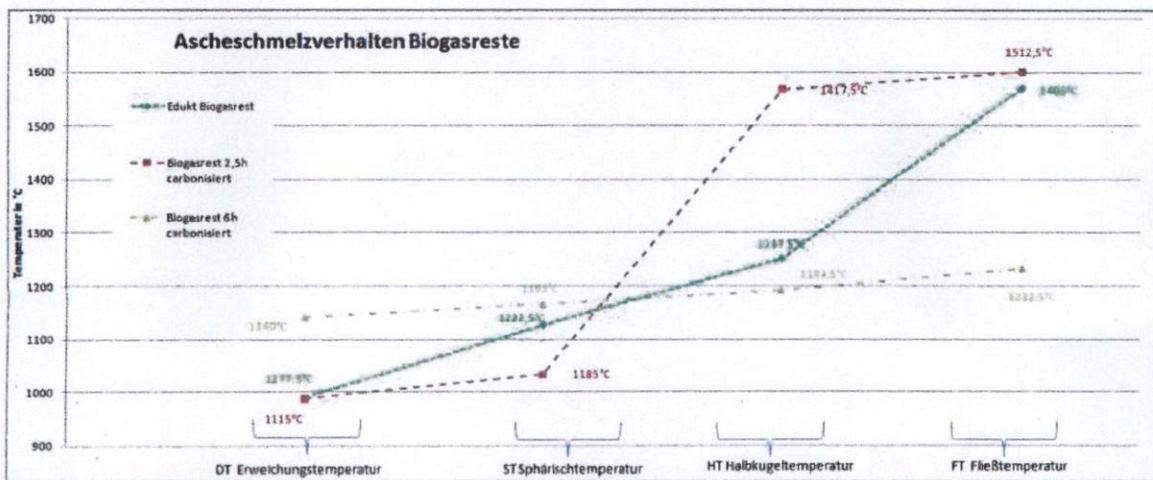


Abbildung 63: Ascheschmelzverhalten der Biogasreste

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse ist in Abbildung 64 das Ascheschmelzverhalten anderer Biogener Brennstoffe dargestellt:

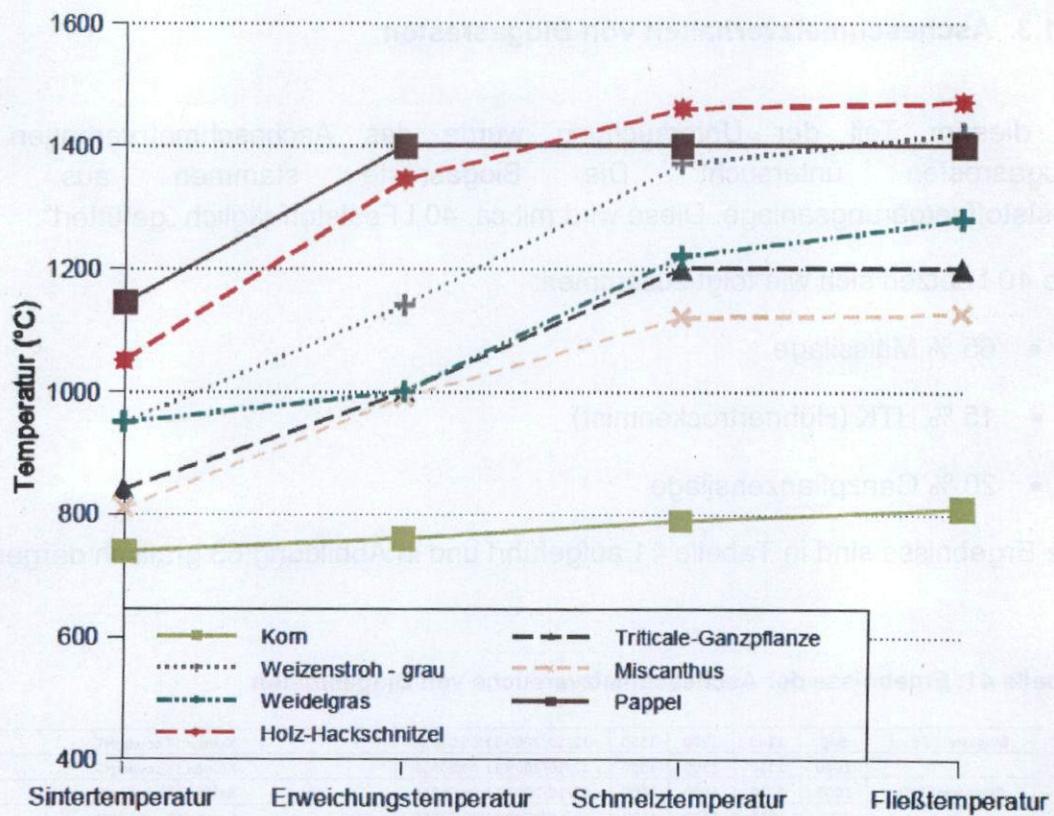


Abbildung 64: Ascheschmelzverhalten verschiedener biogener Brennstoffe⁹

⁹ Vetter, Dr. Armin, Qualitätsanforderungen an halmgutartiger Bioenergieträger hinsichtlich der energetischen Verwertung, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft

3.2. Energie- und Massenbilanz des HTC-Verfahrens

Die folgende Abbildung 65 zeigt ein Kalkulationsbeispiel einer Massen- und Energiebilanz der hydrothermalen Carbonisierung am Beispiel von Rinde.

Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse (HTC)

(Beispielrechnung für Rinde)

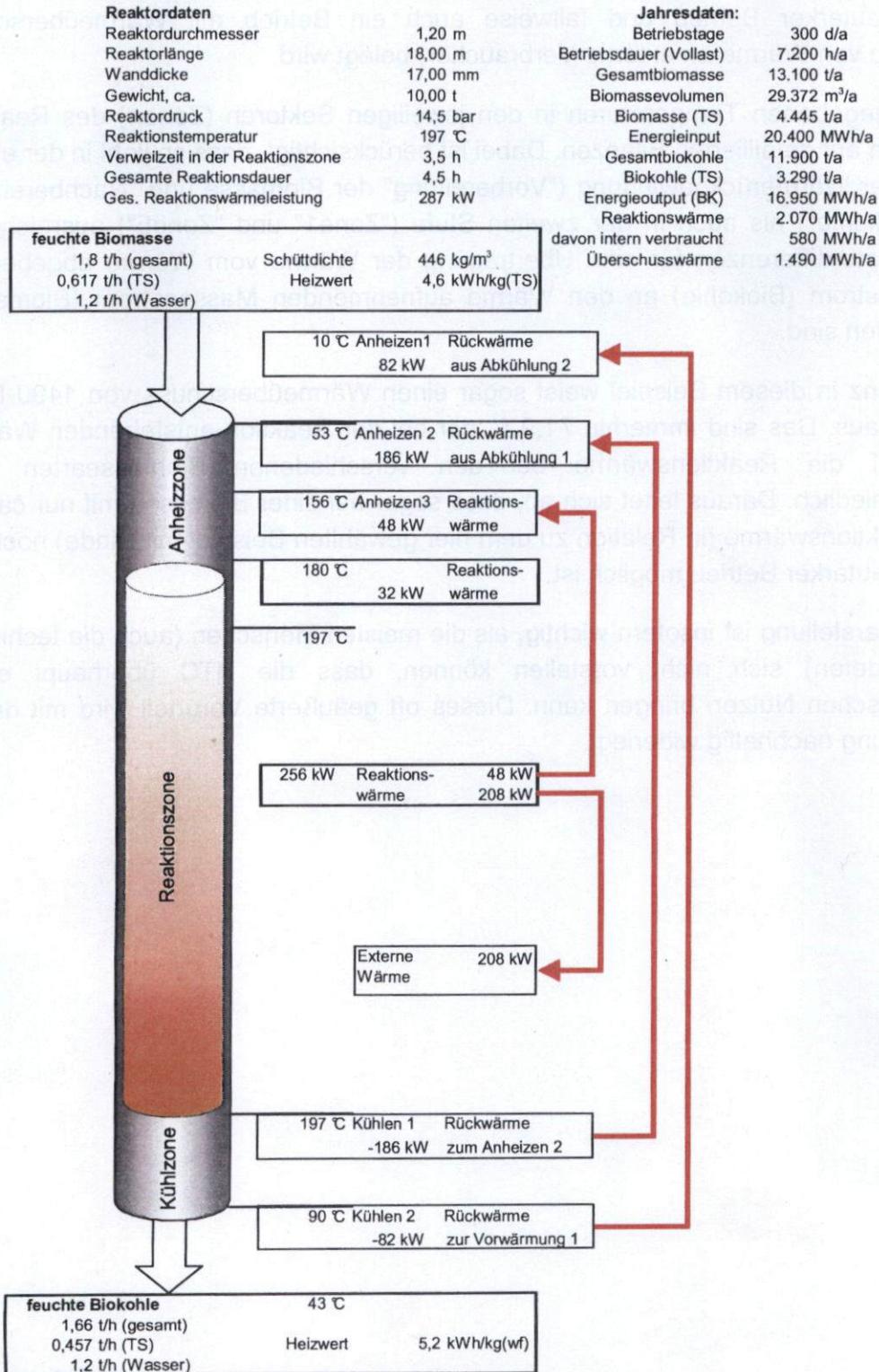


Abbildung 65: Energie- und Massenbilanz am Beispiel von Rinde. Stand: Februar 2010

Folgerungen aus dem Kalkulationsbeispiel

Bekanntlich sieht man momentan die ersten kommerziell eingesetzten Reaktoren nicht im Durchlaufprinzip arbeiten, sondern als Batchreaktoren betrieben. Grundsätzlich geht es bei diesem Beispiel nicht um die verfahrenstechnische Ausführung, sondern darum, eine Massen- und Energiebilanz darzustellen, in der ein energieautarker Betrieb und fallweise auch ein Betrieb mit Wärmeüberschuss (Abgabe von Wärme an externe Verbraucher) belegt wird.

Die angegebenen Temperaturen in den jeweiligen Sektoren (Zonen) des Reaktors basieren auf detaillierten Bilanzen. Dabei ist berücksichtigt, dass sowohl in der ersten Stufe der Wärmerückgewinnung ("Vorbereitung" der Biomasse und "Nachbereitung" der Biokohle) als auch in der zweiten Stufe ("Zone1" und "Zone5") ausreichende Temperaturdifferenzen für eine Übertragung der Wärme vom Wärme abgebenden Massenstrom (Biokohle) an den Wärme aufnehmenden Massenstrom (Biomasse) vorhanden sind.

Die Bilanz in diesem Beispiel weist sogar einen Wärmeüberschuss von 1490 MWh jährlich aus. Das sind immerhin 71,9 % der bei der Reaktion entstehenden Wärme. Nun ist die Reaktionswärme bei den verschiedenen Biomassearten sehr unterschiedlich. Daraus leitet sich ab, dass sogar bei einer Biomasse mit nur ca. 1/3 der Reaktionswärme (in Relation zu dem hier gewählten Beispiel mit Rinde) noch ein energieautarker Betrieb möglich ist.

Diese Darstellung ist insofern wichtig, als die meisten Menschen (auch die technisch vorgebildeten) sich nicht vorstellen können, dass die HTC überhaupt einen energetischen Nutzen bringen kann. Dieses oft geäußerte Vorurteil wird mit dieser Darstellung nachhaltig widerlegt.

4. Wirtschaftliche Betrachtung einer großtechnischen Anlage am Beispiel eines mit Pflanzenkohle betriebenes KWK

In Abbildung 66 werden die Vorteile des HTC-Verfahrens gegenüber anderen Biomasseverfahren deutlich. So kann mit der hydrothermalen Carbonisierung praktisch jede Art von Biomasse verarbeitet werden.

	Ver- brennung	Vergasung	Biogas- erzeugung	BtL (Biomass to Liquid)	Ethanol- Gewinnung	Carboni- sierung HTC
Produkt	Wärme	Holzgas	Biogas	Kraftstoff, Öl	Kraftstoff	Kohle
Technologie	Rostfeuerung, Wirbelschicht (?)	Holzvergasung, Strom-Erzeugung	Fermentation, Co-Fermentation	Pyrolyse	?	Katalytische Reaktion
Ausnutzungs- Quote*	100%	80%	50%	30% - 60 %	?	80%
Bevorzugte Biomasse	Holz, Chinaschiff	„hand- verlesenes“ Holz	Gülle, pflanzliche und tierische Abfälle, Energiepflanzen	Energiepflanzen	Getreide, Mais, Zuckerrohr	alle
Ausschlüsse	Pflanzenreste, Stroh	Reste aus Holzverar- beitung, Altholz, Landschafts- pflegeholz	Holz	Holz	Holz, Pflanzenreste	keine
Stand der Technik	Ausgereift	Entwicklung	Ausgereift	Ausgereift	Ausgereift	Entwicklung
Ziele	Strom Wärme	Strom	Strom, Substitution von Erdgas	Kraftstoff	Kraftstoff	Wärme, Strom??

Abbildung 66: Übersicht zur energetischen Biomassennutzung



Abbildung 67: Beispiel eines mit Pflanzenkohle betriebenes KWK

In Abbildung 67 sind beispielhaft die Kenndaten eines Dampfkraftwerks mit Entnahme-Kondensations-Prozess dargestellt. Die Brennstoff- und Kraftwerksbetriebsdaten sind in Abbildung 68 aufgeführt.

Brennstoff- und Kraftwerksbetriebsdaten

Brennstoffdaten

Brennstoff:	Pflanzkohle-Briketts
Heizwert:	6,5 kWh/kg
entsprechend	22,5 MJ/kg
Aschegehalt:	ca. 10 %
Brennstoffpreis:	200 EUR/t
entsprechend	3,1 Ct./kWh

Kraftwerks-Betriebsdaten

Vollastbetriebsstunden:	7.500 h/a
Nettostromerzeugung:	37.000 MWh/a
Wärmeauskopplung:	88.500 MWh/a
Primärenergieeinsatz:	146.000 MWh/a
Brennstoffeinsatz:	22.500 t/a
Ascheentsorgung:	2.250 t/a

Abbildung 68: Brennstoff- und Kraftwerksbetriebsdaten

Kostenbetrachtung

Investitionskosten:

- spezifisch	4.000 EUR/kW _{el}
- gesamt	20 Mio. EUR

Betriebskosten:

- Personal, Wartung+Instandhaltung	2,0 Mio. EUR/a
- Brennstoffkosten	4,5 Mio. EUR/a
- Ascheentsorgung (100 EUR/t)	0,2 Mio. EUR/a

Erträge (Strom 14 Ct./kWh, Wärme 5 Ct./kWh):

- Ertrag aus Stromabgabe	5,2 Mio. EUR/a
- Ertrag aus Wärmeabgabe	4,4 Mio. EUR/a

Jahresüberschuss 2,9 Mio. EUR/a

Kapitalrückflusszeit 6,9 Jahre

Abbildung 69: Kostenbetrachtung

In Abbildung 69 ist eine entsprechende Kostenbetrachtung dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Investition in eine solche Anlage nach bereits 6,9 Jahren amortisiert hat.

CO₂-Bilanz

Einer der größten Vorteile des HTC-Verfahrens ist es, dass es CO₂-Neutral arbeitet, da die verwendete Biomasse in den aktiven CO₂-Kreislauf der Natur eingebunden ist.

Kohle aus Biomasse ist CO₂-neutral, da die Biomasse in den aktiven CO₂-Kreislauf der Natur eingekoppelt ist:

Jedes kg CO₂, das von der Biomasse bei Verbrennung oder Verrottung freigesetzt wird, wurde vorher beim Entstehen der Biomasse durch Chlorophyllsynthese der Erdatmosphäre entnommen. Daher verdrängen Wärme und Strom aus Biokohle eine entsprechende Menge CO₂. Diese entspricht der Menge, die bei Produktion einer adäquaten Menge Strom und Wärme mit herkömmlichen Methoden (= überwiegend fossil) erzeugt wird.

Das sind:

- ca. **0,60 kg CO₂ je kWh Strom („D-Mix“)**
- ca. **0,22 kg CO₂ je kWh Wärme aus Erdgas**

Das Biokohle-Heizkraftwerk erzeugt 37 Mio. kWh Strom und 88,5 Mio. kWh Wärme. Demnach werden folgenden CO₂-Mengen verdrängt (=vermieden):

- durch die Erzeugung von Strom 22.000 t/a
- durch die Erzeugung von Wärme 19.500 t/a

Insgesamt somit ca. 41.500 t/a

Abbildung 70: Betrachtung der CO₂-Bilanz

In Abbildung 71 ist eine monetäre Bewertung der CO₂-Bilanz aufgeführt. Es zeigt sich, dass die CO₂-neutrale Arbeitsweise sich auch finanziell rechnen kann.

Monetäre Bewertung der CO₂-Bilanz

Lässt sich damit das betriebswirtschaftliche Ergebnis auf bessern?

Die EU-Regeln sehen eine CO₂-Steuer von **20 €/t (CO₂)** vor (1).

In Norwegen wird zur Zeit eine CO₂-Steuer von **40 €/t** erhoben (2).

Die Kosten für die Einlagerung von CO₂ (aus fossil gefeuerten Kraftwerken abgetrennt) betragen **100 €/t und höher!**

Man kann damit drei Möglichkeiten der monetären Bewertung betrachten:

(1) EU-Steuer, (2) „Norwegen“-Steuer und (3) Vermeidung der Kosten für die Einlagerung des CO₂ aus fossil gefeuerten Kraftwerken

Die CO₂-Gutschrift beträgt in diesen Fällen **0,83 Mio €/a (1)**, **1,66 Mio. €/a**, und **4,15 Mio. €/a (3)**. Jahresüberschuss und Kapitalrückflusszeit verändern sich mit diesen Bewertungen wie folgt:

- (1) Überschuss 3,7 Mio. €/a, Kapitalrückflusszeit 5,4 Jahre
- (2) Überschuss 4,6 Mio. €/a, Kapitalrückflusszeit 4,3 Jahre
- (3) Überschuss 7,1 Mio. €/a, Kapitalrückflusszeit 2,8 Jahre

Abbildung 71: Monetäre Bewertung der CO₂-Bilanz

Chancen der Pflanzenkohle auf dem Energiemarkt

Ein Blick auf den Energiemarkt verdeutlicht (Abbildung 72), dass der Wärmemarkt mit Abstand den größten Absatzmarkt darstellt, dort werden neue Anbieter gesucht.

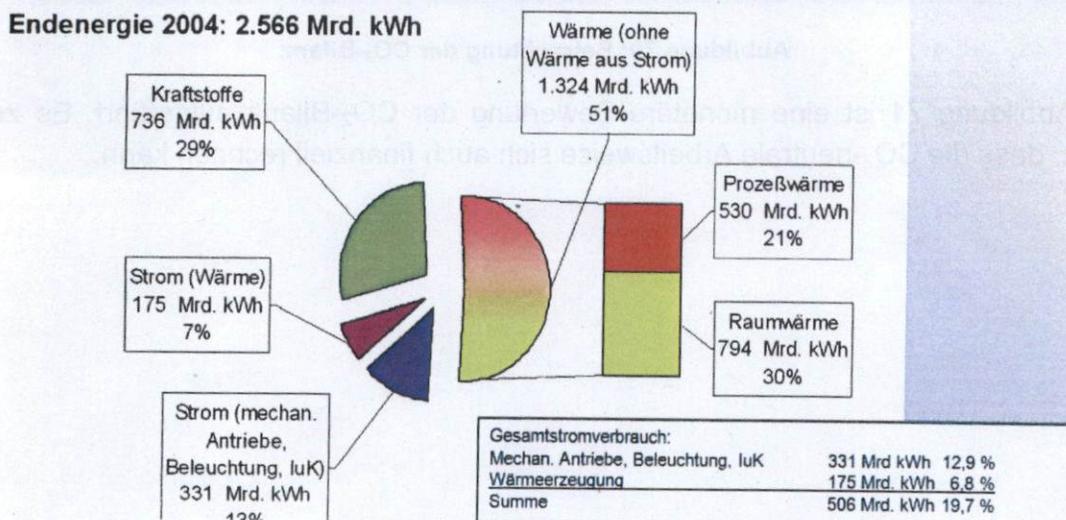


Abbildung 72: Energiemarkt

Besondere Eigenschaften der Biomassennutzung mittels HTC

- alle Arten der anfallenden Biomassen sind für HTC geeignet
- größtmögliche Ausnutzung der in der Biomasse enthaltenen Energie (Ausnutzungsgrad ca. 80 %)

Fazit:

- Die Carbonisierung von Biomasse hat sich bei den im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Untersuchungen als ein vielversprechender Weg zur Nutzung von Biomasse erwiesen.
- Gegenüber den meisten anderen Verfahren der energetischen Nutzung zeichnen sich folgende herausragende Merkmale ab:
- Kein zwangsläufiger Konflikt mit der Nahrungsmittelversorgung
- Kein Zwang zu einseitigem, boden- und grundwasserschädigendem Energiepflanzenanbau
- Wettbewerbsfähigkeit gegenüber fossilen Energieträgern auf dem Wärmemarkt ohne staatliche Eingriffe in das Marktgefüge
- größtmögliche Effizienz bei der Carbonisierung und bei der Anwendung
- Pflanzkohle kann künftig mehr als eine Nische auf dem Wärmemarkt besetzen

5. Anwendungen und Produkte der HTC

Pflanzkohle:

Die Pflanzkohle lässt sich problemlos zu Briketts oder auch Pellets weiterverarbeiten, sowie mit geringem Aufwand und Verlust lagern und transportieren. Kann neben der Verwendung als Primärenergieträger zur Wärme- und Stromerzeugung auch mittels bekannter Verfahren in flüssige oder gasförmige Brennstoffe bzw. Kraftstoffe umgewandelt werden.

Bodenhilfsstoff:

Die kohlenstoffhaltigen Produkte des HTC-Verfahrens können zur Bodenverbesserung eingesetzt werden.

6. Ausblick und weitere Untersuchungen

Über das Projektende hinaus sollen verschiedene Anwendungen bzw. Einsatzbereiche für die produzierte Biokohle intensiv untersucht werden. Beispielsweise:

Einsatz in der Feuerungstechnik:

Eine großtechnische Verbrennung ist prinzipiell bereits möglich. Die Verfeuerung in kleintechnischen Anlagen ist nicht realisierbar. Der Grund liegt hierbei neben dem hohen Anteil an entstehender Asche vor allem in der Problematik der Herstellung geeigneter Pellets.

Bodenverbesserung:

Ein weiteres hochinteressantes Anwendungsgebiet eröffnet sich im Bereich der „Terra Preta“ als Bodenhilfsstoff. Durch den Einsatz des HTC-Produkts kann die Entwicklung einer nachhaltigen Landwirtschaft vorangetrieben und der Ertrag von landwirtschaftlichen Flächen sowie auf ökologischem Weg erhöht bzw. verbessert werden.

Hier ist die Fa. Hydrocarb bereits in verschiedenen Projekten involviert. Weitere Untersuchungen zu diesem Themenschwerpunkt soll durchgeführt werden.

Upscaling des HTC-Reaktors:

Es muss untersucht werden, wie eine großtechnische Anlage realisiert werden kann. Denkbar ist beispielsweise der Einsatz eines Reaktors in Biogasanlagen, in Brauereien oder in der Zuckerrübenverarbeitung, da „nasse“ Biomassen mit Wassergehalten von mehr als 80 % besonders geeignet erscheinen.

7. Öffentlichkeitsarbeit

7.1. Vorträge auf Fachtagungen

- R. Altensen, HTC - Errichtung und Inbetriebnahme eines HTC-Versuchsreaktors im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes, Erste Ergebnisse und Erfahrungen, Biokohle Workshop; Prof. Richarts, Massen und Energiebilanz bei der HTC von Biomasse, Deutsche Gesellschaft für Pflanzenernährung Kommission IV und der Deutschen Bodenkundliche Gesellschaft, Justus-Liebig-Universität, Gießen 23./24.02.2010
- Prof. Dr. Hellgard Richter, Hydrothermale Carbonisierung - Strategie für eine nachhaltige Energiewirtschaft, RENEXPO OST, 04.11.2009 in Kiew (Ukraine)
- K. Serfass, HTC - Die Revolution in der Klärschlammaufbereitung, Fachveranstaltung des Instituts für Umweltverfahrenstechnik der Universität Bremen und ProcessNet: Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, 28. - 29.09.2009, Bremen
- R. Altensen, HTC- Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten! Erste Ergebnisse zur technischen Umsetzung, RENEXPO - Energie aus biogenen Reststoffen, 24.09.09, Augsburg
- K. Serfass, HTC - Eine hocheffiziente Möglichkeit, die CO₂-Belastung der Atmosphäre nachhaltig zu senken und nicht nur zu begrenzen!, Vortrag in Wallsbüll bei der Bürgerinitiative gegen das CO₂ Endlager e.V., 09.09.2009, Wallsbüll
- Prof. Richarts, Feste Bestandteile aus der HTC: Zusammensetzung und energetische Verwertung; Schlitt, Erste Erfahrungen mit der HTC von Biomasse: Ausblick auf die Entwicklung in 2009, Fachveranstaltung des Johann Heinrich von Thünen-Instituts - Energie und Rohstoffe aus landwirtschaftlichen Reststoffen – Hydrothermale Carbonisierung ein geeignetes Verfahren?, 05.03.2009, Berlin
- R. Altensen, Prof. Richarts, Schlitt, HTC - Ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Forschungszentrum Karlsruhe - Kolloquium „Sustainable BioEconomy: Zukunftsweisende Nutzung nachwachsender Rohstoffe“, 08. – 09.12.2008, Karlsruhe
- R. Altensen, HTC - Ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 2008 – Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik, 14. - 15.10.2008, Dresden
- R. Altensen, HTC - Ein neues Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, RENEXPO - Energie aus biogenen Reststoffen, 10.10.2008, Augsburg
- Prof. Richarts, R. Altensen, Fernwärme, Kraft-Wärme-Kopplung und energetische Biomassenutzung - Chancen und Konflikte, NUTZUNGSKONKURRENZ UM BIOMASSE - WIKO (Wissenschaftliche Konferenz) 2008 an der Hochschule Zittau/Görlitz, 17. – 18.09.2008, Zittau

7.2. Präsentationen auf Fachtagungen

- R. Altensen, Energietage Hessen, 30.10. - 01.11.2009, Frankfurt
- E. Gleim, K. Müller, R. Schlitt, R. Altensen, Prof. Richarts, HTC - Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, 41. Kraftwerkstechnisches Kolloquium 14./15.10.2009, Dresden
- Posterbeitrag, Fachtagung des Johann Heinrich von Thünen-Instituts: Aktiver Klimaschutz und Anpassung an den Klimawandel - Beiträge der Agrar- und Forstwirtschaft, 15. - 16.06.2009, Braunschweig
- A. Spantig, Achema 2009, FH Gießen-Friedberg Vortrag in Halle 4.2: Hydrothermale Carbonisierung (HTC) - ein neues Verfahren zur Nutzung von Pflanzen und Pflanzenresten , 11. - 15.05.2009, Frankfurt
- Hannover Messe 2009; Halle 002, Stand D62, Willi Schlitt GmbH & Co. KG und Rößner Maschinenbau in Kooperation mit der DBU, 20. - 24.04.2009, Hannover
- Bio-Marktmesse Hessen, HydroCarb GmbH & Co. KG, 28.-30.11.2008, Alsfeld
- R. Altensen, Energietage Hessen, 07. - 09.11.2008, Wetzlar

7.3. Publikationen

- R. Schlitt; F. Richarts; L. Grothe; S. Schwick; R. Altensen, Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Deutsches Patent- und Markenamt Juni 2008
- E. Gleim; A. Spantig; R. Schlitt; R. Altensen; M. Rehm; F. Richarts, Hydrothermale Carbonisierung (HTC), Verfahren zum Erzeugen von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten, Kooperationspartner in Forschung und Innovation AICHEM 2009; Sonderdruck
- R. Schlitt, Kirtorf; R. Altensen, Giessen; F. Richarts, Stollberg, Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse, die Strategie für eine nachhaltige Energie- und Landwirtschaft und für effizienten Klimaschutz Tagungsband: Aktiver Klimaschutz und Anpassung an den Klimawandel vTI- Johann Heinrich von Thünen Institut; Braunschweig : 15/16.06.2009

7.4. Zeitungsartikel

- ZfK- Zeitung für kommunale Wirtschaft, „Grüne Kohle“ aus Biomasse, 05/2009
- Deutsche Bundesstiftung, Heizen mit „grüner“ Kohle als alternativem Energieträger
- Neue Energie, Die Kohlekocher, 07/2009

7.5. Fernseh- und Rundfunkbeiträge

- ZDF, ZDF.Umwelt, Kohle aus Pflanzenabfällen, 31.01.2010
- HR Fernsehen, Alle Wetter, Interview mit Herrn Schlitt

- HR4, Energietage Hessen 2009 in Wetzlar informieren über Entwicklungen in Sachen Energie und Bauen

7.6. Diplomarbeiten

- S. Schwick, Erzeugung eines Primärenergieträgers aus Biomasse in Form von Kohle mittels Hydrothormaler Carbonisierung (HTC), Gießen Juni 2008
- L. Grothe, Projektierung einer Versuchsanlage zur Hydrothormalen Carbonisierung, Gießen Juni 2008
- A.Spantig, Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Produkte der Hydrothormalen Carbonisierung, Februar 2009
- E. Gramm, Thermodynamische Untersuchung eines HTC-Reaktors, August 2009
- E. Gleim, Planung und Ausführung einer HTC-Anlage

7.7. Gründungen

- Gründung der Firma HydroCarb GmbH und Co. KG im August 2007 (Sitz: Kirtorf-Arnshein)

Ziel des Unternehmens ist es, die Ergebnisse aus diesem von der DBU geförderten Projekt zu übernehmen, die Forschung an diesem Verfahren fortzuführen und für die unterschiedlichen organischen Ausgangsmaterialien spezielle Anlagen zur hydrothormalen Carbonisierung zu entwickeln, zu fertigen und zu vermarkten.

- Gründung des Vereins mit dem Namen:

„Wissenschaftlicher Trägerverein des Friedrich Bergius Instituts für die Erforschung der thermokatalytischen Umwandlung von Biomasse zur stofflichen und energetischen Nutzung“

Der Verein ist Träger des zukünftigen An-Institutes „Friedrich Bergius“:

„Institut für die Erforschung der thermokatalytischen Umwandlung von Biomasse zur stofflichen und energetischen Nutzung“ an der FH-Gießen-Friedberg.