

# Technologie und Forschung in BIOCAS – Perspektiven mit Blick auf den Heidekreis

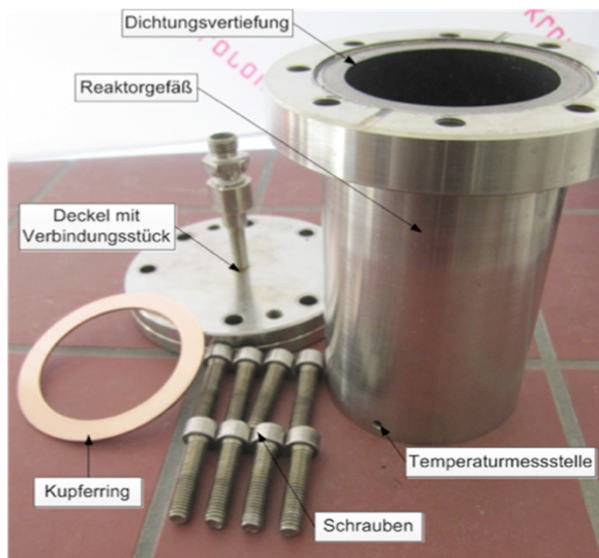
Prof. Dr. Michael Wark, Frank Schröter - Technische Chemie 1,

Prof. Dr. Rainer Buchwald, Dr. Michael Röhrdanz - Vegetationskunde und Naturschutz

Prof. Dr. Luise Giani, Megan de Jager – Bodenkunde

Dr. Thomas Klenke - COAST - Zentrum für Umwelt- und Nachhaltigkeitsforschung

alle Carl von Ossietzky Universität Oldenburg



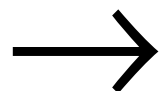
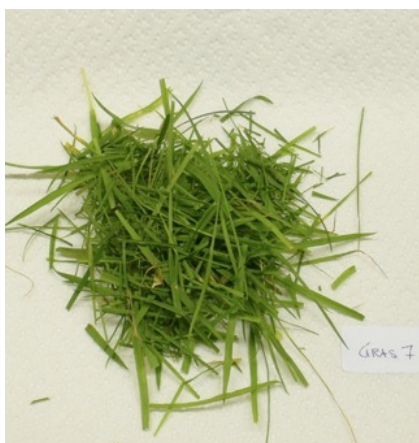
## Hydrothermale Carbonisierung (HTC)



- 1913 Bergius erste Hydrothermale Versuche (in Hannover!)
- 2006 Artikel „Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf“
- 2015 > 5 Pilotanlagen, unterschiedliche Ausführungen



# Prozess der Hydrothermalen Carbonisierung



T ca. 200 ° C  
p ca. 20 bar  
„Entwässerung“



1 h



3 h

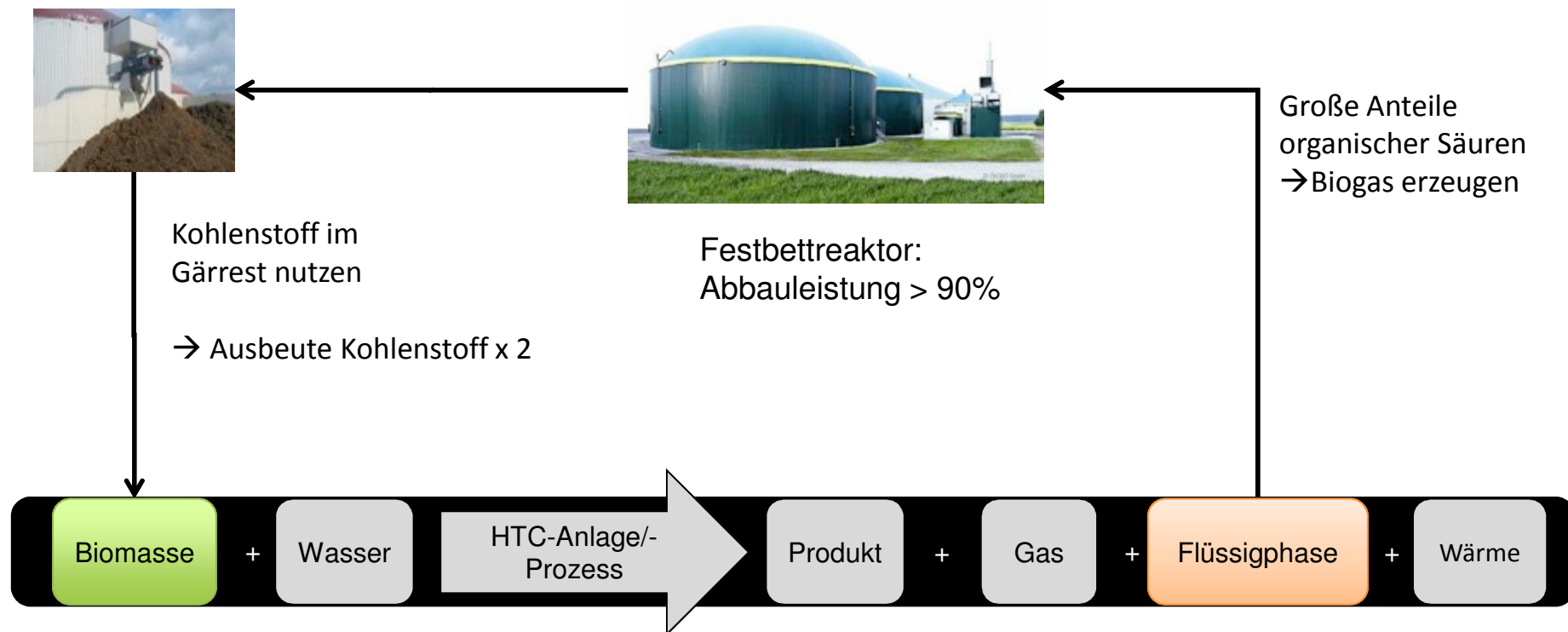


6 h

Fotos: J. Pfingstmann



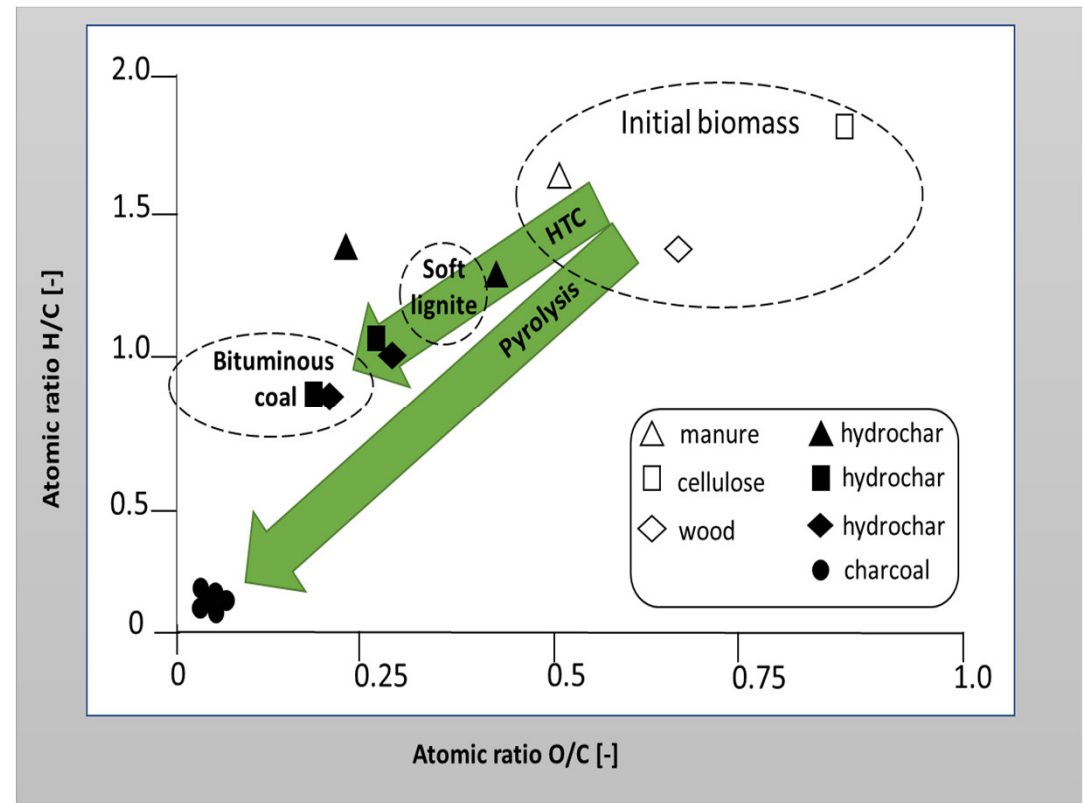
## HTC+Biogas: Steigerung der Energieeffizienz um > 50 %



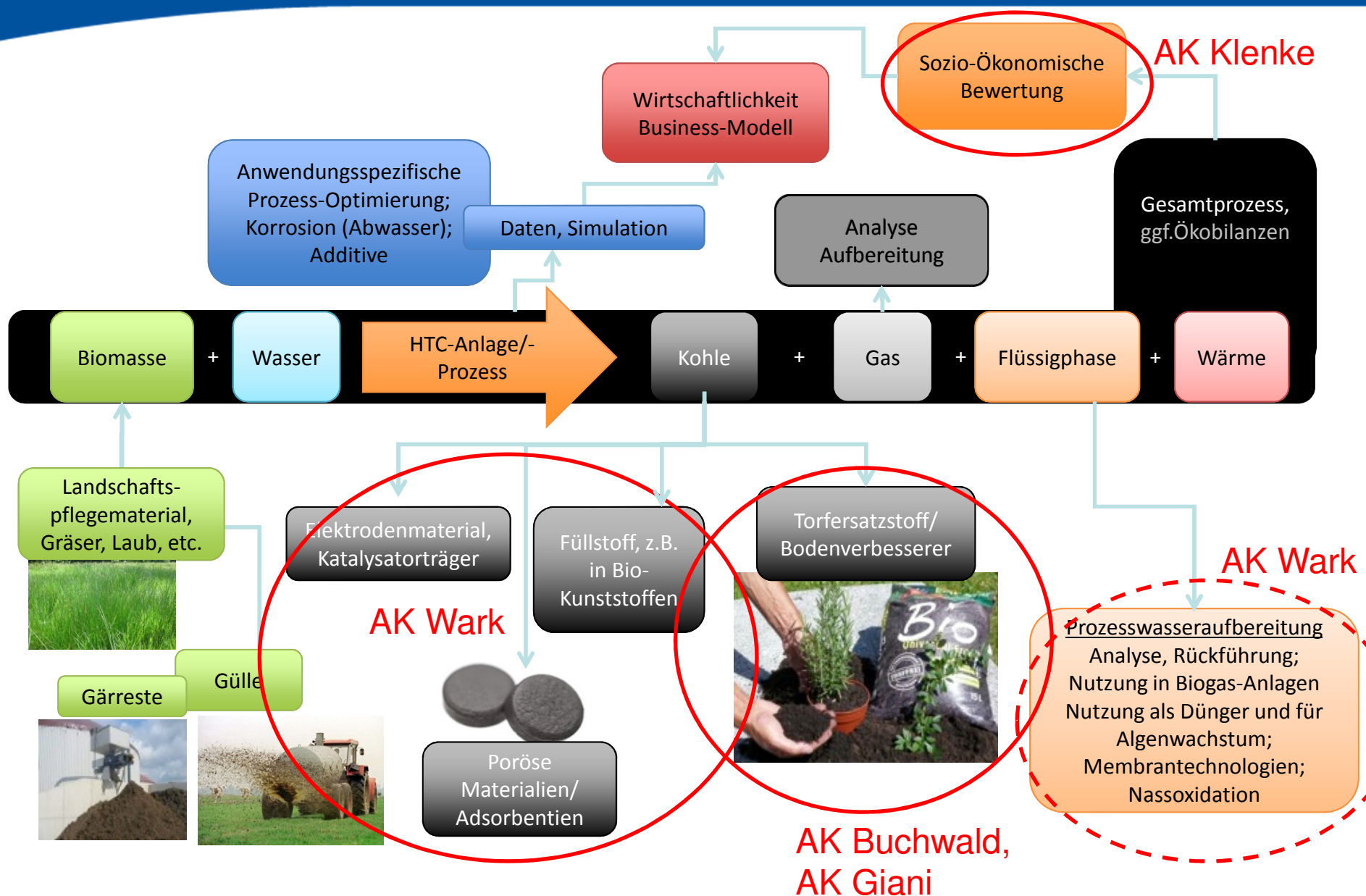
Quellen:  
s.o.; <http://www.energieportal24.de/cms1/wissensportale/bioenergie/biogasanlagen/finanzierung/>

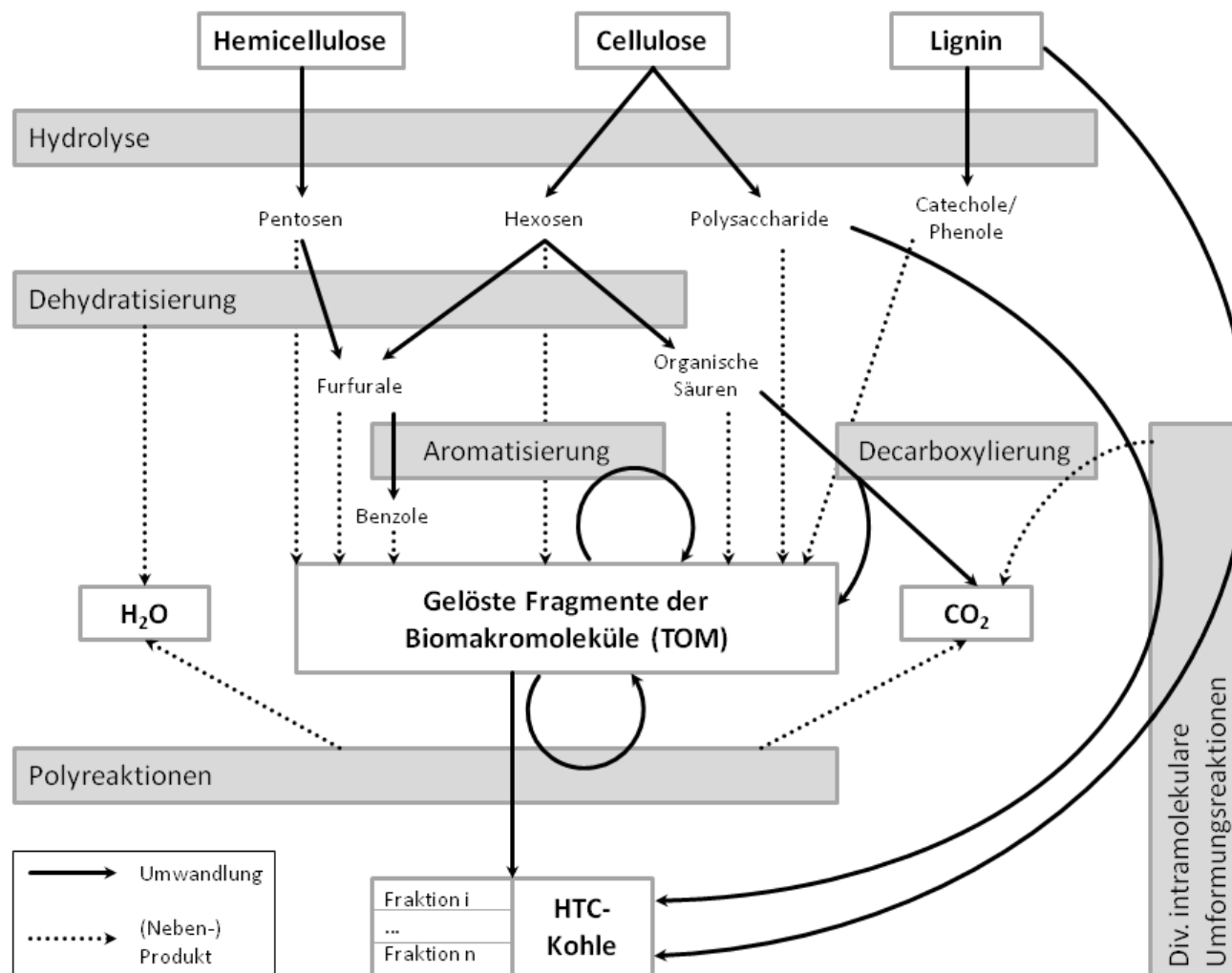
Zwei generelle Prozesse, um Biomassen in Biokohle umzuwandeln:

- Pyrolyse
  - Hohe Temperatur ( $> 300^{\circ}\text{C}$ )
  - geringes H/C und O/C-Verhältnis
  - Hoher Anteil aromatischer Verbindungen
- Hydrothermale Carbonisierung (HTC)
  - Druck ( $\sim 20$  bar) und moderate Temperaturen ( $\sim 200^{\circ}\text{C}$ )
  - Höhere H/C- und O/C-Verhältnisse
  - Hohe Funktionalität der Oberfläche



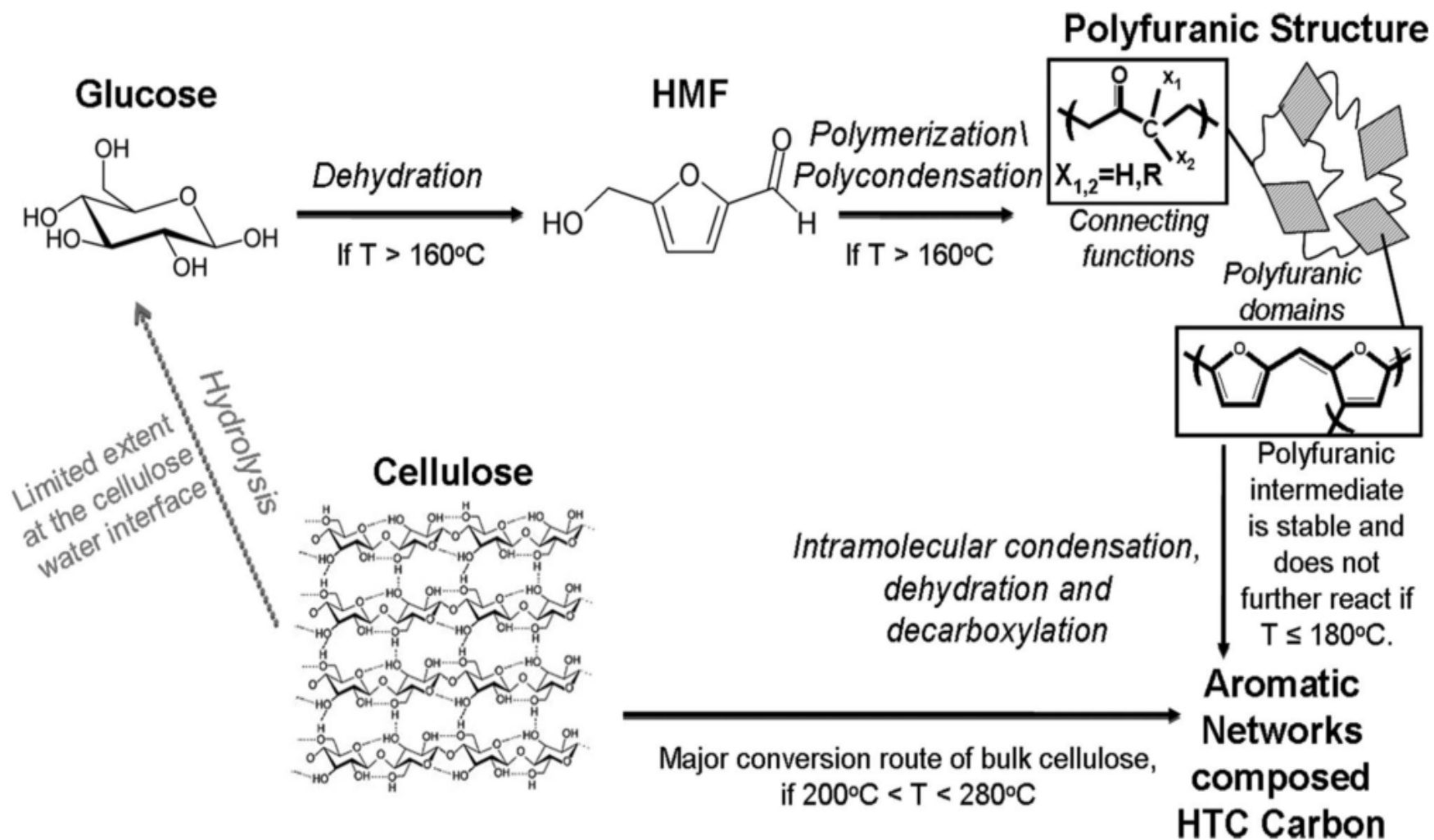
# HTC – Möglichkeiten und Herausforderungen





Quelle: Funke, Axel: Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse –Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme, univ. Diss., TU Berlin, 2012

# Reaktionsnetzwerke der HTC

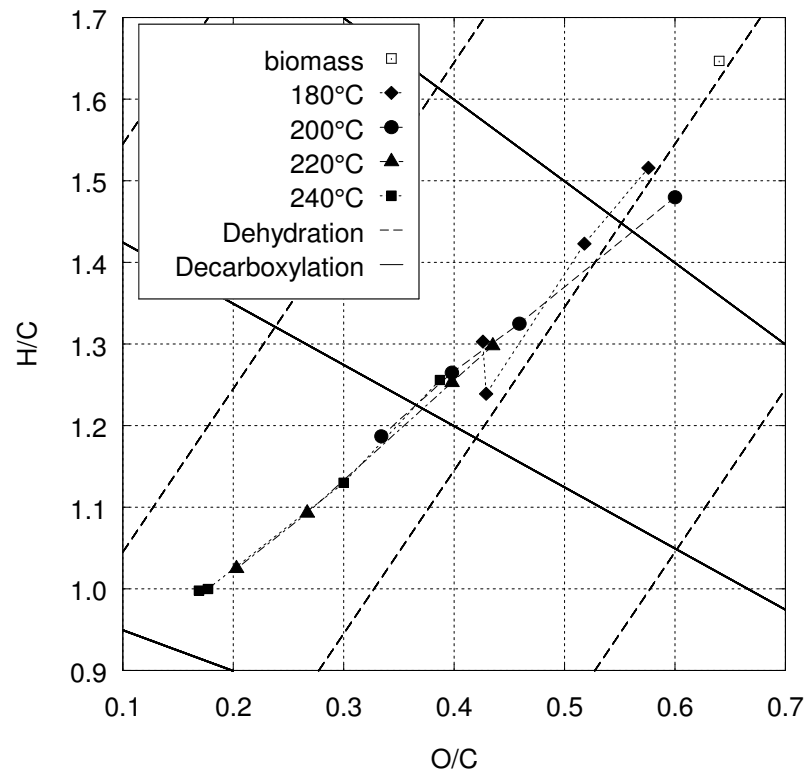


[2] A. Kruse *et al.*, *Curr Opin Chem Biol*, **2013**, 17, 515-521.

[3] C. Falco *et al.*, *Green Chemistry*, **2011**, 13, 3273-3281.

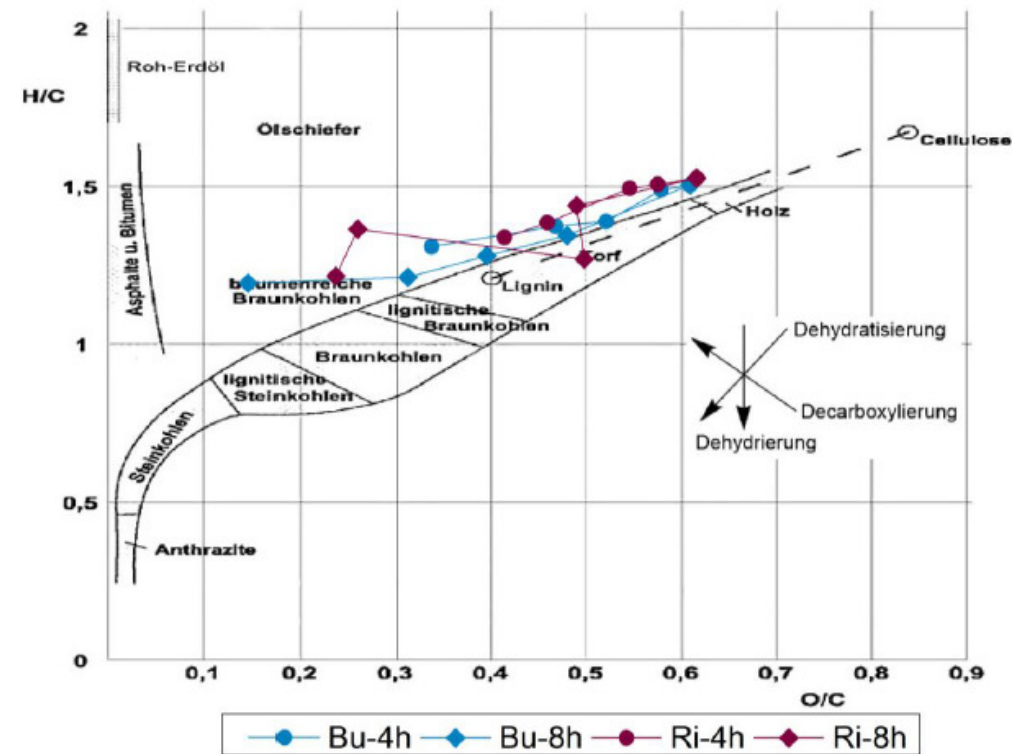


## HTC von Landschaftspflegematerial



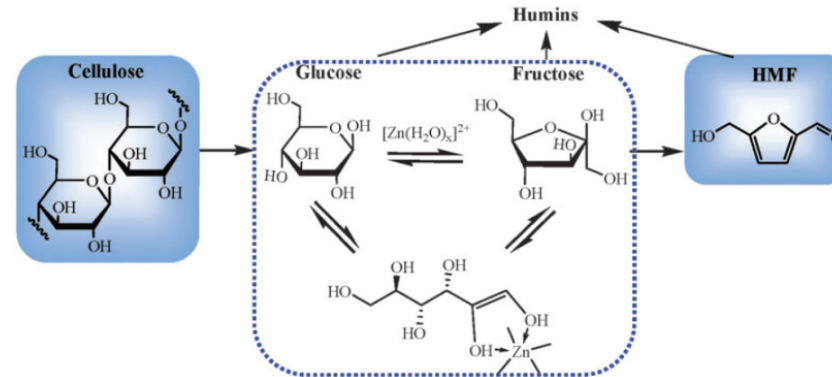
M. Röhrdanz, T. Rebling, J. Ohlert, J. Jasper, T. Greve, R. Buchwald, P. von Frieling, M. Wark,  
Journal of Environmental Management 173 (2016), 72-78, DOI:  
10.1016/j.jenvman.2016.03.006,  
"Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management -  
Influence of process parameters on soil properties of hydrochars"

## HTC von Rinder- und Büllengülle



- Starke Abnahme des Sauerstoffgehaltes
- O/C unter 0,4: vermehrte Decarboxylierung

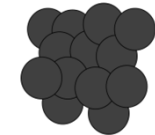
- Katalysatoren für die Isomerisierung von Glucose<sup>[4]</sup>



- Stabilisation von Primärpartikel, Unterbindung von Ostwald-Reifung
  - Statt glatten großen Partikeln entstehen Agglomerate kleiner Partikel mit rauer Oberfläche
- Salze in konz. Lösungen haben oftmals ungesättigte Koordinationssphären
  - Koordination mit sauerstoffhaltigen Gruppen der Biomasse
  - Lösen von Biomasseteilen wie Cellulose oder Lignin
  - Verbesserung der Reaktivität
- HTC mit Glucose in wässrigen Salzgemischen resultiert in Kohlen mit hohen Oberflächen<sup>[5]</sup>



HTC



Salz-HTC

[4] Deng *et al.*, *Chemical Communications*, **2012**, 48, 5494-5496.

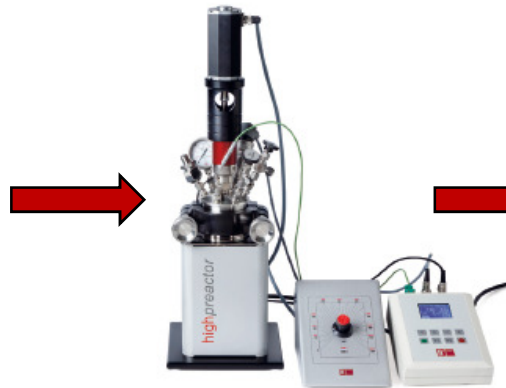
[5] Fechler *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, 1, 9418-9421.

# HTC mit Additiven

Biomasse, Wasser,  
Additive



HTC



Nachbehandlung



Hydrokohlen



Glukose, HMF, Cellulose,  
Lignin,  
Gräser, Kokosnuss-Schale,  
Reishülsen, Sägemehl,  
Löwenzahn-Blätter, Algen,  
...

LiCl, NaCl, KCl, ZnCl<sub>2</sub>,  
MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,  
...

180-220 °C  
4-36 h  
200-2000 mL

Waschen, Trocknen,  
Mahlen

Analytik:

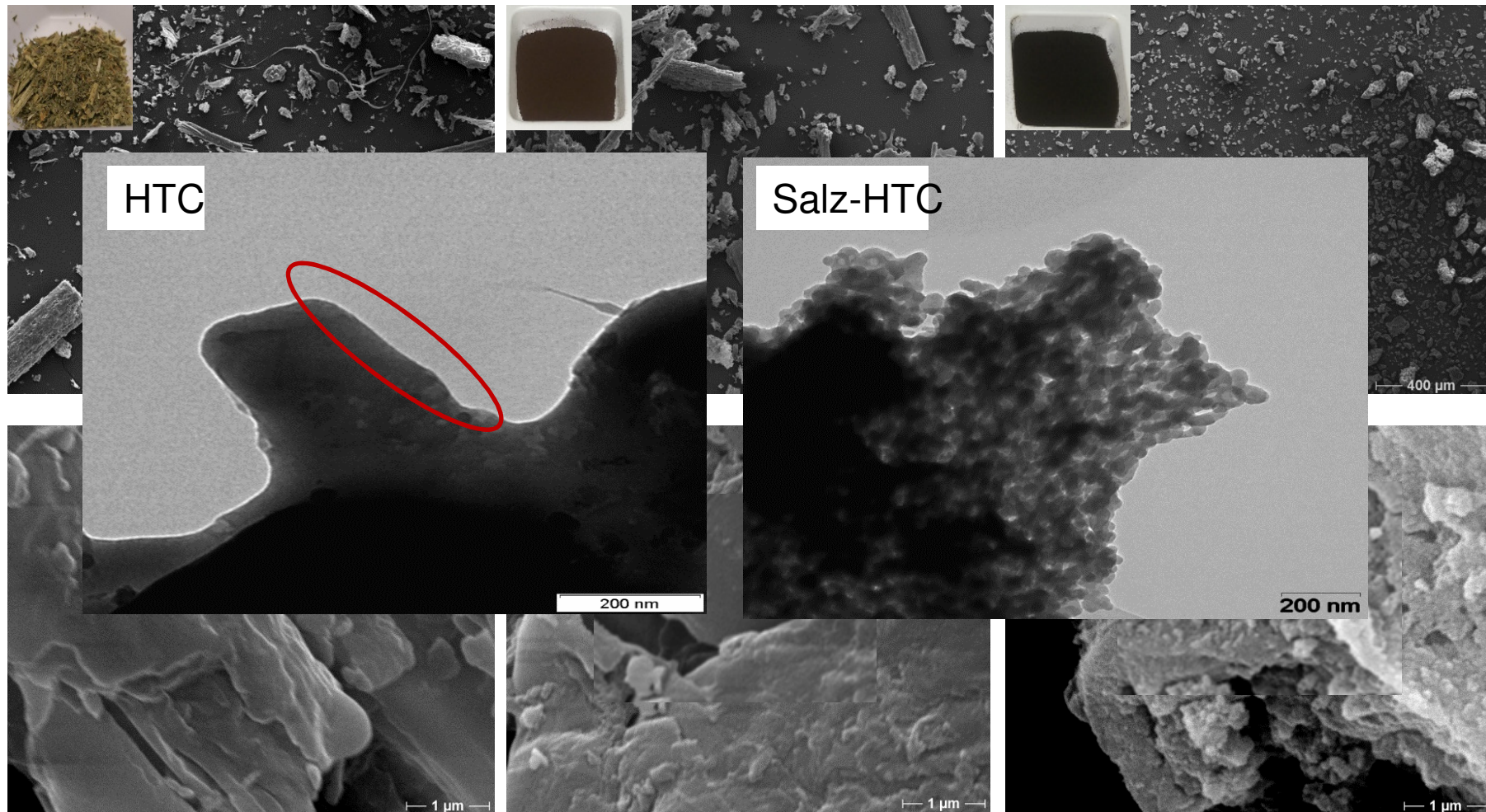
- Elementaranalyse
- Elektronenmikroskopie (REM/TEM),
- Gas-Sorption,
- IR-Spektroskopie,
- Festkörper-NMR-Spektroskopie,
- ...

# Einfluss von Additiven auf die Morphologie

Biomasse

Hydrokohle aus HTC

Hydrokohle aus Salz-HTC

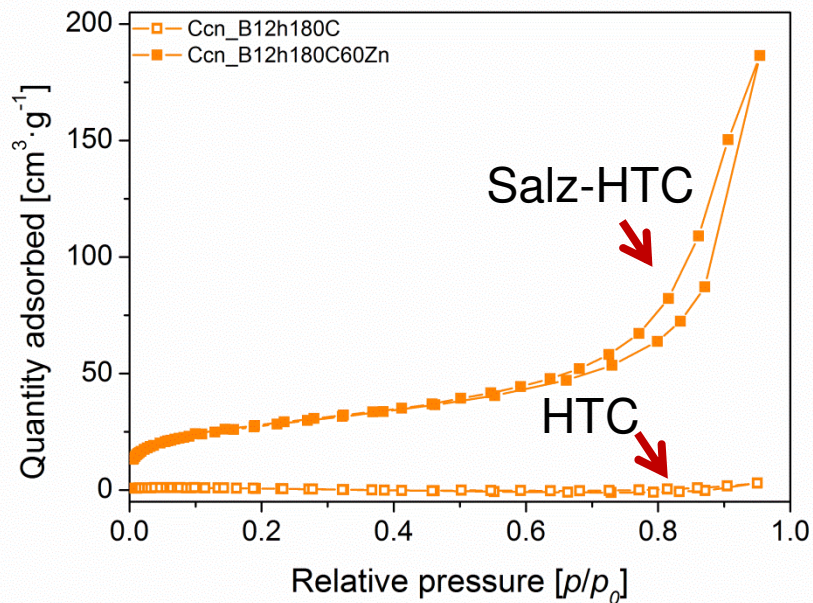




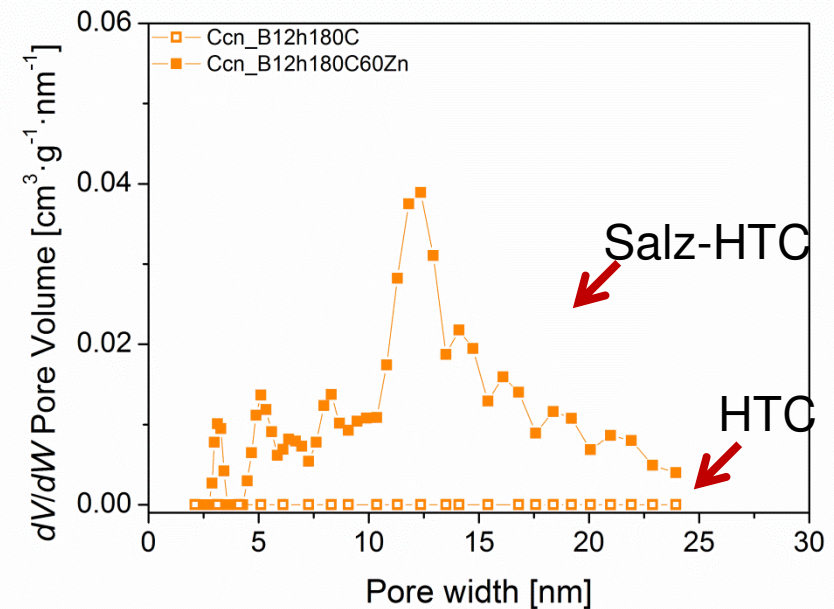
# HTC mit Additiven – Porosität der Kohlen

Bestimmung der spezifischen Oberflächen ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) mittels  $\text{N}_2$ -Sorption

## Sorptionsisotherme



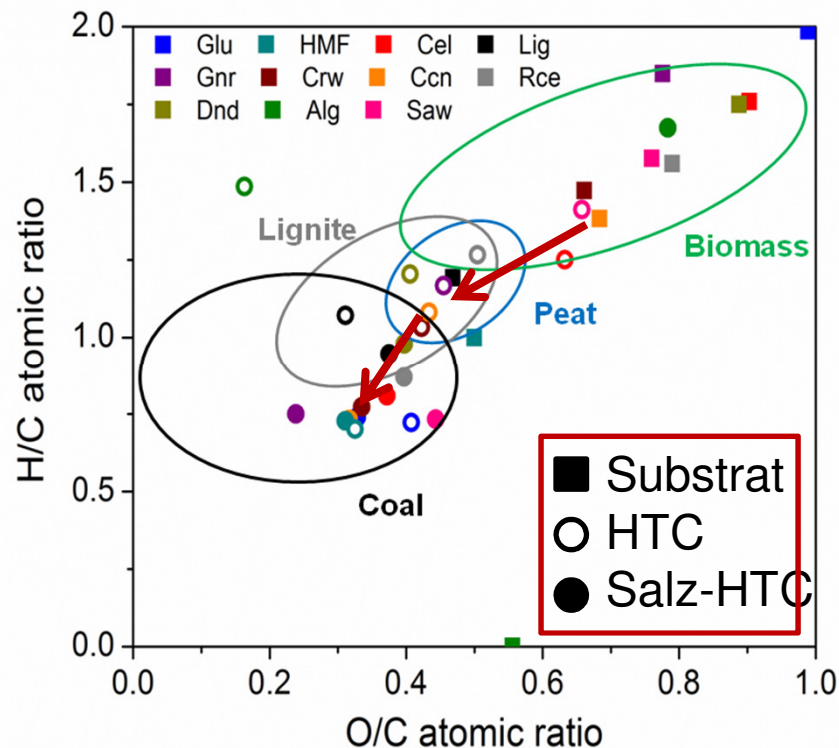
## Porengrößenverteilung (NLDFT)



Prof. Dr. Michael Wark, Institut für Chemie, Technische Chemie 1, Carl von Ossietzky University Oldenburg, Germany --- BIOCAS, Heidekreis, 10.04.2018

## Einordnung der verschiedenen Hydrokohlen im van-Krevelen Diagramm

### Unterschiedliche Substrate

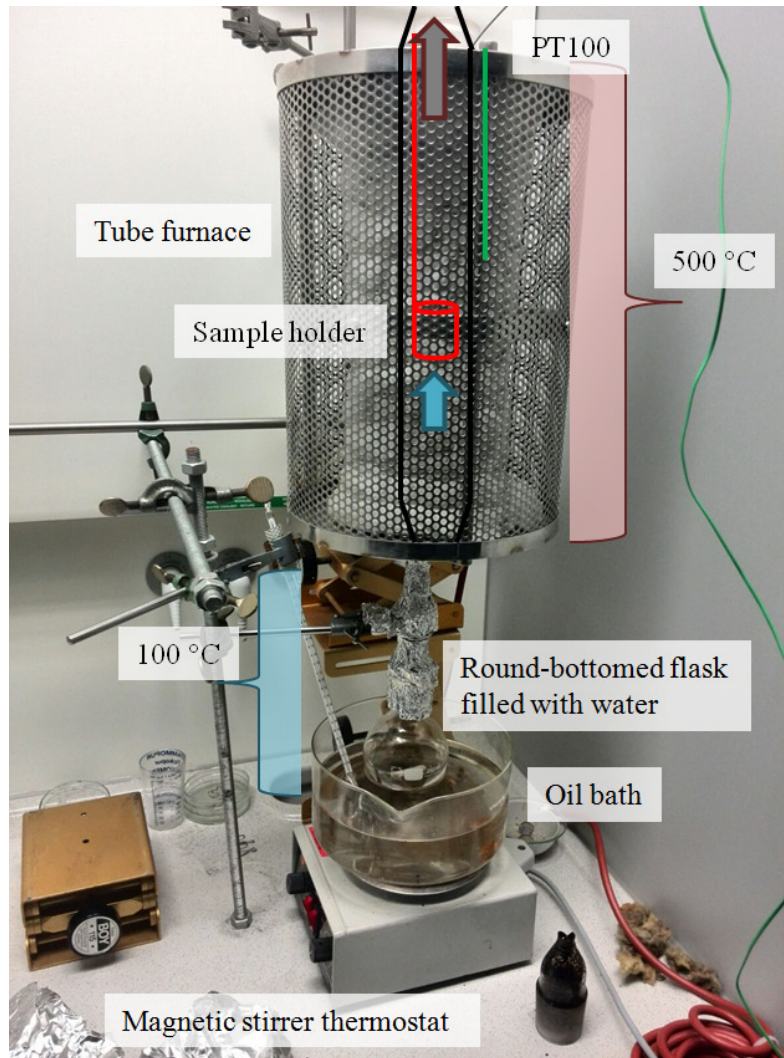


Verbesserung der Kohlezusammensetzung von Torf-artig zu eher Steinkohle-ähnlich

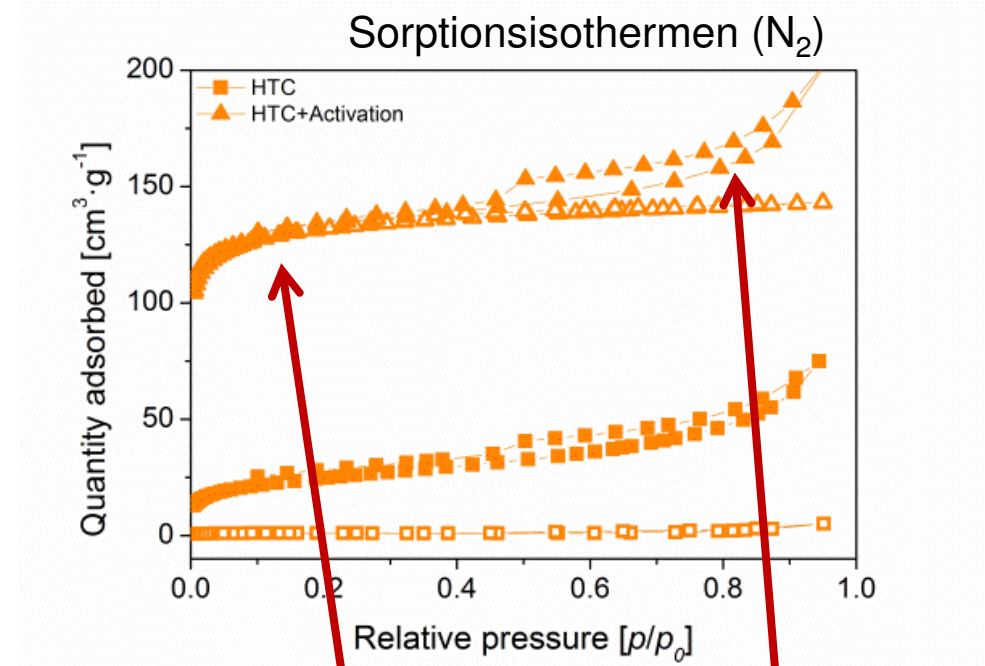
- Erhöhung der Prozessparameter
- Zugabe des Salzes



# Höhere Oberflächen mittels Dampfaktivierung



- Probe in Gas-durchlässigem Quarztiegel
- Rohrofen (z.B. 500 °C)
- Wasserdampf strömt aus Kolben durch den Ofen
- Ausbeute: 20-30 % (500 °C)



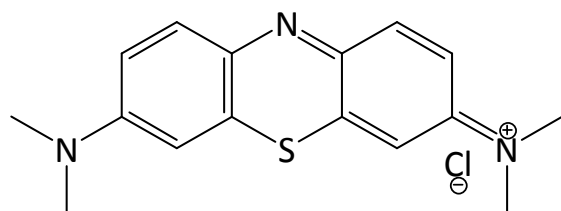
HTC aktiviert: Mikroporös

Salz-HTC aktiviert: Mikro- und Mesoporös



## Nutzung der verschiedenen HTC-Hydrokohlen

- Kohle in Methyleneblaulösung bekannter Konzentration



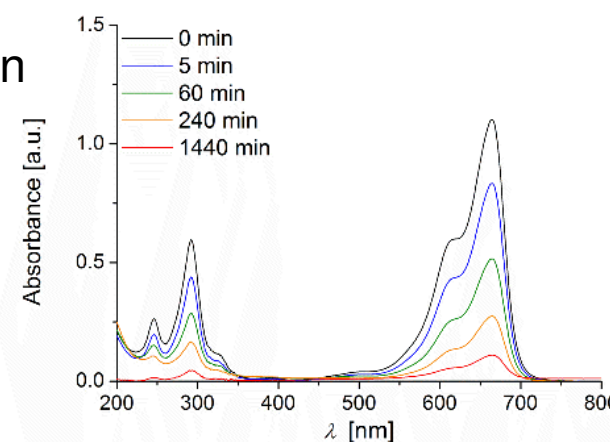
Methyleneblau



0 min 5 min 60 min 1440 min

- Abnahme der charakteristischen **Bande** im UV/Vis-Spektrum des Farbstoffs
- Berechnung der Konzentration aus Kalibriergeraden
- Aufnahmekapazität  $q_t$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m}$$



# Ergebnisse der Farbstoffsorption

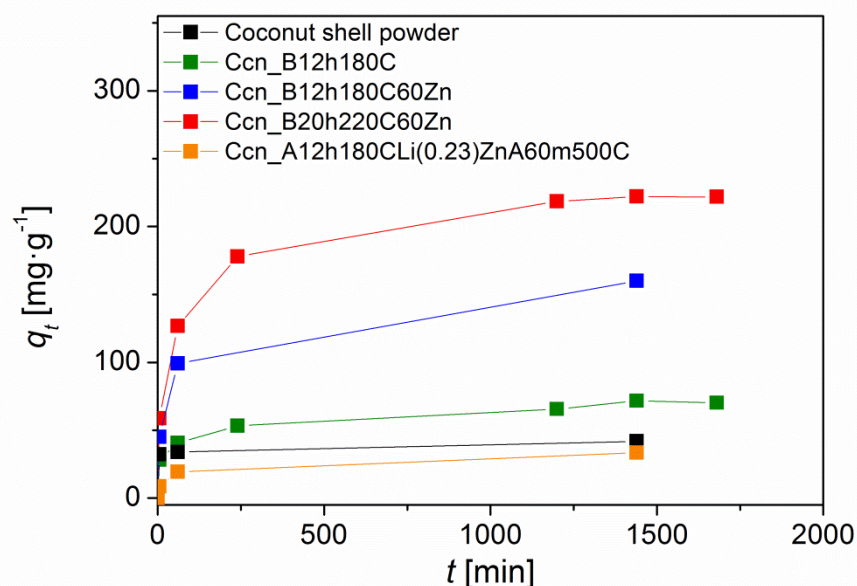
| Probe                    |                                                                                   | $q_t$ [mg·g <sup>-1</sup> ] | SSA [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| Kokosnussschalenmehl     |  | 42                          | -                                      |
| HTC-Kohle (180 °C)       |  | 72                          | 4                                      |
| Salz-HTC-Kohle (180 °C)  |  | 160                         | 98                                     |
| Salz-HTC-Kohle (220 °C)  |  | 222                         | 135                                    |
| Salz-HTC-Kohle-Aktiviert |  | 33                          | 518                                    |

Aus Gleichgewichtsstudien maximal Kapazität ( $q_m$ ) für Salz-HTC-Kohle etwa 277 mg·g<sup>-1</sup>

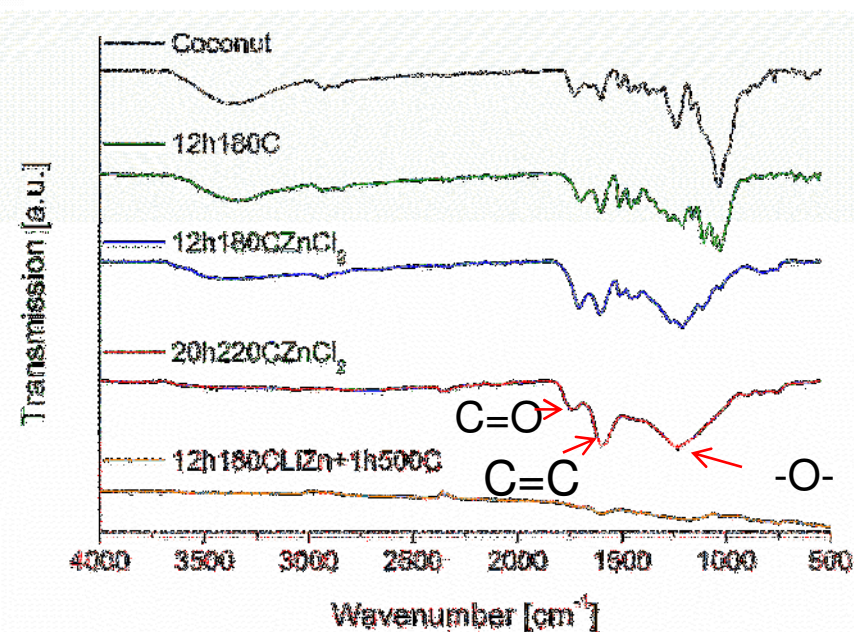
Konventionelle Aktivkohlen  $q_m$  zwischen 100-400 mg·g<sup>-1</sup>

Y. H. Ma et al., *J Porous Mat*, **2015**, 22, 157-169.

Sorptionsisothermen (N<sub>2</sub>)



Funktionalität (FTIR)



# Pflanzversuche mit HTC-Kohle aus Gülle

| bull mast<br>manure | bull mast<br>manure | cow manure         | cow manure         | references  |
|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| 180 °C, 4h<br>10 %  | 180 °C, 4h<br>10 %  | 180 °C, 4h<br>10 % | 180 °C, 4h<br>10 % | garden soil |
| 240 °C, 8h<br>10 %  | 240 °C, 8h<br>10 %  | 240 °C, 8h<br>10 % | 240 °C, 8h<br>10 % | garden soil |
| 180 °C, 4h<br>50 %  | 180 °C, 4h<br>50 %  | 180 °C, 4h<br>50 % | 180 °C, 4h<br>50 % | compost     |
| 240 °C, 8h<br>50 %  | 240 °C, 8h<br>50 %  | 240 °C, 8h<br>50 % | 240 °C, 8h<br>50 % | compost     |

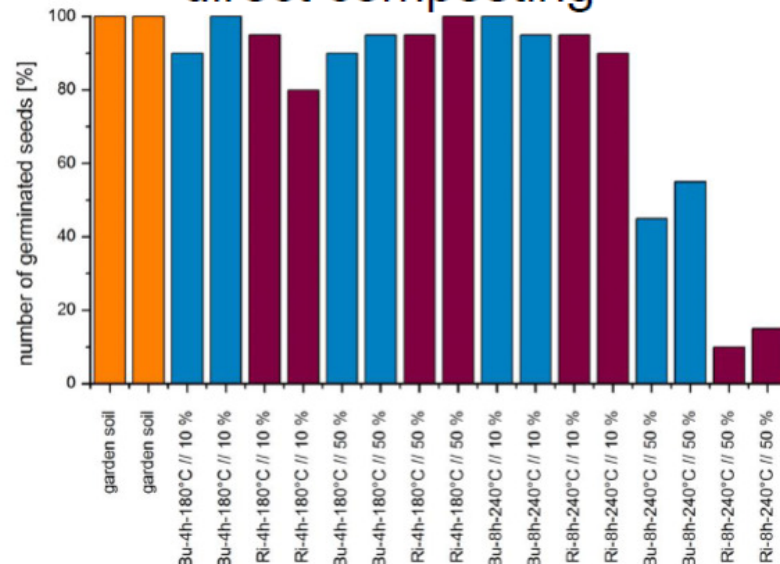
|                      | mixture 1 |         | mixture 2 |      |
|----------------------|-----------|---------|-----------|------|
|                      | coal      | compost | compost   | coal |
| percentage share [%] | 10        | 90      | 50        | 50   |
| volume [mL]          | 100       | 900     | 500       | 500  |



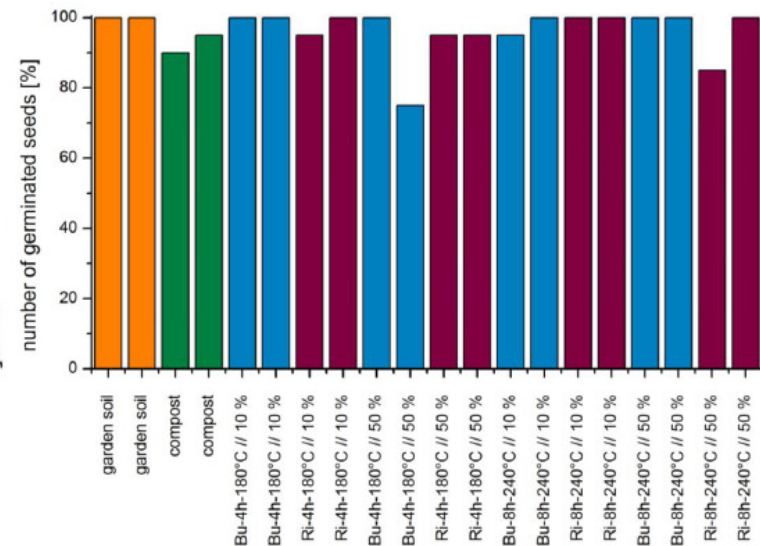
# Pflanzversuche mit HTC-Kohle aus Gülle

## Keimungsversuche

direct composting

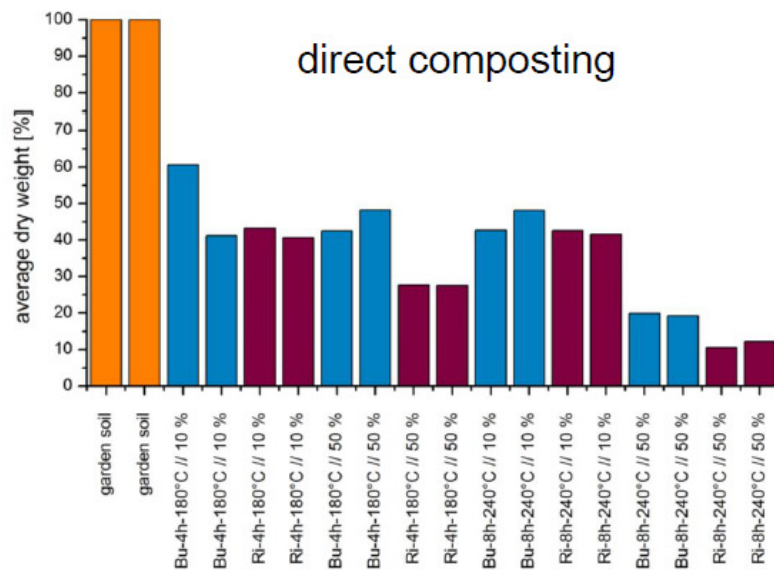


co-composting

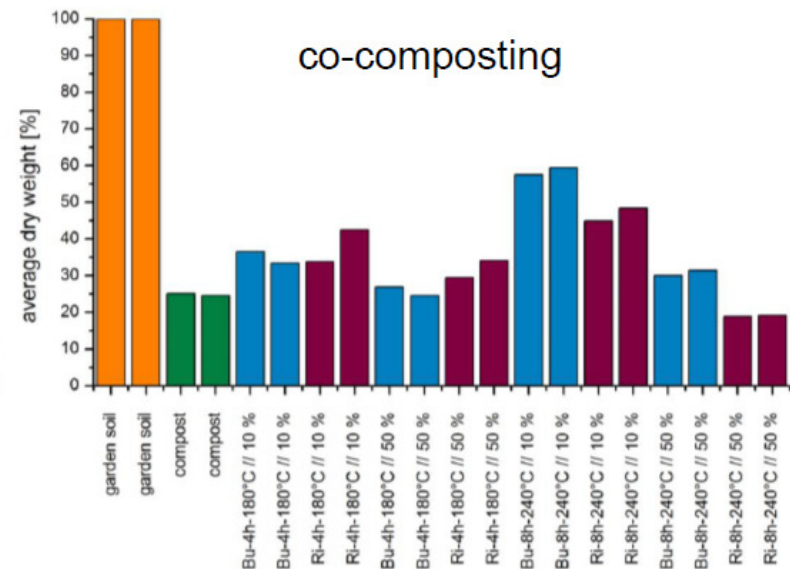


## Pflanzen-Wachstumsversuche

direct composting



co-composting



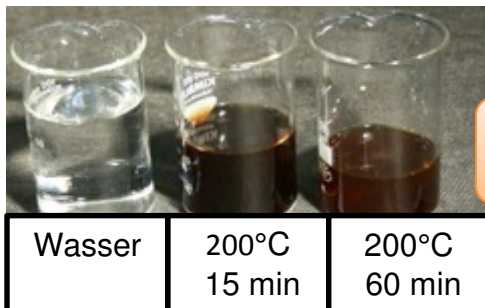


# Aufbereitung der Flüssigphase

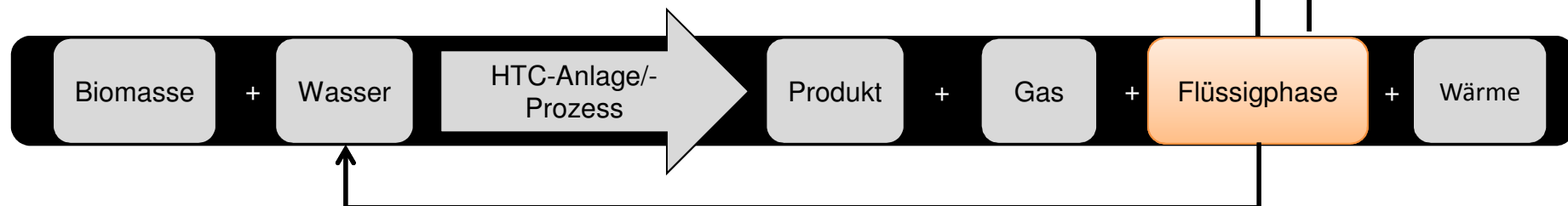
- CSB: 10 – 70 g/l, CSB/BSB<sub>5</sub> 1,5 - 4
- Ansatz:
  - Entsorgen?
  - Energetisch/stofflich nutzen?



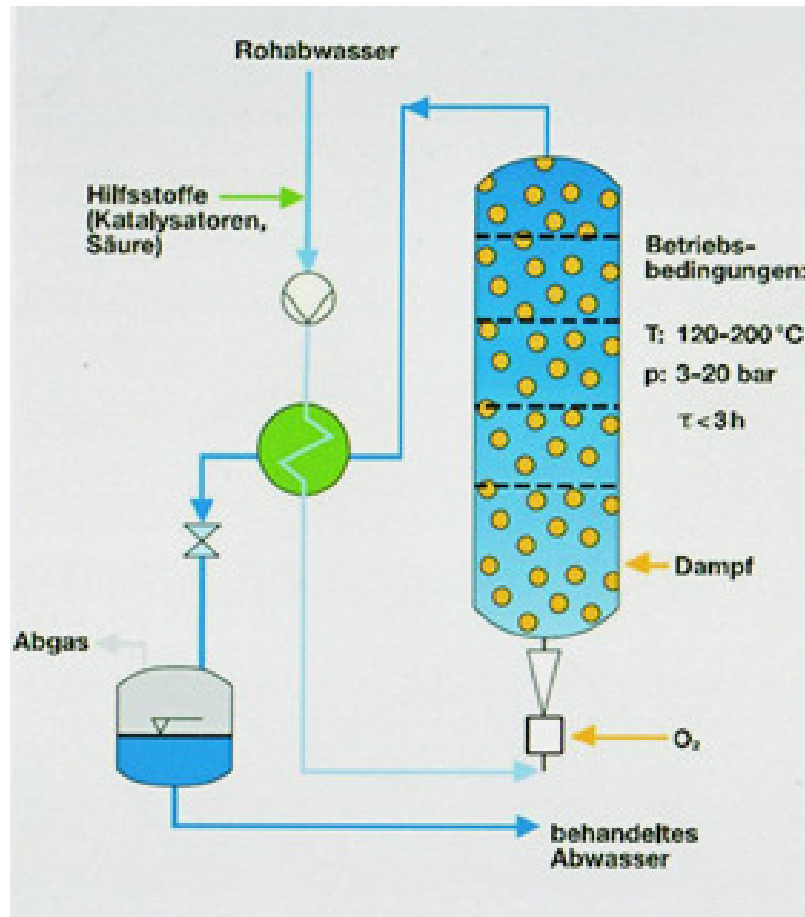
Extraktion von  
Chemikalien,  
z.B. HMF,  
Phenole



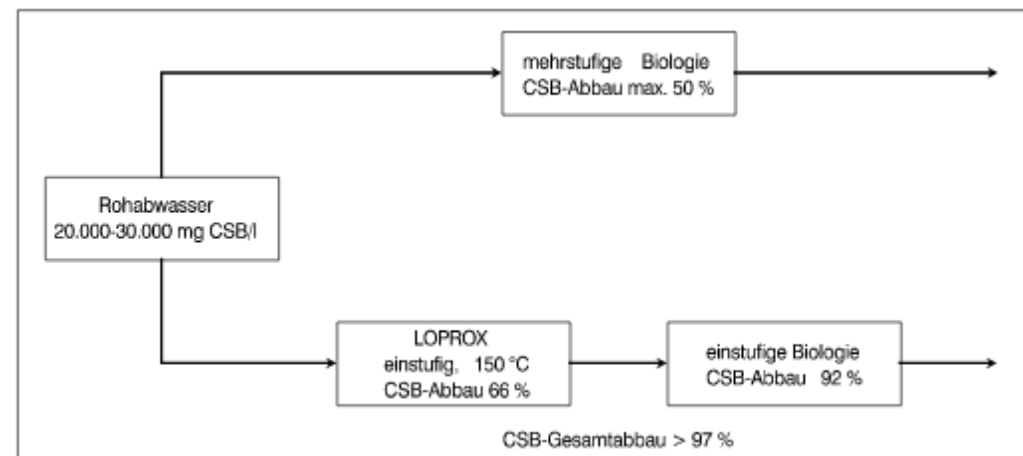
Aufbereitung:  
Chemisch? Physikalisch? Biologisch?



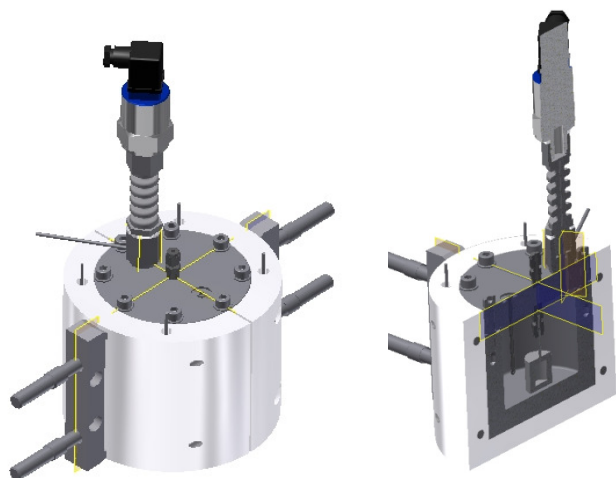
# Niederdruck-Nassoxidation



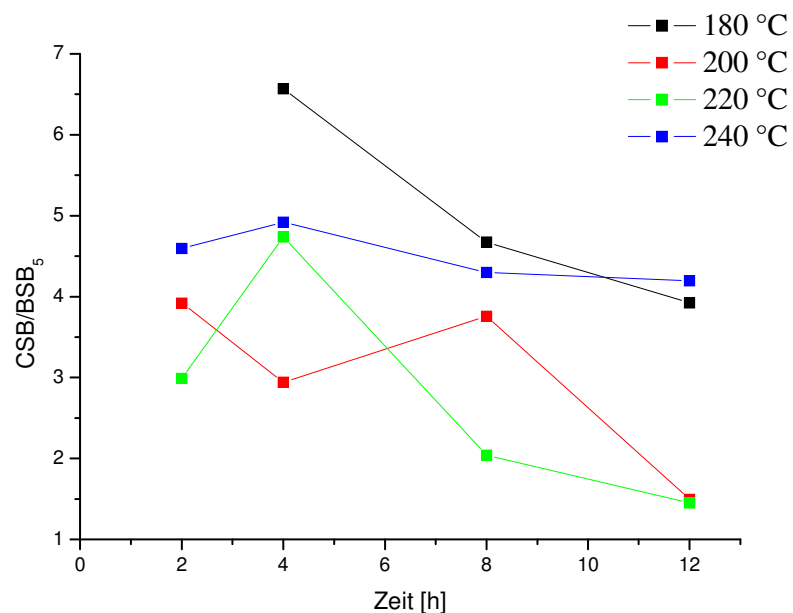
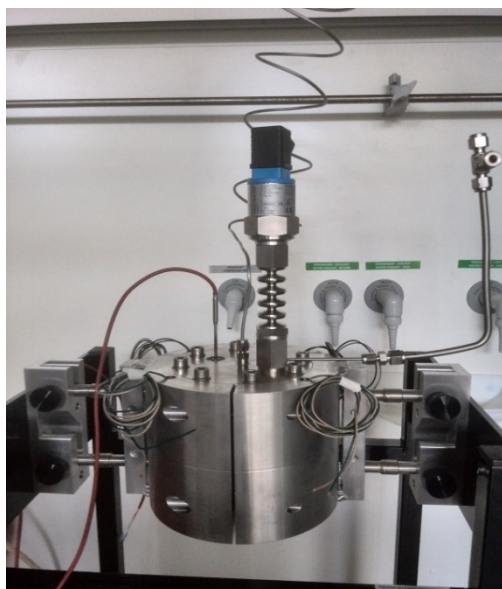
Betriebsbedingungen:  
3 - 25 bar  
120 – 220 °C  
Luft oder Sauerstoff  
Eisensalze als Katalysator, Chinone



# Niederdruck-Nassoxidation



| Parameter               | HTC-Wasser | behandeltes Wasser | Trend |
|-------------------------|------------|--------------------|-------|
| CSB [mg/l]              | 9850       | 4500 - 8000        | ↓     |
| BSB <sub>5</sub> [mg/l] | 1700       | 1600 - 6000        | ↑     |
| CSB/BSB <sub>5</sub>    | 5,8        | 1 – 4,8            | ↓     |
| P [mg/l]                | 45,7       | 2                  | ↓     |



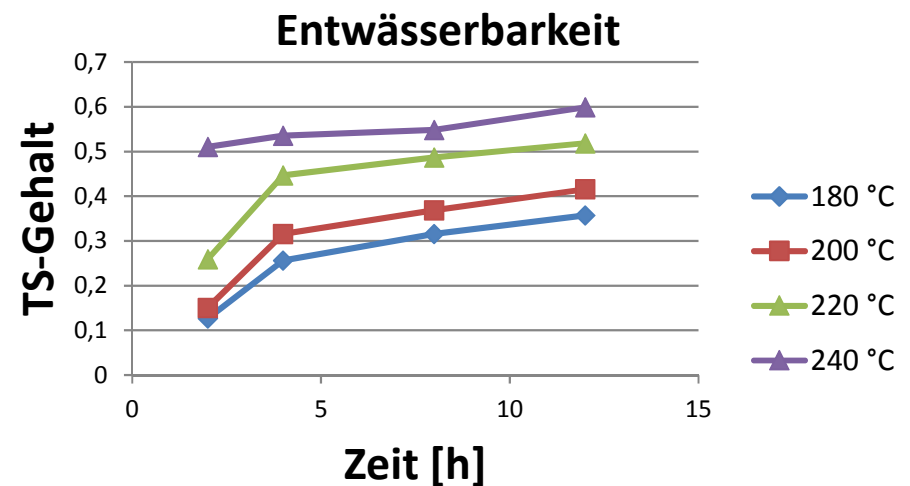
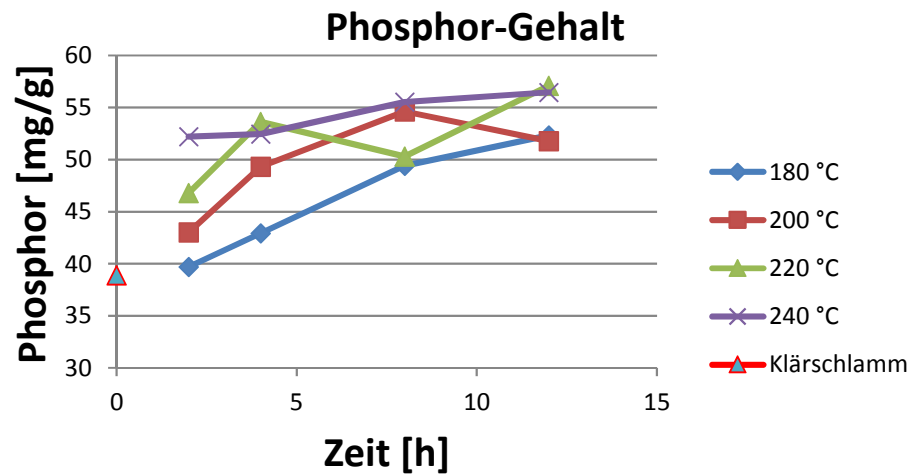
# Verwertung von Klärschlamm

Ziel: Gewinnung einer Kohle aus Klärschlamm

- zur Monoverbrennung → Phosphorrecycling
- zur Co-Verbrennung → „Verlust“ des Phosphors

Versuchsparameter:

- T, t, Katalysator
- Edukte: Faulschlamm, Überschussschlamm, Gärreste, Grünschnitte, ...

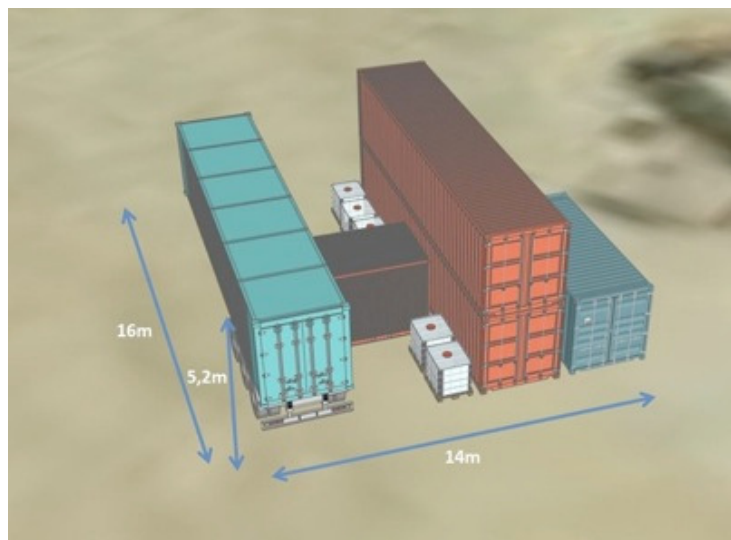
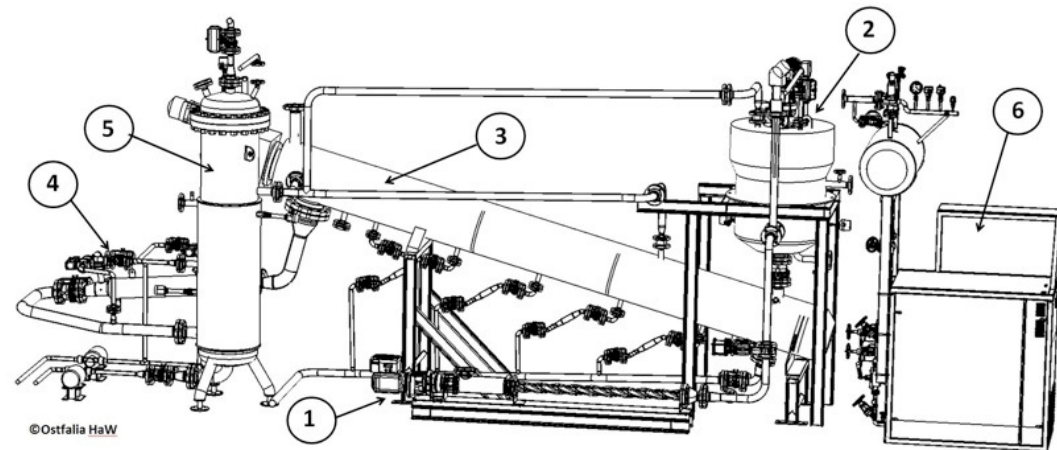




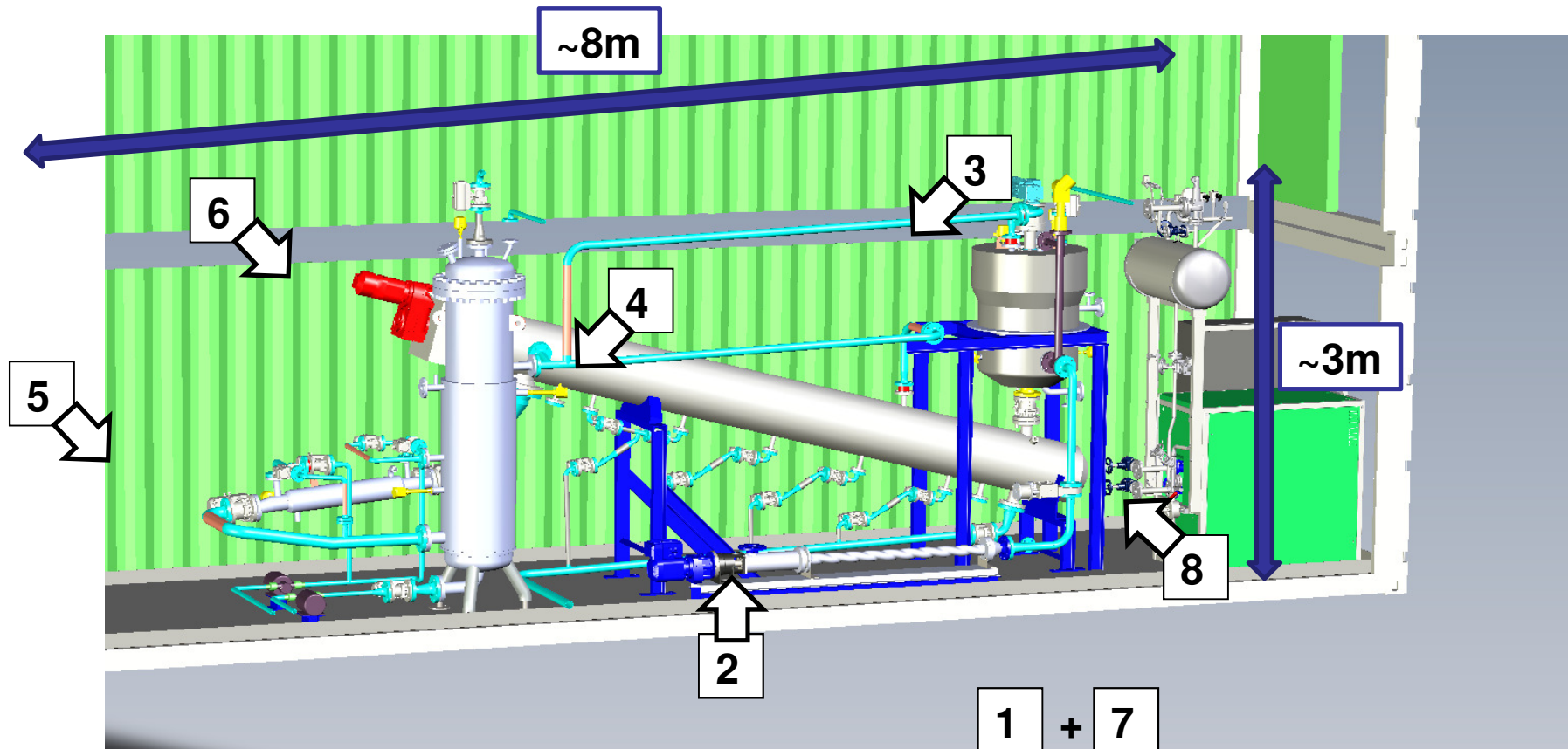
# HTC-Forschungsreaktor



Aufbau und Betrieb durch  
HS Wolfenbüttel (Prof. T. Ahrens)



# HTC-Forschungsreaktor - Anlagenkonzept



- |                      |                           |
|----------------------|---------------------------|
| 1. Vorlagebehälter   | 5. Austragsschleuse       |
| 2. Eintragspumpe     | 6. Expansionsbehälter     |
| 3. Vorcarbonisierung | 7. Produktauffangbehälter |
| 4. Reaktor           | 8. Heizungsanlage         |

1 + 7

In Abb. nicht enthalten

# Zusammenfassung

- Hydrothermale Carbonisierung führt zu funktionelleren Kohlen als Pyrolyse
- Die HTC-Kohlen sind torf- bis braunkohle-artig
- HTC-Kohlen: Potential in der Anwendung als Aktivkohlen (Gas- und Farbstoffadsorption), Filtermaterialien, Katalysatorträger, ...
- Die Nutzung von Salzen (Porositätsbildnern) verbessert die Katalyse der Cellulosezersetzung und den Abbau von Ligninstrukturen und führt zu erhöhter Rauheit und erhöhten Oberflächen
- Aktivierung der HTC-Kohlen mit Wasserdampf führt zu einer weiteren Erhöhung der Oberflächen, aber auch zu Verlust von chemischen Oberflächen-Funktionalität
- Der CSB-Gehalt der Wasserphase kann über eine Nassoxydation verringert werden, die gleichzeitig eine Phosphor-Rückgewinnung ermöglicht.
- Pflanzversuche mit Beimischungen von HTC-Kohle zu Kompost verliefen erfolgreich; bodenanalytische Untersuchungen sind angelaufen.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



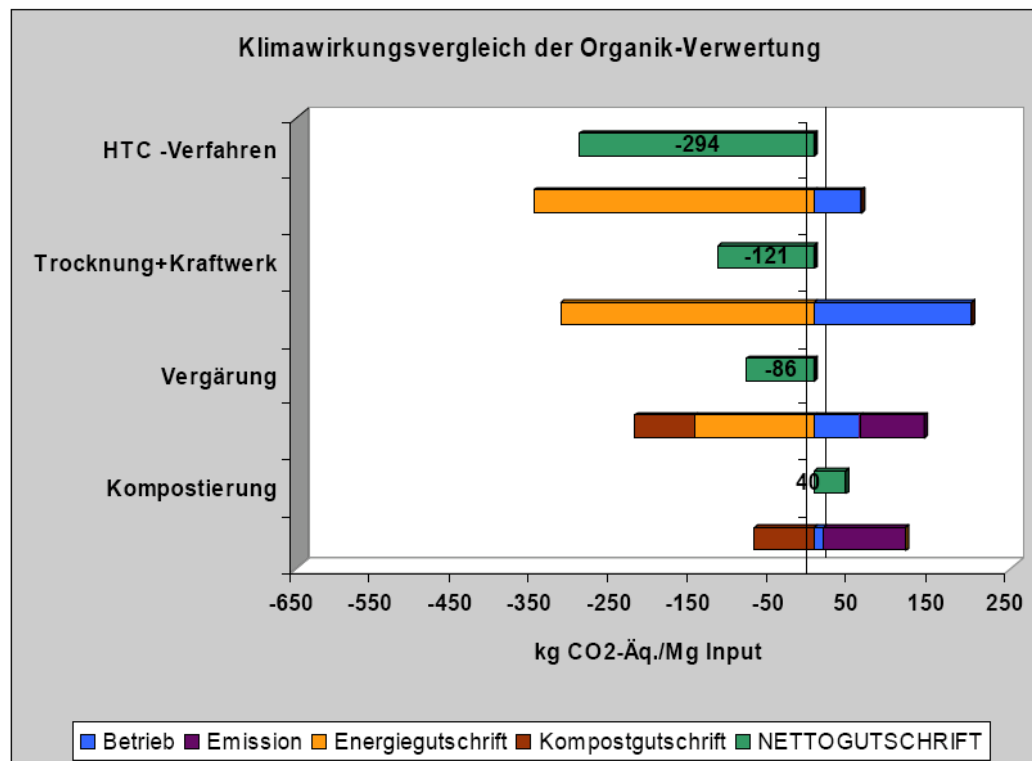






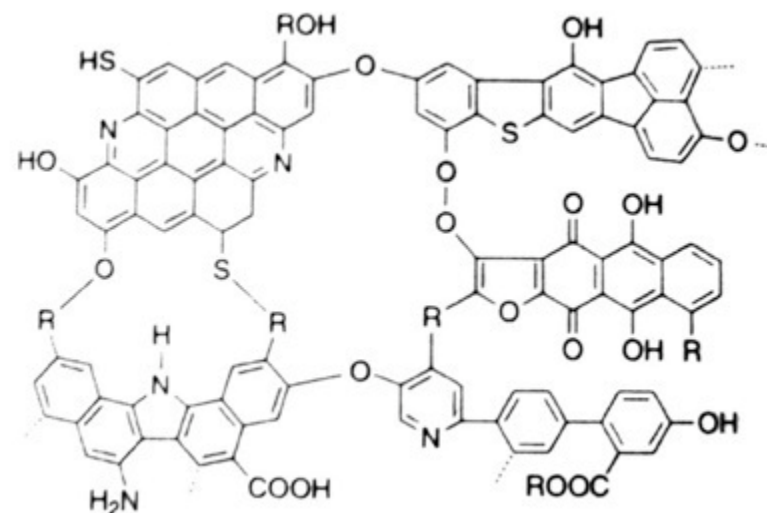
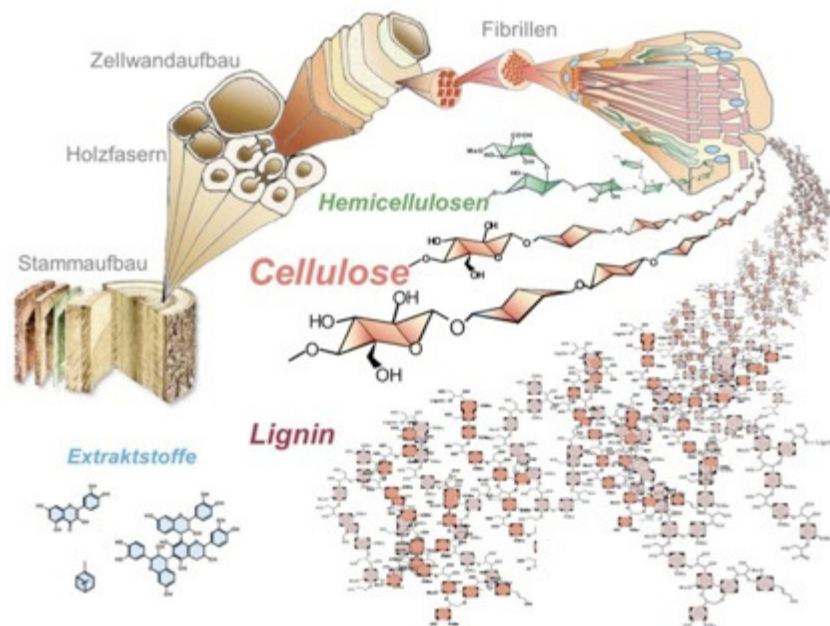
- Änderungen/Novellierung AbfKlärV, DüMV
- Phosphatrecycling AbfPhosV
- Getrennte Sammlung von Bioabfällen ab 01.01.2015
- Rechtlicher Status von Biokohle aus Abfall - Ende der Abfalleigenschaft nach § 5 KrWG?
- Verbot des Torfabbaus
- Nutzung als Brennstoff: BImSchV → Positivlisten, HTC nicht aufgeführt
- Einbringen von Bodenhilfsstoffen/Kultursubstraten in DüMV geregelt – HTC nicht aufgelistet
- CO<sub>2</sub>-Problematik

## Studie zu Laub und Mähgut: HTC höchste Klimaentlastung



Laub/Mähgut  
TS: 20 %

Quelle: Hochwertige Verwertung von Mähgut und Laub im Land Berlin (EFRE 2011),  
Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz Berlin



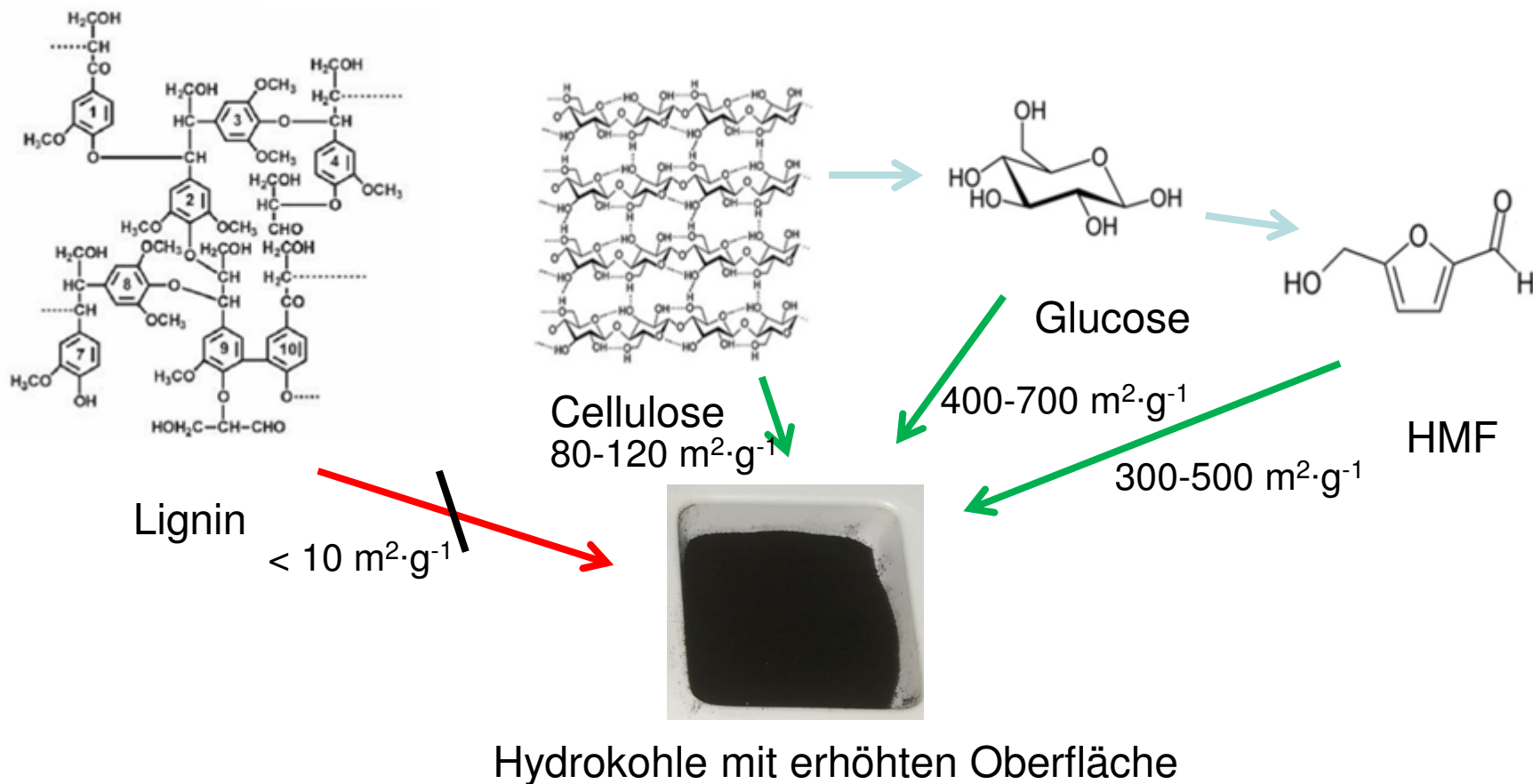
Quelle: F. Behrendt. Studie und Bewertung zum Thema Direktverflüssigung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen. Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, 2006

Quelle: M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, und A. Renken. Technische Chemie. Wiley-VCH-Verlag, 2006



# Bioaktivkohlen aus Biomassebausteinen

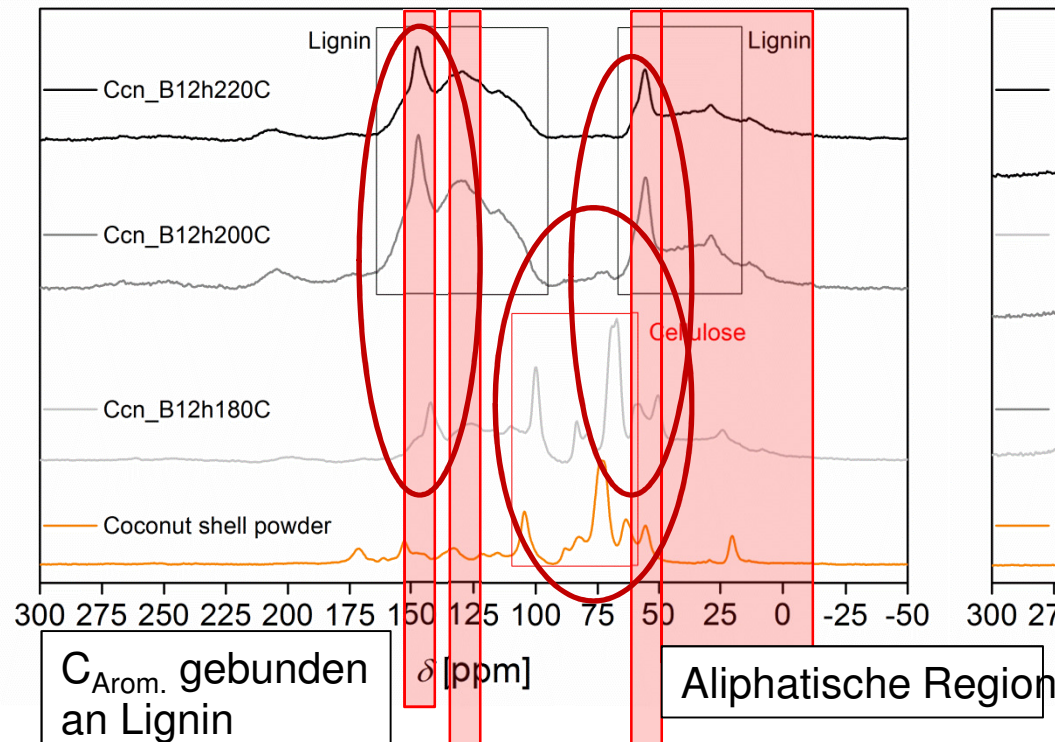
Bestimmung der spezifischen Oberflächen ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) mittels  $\text{N}_2$ -Sorption



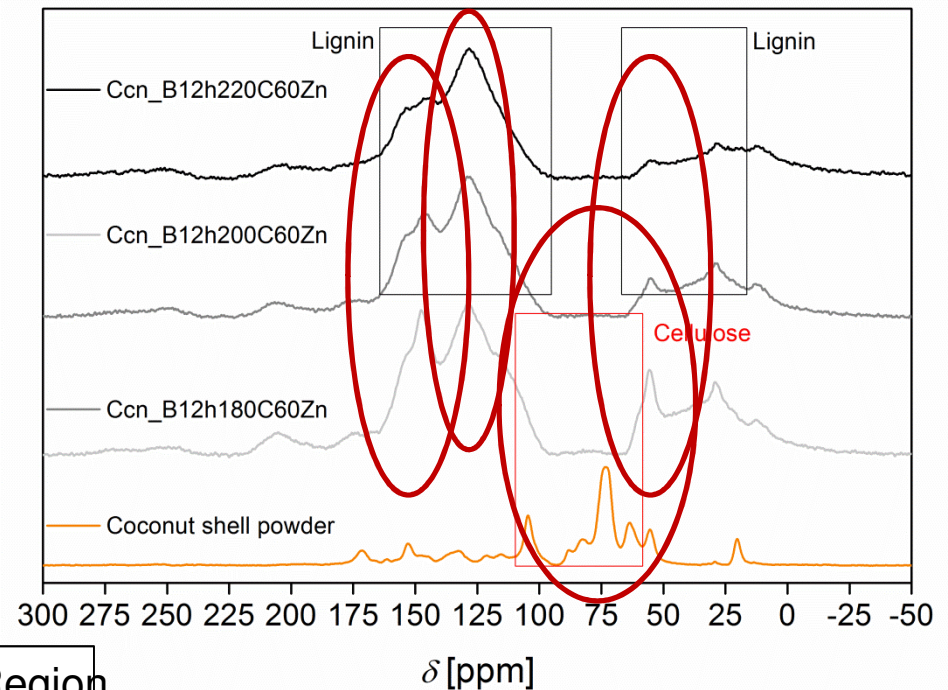


# Aufklärung der chemischen Struktur - $^{13}\text{C}$ Festkörper NMR

## Unterschiedliche Substrate

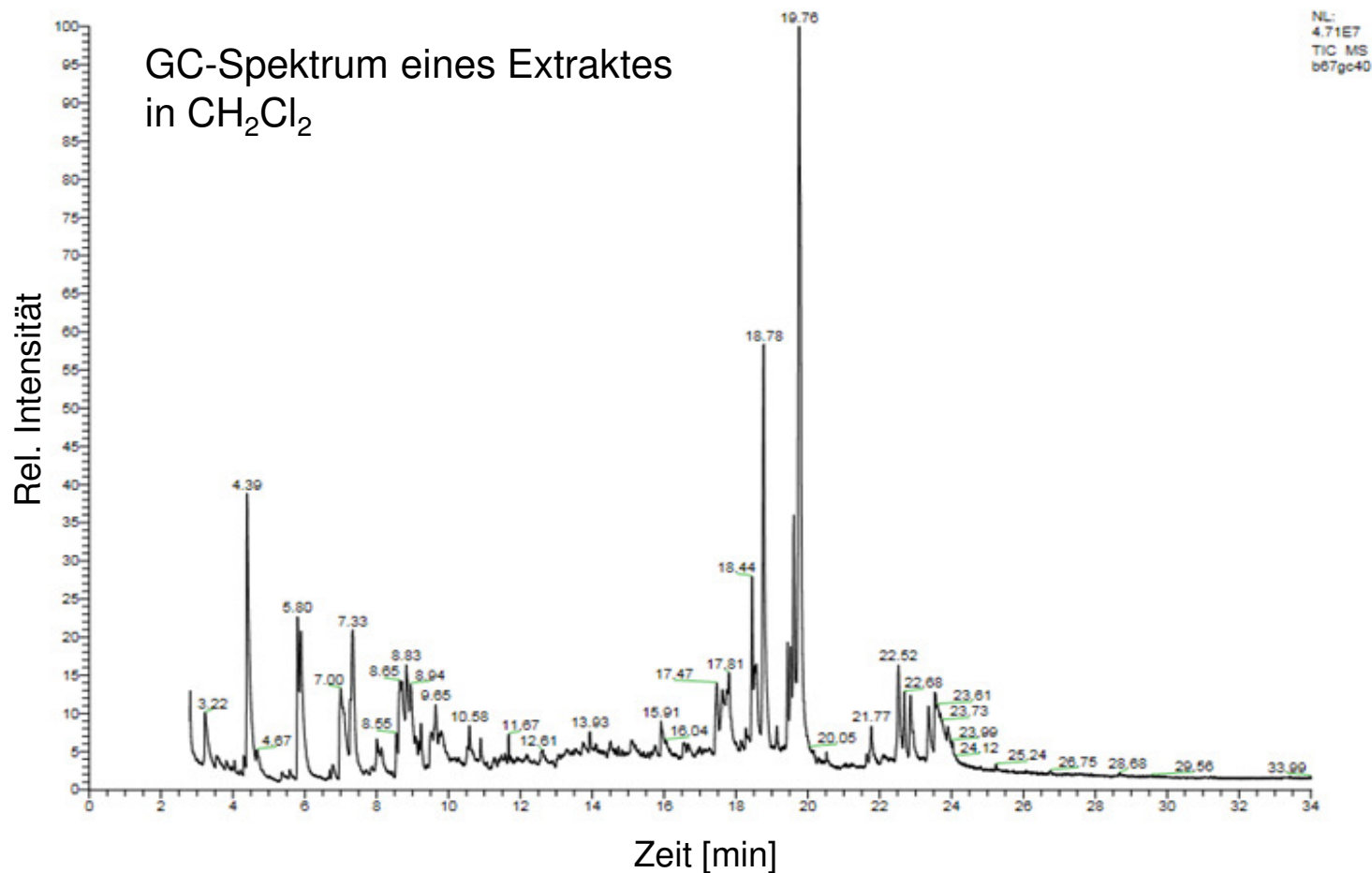


## Unterschiedliche Prozessparameter



Wirkung des Salzes:

- Abbau der Cellulose bei geringeren Temperaturen
- Abbau von Ligninanteilen; steigt mit steigender Temperatur
- Bildung von mehr  $\text{sp}^2$  hybridisierten C (Graphit Struktur) mit steigender Temperatur



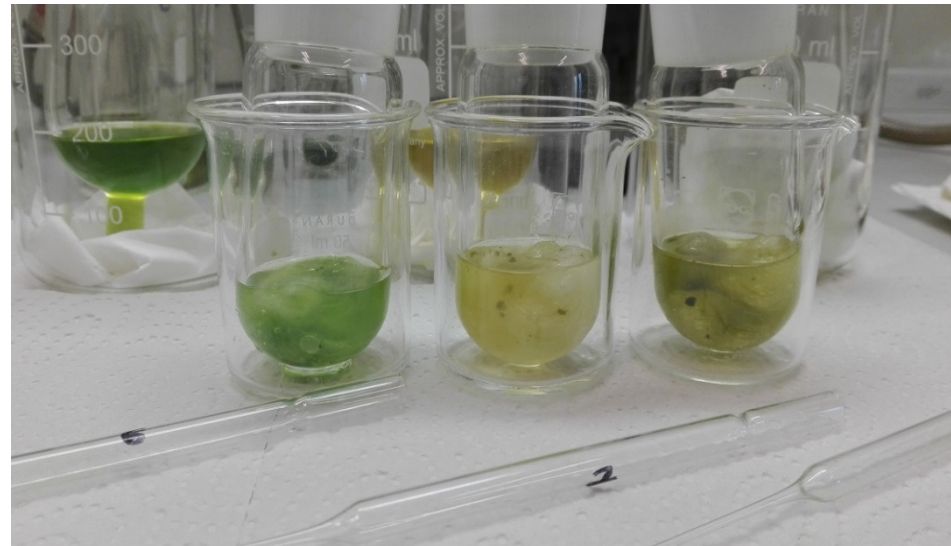
# Growth of algae within HTC liquid phase

Bachelor thesis  
Jana Blanke

Algae:  
*Chlorella*  
*vulgaris*

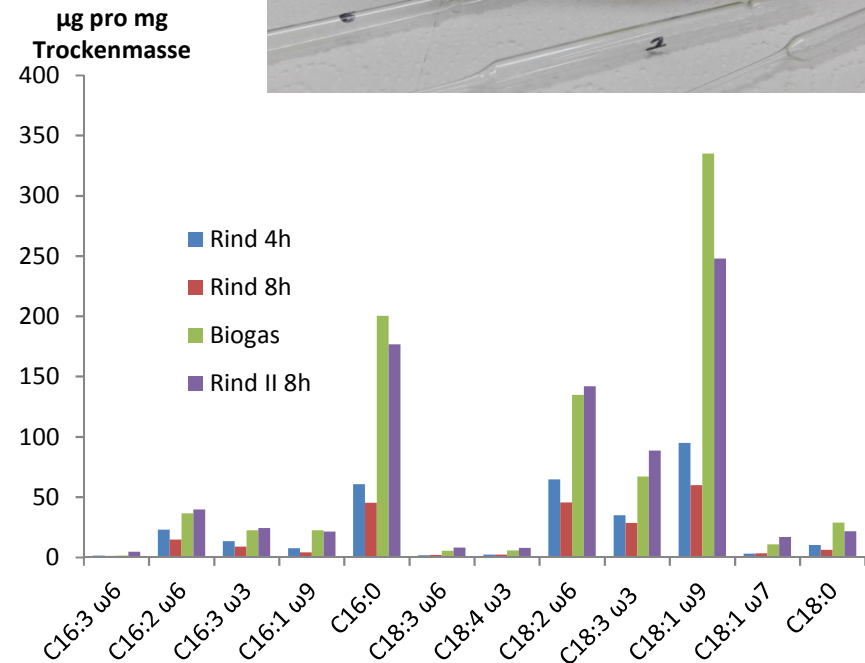
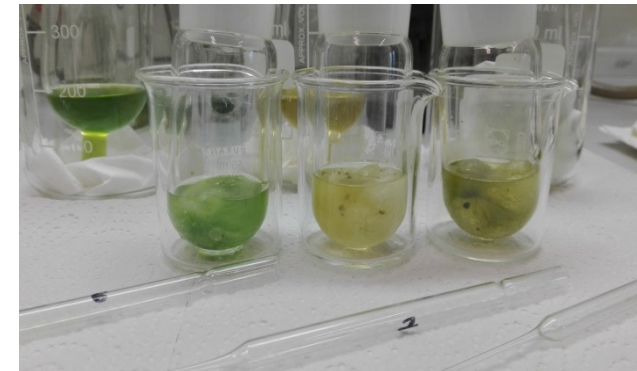
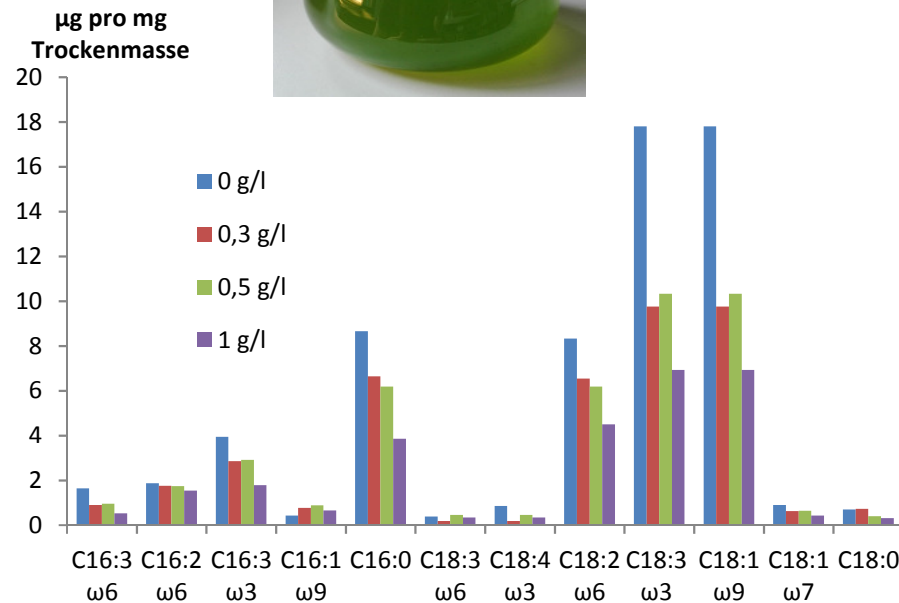


Algae grown  
in growth  
medium



Middle: with water from HTC of digestate,  
right and left: with water from HTC of cattle manure

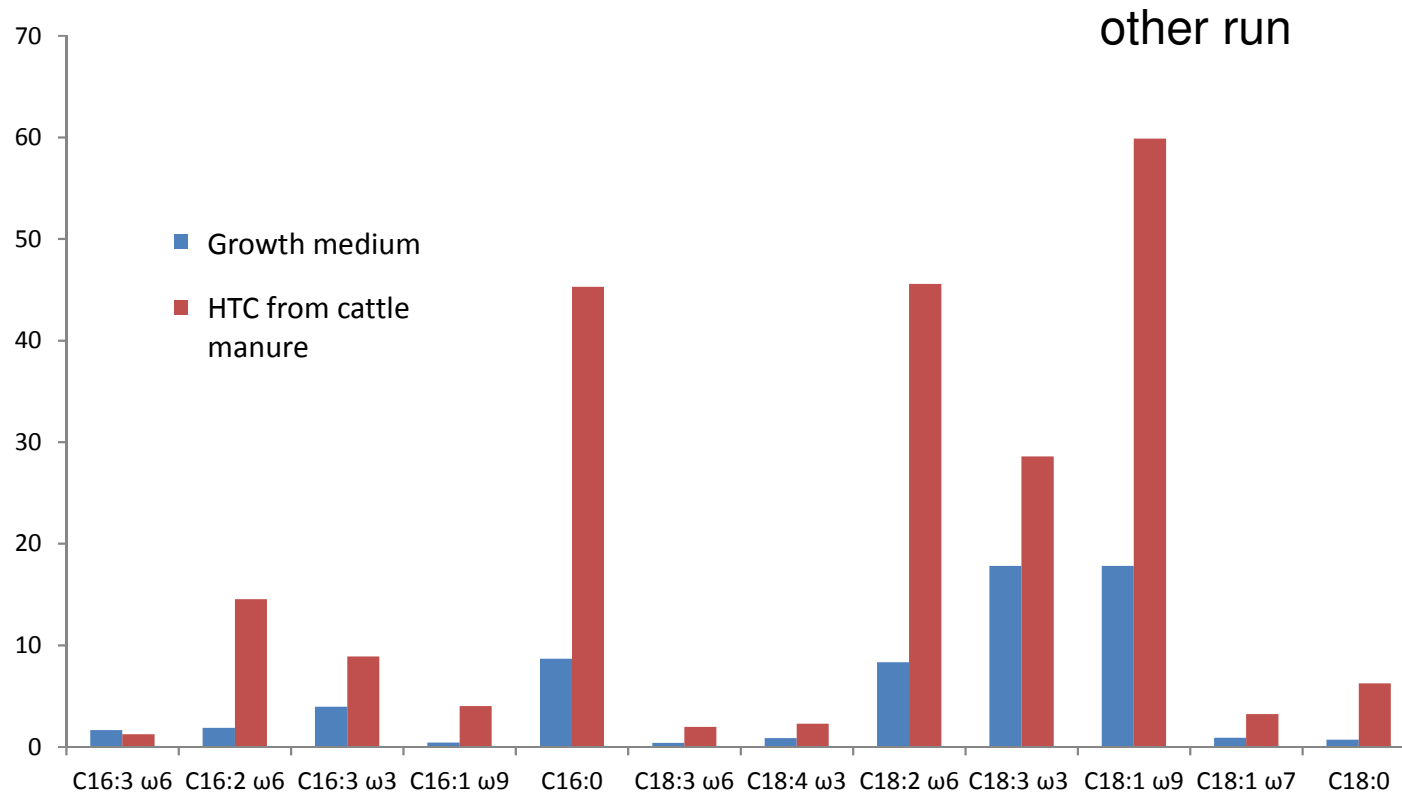
# Growth of algae within HTC liquid phase



Fatty acids formed by algae produced in growth medium (left) or HTC water (right)

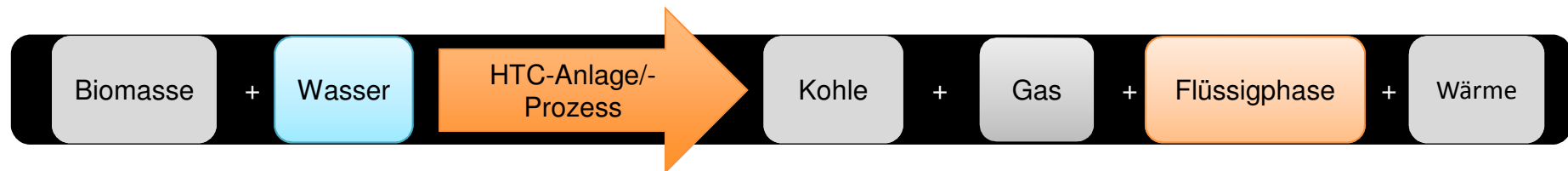


µg pro mg Trockenmasse

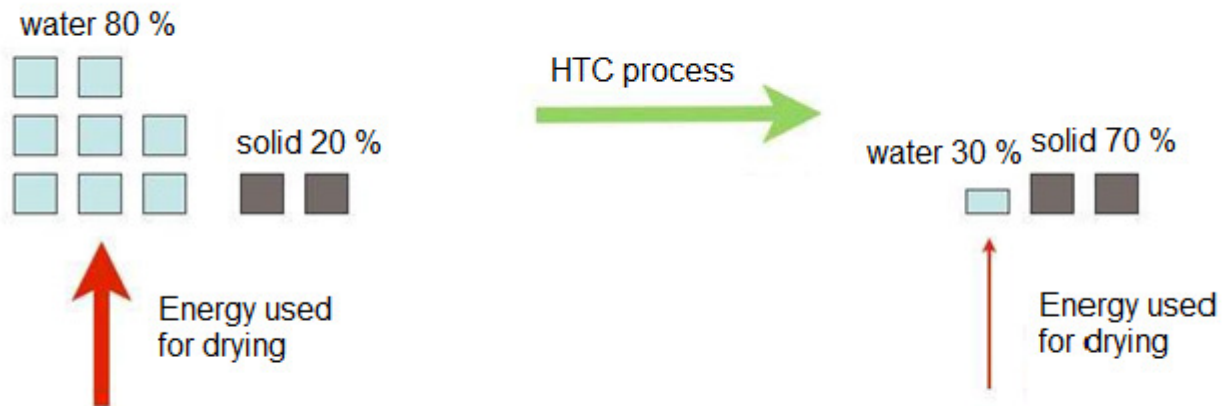


Higher amount of fatty acids formed in HTC water phase indicates a lack of nutrients

- Menge des aufzuheizenden Wassers
  - Optimierung, Verfahrenskopplungen
  - Trocknen der Kohle
  - Peripherieanlagen
  - Verluste an Kohlenstoff in die Flüssigphase
  - Exothermie max. ca. 5% des Brennwertes der Biomasse
- Wirkungsgrad 55-80%, Forschungsbedarf

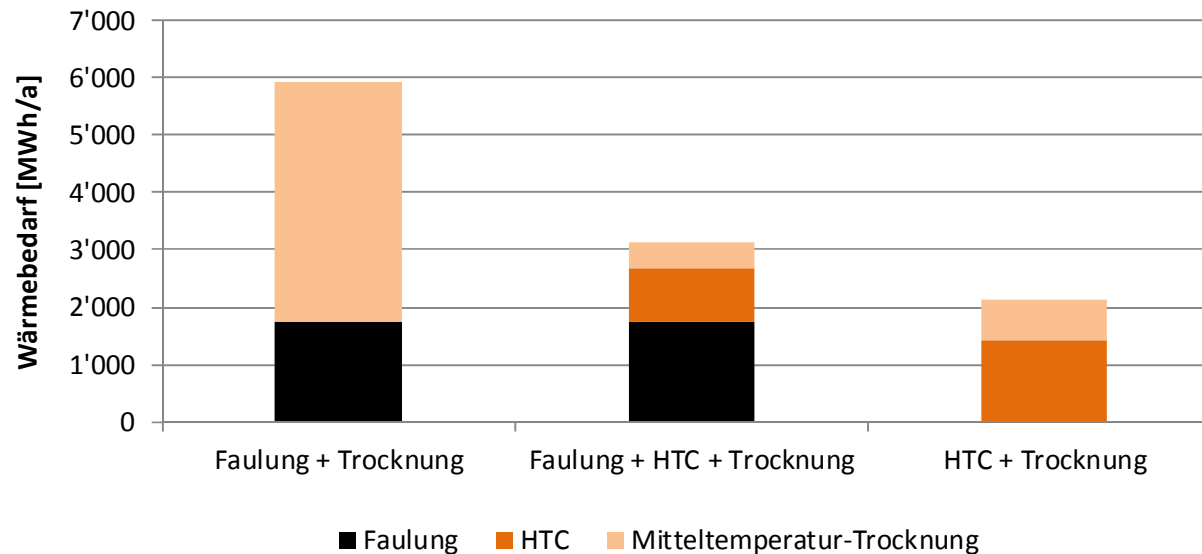


# Entwässerung



[http://www.terrano-energy.com/fckdata/image/Trocknung%20Graphik\\_012%281%29.jpg](http://www.terrano-energy.com/fckdata/image/Trocknung%20Graphik_012%281%29.jpg) 21.11.14

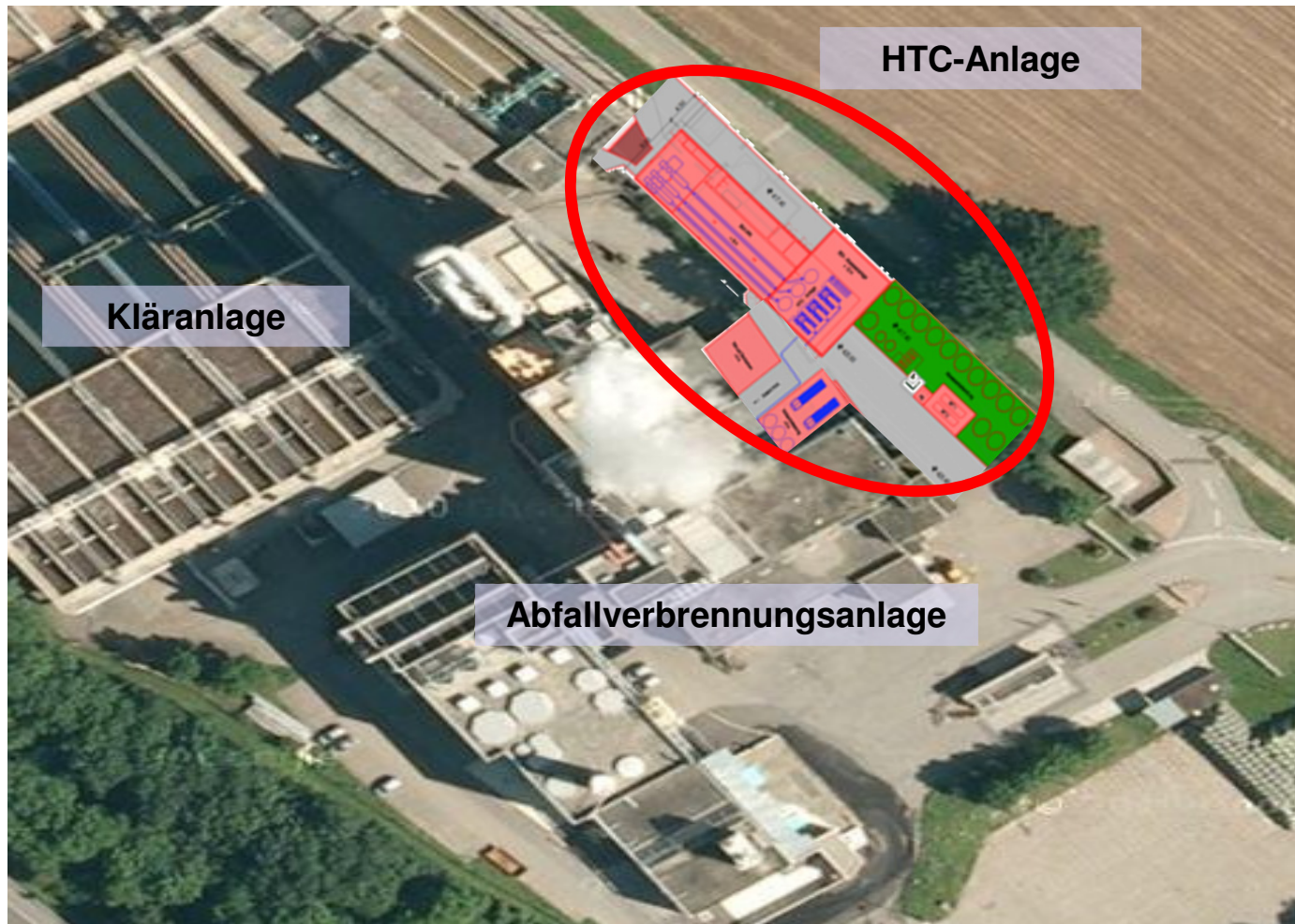
# Prozesskopplung bei Klärschlamm



- HTC energetisch lohnend, wirtschaftliche Rentabilität absehbar
- P-Rückgewinnung möglich
- Interessanter Entsorgungsweg

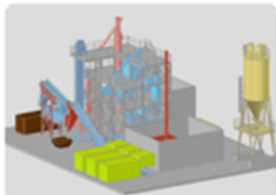
Quelle: Vortrag Dr. R. von Schulthess, Holinger AG, IFAT 2014 in München

# Aktuelles Beispiel: ARA Oftringen (Schweiz)



Quelle: Vortrag Dr. R. von Schulthess, Holinger AG, IFAT 2014 in München





SunCoal Industries



Artec Biotechnologie



TFC Engineering  
(Liechtenstein)



Terra Nova Energy



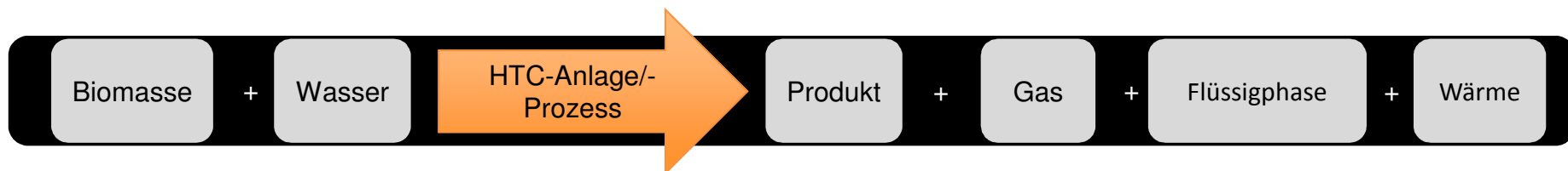
AVA-CO2 (Schweiz)



Ingelia (Spanien)



Carbon Solutions



# Veranschaulichung des Anlagenaufbaus



