

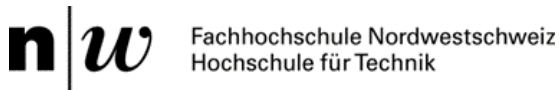


Schlussbericht vom 30.01.2021

HTC Innovationscampus Rheinmühle - Pilotanlage zur Hydrothermalen Karbonisierung

Prozessoptimierung & Verfahrenserkenntnisse





Zürcher Hochschule
für Angewandte Wissenschaften



Datum: 04.02.2021

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Schweizerische Eidgenossenschaft, handelnd durch das
Bundesamt für Energie BFE
Pilot-, Demonstrations- und Leuchtturmprogramm
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Subventionsempfänger:

Klima GRischa Klimastiftung Graubünden
Rheinmühlenweg 64, CH-7000 Chur

Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften ZHAW
Grüntalstrasse 14, Postfach, CH-8820 Wädenswil
www.zhaw.ch

Fachhochschule Nordwestschweiz FHNW
Klosterzelgstrasse 2, CH-5210 Windisch
www.fhnw.ch

GRegio Energie AG
Rheinmühlenweg 64, CH-7000 Chur
www.gregio.ch

Mehli Landmaschinen AG
Rheinmühlenweg 64, CH-7000 Chur
www.andreasmehli.ch



Autoren:

Andreas Mehli, Klima GRischa Klimastiftung Graubünden, info@andreamehli.ch

Dieter Winkler, FHNW, dieter.winkler@fhnw.ch

Timothy Griffin, FHNW, timothy.griffin@fhnw.ch

Simon Kaiser, FHNW, simon.kaiser@fhnw.ch

Alexander Garcia, FHNW, alexander.garciakapeller@fhnw.ch

Gabriel Gerner, ZHAW, gabriel.gerner@zhaw.ch

Beatrice Kulli, ZHAW, beatrice.kulli@zhaw.ch

Urs Baier, ZHAW, urs.baier@zhaw.ch

Martin Kühni, ZHAW, martin.kuehni@zhaw.ch

Alex Treichler, ZHAW, alex.treichler@zhaw.ch

BFE-Programmleitung: Men Wirz, men.wirz@bfe.admin.ch

BFE-Projektbegleitung: Sandra Hermle, sandra.hermle@bfe.admin.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/501670-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

Bundesamt für Energie BFE

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen; Postadresse: CH-3003 Bern

Tel. +41 58 462 56 11 · Fax +41 58 463 25 00 · contact@bfe.admin.ch · www.bfe.admin.ch



Zusammenfassung

Ziel am HTC-Innovationscampus Rheinmühle Chur ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das organische Reststoffe auf umweltfreundliche, klimaschonende und hygienische Weise umwandelt. Dabei soll sowohl eine energetische Nutzung als auch eine Rückführung von Pflanzennährstoffen für die Landwirtschaft ermöglicht werden. Kernstück des Vorhabens ist eine kontinuierlich arbeitende Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung (HTC) am HTC-Innovationscampus Rheinmühle.

Projektablauf und Technik

Die Weiterentwicklung des Grenol-Reaktors führte zur Planung und Ausführung eines neuen Röhrenreaktors. Hierbei wurde das Reaktor- und Heizsystem (Wärmerückgewinnung, Nachheizler) neu konzipiert und ein Reaktor 2.0 ohne Gasdom entwickelt. Die Reduktion der Rohrdurchmesser und Verwendung von Standardgrössen ermöglicht einen effizienten und kostengünstigen Unterhalt des Reaktors.

Während den Versuchskampagnen wurden Gülle, Gärresten und Klärschlamm als Ausgangsmaterial untersucht. Die unterschiedlichen Substrate hatten einen grossen Einfluss auf den Reaktorbetrieb und die Art der Kohle-Wasser-Trennung. Ammoniak-Ausgasungen bei der Gülle verhinderten beim Grenol-Reaktor eine Fortführung der Versuche mit Gülle. Beim neuen Reaktor konnte durch die durchgehende Rohrführung in einheitlichem Durchmesser dieses Problem behoben werden. Klärschlamm verfügte über gute Eigenschaften als Ausgangsmaterial und die Karbonisate konnten mittels Bucher-Presse auf einen Trockensubstanzgehalt von 55% - 70% entwässert werden.

Für die faserhaltige Gülle konnte mit der selbst entwickelten Kohlen-Wasser Trennung mittels Presskolbenzylinder gute erste Ergebnisse erzielt werden, welche weiterverfolgt werden müssen.

Gesamthaft ist es gelungen, die Anlage soweit zu entwickeln, dass für das Jahr 2021 eine 3-er Serie geplant werden kann. Diese Serie Null bietet dann die Grundlage für eine erste grössere Serie.

Nährstoffrückgewinnung

Die Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen ist ein wichtiger Aspekt der zukünftigen Strategie der Ressourcenschonung und wird gemäss VVEA für bestimmte Abfallstoffe ab 2026 Pflicht. Ab dann gilt für Klärschlamm, Tier- und Knochenmehl eine Rückgewinnungsquote für Phosphor von mindestens 50%.

In den durchgeführten Versuchskampagnen konnte verdeutlicht werden, dass der HTC-Prozess, ohne Säurezugabe, eine Rücklösung des im Klärschlamm gebundenen Phosphors nicht begünstigt. Mittels Ansäuerung des HTC-Slurry auf pH 4 konnten nach der Karbonisierung über 25% des Phosphors in Lösung gebracht und somit vom Feststoff (Kohle) getrennt werden.

Laborversuche zur Karbonisierungszeit haben zudem gezeigt, dass die Verweilzeit einen positiven Einfluss auf die Phosphorlaugung hat. Während die Rücklösung bei pH 4 nach einer Karbonisierungszeit von 60 min noch bei 1.6% lag, konnte bei einer Verdoppelung der Karbonisierungszeit auf 120 min bereits 25% des Phosphors zurückgewonnen werden.

Die Löslichkeit von Stickstoff zeigte keine Abhängigkeit vom pH. Bei den Versuchen auf der Pilotanlage liessen sich über 70% des Stickstoffes, unabhängig vom pH, in die flüssige Phase (Prozesswasser) übertragen. Dies reduziert den Stickstoffanteil in der Kohle und somit die Emissionen von Stickoxiden

bei der Verbrennung. Die Schwermetallfrachten verblieben mehrheitlich in der Kohle. Schwermetallkonzentrationen im Prozesswasser waren zum grössten Teil unter der Nachweisgrenze, oder nur in sehr geringen Mengen messbar (mit Ausnahme von FS-01).

Energetische Verwendung des Karbonisats

Hydrothermal karbonisierte Gülle-Gärreste, Rohschlamm, sowie Faulschlamm aus einer Abwasserreinigungsanlage konnten auf ihre brennstofftechnischen Eigenschaften untersucht werden. Alle getesteten Karbonisate weisen im Vergleich zu Holz einen hohen Anteil an Stickstoff und Schwefel auf. Zudem ist der Anteil an Nebenelementen grösser, was zu einer Senkung der Ascheschmelztemperatur und somit zu Verschlackungen bei der Verbrennung führen kann.

Es wurden Vergasungs- und Pyrolyseversuche mit für diesen Brennstoff nicht optimierten Verbrennungseinrichtungen durchgeführt. Dabei wurden die NO_x -, SO_2 - und Staubemissionen bezüglich der LRV-Grenzwerte deutlich überschritten.

Die energetische Nutzung ist zwar möglich, aber nur mit einer angepassten und für HTC-Kohle optimierten Verbrennungseinrichtung und einer entsprechenden Rauchgasreinigung zu empfehlen. Beispielsweise stellt die Vergasung in kleineren Festbettvergäsern mit anschliessender Verbrennung des Gases in einem FLOX Brenner eine interessante Alternative dar, die in einem parallellaufenden Forschungsprojekt mit dem BFE untersucht wird.

Die gute mechanische Entwässerbarkeit hydrothermal karbonisierter Substrate bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 70% ist zudem ein entscheidender Vorteil, um Energie für die Trocknung bei der Klärschlammverwertung einsparen zu können.

Bewertung der Prozessleistung

Die hydrothermale Karbonisierung wird oft als vielversprechende Technologie für die Vorbehandlung von nassen Biomassen bezeichnet. Für eine technische Anwendung der HTC-Technologie muss ein effizientes Verfahren entwickelt werden. Mit diesem Ziel wurde das HTC-Verfahren in der Pilotanlage am Innovationscampus Rheinmühle entwickelt und optimiert. Eine Analyse der Massen- und Energieflüsse in der HTC-Pilotanlage wurde durchgeführt und ermöglicht die Bewertung der Prozessleistung. Bei der Karbonisierung von Rohschlamm wurde eine Massenausbeute von 79.4% und eine Energieausbeute von 78.5% in der HTC-Kohle gefunden. Zusätzlich konnte karbonisierter Rohschlamm durch mechanische Entwässerung einen Trockenrückstandsgehalt von nahezu 70% erreichen.

Der elektrische und thermische Energiebedarf des Prozesses wurde aufgezeigt. Bei Betrachtung des gesamten Systems wurde ein spezifischer Strombedarf von 36 kWh_{el} pro Tonne Ausgangsmaterial (ohne Prozesswassereindampfung) und 47 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ (mit Eindampfung) festgestellt. Der spezifische Wärmebedarf (Nutzenergie) betrug 98 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (ohne Eindampfung) bzw. 280 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (mit Eindampfung). Aus Endenergieperspektive und nur bei der Bewertung des HTC-Reaktorteils wurde ein spezifischer Stromverbrauch von 25 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ ausgewiesen. In Bezug auf den Wärmeverbrauch wurden 164 kWh/t (Erdgas) bei der HTC-Pilotanlage benötigt. Mit einem optimierten Heizsystem könnten 102 kWh/t (Erdgas) erwartet werden.

Eine Analyse von drei Varianten für die Rohschlammaufbereitung erlaubt es, einen Einblick in die energetischen Auswirkungen von verschiedenen Verfahren zu gewinnen. Eine potentielle Reduzierung des Stromverbrauchs um 23% und des Wärmeverbrauchs um 61% durch den Einsatz von HTC im Vergleich zur konventionellen Klärschlammbehandlung wurde ermittelt.



Anaerober Abbau des Prozesswassers

Die Verwertung des HTC-Prozesswassers ist ein integraler Bestandteil des HTC-Verfahrens. Mit dem Ziel, die im Prozesswasser enthaltene Energie bestmöglich zurück zu gewinnen, ist für die Behandlung ein anaerobes biologisches Verfahren anzustreben (Biogasproduktion). Das würde die Umweltverträglichkeit des gesamten HTC-Verfahrens steigern.

Die Machbarkeit des anaeroben Prozesswasserabbaus konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, die Wirksamkeit war hingegen noch sehr klein. Es zeichnet sich ab, dass nicht nur Komponenten wie Phenole und N-, O- resp. S-Heterocyclen den anaeroben Abbau erschweren, sondern auch hohe Konzentrationen an langkettigen Fettsäuren und an Aminosäuren-Kondensationsprodukten (Melanoidine) zur Hemmung beitragen. Der Einsatz einer an diese Bedingungen angepassten Biozönose wird entscheidend sein. Die Anwendung eines Anaerobverfahrens bedingt, dass der damit erreichbare Abbau (z.B. bezüglich TOC) in einer mit anderen Verfahren vergleichbaren Grössenordnung liegt.

Ein vertieftes Verständnis der biologischen Prozesse inklusive deren Hemmungen ist Voraussetzung zur verfahrenstechnischen Auslegung und Optimierung einer biologischen Prozesswasserbehandlung.

Weiter ist die Abbaubarkeit des Prozesswassers bereits bei der Wahl der Karbonisierungsbedingungen (HTC-Reaktor) mit zu berücksichtigen, mit dem Ziel, möglichst kleine Mengen schwer abbaubarer Substanzen zu bilden. Für den Gesamtprozess ist also ein Gleichgewicht zwischen maximaler Ausbeute von hydrothermalen Kohle bei minimaler Bildung von anaerob schwer verwertbaren Substanzen anzustreben.

Wir danken allen Beteiligten für die wertvolle Mitarbeit und dem BFE für die Unterstützung.

Résumé

L'objectif au campus de l'innovation «HTC-Innovationscampus Rheinmühle Chur» est de développer un procédé pour convertir les résidus organiques de manière écologique, respectueuse du climat et hygiénique. Ce procédé devrait permettre à la fois une valorisation énergétique des résidus organiques ainsi que le recyclage des nutriments végétaux à des fins agricoles. Le cœur du projet est une installation de carbonisation hydrothermale (HTC) fonctionnant en continu sur le campus de l'innovation à Coire.

Déroulement du projet et aspects techniques

La poursuite du développement du réacteur Grenol a conduit à la planification et à la construction d'un nouveau réacteur tubulaire. Le réacteur et le système de chauffage (récupération de chaleur, réchauffeur) ont été repensés et un réacteur 2.0 sans dôme de gaz a été développé. La réduction des diamètres des tuyaux et l'utilisation de tailles standards permettent une maintenance efficace et rentable du réacteur.

Au cours des différentes campagnes d'essai, du lisier, du digestat et des boues d'épuration ont été étudiés comme matière première pour le procédé HTC. Les différents substrats ont eu une influence majeure sur le fonctionnement du réacteur et le type de séparation solide-liquide. Le dégazage de l'ammoniac du lisier a empêché la poursuite des expériences avec du lisier dans le réacteur Grenol. Dans le nouveau réacteur, ce problème a été résolu grâce une tuyauterie continue de diamètre uniforme. Les boues d'épuration ont eu de bonnes propriétés comme matière première et les carbonisats ont pu être déshydratés à une teneur en matière sèche de 55 à 70 % au moyen d'une presse Bucher.

Pour les substrats fibreux (tel que le lisier), de bons premiers résultats ont pu être obtenus grâce à la séparation solide-liquide développée à l'interne au moyen de cylindres à piston de presse et dont le développement doit être poursuivi.

Dans l'ensemble, il a été possible de développer l'installation au point où une série de 3 peut être prévue pour 2021. Cette série zéro servira ensuite de base pour une première série à plus grande échelle.

Récupération des nutriments

La récupération des nutriments des plantes est un aspect important de la future stratégie de conservation des ressources et, selon l'OLED, elle deviendra obligatoire pour certains déchets à partir de 2026. À partir de ce moment, un quota de récupération du phosphore d'au moins 50 % s'appliquera aux boues d'épuration, aux farines animales et aux farines d'os.

Les campagnes de tests réalisées ont permis de démontrer que le procédé HTC, sans ajout d'acide, ne favorise pas la redissolution du phosphore présent dans les boues d'épuration. En acidifiant le «HTC-slurry» à pH 4, plus de 25 % du phosphore a pu être dissous après la carbonisation et ainsi séparé de la fraction solide ((bio)charbon).

Les tests de laboratoire sur le temps de carbonisation ont également montré que le temps de séjour a une influence positive sur la lixiviation du phosphore. Alors que la récupération à pH 4 était encore de 1.6 % après un temps de carbonisation de 60 minutes, 25 % du phosphore pouvait déjà être récupéré lorsque le temps de carbonisation a été doublé à 120 minutes.



La solubilité de l'azote n'a pas montré de dépendance au pH. Lors des essais réalisés dans l'installation pilote, plus de 70 % de l'azote a pu être transféré à la fraction liquide (eau de procédé), quel que soit le pH. Cela permet de réduire la teneur en azote du charbon et donc les émissions d'oxydes d'azote lors de sa combustion. La majeure partie des métaux lourds sont restés dans le charbon. Les concentrations de métaux lourds dans les eaux de procédés étaient pour la plupart inférieures à la limite de détection, ou mesurables seulement en très petites quantités (à l'exception de FS-01).

Utilisation énergétique du (bio)charbon

Le charbon produit à partir de digestat de lisier, de boues brutes et de boues digérées ont été testés pour leurs propriétés en tant que combustibles solides. Par rapport au bois, tous les charbons testés présentent une teneur élevée en azote et en soufre. En outre, la proportion d'éléments secondaires est plus élevée, ce qui peut entraîner une baisse de la température de fusion des cendres et donc une scorification lors de la combustion.

Des essais de gazéification et de pyrolyse ont été effectués avec des équipements de combustion non optimisés pour ces combustibles. Lors de ces tests, les émissions de NO_x , de SO_2 et de poussières ont clairement dépassé les limites LRV.

Une utilisation énergétique est possible, mais uniquement recommandée avec un dispositif de combustion adapté et optimisé pour le charbon HTC et un nettoyage approprié des gaz de combustion. Par exemple, la gazéification dans des gazéificateurs à lit fixe plus petits avec combustion ultérieure du gaz dans un brûleur FLOX est une alternative intéressante qui est étudiée dans un projet de recherche parallèle avec l'OFEN.

La bonne déshydratation mécanique des substrats carbonisés jusqu'à une teneur en matière sèche de 70% est également un avantage majeur pour permettre une économie de l'énergie nécessaire au séchage des boues d'épuration.

Évaluation de la performance du procédé

La carbonisation hydrothermale est souvent considérée comme une technologie prometteuse pour le prétraitement de la biomasse humide. Pour une application technique de cette technologie, un procédé efficace doit être développé. C'est dans ce but que le procédé HTC a été développé et optimisé dans l'installation pilote du campus de l'innovation Rheinmühle. Une analyse des flux de masse et d'énergie de l'installation pilote a été réalisée et permet d'évaluer la performance du procédé. Lors de la carbonisation hydrothermale de boues brutes, un rendement massique de 79.4 % et un rendement énergétique de 78.5 % ont été trouvés dans le charbon. En outre, les boues brutes carbonisées ont pu atteindre une teneur en résidus solides de près de 70 % via une déshydratation mécanique.

Les besoins en énergie électrique et thermique du procédé ont été étudiés. En considérant l'ensemble du système, une demande spécifique d'électricité de 36 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ par tonne de matière première (sans évaporation de l'eau de procédé) et de 47 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ (avec évaporation) a été déterminée. La demande spécifique de chaleur (énergie utile) était de 98 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (sans évaporation) et de 280 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (avec évaporation). D'un point de vue de l'énergie finale et uniquement dans l'évaluation de la partie du réacteur HTC, une consommation électrique spécifique de 25 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ a été déterminée. En termes de consommation de chaleur, 164 kWh/t (gaz naturel) étaient nécessaires à l'installation HTC pilote. Avec un système de chauffage optimisé, une consommation de 102 kWh/t (gaz naturel) peut être attendue.

L'analyse de trois variantes de traitement des boues brutes permet de comprendre l'impact énergétique des différents procédés. Une réduction potentielle de 23 % de la consommation d'électricité et de 61 %

de la consommation de chaleur en utilisant la carbonisation hydrothermale par rapport au traitement conventionnel des boues d'épuration a été déterminée.

Digestion anaérobie de l'eau de procédé

Le recyclage de l'eau du procédé HTC fait partie intégrante du procédé HTC. Dans le but de récupérer au mieux l'énergie contenue dans l'eau de procédé, un procédé biologique anaérobie est ciblé (production de biogaz). Cela permettrait d'accroître la compatibilité environnementale de l'ensemble du procédé HTC.

La faisabilité de la dégradation de l'eau de procédé par des processus anaérobies a pu être démontrée dans ce projet, mais son efficacité reste encore très faible. Il devient évident que non seulement des composants tels que les phénols et les hétérocycles N, O ou S entravent la dégradation anaérobie, mais aussi que des concentrations élevées d'acides gras à longue chaîne et de produits de condensation d'acides aminés (mélanoïdines) contribuent à une inhibition. L'utilisation d'une biocénose adaptée à ces conditions sera essentielle. L'application d'un processus anaérobie exige que la dégradation réalisable (par exemple en termes de COT) soit d'une ampleur comparable à celle d'autres processus.

Une compréhension approfondie des processus biologiques, y compris de leur inhibition, est une condition préalable à la conception technique et à l'optimisation du traitement biologique de l'eau de procédé.

En outre, la dégradabilité de l'eau de procédé doit déjà être prise en compte lors de la sélection des conditions de carbonisation (réacteur HTC), dans le but de former des quantités aussi faibles que possible de substances difficilement dégradables. Ainsi, pour l'ensemble du processus, il faut viser un équilibre entre le rendement maximal de charbon et la formation minimale de substances anaérobiquement peu dégradables.

Nous tenons à remercier toutes les personnes impliquées pour leur précieuse coopération et l'OFEN pour son soutien.



Abstract

The objective at the innovation campus «HTC-Innovationscampus Rheinmühle Chur» is to develop a process that converts organic residues in an environmentally friendly, climate-friendly and hygienic way. The aim is to enable both energy use and the recycling of plant nutrients for agriculture. The core of the project is a continuously operating hydrothermal carbonisation (HTC) plant at the innovation campus in Chur.

Project procedure and technical aspects

The further development of the Grenol reactor led to the planning and construction of a new tubular reactor. The reactor and heating system (heat recovery, reheater) was redesigned and a reactor 2.0 without gas dome was developed. The reduction of the pipe diameters and the use of standard sizes enables efficient and cost-effective maintenance of the reactor.

During the experimental campaigns, liquid manure, digestates and sewage sludges were investigated as feedstock. The different substrates had a major influence on reactor operation and the type of solid-liquid separation. Ammonia outgassing in the slurry prevented the continuation of the trials with slurry in the Grenol reactor. With the new reactor, this problem was solved by the continuous pipework of uniform diameter. Sewage sludge had good properties as feedstock and the carbonisates could be dewatered to a dry matter content of 55% - 70% by means of a Bucher press.

For fibrous materials such as manure, good initial results were achieved with the self-developed solid-liquid separation by means of a press piston cylinder, which must be further developed.

Overall, the plant has been developed to such an extent that a series of 3 can be planned for 2021. This zero series will then provide the basis for a first larger series.

Nutrient recovery

The recovery of plant nutrients is an important aspect of the future strategy of resource conservation and will become mandatory for certain waste materials from 2026 according to the VVEA. From then on, a recovery rate for phosphorus of at least 50% will apply to sewage sludge, animal meal and bone meal.

The experimental campaigns carried out showed that the HTC process, without the addition of acid, does not favour the redissolution of the phosphorus bound in the sewage sludge. By acidifying the HTC slurry to pH 4, more than 25% of the phosphorus could be dissolved after carbonisation and thus separated from the solid (HTC-coal).

Laboratory tests on the carbonisation time have also shown that the retention time has a positive influence on phosphorus leaching. While the re-solution at pH 4 was still 1.6% after a carbonisation time of 60 min, 25% of the phosphorus could already be recovered when the carbonisation time was doubled to 120 min.

The solubility of nitrogen showed no dependence on pH. In the tests on the pilot plant, more than 70% of the nitrogen could be transferred to the liquid phase (process water), independent of the pH. This reduces the nitrogen content in the coal and thus the emissions of nitrogen oxides during combustion. The majority of the heavy metal loads remained in the coal. Heavy metal concentrations in the process water were for the most part below the detection limit, or only measurable in very small amounts (with the exception of FS-01).

Energetic use of the HTC-coal

Hydrothermally carbonised manure digestate, raw sludge and digested sludge from a wastewater treatment plant were tested for their fuel properties. Compared to wood, all tested coals have a high content of nitrogen and sulphur. In addition, the proportion of by-elements is higher, which can lead to a lowering of the ash melting temperature and thus to slagging during combustion.

Gasification and pyrolysis tests were carried out with combustion equipment that was not optimised for these fuels. The NO_x , SO_2 and dust emissions clearly exceeded the LRV limits.

Although energy utilisation is possible, it can only be recommended with an adapted combustion system optimised for HTC coal and appropriate flue gas cleaning. For example, gasification in smaller fixed-bed gasifiers with subsequent combustion of the gas in a FLOX burner is an interesting alternative that is being investigated in a parallel research project with the SFOE.

The good mechanical dewaterability of hydrothermally carbonised substrates up to a dry matter content of 70% is also a decisive advantage to save energy required for the drying of the sewage sludge.

Evaluation of the process performance

Hydrothermal carbonisation is often referred to as a promising technology for the pretreatment of wet biomasses. For a technical application of this technology, an efficient process must be developed. With this objective, the HTC process was developed and optimised in the pilot plant at the HTC Innovation Campus Rheinmühle. An analysis of the mass and energy flows in the HTC pilot plant was carried out and enables the evaluation of the process performance. During the hydrothermal carbonisation of raw sludge, a mass yield of 79.4% and an energy yield of 78.5% were found in the HTC coal. In addition, a dry matter content of nearly 70% of the carbonised raw sludge could be achieved by mechanical dewatering.

The electrical and thermal energy demand of the process was investigated. When considering the whole system, a specific electricity demand of 36 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ per tonne of feedstock (without process water evaporation) and 47 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ (with evaporation) was found. The specific heat demand (useful energy) was 98 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (without evaporation) and 280 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (with evaporation). From a final energy perspective and only in the assessment of the HTC reactor part, a specific electricity consumption of 25 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ was found. In terms of heat consumption, 164 kWh/t (natural gas) was required at the HTC pilot plant. With an optimised heating system, a heat consumption of 102 kWh/t (natural gas) could be expected.

An analysis of three scenarios for the treatment of raw sludge allows to gain insight into the energetic impact of different treatment processes. A potential reduction of 23% in electricity consumption and 61% in heat consumption by using HTC compared to conventional sewage sludge treatment was determined.

Anaerobic digestion of the process water

The recycling of the HTC process water is an integral part of the HTC process. With the aim of recovering the energy contained in the process water in the best possible way, an anaerobic biological process should be sought for its treatment (biogas production). This would increase the environmental compatibility of the entire HTC process.

The feasibility of anaerobic process water degradation could be demonstrated in the present work, but its effectiveness was still very small. It is becoming apparent that not only components such as phenols and N-, O- or S-heterocycles impede anaerobic degradation, but also high concentrations of long-chain



fatty acids and amino acid condensation products (melanoidins) contribute to inhibition. The use of a biocoenosis adapted to these conditions will be crucial. The use of an anaerobic process requires that the achievable degradation (e.g. in terms of TOC) is of a magnitude comparable to other processes.

An in-depth understanding of the biological processes, including their inhibitions, is a prerequisite for the process-engineering design and optimisation of a biological process water treatment.

Furthermore, the degradability of the process water must already be taken into account when selecting the carbonisation conditions (HTC reactor), with the aim of forming the smallest possible quantities of substances that are difficult to degrade. For the overall process, a balance between maximum yield of HTC coal and minimum formation of substances that are difficult to use anaerobically should therefore be aimed for.

We would like to thank all those involved for their valuable cooperation and the SFOE for its support.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	4
Résumé.....	7
Abstract	10
Inhaltsverzeichnis	13
Ausgangslage	16
Ziele des Projektes	18
Theoretische Grundlagen – Randbedingungen	19
Hydrothermale Verfahren	19
Nährstoff- und Schwermetallverteilung	20
Einfluss der Karbonisierungszeit	20
Anlagentechnik.....	21
Ausbaustufen	21
Anlage 1.0	21
Anlage 2.0	22
Vorgehen zur Prozessoptimierung der HTC-Anlage	23
Anlagenkomponenten	24
Reaktor 24	
Neuer Rohrschlangenreaktor	27
Ausdehnungskompensatoren	28
Steuerung	29
Schneckenpumpen für Eintrag	29
Schneckenpumpe für Druckentspannung	30
Nachheizer - Aufheizung vor dem Reaktor	31
Wärmetauscher	31
Kohle-Wasser-Trennung	32
Peripherie	34
Ergebnisse und Diskussion	40
Beschreibung der Messkampagnen	40
Chemisch / physikalische Parameter	42
Elementaranalytik	42
Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik	47
Anaerober Abbau von Prozesswasser im Laborversuch	55
Beurteilung des anaeroben Abbaus im Festbett-Fermenter	56
Brennstoffeigenschaften der Kohle	60
Analyseergebnisse brennstoffrelevanter Parameter	60
Energetische Verwertung HTC-Karbonisate	66



Lagerung von HTC-Kohle.....	76
Massen- und Energieflüsse HTC Pilotanlage	77
Vergleich Klärschlammaufbereitung	84
Energetische Verwertung des Klärschlammes	88
Schlussfolgerungen	93
Anlagenkonzept.....	93
Ökologische und rechtliche Aspekte	93
Prozesserfahrungen	94
Optimierungspotenzial.....	94
Kohle / Wasser-Trennung: Fraktionierung & Zusammensetzung	95
Verbesserung der Prozessbedingungen durch den Ausbau der Pilotanlage	96
Analytische Prozesskontrolle	96
Nährstoff- und Schwermetallverteilung	96
Anaerober Abbau von HTC Prozesswasser	97
Wahl des Ausgangssubstrates.....	97
Produktion und Extraktion von Wertstoffen.....	98
Energetische Verwendung des Karbonisats	98
Bewertung der Prozessleistung	99
Ausblick und künftige Umsetzung	100
Literaturverzeichnis	103
Abkürzungsverzeichnis	105
Anhang	106
A Beschreibung Messmethoden	106
A1 Nährstoff- und Schwermetallverteilung.....	106
A2 ICP-OES Messungen.....	106
A3 Total-Stickstoff Messungen in Flüssig- und Feststoffproben	106
A4 Phenolgehalt	106
A5 Messmethode GC-MS Analytik.....	107
A6 Trockensubstanz und pH	108
A7 Einfluss der Karbonisierungszeit.....	108
A8 Brennstoffrelevante Eigenschaften	109
A9 Elementarzusammensetzung, Heizwert und Brennwert.....	109
A10 Wassergehalt	110
A11 Flüchtige Bestandteile.....	111
A12 Aschegehalt	111
A13 Fixer Kohlenstoff	111
A14 Schüttdichte	112
A15 Ascheschmelzverhalten	112
A16 Grenzwerte nach der Amtsverfügung (ANU) Werte bezogen auf 5% Restsauerstoff.	113
A17 Pelletierung des Karbonisats	114
A18 Umbau zu einer kontinuierlichen Pyrolyseanlage mit gestufter Gasverbrennung	115



A19	Lagerbarkeit	117
B	Diverse Dokumente	122
B1	Betriebsbewilligung	122
B2	Messkampagne Umweltamt Graubünden vom Januar 2019	123
B3	Untersuchungsberichte Firma Bucher Unipektin	124
B4	Versuch Arnold Vakuumeindampfer September 2020	129
C	Analysendaten	132
C1	GÜ-GR-01: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	132
C2	FS-01: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	133
C3	FS-02_pH4: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	134
C4	FS-02_pH5: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	135
C5	FS-02_pH7: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	136
C6	RS-01_pH4: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	137
C7	RS-01_pH7: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	138
C8	FS-B-01_60: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	139
C9	FS-B-01_60S: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	140
C10	FS-B-01_120: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	141
C11	FS-B-01_120S: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	142
C12	FS-B-01_240: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	143
C13	FS-B-01_240': Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	144
C14	FS-B-01_240S: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	145
C15	RS-02: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte	146
D	Stoffbilanzierung	147
D1	FS-02_pH4: Stoffbilanz	147
D2	FS-02_pH5: Stoffbilanz	148
D3	FS-02_pH7: Stoffbilanz	149
D4	RS-01_pH4: Stoffbilanz	150
D5	RS-01_pH7: Stoffbilanz	151
D6	FS-B-01_60: Stoffbilanz	152
D7	FS-B-01_60S: Stoffbilanz	153
D8	FS-B-01_120: Stoffbilanz	154
D9	FS-B-01_120S: Stoffbilanz	155
D10	FS-B-01_240: Stoffbilanz	156
D11	FS-B-01_240': Stoffbilanz	157
D12	FS-B-01_240S: Stoffbilanz	158
D13	RS-02: Stoffbilanz	159
E1	Erweiterte Daten zur chemischen Zusammensetzung	160
F1	Bilddokumentation	165



Ausgangslage

In der Schweiz fallen grosse Mengen organischer Reststoffe an, deren Verwertung nicht immer befriedigend geregelt ist. Abbildung 1 (Thees *et al.* 2017) zeigt die verschiedenen Potenziale der jährlich anfallenden Biomassen in der Schweiz. Die verschiedenfarbigen Quadrate stellen jeweils das theoretische (T), das nachhaltige (N) und das zusätzlich nutzbare (Z) Potenzial der verschiedenen Biomassen dar.

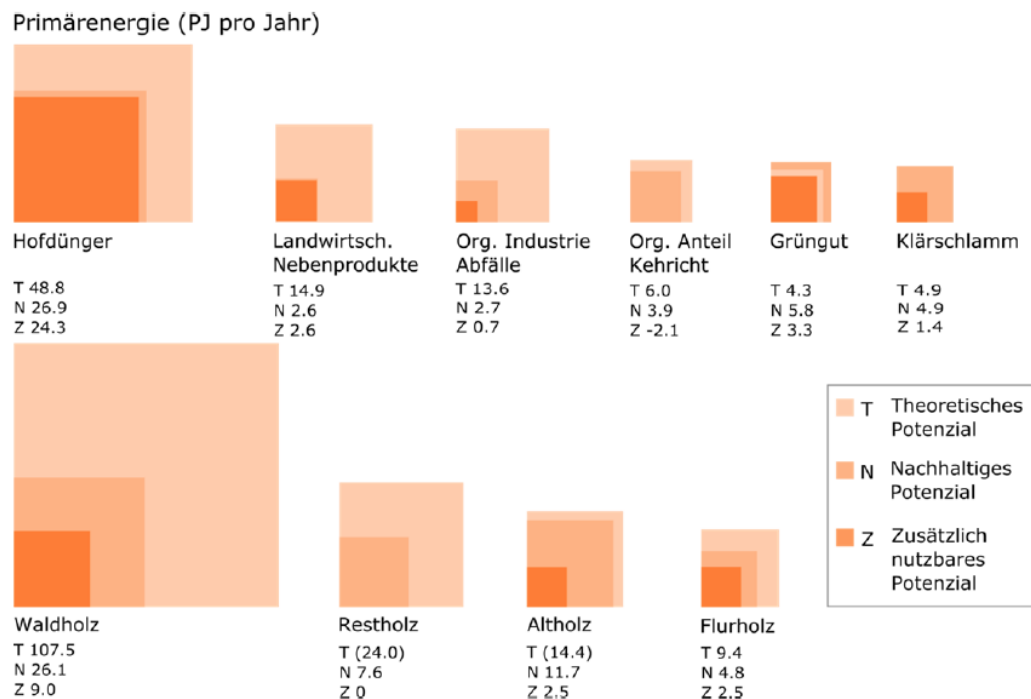


Abbildung 1: Primärenergiepotenziale der Schweiz in Petajoule (PJ) pro Jahr (Thees *et al.*, 2016)

Allein beim Hofdünger kommen somit jährlich ca. 24.2 Mio. Tonnen (entspricht theoretischem Potenzial, Frischsubstanz) zusammen, welcher nicht immer sinnvoll, das heisst zum richtigen Zeitpunkt und in der richtigen Menge auf nahegelegenen Landwirtschaftsflächen ausgebracht wird. Bei begrenzter Lagerkapazität führt dies unter Umständen zu nicht zeitgerechtem Austrag und/oder weiten Transportwegen. Nährstoffüberschüsse in Regionen mit intensiver Nutztierhaltung sind auf Grund der Grundwasserbelastung ein zunehmendes Problem. In der Schweiz und auch in Deutschland werden Hofdünger bereits im grösseren Rahmen in Ackerbauregionen abtransportiert.

Um feuchte und nasse Biomasse-Reststoffen energetisch nutzen zu können, stellt sich stets die Herausforderung der Entwässerung und Trocknung. Eine Möglichkeit, solche Biomassen energieeffizient zu entwässern und als alternativer Energieträger verfügbar zu machen, bietet die Technologie der hydrothermalen Karbonisierung (HTC). Diese wandelt feuchte Biomassen, wie Klärschlamm, in ein kohleähnliches Produkt um, welches hydrophobe Eigenschaften aufweist und sich somit gut entwässern lässt (Wirth *et al.* 2011). Allein in der Schweiz entstehen pro Jahr ca. 8'700'000 Tonnen Frischklärschlamm mit einem Trockensubstanz-Gehalt von 3 - 4 % (Gewichts-%). Bei diesen Schlämmen ist das HTC Potential besonders hoch.

Das kontinuierliche HTC-Verfahren, welches unterschiedliche/ungenutzte Biomassen verarbeiten kann, erfüllt alles, was in der Energiestrategie 2050 gewünscht und kommuniziert worden ist. Mit dem HTC-Verfahren besteht die Möglichkeit, Biokohle dort zu gewinnen, wo Biomasse anfällt. Wir nutzen so unsere natürlichen Ressourcen, schaffen Arbeitsplätze und leisten einen entscheidenden Beitrag zur Energiewende.



Abbildung 2: Pilotanlage zur hydrothermalen Karbonisierung am Innovationscampus in der Rheinmühle, Chur.
Stand April 2018



Ziele des Projektes

Das Ziel des Pilotprojekts bestand darin, einen Prozess zu entwickeln, der organische Reststoffe auf umweltfreundliche, klimaschonende und hygienische Weise umwandelt und sowohl eine energetische Nutzung als auch eine Rückführung von Pflanzennährstoffen für die Landwirtschaft ermöglicht. Kernstück des Vorhabens war die Optimierung der bestehenden HTC Anlage am Innovationscampus Rheinmühle mit der Absicht, (1) die Anlage bezüglich Energieeffizienz, Austragssystem und Steuerung zu optimieren, (2) die Verteilung von Pflanzennährstoffen (N, P, ...) zwischen Kohle und Prozesswasser in Abhängigkeit vom Karbonisierungsprozess zu untersuchen und wenn möglich zu beeinflussen und (3) die Verwertungsmöglichkeit des produzierten Prozesswassers in der Biogasanlage zu untersuchen. Ein längerfristiges Ziel, das nicht innerhalb dieses Projekts untersucht wurde, ist die Rückgewinnung der Nährstoffe und deren Rückführung in den landwirtschaftlichen Stoffkreislauf.

Die Optimierung der Churer HTC Anlage und der damit verknüpften Prozesse wurde wissenschaftlich begleitet und dokumentiert von der ZHAW und FHNW. Zum Ende des Projekts soll aus den Ergebnissen und technischen Neuerungen ein industriell verkaufsfähiger Demonstrationsreaktor mit Leuchtturmpotenzial konstruiert und gebaut werden können, um in einem Folgeprojekt mit Leuchtturmcharakter eingesetzt zu werden. Für den Bau und die Vermarktung der zukünftigen HTC-Reaktoren ist die Firma Gregio AG aus Chur zuständig.

Zusammengefasst ergeben sich folgende Hauptziele:

- Optimierung der Prozesse, um dann eine marktfähige 2.0 Anlage bauen zu können
- Überführung dieser Anlage in ein Leuchtturmprojekt
- Effiziente Verwertung des Prozesswassers aufzeigen
- Energiesparende Lösung für Klärschlammverwertung
- Schnittstelle zu Phosphorprojekt Klärschlamm und Nährstoffrecycling
- Technologietransfer zu GRegio AG für Bau und Vermarktung der Anlagen in der Schweiz. Damit Schaffung von Arbeitsplätzen und Ressourcennutzung

Theoretische Grundlagen – Randbedingungen

Hydrothermale Verfahren

Das Hauptziel beim hydrothermalen Verfahren ist die Reduktion der Molekülgrösse und/oder des Sauerstoffgehalts, wobei aufgrund Letzterem eine Erhöhung des Brennwertes im Endprodukt resultiert. Abbildung 3 zeigt schematisch die drei wichtigsten Verfahren hydrothermale Karbonisierung (HTC), hydrothermale Verflüssigung (HTL) und hydrothermale Vergasung (HTG) sowie deren Hauptprodukte (Kaltschmitt et al., 2016). Diese Prozesse zeichnen sich im Wesentlichen dadurch aus, dass sie unter erhöhtem Druck und Temperatur in Anwesenheit von Wasser stattfinden. Das im vorliegenden Projekt angewendete HTC-Verfahren läuft typischerweise in einem Temperaturbereich von 180 bis 250 °C und einem entsprechenden Dampfdruck zwischen 10 bis 40 bar ab. Dabei kann die Reaktion je nach Ausgangsmaterial nur wenige Minuten bis einige Stunden dauern. Feuchte oder wässrige Biomasse-Reststoffe werden im Prozess in eine energiereiche Kohle umgewandelt, wobei ein Grossteil des Inputmaterials als Prozesswasser zurückbleibt.

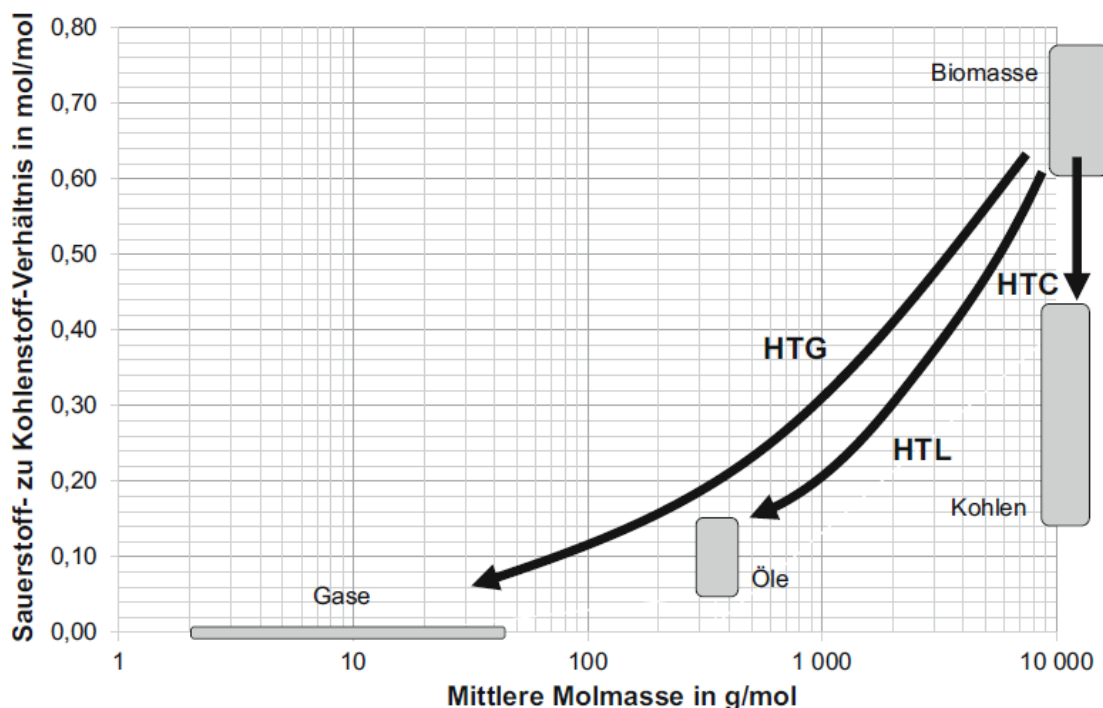


Abbildung 3: Reduktion des Sauerstoffgehalts und der Molekülgrösse bei hydrothermalen Verfahren (Vogel in Kaltschmitt et al., 2016)

Nach der Richtlinie des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI 3933, 2017) werden Biomasseprodukte aus thermochemischen Umwandlungsprozessen wie HTC, Pyrolyse oder auch Torrefizierung als Karbonisate bezeichnet. Nachfolgend werden die Produkte der hydrothermalen Karbonisierung als HTC-Karbonisate (Kohle) und Prozesswasser bezeichnet.



Nährstoff- und Schwermetallverteilung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Studie ist die Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen für die Landwirtschaft zu untersuchen. Hierfür wurde die Verteilung der Nährstoffe und Schwermetalle in den entstehenden Endprodukten der hydrothermalen Karbonisierung von Gülle-Gärresten und Klärschlämmen (Roh- und Faulschlamm) ermittelt. Die während des Prozesses entstehenden Produkte Kohle und Prozesswasser wurden auf ihre Nährstoffgehalte (Phosphor und Stickstoff) und Schwermetalle (Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink) untersucht. Für Klärschlamm gilt gemäss der Abfallverordnung VVEA (am 1. Januar 2016 in Kraft getreten) zudem ab 2026 eine Pflicht zur Phosphorrückgewinnung. Aktuell liegt die vorgesehene Rückgewinnungsquote bei mindestens 50%.

Einfluss der Karbonisierungszeit

Gemäss Reza et al. (2016) wurde bei der Karbonisierung von Kuhdung festgestellt, dass mit einer Steigerung der Reaktionszeit die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor vermehrt an die Kohle adsorbiert werden. In einer Versuchskampagne mit Faulschlamm soll im Labor untersucht werden, wie sich die Karbonisierungszeit auf die Phosphor- und Stickstoffverteilung und Phosphorlöslichkeit bei der Separation mit und ohne Säurezugabe auswirkt. Bei der Separation kommt die Laborpresse Bucher Twist Test zum Einsatz (Abbildung 4).

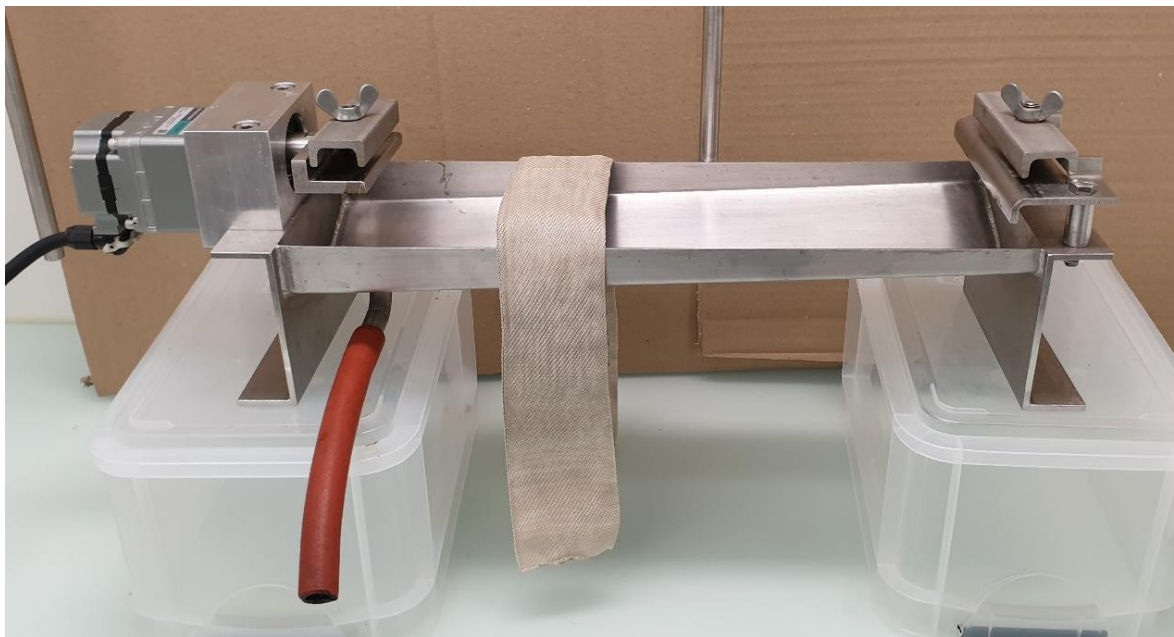


Abbildung 4: Laborpresse Bucher Twist Test mit Filterschlauch (Filtertuch W08-100) und Auslassschlauch für Filtrat.

Anlagentechnik

Ausbaustufen

Anlage 1.0



Abbildung 5: Anlage 1.0 von Grenol mit Vorrattank (hinten rechts).

Die HTC Anlage 1.0 bestand aus 4 Hauptkomponenten. Es sind dies:

- Wärmetauscher
- Reaktor mit Heizmantel
- Kohle- Wasser Trennung
- Prozesswasseraufbereitung

Der Wärmetauscher bestand aus einem Doppelmantelrohrsystem. Innen befindet sich das Substrat in DN 50 und aussen als Wärmeträger Wasser in einem Drucksystem bis 30 bar mit Expansion. Das System hat sich bewährt und wurde weiterentwickelt.



Der Reaktor bestand aus einem 600 mm dicken und 2.5 m³ fassenden Rohr mit 22 mm. Wandstärke, in dem zwei getrennte Aluminiumschnecken die Anbackungen abkratzten. In der Mitte war der Reaktor getrennt und ein Dom nahm die ganzen entstandenen Gase auf. Das Rohr war als Doppelmantel ausgeführt. Aussen wurde mit ca. 270° heissem Thermalöl aufgeheizt. Das System machte massive Probleme und musste komplett überarbeitet werden.

Die Kohle Wasser-Trennung wurde mit einem Wendefilter mit 100-200 Mikrometer feinem Sieb bewerkstelligt. Das System setzte sich sehr schnell zu und es musste ersetzt werden.

Für die Prozesswasseraufbereitung wurde eine anaerobe Festbettvergärungsanlage installiert. Die Anlage der Firma Flexbio hat das Potenzial, die Ziele zu erreichen.

Anlage 2.0



Abbildung 6: Anlage 2.0 mit neuem Reaktoraufbau.

Die HTC Anlage 2.0 besteht aus 5 Hauptkomponenten. Es sind dies:

- Wärmetauscher
- Heizsystem Rohrschnecke mit Heizmantel
- Rohrreaktor

- Kohle- Wasser Trennung
- Prozesswasseraufbereitung

Der Wärmetauscher besteht aus einem Doppelmantelrohrsystem. Das System hat sich bewährt und wird so in Zukunft verwendet.

Das Gesamtsystem wurde grundlegend überarbeitet und der Heizprozess vom Reaktionsprozess getrennt. Nach dem Wärmetauscher wird nun in einem 150 mm dicken Doppelmantelrohr aufgeheizt. Eine Schnecke sorgt wie beim grossen Reaktor für Kontinuität und kratzt die Anbackungen ab. Mit dem massiv verringerten Volumen ist aber keine lange Reaktionszeit mehr möglich, dafür ist aber die Effizienz beim Aufheizen sehr viel besser. Auch die Verstopfungen sind mit dem neuen System verschwunden.

Der Reaktor besteht nun aus einer rund 2'500 m langen Rohrschlange. Die Rohrschlange ist in einem komplett isolierten Container eingebaut. Das Volumen fasst neu rund 5.4 m³. Das Reaktorvolumen kann sehr einfach angepasst werden. Somit sind mit diesem Reaktor mit demselben Durchfluss verschiedenen Karbonisierungszeiten möglich.

Mit der Firma Bucher Unipektin aus Niederweningen in der Schweiz wurde ein idealer Partner gefunden, um den karbonisierten Klärschlamm mittels Schlauchpresse zu entwässern. Das System hat sich bereits sehr gut bewährt und wird in künftigen Projekten eingesetzt. Für die faserhaltigen Inputstoffe haben wir einen Kolbenpressfilter Prototyp entwickelt, der noch in der Erprobungsphase steht.

Wir setzen weiterhin auf die Lösung mit der anaeroben Aufbereitung und haben dazu eine Nachbehandlungsanlage konstruiert. Diese besteht aus einem Feststoffabscheidesystem und einem Ammoniakstripper. Als Alternative dazu zeigte sich, dass das Arnold Vakuum-Eindampfverfahren sehr gut für das Prozesswasser eignet. Die Anlage benötigt zwar mehr Energie, kann aber mit Prozessabwärme betrieben werden.

Vorgehen zur Prozessoptimierung der HTC-Anlage

Die geplanten Arbeiten von Januar bis April konnten sehr speditiv erledigt werden. Die Anlage konnte am 10.04.2018 in Betrieb genommen und damit der Meilenstein 1 "Inbetriebnahme nach Optimierung der Anlage" erreicht werden. Die HTC-Pilotanlage wurde unter den angestrebten Prozessbedingungen von rund 200 °C und 20 bar betrieben. In Testphasen zwischen April bis August war die Anlage immer wieder in Betrieb, musste jedoch aufgrund verschiedener Störungen zeitweise ausgeschaltet werden. Für die Beheizung wurden gesamthaft ca. 9'000 m³ Erdgas verbraucht, dies entspricht einer Betriebszeit von 1'285 Stunden. Die einzelnen Bausteine und Schritte sind im Anschluss ausführlich dokumentiert. Zu Beginn wurde die Anlage mit Rindergülle betrieben, was zu einer starken Ausgasung von Ammoniak im Reaktor führte, worauf auf Gülle-Gärreste (aus 80 % Gülle und 20 % Speiseresten) umgestellt wurde. Klärschlamm, explizit ausgefauter Klärschlamm oder auch Faulschlamm genannt, konnte aufgrund des Bewilligungsverfahrens erst im November eingesetzt werden. Der Betrieb mit Faulschlamm erwies sich als deutlich einfacher.

Es traten viele Störungen auf, die uns vieles über weitere Änderungen und Prozessführung bzw. das Anlagenkonzept gelehrt haben. Im Juni 2018 wurde das Engineering-Unternehmen Inventa Fischer (Thyssen Krupp) mit einer Gesamtplanung beauftragt. Dabei wurde das Anlagekonzept und die Stoffflüsse definiert. Die Anlage wurde in die vier Hauptkomponenten Vorwärmer, Nachheizer, Reaktor



und Kohle-Wasser-Trennung unterteilt. Der Optimierungsbedarf des gesamten HTC-Prozesses wurde, basierend auf den bisherigen Erfahrungen mit sämtlichen Beteiligten, analysiert und ist in die Planung eingeflossen.

Anlagenkomponenten

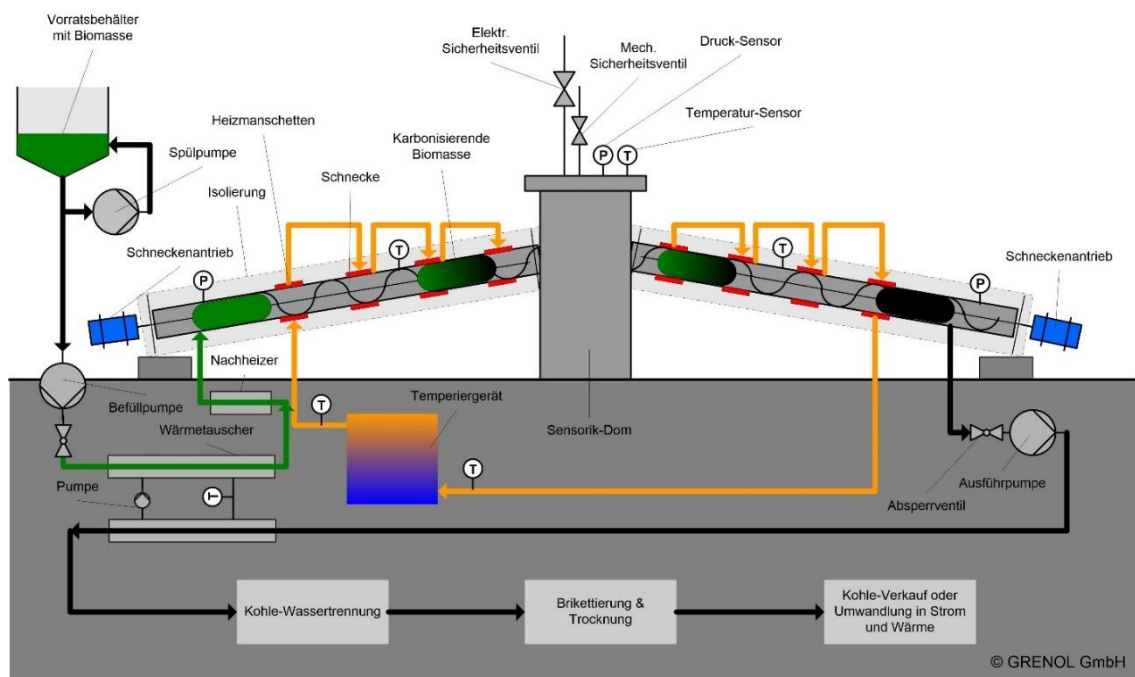


Abbildung 7: Schematische Darstellung der HTC-Anlage mit den wesentlichen Komponenten

Reaktor

Die neue Platzierung der Anlage führte zu Verstopfungen in der Reaktorschnecke. Die Schnecke musste insgesamt 8 Mal ausgebaut werden.



Abbildung 8: Verstopfte Schnecke



Abbildung 9: Defekte abgedrückte Schneckenwendel

Nach jeder Verstopfung wurde jeweils ein Eingriff an der Anlage vorgenommen. Prozessparameter wurden geändert und die Leitungsführung wurde angepasst. An der Schneckenwendel wurden drei Modifikationen vorgenommen. Zuerst wurde die Wendel verlängert und ein Schaber angeschweisst mit dem Ziel, das Austrittsloch zu reinigen. Anschliessend wurde ein neuer dickerer Wendel montiert. Zuletzt wurde eine Gegenwendel (Abbildung 10) angeschweisst und das Austrittsloch im Deckel verschlossen. Der Austritt ist nun unten im Reaktor (Abbildung 11).



Abbildung 10: Gegenwendel bei Schnecke



Abbildung 11: Neuer Austrag unten

Trotz all dieser Modifikationen trat im August 2018 wieder eine Verstopfung auf. Nachdem die komplette Anlage zerlegt wurde, hatten wir festgestellt, dass sich die Abdeckbleche unter dem Dom mit Kohlepartikeln zugesetzt hatten. Dies führte dazu, dass der Füllstand des Reaktors nicht zuverlässig gemessen werden konnte und der Reaktor regelmässig auskochte. Das Blech, welches Schaumbildung im Dom verhindern soll, wurde entfernt. Dadurch mussten sämtliche Rohrabgänge und Instrumente im Dom angepasst und ersetzt werden (Abbildung 12). Zudem wurde versucht, durch den Einbau einer Hochdruckreinigungsdüse im Dom allfällige Probleme zu beseitigen, was sich allerdings als nicht zielführend erwies. Durch die Verwendung von neuen Membrandruckschaltern und einer modifizierten Höhenstandmesssonde konnte der Betrieb stabilisiert werden.

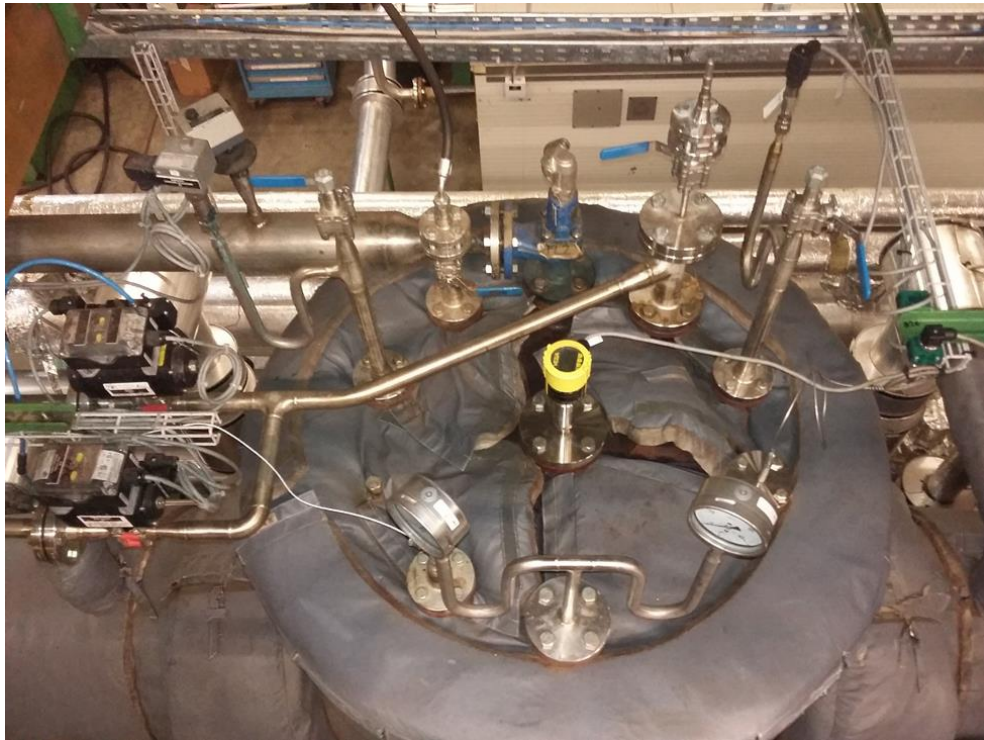


Abbildung 12: Domdeckel mit neuer Instrumentierung

Trotz all dieser Massnahmen stellte sich das System als zu anfällig dar und es musste grundlegend überholt werden.



Abbildung 13: Alter Reaktordom



Abbildung 14: Schneckenrohr 600 mm

Neuer Rohrschlangenreaktor

Auf Grund vieler tausend Betriebsstunden Erfahrungen und Erkenntnisse mit den bisherigen Anlagen wurde der neue Reaktor ausgelegt.

- Effiziente Wärmedämmung, damit im Reaktor möglichst wenig Wärmeverluste entstehen.
- Modularer Aufbau des Systems. Dadurch ist das Reaktor-Volumen an die Bedürfnisse des Kunden anpassbar.
- Kein Austragskonzeption aus grossem Durchmesser mehr notwendig.
- Kein Dom für Ausdehnung mehr. Daher keine Probleme mit Ablassen von verunreinigtem Heissdampf.
- Dem Umstand der Ausdehnungsflexibilität wurde an anderer Stelle Rechnung getragen (Know-how).
- Dem Umstand mit der Gasbildung / Entgasung wurde an anderer Stelle Rechnung getragen (Know-how).

Der neue Reaktor ist als Rohrschlange ausgelegt. Man sieht in der Abbildung 15 den modularen Aufbau sowie auf Abbildung 16 die sehr effiziente Isolierung auch zwischen den Rohren. Bei eventuellen Verstopfungen ist der Zugang zu den Rohren sehr einfach. Es muss jeweils nur ein rund 12.0 m langes gerades Rohr gereinigt werden.



Abbildung 16: Aussenpaneelen und Schüttisolation



Abbildung 15: Modularesystem des neuen Reaktors

Der neue Reaktor war vom 12.9-19.9.2019 über eine Woche im Dauerbetrieb. Die ersten Tage über mit Wasser, um das ganze Verhalten der Ausdehnungen und auch der Steuerung kennenzulernen. Nach einigen Anpassungen an der Steuerung wurde dann auf Gülle mit ca. 12% TS umgestellt und es konnte ein rund 60 Std langer Dauertest gemacht werden.

- Die Anlage ist viel einfacher zu fahren ohne den Gasdom
- Die getroffenen Massnahmen betreffend Entgasung haben sich bewährt. Es sind diesbezüglich keine Probleme aufgetreten.
- Bei demselben Durchsatz konnte der Energieaufwand bei der Thermalölheizung um über 30 % reduziert werden.
- Auch elektrisch haben wir weniger Energiebedarf.

Im Januar 2020 konnte dann ein weiterer Dauerbetrieb gefahren werden. Es traten keine Verstopfungen auf. Der letzte Dauertest war dann im August 2020, ebenfalls ohne Probleme. Die angestrebten Verbesserungen wurden vollumfänglich erreicht.



Abbildung 18: Neue Rohrre-aktorgeometrie



Abbildung 17: Isolierter Reaktor

Ausdehnungskompensatoren

Der neue Reaktor wurde ohne ein Gassammelsystem gebaut. Eine Aufgabe des Gasdoms war aber auch die Ausdehnungskompensation. Dies hatte immer gut funktioniert. Dafür musste eine Lösung her. Vor allem beim Anfahren mit Wasser machte sich die fehlende Kompensation bemerkbar. Weil kein Puffer vorhanden ist, reagiert das System empfindlich aufsteigenden Druck. Das Regelventil konnte den Druck nicht einregeln, es kam sehr schnell zum Abschalten der Anlage wegen Überdruckalarm. Wir haben deswegen drei Stickstoffkompensatoren parallel in die Druckleitung eingebaut.

Das Volumen wurde so gewählt, dass ca. 30 Sekunden Druckanstieg kompensiert werden. So kann sich das System selbstständig einpendeln, ohne dass die Anlage auf Überdruck geht.

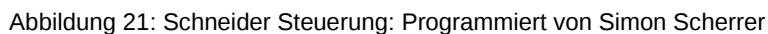


Abbildung 20: Stickstoffkompensatoren



Abbildung 19: Einbau einer Syphonleitung

Die Steuerung wurde im Zuge des Reaktorersatzes komplett neu angelegt. Im neuen Reaktor wurde auf einen Dom für die Gasansammlung verzichtet. Dadurch wurde die Überwachung des Höhenstands und regelmässige Gasabfuhr überflüssig. Gemäss den bereits gemachten Erfahrungen wurde die Anlage neu parametrisiert und ausgerichtet. Der Durchfluss wird nun über einen Messumformer erfasst und steuert die Pumpe.



Für den Eintrag wird eine Wangen Schneckenpumpe eingesetzt. Ausgelegt auf 20 %TS ist sie bei tieferen TS-Gehalten sehr schlupfanfällig. Bei höheren TS-Gehalten neigt das Substrat trotz Rührwerk zum Absetzen, was bei den tiefen Durchflussmengen der Pumpe immer wieder zu Verstopfungen in der Ansaugkomponente führte. Deshalb wurde bei der Ansaugkomponente eine zusätzliche Pumpenspülung installiert. Abbildung 22 zeigt die neue Schneckenpumpe und Abbildung 23 den eingebauten Spülstutzen. Erst mit der neuen Pumpe und Spülvorrichtung war ein störungsfreier Betrieb mit höheren TS-Gehalten möglich. Das Ziel wurde so vollumfänglich erreicht.



Abbildung 22: Neue Wangen Schneckenpumpe



Abbildung 23: Spülleitungspumpe beim Eintrag

Schneckenpumpe für Druckentspannung

Der durch die Eintragspumpe erzeugte Druck von 20 Bar muss am Ende des Prozesses nach dem Wärmetauscher wieder entspannt werden. Dazu wurde in Deutschland eine Schleuse mit 2 Kugelhähnen eingesetzt. Das System war sehr verschleissanfällig und laut. Ein kontinuierlicher Betrieb war nicht möglich. Um eine kontinuierliche Entspannung zu gewährleisten, wurde eine rückwärts betriebenen Schneckenpumpe eingebaut. Das System funktioniert grundsätzlich gut, neigt aber beim Eintrag zu Verstopfungen, die nicht kontrolliert werden können. Dies vor allem beim Einsatz von sehr faserhaltigen Materialien. Darum forcierten wir dafür die Kohle-Wasser-Trennung direkt nach dem Reaktor. So kann der Druck über das vorhandene Entspannungsventil abgelassen werden.

Das Ziel wurde insofern erreicht, als dass die Pumpe einen stabilen Betrieb bei Klärschlamm zugelassen hat. Es ist aber aufgrund der Verstopfungsanfälligkeit für faserhaltige Materialien wie Gülle das falsche System.



Abbildung 24: Neue Wangen Entspannungspumpe mit Spülleitungshahn (oben das weisse Entspannungsventil)

Nachheizer - Aufheizung vor dem Reaktor

Das Wärmemanagement der Anlage ist ein sehr wichtiger Parameter für einen effizienten Betrieb. Das Aufheizen der vorerwärmten Biomasse erfolgte bisher über die Heitzaschen des 600 mm dicken Rohres vom Reaktor. Das ist sehr ineffizient, weil die Wärme über die grossen Distanzen nur schlecht übertragen werden kann. Deshalb wurde dasselbe Patent der Grenol genutzt und eine neue Reaktorschnecke in einer viel kleineren Dimension gefertigt. So trennen wir das Aufheizen von der Reaktion. Während beim Aufheizprozess ein möglichst grosser Wärmeübergang sehr wichtig ist, muss bei der Reaktion ein grosses Volumen vorhanden sein, um die Karbonisierung der Biomasse zuzulassen. Dies steht in einem Gegensatz zueinander.

Der neue Nachheizer besteht - wie der grosse Reaktor auch - aus einem Doppelmantelrohr, das aussen mit 270 °C heissem Thermalöl beheizt wird. Damit die Biomasse nicht an den heissen Flächen anbrennt, kratzt eine kontinuierlich laufende Vollschncke die Kruste ab. Durch den viel kleineren Durchmesser kann die Biomasse bedeutend schneller aufgeheizt werden. Das System hat sich bestens bewährt. Die Heizleistung konnte verdoppelt werden.



Abbildung 25: Neuer Nachheizer Generation I



Abbildung 26: Neuer Austrag Nachheizer

Wärmetauscher

Der jetzige Wärmetauscher ist im Doppelmantel ausgeführt. Dabei wird die Wärme erst vom heissen Kohleschlamm an einen Wasserkreislauf abgegeben. Anschliessend wird durch dieses Wasser das Substrat in einem zweiten Wärmetauscher aufgeheizt. Leider sind die Rohre zu eng aneinandergeschweisst, so dass Rost die Wärmetauscherleistung je länger je mehr negativ beeinflusst. Der Wärmetauscher wurde im Projekt einer Revision unterzogen und der Rost möglichst gut entfernt.



Abbildung 27: Aussenansicht jetziger Wärmetauscher



Abbildung 28: Innenansicht jetziger Wärmetauscher

Dazu hatten wir festgestellt, dass die Expansionsbehälter für das Wasser zu klein ausgelegt waren. Der Ersatz dieser Expansionsbehälter hatte zu einem viel besseren Ergebnis geführt. Der Wärmetauscher der nächsten Generation wird in derselben Ausführung gebaut werden, nur mit einer besseren Verarbeitung. Demnach konnte auch dieses Ziel erreicht werden.



Abbildung 29: Neues, grösseres Expansionsgefäß für maximale Ausdehnung des Wassers. (a) Ansicht von der Seite; b) Ansicht von vorne)

Kohle-Wasser-Trennung

Ziel der Investition ist ein Trennungssystem gleich hinter dem Reaktor zu konstruieren. Der vorhandene Druck von 20 bar soll dafür genutzt werden. Um dies zu erreichen, wurden einige Verfahren (u.a. Kantenspaltfilter und Vakuumseparation) getestet, welche leider alle nicht die gewünschten Eigenschaften zeigten, dafür viele Erkenntnisse über die Entwässerbarkeit und das Verhalten des Kohleschlammes geliefert haben.

Der Kohleschlamm tritt in einen robusten Filterkorb ein und dieser füllt sich auf. Die Kohlepartikel werden zurückgehalten. Die Kohle aus Gülle- und Gärresten ist extrem wasserdurchlässig. Somit bildet die Kohle selber die Filterfunktion. Es entsteht eine feste Masse im Filter, fast ohne Differenzdruck zur nachfolgenden Entspannung. Ist der Filter voll, wird er dann von einem Hydraulikzylinder ausgedrückt und direkt in ein Rohr gepresst (Abbildung 30)

Der Prototyp wurde Mitte Dezember 2018 eingebaut (Abbildung 31). Das Sieb wurde mit 2 mm Rundlöchern gefertigt. In den kommenden Monaten wurde die neue Kohle-Wasser-Trennung intensiv getestet.

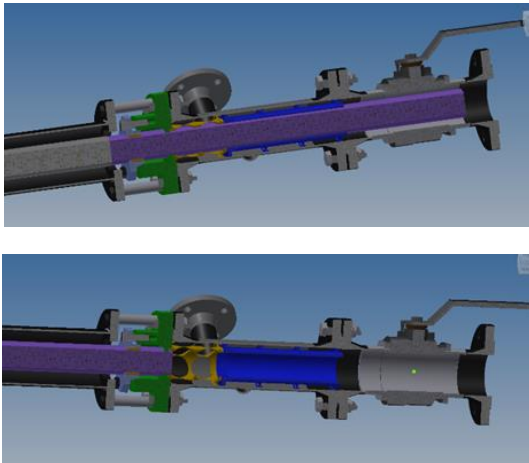


Abbildung 30: Prinzip-Skizze Kohle-Wasser-Trennung



Abbildung 31: Kohle-Wasser Trennung Prototyp I

Der gebaute Filter weist folgende Merkmale auf:

- Gute Entwässerbarkeit der HTC-Kohle ausnutzen
- Trennsystem nach dem Reaktor – Ausnutzung des Systemdrucks (~20 Bar)
- Prototyp: Filterkorb (2-4 mm) mit Hydraulikzylinder
- Vollautomatischer Betrieb möglich

Wir konnten den Filter bei unserem 60-Std-Gülleversuch am 17.09.2018 erfolgreich testen. Das System ist vorläufig auf Handbetrieb und noch nicht in der Systemsteuerung integriert. Es ist gelungen, einen Filterkuchen aufzubauen und einen briketteähnlichen Feststoff zu erzeugen (ca. 50% TS).

Im Frühjahr 2019 konnten weitere Tests absolviert werden. Mit Klärschlamm funktioniert der Filter nicht, da die Filtereigenschaften der Klärschlammkohle wegen dem hohen anorganischen Anteil schlechter sind. Wir haben den Siebkorb mit verschiedenen Lochgrößen gefertigt und auch getestet. Da wir ab 2019 aber fast nur noch mit Klärschlamm gefahren sind, musste die Entwicklung des Filters zurückgestellt werden.

Wir werden nun weitere Modifikationen anbringen und den Filter noch weiterentwickeln. Wir sind mit diesem System auf dem richtigen Weg.



Abbildung 32: Ausgepresste Kohle ca. 50% TS. (a) Austrag bei Presse; b) Kohlepresskuchen)

Peripherie

Um die gesamte Prozesskette um die HTC-Anlage zu schliessen, bedarf es weiterer Anlagen, in die investiert wurde. Denn die weitere Behandlung des Prozesswassers sind wichtige Bausteine in der HTC-Prozesskette.

Flexbio Biogasanlage mit Nachbehandlung des Prozesswassers

Nach der Kohle-Wasser Trennung bleibt ein organisch belastetes Prozesswasser (ca. 1 % oTS) zurück, welches Inhaltsstoffe aufweist, die sich dem schnellen aeroben oder anaeroben Abbau widersetzen oder hemmend wirken können. In früheren Versuchen im Labormassstab wurde durch die ZHAW bereits nachgewiesen, dass HTC-Prozesswasser erhebliche Hemmwirkungen auf den mikrobiologischen Abbau aufweist, nach entsprechender Adaptation jedoch anaerob mässig bis gut abgebaut werden kann (BAFU 2013). Für den Nachweis des anaeroben Abbaus und zur Erarbeitung entsprechender Dimensionierungsparameter wurde im Projekt eine 20 m³ Festbett-Fermenteranlage angeschafft und installiert. Das Prozesswasser wird anaerob biologisch abgebaut und danach mit einer Nachbehandlungsanlage weiter aufgereinigt.

Als anaerobe Abbaustufe dient eine Containeranlage der Firma FLEXBIO Technologie GmbH, Göttingen. Der Festbettreaktor (Abbildung 33) besteht aus drei parallel geschalteten Kammern mit einem Arbeitsvolumen von 20 m³ und einer Bewuchsoberfläche von 660 m². Zur Behandlung des produzierten Biogases wird gegenwärtig eine aerobe Biofiltration (biologische Abluftbehandlung) eingesetzt.

Im Bereich der Nachbehandlung besteht eine Zusammenarbeit mit der Firma VTA Schweiz. Es wurden verschiedene Versuche mit Flockungsmitteln gemacht und eine Siebanlage zur Abtrennung der Flocken gebaut. Die ersten Versuche waren erfolgreich.



Abbildung 33: Flexbio Festbettfermenter

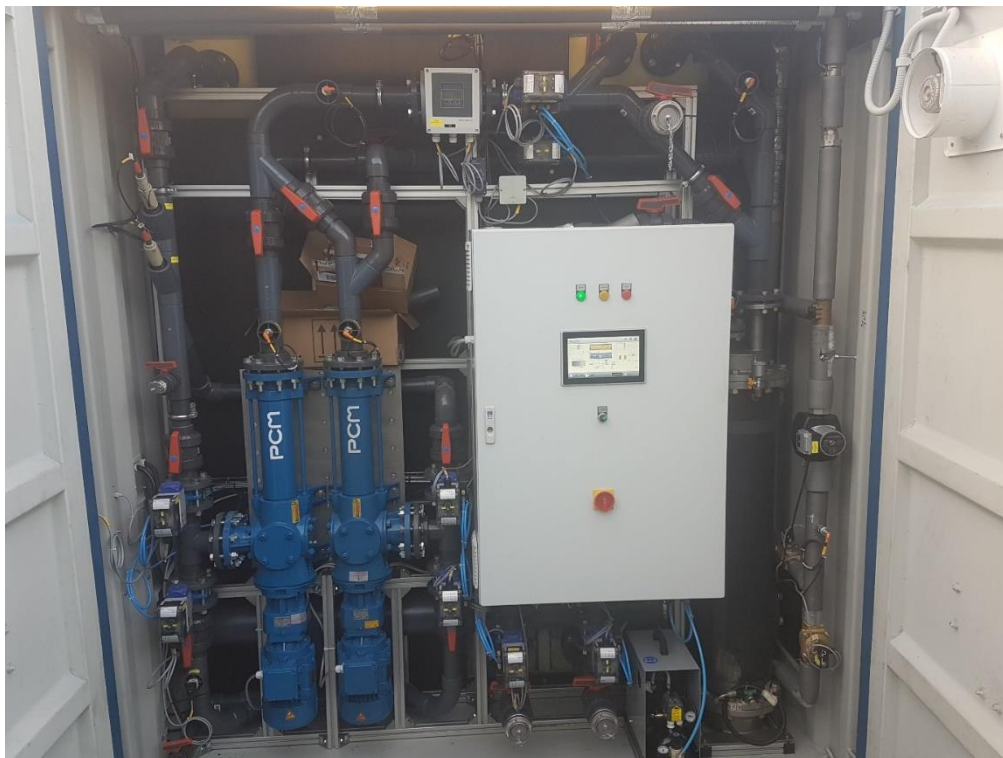


Abbildung 34: Blick in den Maschinenraum der neuen 2020er Anlage



Die Unterbrüche bei der HTC-Anlage und auch einige Pannen an der Flexbio-Anlage haben zu einer sehr unregelmässigen Beschickung mit längeren Zeiträumen ohne Beschickung geführt. So konnte sich keine adaptierte Biologie etablieren, wodurch die anaerobe Abbauleistung gering ausfiel. Erst bei einer regelmässigen Beschickung mit belastetem Prozesswasser kann eine Optimierung durchgeführt werden.

Biofilter

Der auf den grünen Prozesswassertank aufgesetzte Biofilter wurde bereits vor dem Start des BFE Projekts gebaut. Sämtliche Abgase der Anlage und auch die Abluft der Briketttrocknung werden im Filter gereinigt. Die Bakterien mussten sich zuerst an die Bedingungen gewöhnen und auch die für Parametrierung der Bewässerungssteuerung mussten zuerst Erfahrungen gesammelt werden. Zudem mussten im Innern noch Anpassungen und Abdichtungen vorgenommen werden.

Die erste Abgasmessung ist sehr umfangreich, weil sämtliche aufgeführten Stoffe inklusive Geruchsmessung gemäss der Amtsverfügung im Anhang gemessen werden müssen.



Abbildung 35: Biofilter Aussenansicht



Abbildung 36: Biofilter Innenansicht

Die Messkampagne wurde im Januar 2019 in Begleitung des Umweltamtes Graubünden durchgeführt. Die Resultate waren sehr positiv und die gesetzlichen Grenzwerte wurden vollumfänglich eingehalten. Der Untersuchungsbericht ist im Anhang zu finden.



Abbildung 38: Messinstrumentierung



Abbildung 37: Messungen am Abgasrohr



Bucher HPS Entwässerungssystem

Mit der Firma Bucher Unipektin in Niederweningen wurde ein Partner gefunden, der eine professionelle Entwässerungsanlage für karbonisierte Klärschlämme anbietet. Die Presse wurde für die Klärschlammmentwässerung entwickelt. Mit vielen Drainagefilterschläuchen wird der HTC Schlamm sehr effizient entwässert. Eine genaue Beschreibung der Anlage und der beiden Versuche, die wir bei uns gemacht haben, findet man in den beiden Untersuchungsberichten der Firma Bucher Unipektin im Anhang. Die Presse wird als Batch System hinter der HTC Anlage geführt. In unserem Projekt haben wir einen isolierten 2 m³ Behälter mit Rührwerk installiert. Die besten Resultate erzielte die Presse bei leicht erhöhter Temperatur (40-60°C) und in saurem Milieu. Das sind genau die Bedingungen, die wir nach unserem Prozess vorfinden. Man hat aber auch die Erfahrung gemacht, dass bei faserhaltigen HTC Schlämmen die Drainagefilter zu schnell verstopfen. Deshalb wird die Presse vor allem bei Klärschlämmen die Lösung sein.



Abbildung 40: Batch Behälter isoliert und mit Rührwerk



Abbildung 39: Bucher Testpresse

Arnold Vakuumverdampfer

Um für die Prozesswasseraufbereitung gegenüber der anaeroben Behandlung eine Alternative zu haben, setzen wir auf die Eindampfertechnologie der Firma Arnold aus der Schweiz. Wir konnten im September 2020 einen Versuch auf einer simulierten Kleinanlage durchführen.

Der Vakuum-Betrieb ermöglicht die Abnahme von Niedertemperatur-Abwärme und garantiert sogleich keine Geruchs-Emissionen. Der maximale Abscheidegrad, respektiv die Reinheit der Endprodukte sind ohne zusätzlichen Verfahrensschritte gewährleistet. Einerseits das Konzentrat mit bis zu 30% Trockensubstanz und über 99.99% aller im Ausgangsprodukt enthaltenen Nährstoffe. Andererseits das Kondensat, klares, nährstoffarmes Wasser zum Einleiten in die Kläranlage. Damit erreicht man eine Volumenverminderung des Prozesswassers um 90%.

Eine mehrstufige Anordnung vervielfacht die Verdampfungsleistung bei gleichbleibender Heizleistung und gewährleistet somit die Verwertung der gesamten Menge an Prozesswasser. Die Anlage benötigt gerade einmal 0.25 kWh_{th} für 1 Liter Wasserverdampfung. Das ist rund ¼ im Vergleich zu anderen Systemen. Dennoch ist der Energieverbrauch für die Prozesswasserbehandlung um einiges höher als für die Aufheizung der Biomasse. Es kann aber trotzdem sehr interessant sein, weil wir zur Eindampfung

Abwärme aus einem BHKW nutzen können, die unter 100°C ist. Wir können einerseits die Abwärme der HTC Thermalölheizung sehr gut nutzen. Es wäre aber auch eine sehr gute Alternative, z.B einen Volter Holzvergaser zu betreiben. Der Strom sowie Abwärme könnten zum grössten Teil genutzt werden und die gesamte Energieerzeugung wäre CO2 neutral aus dem einheimischen Rohstoff Holz gewonnen.

Das Konzentrat wird teils wieder in die HTC Anlage als Inputstoff gegeben. Ein Teil (ca. 10%) wird abgezogen und zusammen mit der ausgepressten Kohle getrocknet.



Abbildung 41: Vakuumverdampfer in Bersenbrück



Abbildung 42: Erste Pilotanlage der Firma Arnold



Ergebnisse und Diskussion

Beschreibung der Messkampagnen

Andreas Mehli und sein Team sorgten nebst dem Anlagenaufbau auch für den Kampagnenbetrieb. Darunter gehörten unter anderem die Beschaffung der Substrate sowie das Betreiben der Anlage.

Vom Team der FHNW wurden aus gesammelten Proben und Anlagendaten diverse Kohlenanalysen bzw. die Massen & Energiebilanz erstellt. Weiter wurden zum Thema Wirtschaftlichkeit Daten zusammengetragen und Berechnungen erstellt.

Vom Team der ZHAW sind chemische Analysen zur Bestimmung der anorganischen Substanzen durchgeführt und Stoffbilanzen erstellt worden. Als der Teil der Prozesswasserbehandlung aus technischen Gründen in den Hintergrund rückte, wurde auf die chemische Analyse der organischen Substanzen mittels GC-MS fokussiert.

Datum	Ausgangsmaterial	Temperatur [°C]	Durchfluss [L/h]	Verweilzeit [h]	TS Substrat [%FM]	Bucherpresse	Version Reaktor	Proben-ID
04.2018	Gülle	210	180	13.9		Nein	1	GÜ-01
08.2018	Gärreste	200	200	12.5		Nein	1	GÜ-GR-01
11.2018	Faulschlamm kommunale ARA	210	250	10	2.4	Nein	1	FS-01
04.2019	Faulschlamm kommunale ARA	200	250	10	10	Ja	1	FS-02
10.2019	Rohschlamm industrielle ARA	200	220	4.5	10	Ja	2	RS-01
08.2020	Rohschlamm kommunale ARA	205	275	3.6	10	Ja	2	RS-02

Tabelle 1: Wichtige Parameter zu den durchgeführten Kampagnen

Kampagne 1: 04.2018, Substrat Gülle

- Als Substrat wurde separierte Gülle vom landwirtschaftlichen Betrieb von Markus Mehli, Chur eingesetzt, welche im gerührten Anmischtank bei Umgebungsbedingungen gelagert wurde.
- Das Substrat war zum Einsatzzeitpunkt etwa 4 Monate alt.
- Der HTC-Reaktor wurde in 3 Tagen hochgefahren und hatte eine Laufzeit bis zum Herunterfahren von 6 Tagen
- Während des Betriebs zeigten sich Probleme beim Austrag des Reaktors, wo regelmässig Verstopfungen auftraten. Die Filtration erfolgte über einen Klaas Wendelfilter, welcher sich ebenfalls regelmässig zusetzte.

Kampagne 2: 08.2018, Gärreste

- Als Substrat wurden etwa 20 m³ separierte Gärreste von der landwirtschaftlichen Biogasanlage Halbmil eingesetzt. In dieser Biogasanlage werden 80% Gülle und 20% Speisereste als Co-Substrate verarbeitet.
- Gelagert wurde das Substrat im weissen Vorrattank und war beim Einsatz in der Kampagne ca. 4 Monate alt.
- Die Einfahrzeit der Anlage betrug 3 Tage und wurde nach einer Laufzeit von 4 Tage wieder heruntergefahren.
- Die Verstopfungen am Reaktorausstritt traten immer noch auf. Auch der Wendelfilter verstopfte, wobei der Filter etwa alle 2 Std mit einer Ultraschallreinigung jeweils gereinigt wurde.

Kampagne 3: 11.2018, Faulschlamm

- Als Substrat wurden etwa 20 m³ Faulschlamm (TS 2.4%) aus dem Faulturm der ARA Chur verwendet. Die Lagerung erfolgte im weissen Substrattank.
- Der HTC-Reaktor wurde in 3 Tagen hochgefahren und hatte eine Laufzeit bis zum Herunterfahren von 5 Tagen
- Diesmal traten keine grösseren Probleme mit dem HTC-Reaktor auf. Die eigenentwickelte Kohle-Wasser-Pressen zeigte keinen Erfolg, auch der Wendelfilter zeigte das übliche Zusetzen.

Kampagne 4: 04.2019, Faulschlamm

- In dieser Kampagne wurde abgepressten Faulschlamm aus der ARA Chur verwendet. Etwa 7 m³ mit einem TS von 26% wurden mit Wasser verdünnt, sodass etwa 20 m³ Ausgangsmaterial resultierten.
- Die Lagerung erfolgte im weissen Substrattank und der Schlamm wurde innert wenigen Tagen eingesetzt.
- Durch den neu eingebauten Heizer verkürzte sich die Einfahrzeit auf 1.5 Tage, die Laufzeit bis zum Herunterfahren betrug 4 Tage.
- Der Reaktor bot nur wenige Probleme aufgrund Verstopfungen. Die Filtration mit der erstmals eingesetzten Bucher-Pressen verlief problemlos.

Kampagne 5: 10.2019, Rohschlamm

- Zum Einsatz kam abgepresster Rohschlamm aus einer industriellen ARA. Etwa 8 m³ mit einem TS von 22% wurden mit Wasser auf 20 m³ verdünnt.
- Wie wurde dieser vorbereitet? Im Anmischtank verdünnt
- Die Lagerung erfolgte im weissen Substrattank und der Schlamm wurde innert wenigen Tagen eingesetzt.
- Der HTC-Reaktor wurde in einem Tag hochgefahren und hatte eine Laufzeit bis zum Herunterfahren von 4 Tagen
- Sowohl der Reaktor als auch die Filtration mit der Bucher-Pressen boten keine Probleme.



Kampagne 6: 08.2020, Rohschlamm

- Zum Einsatz kam abgepresster Rohschlamm aus der ARA Zermatt, welche mit einer Membranbiologie ausgerüstet ist. Im Anmischtank mit Rührwerk wurden etwa 13 m³ mit einem TS von 25% mit Wasser auf 25 m³ verdünnt.
- Die Lagerung erfolgte im weissen Substrattank und der Schlamm wurde frisch eingesetzt.
- Die Einfahrzeit der Anlage betrug 1 Tag bei einer gesamten Laufzeit bis zum Herunterfahren von 2 Wochen.
- Sowohl der Reaktor als auch die Filtration mit der Bucher-Presse boten keine Probleme.

Chemisch / physikalische Parameter

Elementaranalytik

Die verwendeten Messmethoden werden im Detail im Anhang A1 – A4 beschrieben.

Versuchskampagnen GÜ-01, GÜ-GR-01 und FS-01

Bei der Karbonisierung von Gülle (GÜ-01) kam es wegen der Ausgasungen von Ammoniak zu Problemen im Betrieb der Anlage, worauf auf Gülle-Gärreste (GÜ-GR-01) umgestellt wurde. Die Gärreste wiesen einen für die hydrothermale Karbonisierung eher geringen Gehalt an TS von 2.7% auf (Anhang C1), jedoch mit 4'216 mg N/L einen knapp 2.7 Mal höheren Stickstoffgehalt als die Faulschlamm-Probe (1'574 mg N/L) (Anhang C2). Der Phosphorgehalt lag mit 345 mg/L 2.5 Mal tiefer als beim Faulschlamm (874 mg/L).

Für eine Stoffbilanzierung des Gülle-Gärreste-Versuchs mussten wegen fehlender Angaben zum Massenfluss Annahmen getroffen werden. Die unterschiedlichen Werte zu Input und Output wurden mittels der Ertragswerte aus dem Faulschlamm-Versuch berechnet. Im Prozesswasser des Gärrest-Versuchs liessen sich 86% des Stickstoffs wiederfinden. Mit rund 3% des Stickstoffs in der Kohle, blieb ein N-Verlust von 10%, der voraussichtlich über die Gasphase in Form von NH₃-N verloren ging.

Beim Phosphor liessen sich gesamthaft nur 23% in der Kohle und im Prozesswasser wiederfinden. Während des HTC-Prozesses kam es durch die Bauweise der Anlage 1.0 zu Ablagerungen von Kohleschlamm in der Mitte des Reaktors. Dies könnte eine mögliche Ursache für die geringe Wiederfindung sein, da der an die Kohle gebundene Phosphor im Austrag fehlte. Schwermetalle waren in den Gülle-Gärresten nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden, was die Wiederfindung in den Produkten zusätzlich erschwerte.

Beim Faulschlamm (FS-01) war der TS-Gehalt mit 2.2% ebenfalls sehr gering. Bei der Berechnung der Stoffbilanz zeigte sich eine deutliche Verteilung des Stickstoffs und Phosphors in Richtung der flüssigen Phase. 83% des Phosphors und 92% des Stickstoffs wurden im Faulschlamm-Prozesswasser wiedergefunden.

Versuchskampagnen FS-02

Während der Versuchskampagne FS-02 wurde untersucht, wie sich die Säurelaugung zum einen auf die Rücklösung von Nährstoffen ins Prozesswasser und zum anderen auf die Separationsfähigkeit und somit auf den Trockenrückstandsgehalt (TR) der Kohle auswirkt.

Als Ausgangsmaterial wurde Faulschlamm von der ARA Chur verwendet. Auf Abbildung 43 ist sichtbar, dass mit abnehmendem pH der Anteil an Phosphor im PW steigt. Während beim Versuch FS-02_pH5 (Anhang C4; Abbildung D2) noch zirka 11% des Phosphors zurückgewonnen werden konnte, waren es bei FS-02_pH4 bereits rund 32% (Anhang C3; Abbildung D1). Der TR der Kohle stieg zunehmend mit sinkendem pH. Während der TR beim Versuch FS-02_pH7 noch rund 50% lag (Anhang C5; Abbildung D3), war er bei FS-02_pH4 bei leicht über 60%. Bei den Versuchen mit Säurezugabe (FS-02_pH5 und FS-02_pH4) sank der pH nach der Pressung leicht (Abbildung 44).

Die Schwermetallkonzentrationen im Prozesswasser waren für alle drei Versuche unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich bei FS-02_pH4 konnte geringe Mengen an Zink nachgewiesen werden. Die Konzentration lag jedoch unterhalb der Bestimmungsgrenze ($<0.15 \text{ mg/L}$). Mit einer Wiederfindung von über 86% konnten die Schwermetalle zum grössten Teil in der Kohle wiedergefunden werden.

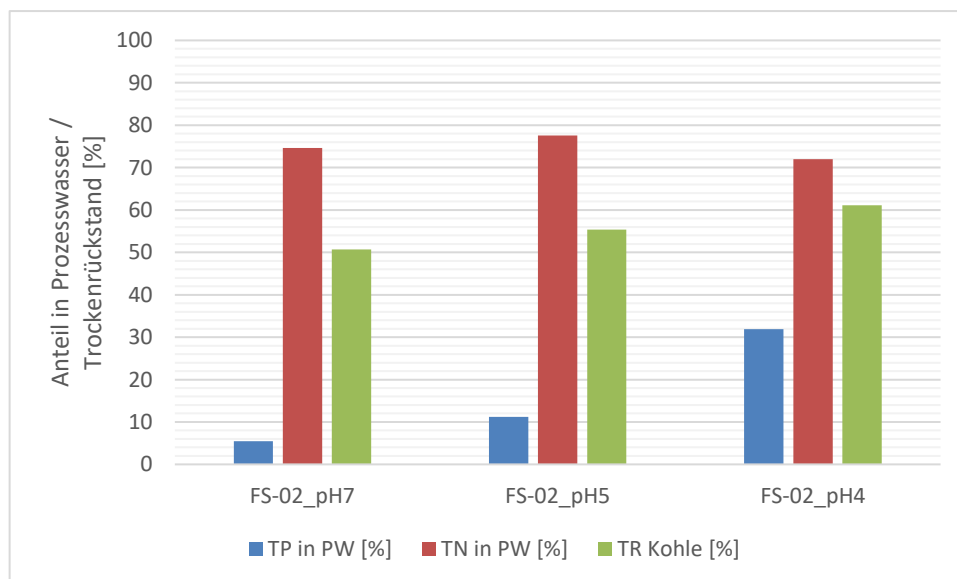


Abbildung 43: pH Einfluss der Säurelaugung auf den Phosphor- und Stickstoffanteil im Prozesswasser (PW), sowie den Trockenrückstand der Kohle. (TP = Total Phosphor, TN = Total Stickstoff und TR = Trockenrückstand)

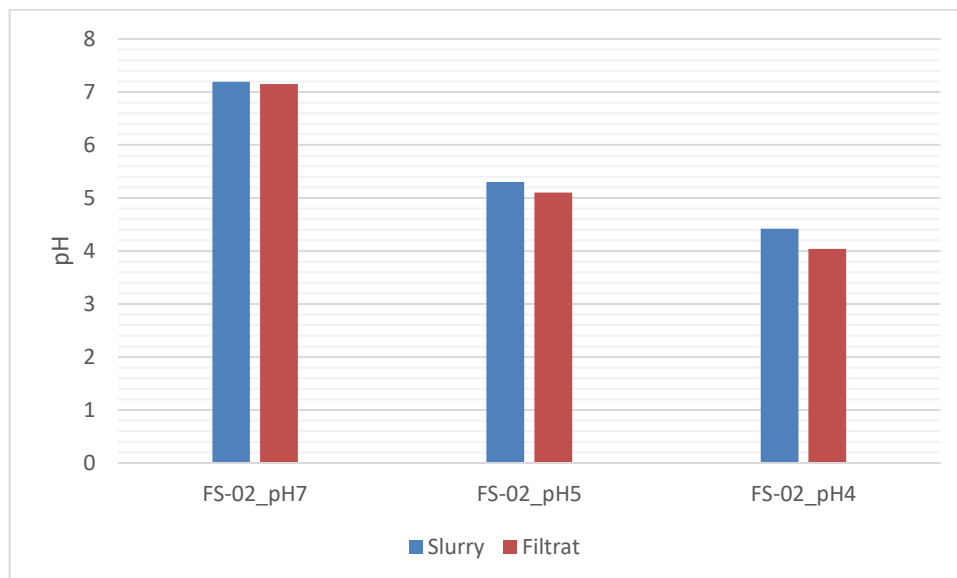


Abbildung 44: Veränderung des pH vor und nach der Pressung mit der Bucherpresse HPS207.

Versuchskampagne RS-01

In der Versuchskampagne RS-01 kam die neue HTC-Anlage 2.0 zum Einsatz. Hierbei wurde wie zuvor bei FS-02 der Einfluss der Säurezugabe auf die Rücklösung von Nährstoffen ins Prozesswasser und die Separationsfähigkeit untersucht. Als Ausgangsmaterial wurde Rohschlamm von der ARA Ems verwendet. Der Rohschlamm ist nicht ausgefault und enthält somit einen höheren Kohlenstoffanteil. Es wurde ein neutraler Durchlauf ohne pH-Anpassung (RS-01_pH7) und ein Versuch mit pH 4 (RS-01_pH4) durchgeführt.

In dieser Kampagne war der Kohleertrag der Bucherpresse weit unter den zu erwartenden 40 kg pro Pressdurchgang, was auf einen zu tiefen TR-Eingangswert schliessen lässt. Die Ursache für den schwankenden TR-Gehalt im Slurry könnte durch eine Zwischenlagerung beim Übergang von einem kontinuierlich laufenden Reaktor zum Batchbetrieb der Bucherpresse sein. Beim Versuch RS-01_pH7 konnte die Massenbilanz für den TR nicht geschlossen werden und die Wiederfindung beim Phosphor lag bei unter 50%, was einen direkten Vergleich der beiden Durchgänge verunmöglicht (Anhang C7; Abbildung D5). Die Schwermetallkonzentrationen im Prozesswasser waren bei beiden Versuchen unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich geringe Mengen an Zink konnten nachgewiesen werden. Die Konzentration für Zink lag bei beiden unterhalb der Bestimmungsgrenze (<0.644 mg/L).

Beim Versuch RS-01_pH4 lag der Phosphoranteil im Prozesswasser bei 47.8% und in der Kohle bei 74.4% (Wiederfindung 122.2%). Die erhöhte Wiederfindung lässt auf einen leicht überhöhten Wert der Phosphorrücklösung schliessen. Bei der Separationsleistung konnte bei der Kohle ein TR von 71% erreicht werden (Anhang C6; Abbildung D4).

Versuchskampagne FS-B-01

Bei den Batch-Versuchen mit anschliessender Pressung in der Bucher Twist Test zeigte sich eine Wiederfindungsquote für Phosphor in der Kohle und im Prozesswasser von 62 - 91% und 75 - 87% für Stickstoff. Ein geringer Anteil des Minderbefundes konnte dem Probenverlust zugeschrieben werden. Gesamthaft über den ganzen Prozess ergab sich ein Probenverlust von $12.5\% \pm 1.96\%$ (bezogen auf das Ausgangsmaterial). Dieser fiel mit $2.7\% \pm 0.25\%$ (bezogen auf das Ausgangsmaterial) zu einem kleinen Teil während der Entleerung des Batch-Reaktors und mit $10.1\% \pm 1.98\%$ (bezogen auf Slurry als Input) zum grössten Teil während der Pressung an.

Bei einer Verlängerung der Karbonisierungszeit ohne Säurezugabe zeigte sich keine erhöhte Phosphorlöslichkeit (Abbildung 45). Der Anteil an Phosphor im Prozesswasser lag unterhalb von 1.7%. Bei der Verwendung von Schwefelsäure hatte die Karbonisierungszeit wiederum einen grossen Einfluss auf die Phosphorverteilung. Für die Batch-Versuche mit einer Verweilzeit von 120 min und 240 min konnte bei pH 4 rund 25% des gesamten Phosphoranteils ins Prozesswasser übertragen werden, während beim Versuch mit 60 min lediglich 1.6% erreicht wurden. Bei pH-Werten von <2 konnte Becker et al. (2019) über 80% des Phosphors in Lösung bringen. Daraus lässt sich schliessen, dass für die Phosphorlöslichkeit eine mittlere Karbonisierungszeit von 2 h ausreicht. Der Stickstoffgehalt bleibt unverändert von der Verweilzeit und/oder Säurelaugung zwischen 45 – 49%. Durch die Zugabe der Säure ist durch die Verdünnung eher ein leichter Rückgang zu erwarten, wie in den ersten beiden Versuchen sichtbar. Der TR-Gehalt der Kohlen lag bei allen Versuchen zwischen 58 – 60% und es konnte in den Laborversuchen keine Unterschiede zwischen den Versuchen mit Säurezugabe und denen ohne Säure festgestellt werden.

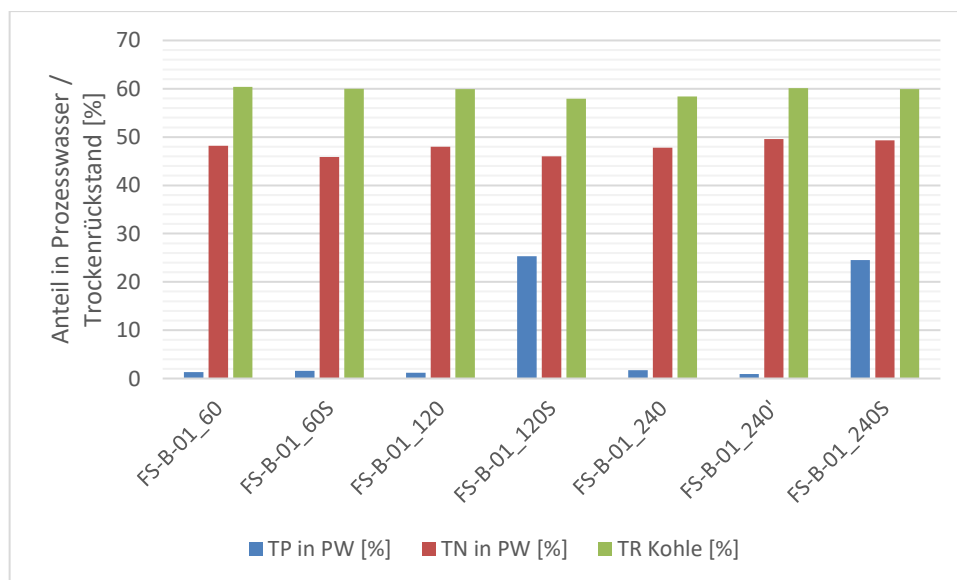


Abbildung 45: Einfluss der Karbonisierungszeit und Säurelaugung auf den Phosphor- und Stickstoffanteil im Prozesswasser (PW) und TR-Gehalt der Kohle. (Bsp.: FS-B-01_60 = 60 min; FS-B-01_60S = 60 min mit anschliessender Säurezugabe).

Die Angaben zur Phosphor- und Stickstoffverteilung können den Stoffbilanzen (Abbildung D6 – D12) entnommen werden und die einzelnen Messergebnisse den Tabellen im Anhang (Anhang C8 – C14).



Versuchskampagne RS-02

In der letzten Versuchskampagne RS-02 wurde Rohschlamm von der ARA Zermatt als Ausgangsmaterial verwendet. Der Rohschlamm lagerte für zirka 2 Wochen auf dem Versuchsgelände im Vortank und durchlief eine saure Gärung. Dies war durch den tiefen pH von 5.95 des Ausgangsmaterials sichtbar. Während des Versuchs wurden 14 Proben im Halbstundentakt vom Ausgangsmaterial und vom HTC-Slurry entnommen. Während dieser Zeit konnten zwei Presschargen mit der Bucherpresse durchgeführt werden. Von beiden Chargen wurden je eine Probe von der Kohle und dem Prozesswasser gesammelt. Alle Proben wurden am Schluss separat durchmischt und nur die Mischprobe wurde für die weiteren Analysen verwendet. Die Stoffbilanz (Abbildung D13) wurde aus den gemittelten Massenflüssen der beiden Presschargen Batch I und Batch II berechnet.

Anhand der Stoffbilanzierung zeigte sich, dass die Schwermetalle und das Phosphor in der Kohle zurückblieben. Der Slurry wies nach der Karbonisierung einen pH von 5.3 auf, was nicht ausreichte, um entsprechende Mengen an Phosphor zu lösen. Jedoch begünstigte der tiefe pH die Separation der Kohle, welche ohne künstliche Ansäuerung einen TR-Gehalt von 67.9% erreichte (Anhang C15). Im Prozesswasser lag der Gehalt der Schwermetalle unterhalb der Nachweisgrenze, während in der Kohle über 87% wiedergefunden wurde. 99% des Phosphors war an die Kohle gebunden und lag nicht in gelöster Form vor. Beim Stickstoff wiederum konnten 90% ins PW überführt werden. Hier gilt jedoch zu erwähnen, dass die Wiederfindung mit 124% überhöht war und ein tieferer N-Gehalt im PW angenommen werden muss.

Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik

Die durchgeführten Messungen zur chemischen Charakterisierung beziehen sich immer auf lösungsmittel-extrahierbare (Dichlormethan) und mit der angewandten GC-Methode zu detektierende Analyten. Die Konzentration des gemessenen Lösungsmittel-extraktes wird der Konzentration in der Probe gleichgesetzt. Dies entspricht nicht ganz der Realität, es wird aber davon ausgegangen, dass mindestens 80% der vorhandenen Analyten in die Lösungsmittelphase übergehen. Die angegebenen Gehalte sind also tendenziell zu tief. Eine genauere Beschreibung der Methode ist im Anhang A5 zu finden.

Aufgrund der hohen Anzahl gemessener Substanzen (ca. 300) ist die angewandte Methode in ihrer Entwicklung und Validierung sehr anspruchsvoll und deshalb noch nicht vollständig abgeschlossen. Der hohe Kontrast der Signale ist eine weitere Herausforderung. So kommen z.B. Fettsäuren in sehr hohen Signalen (GC-Area 4 Mio.), während andere Stoffe sehr schwach vertreten sind (GC-Area 50'000).

Von zahlreichen Substanzen konnte keine Kalibrierung angelegt werden, weshalb die Werte von ähnlichen, aber kalibrierten Stoffen stellvertretend eingesetzt wurden. Dieses unkonventionelle Vorgehen ermöglicht eine Abschätzung der Gehalte. In den Tabellen im Anhang E1 sind jeweils beide Werte ausgewiesen; die summierten Gehalte pro Stoffklasse mit direkter Kalibrierung und diejenigen der angepassten Werte (mit extd bezeichnet).

Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in folgende Stoffklassen eingeteilt:

Kurzkettige Fettsäuren C3-C7	VFA
Langkettige Fettsäuren C8-C20	LCFA
Aromatische Carbonsäuren	AROCA
Ketone & Alkohole	ONOL
Phenole	PHE
Pyrazine, Stickstoff-Aromaten	NAROM
Heterocyclische Sauerstoff- & Schwefel- Ringverbindungen	HCYCL
Amide	AMID
Alkane	ALK
Diverse spezielle Substanzen	DIV
Aminosäuren Kondensationsprodukte	AMINOK

Tabelle 2: Übersicht Stoffklassen chemische Charakterisierung



Substrat Gülle 04.2018

- HTC-Slurry von Gülle enthält hauptsächlich VFA und AROCA
- Aus den enthaltenen Proteinen entsteht ein wesentlicher Anteil AMINOK
- Gesamthaft sind etwa 2 g Lösungsmittel-extrahierbare Substanzen in einem Kilogramm HTC-Slurry vorhanden

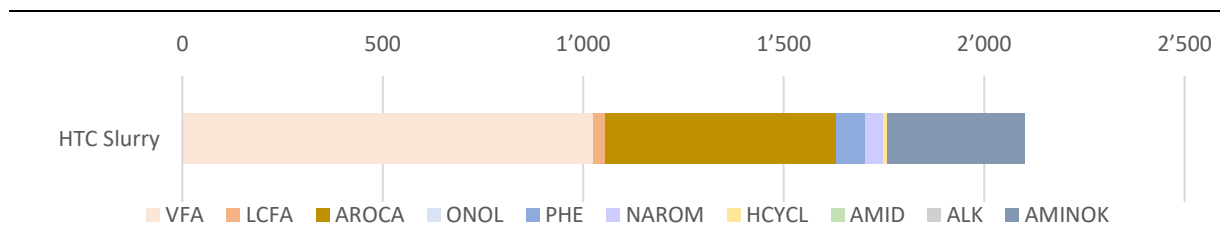


Abbildung 46: Extrahierbare Substanzen aus Gülle Slurry [mg/kg FM extrahierte Probe]

Aus Gülle werden sehr wenig LCFA aufgeschlossen, was auf einen - zu erwartenden - niedrigen Fettanteil im Ausgangsmaterial hindeutet. Umgekehrt kann vermutet werden, dass aus den Zellmembranen, der in der Gülle zahlreich enthaltenen Mikroben, keine bedeutenden Mengen LCFA aufgeschlossen werden.

Sehr typisch für Gülle ist der relativ hohe Anteil AROCA. Ebenfalls typisch ist das p-Kresol, welches den grössten Anteil an Phenolen ausmacht (Daten nicht gezeigt).

Proteine reagieren unter den thermochemischen Bedingungen des HTC-Prozesses zu Aminosäuren Kondensationsprodukten (Melanoide).

Substrat Gärrest 08.2018

- Sowohl im Slurry, aber auch in der Kohle sind in der extrahierbaren Fraktion hauptsächlich LCFA vorhanden.
- Verschwindend wenige VFA und keine AMINOK's vorhanden
- Gesamthaft sind etwa 3.5 g Lösungsmittel-extrahierbare Substanzen in einem Kilogramm HTC-Slurry vorhanden bzw. knapp 8 g in der Kohle.

Die Karbonisierung erhöht den Anteil extrahierbarer Substanzen deutlich. Im Slurry kann der Anteil niedermolekularer Substanzen bis zu 9% betragen. Durch die thermochemischen Bedingungen der hydrothermalen Karbonisierung werden bedeutende Mengen LCFA freigesetzt. Diese sind im Ausgangssubstrat nur in geringen Mengen extrahierbar, was darauf hindeutet, dass die Fette in partikulärem Material eingeschlossen sind.

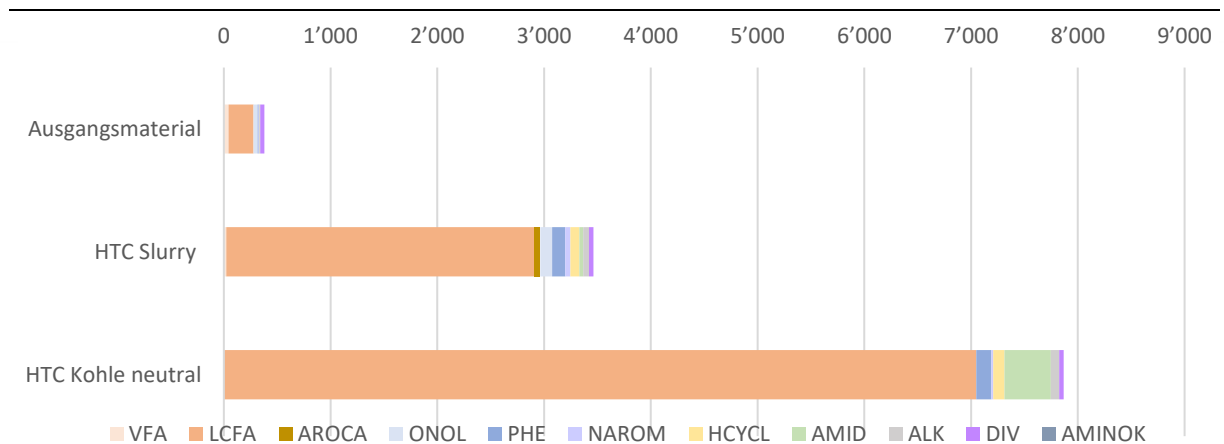


Abbildung 47: Extrahierbare Substanzen aus Fraktionen von karbonisiertem Gärrest [mg/kg FM extrahierte Probe]

Im Ausgangsmaterial (Gärrest) sind noch unvergorene LCFA vorhanden, welche in der betreffenden Biogasablage über die Speiseabfälle (Co-Substrat) eingebracht werden.

Weiter sind im Ausgangsmaterial verschiedene Substanzen wie o-Cymene, Limonene, Isophytol, also sekundäre Pflanzenstoffe auffindbar.

Faulschlamm 11.2018

- Vergleichsweise wenig extrahierbare Substanzen enthalten (ca. 0.5 g/kg im Slurry)
- Nebst dem grossen Anteil an LCFA entstehen verstärkt AMID und AMINOK
- Alkane in Slurry vorhanden

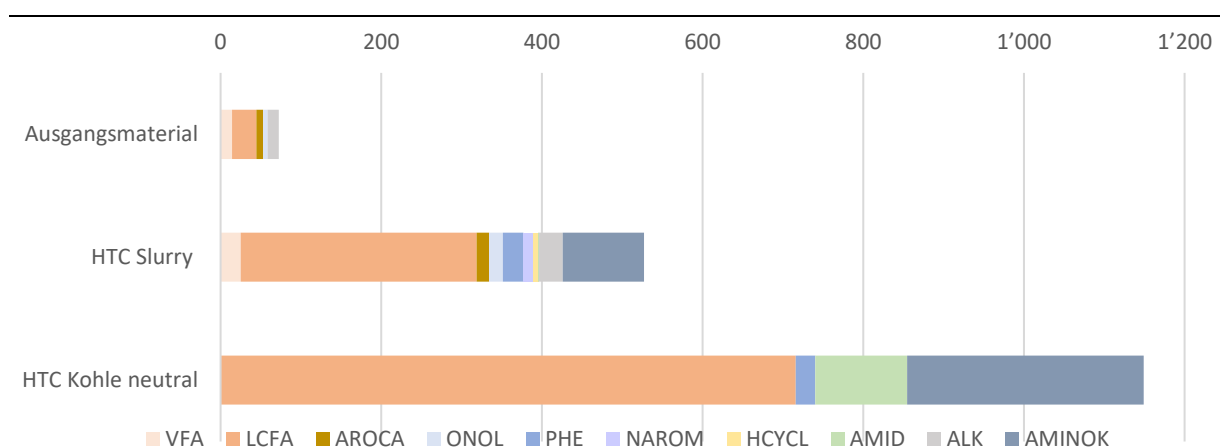


Abbildung 48: Extrahierbare Substanzen aus den Fraktionen von karbonisiertem Faulschlamm 11.2018 [mg/kg FM extrahierte Probe]



Den Erwartungen entsprechend lassen sich aus einem gut ausgefaulten Faulschlamm (Ausgangsmaterial) nur sehr wenige Substanzen extrahieren. Durch den HTC-Prozess werden jedoch grössere Anteile LCFA aus dem partikulären Material freigesetzt, welche sich dann an der Kohle anlagern.

Ölsäureamid ist ein typisches Ausscheidungsprodukt aus dem menschlichen Stoffwechsel.

Auffällig ist der sehr tiefe Anteil an Extrahierbarem am oTS.

Substrat Faulschlamm 04.2019

- Starke Freisetzung von LCFA aus Ausgangssubstrat
- LCFA gehen bei der Kohle / Wasser-Trennung quantitativ in die Kohle-Fraktion über
- Deutliche Anteile ALK in den Kohlen

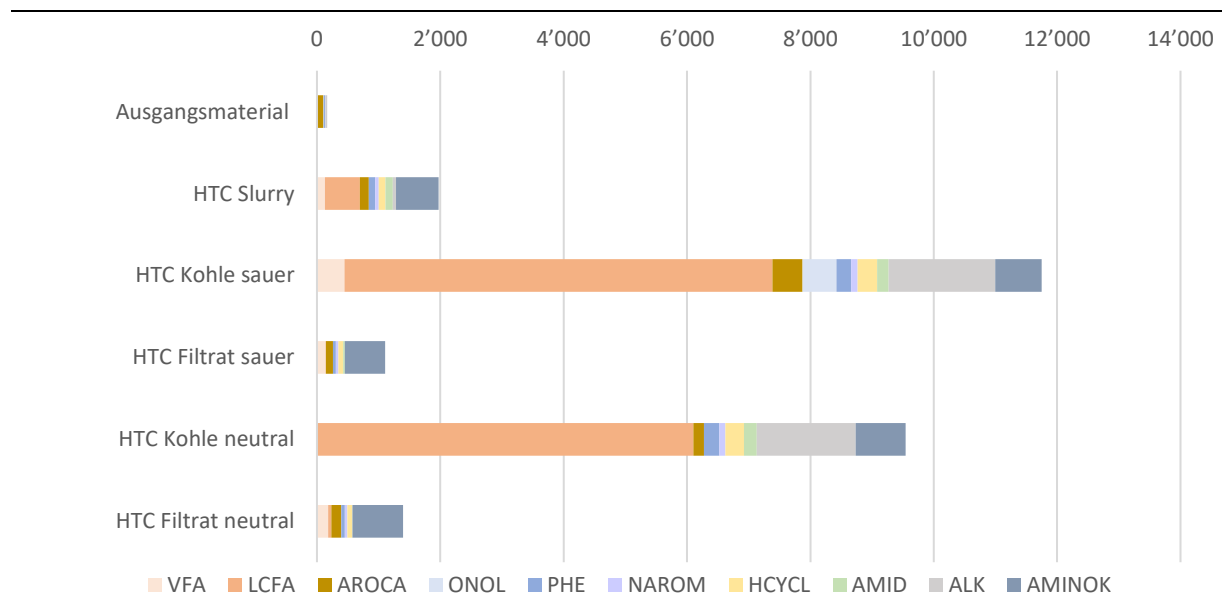


Abbildung 49: Extrahierbare Substanzen aus den Fraktionen von karbonisiertem Faulschlamm 04.2019 [mg/kg FM extrahierte Probe]

Die Beobachtungen in der vorherigen Kampagne werden hier ebenfalls bestätigt. Der Faulschlamm enthält keine bedeutenden Mengen Extrahierbares, einzig aromatische Carbonsäuren sind vermehrt vorhanden.

Die freigesetzten Gehalte an extrahierbaren Substanzen sind jedoch im Slurry um etwa Faktor 4 höher, betreffend die Kohle um etwa Faktor 10.

Der positive Effekt einer relativ zuverlässig laufenden Anlagetechnik wird vermutet, obwohl dem Einfluss des Substrates nicht weiter nachgegangen wurde. Deutlich ist jedoch die effizientere Kohle / Wasser-Trennung, die einerseits aus der Verdoppelung des oTS, aber auch aus der Erhöhung des Gehaltes an Extrahierbarem hervorgeht.

Bei der Fest- / Flüssig-Trennung gehen die LCFA quantitativ in die Kohle über. Dies stimmt mit den Erfahrungen in der Literatur überein (Poerschmann, Weiner, Koehler, & Kopinke, 2015).

Bei einem tiefen pH wird dieser Effekt noch verstärkt. So bleiben etwa 1g/kg mehr LCFA an der Kohle haften. Dann haften auch VFA zu einem kleinen Teil an der Kohle, was bei neutralen Bedingungen gar nicht der Fall ist. Auch Alkane bleiben deutlich an der Kohle haften. Im Faulschlamm sind zwei LCFA messbar C16:0 und C18:0: Diese sind typischerweise in Speiseölen und Lebensmitteln vorhanden (Daten nicht gezeigt).

Die im Faulschlamm enthaltenen Proteine bilden AMINOK, welche sich über alle Fraktionen verteilen.

Substrat Rohschlamm industriell 10.2019

- Rohschlamm ermöglicht noch stärkere Freisetzung von LCFA als Faulschlamm
- Das Ausgangsmaterial Rohschlamm beinhaltet deutlich mehr extrahierbare Substanzen, ebenso die daraus entstehenden Fraktionen: bis zu 70 g/kg FM bei der Kohle
- Verminderung der «industriellen Substanzen» aus dem Ausgangssubstrat durch den HTC-Prozess, wobei sich diese vermehrt in der Kohle anreichern, deren vollständiger Verbleib aber nicht offensichtlich zu erkennen ist.

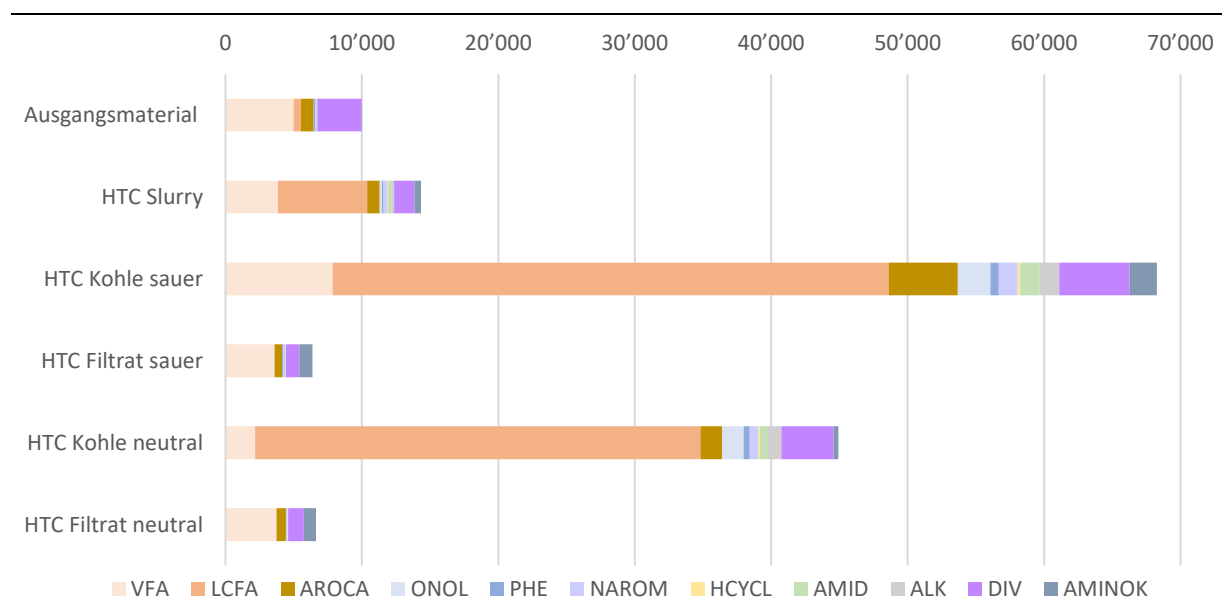


Abbildung 50 Extrahierbare Substanzen aus den Fraktionen von karbonisiertem Rohschlamm industr. [mg/kg FM extrahierte Probe]

Der hier betrachtete Rohschlamm bietet ein noch grösseres Potential LCFA freizusetzen als die vorgängig getesteten Substrate. Dies macht insofern Sinn, als keine Stoffe anaerob abgebaut sind, wie dies beim Faulschlamm der Fall ist.

Bei erhöhten Konzentrationen von VFA gehen diese selbst bei neutralem pH vermehrt in die Kohle über. Auch AROCA haften bei saurem pH verstärkt der Kohle an.

Der Gehalt von AROCA ist im Ausgangsmaterial und im Slurry praktisch gleich hoch. So ist z.B. Phenyllessigsäure von Anfang an drinnen und wird weder nennenswert neu gebildet, noch abgebaut (Daten nicht gezeigt).



Auch in dieser Kampagne werden wieder AMINOK gebildet, welche sich hier aber deutlicher als zuvor in der sauren Kohle anreichern.

Entgegen der Beschreibungen in der Literatur (Poerschmann, Weiner, Koehler, & Kopinke, 2015) sinkt im Vergleich zum Ausgangsmaterial der Gehalt an VFA im Slurry.

Im Vergleich zu den Vorkampagnen konnte die Effizienz der Kohle / Wassertrennung weiter gesteigert werden, was sich in einem maximalen oTS von 50 % in der sauren Kohle zeigt. Ein Zusammenhang mit den LCFA wird vermutet.

In diesem industriellen Rohschlamm sind einige Substanzen vorhanden, die in keinem anderen gemessenen Substrat vorkommen. Die nachfolgenden drei Substanzen machen im Ausgangsmaterial etwa 3 g/kg Schlamm aus und der Gehalt im Slurry halbiert sich etwa.

Hexahydro-2*H*-azepin-2-on kommt sowohl im Ausgangssubstrat (ca. 1.6 g/kg FM) wie auch im HTC-Slurry (ca. 1 g/kg FM) vor. So wie es scheint, wird die Substanz in gewisser Masse (-40%, Daten nicht gezeigt) abgebaut, es ist jedoch nicht bekannt zu welchem Produkt.

Auch Benzene, 1,1'-methylenebis[4-isocyanato- ist aufgrund der Cyanat-Gruppe sehr reaktiv und zerfällt in Wasser. Im Lösungsmittel-extrakt des Slurry's ist diese Substanz nicht mehr vorhanden. Möglicherweise ist diese Substanz in den Partikeln des wässrigen Ausgangsmaterial eingelagert und somit vor der hydrolytischen Zersetzung geschützt.

Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)- entsteht möglicherweise aus Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl- einem Antioxidanten für Kunststoffe. Die nur in diesem Substrat gefundene zusätzliche Kresol-Spezies könnte ebenfalls in diesem Zusammenhang stehen.

3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenylpropionic acid als «neue» AROCA vorhanden (ca. 100mg/kg FM). Möglicherweise ist dies ein Zwischenprodukt vom mikrobiellen Abbau im Rohschlamm. Eine bekannte Taktik von Mikroben, um Substanzen in ihre Stoffwechselwege einzuschleusen, ist das Anbringen von Carbonsäureresten.

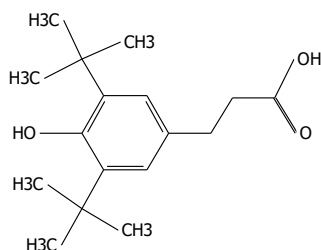


Abbildung 51: Aromatisches Zwischenprodukt mikrobieller Abbau

Das im Prozesswasser vorhandene Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)- hat durch die beiden Isobutylgruppen eine starke sterische Hinderung, was den mikrobiellen Abbau erschwert.

Diese Messungen verdeutlichen, dass Vorsicht geboten ist, welche Substrate zum Einsatz kommen. Die entstehenden Substanzen können einerseits ein Gefährdungspotential aufweisen, aber auch problematisch im nachfolgenden Abbau sein. Auf keinen Fall dürfen Substanzen entstehen, die selbst

in einem nachgeschalteten, aeroben Abbauprozess sehr widerstandsfähig sind. Solche Substanzen würden, ohne weitere Massnahmen, die ARA passieren und in den Gewässern landen.

Substrat Rohschlamm kommunal 08.2020

- Höchster gemessener Gehalt an LCFA in der Kohle
- Etwa 135 g/kg (90 %) der LCFA bestehen aus C16 bis C18 Fettsäuren.
- Der Anteil LCFA im Ausgangsmaterial ist schon relativ hoch
- Sehr wenige schwerabbaubare Nebensubstanzen wie NAROM, HCYCL, PHE, etc.

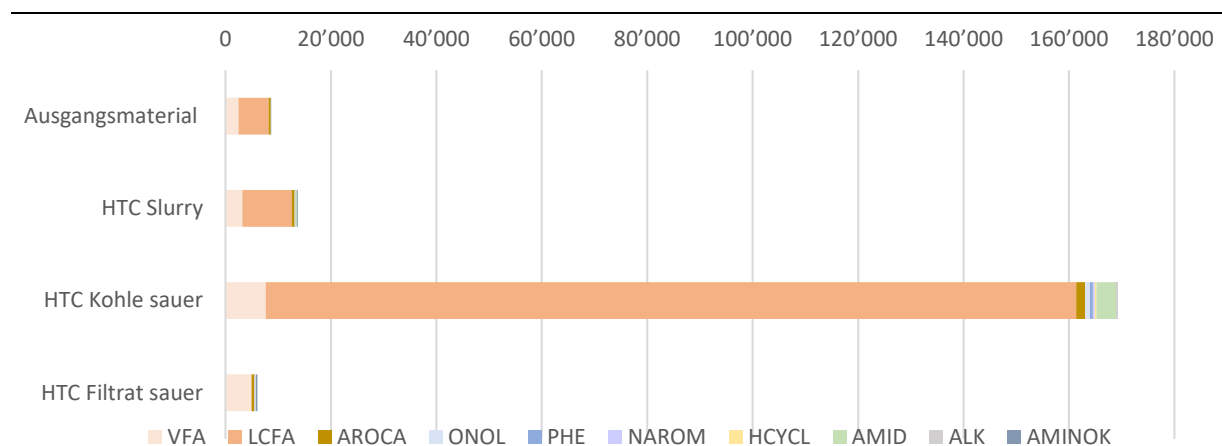


Abbildung 52: Extrahierbare Substanzen aus den Fraktionen von karbonisiertem Rohschlamm 08.2020 [mg/kg FM extrahierte Probe]

Der ungewöhnlich hohe Gehalt an LCFA in der sauren Kohle wurde mehrfach geprüft und ist in dieser Grössenordnung bestätigt. So lassen sich 297 g/kg FM extrahierbare Substanzen über eine Soxleth-Extraktion mit Dichlormethan messen. Über die GC-MS-Analytik kann davon etwa 57 % Massenanteil analytisch bestimmt werden, die verbleibenden Substanzen müssten hochmolekularer Natur sein. Der flüchtige Anteil der bei 250°C getrockneten Kohle verstärkt diese Beobachtung (Daten nicht gezeigt).

In dieser Kampagne wurde der Slurry zur Kohle/Wasser-Trennung nicht sauer gestellt, da sowohl das Ausgangsmaterial, als auch der Slurry nativ sauer waren (siehe pH-Werte Tabelle 23, Anhang E1).

Im Vergleich zum vorgängig getesteten industriellen Rohschlamm enthält der Slurry praktisch denselben Gesamtgehalt (ca. 14'000 mg/kg) an extrahierbaren Substanzen und etwa den gleichen Anteil Extrakt vom oTS.

Das Ausgangsmaterial von diesem Schlamm hat aber einen 10-fach höheren Gehalt an LCFA drin.

Es wird vermutet, dass die unterschiedliche Zusammensetzung des Schlammes einen erhöhten Anteil löslicher Substanzen sowohl im Slurry als auch in der Kohle bewirkt. So wäre auch der im Vergleich zum industriellen Rohschlamm tiefere oTS der Kohle erklärbar.



In dieser Kampagne entstehen vergleichsweise wenig AMINOK. Normalerweise befördern saure Prozessbedingungen die Bildung solcher Substanzen (Poerschmann, Koehler, & Weiner, 2016). Es ist nicht auszuschliessen, dass die verbesserten Prozessbedingungen aufgrund der optimierten Anlagentechnik zu diesem, für die anaerobe Vergärung des Prozesswassers vorteilhaften Umstand führen. Diesbezüglich wäre eine tiefergehende Prüfung des Einflusses des Substrates lohnend.

Stoffliche Charakterisierung von eingedampftem Prozesswasser

- VFA reichern sich im Kondensat in erhöhten Konzentrationen von ca. 6 g/Liter an
- Die restlichen Substanzen im Kondensat betragen etwa 300 mg/Liter

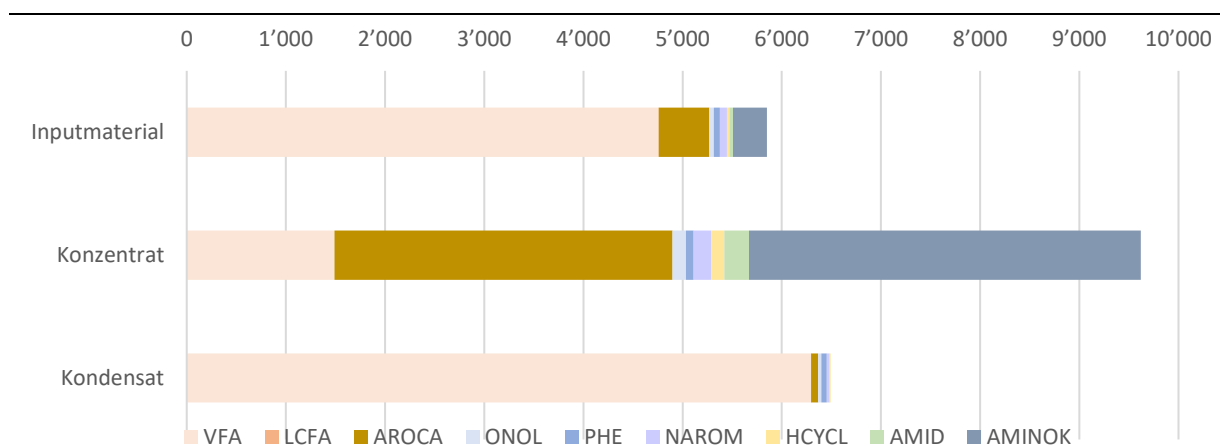


Abbildung 53: Extrahierbare Substanzen aus den Fraktionen des Eindampfversuches [mg/kg FM extrahierte Probe]

Es sammeln sich überwiegend VFA und nur sehr wenig schwerer abbaubare Substanzen im Kondensat. Bei der üblichen Anwendung zur Eindampfung von Gärresten und Gülle gehen wenige VFA ins Kondensatwasser. Stark abgebaute Substrate enthalten bedeutend weniger flüchtige Stoffe. Da sehr viele VFA und weitere flüchtige Stoffe im Slurry vorhanden sind, gehen diese auch entsprechend vermehrt in das Kondensat über.

Das Konzentrat enthält viel AROCA und AMINOK.

Anaerober Abbau von Prozesswasser im Laborversuch

- HTC Prozesswasser kann anaerob umgesetzt werden, jedoch benötigen die Mikroorganismen Zeit, um sich zu adaptieren

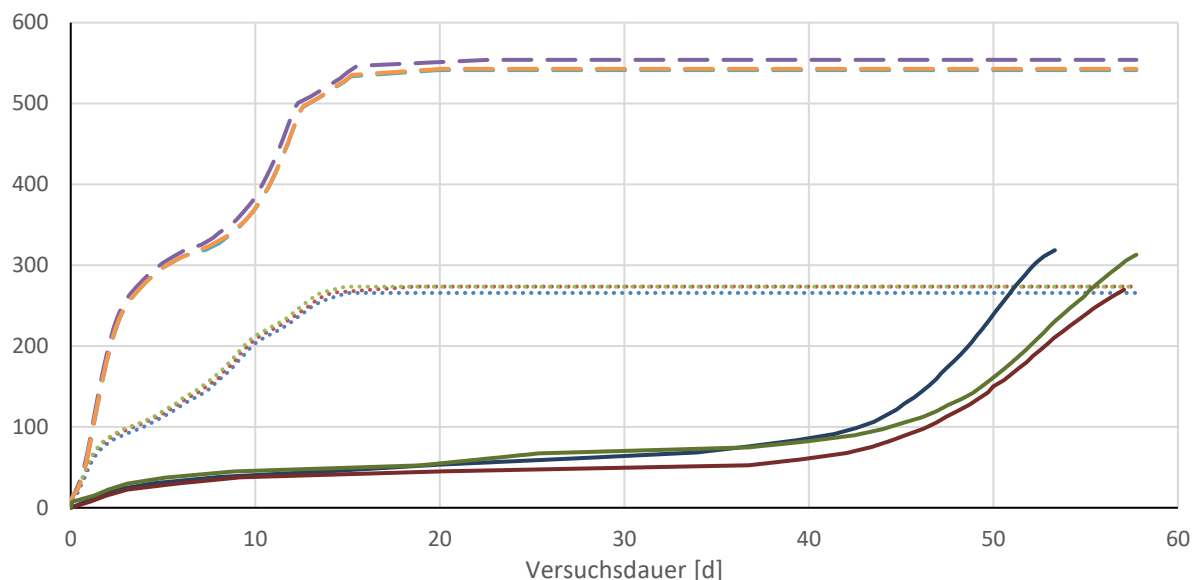


Abbildung 54: Gasbildung Methan summiert [NmL], Vergleich von Gülle-Gärrest-Prozesswasser (volle Linien) gegenüber Inokulum (gepunktete Linien) und der Kontrolle mit Cellulose (gestrichelte Linien). Da eine spezifische Gasbildung in diesem Fall irreführend ist, wird die aufsummierte Brutto-Gasbildung (ohne Abzug Gasbildung Inokulum) angegeben

In einem anaeroben Batchversuch wurde das Prozesswasser von der Kampagne mit Gärresten (GÜ-GR-01) getestet. Der organische Substratanteil (exkl. Substrat aus Inokulum) bezüglich Gesamtansatz beträgt ca. 2 g/kg.

Zur Kontrolle der Aktivität der methanbildenden Impfkultur wurde ein Triplikat mit mikrokristalliner Cellulose mitgemessen. Als Inokulum diente Presswasser aus einer Biogas-Anlage, welche überwiegend kommunales Grüngut verarbeitet. Diese Biologie sollte an phenolische sekundäre Pflanzenstoffe angepasst sein. Die Aktivität des Inokulums ist aufgrund der Gasbildung (umgerechnet ca. 286 NmL CH₄ pro Gramm Cellulose) der Cellulose bestätigt. Sehr deutlich ist jedoch der gehemmte Abbau des Prozesswassers sichtbar. Während 40 Tagen besteht eine nur geringe Gasbildung, sogar die Hintergrundgasbildung des Inokulums wird unterdrückt. Nach 40 Tagen beschleunigt sich die Gasbildung deutlich, erreicht in der Summe etwas mehr als das Inokulum.

Das bekannte Problem der starken Hemmwirkung von Abwässern aus dem HTC-Prozess auf biologische Abbauprozesse (Krebs, et al., 2013) wird durch diesen Versuch ebenfalls bestätigt.

(Krebs, et al., 2013) zeigten, dass unverdünntes HTC-Prozesswasser (CSB_{total} = 41'000 mg/l) im anaeroben Batchversuch mit nicht adaptierter Biomasse während 35 Tagen praktisch keine Methanproduktion ergab. Anschliessend stieg diese an, möglicherweise infolge von Adaptation der anaeroben Bakterienpopulation. Nach 70 Tagen erreicht die kumulierte Methanproduktion rund 80% derjenigen einer Glucose-Kontrolle (Werte je auf die Masse an eingesetztem oTS bezogen). Danach wurde praktisch kein weiteres Methan produziert (Krebs, et al., 2013).



Weitere Versuche mit einem HTC-Permeat (ultrafiltriertes HTC-Prozesswasser, $CSB_{total} = 14'000 \text{ mg/l}$) zeigte für das unverdünnte Permeat über rund 10 Tage keine wesentliche Methanproduktion. Später stieg diese an und war nach ca. 40 Tagen praktisch abgeschlossen. Wir konnten bei der Behandlung unverdünnter HTC-Prozesswässer Hemmungen nachweisen, welche zum Teil durch die Adaptation der Biomasse aufgehoben wurden (Krebs, et al., 2013).

In beiden oben beschriebenen Versuchen zeigte der Einsatz von jeweils verdünnten Substraten (10-, 20- resp. 30-fache Verdünnungen) eine sofortige Methanentwicklung, ohne dass eine entsprechende Verzögerungsphase vorhanden war resp. eine Adaptationszeit für die Kultur notwendig gewesen wäre (Krebs, et al., 2013).

Beurteilung des anaeroben Abbaus im Festbett-Fermenter

- Die Hemmwirkung wird aufgrund einer Kombination von verschiedenen schwerabbaubaren Substanzen bei unregelmässigem Anlagenbetrieb vermutet
- Die in der Literatur bekannten Hemmwerte werden nur teilweise überschritten und bieten keine klare Eingrenzung

Die Gasbildung des anaeroben Festbett-Fermenters war in der ganzen Versuchsphase durchwegs zu tief. Aufgrund einiger technischer Schwierigkeiten (ungenügende Umwälzung, etc.) bestand kein regelmässiger Betrieb. Zur effizienten Verwertung des Prozesswassers ist ein stabiler technischer Betrieb und der damit einhergehenden Adaptierung der anaeroben Biologie wichtig.

Der Eintrag von LCFA in den Fermenter erfolgt primär über den Eintrag von Kohlepartikeln. Die anfänglich weniger effiziente Kohle / Wasser-Trennung hat diesen Umstand gefördert. Im Filtrat der Bucherpresse sind üblicherweise nur sehr wenig LCFA vorhanden.

Um die niedrige Gasbildung zu klären, wurden Proben vom Fermenterinhalt mittels GC-MS analysiert. Die nachfolgend gezeigten Messungen erfolgten zu Beginn des Projektes. Zu späteren Zeitpunkten wurden ebenfalls Messungen durchgeführt, jedoch wird auf diese Daten nicht näher eingegangen, da eine klare Versäuerung durch VFA (gekippter Fermenter) die Ursache für die schlechte Gasbildung war.

Zwischen zwei Kampagnen konnten nachfolgende Substanzen quantitativ nachgewiesen werden. Die Fütterung erfolgte mit Prozesswasser von karbonisiertem Gärrest.

Substanzen	Fermenterinhalt 08.2018	Fermenterinhalt 11.2018
Butanoic acid	49	52
Butanoic acid, 3-methyl- (Iso-Valeriansäure)	34	89
Butanoic acid, 2-methyl-	23	49
Pentanoic acid	6	11
Pentanoic acid, 4-methyl-	5	10
Hexanoic acid	12	10
Octanoic acid	0	3
Decanoic acid	0	4
Dodecanoic acid	0	4
Tetradecanoic acid	0	3
Pentadecanoic acid	0	12
n-Hexadecanoic acid	12	15

Oleic Acid	33	24
Octadecanoic acid	15	16
Cyclohexanecarboxylic acid	3	5
Benzoic acid	11	17
Benzenecetic acid	38	72
Benzenepropionic acid	15	38
Phenol	32	13
p-Cresol	0	5
Phenol, 2-methoxy-	4	1
Pyrazine, ethyl-	2	2
1H-Indole, 3-methyl-	2	1

Tabelle 3: Übersicht extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe] aus zwei Fermenterinhalt

Auffällig sind die erhöhten Konzentrationen von VFA und AROCA. Insbesondere Iso-Valeriansäure (Butanoic acid, 3-methyl-) ist deutlich angestiegen. Über 15 mg/Liter konnten in bestimmten Systemen als deutliche Hemmung ausgemacht werden (Hill & Bolte, 1989).

Da jedes anaerobe System seine eigenen «normalen» Werte aufweist, ist es schwierig, absolute Konzentrationen anzugeben, bei denen Hemmungen bzw. Stressverbotten einsetzen. Vielmehr ist der relative Anstieg von VFA über den zeitlichen Verlauf von Bedeutung (Ahring, Sandberg, & Angelidaki, 1995) Dies ist gemäss den Messungen ebenfalls der Fall.

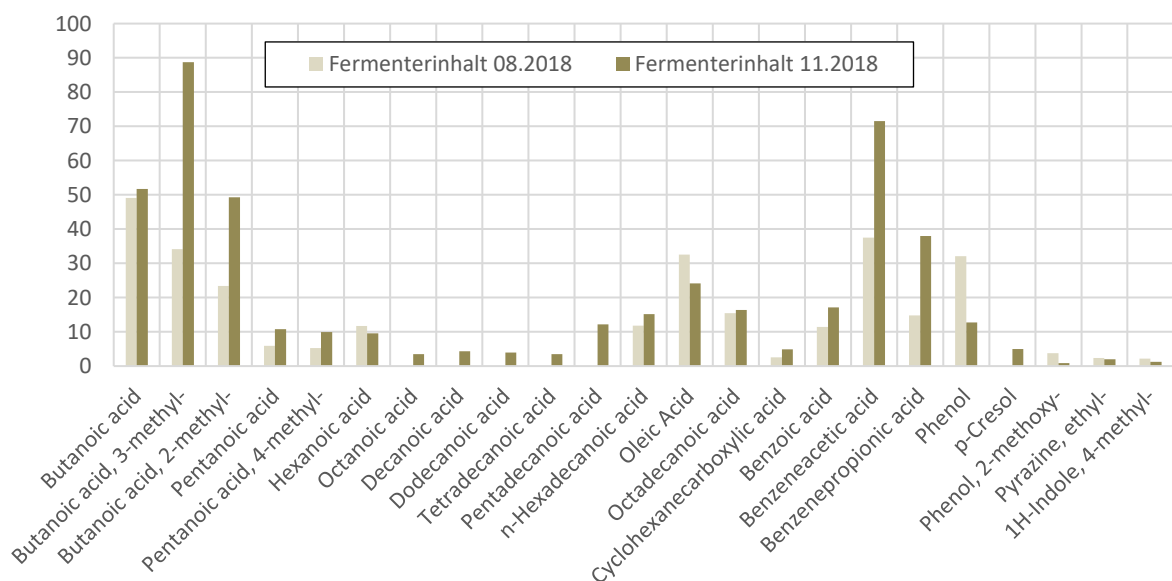


Abbildung 55: Übersicht Substanzen in zwei zeitlich unterschiedlichen Fermenterinhalt [mg / kg FM oder ungefähre mg/Liter extrahierte Probe]

Auch LCFA sind entweder neu vorhanden oder steigen an. Einzig Oleic acid wird zwischen den zwei Messzeitpunkten abgebaut. Dass Ölsäure (Oleic acid, C18:1, einfach ungesättigt) gegenüber Staerinsäure (Octadecanoic acid, C18:0) bevorzugt abgebaut wird, lässt sich aufgrund thermodynamischer Vorteile für die Mikrobiologie erklären (Sousa, Balk, Alves, Schink, & McInerney, 2010)

Die jeweiligen Konzentrationen der Einzelstoffe, aber auch die Gesamtkonzentration an LFCA liegen weit unterhalb der in der Literatur bekannten hemmenden Konzentrationen (Angelidaki & Ahring, 1992), (Rinzema, Boone, Knippenberg, & Lettinga, 1994).



Die Werte der zwei häufigsten AROCA Benzeneacetic- & Benzenepropionic acid verdoppeln sich. 100 mg/Liter Phenylelessigsäure können einen gut laufenden Fermenter destabilisieren, wobei auch nach 40 Tagen noch deutliche Restkonzentrationen messbar waren (Hecht & Griehl, 2009). Im Vergleich zum Gärrest von einem normal laufenden, landwirtschaftlichen Fermenter (ca. 30 mg/kg AROCA und PHE), hat der Fermenterinhalt 08.2018 fünffach höhere Werte (ca. 150 mg/kg). Im Gegensatz dazu sind im Faulschlamm 04.2019 ca. 110 mg/kg zu messen. Diese Substanzgruppe ist sehr schwierig bezüglich einer Hemmwirkung einzuschätzen.

Im selben Zeitraum gehen die Konzentrationen von Phenol und 2-Methoxyphenol deutlich runter, aber auch Ethyl-Pyrazin und 4-Methyl-Indol werden abgebaut.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die übrigen, nicht direkt kalibrierten Substanzgruppen.

		Fermenterinhalt 08.2018	Fermenterinhalt 11.2018
pH		9.1	7.5
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	130	297
	VFA extd	130	299
	LCFA	60	87
	LCFA extd	66	87
	AROCA	66	131
	AROCA extd	77	140
	PHE	56	54
	PHE extd	71	60
	NAROM	5	3
	NAROM extd	66	17
	HCYCL		
	HCYCL extd	37	12
	AMID		
	AMID extd		
	ALK		
	ALK extd		12
	AMINOK		
	AMINOK extd	157	42
Summe Extrakt [mg/kg]		316	560
Summe Extrakt extd [mg/kg]		604	661
oTS [mg/kg]		5270	5065
Anteil Extrakt am oTS		11%	13%

Tabelle 4: Übersicht extrahierbare Substanzen aus zwei Fermenterhalten, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)

Die organische Trockensubstanz oTS ist im beobachteten Zeitraum leicht gesunken, trotzdem ist der Anteil an extrahierbaren Substanzen auf 13 % am oTS gestiegen.

Der pH zum Zeitpunkt der ersten Messung ist mit 9.1 zu hoch für eine normale Vergärung. Normalerweise kann die Biologie eigenständig den pH in normale Werte zurückbewegen. Wenn jedoch stetig basisches Prozesswasser nach kommt, wird dies ein zusätzlicher Stressfaktor. Der pH während der zweiten Messung ist dann wieder normal.



Der Stoffgruppe der kondensierten Aminosäuren AMINOK sollte zukünftig ein besonderes Augenmerk gelten, da solche Verbindungen eine hohe biologische Wirkung haben und schon in sehr geringen Dosen antimikrobielle Eigenschaften aufweisen (Martins & Carvalho, 2007). In den gemessenen Ausgangssubstraten, wie z.B. Gärrest, Faulschlamm sind solche Verbindungen nicht vorhanden.

Im anaeroben Abbaukonzert übernehmen die Methanogenen die essenzielle Aufgabe, den Wasserstoff-Partialdruck in der Lösung niedrig zu halten. Werden diese gehemmt, so fallen ganze Abbaukaskaden auseinander und die gesamte Vergärung wird zurückgeworfen. Hemmeffekte auf diese Gruppe ist eines der wichtigsten Kriterien.

Ein Zusammenhang der verminderten Gasbildung durch Hemmung aufgrund der verschiedenen genannten Substanzen ist naheliegend. Welche Substanzen bzw. welche Substanzgruppe die Hemmung letztendlich bewirkt, ist nicht auszuweisen.

Der Anstieg von Iso-Valeriansäure deutet auf eine gestresste Biologie hin, wobei die bekanntermassen schwerabbaubaren Substanzen wie Phenole und N-Aromaten trotzdem abgebaut werden.

Eine Kombination von ungünstigen Effekten ist naheliegend, da doch einige schwerabbaubare Substanzklassen gleichzeitig auf die Biologie einwirken und die Anlagentechnik keinen regelmässigen Betrieb zuliebt.



Brennstoffeigenschaften der Kohle

Analyseergebnisse brennstoffrelevanter Parameter

Folgendes Kapitel dokumentiert die Analyseergebnisse der HTC-Karbonisate. Da eine energetische Nutzung der Karbonisate als möglicher Verwertungspfad in Frage kommt, wurde der Fokus auf die Bestimmung der brennstoffrelevanten Parameter wie Heizwert, Aschegehalt, Ascheschmelzverhalten und die elementare Zusammensetzung gelegt. Die Analyseergebnisse sind separat für jede Kampagne dokumentiert. Eine gesamthafte Interpretation der Analyseergebnisse ist im Anschluss vorzufinden.

Kampagne 1

Beim Karbonisat GÜ-01 konnte einer der höchsten Kohlenstoffgehalt über alle Karbonisate der Kampagnen gemessen werden. Zudem weist diese unausgefäulte Rindergülle auch mit 20.5% den tiefsten Aschegehalt auf. Auch durch diese beiden Eigenschaften kann ein hoher Heizwert von 19.1 MJ/kg gemessen werden.

Probe	Ausgangsmat.	Datum	Heizwert [MJ/kg]	Aschegehalt [gew.-%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Asche. Erw. T. [°C]
GÜ-01	Rindergülle	24.04.2018	19.1	20.5	46.1	5.6	2.09	0.36	-

Tabelle 5: Analyseergebnisse der brennstofftechnischen Eigenschaften von GÜ-01

Kampagne 2

Beim Karbonisat GÜ-GR-01 wurde die Ascheerweichungstemperatur bestimmt. Mit 1'200 °C liegt sie dabei auf ähnlichem Niveau wie die Ascheerweichungstemperaturen der anderen Karbonisate und somit unterhalb derjenigen von Holz mit 1'320 °C (Kaltschmitt, 2016, S. 609).

Probe	Ausgangsmat.	Datum	Heizwert [MJ/kg]	Aschegehalt [gew.-%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Asche. Erw. T. [°C]
GÜ-GR-01	80% Gülle, 20% Speisereste	13.08.2018	17.1	30.5	44.6	5.3	2.31	0.71	1'200

Tabelle 6: Analyseergebnisse der brennstofftechnischen Eigenschaften von GÜ-GR-01



Kampagne 3

Folgend sind die Analyseergebnisse der Kampagne 3 aufgelistet.

Probe	Ausgangsmat.	Datum	Heizwert [MJ/kg]	Aschegehalt [gew.-%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Asche. Erw. T. [°C]
FS-01	Faulschlamm ARA Chur	12.11.2018	14.5	31.6	39.0	4.5	1.75	0.98	1'190

Tabelle 7: Analyseergebnisse der brennstofftechnischen Eigenschaften von FS-01

Kampagne 4

Bei der Kampagne 4 sowie auch bei der Kampagne 3, wurde ausgefallter Klärschlamm als Ausgangssubstrat verwendet. Beim Karbonisat FS-02, wurde mit 57% der mit Abstand höchste Aschegehalt gemessen. Der Kohlenstoffgehalt liegt mit 31% ebenfalls auf tiefem Niveau. Dementsprechend tief fällt mit 12 MJ/kg auch der Heizwert aus. Ohne den Slurry nach dem HTC-Prozess anzusäuern, konnte ein Trockensubstanzgehalt nach der mechanischen Auspressung von 58.1% erreicht werden.

Probe	Ausgangsmat.	Datum	Heizwert [MJ/kg]	TS [%]	Aschegehalt [gew.-%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Asche. Erw. T. [°C]
FS-02 (neutral)	Faulschlamm ARA Chur	11.04.2019	12.0	58.1	57.0	31.0	4.7	4.38	1.23	1'170

Tabelle 8: Analyseergebnisse der brennstofftechnischen Eigenschaften von FS-02 (neutral)

Kampagne 5

Der in Kampagne 5 verwendete Rohschlamm weist nach der Karbonisierung einen Heizwert von 17.7 MJ/kg, respektive 18.0 MJ/kg auf und liegt damit auf dem Niveau von Holz mit 18.1 MJ/kg (Kaltschmitt, 2016, S. 609). Auffallend ist der hohe Anteil von Stickstoff mit 6.05% respektive 5.15%. Im Vergleich zu Holz mit 0.23% Stickstoff (Kaltschmitt, 2016, S. 592), kommt der Stickstoffgehalt der Karbonisate über 20 Mal höher zu liegen.

Probe	Ausgangsmat.	Datum	Heizwert [MJ/kg]	TS [%]	Aschegehalt [gew.-%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Asche. Erw. T. [°C]
RS-01 (neutral)	Rohschlamm ARA Ems	23.10.2019	17.7	54.8	37.4	42.0	4.23	6.05	0.68	-
RS-01 (sauer)	Rohschlamm ARA Ems	23.10.2019	18.0	65.3	-	42.4	4.31	5.16	0.88	-

Tabelle 9: Analyseergebnisse der brennstofftechnischen Eigenschaften von RS-01 (neutral und sauer)



Kampagne 6

Das Karbonisat RS-02 weist einen Heizwert von 17.2 MJ/kg auf. Zudem konnte dieses Karbonisat ohne zusätzliche Ansäuerung auf einen Trockensubstanzgehalt von 68.5% entwässert werden. Die Gehalte an Stickstoff und Schwefel liegen im Vergleich mit den anderen Karbonisaten auf tiefem Niveau.

Probe	Ausgangsmat.	Datum	Heizwert [MJ/kg]	TS [%]	Aschegehalt [gew.-%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Asche. Erw. T. [°C]
RS-02	Rohschlamm ARA Zermatt	26.08.2020	17.2	68.5	37.1	41.0	6.0	1.7	0.5	1'190

Tabelle 10: Analyseergebnisse der brennstofftechnischen Eigenschaften von RS-02

Interpretation

Da für sämtliche hier in diesem Projekt untersuchten Karbonisate ähnliche Eigenschaften festgestellt wurden, werden folgend die einzelnen Eigenschaften gesamthaft über alle Versuchskampagnen beurteilt.

Trockensubstanzgehalt (TS):

Die HTC-Anlage in Chur wurde mit einer Presse der Firma Bucher ergänzt. Davor konnte die Kohle nach dem Reaktor nur ungenügend mit einem Wendefilter vom Prozesswasser getrennt werden.

Nach der Optimierung mit der Presse liegt der Trockensubstanzanteil der untersuchten Karbonisate nach der mechanischen Auspressung (Bucher HPS 207) bei 55%-70%. Bei der Entwässerbarkeit von Klärschlamm zeigt sich nun der Vorteil der hydrothermalen Behandlung. Bei einer herkömmlichen Klärschlammbehandlung kann der Faulschlamm bis zu einem TS von 25% mechanisch entwässert werden. Für die anschliessende Verwertung in einer Monoverbrennungsanlage muss der entwässerte Faulschlamm anschliessend energieaufwändig getrocknet werden.

Durch die bessere mechanische Entwässerbarkeit verringert sich der Energiebedarf der anschliessenden Trocknung des Substrats stark.

Der TS wird für GÜ-01, GÜ-GR-01 und bei FS-01 nicht ausgewiesen, da diese Karbonisate nicht ausgepresst, sondern nach dem HTC-Prozess mittels Warmluft getrocknet wurden. Der TS kam daher bei diesen Substraten durch die vorherige Trocknung auf über 90% zu liegen.

Aschegehalt:

Im Vergleich mit Holz oder Braunkohle werden die Aschegehalte für die HTC-Kohlen mit 21 bis 57% bei weitem übertroffen. Wie hoch der Aschegehalt ausfällt, ist sehr vom Ausgangssubstrat abhängig. Für eine energetische Nutzung der HTC-Kohlen ist eine angepasste Feuerungseinrichtung für solch asche-reiche Brennstoffe unumgänglich.

Ascheerweichungstemperatur

Die Analyseergebnisse sind mit einer Erweichungstemperatur von 1'200 °C deutlich tiefer als diejenige von Holz 1'320 °C (Kaltschmitt, 2016, S. 609). Im Vergleich dazu kann die Erweichungstemperatur bei 62/165

halmgutartiger Biomasse, insbesondere Getreidestroh, unter 900 °C betragen. Die Ascheschmelztemperatur ist folglich als erschwert zu beurteilen, ist aber im Vergleich zu halmgutartiger Biomasse noch nicht der schlimmste Fall. Bei den Verbrennungsversuchen, welche an der FHNW durchgeführt worden sind und im Kapitel «Energetische Verwertung HTC-Karbonisate» beschrieben sind, führte diese Eigenschaft der niedrigen Ascheschmelztemperatur dann auch zu Verschlackungen.

Heizwert:

Die Heizwerte liegen zwischen 12 MJ/kg (trocken) bis 19.1 MJ/kg (trocken). Trotz des hohen inneren Anteils der Karbonisate weisen diese einen mit Holz vergleichbaren Heizwert auf. Ein Grund könnte das vorteilhafte Sauerstoff- zu Kohlenstoff-(O/C) Verhältnis sein, welches für HTC-Kohlen typisch ist. Für eine energetische Nutzung ist aber eine Trocknung der Karbonisate nach der mechanischen Auspressung Pflicht, da sonst der Heizwert stark abnimmt (Abbildung 56).

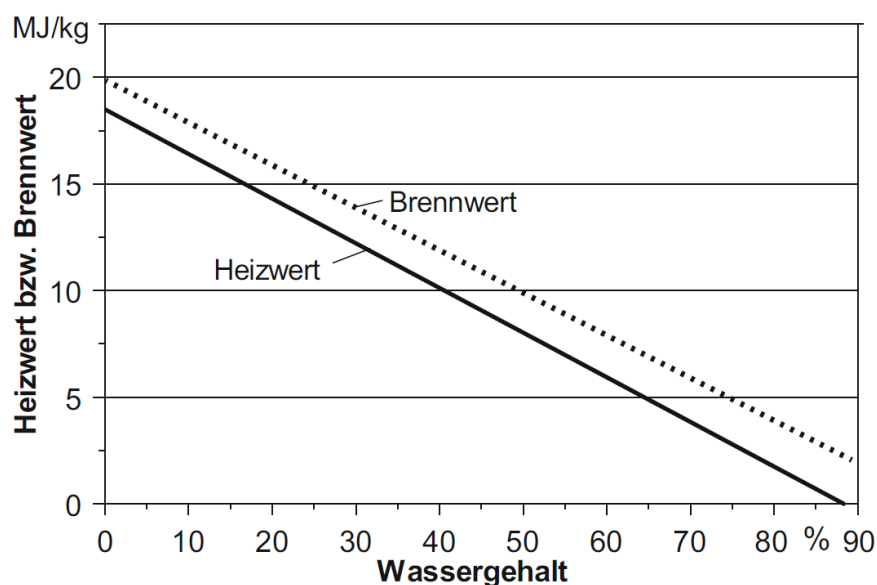


Abbildung 56: Einfluss des Wassergehaltes auf den unteren und oberen Heizwert (Kaltschmitt et al. 2016)

Elementare Zusammensetzung:

In Abbildung 57 sind die Haupt- und Nebenelemente von Holz (als Referenz), sowie in Abbildung 58 die Haupt- und Nebenelemente vom Karbonisat FS-01 dargestellt. Um die Unterschiede des Karbonisats im Vergleich zu Holz in deren Zusammensetzung zu verdeutlichen, wurde die gleiche Skala gewählt.

Der Kohlenstoffgehalt der Karbonisate liegt bezogen auf die Trockenmasse zwischen 31 % bis 46 % und fällt damit geringer aus als bei Holz.

Während sich bei Holz die Nebenelemente maximal im Promille-Bereich bewegen, können bei Karbonisaten aus Faulschlamm die Nebenelemente im Prozent-Bereich liegen. Besonders die Nebenelemente sind für die gasförmigen und partikulären Emissionen sowie das Ascheerweichungsverhalten relevant. Daher sind die hohen Gehalte der Nebenelemente im Brennstoff eher kritisch einzuschätzen.



Aufgrund des Schwefelgehalts sind hohe SO_2 -Emissionen zu erwarten und die Anwesenheit von Chlor begünstigt HCl (Hochtemperaturkorrosion) sowie die Bildung von polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF).

Bezüglich Feinstaubemissionen gilt Kalium (K) als dominant, da bei den meisten Biomassebrennstoffen die Konzentration von K deutlich höher liegt gegenüber anderen Aerosol-bildenden Elementen (wie z.B. Na, Zn und Pb). Der Gehalt an Kalium liegt bei Karbonisaten aus Rohschlamm, respektive Faulschlamm um die 2'000 mg/kg und somit rund doppelt so hoch wie bei Holz. Entsprechend hohe Feinstaubemissionen sind bei einer Verbrennung zu erwarten. Das Vorhandensein von Kalium in Kombination mit Silizium führt zudem zu einer Schmelzpunktsenkung der Asche, was zu Verschlackung bei der Verbrennung führen kann.

In Abbildung 59 sind die zu erwartenden Stickstoffemissionen in Funktion des Brennstoffstickstoffgehaltes dargestellt. Die Darstellung wurde für holzartige Brennstoffe entwickelt und ist somit nicht direkt auf die Karbonisate anwendbar. Jedoch ist anzunehmen, dass die Tendenz auch auf HTC-Karbonisate übertragbar ist. Die Brennstoffstickstoffgehalte liegen zwischen 1.7% und 6.05% und sind damit als "high N fuels" zu klassifizieren. NO_x -Emissionen von $> 300 \text{ mg/Nm}^3$ sind zu erwarten bezogen auf 13 vol-% O_2 . Entsprechende Primär- und/oder Sekundärmassnahmen sind zu treffen, wenn die Biomasse verbrannt werden soll.

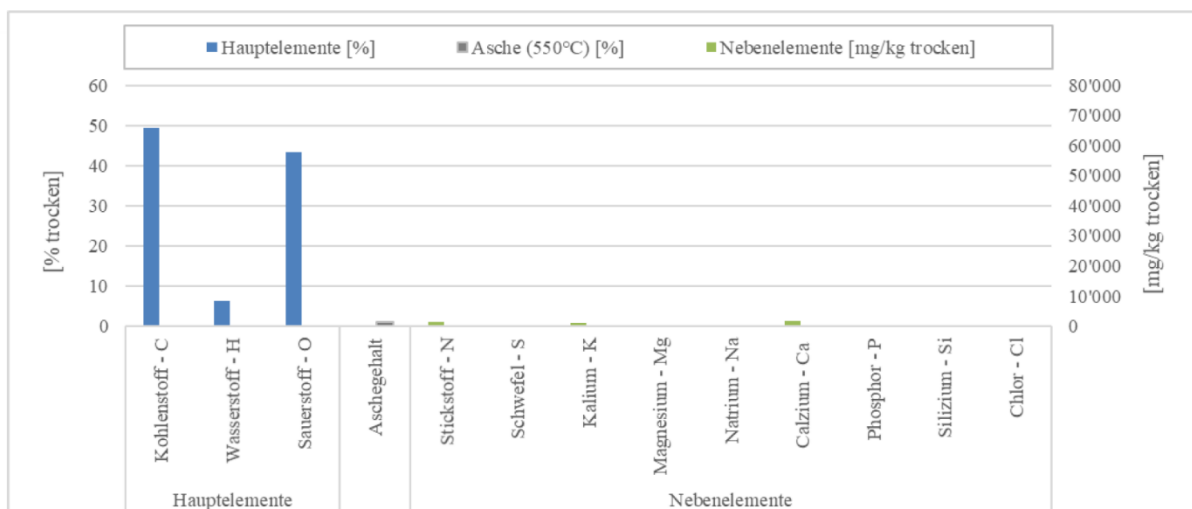


Abbildung 57: Elementare Zusammensetzung von Holz (Kaltschmitt et al. 2016)

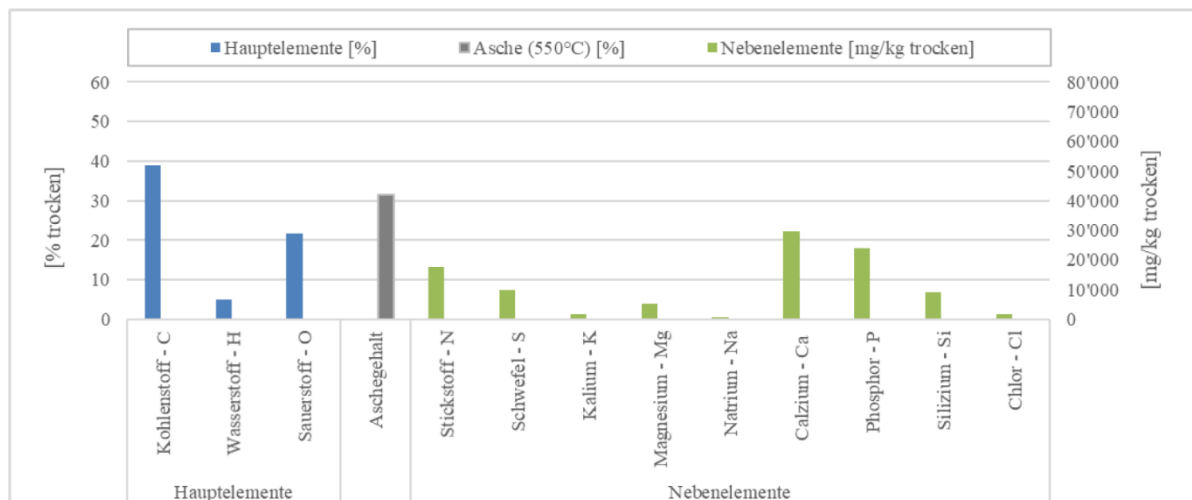


Abbildung 58: Elementare Zusammensetzung von FS-01

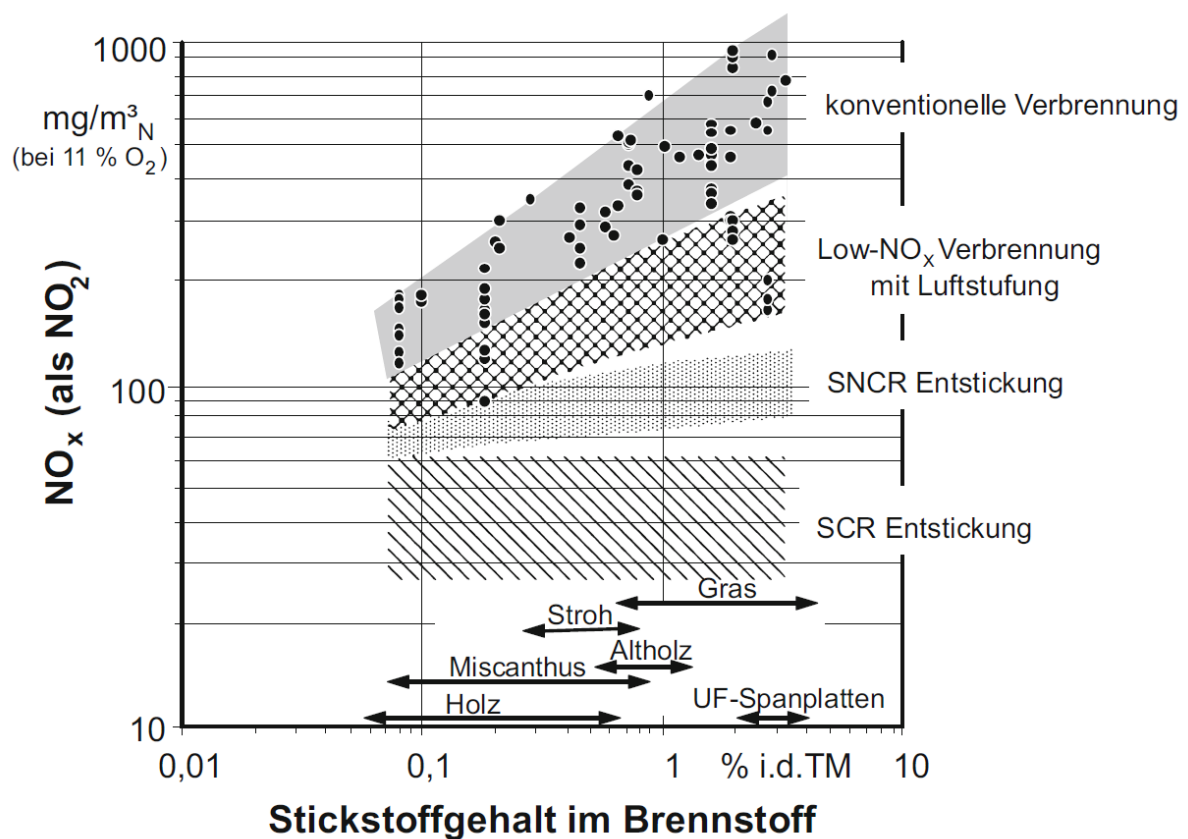


Abbildung 59: Stickstoffoxidemissionen als Funktion des Brennstoffstickstoffgehalts (Kaltschmitt et al. 2016)



Energetische Verwertung HTC-Karbonisate

Im Rahmen des P&D-Projekts wurden die HTC-Karbonisate hinsichtlich ihrer Eignung als Festbrennstoff beurteilt. Gemäss Analyseergebnissen soll ein Brennstoff mit einem vielfach höheren Aschegehalt und Schadstoffbildungspotenzial als Holz verwertet werden. Es wurde die energetische Nutzung der HTC-Karbonisate in einem Pelletofen getestet. Aus den Versuchsergebnissen ging hervor, dass eine pyrolytische Verwertung eine bessere Methode darstellen könnte. In Form einer Bachelor- respektive einer Masterarbeit wurde dazu eine entsprechende Pyrolyseanlage konstruiert und Versuche durchgeführt.

Amtsverfügung - Amt für Natur und Umwelt (ANU)

Gemäss der Amtsverfügung des Amtes für Natur und Umwelt (ANU) sind für eine allfällige "Blockheizkraftwerkanlage" folgende Grenzwerte für einen Restsauerstoffgehalt im Abgas von 5% einzuhalten:

Luftschadstoff	Grundlage	Wert
Kohlenmonoxid (CO)	Anhang 2 Ziffer 824 LRV	650 mg/m ³
Stickoxide (NO _x)	Anhang 2 Ziffer 824 LRV	250 mg/m ³
Feststoffe	Anhang 2 Ziffer 823 LRV	10 mg/m ³

Tabelle 11: Grenzwerte nach der Amtsverfügung des Amtes für Natur und Umwelt (ANU) bezüglich den Emissionsgrenzwerten für eine "Blockheizkraftwerksanlage"

Weitere Grenzwerte nach dieser Amtsverfügung können dem Anhang entnommen werden.

Sämtliche Luftschadstoffe nach LRV bzw. der Amtsverfügung an eine allfällige Verbrennungsanlage konnten im Rahmen des P&D-Projekts nicht abschliessend untersucht werden. Innerhalb der Verbrennungsversuche wurden die Luftschadstoffe nach den Möglichkeiten an der FHNW beurteilt. Die Messmethoden sind paramagnetische bzw. elektrochemische Sensoren für die Messung des Sauerstoffgehaltes, Infrarotabsorption (NDIR) für die Messung des CO₂-, CO-, UHC-, NO_x- und SO₂-Gehaltes, Flammenionisation (FID) zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe, Infrarotspektroskopie (FTIR) zur Messung weiterer Infrarot absorbierender Bestandteile. Zur Bestimmung der Feinstaubpartikel wurde die gebräuchlichste Methode, die Abscheidung auf ein Filter und wiegen (Wöhler) bzw. die elektrische Mobilität von Partikeln gemessen.

Gestufte Verbrennungsversuche - Vergasung (HGB 50)

Um beurteilen zu können, ob eine energetische Nutzung der HTC-Karbonisate möglich ist, wurden Verbrennungsversuche mit einem Holzgasbrenner durchgeführt. Grundsätzlich handelt es sich bei dieser Einrichtung um einen Pelletkessel, welcher von der FHNW so modifiziert wurde, damit eine Energiebilanz gemacht, sowie die Abgasemissionen analysiert werden können. Ziel dieses Versuchs war es zu überprüfen, ob ein Pelletkessel in der Lage ist, Pellets aus HTC-Karbonisaten zu verbrennen und welche Emissionen dabei gemessen werden. Der Pelletkessel wurde nicht für diesen Brennstoff modifiziert.

Für diesen Versuch wurden vorab aus dem Karbonisat Pellets hergestellt. (Siehe Anhang)

Versuchsbeschreibung und -durchführung

Beim Holzgasbrenner, schematisch dargestellt in Abbildung 60, wird in einem ersten Schritt der Brennstoff vergast (2). Das Produktgas wird mit einem Sekundärluftstrom gemischt und verbrannt (7). Der Leistungsbereich liegt zwischen 15 bis 50 kW (für Holz). Abbildung 61 zeigt den Aufbau des HGB 50 Prüfstandes mit den wesentlichen Komponenten wie Brennstoffzufuhr, Holzgasbrennereinheit und Kessel.

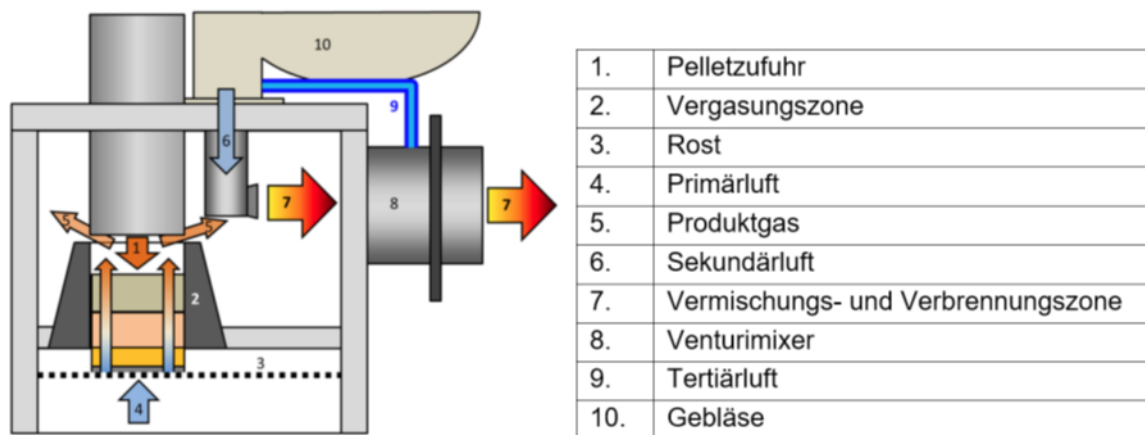


Abbildung 60: Schematische Darstellung des Holzgasbrenners

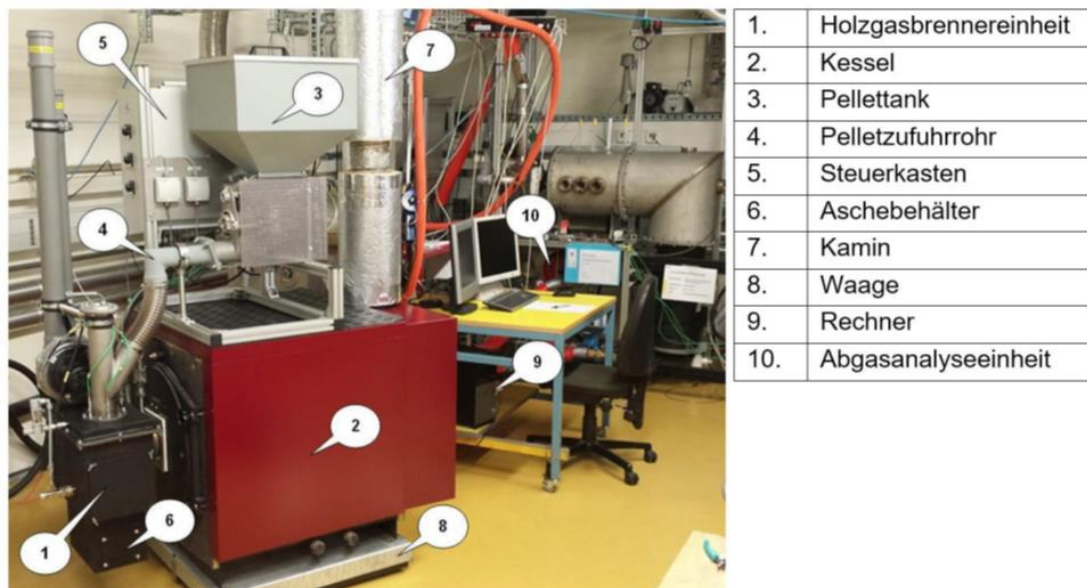


Abbildung 61: Aufbau des Holzgasbrenner (HGB50) Laborprüfstands

Für den Verbrennungsversuch wurde der Holzgasbrenner während 45 Minuten mit Holz-Pellets hochgefahren und ein stationärer Betrieb abgewartet für eine Referenzmessung. Anschliessend wurde der Brennstoff umgestellt und Pellets aus einem HTC-Versuch mit Rindergülle (RGülle 1) vom 07.11.2017



beigefügt. Nach rund 20 Minuten wurde beobachtet, dass keine neuen Pellets mehr nachkommen können, da es zu einer Verschlackung im Vergaserraum und Zulaufrohr kam. Abbildung 62 zeigt den Vergaserraum mit glühenden Pellets, welche an den Wänden resp. oberhalb davon über den gesamten Querschnitt verschlackt sind. Der Versuch musste danach abgebrochen werden.



Abbildung 62: Verschlackung während dem Verbrennungsversuch an den Seitenwänden

Ergebnisse

Abbildung 63 zeigt den Verlauf verschiedener Temperaturen im Vergaser sowie der NO_x -Emissionen während des Verbrennungsversuchs mit Holz und RGülle 1. Anhand dem Verlauf der NO_x -Emissionen ist der Wechsel des Brennstoffs unverkennbar. Während beim Holz die NO_x -Emissionen bei rund 100 mg/Nm^3 bei 13 % Restsauerstoff im Abgas liegen, betragen die NO_x -Emissionen bei RGülle 1 im Mittel rund $1'100 \text{ mg/Nm}^3$ bei 13 % Restsauerstoff. Weiter ist ein Anstieg der Temperaturen im Vergaser ersichtlich. Dies lässt auf eine (Teil-) Oxidation des Brennstoffs im Vergaserraum (erste Stufe) schliessen. Bei $t = 75 \text{ min.}$ wurde eine Temperatur von rund $1'200^\circ\text{C}$ erreicht, welche bei den meisten Karbonisaten der Ascheerweichungstemperatur entspricht (Erweichungstemperatur von RGülle 1 ist nicht bekannt), wobei die oben genannte Verschlackung im Vergaserraum resultierte.

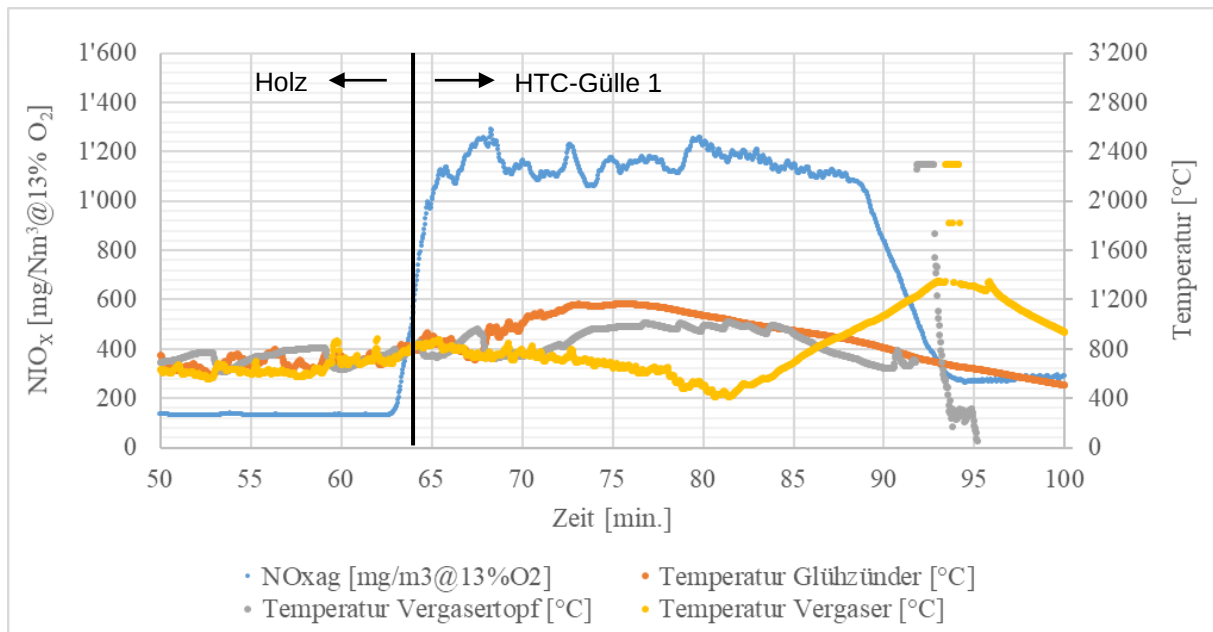


Abbildung 63: Verlauf verschiedener Temperaturen im Vergaser und den NOX-Emissionen während des Verbrennungsversuchs mit Holz / RGülle 1

Die gravimetrische Staubmessung mittels Wöhler SM 96 ergab für RGülle 1 einen Wert von 161.4 mg/Nm³ bei 13 % Restsauerstoff im Abgas. Die durchschnittliche Staubemission bei Holz beträgt dagegen 5 mg/Nm³. Der Grenzwert der Amtsverfügung und der LRV liegt bei 10 mg/Nm³ bei einem Restsauerstoffgehalt von 5%.

Interpretation

Die energetische Verwertung im HGB 50 wurde nicht weiterverfolgt, da die Anlage durch die Versuche beschädigt wurde. Der HGB 50 erlaubt es nicht, die Verbrennungsrückstände ausreichend effizient abzuführen. Die Menge an Asche ist zu hoch bzw. die Rückstände der Presslinge zu fest. Die Rückstände können vom (neuen) Rollenrost nicht zerkleinert und aus dem Vergaserraum abgeführt werden. Der Vergasungsprozess in der ersten Stufe liesse sich sicherlich mit entsprechenden Bemühungen durch ein auf HTC-Karbonisate optimiertes Verbrennungsluftverhältnis (λ) bis zu einem gewissen Grad optimieren, so dass es zu weniger (bis keiner) Verschlackung der Verbrennungsrückstände im Vergaserraum kommen würde. Trotzdem ist das Verbrennungssystem nicht ausgelegt für solch hohe Aschegehalte. Für Kehrichtverbrennungsanlagen, Zementwerke oder vergleichbare grosstechnische Anlagen, welche für hohe Aschegehalte ausgelegt und mit entsprechenden Rauchgasreinigungsanlagen ausgerüstet sind, stellen HTC-Karbonisate einen interessanten Festbrennstoff dar. Von der dezentralen Verwertung im kleinen Leistungsbereich (< 1 MW) ohne Rauchgasreinigung wird aufgrund der Ascheproblematik und Schadstoffbildung abgeraten. Nachfolgend wird für den kleinen Leistungsbereich noch ein Konzept, basierend auf einem pyrolytischen Ansatz, geprüft und diskutiert. Der Vorteil dabei liegt in der tieferen Prozesstemperatur, welche mit bis zu 700°C deutlich unterhalb der Ascheerweichungstemperatur der HTC-Karbonisate liegt.



Pyrolyse mit anschliessender Gasverbrennung - PyroTube3000

Versuchsbeschreibung und -durchführung

Die Batch-Pyrolyseanlage, schematisch dargestellt in Abbildung 64, besteht aus einem Reaktor, welcher durch elektrische Heizbänder mit einer Leistung von 2 kW auf bis zu 650 °C aufgeheizt werden kann. Der zu pyrolysierende Stoff wird auf einem Einschubblech in den Reaktor gegeben. Pro Versuch können dabei maximal 300 g HTC-Kohle (aufgehäuft) pyrolysiert, respektive vergast werden. Das Produktgas wird durch den Verbindungskanal weiter zur Brennkammer geleitet und mit Sekundärluft verbrannt. Es besteht die Möglichkeit, den Reaktor mit Luft oder Stickstoff zu spülen, um gewünschte Vergasungsprozesse einzuleiten. Abbildung 65 zeigt den Laborversuchsprüfstand mit den wesentlichen Komponenten. bestehend aus Reaktorrohr (isoliert) und Brennkammer. Es wurden Versuche durchgeführt mit HTC-Karbonisaten aus GÜ-GR-01 und FS-01.

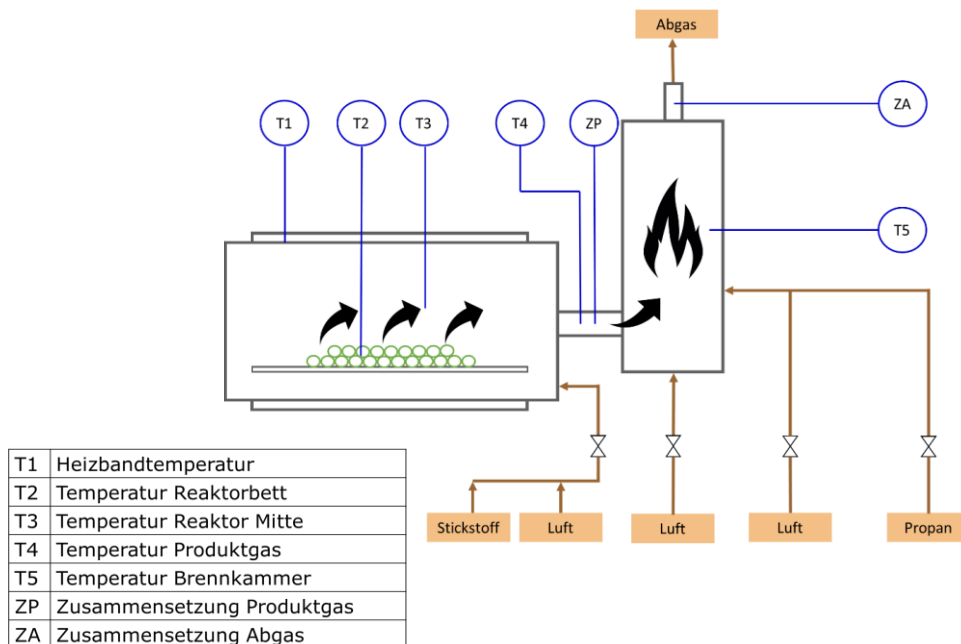


Abbildung 64: Schematische Darstellung der Batch-Pyrolyseanlage



Abbildung 65: Aufbau der Batch-Pyrolyseanlage - PyroTube3000

Ergebnisse

Abbildung 66 zeigt den zeitlichen Verlauf der NO_x -, SO_2 und Feinstaubemissionen des Pyrolyseversuchs von FS-01. Die Grenzwerte liegen bei 250 mg/Nm^3 für NO_x und SO_2 bzw. 10 mg/Nm^3 für Feinstaub bei einem Restsauerstoffgehalt von 5 %. Zeitweise werden die Grenzwerte (nach LRV) für NO_x und SO_2 bis Faktor vier bzw. drei überschritten. Einen gemittelten Wert über den gesamten Versuch zu bewerten, wird vermieden, da es sich um einen Batch-Versuch handelt und daher nicht repräsentativ für eine kontinuierlich betriebene Anlage ist. Im Vergleich zu den Versuchen mit dem HGB 50 konnten besonders die Feinstaubemissionen signifikant verringert werden. Dies rührt daher, dass feinstaubbildende Elemente wie Kalium sich erst ab rund 600°C verflüchtigen.

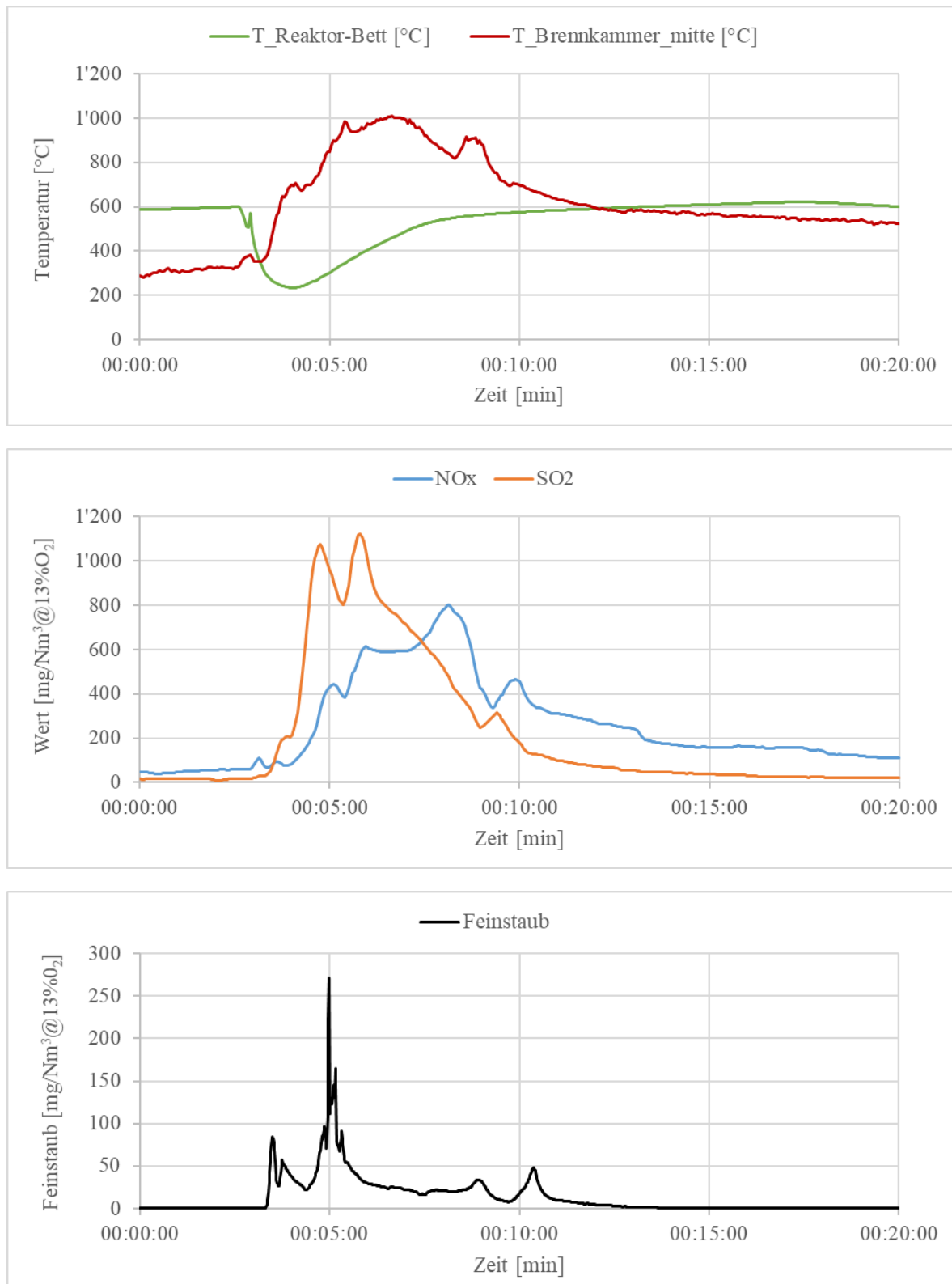


Abbildung 66: Pyrolyseversuch FS-01

Interpretation und weiteres Vorgehen

Mit einer pyrolytischen Zersetzung in der ersten Stufe konnten tiefere Schadstoffemissionen erreicht werden als bei der Vergasung (auch da ein Teil der schadstoffbildenden Elemente / Nährstoffe für Pflanzen in den Pyrolyserückständen verbleiben). Trotzdem konnten die Grenzwerte für die untersuchten Schadstoffe nicht eingehalten werden.

Pyrolyse mit anschliessender gestufter Gasverbrennung - PyroTube3000

Sollen HTC-Karbonisate energetisch verwertet werden, stellt die pyrolytische Nutzung nach wie vor die vielversprechendste Option dar, um die Emissionen auf ein Minimum reduzieren zu können. Daher wurde die Laborpyrolyseanlage (PyroTube3000) von einer Batchanlage in eine kontinuierliche Anlage umgebaut, um verbesserte Aussagen zu den entstehenden Emissionen machen zu können. Zudem wurde die Brennkammer in zwei Bereiche geteilt, eine Primärkammer und eine Sekundärkammer. Daher können NO_x Emissionen aufgrund von fehlendem Sauerstoff zu atmosphärischem Stickstoff reduziert und somit auf das brennstoffspezifische Minimum reduziert werden.

Ob eine Senkung der NO_x Emissionen mit diesen Massnahmen erreicht werden kann, wurde anschliessend mit Pyrolyseversuchen überprüft. Die Anpassungen an der Anlage und die Durchführung der Versuche war Teil einer Masterarbeit an der FHNW (Martinetti, 2020).

Folgend ist die schematische Darstellung der kontinuierlichen Pyrolyseanlage zu erkennen. Weitere Details entnehmen Sie bitte dem Anhang.

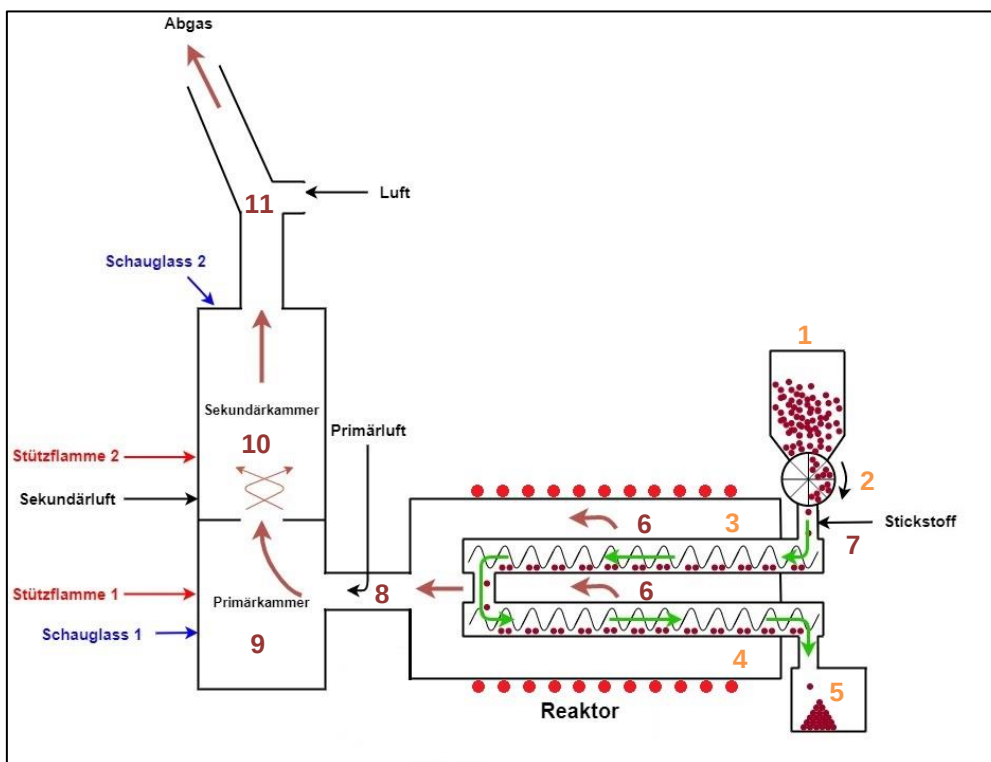


Abbildung 67: Anlagenschema, kontinuierliche Labor-Pyrolyseanlage



Versuchsbeschreibung und -durchführung

Mit der angepassten Labor-Pyrolyseanlage wurde ein Versuch mit HTC-Kohlepellets aus Gülle durchgeführt, welcher hier dokumentiert wird.

Die Temperatur im Reaktor lag beim oberen Rohr bei 590°C und beim unteren Rohr bei 665°C. Der Brennstoffverbrauch lag bei 1'830 g/h, die stabile Phase während des Versuchs betrug rund 24 Minuten. Während der gesamten Versuchszeit wurde die Anlage unterhalb der Zellradschleuse mit 0.15 g/s Stickstoff gespült.

Ergebnisse

Folgende Tabelle zeigt die Abgaswerte nach der gestuften Gasverbrennung. Die gelbe Spalte zeigt die Emissionen, wenn beide Stützflammen in Betrieb sind. Wird die Stützflamme in der Sekundärkammer ausgeschaltet, ergeben sich die Emissionen in der grünen Spalte.

Abgasemissionen	Mit beiden SF ¹	SF 2 aus ²
CO [mg/Nm ³ @13%O ₂]	34.04	9.63 (-71.71%)
CH ₄ [mg/Nm ³ @13% O ₂]	10.43	11.67 (+11.89%)
NO ₂ [mg/Nm ³ @13% O ₂]	358.84	424.10 (+18.18%)
SO _x [mg/Nm ³ @13% O ₂]	370.27	421.03 (+13.71%)
Propan	Mit beiden SF ¹	SF 2 aus ²
C ₃ H ₈ [g/s]	0.0662	0.0407 (-38.52%)

Tabelle 12: Abgasemissionen- Pyrolyseversuche mit HTC-Kohle

Interpretation

Abbildung 68 zeigt die nach dem Versuch gesammelten Rückstände (links). Es ist zu erkennen, dass die Pellets ihre Form behalten haben, obwohl sie eine Volumenverringerung erlitten haben. Der Rückstand weist keine Spuren von Asche auf, was darauf hinweist, dass eine Pyrolyse stattgefunden hat und kein Sauerstoff zu einer Vergasung des Substrats geführt hat.

¹ Beide Stützflammen in Primärkammer und Sekundärkammer waren ein

² Stützflamme in Sekundärkammer war aus



Abbildung 68: Vergleich zwischen Rückstand (links) und HTC-Kohlepellets 1

Ein Vergleich mit den Abgasemissionen der Batchversuche kann nicht quantitativ durchgeführt werden. Trotzdem ist zu erkennen, dass die NO_x -Emissionen wohl durch die gestufte Verbrennung geringer ausfallen. Auch bei den SO_x -Emissionen ist eine Verbesserung zu erkennen.

Vergleich der Grenzwerte gemäss der Amtsverfügung des Amtes für Natur und Umwelt (ANU) und den gemessenen Emissionen umgerechnet auf 5% Restsauerstoff:

Emission	Grenzwert @5% Restsauerstoff [mg/Nm^3]	Emissionswerte umgerechnet auf 5% Restsauerstoff [mg/Nm^3] ³
CO	650	68
NO_x	250	718
SO_x	250	741

Tabelle 13: Vergleich mit Grenzwerten der Abgase nach kontinuierlicher Pyrolyse mit anschliessender gestufter Gasverbrennung

Der Vergleich der Emissionswerte mit den Grenzwerten ergibt ein klares Bild. Nach wie vor sind die Emissionen bezüglich NO_x und SO_x deutlich über den Grenzwerten. Gelingt es nicht, die Brennstoffeigenschaften signifikant zu beeinflussen, ist eine dezentrale Verwertung der HTC-Karbonisate ohne entsprechende (aufwändige) Rauchgasreinigung nicht sinnvoll.

Es gilt zu erwähnen, dass alle Verbrennungs- und Pyrolyseversuche, die mit Feuerungseinrichtungen durchgeführt wurden, nicht oder nur ungenügend für diesen Brennstoff optimiert wurden. Wird eine Feu-

³ Die Emissionswerte, welche beim Betrieb mit beiden Stützflammen gemessen worden waren, wurden zum Vergleich mit den Grenzwerten auf einen Restsauerstoffgehalt von 5% umgerechnet.



erungseinrichtung für solch stickstoffreiche Brennstoffe optimiert, wie beispielsweise mit einer Abgaszirkulation, oder einer verbesserten Verweilzeit des Abgases in der Brennkammer, können die NO_x -Emissionen nochmals reduziert werden.

Lagerung von HTC-Kohle

Zur Beurteilung der Lagerbarkeit von hydrothermal karbonisiertem Material wurden Versuche in einem Klimaprüfschrank der FHNW durchgeführt.

Dabei konnte gezeigt werden, dass sich bei der Lagerung von HTC-Karbonisaten (in diesem Fall GÜ-GR-01) bei 10°C Umgebungstemperatur und einer relativen Feuchte von 90% eine Gleichgewichtsfeuchte im Karbonisat von 13.1 % entsteht. Bei Holz beträgt die Gleichgewichtsfeuchte unter gleichen Bedingungen 17.5 %.

Angesichts der Ergebnisse kann ausgesagt werden, dass sich die HTC-Kohle gut lagern lässt, da die hydrophobe Eigenschaft für eine tiefe Gleichgewichtsfeuchte sorgt. Diese Aussage wird damit begründet, dass Pilze, welche hauptverantwortlich für den Biomassenabbau sind, nicht unterhalb einer Feuchte von 25% wachsen können (Kaltschmitt, 2016, S. 536).

Weitere Details können dem Anhang entnommen werden

Massen- und Energieflüsse HTC Pilotanlage

Einleitung

Dieses Kapitel präsentiert eine Analyse der Massen- und Energieflüsse in einer HTC-Pilotanlage. Die hydrothermale Karbonisierung wird oft als vielversprechende Technologie für die Vorbehandlung von nassen Biomassen bezeichnet. Insbesondere die verbesserte mechanische Entwässerbarkeit des Karbonisates und die Herstellung einer "erneuerbaren Kohle", die einer stofflichen oder energetischen Nutzung dienen kann, gehören zu den wichtigsten Argumenten, die für diese Technologie sprechen.

Für eine technische Anwendung der HTC-Technologie muss ein effizientes Verfahren entwickelt werden. Verschiedene Studien zur energetischen Bewertung von HTC sind zu finden, wobei viele dieser Prozesse auf der Basis theoretischer Modelle (Erlach und Tsatsaronis 2010; Stemann und Ziegler 2011; Waldmüller, Herdzik, und Gaderer 2020) oder im Labormassstab (Escala u. a. 2013; Missaoui 2018; Lohri u. a. 2018) und in geringerem Umfang im Pilotmassstab untersucht wurden (Remy u. a. 2013; Kaltschmitt, Hartmann, und Hofbauer 2016).

Die vorliegende Arbeit beschreibt und analysiert eine bestehende HTC-Anlage unter Verwendung grösstenteils experimenteller Daten, die während einer Messkampagne erhoben wurden. Die Bewertung der Massen- und Energieflüsse in einer HTC-Anlage ist entscheidend, um die Vorteile, aber auch die Grenzen dieser Technologie bestimmen zu können. Zu diesem Zweck werden wichtige Parameter wie die Massen- und Energieausbeute und der spezifische Energiebedarf bestimmt. Diese Parameter ermöglichen die Bewertung der Prozessleistung. Schliesslich erlaubt die Analyse der Pilotanlage Abschätzungen für das Upscaling des Prozesses und seine Integration in Biomasse-Umwandlungsketten durchzuführen.

Beschreibung des Verfahrens der HTC-Pilotanlage

Die untersuchte HTC-Anlage hat einen Input-Massenstrom von 275 kg/h. Die HTC-Reaktion findet bei einer Temperatur von 205 °C und einem Druck von 18 Bar statt. Das Ausgangsmaterial besteht aus Rohschlamm aus einer kommunalen Kläranlage und weist einen Trockenrückstandsgehalt (TR-Gehalt) von 9.5% auf. Der HTC-Reaktor hat ein Nutzvolumen von 1 m³, die Verweilzeit der Reaktion beträgt 220 Minuten. Der gesamte Prozess wird als kontinuierlicher Prozess modelliert, obwohl einige Anlagenteile, wie zum Beispiel die Entwässerungspresse in der Realität batchweise arbeiten.

Die Modellierung der Gesamtanlage erfolgt unter Berücksichtigung der relevanten Prozesse, die von der Annahme des Ausgangsmaterials bis zur Produktion von HTC-Kohlebriketts und der Aufbereitung des Prozesswassers stattfinden.

Abbildung 69 zeigt ein Schema des untersuchten Systems und stellt die wichtigsten Schritte in der HTC-Anlage dar. Die fett markierten Subprozesse werden in der Analyse berücksichtigt.

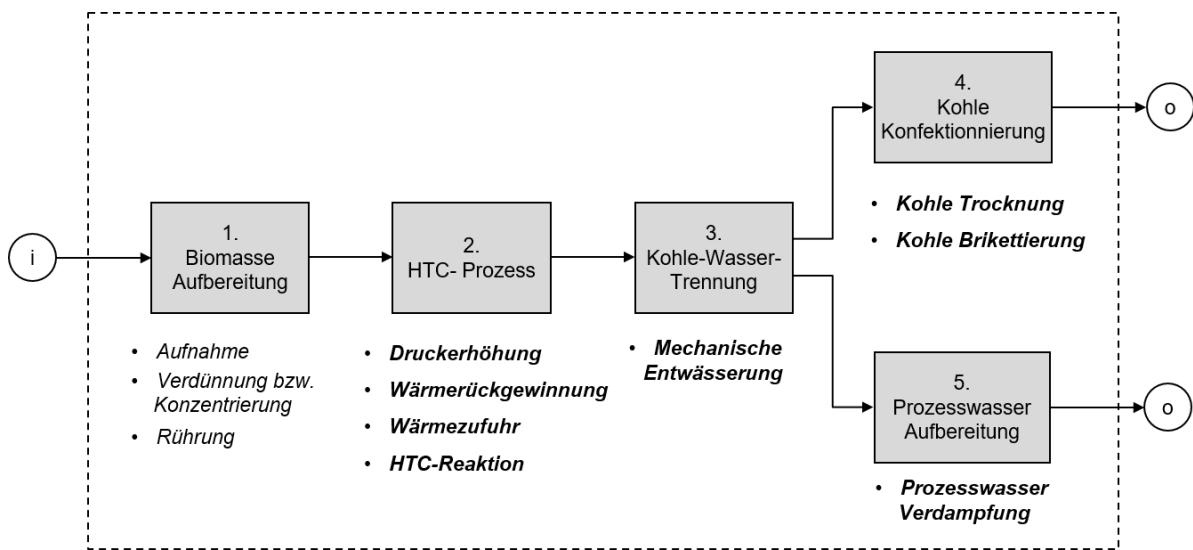


Abbildung 69 Schema des untersuchten Systems mit Darstellung der Haupt- und Subprozessen.

Die folgenden Schritte können voneinander unterschieden werden: (1) das Ausgangsmaterial (Rohschlamm, TR=9.5%), wird in einem kontinuierlich gemischten Behälter, der als Zwischenlager dient, aufgenommen. Zur Erreichung der angestrebten Bedingungen könnten zusätzliche Verarbeitungsschritte wie Zerkleinerung, Verdünnung oder Konzentration des Ausgangsmaterials erfolgen (hier nicht berücksichtigt). (2) Der Druck wird durch eine Exzentrerschneckenpumpe auf den Reaktionsdruck von 18 Bar erhöht. Anschliessend wird das Ausgangsmaterial auf eine Temperatur von 120 °C mittels Wärmerückgewinnung aus dem den Reaktor verlassenden HTC-Slurry vorgewärmt (Wärmetauscher nicht abgebildet). Das Ausgangsmaterial wird dann mittels eines Thermoölkreislaufs auf die Reaktionsbedingungen von 205 °C erhitzt. Das unter Druck stehende und beheizte Ausgangsmaterial tritt kontinuierlich in den Reaktor ein und hat darin eine Verweilzeit von 220 Minuten. Der aus dem Reaktor kommende Ablauf (HTC-Slurry) geht in einen Wärmetauscher und wird anschliessend in einem Entspannungsventil auf Umgebungsdruck entspannt. (3) Der HTC-Slurry wird einer Kolbenpresse zugeführt, wo er bis zu einem TR von 68.5% mechanisch entwässert wird. Neben der festen Fraktion (HTC-Kohle) wird eine flüssige Fraktion (HTC-Prozesswasser) mit einem TR von 2.2% erhalten. (4) Die HTC-Kohle wird in einer Heissdampftrocknung mit Brüdenrückverdichtung bis zu einem TR von 90% thermisch getrocknet. Die Kohle wird weiter zu Briketts verarbeitet (5). Das Prozesswasser wird in einem Vakuumverdampfer aufbereitet, der ein Konzentrat (TR=25%) und ein Kondensat (TR=0) erzeugt. Je nach Zusammensetzung und Endverwendung der Kohle kann das Konzentrat in den Reaktor, die Presse oder den Trockner zurückgeführt werden (hier nicht betrachtet). Das Kondensat wird hier zur Kläranlage geleitet.

Die Prozesse (1) bis (3) entsprechen spezifisch den Schritten, die im Rahmen des Projektes "HTC-Innovationscampus Rheinmühle - Pilotanlage zur Hydrothermalen Karbonisierung" entwickelt und optimiert wurden, wobei die zentrale Komponente der HTC-Reaktor ist. Andererseits wurden die in dieser Analyse untersuchten Prozesse (4) und (5) nicht direkt am Projektstandort durchgeführt. Die Werte, die in der vorliegenden Analyse verwendet werden, basieren meist auf experimentellen Daten aus der Messkampagne (Kampagne 6 beschrieben in «Beschreibung der Messkampagnen»). Für einige Prozesse, insbesondere (4) und (5), basieren die Werte auf Herstellerangaben. Darüber hinaus mussten während der gesamten Prozessberechnung verschiedene Annahmen getroffen werden, so z.B. wurde jeder Prozess als Black-Box modelliert, die auf der Masseerhaltung basiert.

Bezüglich der Energieangaben werden in dieser Analyse verschiedene Energieflüsse berücksichtigt. Die chemische Energie ergibt sich aus dem Energiegehalt (Brennwert) und dem Massenstrom des Materials auf Trockensubstanzbasis. Die chemischen Energiemengen sind hier in Primärenergie angegeben, was der maximal in der Ressource enthaltenen Energiemenge entspricht.

Die elektrische Energie entspricht dem elektrischen Verbrauch der verschiedenen Prozessschritte. Bei den elektrischen Energiemengen ist der Energiebedarf (Nutzenergie) weitgehend gleich dem Endenergieverbrauch (Strom). Im Folgenden wird der elektrische Energiebedarf als Strombedarf bezeichnet.

Die thermische Energie entspricht dem Wärmebedarf der verschiedenen Prozessschritte und wird als Nutzenergie angegeben. Diese stellt die für den Prozess notwendige Wärme unabhängig von der Energiequelle dar. Es zeigt, welche Energieflüsse durch die Anlage fließen müssen, um den Verfahrensprozess zu betreiben und kann deshalb als die minimale Energiemenge angesehen werden, die für den Prozess benötigt wird. Um die eingesetzte thermische Energie aus Endenergieperspektive (= Energieverbrauch z.B. in m³ Erdgas) zu betrachten, muss ein Faktor verwendet werden, der die Umwandlungsverluste berücksichtigt. Im Folgenden wird die Rede von Wärmebedarf, anstelle von thermischem Energiebedarf sein. Die Energieverluste wurden bei der Analyse nicht berücksichtigt.

Auswertung der Ergebnisse

Massenflüssen

Abbildung 70 zeigt die Massenströme in kg/h in der HTC-Anlage. Ein Massenstrom von 275 kg/h (Frischsubstanz) und eine TR von 9.5 % entspricht einem Massenstrom von 26 kg/h (Trockensubstanz). Nach der Kohle-Wasser-Trennung und auf Basis von Frischsubstanz finden sich etwa 11% (30 kg/h) des Ausgangsmaterials als HTC-Kohle und 89% (245 kg/h) als Prozesswasser wieder. Durch die Trocknung der HTC-Kohle wird die Masse von 30 kg/h auf 23 kg/h Kohle weiter reduziert, da ein Teil des darin enthaltenen Wassers verdampft wird. Auf der anderen Seite erzeugt die Vakuumverdampfung des Prozesswassers 21 kg/h Konzentrat, während der grösste Anteil des Prozesswassers, 191 kg/h, aus dem Dampf als Kondensat anfällt.

Aus der Sicht der Trockensubstanz zeigt die Massenverteilung in den Produkten, dass HTC-Kohle 79% der Trockensubstanz (21 kg/h) enthält, während Prozesswasser die restlichen 21% (5 kg/h) enthält. Der TR-Gehalt der HTC-Kohle bleibt nach Trocknung und Brikettierung unverändert, während die Vakuumverdampfung des Prozesswassers den gesamten TR im Konzentrat konzentriert, wobei davon ausgegangen wird, dass keine Feststoffe in das Kondensat gelangen.

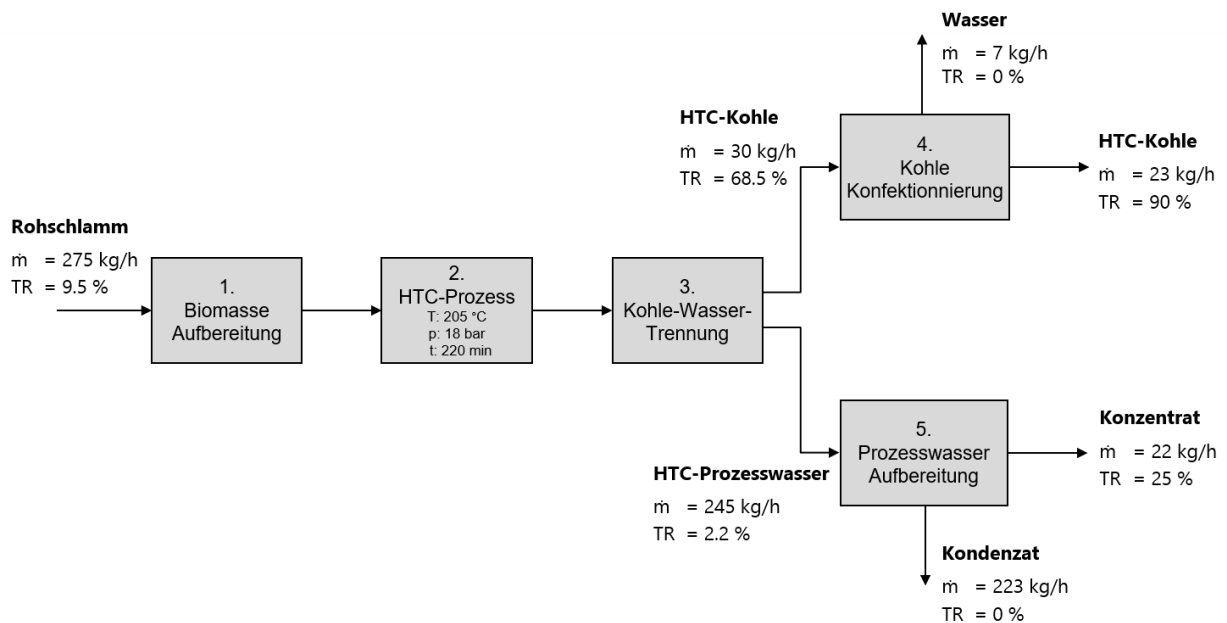


Abbildung 70 Massenflüsse in der HTC-Pilotanlage

Die mechanische Entwässerung des HTC-Slurry ermöglicht die Gewinnung einer Kohle mit einem TR-Gehalt von etwa 68.5%. Die hydrothermale Karbonisierung des Ausgangsmaterials führt zu einer erheblichen Verbesserung seines Entwässerungsverhaltens. Bei konventionellen Entwässerungsverfahren von Rohschlamm und Faulschlamm wird in der Regel ein TR im Bereich von 18-25% (Rohschlamm) und bis 38% (Faulschlamm) erreicht (Pinnekamp u. a. 2017). Der hohe TR-Wert des karbonisierten Rohschlammes, der durch mechanische Entwässerung erreicht wird, ist besonders interessant, wenn anschliessend eine thermische Trocknungsstufe erforderlich ist. Bei jedem Anteil an Wasser, der mechanisch entfernt wird, handelt es sich nämlich um Wasser, das nicht in einem energieintensiven thermischen Trocknungsschritt verdampft werden muss.

Die Massenausbeute entspricht dem Massenverhältnis von Produkt zu Ausgangsmaterial auf Basis der Trockensubstanz. Die Massenausbeute von HTC-Kohle (im Folgenden Kohleausbeute genannt) beträgt 79.4%. Dies liegt leicht über den Werten, die in anderen Studien zu finden sind. In ihrer Studie Escala u.a. (2013) beobachtete man eine Kohleausbeute zwischen 56% und 66% für die hydrothermale Karbonisierung von Rohschlamm, die unter vergleichbaren Bedingungen, aber in Laborversuchen im Batchmassstab durchgeführt wurde (Escala u. a. 2013). Remy u. a. (2013) wiesen in ihrer Analyse eine Kohleausbeute von 74% nach (Remy u. a. 2013). In einer techno-ökonomischen Analyse eines HTC-Prozesses wurde eine Kohleausbeute von 70% zugrunde gelegt (Holinger AG 2011a).

Ein hoher TR-Gehalt und eine hohe Massenausbeute gelten als entscheidende Eigenschaften für eine Weiterverarbeitung der Kohle. Dies deutet jedoch auch darauf hin, dass ein nicht vernachlässigbarer Anteil der Trockensubstanz nicht in der Kohle gefunden wird und entweder als gelöste und ungelöste Substanz in das Prozesswasser gelangt oder in die Gasphase übergeht (Blöhse 2017). Beim Referenzversuch auf der Pilotanlage und unter den derzeitigen Betriebsbedingungen (205 °C, 18 Bar) konnten keine Massenverluste in der Gasphase festgestellt werden. Die restlichen Feststoffe konnten im Prozesswasser gefunden werden. Die Massenausbeute im Prozesswasser (als weiterer Prozesswasser-ausbeute bezeichnet) liegt bei 20.6%. Eine Vakuumverdampfung des Prozesswassers würde es ermög-

lichen, fast die gesamten verbleibenden Feststoffe im Konzentrat zurückzugewinnen. Die weitere Verarbeitung des Konzentrats wird hier nicht untersucht, dennoch könnten diese Feststoffe zurückgewonnen werden.

Im Allgemeinen wird die Wahl der Betriebsparameter die Eigenschaften und die Massenverteilung der Produkte beeinflussen. Bei höherer Temperatur und Retentionszeit wird erwartet, dass die Massenausbeute in der Kohle abnimmt, während der spezifische Energiegehalt der Kohle zunimmt. Bei der Verarbeitung in grossem Massstab wird es daher einen Tradeoff zwischen der Qualität der Kohle (z.B. aus ihrem Kohlenstoff- und Energiegehalt) und der Massenausbeute der Kohle geben.

Daneben wird häufig die Rückführung des Prozesswassers in den Prozess (z.B. für die Aufbereitung von Biomasse) als Option vorgeschlagen, um die stoffliche (und energetische) Verwertung des Prozesswassers zu erhöhen (Stemman 2013; Blöhse 2017; Waldmüller, Herdzik, und Gaderer 2020).

Energieflüsse

Die Energieflüsse, die bei der energetischen Bewertung berücksichtigt werden, sind in Abbildung 71 dargestellt. Der im Ausgangsmaterial enthaltene chemische Energiestrom beträgt 136 kW. Davon sind 79% (107 kW) in der HTC-Kohle und 21% (28 kW) im Prozesswasser zu finden. Weniger als 1% der chemischen Inputenergie (0.7 kW) wurde als exotherme Energie nachgewiesen. Es wird angenommen, dass der Energiegehalt der HTC-Kohle während des Trocknungs- und Brikettierungsschrittes erhalten bleibt und dass der Energiegehalt des Prozesswassers in seiner Gesamtheit im Konzentrat enthalten ist. Im Folgenden beziehen sich die spezifischen Parameter, sofern nicht anders angegeben, auf eine Tonne Ausgangsmaterial auf Basis Frischsubstanz (Rohschlamm).

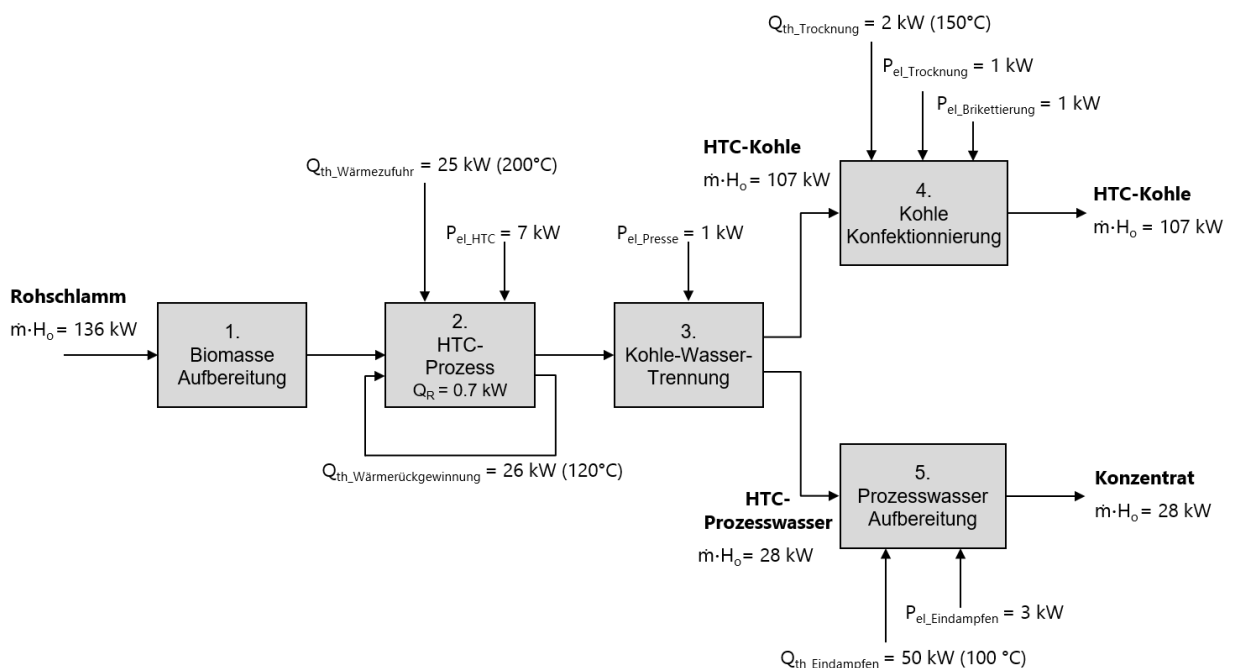


Abbildung 71 Energieflüsse in der HTC-Pilotanlage



Für eine Anlage, die mit einem Massenstrom von 275 kg/h arbeitet, ergibt sich ein Gesamtstrombedarf von 13 kW_{el} und ein Gesamtwärmebedarf von 77 kW_{th}. Dies entspricht einem spezifischen Energiebedarf (Nutzenergie) von 47 kWh_{el} bzw. 280 kWh_{th} pro Tonne Ausgangsmaterial. Der grösste Teil des Strombedarfs (54%) wird durch den HTC-Prozess selbst verbraucht, mit einem Strombedarf von etwa 7 kW_{el}. Dieser Wert wurde während der Referenzkampagne gemessen und umfasste ohne Unterscheidung verschiedene Untersysteme, einschliesslich der Förderpumpe, des Wärmetauschersystems und des Heizungssystems. Die Vakuumverdampfung verbraucht 3 kW_{el} (23%). Die Slurry-Entwässerung und die Kohlebrikettierung sowie die Kohletrocknung benötigen jeweils ca. 1 kW_{el} (8%).

In Bezug auf den Wärmebedarf wird der grösste Anteil (65%) während des Vakuumverdampfungsschrittes (50 kW_{th}) benötigt. Der HTC-Prozess erfordert eine externe Wärmezufuhr von 25 kW_{th} (32%). Für die Trocknung der Kohle werden 2 kW_{th} (3%) an Wärme benötigt.

Bei den thermischen Energieeingaben beziehen sich diese auf Nutzenergie, was bedeutet, dass für die Umrechnung in Endenergie (z.B. in m³ Erdgas) ein Umrechnungsfaktor verwendet werden muss. In der HTC-Pilotanlage wurde die Wärmezufuhr zum HTC-Reaktor durch eine externe, mit Erdgas betriebene Heizungsanlage bereitgestellt. Wie bereits erwähnt, ist die Heizungsanlage überdimensioniert und könnte noch angepasst werden, um eine Effizienzsteigerung im Hinblick auf den Erdgasverbrauch zu erzielen. Während der Referenzkampagne wurde ein Erdgasverbrauch von 5.0 m³/h (entspricht 4.4 Nm³/h) gemessen. Unter Berücksichtigung eines weiter optimierten Heizsystems mit Luftvorwärmer für die Verbrennungsluft (LuVo) könnte ein Umwandlungswirkungsgrad von 0.9 erwartet werden, was zu einem Wärmeverbrauch (Endenergie) von 28 kW (entspricht 2.7 Nm³/h Erdgas) führt. Daraus ergibt sich ein spezifischer Energieverbrauch (für den HTC-Reaktorteil – Prozess 2) von 164 kWh/t (Erdgas) (HTC-Pilotanlage) und 102 kWh/t (Erdgas) (optimierten Heizsystems).

Es ist wichtig zu beachten, dass die Wärme bei verschiedenen Temperaturniveaus benötigt wird. Der Wärmebedarf der HTC muss bei einer Temperatur von über 200 °C bereitgestellt werden, während die Trocknung der Kohle und die Vakuumverdampfung Temperaturen von 150 °C bzw. 100 °C erfordern. Für diese beiden letztgenannten Verfahren wird typischerweise Abwärme verwendet, sofern sie vor Ort verfügbar ist. Die Auslegung der Wärmeintegration der Anlage wird daher den Wärmebedarf stark beeinflussen.

Tabelle 14 zeigt die wichtigsten Parameter, die das gesamte System charakterisieren.

Parameter	Einheit	Wert
Massenausbeute HTC-Kohle	%	79.4
Massenausbeute Prozesswasser	%	20.6
Energieausbeute HTC-Kohle	%	78.5
Energieausbeute Prozesswasser	%	20.9
Brennwertsteigerung	%	98.9
Gesamtstrombedarf mit/ohne Eindampfung	kWh _{el}	13 / 10
Spezifischer Strombedarf mit/ohne Eindampfung	kWh _{el} /t	47 / 36

Gesamtwärmebedarf mit/ohne Eindampfung	kWh _{th}	77 / 27
Spezifische Wärmebedarf mit/ohne Eindampfung	kWh _{th} /t	280 / 98

Tabelle 14 Parameter des gesamten Systems

Die Energieausbeute ist das Energieverhältnis (basierend auf Brennwert) von Produkt zu Ausgangsmaterial, während die Brennwertsteigerung das Verhältnis des spezifischen Energiegehalts von Produkt zu Ausgangsmaterial ist. Daher kann die Energieausbeute auch durch Multiplizieren der Massenausbeute mit dem Brennwertsteigerungsfaktor berechnet werden. Die Energieausbeute in der HTC-Kohle beträgt 78.5%. Trotz eines leichten Rückgangs des spezifischen Energiegehalts der HTC-Kohle im Vergleich zu dem des Ausgangsmaterial (Brennwertsteigerung = 98.9 %) ermöglicht die hohe Massenausbeute, den grössten Teil der chemischen Energie der Ausgangsmaterialien in der Kohle zu finden. In anderen vergleichbaren Studien können Energieausbeuten zwischen 66% und 81% gefunden werden (Escala u. a. 2013; Holinger AG 2011b; Blöhse 2017; Kaltschmitt, Hartmann, und Hofbauer 2016).

Es wurde festgestellt, dass ein nicht vernachlässigbarer Teil der chemischen Energie im Prozesswasser enthalten ist (20.9%). Daher wäre nur ein kleiner Anteil (0.6%) als exotherme Energie freigesetzt worden. Dies zeigt, dass unter diesen Bedingungen die Energie in Form von Wärme, die freigesetzt wird, sehr gering ist. Es zeigt auch, wie entscheidend es ist, den Energiegehalt nicht nur in der Kohle, sondern auch in der Flüssig- und Gasphase zu berücksichtigen.

Beim Strombedarf ergeben sich bei einem Massenstrom von 275 kg/h ca. 13 kW_{el} (mit Eindampfung) bzw. 10 kW_{el} (ohne Eindampfung), woraus sich ein spezifischer Strombedarf von 47 kWh_{el}/t bzw. 36 kWh_{el}/t ergibt. Der HTC-Reaktorteil (Prozess 2) benötigte 7 kW_{el} (dies entspricht 25 kWh_{el}/t).

Der Gesamtwärmebedarf beträgt 77 kW_{th} (mit Eindampfung) und 27 kW_{th} (ohne Eindampfung). Daraus ergibt sich ein spezifischer Wärmebedarf von 280 kWh_{th}/t bzw. 98 kWh_{th}/t.

Aus energetischer Sicht muss ein Vergleich mit anderen Prozessen und/oder anderen HTC-Verfahren mit Vorsicht vorgenommen werden. Die Betriebsparameter (Einsatzmaterialtyp, TR-Gehalt, Durchfluss), die betrachteten Anlagenkomponenten (d.h. Peripheriegeräte) und der Anlagenmassstab können sich bei den verschiedenen Bewertungen stark unterscheiden und werden bei der Beurteilung der Prozessleistung eine entscheidende Rolle spielen.

Diese unterschiedlichen Bedingungen führen zur Beobachtung eines breiten Spektrums von Ergebnissen. Bei der elektrischen Energie sind Werte zwischen 15 und 41 kWh_{el} pro Tonne Ausgangsmaterial zu finden, während bei der thermischen Energie Werte zwischen 86 und 264 kWh_{th} pro Tonne Einsatzmaterial gefunden werden können (TerraNova 2014; Holinger AG 2011b; Kaltschmitt, Hartmann, und Hofbauer 2016; Erlach und Tsatsaronis 2010; Remy und Stüber 2015). Zu den Gründen für dieses breite Spektrum an Wärmebedarfswerten gehören die Einbeziehung der HTC-Kohletrocknung und das Potenzial der internen Wärmerückgewinnung. Ein etwas ähnliches Verfahren, das von Kaltschmitt et al. untersucht wurde, erlaubt einen Vergleich. In dieser Studie wurde ein spezifischer Strombedarf von 41 kWh_{el} und ein spezifischer Wärmebedarf von 175 kWh_{th} pro Tonne Klärschlamm ermittelt (TR=23%) (Kaltschmitt, Hartmann, und Hofbauer 2016).

Im Allgemeinen liegen die in der vorliegenden Studie gefundenen Werte im Rahmen dessen, was in andere Analysen zu finden ist. Die Untersuchung des Gesamtwärmebedarfs unterstreicht jedoch die Bedeutung einer korrekten Wärmeintegration. In der Tat scheint eine effiziente Wärmerückgewinnung



aus Output-strömen und Nutzung von Abwärme wesentlich, um den externen Energieeintrag zu minimieren. Beispielsweise wird durch das Aufheizen des Ausgangsmaterials mit Wärmerückgewinnung die benötigte Energie aus Nachheizern weitgehend eingespart.

Zusätzlich wird die Wahl des Verfahrens für die Prozesswasseraufbereitung und dessen Wärmeintegration die energetische Betrachtung des Systems erheblich beeinflussen. Es muss in jedem Einzelfall geprüft werden, ob der Aufwand für die Aufbereitung des Prozesswassers in einem angemessenen Verhältnis zu den Vorteilen des Einsatzes der HTC-Technologie steht.

Neben den Massnahmen, die für eine höhere Energieeffizienz ergriffen werden können, scheint die Erhöhung des TR-Gehalts des Einsatzmaterials eine überschaubare, aber effiziente Massnahme zu sein, da bei gleichem Durchsatz mehr Feststoffmaterial verarbeitet werden kann. Es wird auch erwartet, dass die spezifische Wärmekapazität des Ausgangsmaterials leicht abnimmt, da weniger Wasser (das eine hohe spezifische Wärmekapazität besitzt) enthalten ist.

Vergleich Klärschlammaufbereitung

Einleitung und Beschreibung der Varianten

In diesem Kapitel werden die energetischen Auswirkungen verschiedener Aufbereitungsverfahren für Klärschlamm im Rahmen eines fiktiven Beispiels verglichen. Die Behandlung von 1 Tonne Rohschlamm mit einem TR-Wert von 5% wird in drei Varianten untersucht.

In Variante 1 wird der Rohschlamm in einer Dekanterzentrifuge mechanisch auf einen TR von 25% entwässert. Anschliessend wird der Schlamm in einer Wirbelschichttrocknung thermisch auf TR 90% getrocknet. Dieses Szenario mit Entwässerung und Trocknung stellt in der vorliegenden Analyse die Referenzbehandlung von Klärschlamm dar und wird im Folgenden als konventionelle Aufbereitung bezeichnet.

Bei Variante 2a wird der Rohschlamm zunächst in einem Eindickdekanter bis zu einem TR von 9.5%⁴ konzentriert. Der Rohschlamm wird einem hydrothermalen Karbonisierungsprozess zugeführt. Anschliessend wird der HTC-Slurry mechanisch entwässert und erzeugt eine HTC-Kohle mit einem TR-Gehalt von 68.5%. Die HTC-Kohle wird dann in einer Wirbelschichttrocknung weiter auf einen TR von 90% getrocknet. Die energetischen Parameter basieren auf den in Kapitel «Massen- und Energieflüsse HTC-Pilotanlage» beschriebenen. Der spezifische Strom- und Wärmeverbrauch für HTC beträgt 25 kWh_{el}/t bzw. 164 kWh_{th}/t.

Bei Variante 2b wird der Rohschlamm zunächst mittels einer Dekanterzentrifuge bis zu einem TR von 15% aufkonzentriert. Der Rohschlamm durchläuft den hydrothermalen Karbonisierungsprozess. Anschliessend wird der HTC-Slurry mechanisch entwässert, wobei eine HTC-Kohle mit einem TR-Wert von 68.5% entsteht. Die HTC-Kohle wird dann in der Wirbelschichttrocknung weiter auf einen TR von 90% getrocknet. Der für HTC betrachtete spezifische Strom- und Wärmeverbrauch wird mit 20 kWh_{el}/t bzw. 102 kWh_{th}/t angenommen, was dem entspricht, was nach weiterer Optimierung erwartet wird. Diese werden unter dem Thema Prozesserfahrungen / Optimierungspotenzial diskutiert.

⁴ Unter der Annahme, dass ein Eindickungsgrad von bis zu TR=10% mit Flockungsmitteln erreicht wird (Müller u. a. 2010)
84/165

Die Grösse der Anlage definiert zu einem grossen Teil den spezifischen Energieverbrauch. Die Skaleneffekte erschweren den Vergleich zwischen Werten aus dem Pilot- und Industriemassstab. Um einen Vergleich zwischen zwei Prozessen mit unterschiedlichen Massstäben und unterschiedlichen Technology Readiness Level (TRL) zu ermöglichen, wurden mögliche Verbesserungen in Variante 2b berücksichtigt. Zusätzlich wurde die Aufbereitung des Prozesswassers in den Varianten 2a und 2b nicht in diesen energetischen Vergleich integriert.

Aus Vereinfachungsgründen wird eine Verarbeitung in einem Hochtemperatur Wirbelschichttrockner in allen drei Varianten (d.h. für Rohschlamm bzw. HTC-Kohle Trocknung) in Betracht gezogen. Für die Berechnungen wurde ein spezifischer Stromverbrauch von 90 kWh_{el} und ein spezifischer Wärmeverbrauch von 800 kWh_{th} pro Tonne Wasserverdampfung (WV) zugrunde gelegt⁵.

Auswertung der Ergebnisse

Tabelle 15 und Abbildung 72 zeigen den spezifischen elektrische Energieverbrauch für die verschiedenen Varianten, bezogen auf eine Tonne Rohschlamm (TR=5%).

Tabelle 15: Spezifischer Stromverbrauch für die verschiedenen Varianten

Spezifischer Stromverbrauch [kWh _{el} /t]			
	Variante 1 Konventionelle Aufbereitung	Variante 2a HTC-Pilotanlage	Variante 2b HTC optimierte Anlage
HTC	-	13	7
Entwässerung	2	3	3
Trocknung	13	1	1
Gesamt	15	17	11

⁵ Bereich von 60-100 kWh_{el}/t_{WV} und 750-950 kWh_{th}/t_{WV} (Geyer 2013; Vetter und Burger 2006)

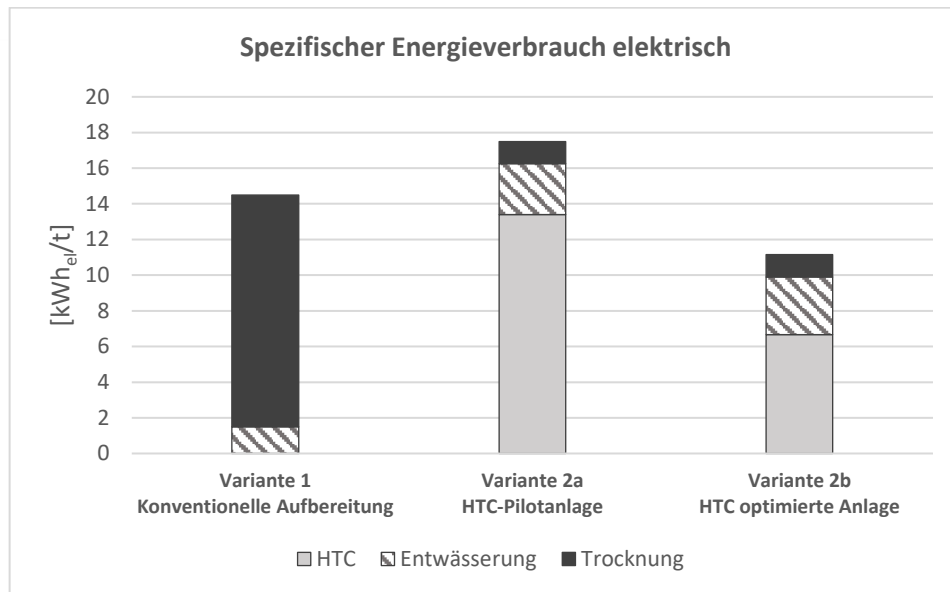


Abbildung 72: Spezifische Stromverbrauch für die verschiedenen Varianten

Im Hinblick auf den Stromverbrauch hat die Variante 2b den insgesamt tiefsten Stromverbrauch. Die Variante 2b hat zwar etwas mehr Stromverbrauch für die mechanische Entwässerung (des Rohschlammes und der HTC-Kohle) als die anderen Varianten. Diese Situation wird aber ausgeglichen aufgrund der Energieeinsparungen während des optimierten HTC-Prozesses. Im Vergleich zu Variante 2b ergeben sich Einsparungen aufgrund des optimierten spezifischen Stromverbrauchs der HTC (20 statt 25 kWh_{el}/t) und weil die im HTC-Prozess zu verarbeitenden Mengen (Frischsubstanz) aufgrund des höheren TR des Inputs kleiner sind. Bei der Variante 1 wird der meiste Strom für den Trocknungsschritt verbraucht. Bei Variante 2a und 2b wird der grösste Teil der Elektrizität für den HTC-Prozess verbraucht. Auf der Grundlage dieser Berechnungen kann gezeigt werden, dass im Vergleich zu Variante 1, bei Verwendung von HTC ein Stromanstieg von etwa 21% (Variante 2a) und eine Reduzierung von 23% (Variante 2b) pro Tonne Klärschlamm erwartet werden kann.

Tabelle 16 und Abbildung 73 zeigen den spezifischen Wärmeverbrauch für die verschiedenen Varianten, bezogen auf eine Tonne Rohschlamm (TR=5%).

Tabelle 16 Spezifischer Wärmeverbrauch für die verschiedenen Varianten

Spezifischer Wärmeverbrauch [kWh _{th} /t]			
	Variante 1 Konventionelle Aufbereitung	Variante 2a HTC-Pilotanlage	Variante 2b HTC optimierte Anlage
HTC	-	86	34
Entwässerung	-	-	-
Trocknung	116	11	11
Gesamt	116	97	45

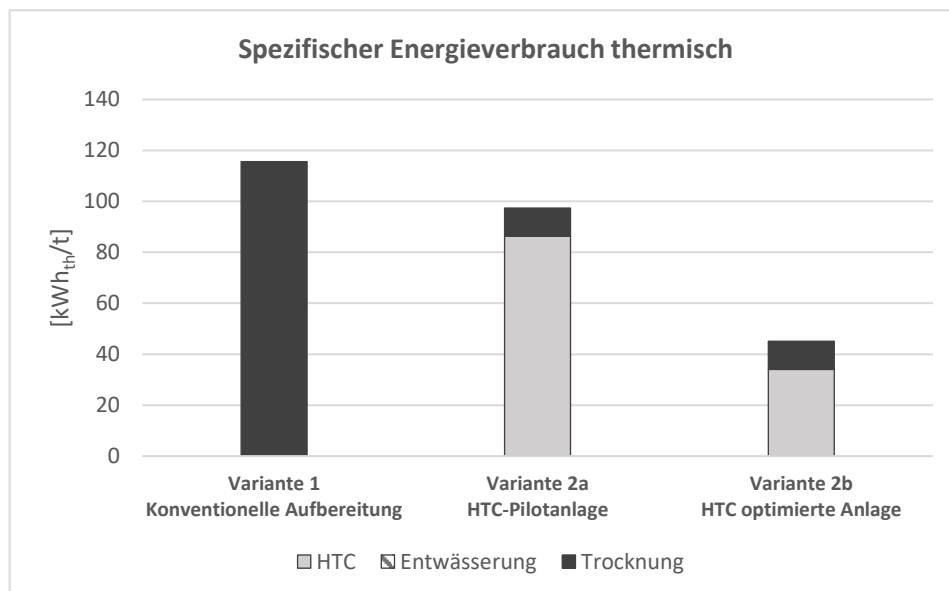


Abbildung 73 Spezifischer Wärmeverbrauch für die verschiedenen Varianten

Im Hinblick auf den Wärmeverbrauch zeigt sich, dass der Wärmeverbrauch durch den Einsatz von HTC (Variante 2a und 2b) im Vergleich zu Variante 1 verbessert wird. Der Hauptgrund dafür sind die grossen Einsparungen beim Verbrauch für die thermische Trocknung. Aufgrund des hohen TR, der durch die Entwässerung des karbonisierten Rohschlamm erreicht wird (TR=68.5), muss im Vergleich zum entwässerten Klärschlamm (TR=25%) etwa 10 Mal weniger Wasser verdampft werden. Variante 2b hat den niedrigsten Energieverbrauch mit einer Einsparung beim Wärmeverbrauch der HTC-Reaktion. Der Hauptgrund dafür sind die geringeren zu verarbeitenden Mengen (Frischsubstanz) aufgrund des höheren TR des Inputs, die Optimierung der Wärmezufuhr und zu einem geringen Teil auf Grund der geringeren spezifischen Wärmekapazität des Ausgangsmaterials. Auf der Grundlage dieser Berechnungen kann gezeigt werden, dass eine Einsparung von rund 16% (Variante 2a) und 61% (Variante 2b) erreicht werden könnte gegenüber der konventionellen Aufbereitung, betrachtet in Variante 1.



Energetische Verwertung des Klärschlammes

Im vorangegangenen Beispiel des Abschnitts "Vergleich Klärschlammaufbereitung" wurde der Strom- und Wärmeverbrauch für die Vorbehandlung des Klärschlammes von TR=5% bis TR=90% dargestellt. Im folgenden Abschnitt soll kurz die potentielle Energieproduktion und deren Ausmass im Vergleich zu der für die Vorbehandlung benötigten Energie dargestellt werden. Eine Vergasung von getrocknetem Klärschlamm bzw. HTC-Kohle und die Verbrennung des entstehenden Gases (Synthesegas) in einem BHKW zur Erzeugung von Strom und Wärme wird betrachtet. Es muss darauf geachtet werden, dass die Schlammvergasung in der Schweiz kein herkömmlicher energetischer Verwertungspfad für Klärschlamm ist. Einige solcher Anlagen sind heute in Deutschland zu finden⁶.

Bei allen drei oben beschriebenen Varianten ist der Ausgangspunkt 1 Tonne Rohschlamm mit TS= 5%, was 50 kg Trockenmaterial entspricht. Unter Berücksichtigung eines Heizwertes von 17.17 MJ/kg (Trockenbasis) ergibt sich ein Energiegehalt des Rohschlammes von 238 kWh. Tabelle 17 zeigt den Energiebedarf und -gewinn der verschiedenen Klärschlammverwertungspfade.

Tabelle 17 Vergleich von Energiebedarf und -gewinn der verschiedenen Klärschlammverwertungspfade

	Aufbereitung		BHKW		Nettobilanz	
	Strombedarf	Wärmebedarf	Stromerzeugung	Wärmeerzeugung	Strom	Wärme
	kWh _{el}	kWh _{th}	kWh _{el}	kWh _{th}	kWh _{el}	kWh _{th}
Variante 1 (Konventionelle Aufbereitung) + Vergasung ⁷ + BHKW ⁸	15	116	58	83	44	-32
Variante 2a (HTC-Pilotanlage) + Vergasung ⁷ + BHKW ⁸	17	97	46	66	29	-31
Variante 2b (HTC optimierte Anlage) + Vergasung ⁷ + BHKW ⁸	11	45	46	66	35	21

Werden beide Behandlungsschritte (d.h. Aufbereitung und energetische Verwertung) zusammen betrachtet, hätte die Variante 1 eine Netto-Stromerzeugung von 44 kWh_{el} und eine Netto-Wärmeproduktion von -32 kWh_{th}, wobei das negative Zeichen bedeutet, dass mehr Wärme benötigt würde als produziert werden könnte. Die Variante 2a hätte eine Netto-Stromerzeugung von 29 kWh_{el} und eine Netto-Wärme von -31 kWh_{th}. Variante 2b hätte eine Nettostromerzeugung von 35 kWh_{el} und eine Nettowär-

⁶ <https://kopf-syngas.de/referenzen>

⁷ Angenommener Wirkungsgrad der Vergasung von 0.7

⁸ Angenommener Wirkungsgrad der BHKW von 0.35 (elektrisch) und 0.5 (thermisch)

meproduktion von 21 kWh_{th}. Variante 2b wies sowohl eine positive Strom- als auch eine positive Wärmebilanz auf, was darauf hindeutet, dass die bei der Rohschlammaufbereitung Energieeinsparung die Verringerung der verfügbaren Energie aufgrund der Verluste im HTC-Prozesswasser übersteigt⁹.

In diesem vereinfachten Beispiel konnte die Netto-Energieproduktion der drei Varianten abgeschätzt werden. Diese Ergebnisse beruhen auf groben Annahmen und die energetischen Vorteile eines bestimmten Behandlungsweges sollten in detaillierten Varianten verifiziert werden. Die Systemgrenzen sollten auch erweitert werden, um Prozesse wie die Abwasserbehandlung (Brüdenkondensat und HTC-Prozesswasser) sowie den Transport zu berücksichtigen.

Zusätzlich ist zu beachten, dass die genauen Behandlungsbedingungen in starkem Masse vom Behandlungspfad des Schlammes abhängen: Für eine Verbrennung in KVA wird der (ausgefaulte) Schlamm typischerweise bis zu TR=30% entwässert, für eine Monoverbrennung wird der Schlamm typischerweise bis zu TR=45% teiltrocknet, während für eine Verwertung im Zementwerk TR grösser als 90% erforderlich sind (Holinger AG 2011). Bei KVA und Monoverbrennung würde der grösste Teil der freiwerdenden Energie dazu dienen, das restliche Wasser im Schlamm zu verdampfen.

Nur eine detaillierte Untersuchung unter Berücksichtigung der spezifischen Randbedingungen würde einen effektiven Vergleich der energetischen Vorteile der einzelnen Behandlungspfade ermöglichen. In der Studie von Holinger (Holinger AG 2011) weisen die Ergebnisse auf eine verbesserte Gesamtbilanz für die Monoverbrennung von Klärschlamm mit HTC im Vergleich zu einer Monoverbrennung ohne HTC hin. In einer weiteren Studie wurde eine Simulation von zwei Varianten der Klärschlamm-Monoverbrennung mit und ohne HTC durchgeführt. Eine enge Verknüpfung der Schlammaufbereitung und der energetischen Verwertung führte zu einer 5-fach höheren Stromproduktion in dem Fall, in dem HTC integriert war (Waldmüller, Herdizik und Gaderer 2020).

Wirtschaftlichkeit

Für die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit wurde zusammen mit der ZHAW eine Berechnung erstellt. In der Berechnung gehen wir davon aus, dass rund 8'000 m³ Faulschlamm mit einem TS-Gehalt von 20% verarbeitet werden. Der Faulschlamm wird mit Prozesswasser auf einen TS Gehalt von 10% verdünnt. So bekommen wir 16'000 m³ Verarbeitungssubstrat. Die 10% TS entsprechen dem TS Gehalt der letzten Karbonisierungskampagne. Wir haben den Energiebedarf exakt auf die zuletzt gemessenen Werte gesetzt.

Die Anlage wird in 10 Jahren amortisiert und ist mit moderaten 2% verzinst. Eine Verzinsung von 4% würde den Entsorgungspreis pro Tonne um ca. 4.30 Fr. erhöhen. In der Berechnung wird der netto Entsorgungspreis pro Tonne Rohschlamm berechnet, ohne einen Gewinn zu erzielen. Wir landen bei CHF 107.00. Rechnet man beim Faulschlamm mit 30% TS, bekommen wir CHF 160.55. Verdünnen wir den Faulschlamm dann aber auf die zu erwartenden 15% TS, bleibt der Entsorgungspreis wiederum bei CHF 107.05/ Tonne.

⁹ Die in der HTC-Kohle enthaltene Energie (Variante 2a und 2b) ist im Vergleich zu der des getrockneten Rohschlammes in Variante 1 um ca. 21 % geringer, was hauptsächlich auf die Verluste im HTC-Prozesswasser zurückzuführen ist.



Investition				
Materialkosten HTC-Anlage	3'433'600.00 CHF		Biomasse	<i>Faulschlamm</i>
Ersatzteile	65'000.00 CHF		Biomasse-Inputmenge	8'000 t _{FM} /a
			Trockensubstanzanteil-Ist	20 %TM
Montage Projektabwicklung	365'000.00 CHF		Biomasse-HTC	16'000 t _{FM} /a
Unvorhergesehenes	50'000.00 CHF		Trockensubstanzanteil-HTC	10 %TM
Transport	25'000.00 CHF			
Summe	3'938'600.00 CHF		Kohleertrag (UF 0.5)	800 t _{TM} /a
				889 t _{90%TM} /a
Einnahmen				
Entsorgungseinnahmen	107.00 CHF/t _{FM}	8'000 t _{FM} /a		856'000.00 CHF
	535.10 CHF/t _{TM}	Summe Einnahmen		856'000.00 CHF
Ausgaben				
Eigenstromverbrauch	120'000 kWh/a	0.20 CHF/kWh		24'000.00 CHF/a
Eigenwärmeverbrauch	816'000 kWh/a	0.06 CHF/kWh		48'960.00 CHF/a
Gebäude-/Geländemiete	375 m ²	15.00 CHF/m ²		67'500.00 CHF/a
Personalkosten	1 Personen	100'000.00 CHF/Personen/a		100'000.00 CHF/a
Wartungskosten	2.5 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme		98'465.00 CHF/a
Rückstellungskosten - Reparaturen	1 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme		39'386.00 CHF/a
Ausfall-Versicherung	1 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme		39'386.00 CHF/a
		Kapitalkosten*		438'470.00 CHF/a
		Summe Ausgaben		856'167.00 CHF/a
		Überschuss (EBIT)		-167.00 CHF/a

* 10 J. Amortisation bei 2% Zins

Abkürzungen: TM = Trockenmasse, FM = Feuchtmasse, UF = Umwandlungsfaktor

Reaktorvolumen:	5.6 m ³
Karbonisierungszeit:	2.8 Stunden
Durchfluss:	2 m ³ /h
Ausgangsmaterial:	maximal 15 %TS
Betriebszeit:	8000 h

Abbildung 74 Wirtschaftlichkeitsrechnung 20%-10% TS für 5.6 m³ Reaktor von GREGIO Energie AG.



Investition													
Materialkosten HTC-Anlage	3'433'600.00 CHF	Biomasse	<i>Faulschlamm</i>										
Ersatzteile	65'000.00 CHF	Biomasse-Inputmenge	5'333 t _{FM} /a										
		Trockensubstanzanteil-Ist	30 %TM										
Montage Projektentwicklung	365'000.00 CHF												
Unvorhergesehenes	50'000.00 CHF	Biomasse-HTC	16'000 t _{FM} /a										
Transport	25'000.00 CHF	Trockensubstanzanteil-HTC	10 %TM										
Summe	3'938'600.00 CHF	Kohleertrag (UF 0.5)	800 t _{TM} /a										
			889 t _{90%TM} /a										
Einnahmen													
Entsorgungseinnahmen	160.55 CHF/t _{FM}	5'333 t _{FM} /a	856'266.67 CHF										
	535.10 CHF/t _{TM}	Summe Einnahmen	856'266.67 CHF										
Ausgaben													
Eigenstromverbrauch	120'000 kWh/a	0.20 CHF/kWh	24'000.00 CHF/a										
Eigenwärmeverbrauch	816'000 kWh/a	0.06 CHF/kWh	48'960.00 CHF/a										
Gebäude-/Geländemiete	375 m ²	15.00 CHF/m ²	67'500.00 CHF/a										
Personalkosten	1 Personen	100'000.00 CHF/Personen/a	100'000.00 CHF/a										
Wartungskosten	2.5 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme	98'465.00 CHF/a										
Rückstellungskosten - Reparaturen	1 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme	39'386.00 CHF/a										
Ausfall-Versicherung	1 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme	39'386.00 CHF/a										
		Kapitalkosten*	438'470.00 CHF/a										
		Summe Ausgaben	856'167.00 CHF/a										
		Überschuss (EBIT)	99.67 CHF/a										
* 10 J. Amortisation bei 2% Zins Abkürzungen: TM = Trockenmasse, FM = Feuchtmasse, UF = Umwandlungsfaktor													
<table><tr><td>Reaktorvolumen:</td><td>5.6 m³</td></tr><tr><td>Karbonisierungszeit:</td><td>2.8 Stunden</td></tr><tr><td>Durchfluss:</td><td>2 m³/h</td></tr><tr><td>Ausgangsmaterial:</td><td>maximal 15 %TS</td></tr><tr><td>Betriebszeit:</td><td>8000 h</td></tr></table>				Reaktorvolumen:	5.6 m ³	Karbonisierungszeit:	2.8 Stunden	Durchfluss:	2 m ³ /h	Ausgangsmaterial:	maximal 15 %TS	Betriebszeit:	8000 h
Reaktorvolumen:	5.6 m ³												
Karbonisierungszeit:	2.8 Stunden												
Durchfluss:	2 m ³ /h												
Ausgangsmaterial:	maximal 15 %TS												
Betriebszeit:	8000 h												

Abbildung 75 Wirtschaftlichkeitsrechnung 30%-10% TS für 5.6 m³ Reaktor von GREGIO Energie AG.



Investition													
Materialkosten HTC-Anlage	3'433'600.00 CHF	Biomasse	<i>Faulschlamm</i>										
Ersatzteile	65'000.00 CHF	Biomasse-Inputmenge	8'000 t _{FM} /a										
		Trockensubstanzanteil-Ist	30 %TM										
Montage Projektentwicklung	365'000.00 CHF												
Unvorhergesehenes	50'000.00 CHF	Biomasse-HTC	16'000 t _{FM} /a										
Transport	25'000.00 CHF	Trockensubstanzanteil-HTC	15 %TM										
Summe	3'938'600.00 CHF	Kohleertrag (UF 0.5)	1'200 t _{TM} /a										
			1'333 t _{90%TM} /a										
Einnahmen													
Entsorgungseinnahmen	107.05 CHF/t _{FM}	8'000 t _{FM} /a	856'400.00 CHF										
	356.75 CHF/t _{TM}	Summe Einnahmen	856'400.00 CHF										
Ausgaben													
Eigenstromverbrauch	120'000 kWh/a	0.20 CHF/kWh	24'000.00 CHF/a										
Eigenwärmeverbrauch	816'000 kWh/a	0.06 CHF/kWh	48'960.00 CHF/a										
Gebäude-/Geländemiete	375 m ²	15.00 CHF/m ²	67'500.00 CHF/a										
Personalkosten	1 Personen	100'000.00 CHF/Personen/a	100'000.00 CHF/a										
Wartungskosten	2.5 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme	98'465.00 CHF/a										
Rückstellungskosten - Reparaturen	1 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme	39'386.00 CHF/a										
Ausfall-Versicherung	1 % der Invest.	3'938'600.00 CHF Investsumme	39'386.00 CHF/a										
		Kapitalkosten*	438'470.00 CHF/a										
		Summe Ausgaben	856'167.00 CHF/a										
		Überschuss (EBIT)	233.00 CHF/a										
* 10 J. Amortisation bei 2% Zins Abkürzungen: TM = Trockenmasse, FM = Feuchtmasse, UF = Umwandlungsfaktor													
<table><tr><td>Reaktorvolumen:</td><td>5.6 m³</td></tr><tr><td>Karbonisierungszeit:</td><td>2.8 Stunden</td></tr><tr><td>Durchfluss:</td><td>2 m³/h</td></tr><tr><td>Ausgangsmaterial:</td><td>maximal 15 %TS</td></tr><tr><td>Betriebszeit:</td><td>8000 h</td></tr></table>				Reaktorvolumen:	5.6 m ³	Karbonisierungszeit:	2.8 Stunden	Durchfluss:	2 m ³ /h	Ausgangsmaterial:	maximal 15 %TS	Betriebszeit:	8000 h
Reaktorvolumen:	5.6 m ³												
Karbonisierungszeit:	2.8 Stunden												
Durchfluss:	2 m ³ /h												
Ausgangsmaterial:	maximal 15 %TS												
Betriebszeit:	8000 h												

Abbildung 76 Wirtschaftlichkeitsrechnung 30%-15% TS für 5.6 m³ Reaktor von GRegio Energie AG.

Für einen tieferen Einblick der Wirtschaftlichkeit und Möglichkeiten wurde im Juni 2018 zusammen mit der FHNW ein Business Case für das BFE erstellt. Dieser Business Case wurde auf die aktuelle Situation und Projektfortschritt aktualisiert und kann auf Wunsch angefordert werden. Wir sind damals von Annahmen für die Berechnung der Anlage 2.0 ausgegangen und haben diese mit den Daten 1.0 verglichen. Im Business Case wurden dann die Daten der heutigen 2.0 Anlage bei für die Berechnung der Kohlegestehungskosten verwendet. Wir haben die Erwartungen nicht nur erreicht, sondern übertraffen, was sehr erfreulich ist.

Schlussfolgerungen

Anlagenkonzept

Während den ersten Versuchen mit dem Grenol-Reaktor sind einige Probleme mit der Reaktorkonstruktion aufgetaucht. Die Versuche mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien haben dazu geführt, technische Probleme zu erkennen und in der Planung des Reaktors 2.0 zu berücksichtigen. So wurde im neuen Reaktor auf den Gasdom verzichtet und der Durchmesser der Reaktorrohre auf DN50 reduziert. Dies ermöglichte eine schnelle Montage des Rohrreaktors und die gute Zugänglichkeit der Reaktorrohre begünstigte die Unterhaltsarbeiten positiv. Der vereinfachte Bau des neuen Reaktors verspricht auch Einsparungen beim Reaktorbau, welche sich positiv auf die Kommerzialisierung auswirken. Der Aufheizprozess wird neu ebenfalls mit in einem DN50er Doppelmantelrohr bewerkstelligt. Aussen Thermalöl und innen eine angetriebene volle Schnecke, die die angebrannten Karbonisate von der Heizwand abkratzt und für kontinuierliche Förderung sorgt.

Für die Verwertung und Aufbereitung des Prozesswassers kann auf bewährte Technologie des Vakuumeindampfers zurückgegriffen werden. Auch haben die Ergebnisse der Untersuchungen der ZHAW gezeigt, dass wir mit dem anaeroben Festbettreaktor von Flexbio auf dem richtigen Weg sind, den wir weiterverfolgen werden.

Fazit: Im Projekt konnte die Anlage soweit weiterentwickelt werden, dass nun der Bau einer 3-er Serie in Angriff genommen werden kann. Ein stabiler Betrieb ist gewährleistet. Mit den einzelnen Komponenten haben wir noch keine Langzeiterfahrung. Deshalb ist es wichtig die drei Anlagen mit verschiedenen Substraten zu fahren und zu beobachten. Es können dann noch Anpassungen an den Komponenten vorgenommen werden. Wir erwarten dies im Bereich der Nachheizerschnecken.

Ökologische und rechtliche Aspekte

Ressourcenschutz verfolgt den Schutz der natürlichen Ressourcen für die künftigen Generationen. Zugleich zielt er darauf, die nachteiligen Auswirkungen der Ressourcennutzung auf die Umwelt zu vermeiden oder zu verringern. Dies erfordert rechtliche und ökonomische Rahmenbedingungen, die ressourcenschonende Produktions- und Konsumweisen fördern und Wettbewerbsverzerrungen zugunsten ressourcenintensiver Produktions- und Konsumweisen abbauen. Für die Gestaltung solcher Rahmenbedingungen stehen unterschiedliche Instrumente zur Verfügung.

Mit ordnungsrechtlichen und planungsrechtlichen Instrumenten (Ge- und Verbote, Pläne und Programme) kann das Verhalten in Richtung Ressourcenschutz gesteuert werden. Die (Umwelt-)Rechtsordnung verfolgt das Ziel des Ressourcenschutzes bislang allerdings nicht umfassend, systematisch und konsistent. Um dieses Defizit zu beseitigen, ist neben der Integration des Ressourcenschutzes in die einzelnen Umweltgesetze ein übergreifender, allein dem Schutz der natürlichen Ressourcen gewidmeter Rechtsakt sinnvoll.

Daneben braucht es ökonomische Instrumente, die Anreize setzen, die Ressourceneffizienz zu steigern und den Ressourcenverbrauch zu senken. Dies spart auf betrieblicher Ebene Kosten, erhöht die internationale Wettbewerbsfähigkeit und fördert die gesamtwirtschaftliche Entwicklung. Wichtig ist dabei auch die Förderung von Innovationen, die den Ressourcenverbrauch senken. Außerdem sind umweltschädliche Subventionen abzubauen, die den Ressourcenverbrauch begünstigen.



Das Potenzial der hydrothermalen Karbonisierung von Abfallbiomassen ist weltweit einzigartig gross. Es braucht nun dringend Förderinstrumente für diese Technologie, die eine Kommerzialisierung im grossen Massstab zulassen und begünstigen. Die Schweiz hätte die Möglichkeit eine Vorreiterrolle in der künftigen Dekarbonisierung und der Klimawende einzunehmen.

Wir konnten im Projekt eine amtlich bewilligte Anlage entwickeln. Das Prozesswasser kann mit einer Eindampfanlage sehr einfach behandelt und eingeleitet werden. So steht einer Betriebsbewilligung für weitere Anlagen nichts im Weg. Die Karbonisate könne je nach Inputstrom energetisch oder stofflich genutzt werden. Auf der stofflichen Seite wurden im Projekt keine Untersuchungen gemacht. Die energetische Verwertung mittels Vergasung/Verbrennung wird in einem parallel laufenden Forschungsprojekt derzeit untersucht.

Prozesserfahrungen

Optimierungspotenzial

Die Anlage konnte im P+D Projekt massgeblich weiterentwickelt werden, so dass es möglich ist, 2-3 Anlagen in Dauerbetrieb zu bringen. Es ist nun wichtig, mit den gemachten Erfahrungen die Anlage weiter zu optimieren.

- **TS erhöhen (Eingangskonzentration)**
Mit angepassten Dekantereinstellungen ist es möglich, in Zukunft den TS-Gehalt auf optimale 15% zu erhöhen. Bei einem Dekantereinsatz auf direkt nur 15% TS könnte auch auf die teuren Polymere und Flockungsmittel weitgehend verzichtet werden.
- **Energieeinsatz weiter senken**
Im Laufe des Projekts ist es gelungen, den Verbrauch der Inputenergie Gas um 30-40% zu reduzieren. Bei der jetzigen Anlage ist die Thermalölheizung und der Reaktor bereits im Endausbau und wir fahren wegen des Wärmetauschers und der Heizschnecken nur 20% der Gesamtmenge ein. Wir rechnen mit nochmaligen energetischen Einsparungen von 20-25%.
- **Einsatz erneuerbarer Primärenergie**
Mit der nachgeschalteten anaeroben Wasseraufbereitung wird Biogas erzeugt, das direkt für den Heizprozess eingesetzt werden kann. Eine interessante Variante wäre auch der Einsatz eines Volter Holzvergasers. Das BHKW leistet 40 kW_{el} und 100 kW_{th} Energie. Bei guter Abstimmung könnte über 90% der Energie genutzt werden können. Dabei hätte man auch eine Lösung für den Strom, nicht nur Wärmezeugung.
- **Kohleertrag steigern bei faserhaltigem Input (Optimierung Kohle-Wasser-Trennung)**
Mit der neuen Kohle-Wasser-Trennung und Steigerung des TS-Gehalts im Eingangssubstrat bzw. der Durchsatzmenge steigert sich der Kohleertrag. Dieser Anlagenteil muss auch noch automatisiert werden.

- Prozesswasseraufbereitung

Das Prozesswasser wird biologisch im nachgeschalteten Flexbio-Festbettfermenter abgebaut. Um das immer noch zu hoch belastete Abwasser für die Kläranlage einleitfähig zu behandeln, wurde eine Nachbehandlungsanlage entwickelt. Dasselbe System wird auch im Einsatz bei Hofbiogasanlagen verbaut. Dies mit dem Ziel, das Gärrestwasser einleitfähig aufzubereiten. Im Jahr 2021 wird das erste System im Klimafarming Projekt Kuhrerhof eingebaut und betrieben. Diese Erfahrungen können dann auch für die HTC Anlage genutzt werden.

- Biomethanertrag von Prozesswasser

Die Untersuchungen des Prozesswassers haben ergeben, dass durch den HTC Prozess sehr viele kurzkettige Fettsäuren gebildet werden. Beim Eindampfversuch mit der Firma Arnold hatte das fast klare Destillat einen CSB Wert von über 30'000 mg/Liter. Grundsätzlich wäre dies ein geeignetes Substrat für die Biogaserzeugung im Festbett-Fermenter, jedoch kann der hohe Wasseranteil zu Schwierigkeiten führen. Die Nutzung von Prozesswasser in jeglicher Form würde den energetischen Haushalt deutlich verbessern.

Kohle / Wasser-Trennung: Fraktionierung & Zusammensetzung

Bezüglich der Kohle / Wasser-Trennung von HTC-Slurry lässt sich aus den vorgängig beschriebenen Beobachtungen zur chemischen Charakterisierung folgendes zusammenfassen:

- Alkane (ALK) gehen ausschliesslich in die Kohlefraktion. Im Filtrat sind diese nicht zu finden, was der hydrophoben Struktur dieser Moleküle entspricht.
- Langkettige Fettsäuren (LCFA) und langkettige Alkohole (ONOL) sind fast ausschliesslich in der Kohle zu finden. Ein saures oder neutrales Milieu macht dabei nur einen kleinen Unterschied, wobei saure Bedingungen einen höheren Gehalt fördern.

Die Filtrierbarkeit von HTC-Slurry ist bei saurem pH deutlich besser. Es gilt die Hypothese, wobei unpolare LCFA die Benetzung der Kohle mit Wasser vermindern und so die Filtrierbarkeit erhöhen, was wiederum in einem höheren TS (oTS) resultiert. Eine deprotonierte (verseifte) Carbonsäuregruppe wirkt vermittelnd zum Wasser, wie dies von Tensiden bekannt ist. Durch Ansäuern wird die funktionelle Gruppe protoniert und somit wieder hydrophob.

- Kurzkettige Fettsäuren (VFA) absorbieren nur unter sauren Bedingungen und hohen Gehältern an die Kohle und landen dementsprechend vermehrt im Filtrat. Je länger der aliphatische Rest der Carbonsäure, desto eher entfällt die Verteilung zur Kohle hin.
- Die restlichen gemessenen Stoffklassen sind in beiden Fraktionen vorhanden, treten jedoch tendenziell vermehrt in der Kohle auf.

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass die Bucherpresse eine ausgezeichnete Filtrationstechnik für dieses Verfahren darstellt. Die hohen erreichten Trockensubstanzgehalte bestätigen dies.



Verbesserung der Prozessbedingungen durch den Ausbau der Pilotanlage

Die chemischen Analysen zeigen einen markanten Unterschied zwischen den beiden Kampagnen mit Faulschlamm 11.2018 und dem Faulschlamm 04.2019. Erstmals wurde die Filtration über eine Bucherpresse durchgeführt. Dieser Trend hat sich in den nachfolgenden Kampagnen verstärkt.

So konnten im Verlaufe des Ausbaus stetig höhere Gehälter an gelösten Substanzen beobachtet werden. Es liegt auf der Hand, dass die unterschiedlichen Substrate einen Einfluss darauf haben, jedoch führt eine zuverlässig funktionierende Anlagentechnik zu verbesserten Prozessbedingungen.

Die thermochemisch intensiveren Prozessbedingungen schlagen sich auch in einem erhöhten oTS der produzierten Kohlen nieder.

Analytische Prozesskontrolle

Die komplexe Zusammensetzung von Kohle und Prozesswasser lässt die vielschichtige Interaktion der chemischen Reaktionen mit den verschiedenen Komponenten der Biomasse im HTC-Prozess erkennen. Von den verschiedenen Parametern, die einen Einfluss auf den HTC-Prozess ausüben, gelten Reaktionstemperatur, Verweilzeit und das Verhältnis von fester zu flüssiger Phase als Schlüsselparameter (Usman, et al., 2019).

Analysemethoden mittels GC-MS und weiteren Techniken können einen entscheidenden Einblick in den Prozess bieten. So kann versucht werden, die Formation und Transformation der Produkte zu lenken. Dies gilt sowohl für den vorgelagerten HTC-Prozess, als auch den nachfolgenden anaeroben Abbau des Prozesswassers.

Zwar konnten die Ergebnisse der letzten Kampagne mit kommunalem Rohschlamm nicht weiter vertieft werden, diese zeigen aber die erfolgreiche Entwicklung der Anlagentechnik bzw. des Prozesses insgesamt auf. Von allen getesteten Substraten zeigt dieses Filtrat die besten Chancen auf eine gute anaerobe Vergärbarkeit. Nicht nur bilden sich verhältnismässig wenige schwerabbaubare Stoffe, diese liegen auch in tieferen Konzentrationen vor.

Nährstoff- und Schwermetallverteilung

Ein wichtiger Aspekt der einzelnen Versuchskampagnen war, die Stoffflüsse in Bezug auf die Nährstoff- (Phosphor und Stickstoff) und Schwermetallverteilung zu untersuchen. Hiermit sollte aufgezeigt werden, welche Parameter entscheidend sind, um eine hohe Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung zu erreichen und gleichzeitig die Schwermetalle in der Kohle zu binden.

In den Versuchen FS-02, RS-01 und FS-B-01 wurde die Auswirkung der pH Absenkung mittels Zugabe von Schwefelsäure untersucht und es hatte sich gezeigt, dass bei pH 4 eine P-Rücklösung von mindestens 50% nicht erreicht werden kann. Die Löslichkeit von Phosphor verbesserte sich mit sinkendem pH und eine ausreichende Rücklösung ist gemäss Becker et al. (2019) bei pH 2 möglich. Eine Reduktion der Karbonisierungszeit wies nicht den von Reza et al. (2016) beschriebenen Effekt auf und hatte somit keinen Einfluss auf die Löslichkeit der Metall-Phosphorverbindungen.

Fazit: Die HTC-Versuche mit Klärschlamm (Roh- und Faulschlamm) zeigen, dass für die Rückgewinnung von Phosphor ein saures Milieu nötig wird. Ein pH von 4 ist nicht ausreichend, um die benötigte

Phosphorrückgewinnungsquote von 50% gemäss VVEA zu erreichen. In einer nachgeführten Säurelaugung bei pH 2 wäre dies machbar, was eine entsprechende säurebeständige Separationsanlage voraussetzt.

Anaerober Abbau von HTC Prozesswasser

Die bisherige weltweite technologische Entwicklung des HTC-Verfahrens berücksichtigte vorwiegend die Kohle, wobei die gezielte Weiterverwertung des Prozesswassers oftmals übersehen wurde (Chen, et al., 2019). Die ganzheitliche Entwicklung des HTC-Prozesses ist mit der umweltfreundlichen und energetisch sinnvollen Nutzung des wässrigen Teils jedoch untrennbar verbunden. Die anaerobe Vergärung ist prädestiniert zur Verwertung von Prozesswasser, da nur wenige Technologien in wässriger Phase Energie zu produzieren vermögen.

Die anaerobe Verwertbarkeit des Prozesswassers aus karbonisiertem Faulschlamm wird schlechter, je höher die Prozesstemperatur und je länger die Verweilzeit in der hydrothermalen Karbonisierung sind (Chen, et al., 2019). Im besten Fall konnten etwa 80 % (286 l Methan / kg COD) vom theoretischen Methanpotential freigesetzt werden. Intensivere thermochemische Bedingungen bergen das Problem der vermehrten Bildung von schwerabbaubaren Stoffen, haben aber auch den Vorteil einer erhöhten Phosphor-Freisetzung aus dem Substrat (Usman, et al., 2019).

Für den Gesamtprozess ist also ein Gleichgewicht zwischen maximaler Ausbeute von hydrothermalen Kohle bei minimaler Bildung von anaerob schwer verwertbaren Substanzen anzustreben.

Die Thermodynamik setzt klare Grenzen und Möglichkeiten bezüglich des Stoffumbaus. Biologische Systeme besitzen einen riesigen Fundus an Enzymen, mit denen thermodynamisch schwieriges Terrain elegant umgangen werden kann. Es gilt dieses Potential zu fördern und wo nötig mit chemisch / physikalischen Methoden zu unterstützen. Zum Beispiel kann eine Ozonierung dabei helfen, Substanzen in eine Form zu überführen, bei welcher der mikrobielle Angriff leichter von staten geht (Padoley, Mudliar, & Pandey, 2008).

Unerwünschte Substanzen im Prozesswasser können zwar aerob besser als anaerob vernichtet werden, wodurch das ökologische Gleichgewicht des HTC-Prozesses in Ordnung käme, jedoch wäre dies von der energetischen Seite her eine Verschwendung. Deshalb ist es erstrebenswert, die anaerobe Prozesswasserverwertung zu Methan zu maximieren und allenfalls eine aerobe Stufe nachzuschalten.

Wahl des Ausgangssubstrates

Aus den verschiedenen Biomassen entstehen bei den harschen thermochemischen Bedingungen im HTC-Prozess eine Vielzahl unterschiedlichster Substanzen. Es sollte nicht nur der Kohleproduktion, sondern auch den gegenüber dem anaeroben Abbau widerspenstigen Substanzen ein besonderes Augenmerk gewidmet werden.

Der Einsatz von chemisch vorbelasteten (industriellen) Schlämmen muss sehr sorgfältig ausgewählt werden. Eine analytische Begleitung ist angezeigt, wobei selbst dann grosse Vorsicht geboten ist, da Analytik grundsätzlich «blind» und nur berücksichtigt, was methodisch erfasst werden kann.

Diese Risiken berücksichtigend wird empfohlen, den Fokus auf kommunalen Rohschlamm zu legen, da die darin enthaltenen Substanzen weitestgehend bekannt und kontrolliert sind.



In zukünftigen Projekten sollten die unterschiedlichen Einsatzsubstrate bezüglich ihrer Bildung interessanter Stoffgruppen genauer untersucht werden. So hat sich im Rahmen dieser Untersuchung gezeigt, dass Rohschlämme aus einer kommunalen Abwasserreinigung bedeutend mehr langkettige Fettsäuren freisetzen als bereits ausgefaulte Schlämme.

Produktion und Extraktion von Wertstoffen

Die chemische Analyse zeigt deutlich, dass grössere Mengen langkettiger Fettsäuren aus der Matrix des Ausgangssubstrates freigesetzt werden. Die langkettigen Fettsäuren können äusserst selektiv fraktioniert werden, denn im Filtrat sind verschwindend kleine Mengen vorhanden. Selten sind so effiziente Trennprozesse anzutreffen. Wie effektiv diese wieder von der Kohle zu lösen sind, ist zu prüfen. Die Verunreinigung von Extrakten mit feinsten Kohlepartikeln und anderen chemischen Substanzen stellt ebenfalls eine Herausforderung dar.

Im Prinzip wäre es schade, die langkettigen Fettsäuren über die Kohle nur einer rein thermischen Verwertung zuzuführen. Es stellt sich die Frage, ob die langkettigen Fettsäuren herausgelöst und nachfolgend zu Biodiesel weiterverwertet werden könnten. Biodiesel wäre eine sehr hochwertige Nutzung der Energie und bietet den Vorteil der guten Speicherbarkeit. Im Bereich der Mobilität ist Biodiesel sehr gut geeignet, da die logistische Infrastruktur für flüssige Treibstoffe schon besteht und somit relativ einfach in Verkehr gebracht werden kann. Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Verhältnis von C16 und C18 Fettsäuren bietet gute Voraussetzungen.

Auch die stoffliche Verwertung von anderen Substanzen ist denkbar. Jedoch stellt es eine grosse Herausforderung dar, aus einem dermassen komplexen Gemisch selektiv Wertstoffe herauszulösen.

Energetische Verwendung des Karbonisats

Die hydrothermal karbonisierten Substrate aus den Kampagnen konnten auf ihre brennstofftechnischen Eigenschaften untersucht werden. Trotz des hohen Aschegehalts ergeben sich mit Holz vergleichbare Heizwerte. In pelletierter oder brikettierter Form können somit transportwürdige Energiedichten erreicht werden.

Sollen die Karbonisate in Feuerungseinrichtungen genutzt werden, ist der Wassergehalt ein entscheidender Faktor. Die HTC-Technologie bietet hierbei einen Vorteil bezüglich der Entwässerbarkeit der Substrate. So lässt sich das Substrat nach dem HTC-Prozess bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 70% entwässern. Im Gegensatz zur konventionellen Klärschlammverwertung kann daher Energie für die Substrattrocknung eingespart werden.

Die im Vergleich zu Holz hohen Gehalte an Nebenelementen (N, S, K, Cl, etc.) sind bezüglich dem Schadstoffbildungspotenzial kritisch zu beurteilen. Die Grenzwerte bezüglich Emissionen im Abgas konnten bei den Vergasungs- und Pyrolyseversuchen bezüglich NO_x , SO_2 , sowie Staub nicht eingehalten werden. Es gilt zu erwähnen, dass alle Verbrennungs- und Pyrolyseversuche mit Feuerungseinrichtungen durchgeführt wurden, die nicht, oder nur ungenügend für diesen Brennstoff optimiert wurden.

Die energetische Nutzung ist somit zwar möglich, aber nur mit einer für stickstoff- und aschereiche Brennstoffe optimierten Verbrennungseinrichtung und einer entsprechenden Rauchgasreinigung zu empfehlen. Beispielsweise könnten mit einer Abgasrezirkulation oder einer verbesserten Verweilzeit

des Abgases in der Brennkammer die NO_x Emissionen nochmals reduziert werden. Des Weiteren stellt die Vergasung in kleineren Festbettvergasern mit anschliessender Verbrennung des Gases in einem FLOX Brenner eine interessante Verwertung dar, die in einem parallel laufenden Forschungsprojekt mit dem BFE untersucht wird.

Ebenso stellt dieser Brennstoff für Kehrlichtverbrennungsanlagen, Zementwerke oder vergleichbare grosstechnische Anlagen, welche für hohe Aschegehalte ausgelegt und mit entsprechenden Rauchgasreinigungsanlagen ausgerüstet sind, nach wie vor eine Alternative zu herkömmlichen Brennstoffen dar.

Bewertung der Prozessleistung

Die Entwicklung von HTC-Technologien bietet neue Verwertungsoptionen für nasse Biomassen. Ein Verständnis des Prozesses im grossen Massstab ist jedoch entscheidend, um die Vorteile und Grenzen, die von dieser Technologie erwartet werden können, beurteilen zu können.

Die Analyse der Massen- und Energieflüsse in der HTC-Pilotanlage Rheinmühle zeigt vielversprechende Ergebnisse. Es wurde eine Massenausbeute von 79.4% und eine Energieausbeute von 78.5% in der HTC-Kohle gefunden. Zusätzlich konnte karbonisierter Rohschlamm durch mechanische Entwässerung einen Trockenrückstandsgehalt nahezu 70% erreichen. Der Vorteil dieser hohen Werte sollte jedoch im Verhältnis zum Gesamtaufwand in der Anlage sowie der Endnutzung der Produkte (Kohle) überprüft werden.

Der elektrische und thermische Energiebedarf des Prozesses wurde aufgezeigt. Bei Betrachtung des gesamten Systems wurde ein spezifischer Strombedarf von 47 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ (mit Eindampfung) und 36 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ (ohne Eindampfung) festgestellt. Der spezifische Wärmebedarf betrug 280 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (mit Eindampfung) bzw. 98 $\text{kWh}_{\text{th}}/\text{t}$ (ohne Eindampfung). Beim spezifischen Wärme- und Strombedarf sind jedoch die Energiequelle und die Verluste bei der Umwandlung nicht berücksichtigt. Diese beiden Elemente müssen sorgfältig berücksichtigt werden, insbesondere für die Wärmezufuhr, die Kohletrocknung und Prozesswasseraufbereitung.

Aus Endenergieperspektive und nur bei der Bewertung des HTC-Reaktorteils (Prozess 2) wurde ein spezifischer Stromverbrauch von 25 $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{t}$ ausgewiesen. In Bezug auf den Wärmeverbrauch werden 164 kWh/t (Erdgas) bei der HTC-Pilotanlage benötigt. Mit einem optimierten Heizsystem könnten 102 kWh/t (Erdgas) erreicht werden.

Es hat sich auch gezeigt, dass eine effiziente Wärmeintegration entscheidend ist. Es wurde bewiesen, dass die Wärmerückgewinnung aus dem HTC-Slurry, der aus dem HTC-Reaktor austritt, einen grossen Teil der Energie zur Erwärmung des Ausgangsmaterials liefert. Eine weitere Wärmerückgewinnung und die Nutzung der vor Ort verfügbaren Abwärme werden die Gesamtenergieeffizienz der Anlage stark beeinflussen. Es kann erwartet werden, dass der Energieaufwand (sowohl elektrisch als auch thermisch) durch Massnahmen wie höherer TR des Einsatzmaterials, Minimierung der Wärmeverluste und ein optimiertes Heizsystem reduziert werden kann. Schliesslich erlaubte die Analyse der Pilotanlage Abschätzungen für das Upscaling des Prozesses und seine Integration in Biomasse-Umwandlungsketten durchzuführen.

Die Analyse von drei Varianten für die Rohschlammaufbereitung erlaubt es, einen Einblick in die energetischen Auswirkungen jedes Prozessschrittes zu gewinnen. Aus einer allgemeinen Perspektive erscheint es klar, dass der Schritt der mechanischen Entwässerung einen möglichst hohen TR-Gehalt erreichen sollte, um die für die Trocknung erforderliche thermische Energie zu reduzieren. Bezüglich



Stromverbrauch zeigte die Variante 2b den niedrigsten spezifischen Energieverbrauch und eine Reduzierung um 23% im Vergleich zur konventionellen Aufbereitung. Hinsichtlich des Wärmeverbrauchs sollte die Variante 2b ebenfalls eine Reduzierung des Wärmeverbrauchs um 61% ermöglichen. Diese Trends zeigen ermutigende Ergebnisse für die Aufskalierung dieser Technologie.

Ausblick und künftige Umsetzung

Die Pilotanlage im Rheinmühle Innovationscampus hatte eine für das P+D Projekt begrenzte Betriebsbewilligung. Da es im Projekt gelungen ist, die Anlage entscheidend weiter zu entwickeln, werden nun drei neue Standorte evaluiert. Die Wasseraufbereitung wird wie im Projekt beschrieben mit der gebauten Testanlage noch fertig gestellt und mit dem ANU Graubünden abgestimmt.

Aufgrund der in diesem Projekt gesammelten Erfahrungen zeichnet sich das nachfolgend beschriebene weitere Vorgehen ab.

Containerbasiertes Anlagendesign

Da am jetzigen Standort ein Weiterbetrieb nicht mehr möglich ist (Einsprachen des Nachbarn), muss die Anlage für weitere Projekte gezügelt werden. Dabei auf ein mobiles Konzept in Containern zu setzen, bietet sich an.

Unabhängiger Anlagenbetrieb

Weiter soll das zukünftige Anlagendesign so ausgelegt sein, dass es weitestgehend unabhängig von einer ARA funktionieren kann. Um Prozessparameter zu optimieren, muss die Möglichkeit bestehen, besser oder schlechter verwertbares Material zu produzieren, ohne gleich den ARA-Betrieb zu beeinträchtigen. Die Kohleverwertung ist immer einfacher als grössere Mengen Prozesswasser zu «entsorgen». So ist ein genügend grosser Zwischenpuffer für Prozesswasser einplanen, damit die anaerobe Vergärung unabhängig von der hydrothermalen Karbonisierung betrieben werden kann.

Optimierung der Prozessparameter entsprechend analytischer Begleitung

Analytische Techniken wie GC-MS bieten einen wertvollen Einblick in den Prozess.

Für den Gesamtprozess ist ein Gleichgewicht zwischen maximaler Ausbeute von hydrothormaler Kohle bei minimaler Bildung von anaerob schwer verwertbaren Substanzen im Prozesswasser anzustreben. Hinzu kommt die Verteilung des Phosphors im Hinblick auf P-Recycling.

Mit diesen und anderen Analysemethoden soll Prozess zum idealen Gleichgewicht gelenkt werden.

Hydrothermale Karbonisierung von Rohschlamm

In einem nächsten Projekt soll primär Rohschlamm eingesetzt werden. Rohschlämme bieten gute Eigenschaften, um die Anlage stabil betreiben zu können. Es besteht geringe Verstopfungsgefahr und das Material ist gut zu pumpen und filtrieren.

Die chemische Zusammensetzung ist im Hinblick auf Fettsäuren vielversprechend.

So verhilft ein hoher Anteil Fettsäuren zum Einstellen eines tiefen pH. Die Versäuerung soll möglichst durch organische Säuren erfolgen, was eine Einsparung an mineralischen Säuren ermöglicht.

Langkettige Fettsäuren sind sehr energiereich und können entweder in einer anaeroben Vergärung genutzt oder aber in einer Wertstoffextraktion berücksichtigt werden.

Das Testen verschiedener Schlammqualitäten ist wichtig, auch im Hinblick auf unterschiedliche Phosphorkonzentrationen. Der jahreszeitliche Unterschied der Schlammqualitäten ist weitestgehend unbekannt. Soll die HTC-Technologie sich im Abwasserbereich etablieren, muss der Einfluss der wechselnden Substratzusammensetzung über das Jahr bekannt sein. Eventuell sind auch Rohschlämme von verschiedenen Standorten testen.

Fest- / Flüssigtrennung von saurem Slurry

Ein tiefer pH verbessert die Filtration und ermöglicht so höhere Trockensubstanzgehalte.

Idealerweise erfolgt die Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase, was durch tiefe pH begünstigt wird. Der pH vom HTC-Slurry soll mit mineralischen Säuren weiter abgesenkt werden

Weiterverwertung von Kohle

Variante 1: Energetische Nutzung

Für die energetische Nutzung von HTC-Kohle werden zwei Optionen in Betracht gezogen: 1) Nutzung als Brennstoff in einem Vergaser (untersucht im Rahmen eines anderen BFE-Projekts) und 2) Energetische Nutzung von HTC-Kohle, die dem entspricht, was heute mit entwässertem Klärschlamm gemacht wird. Für diese zweite Option kann die HTC-Technologie als eine günstige energetische Alternative zur konventionellen Klärschlammaufbereitung angesehen werden.

In beiden Fällen muss vor oder nach der energetischen Nutzung von HTC-Kohle ein Verfahren zur Rückgewinnung des im Ausgangsmaterial enthaltenen Phosphors integriert werden. Ein oder mehrere Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor werden für Klärschlamm wahrscheinlich bis 2026 vorhanden sein (siehe VVEA), und es ist anzunehmen, dass ihre Verwendung in Klärschlamm-Umwandlungsketten mit HTC möglich wird.

Variante 2: vorhergehende Wertstoffextraktion und Verbrennung

Prüfen einer Extraktion zur Gewinnung von Wertstoffen wie z.B. langkettigen Fettsäuren. Das Entfernen der flüchtigen Komponenten in der Kohle trägt auch zur Verbesserung deren Verbrennungseigenschaften bei.

Weiterverwertung Prozesswasser

Die Karbonisierung und anschliessende Prozesswasservergärung sind als alternative Möglichkeit zur Faulung zu testen. Nur bei einem reibungslosen Zusammenspiel kann sich diese Methode gegenüber der konventionellen Abwasserreinigung etablieren.

Zuerst erfolgt die Extraktion von Phosphor aus dem Filtrat (pH basisch stellen und anschliessende Fällung) dann der anaerobe Abbau zur Methanproduktion.

Versuche zu Behandlungen von Prozesswasser (z.B. Ozonierung) zur Verbesserung der Verwertbarkeit. Allfällige Nachbehandlung mit aerober Stufe, um CSB auf geeignete Werte zu senken.



Weitere Alternativen

Wenn genügend Prozesswärme zur Verfügung steht, ist das Eindampfen von Prozesswasser eine prüfenswerte Alternative. Das Konzentrat würde in den HTC-Prozess zurückgegeben, das Kondensat anaerob vergärt.

Auch eine Membranfiltration zur Aufkonzentrierung von Prozesswasser bzw. Kondensat ist denkbar.

Für die künftige Umsetzung haben wir zwei konkrete interessierte Standorte:

1. Verwertung allgemeine Biomassen und Convenience- Abfallprodukte Region Surselva

Die Region Surselva steht momentan in einem BFE Projekt zur Abklärung geeigneter Stoffströme und Anlagenstandorten. Es wurden Abklärungen gemacht, die Entpackungsanlage der Firma Bühler in Cazis, auf der die Abfallprodukte des Coop Verteilzentrums in Chur entpackt werden, in den HTC Prozess zu integrieren. Dies wäre eine sehr gute Alternative für die Convenience Abfälle. Dies, weil der in den Produkten enthaltene Plastik nicht restlos entfernt werden kann und die beiden Biogasanlagen den Mikroplastik dann über den Dünger auf die Felder austragen. Der Verwertungspfad der Kohle wäre energetischer Natur und wird in den vorhandenen Wärmeverbunden stattfinden. Es könnten dafür auch eigene dafür geeignete Vergasungslinien eingebaut werden.

2. Verwertung Güllefeststoffe in dem Klimafarming Projekt Kuhrerhof in Chur

Das Klimafarming Projekt Kuhrerhof steht eng im Zusammenhang mit dem Innovationscampus Rheinmühle. Der Bauernhof ist nur 400 m entfernt. Ziel ist es, die bestehende Anlage auf dem Kuhrerhof zu installieren und geeignete Güllefeststoffe zu karbonisieren, um daraus hochwertige Kohlematerialien zu gewinnen. Während der vergangenen 3 Jahre, die das P+D Projekt gedauert hat, sind einige interessante Forschungen zu Ende geführt worden. Wie z.B. die Hochschule Hohenheim (Frau Dr. Kruse), welche aus Kohle von Güllegärresten interessante HMF Materialien extrahierte. Aus diesen Materialien lassen sich heute schon Wasserfilter für z. B Kläranlagen, oder auch Filter für Biogasaufbereitung herstellen. Noch geforscht wird an Natrium-Batterien für die industrielle Anwendung.

Im Kuhrerhof Projekt wird eine Biogasanlage mit 10 Flexbio Festbettfermentern umgesetzt. Dies mit einer kompletten Aufbereitung der Gärreste. Die Aufbereitungsanlage ist in diesem Projekt beschrieben und wird für den Kuhrerhof gebaut. Daraus ergeben sich sehr gute Synergien auch für HTC.

Die Gregio Energie AG ist unterdessen so aufgestellt, dass das Engineering, die gesamte Steuerung und auch die Elektrik im eigenen Hause produziert werden können. Der Anlagenbau kann an verschiedene Firmen beauftragt werden.

Es ist geplant, die ersten Anlagen selbst zu betreiben. Dies, um möglichst nahe am Produkt zu bleiben für künftige Entwicklung, aber auch um eine Vertrauensbasis zu den Kunden zu schaffen.

Literaturverzeichnis

Ahring, B. K., Sandberg, M., & Angelidaki, I. (1995). Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Appl Microbiol Biotechnol*, 43, 559-565.

Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1992). Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. *Appl Microbiol Biotechnol*, 37, 808-812. "

Becker, G. C., Wüst, D., Köhler, H., Lautenbach, A., & Kruse, A. (2019). Novel approach of phosphate-reclamation as struvite from sewage sludge by utilising hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 238, 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.121>

Blöhse, Dennis. 2017. «Hydrothermale Karbonisierung - Nutzen dieser Konversionstechnik für die optimierte Entsorgung feuchter Massenreststoffe», 366.

Chen, H., Raoa, Y., Cao, L., Shi, Y., Hao, S., Luo, G., & Zhang, S. (2019). Hydrothermal conversion of sewage sludge: Focusing on the characterization of liquid products and their methane yields. *Chemical Engineering Journal*, 357, 367–375.

Erlach, B., und G. Tsatsaronis. 2010. «Analysis of an Industrial-scale Plant Design. Proc. ECOS - 23rd International Conference».

Escala, M., T. Zumbühl, Ch. Koller, R. Junge, und R. Krebs. 2013. «Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale». *Energy & Fuels* 27 (1): 454–60. <https://doi.org/10.1021/ef3015266>.

Hecht, C., & Griehl, C. (2009). Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste. *Bioresource Technology*, 100, 654–658.

Hill, D. T., & Bolte, J. P. (1989). Digester Stress as Related to Iso-butyric and Iso-valeric Acids. *Biological Wastes*, 28, 33-37.

Holinger AG. 2011. «Variantenstudium Klärschlammentsorgung Kanton Graubünden 2011».

Kaltschmitt, Martin, Hans Hartmann, und Hermann Hofbauer, Hrsg. 2016. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3., aktualisierte und erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Vieweg.

Krebs, R., Baier, U., Deller, A., Escala, M., Floris, J., Gerner, G., . . . Wanner, R. (2013). Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlamm im industriellen Massstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor. BAFU-Technologieförderung.

Leng, L., & Zhou, W. (2018,). Chemical compositions and wastewater properties of aqueous phase (wastewater) produced from the hydrothermal treatment of wet biomass: A review. *ENERGY SOURCES*, 40(22), 648–2659.

Lohri, Christian Riuji, Imanol Zabaleta, Manuel Rohr, Urs Baier, und Christian Zurbrügg. 2018. «Improving the Energy-Related Aspects of Biowaste Treatment in an Experimental Hydrothermal Carbonization Reactor». *Waste and Biomass Valorization* 9 (3): 429–42. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9746-3>.



- Martinetti, A. (2020). Masterarbeit: Charakterisierung der Pyrolyse von alternativen Biomasse-Substraten für zusätzliche Energie- und Pflanzenkohleproduktion. Windisch: Fachhochschule Nordwestschweiz.
- Martins, M. B., & Carvalho, I. (2007). Diketopiperazines: biological activity and synthesis. *Tetrahedron*, 63, 9923–9932.
- Missaoui, Ayoub. 2018. «Etude de la conversion de la biomasse en energie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive».
- Müller, E.A., Kobel, B., Schmid, F., Levy, G., Kind, E., Moser, R., Brügger, R., Roth, Y., Graf, E. (2008 / 2010): Energie in ARA, Leitfaden zur Energieoptimierung auf Abwasserreinigungsanlagen (2008/2010). Im Auftrag des Bundesamtes für Energie und des Verbandes Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA), Bern/Zürich
- Padoley, K., Mudliar, S., & Pandey, R. (2008). Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options – An overview. *Bioresource Technology*, 99, 4029–4043.
- Poerschmann, J., Koehler, R., & Weiner, B. (2016). Identification and quantification of 2,5-diketopiperazine platform biochemicals along with pyrazines and pyridinols in the dissolved organic matter phase after hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 95–105.
- Poerschmann, J., Weiner, B., Koehler, R., & Kopinke, F.-D. (2015). Organic breakdown products resulting from hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Chemosphere*, 131, 71–77.
- Remy, Christian, und Johan Stüber. 2015. «Weiterentwicklung des Klima- und Ressourceneffizienzpotentials durch HTC-Behandlung ausgewählter Berliner Klärschlämme – HTC-Berlin», 53.
- Remy, Christian, Jonas Warneke, Boris Lesjean, Julien Chauzy, Veolia Dt, und Christophe Sardet. 2013. «HTC-Check: Energiebilanz und Carbon footprint von Referenztechnologien und HTC-Prozess bei der Klärschlammmentsorgung», 20.
- Rinzema, A., Boone, M., Knippenberg, K. v., & Lettinga, G. (1994). Bactericidal Effect of Long Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion. *Water Environment Research*, 66(1), 40-49.
- Sousa, Balk, Alves, Schink, & McInerney. (2010). Degradation of Long-Chain Fatty Acids by Sulfate-Reducing and Methanogenic Communities. In *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Timmis.
- Stemann, Jan, und Felix Ziegler. 2011. «Assessment of the Energetic Efficiency of A Continuously Operating Plant for Hydrothermal Carbonisation of Biomass». 125–32. <https://doi.org/10.3384/ecp11057125>.
- Stemman, Jan. 2013. «Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung».
- TerraNova. 2014. «Wirtschaftlichkeit einer TerraNova Ultra Anlage auf 100.000 EW Kläranlage mit Faulung». 2014. <http://s232856347.online.de/pdf/Wirtschaftlichkeitsberechnung-TerraNova-Ultra-100.000-EW.pdf>.

Toufiq Reza, M., Freitas, A., Yang, X., Hiibel, S., Lin, H., & Coronella, C. J. (2016). Hydrothermal carbonization (HTC) of cow manure: Carbon and nitrogen distributions in HTC products. *Environ-mental Progress & Sustainable Energy*, 35(4), 1002–1011. <https://doi.org/10.1002/ep.12312>

Usman, M., Chen, H., Chen, K., Ren, S., Clark, J. H., Fan, J., . . . Zhang, S. (2019). Characterization and utilization of aqueous products from hydrothermal conversion of biomass for bio-oil and hydro-char production: a review. *Green Chem.*, 21, 1553–1572.

Waldmüller, Wolfgang, Szymon Herdzik, und Matthias Gaderer. 2020. «Energetic Comparison of Sewage Sludge Mono-Incineration and Hydrothermal Carbonisation Coupled with Hydrochar Incineration»

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung Formelzeichen	Erklärung	Einheit
ARA	Abwasserreinigungsanlage	
FM	Frischmasse	
oTS	Organische Trockensubstanz	[%TS]
TS	Trockensubstanz	[%FM]
NWG	Nachweisgrenze	
BG	Bestimmungsgrenze	
w	Gewichtsprozent	wt%
GC-MS	Gaschromatografie mit Massenspektroskopie	



Anhang

A Beschreibung Messmethoden

A1 Nährstoff- und Schwermetallverteilung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchung ist die Rückführung von Pflanzennährstoffen für die Landwirtschaft zu ermöglichen. Hierfür wurde die Verteilung der Nährstoffe und Schwermetalle in den entstehenden Endprodukten der hydrothermalen Karbonisierung von Gülle-Gärresten und Faulschlamm ermittelt. Die während dem Prozess entstehenden Fraktionen Kohle und Prozesswasser wurden hierfür auf ihre Nährstoffinhalte (Phosphor und Stickstoff) und Schwermetalle (Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink) untersucht.

A2 ICP-OES Messungen

Die Elementaranalyse für Phosphor und Schwermetalle wurde gemäss Referenzmethode der Agroscope für Abfalldünger (Band 4: Düngeruntersuchung; Code: AD-KW-Ex) durchgeführt. Diese entspricht dem Verfahren C in der SN EN 13346. Feststoffproben wurden hierfür bei 105 °C getrocknet und in einer Kugelmühle (MM400, Retsch, Deutschland) zu einem feinen Pulver gemahlen. Je Probe wurden 2 mL der Flüssigproben (z.B. Prozesswasser) und 0.35 g – 0.5 g der Feststoffproben (z.B. Kohle) mit 8 mL Königswasser (destilliertes HNO₃ und HCl) versetzt und mittels Mikrowellendruckaufschluss für 35 min bei 175 °C aufgeschlossen. Der Aufschluss wurde anschliessend in ein 25 mL Messkolben überführt und mit Reinstwasser aufgefüllt. Jede Probe wurde dreifach aufgeschlossen und mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (Agilent 5100, Agilent Technologies, United States) analysiert.

A3 Total-Stickstoff Messungen in Flüssig- und Feststoffproben

Stickstoffmessungen von Flüssigproben wurden mit einem TOC-L Analyzer (CSH/CSN, Shimadzu, Japan) mit TNM-L Messeinheit durchgeführt. Die Proben wurden bis zur Analyse kühl gelagert und dann je nach Feststoffgehalt in verdünnter Form gemessen. Proben mit grösseren Feststoffpartikeln wurden vor der Messung mit einem Stabmixer (T25 digital ULTRA-TURRAX®, IKA) zerkleinert.

Für die Analyse in Feststoffproben wurde ein CHN-Analysegerät (TruSpec CHN, Leco, Deutschland) verwendet. 0.1 g der Probe wurde hierfür abgewogen und bei 950 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Alle Analysen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt.

A4 Phenolgehalt

Flüssigproben wurden auf ihren Phenolgehalt vor und nach der Karbonisierung untersucht. Hierfür wurde er Überstand mit einer 0.45 µm Spritzenfilter (BGB) filtriert und anschliessend in Messkolben 10fach, 100fach oder 200fach verdünnt. Die verdünnten Proben wurden mit dem photometrischen Test LCK345 oder LCK346 (Hach Lange GmbH, Deutschland) analysiert. Alle Analysen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt.



A5 Messmethode GC-MS Analytik

Jeweils etwa 1-3 g der unveränderten Probe wurden mit Salzsäure 32% sauer gestellt und mit 4 ml Dichlormethan intensiv ausgeschüttelt. Zur Unterstützung der Phasentrennung wurde das Gemisch zentrifugiert. Die sorgfältig abgetrennte untere Lösungsmittelphase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Kohlenproben waren so stark schwarz gefärbt, dass es nicht möglich war eine Phasengrenze zu erkennen, weshalb diese Proben zuerst filtriert wurden. Je nach Probe erfolgte zur Injektion im GC eine Verdünnung.

Das gemessene Chromatogramm wird durch die GC-MS Auswertesoftware (Agilent Massunter Unknown Analysis) mittels Deconvolution und Blanksubtraction aufbereitet. Die Software vergleicht die Peaks im Chromatogramm aufgrund des dahinterliegenden Massenspektrums mit der NIST-Datenbank (>200'000 Substanzen) und schlägt eine Substanz mit einer entsprechenden Trefferwahrscheinlichkeit vor. Jeder dieser Vorschläge ist manuell genau zu prüfen und bestimmte gesuchte Stoffe sind mittels den Reinsubstanzen zu verifizieren. Es wurden überwiegend Substanzen mit Treffer-quoten von über 80 % berücksichtigt. Werte über 95 % gelten als sicher.

Von den Substanzen in der nachfolgenden Tabelle wurde eine Verdünnungsreihe (als Mischung) gemessen und daraus eine externe Kalibrierung erstellt. Die in den Proben gemessenen GC-Area sind dann entsprechend zu Konzentrationen in den Extrakten umgerechnet worden.

Von zahlreichen Substanzen konnte keine Kalibrierung angelegt werden, weshalb die Werte von ähnlichen, aber kalibrierten Stoffen eingesetzt wurden. Dieses unkonventionelle Vorgehen ermöglicht eine Abschätzung der ungefähren Gehalte

Substanzgruppe	Spalte1	Substanzen	CASNr
Alkane	ALK	Octan	111-65-9
Alkane	ALK	Decan	124-18-5
Alkane	ALK	Tridecan	629-50-5
Alkane	ALK	Tetradecan	629-59-4
Alkane	ALK	Pentadecan	629-62-9
Alkane	ALK	Octadecan	593-45-3
Alkane	ALK	Eicosan	112-95-8
Langkettige Fettsäuren	LCFA	Dodecanoic acid	143-07-7
Langkettige Fettsäuren	LCFA	Tetradecanoic acid	544-63-8
Langkettige Fettsäuren	LCFA	Pentadecanoic acid	1002-84-2
Langkettige Fettsäuren	LCFA	n-Hexadecanoic acid	57-10-3
Langkettige Fettsäuren	LCFA	Octadecanoic acid	57-11-4
Langkettige Fettsäuren	LCFA	cis-9-Octadecensäure	112-80-1
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Butanoic acid	107-92-6
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Butanoic acid, 2-methyl-	116-53-0
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Butanoic acid, 3-methyl-	503-74-2
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Pentanoic acid	109-52-4
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Pentanoic acid, 2-methyl-	97-61-0
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Pentanoic acid, 3-methyl-	105-43-1
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Pentanoic acid, 4-methyl-	646-07-1
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-	75-98-9
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Hexanoic acid	142-62-1
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Heptanoic acid	111-14-8
Flüchtige Fettsäuren	VFA	Octanoic acid	124-07-2
Furfurale	FUR	Furfural	98-01-1
Furfurale	FUR	5-Methylfurfural	620-02-0
Furfurale	FUR	5-(Hydroxymethyl)furfural	67-47-0
Aromatische Carbonsäuren	AROCA	Benzoic acid	65-85-0
Aromatische Carbonsäuren	AROCA	d5-Benzoic acid	1079-02-3
Aromatische Carbonsäuren	AROCA	Benzeneacetic acid	103-82-2



Aromatische Carbonsäuren	AROCA	Hydrocinnamic acid	501-52-0
Aromatische Carbonsäuren	AROCA	Cyclohexanecarboxylic acid	98-89-5
Phenole	PHE	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	121-33-5
Phenole	PHE	Anisol	100-66-3
Phenole	PHE	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	96-76-4
Phenole	PHE	3-Ethylphenol	620-17-7
Phenole	PHE	m-Cresol	108-39-4
Phenole	PHE	Phenol, 2-methoxy-	90-05-1
Phenole	PHE	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	2785-89-9
Phenole	PHE	2,6-Dimethoxyphenol	91-10-1
Phenole	PHE	2,3-Dimethoxyphenol	5150-42-5
Phenole	PHE	d5-Phenol	4165-62-2
Phenole	PHE	Phenol	108-95-2
Phenole	PHE	p-Cresol	106-44-5
Stickstoff-Aromaten	NAROM	Indole	120-72-9
Stickstoff-Aromaten	NAROM	1H-Indole, 3-methyl-	83-34-1
Stickstoff-Aromaten	NAROM	Pyrazine, methyl-	109-08-0
Stickstoff-Aromaten	NAROM	Pyrazine, ethyl-	13925-00-3
Stickstoff-Aromaten	NAROM	2,5-Dimethylpyrazine	123-32-0
Amide	AMID	9-Octadecenamide, (Z)- 65%	301-02-0

A6 Trockensubstanz und pH

Für die Stoffflussanalyse und Biogasproduktion wurden die Proben auf deren Anteile an Trockensubstanz (TS) und organischer Trockensubstanz (oTS) hin untersucht. Hierfür wurden die frischen Proben in eine Porzellan-Glühschale überführt und in einem Muffelofen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Ermittlung des Trockengewichts wurde die Probe im Muffelofen bei 550 °C vollständig verbrannt und der Aschegehalt sowie oTS bestimmt.

Zur Charakterisierung der Flüssigproben wurde zudem der pH mittels pH-Standard-Elektrode (HQD, Hach Lange GmbH, Deutschland) in unbehandeltem Zustand gemessen.

A7 Einfluss der Karbonisierungszeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Karbonisierungszeit auf die Phosphor- und Stickstoffverteilung, sowie die Phosphorlöslichkeit bei der Separation mit und ohne Säurezugabe wurde als Ausgangsmaterial Faulschlamm (FS) von der ARA Chur verwendet. Es wurde erst bei 105 °C getrocknet und anschliessend mit einer Messermühle (GM200, Retsch) zerkleinert. Für die Karbonisierung wurden 3 Reaktionszeiten von 60 min, 120 min und 240 min gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Versuchen 200 °C. Zur Separation kam die Laborpresse Bucher Twist Test (Bucher Unipektin AG) zum Einsatz (Abbildung 4). Gemäss der Firma Bucher lässt sich bei Klärschlamm ein maximaler Trockenrückstand (TR) erreichen, indem dieser bei einer Temperatur von ca. 60 °C und bei einem pH 4 - 5 gepresst wird. Um langfristige Korrosionsschäden bei Grosspressen zu vermeiden, wurde auf Versuche mit pH <4 verzichtet, obwohl bei tieferem pH eine höhere Rücklösung erwartet werden kann (Becker et al., 2019).

Nach der Karbonisierung wurde der Slurry direkt ins Labor gebracht und für die Pressversuche vorbereitet. Hierfür wurde er bei der Behandlung ohne Säure in einem Wasserbad auf 60 °C aufgewärmt (Abbildung A1) und anschliessend gepresst. Für die Pressung wurde der Filterschlauch (Filtertuch W08-100) erst mit Wasser befeuchtet und danach mit zirka 220 mL Slurry befüllt. Die Input-Menge an Slurry wurde anhand des TS berechnet. Pro Pressdurchgang sollen zirka 30 g Kohle (feucht) entnommen

werden. Pro Pressung wurden 5 Presszyklen durchgeführt. Jeder Zyklus beinhaltet eine Drehung, bis ein Drehmoment von zirka 2.5 Nm erreicht wird. Daraufhin wurde der Schlauch wieder in Gegenrichtung bis zum Ausgangspunkt gedreht und das Pressmaterial von Hand gelockert, bevor der nächste Zyklus in die entgegengesetzte Richtung stattfinden konnte. Bei der Säurelaugung mit Schwefelsäure (H_2SO_4 , Hiperpur, 93-98%) wurde der Slurry erst auf pH 4 eingestellt und danach auf 60 °C aufgewärmt und für 2 Stunden mit kontinuierlicher pH-Anpassung reagieren gelassen.



Abbildung A1: Wasserbad für Temperierung von Faulschlamm-HTC-Slurry vor der Pressung.

A8 Brennstoffrelevante Eigenschaften

Der Verbrennungsprozess (thermochemische Umwandlung) wird massgeblich durch die Eigenschaften der festen Biomassebrennstoffe beeinflusst. Für die Beschreibung der HTC-Karbonisate wurde eine Auswahl qualitätsrelevanter Brennstoffeigenschaften untersucht. Im Rahmen des Projekts wird die Elementarzusammensetzung der Haupt- und Nebenelemente, der Gehalt an Wasser, flüchtigen Bestandteilen, fixem Kohlenstoff und Asche, das Ascheerweichungsverhalten und die Schüttdichte bestimmt. Im Folgenden werden die analysierten Brennstoffeigenschaften definiert.

A9 Elementarzusammensetzung, Heizwert und Brennwert

Biomasse besteht im Wesentlichen aus den Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Zusätzlich zu C, H und O wurden verschiedene Nebenelemente¹⁰ bestimmt, da diese Elemente die Schadstoffbildung und das Ascheerweichungsverhalten beeinflussen.

¹⁰ Stickstoff (N), Kalium (K), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Kalzium (Ca), Schwefel (S), Silizium (Si) und Chlor (Cl)



Für die CHNS-Analyse (Vario EL cube, Elementar) wurden 4 - 6 mg der Probe in ein Zinnschiffchen eingewogen und möglichst ohne Lufteinschlüsse zusammengefaltet. Die Probe wird bei 1150 °C auf einem Katalysator mit Hilfe von Sauerstoff verbrannt. Die Funktionsfähigkeit des Gerätes wird mittels Sulfanilamid als Standard überprüft. Die weiteren Nebenelemente wurden mittels ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 bestimmt.

Der Heizwert (H_U) resp. der Brennwert (H_O) resultiert hauptsächlich aus den Massenanteilen (γ_i) der Hauptbestandteile (bezogen auf die Trockenmasse) und können durch Näherungen wie z.B. von BOIE gemäss Formel 1-1 und Formel 1-2 (oder Channiwala, etc.) beschrieben werden. Im Rahmen des P&D-Projekts wurden die Brennwerte mittels Bombenkalorimeter bestimmt.

$$H_{U,trocken} = 34,8\gamma_C + 93,9\gamma_H + 10,5\gamma_S + 6,3\gamma_N - 10,8\gamma_O \text{ [MJ/kg]} \quad \text{Formel 1-1}$$

$$H_{O,trocken} = 1.87\gamma_C^2 - 144\gamma_C - 2820\gamma_H + 63.8\gamma_C\gamma_H + 129\gamma_N + 20147 \text{ [MJ/kg]} \quad \text{Formel 1-2}$$

A10 Wassergehalt

Der Wassergehalt (w) beschreibt die Wassermenge, die unter definierten Bedingungen nach DIN EN 14774 aus der Biomasse entfernt werden kann. Definitionsgemäss wird der Wassergehalt als Prozentsatz der Masse (Gewichts-%) auf die feuchte Biomasse bezogen. Der Wassergehalt wurde in Anlehnung an DIN EN 14774 bei 105 °C mit dem "Moisture Analyzer, HS153" von Mettler Toledo ermittelt (Abschaltkriterium: 1 mg Massenverlust / 50 Sekunden). Die Menge an Wasser, die in dem Brennstoff enthalten ist, hat gemäss der Formel 1-3 (und in Abbildung A2 dargestellt) einen signifikanten Effekt auf den Heizwert/Brennwert.

$$H_U = \frac{H_{U,trocken}(100\% - w) - 2.443w}{100\%} \text{ [MJ/kg]} \quad \text{Formel 1-3}$$

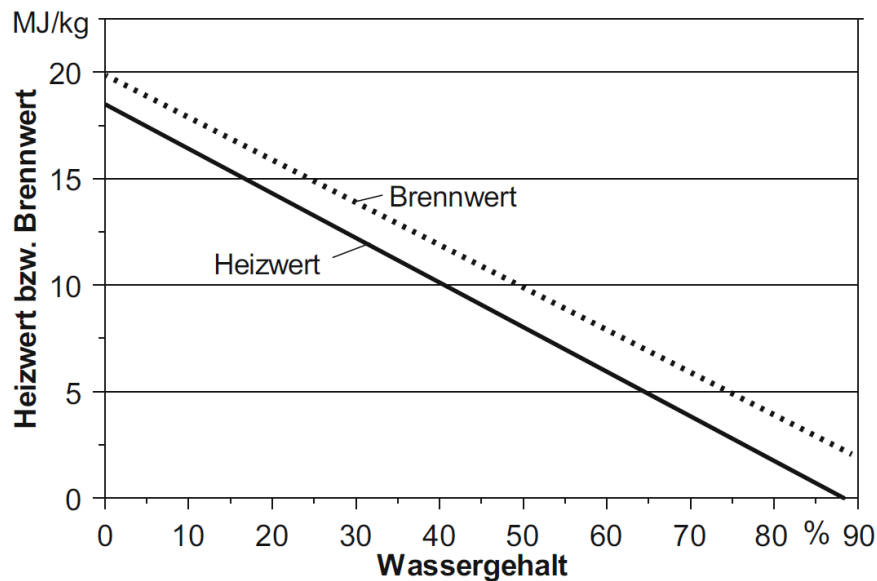


Abbildung A2: Einfluss des Wassergehaltes auf den unteren und oberen Heizwert (Kaltschmitt et al., 2016).

A11 Flüchtige Bestandteile

Die flüchtigen Bestandteile beschreiben die brennbaren Gase, die während der pyrolytischen Zersetzung eines festen Brennstoffs freigesetzt werden. Per Definition werden die flüchtigen Bestandteile prozentual auf die Masse der trockenen Biomasse bezogen. Die Menge an flüchtigen Bestandteilen wurde in Anlehnung¹¹ an DIN EN 15148 bestimmt.

A12 Aschegehalt

Der Aschegehalt beschreibt die Menge an anorganischen Rückständen, die nach der Verbrennung eines Brennstoffes unter bestimmten Bedingungen zurückbleiben. Per Definition wird der Aschegehalt auf die Masse der trockenen Biomasse bezogen. Der Aschegehalt wurde in Anlehnung an DIN EN 14775 bestimmt. Dabei wurden Tiegel anstelle von Schalen verwendet und das Heizprogramm wurde aufgrund der Möglichkeiten des Muffelofens ohne gestuftes Aufheizen während 75 min. auf 550°C aufgeheizt.

A13 Fixer Kohlenstoff

Der fixe Kohlenstoff beschreibt den nach der pyrolytischen Zersetzung von Biomasse verbleibenden Kohlenstoff. Dieser wird als Differenz der trockenen Biomasse minus dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Asche berechnet. Fixer Kohlenstoff wird definitionsgemäss ebenfalls prozentual auf die Masse der trockenen Biomasse bezogen.

¹¹ von der Norm abweichende Tiegel wurden für die Analyse verwendet

A14 Schüttdichte

Die Schüttdichte beschreibt die Masse pro Kubikmeter Schüttgut (kg/m^3). Im Vergleich zur Feststoffdichte werden die Hohlräume zwischen den Partikeln nicht subtrahiert. Die Schüttdichte wird verwendet, um die volumetrische Energiedichte eines Brennstoffs zu bestimmen, welche besonders für den Transport relevant ist. Die Analysen wurden nach DIN EN 15103: 2009 durchgeführt.

A15 Ascheschmelzverhalten

Das Ascheschmelzverhalten wird nach CEN/TS 15370-1 anhand der Schrumpf-, Erweichungs-, Halbkugel- und Fliesstemperatur beschrieben. Abbildung A3 zeigt die charakteristischen Phasen des Schmelzvorgangs (Kaltschmitt et al., 2016). Das Ascheschmelzverhalten erlaubt die Neigung zu Schlackenbildung und -ablagerung zu beurteilen und ist aufgrund des Einflusses auf Betriebssicherheit und Wartungsbedarf ein wichtiger Parameter.

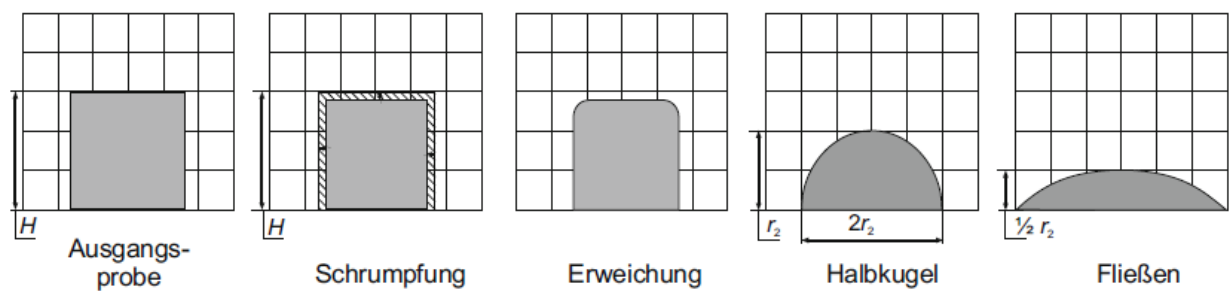


Abbildung A3: Charakteristische Phasen während des Schmelzvorgangs (Kaltschmitt et al., 2016)

Energetische Verwertung HTC-Karbonisate

A16 Grenzwerte nach der Amtsverfügung (ANU) Werte bezogen auf 5% Restsauerstoff.

c) Blockheizkraftwerkanlage:

Bezüglich Emissionen der Luftschadstoffe aus der mit Biogas/Biodiesel betriebenen Blockheizkraftwerksanlage (BHKW) mit einer Feuerungswärmeleistung von über 100 kW bis 1 MW sind folgende Anforderungen einzuhalten:

Luftschadstoff	Grundlage	Anforderung	
Feststoffe	Anhang 2 Ziff. 823 LRV		10 mg/m ³
Dieseleruss	Anhang 1 Ziff. 82 LRV	bei einem Massenstrom von 25 g/h oder mehr	5 mg/m ³
Kohlenmonoxid (CO)	Anhang 2 Ziff. 824 LRV		650 mg/m ³
Stickoxide (NO _x), angegeben als Stickstoffdioxid (NO ₂)	Anhang 2 Ziff. 824 LRV		250 mg/m ³
Schwefeloxide (Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid), angegeben als Schwefeldioxid	Anhang 1 Ziff. 71 LRV	bei einem Massenstrom von 2500 g/h oder mehr	250 mg/m ³
Chlorverbindungen, angegeben als Chlorwasserstoff	Anhang 1 Ziff. 61 LRV	bei einem Massenstrom von 300 g/h oder mehr	30 mg/m ³
Ammoniak und Ammoniumverbindungen, angegeben als Ammoniak	Anhang 1 Ziff. 61 LRV	bei einem Massenstrom von 300 g/h oder mehr	30 mg/m ³



Krebserzeugende Stoffe	Anhang 1 Ziff. 82 LRV	Stoffe der Klasse 1 bei einem Massenstrom von 0.5 g/h oder mehr	0.1 mg/m ³
		Stoffe der Klasse 2 bei einem Massenstrom von 5 g/h oder mehr	1 mg/m ³
		Stoffe der Klasse 3 bei einem Massenstrom von 25 g/h oder mehr	5 mg/m ³
Polychlorierte Diben- zo-p-dioxine (Dioxi- ne) und Dibenzof- urane (Furane), angegeben als Summenwert der Toxizitätsäquivalente nach EN 1948-177	Art. 4 LRV		0.1 ng/m ³

Abbildung A4: Auszug aus der Amtsverfügung des Amts für Natur und Umwelt (ANU) bezüglich den Emissionsgrenzwerten für eine "Blockheizkraftwerksanlage"

A17 Pelletierung des Karbonisats

Der Versuch wurde mit dem Karbonisat aus Rindergülle durchgeführt (Abbildung A5). Vorab wurden daraus Pellets hergestellt (Abbildung A6). Hervorzuheben ist die gute Pelletierbarkeit. Aus dem zerkleinerten Karbonisat (feines Pulver) konnten solide Pellets erzeugt werden. Die Pellets wiesen auch ohne Presshilfsmittel eine glänzende Oberfläche auf (gutes Qualitätsmerkmal) und verfügen, ohne die Abriebfestigkeit bestimmt zu haben, über eine für Verbrennungstests brauchbare Stabilität. Die Schüttdichte solcher HTC-Pellets kommt bei 750 bis 800 kg/m³ zu liegen. Holzpellets liegen mit rund 650 kg/m³ leicht darunter und ergeben wie die HTC-Pellets eine Energiedichte von 10 - 12 GJ/m³. Die vergleichsweise hohe Dichte der Presslinge in Kombination mit dem hohen Aschegehalt kann jedoch den Sauerstofftransport für eine vollständige Oxidation im Verbrennungsprozess negativ beeinflussen.



Abbildung A5: Karbonisat aus Rindergülle (lose Schüttung)



Abbildung A6: Karbonisat aus Rindergülle (Pelletiert)

A18 Umbau zu einer kontinuierlichen Pyrolyseanlage mit gestufter Gasverbrennung

Die Laborpyrolyseanlage wurde so umgebaut, dass sie kontinuierlich betrieben werden kann.

Die Anlage ist mit einem Getriebemotor mit Frequenzumrichter ausgestattet, der die Kettenräder in Bewegung setzt. Durch Änderung der Frequenz kann die Drehzahl der Dosierschnecken und der Zellenradschleuse erhöht oder verringert werden. Zusätzlich kann ein Kettenrad mit grösserem Durchmesser auf der Zellenradschleuse montiert werden, um den Brennstoffdurchsatz zu verringern.

Der Getriebemotor ist direkt mit der unteren Schnecke [1] verbunden. Über einen Kettenantrieb wird zuerst die obere Schnecke [2] mit der gleichen Drehzahl angetrieben. Die Zellenradschleuse wird über einen zweiten Kettenantrieb angetrieben

Das Kettenrad der Zellenradschleuse [3] hat einen anderen Durchmesser und rotiert daher mit einer deutlich geringeren Geschwindigkeit.

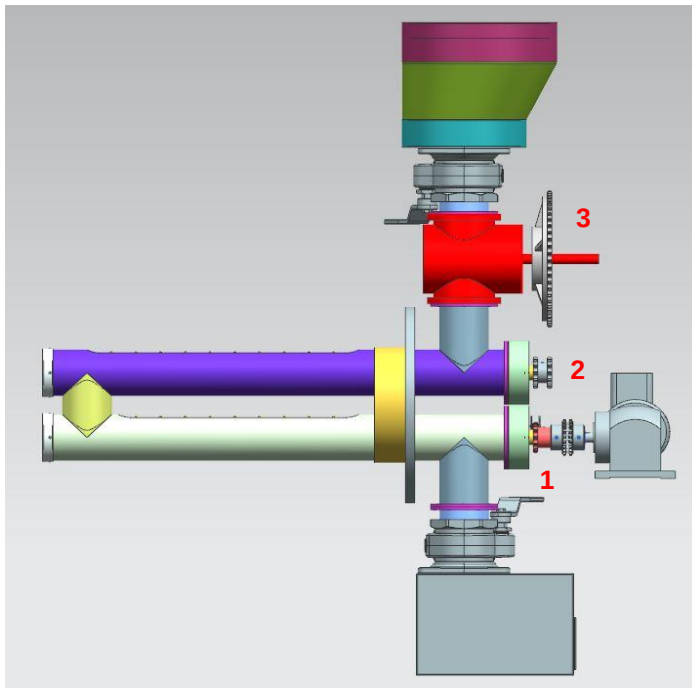


Abbildung A7: Brennstoffeintrag- kontinuierliche Labor-Pyrolyseanlage

In Abbildung A8 ist das Anlagenschema der kontinuierlichen Labor-Pyrolyseanlage zu erkennen. Folgend wird der Weg des Brennstoffs beschrieben (grüne Pfeile):

Der feste Brennstoff in Form von Pellets wird im Brennstofftank (1) gelagert. Der Tank hat eine ausreichende Kapazität, um Tests von ca. 3-4 Stunden Dauer durchzuführen und ist luftdicht. Eine Zellenradschleuse (2) gewährleistet, dass keine Luft beim Öffnen des Tanks in den Reaktor gelangt. Der feste Brennstoff gelangt durch die obere Dosierschnecke (3) ins Innere des Reaktors und wird anschliessend pyrolysiert und durch die untere Dosierschnecke (4) zurückgeführt. Der pyrolysierte Brennstoff wird in einem luftdichten Rückstandbehälter (5) gesammelt.

Aus Sicherheitsgründen ist am Ausgang der Zellenradschleuse und vor dem Rückstandsbehälter je ein Verschlusschieber montiert (im Bild nicht erkennbar).

Folgend wird der Weg des Gases beschrieben (rote Pfeile):

Während der Pyrolysephase im Reaktor kann das produzierte Gas (Produktgas) durch die Schlitz, welche oben an den Rohren (6) eingefräst sind entweichen.

Ein leichter Stickstoffstrom (7) und das Ansaugen vom Kamin gewährleisten den Übertritt des Produktgases in den Tunnel (8), wo es mit vorgewärmter Primärluft vermischt wird.

Die NO_x-Reduktion erfolgt in der Primärkammer (9), die mit einem Schauglas und einem Propanbrenner (Stützflamme 1) ausgestattet ist.

Die Primär- und Sekundärkammer (10) sind durch eine keramische Isolierplatte getrennt, in die ein Loch eingelassen wurde. Über dem Loch befindet sich ein Drallerzeuger, welcher die Flamme in der Sekundärkammer stabilisiert. Darüber hinaus sind die Sekundärlufteinlässe tangential und gegenüberliegend angeordnet, um die Gasvermischung zu erhöhen. In der Sekundärkammer findet die vollständige Verbrennung des Produktgases statt.

Die Sekundärkammer ist mit einem Propanbrenner (Stützflamme 2) und einem Schauglas ausgestattet.

Die heißen Abgase aus der Sekundärkammer werden zur Kühlung mit Luft vermischt und durch den Kamin (11) abgeführt.

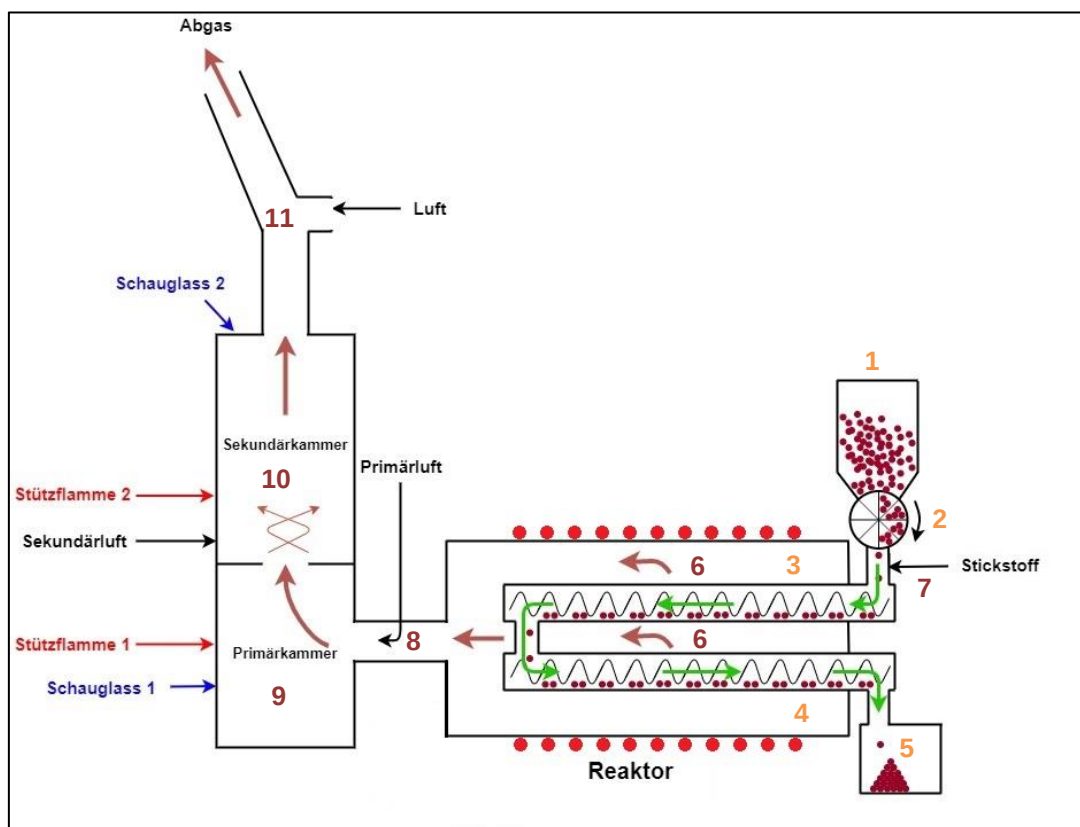


Abbildung A8: Anlagenschema, kontinuierliche Labor-Pyrolyseanlage

A19 Lagerbarkeit

Gleichgewichtsfeuchtigkeit

Unter Gleichgewichtsfeuchtigkeit versteht man die Feuchte im Substrat, welche sich nach längerer Lagerung mit konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit ergibt.

Versuchsbeschreibung und -durchführung



Zur Beurteilung der Lagerbarkeit von hydrothermal karbonisiertem Material wurden zwei Versuche in einem Klimaprüfschrank der FHNW durchgeführt.

Versuch 1 diente der Simulation der Extrembedingung. Die Proben wurden über 46 Stunden bei 10°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% gelagert. Diese Bedingungen entsprechen in etwa einem regnerischen Herbsttag und es war zu erwarten, dass sich die Feuchte des Materials erhöht. Die Lagerbarkeit ist dabei umso besser, je weniger Wasser vom Material aufgenommen wird.

Versuch 2 simulierte ein Kellerklima bei 15°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit.

Anhand der sich einstellenden Gleichgewichtsfeuchte im karbonisierten Material wurde die Lagerbarkeit beurteilt und mit den Daten von Holz verglichen. Als Karbonisat wurde GÜ-GR-01 verwendet.



Abbildung A9: Klimakammer an der FHNW

Das karbonisierte Material wurde mittels Mixer zerkleinert, damit eine allfällige Beeinflussung durch Klumpen vermieden werden konnte. Es wurden pro Versuch 8 Proben à jeweils 5 Gramm in Aluschalen abgewogen und flach verteilt. Als Referenz wurden die Versuche zusätzlich mit Holz durchgeführt.

Der Klimaprüfschrank der FHNW wurde auf die jeweiligen Bedingungen eingestellt. Anschliessend wurden die Proben in die Kammer gegeben.

Da die Gleichgewichtsfeuchte im Material langsam einstellt wurde, sind in definierten Zeitabständen Proben aus der Kammer entnommen und der Wassergehalt mittels einer Mettler Toledo «Moisture Analyzer HS153» bestimmt worden. Aus dem Wassergehalt (w) lässt sich mit untenstehender Formel die Feuchte (u) berechnen:

$$u = \frac{w}{1 - w}$$

Somit konnte eine Kurve aufgezeichnet werden, die den Verlauf der Feuchte im Material über die Versuchszeit darstellt.

Ergebnisse

Folgende Abbildungen zeigen den Verlauf der Feuchte von Holz und HTC-Kohle bei den jeweiligen Versuchsbedingungen. Die Versuche wurden mit einer Holzfeuchte von 9.6%, und einer HTC-Feuchte von 4.6% gestartet.

Versuch 1

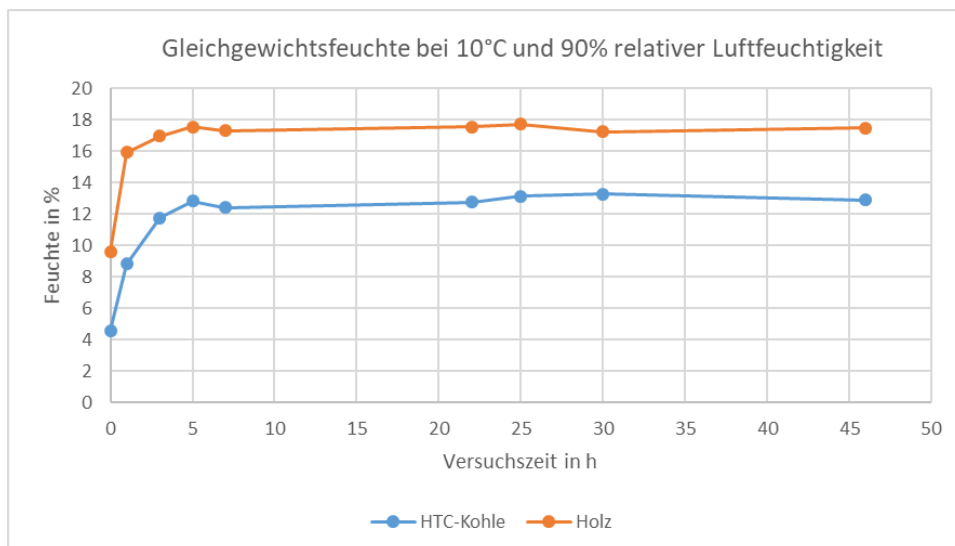


Abbildung A10: Verlauf der Feuchte von HTC-Kohle und Holz bei 10°C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit

Zu erkennen ist, dass sich die Gleichgewichtsfeuchte der HTC-Kohle von rund 13.1% nach 10 Stunden bereits eingestellt hat. Bei Holz beträgt die Gleichgewichtsfeuchte nach der Versuchszeit rund 17.5%. Möglicher Grund für das rasche Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte ist die feine Struktur der Biomasse und die damit einhergehende hohe spezifische Oberfläche. Somit kann das Wasser schneller von der Biomasse aufgenommen werden. Es ist davon auszugehen, dass gepresste Briketts oder Scheitholz eine deutlich längere Zeit brauchen, bis die Gleichgewichtsfeuchte erreicht ist.



Versuch 2

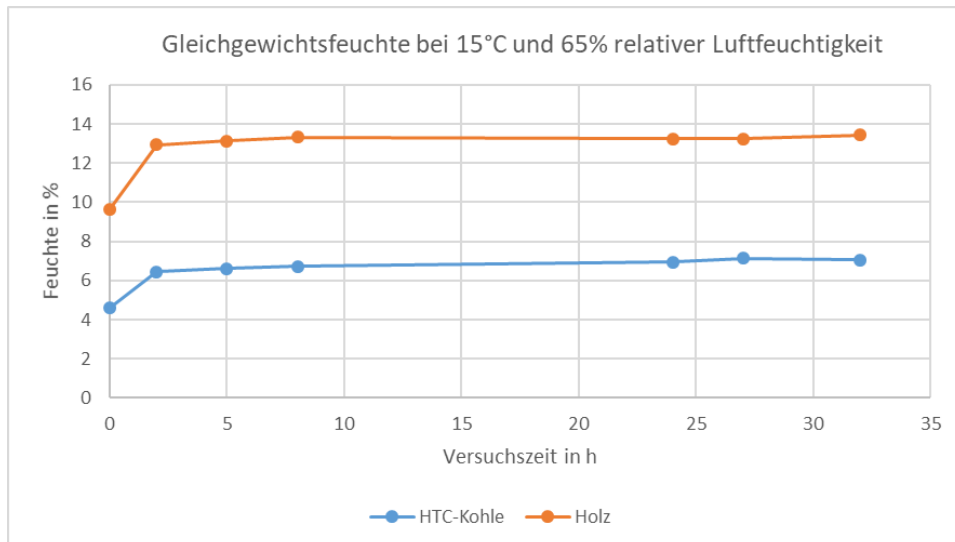


Abbildung A 11: Verlauf der Feuchte von HTC-Kohle und Holz bei 15°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit

Auch bei diesem Versuch war die Gleichgewichtsfeuchte von beiden Materialien bereits nach 10 Stunden erreicht. Die Gleichgewichtsfeuchte von Holz liegt mit 13.3% deutlich über derjenigen von HTC-Kohle mit 7.0%.

Interpretation

Bei Holz stellt sich unter 10°C und 90% relativer Luftfeuchte eine Gleichgewichtsfeuchte von 17.5% ein. Eigentlich sollte sich unter diesen Bedingungen eine Gleichgewichtsfeuchte von 21.1% einstellen (Kaltschmitt, 2016, S. 509). Mögliche Fehlerquellen können von einer ungenauen Messung des Psychrometers und von einer abweichenden Holzart stammen.

Angesichts der Ergebnisse kann aber ausgesagt werden, dass sich die HTC-Kohle gut lagern lässt, da die hydrophobe Eigenschaft für eine tiefe Gleichgewichtsfeuchte sorgt. Diese Aussage wird damit begründet, dass Pilze, welche hauptverantwortlich für den Biomassenabbau sind, nicht unterhalb einer Feuchte von 25% wachsen können (Kaltschmitt, 2016, S. 536).

Eine Veränderung im Wassergehalt des Brennstoffes verursacht auch immer eine Veränderung des Heizwertes.

Umrechnung von $H_o(wf)^{12}$ zu $H_u(f)^{13}$:

¹² Heizwert wasserfrei (wf) in MJ/kg

¹³ Heizwert feucht (f) in MJ/kg



$$H_u(f) = H_u(wf) * (1 - w) - 2.44 * w$$

	Hu(wf) in MJ/kg	w in m-%	Hu(f) in MJ/kg bei 10°C und 90% relativer Luftfeuchtigkeit
Holz14	18.1	14.9	15.0
HTC-Kohle	17.2	11.6	14.9

Durch die Aufnahme des Wassers sinkt bei beiden Brennstoffen der Heizwert. Durch die hydrophobe Eigenschaft der HTC-Kohle ist die Auswirkung aber geringer als bei Holz.

¹⁴ Heizwert von Buchenholz (ERH) nach M. Kaltschmitt, Energie aus Biomasse



B Diverse Dokumente

B1 Betriebsbewilligung



Amt für Industrie, Gewerbe und Arbeit Graubünden
Uffizi per industria, mastergn e lavur dal Grischun
Ufficio per l'industria, arti e mestieri e lavoro dei Grigioni

Arbeitsinspektorat
Grabenstrasse 8
7001 Chur

Tel. +41 81 257 23 56
Fax +41 81 257 20 25
ai.gribis@hsga.gr.ch
www.hsga.gr.ch

Chur, 1. Oktober 2019/bb

Betriebsbewilligung Nr. H - 1107
Arbeitssicherheit und Gesundheitsschutz
Verfügung

Betrieb: Andreas Mehli, Rheinmühleweg, 7000 Chur
Bauobjekt: Neubau Testanlage Reststoffverwertung
Plangenehmigung Nr. G-1165 vom 9. Juni 2017

Die Massnahmen aus der
Betriebsbewilligung Nr. H-1107
sind abgeschlossen.

24.11.2020 / L. Grigis

Sehr geehrte Dame, sehr geehrter Herr

Nach der Kontrolle des genannten Bauobjektes am 26. September 2019 durch Herr
L. Grigis, Arbeitsinspektorat, zusammen mit Herrn Mehli, Herrn S. Dell'Era (Suva) und Herrn
L. Cajochen (GVG) wird verfügt:

Die Bewilligung für den Betrieb im Bauobjekt wird erteilt.

Rechtsgrundlage: Art. 7 des Bundesgesetzes vom 13. März 1964 über die Arbeit in Industrie, Gewerbe und Handel
(Arbeitsgesetz) und Art. 5 des Einführungsgesetzes vom 19. Oktober 2005 zum Arbeitsgesetz und zur Unfallverhütung nach
Unfallversicherungs-gesetz.

Bau und Einrichtungen entsprechen, mit Ausnahme der nachfolgend aufgeführten Vorbe-
halte und Massnahmen, den Auflagen der Plangenehmigung über den Gesundheitsschutz
und die Arbeitssicherheit.

Massnahmen:

1. Druckgeräte, die unter Art. 1 der Druckgeräteverwendungsverordnung fallen, sind
der Suva vor der Inbetriebnahme mit dem Meldeformular Suva 88223 zu melden.
Zusammen mit der Meldung sind die in Kap. 5 der EKAS-Richtlinie 6516
"Druckgeräte" aufgeführten Angaben und Dokumente einzureichen.
Die gesamten Unterlagen sind zu senden an: Suva, Meldestelle DGUV, Postfach 4358,
6002 Luzern.
→ Die Meldung muss der Suva noch gemacht werden. (✓)
2. Alle Anlageschalter sind zu beschriften. ✓
3. Die Leitungen sind zu beschriften. ✓



B2 Messkampagne Umweltamt Graubünden vom Januar 2019



ANDREAS MEHLI, CHUR

MESSBERICHT

MESSBERICHT ÜBER DIE EMISSIONSMESSUNGEN AN DER HTC-ANLAGE

CHUR, 17. APRIL 2019 / JÜRGEN BECKESSINGER

8760_84_HTC_Anlage_V1 / 8760.01

Acontec AG

Commercialstrasse 20 Telefon +81 230 07 37 info@acontec.com
CH-7000 Chur Telefax +81 230 07 39 www.acontec.com



B3 Untersuchungsberichte Firma Bucher Unipektin

BUCHER
unipektin

Entwässerungsversuche mit der Bucher HPS 207 Pilotanlage bei Fa. Andreas Mehli AG

Klärschlamm aus der Kläranlage von Zermatt nach HTC-
Behandlung auf Basis des Grenol Patentes

Jean-Francois Mischler
Yilmaz Mutlu
Peter Dubaj

Bucher Unipektin AG
Bucher Unipektin AG
AM Andreas Mehli AG



Versuchsaufstellung mit HPS 207 Pilotanlage bei Fa. AM Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Die gesamte Pilotanlage mit einer
HPS 207 "Pilotpresse", CIP-System, Polymer -
Aufbereitung, Schlammvorlage-behälter, Mischer
und einigen Laborgeräten ist auf einer Pritsche
installiert.

Mantelvolumen	200 Liter
Filterelemente	12 Stk.
Filterfläche	1.08 m ²
Schlammdruck	5 bar





Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Anlagenparameter der Entwässerung

- pH-Wert Schlamm am Ausgang des Reaktors 5.1-5.3 (unbehandelt)
- Schlammmenge (aktuelle Versuchsanlage)
 - Durchschnitt 270 l/h
 - Min. 200 l/h
 - Max. 300 l/h
- TS Werte
 - Durchschnitt 8 %
 - Zielwert >10 %
- Entwässerungssysteme Momentan kein Entwässerungssystem
- Entsorgungskosten
 - Entwässerter Nassschlamm ? CHF / t

Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Versuchsziel

- Evaluieren der Schlammkonditionierung (Temperatur, pH) für eine bestmögliche Entwässerung.
- Optimieren der Verbräuche der notwendigen Chemikalien, die bei der Phosphoreliminierung eingesetzt werden (Schwefelsäure, FeCl₃ usw.)
- Optimieren des Durchsatzes und des TR im Filterkuchen
- Schaffen der Datengrundlage zum Upscaling für die Anlagenauslegung

Aus den oben genannten Punkten geht hervor, dass die Parameter der HTC Anlage zusammen mit den Parametern zur Konditionierung des Schlammes und den Parametern der Bucher Presse optimal aufeinander abgestimmt werden müssen, um ein bestmögliches Ergebnis (hohe End TR Ergebnisse) zu erzielen. Nur so kann der Vorteil der HTC Anlage auch besonders effizient genutzt werden.

Die Bucher Presstechnologie besticht sowohl durch ihren hohen Entwässerungsgrad als auch durch ihre selbst optimierende Steuerung, die auch bei schwankenden Schlammeigenschaften stabilen Betrieb sicherstellt. Durch das einzigartige Entwässerungssystem ist es möglich eine nicht überwachte automatische Entleerung ohne erhöhten Personalaufwand sicherzustellen.



Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Versuchsdurchführung

- Vom 25. bis 27. August 2020 wurden 6 Versuche mit dem Klärschlamm der Zermatter KA nach HTC-Prozess durchgeführt.
- Der Schlamm wurde zuerst vom HTC-Reaktor in einen isolierten Vortagetank geleitet. Von dort wurde der HTC-Schlamm in den Vortagebehälter der HPS 207 Pilotanlage gepumpt.
- Die Schlammeingangstemperaturen schwankten zwischen 30-50°C.
- Der Rohschlamm nach der Verdünnung mit Wasser hatte einen pH-Wert von 5.7-5.8.
- Der pH-Wert des Schlammes am Ausgang des HTC-Reaktors lag zwischen 5.1-5.3 pH.
- Da der HTC-Schlamm solch niedrige pH-Werten hatte, wurden Versuche ohne Ansäuerung durchgeführt. Der Schlamm war gut entwässerbar.
- Die ersten vier Versuche wurden durch den Bucher-Ingenieur und die letzten zwei durch Herrn Dubaj, Mitarbeiter der Mehli AG, durchgeführt.
- Während der Versuche lag der Eingangs-TR vom Schlamm zwischen 5.4.-13%.
- Der Trockenrückstand (TR) im Filterkuchen und auch der TR des Filtrats wurden mit einer TR-Waage (Sartorius) bestimmt.

Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Chargenprotokoll des Zermatter Klärschlamm nach HTC-Prozess von 25.08.-27.08.2020

Batch Nr.	Schlamm				Entwässerungsleistung			Bemerkung
	Temperatur [°C]	pH-Wert unbehandelt	pH-Wert nach H ₂ SO ₄	TR DS [%]	Batchzeit [min]	End-TR [%]	Durchsatz [kgTR/h]	
1	40	5.1	-	8.6	123	65.6	16.7	Schlammtemperatur 40°C, pH 5.1 TR-Filtrat 1.82%
2	45	5.2	-	6.1	128	69.8	19.0	Schlammtemperatur 45°C, pH 5.2 TR-Filtrat 2.05%
3	50	5.25	-	13.0	118	68.2	14.3	Schlammtemperatur 50°C, pH 5.25 TR-Filtrat 1.9%
4	45	5.15	-	8.4	122	66.9	14.1	Schlammtemperatur 45°C, pH 5.15 TR-Filtrat 1.79%
5	45	-	-	9.0	133	62.9	15.6	TR-Filtrat 2.50%, die Filtratprobe war eine Mischung über den gesamten Batch, entnommen aus dem Filtrat- IBC, nachdem der Batch fertig war
6	30	5.27	-	8.5	125	61.54	11.9	TR-Filtrat 2.27%, die niedrigen Leistungen, Durchsatz und End-TR sind der niedrigen Schlammtemperatur zuzurechnen.

Eingangs-TR, End-TR und Schwankungen der Filtratqualität sind abhängig von Temperatur und gravimetrischer Trennung im Feedtank.

Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

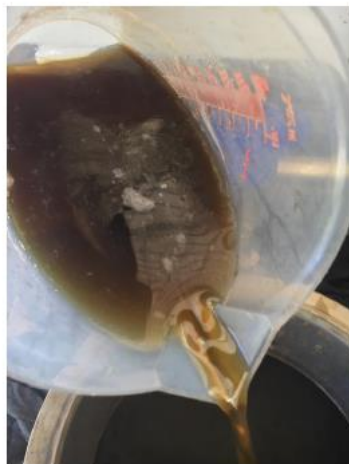
Resultate

- Insgesamt wurden 6 Versuche durchgeführt.
- Die erzielten End-TR-Werte von den ersten fünf Batches lagen zwischen 63-70%.
- Der TR-Wert vom letzten Batch lag nur bei 61%. Dieser niedrige TR und die niedrige Durchsatzleistung sind vermutlich auf die niedrigere Schlammtemperatur zurück zu führen, da die Schlammtemperatur bei diesem Batch nur bei 30°C lag. Die Schlammtemperaturen lagen sonst zwischen 40-50°C.
- Die TR-Werte des HTC-Schlammes lagen während der Versuche zwischen 5.4-13%. Diese grossen Schwankungen erklären sich dadurch, dass sich der Schlamm im HTC-Vorlagetank schnell absetzte.
- Alle Versuche wurden ohne Ansäuerung (Dossierung von Schwefelsäure), welche die Entwässerungsleistung normalerweise verbessert, durchgeführt.
- Die TR-Werte des Filtrates lagen zwischen 1.8-2.5%. Diese höheren TR-Werte im Filtrat werden durch einen höheren gelösten Feststoffanteil verursacht.
- Der Filterkuchen war grossklumpig, pelletierbar.
- Es wurden Schlamm-, Filtrat- und Kuchenproben vom 4. und 5. Batch gezogen und zur Analyse betreffend Stoffflüssen, Massenbilanzierung und Energiebilanzierung versendet.

Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Filtratproben



Filtrat mit dunkler Farbe, frei von sichtbaren Partikeln. Die Farbe kommt von gelösten und kolloidal verteilten Stoffen.

Während der Probenhandhabung wurde keine signifikante Sedimentierung beobachtet. Abfiltrierbare Stoffe wurden durch ein externes Labor gemessen und können den Anteil gelöster Stoffe bestätigen.

Ein feststofffreies Filtrat vereinfacht und reduziert den Energiebedarf der weiteren Behandlungsstufen.



Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

Filterkuchen

HTC-Schlamm



Filterkuchen



Entwässerungsversuche mittels HPS 207 des HTC-Schlammes der Andreas Mehli AG

BUCHER
unipektin

- Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Entwässerungsleistungen der Bucherpresse mit dem Zermatter Klärschlamm nach HTC-Prozess ausgezeichnet waren.
- Es wurden TR-Werte bis 70% erreicht. Insbesondere die Versuche, bei denen der Schlammtemperatur $\geq 40^\circ\text{C}$ war, wiesen höhere TR-Werte auf.
- Bei den Versuchen 4 und 5 wurde der HTC-Slurry zuerst in einen IBC gefüllt und von dort in den Bucher Schlammvorlagebehälter gepumpt. Dieser Vorgang dauerte ca. über 2.5 Stunden und führte zum Abkühlen des Schlammes und schlechten Durchmischung. Daher waren die TR-Leistungen nicht so hoch wie bei den ersten 4 Batches.
- Da der HTC-Slurry einen pH-Wert von 5.1-5.3 aufwies, wurden alle Versuche ohne Ansäuerung durchgeführt.
- Die niedrigen pH-Werten könnten aus einem Vergärungsprozess des Rohschlammes stammen. Da der Schlamm nicht ausgefault ist und ca. zwei Wochen vor den Versuchen von der KA-Zermatt zu dem Versuchsort geliefert wurde, kann es sein, dass der Schlamm fermentierte.
- Die Durchsatzwerte lagen zwischen 14-19 kgTR/h für HPS207
- Diese Durchsätze sind den guten Entwässerungseigenschaften (schneller Füllvorgang, schnelle Entwässerung) und dem hohen gelösten Feststoffanteil des Schlammes zuzuschreiben.
- Obwohl das Filtrat bei allen Versuchen klar und feststofffrei war, lagen dennoch die gemessenen TR-Werte des Filtrats zwischen 1.8-2.5% TR.

B4 Versuch Arnold Vakuumeindampfer September 2020

Testlauf Eindampfung von Presswasser aus HTK 16.09.2020

Im Auftrag von Andreas Mehli

Durchgeführt von und bei:

& Partner AG, Industrie Nord 12, 6105 Schachen



Substrat: Presswasser aus HTK, nach Bucher-Presse

Vorlage: 5 Liter Presswasser mit pH = 5.4

Ansäuerung auf pH < 4.5: Zugabe von 20 ml H₂SO₄ (96% konz.) ergibt einen pH-Wert von 4.4

Das heisst: Man benötigt ca. 4 Liter H₂SO₄ (96% konz.) pro m³ Substrat

Testlauf:

- Input: 2 Liter angesäuertes Substrat aus der Vorlage in die Pfanne
- Output: 1.2 dl Konzentrat (Rückstand)



- Output: 1.8 Liter Kondensat (pH=3.37)

Proben:

- Konzentrat
- Kondensat mit pH = 3.37
- Kondensat (V = 300 ml) + Natronlauge (NaOH, 50% konz., V = 2.8 ml) = Kondensat mit pH = 6.3



Fazit:

Aus dem Substrat lässt sich ohne Probleme über 90% des Wassers ausdampfen, so dass das Konzentrat immer noch flüssig und pumpfähig bleibt. Der relativ tiefe pH-Wert im Kondensat lässt drauf schließen, dass etliche flüchtige Fettsäuren mitverdampft wurden und sich auch im Kondensat wiederfinden. Es gibt einen «Trick», wie man diese vermehrt noch gasförmig über die Vakuumpumpe abziehen kann, wenn das Substrat später in einem Vakuumverdampfer eingedickt wird. Bei diesem Versuch haben wir bei Umgebungsdruck verdampft.

Weitere Schlüsse kann man ziehen, wenn die Analysen der Proben vorliegen.







C Analysendaten

C1 GÜ-GR-01: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C1: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im Ausgangsmaterial und in den HTC-Produkten von Gülle-Gärresten (GÜ-GR-01). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

	Gülle-Gärrest	Kohle	Prozesswasser
TS	2.7 %FM	16.6 %FM	1.6 %FM
oTS	1.6 %FM	12.4 %FM	0.8 %FM
Aschegehalt	38.2 %TS	25.3 %TS	47.9 %TS
TOC	4673 mg/L	44.65 wt%	5154 mg/L
Phenol	275 mg/L	NA mg/kg	263 mg/L
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4216 mg/L	15370 mg/kg	3682 mg/L
TP	345.1 mg/L	18106 mg/kg TS	56 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	0.2 mg/L	8.4 mg/kg TS	nn mg/L
Cadmium	nn mg/L	nn mg/kg TS	nn mg/L
Kupfer	1.8 mg/L	104.4 mg/kg TS	1.4 mg/L
Nickel	0.2 mg/L	11.6 mg/kg TS	nn mg/L
Zink	7.5 mg/L	450.3 mg/kg TS	1.2 mg/L



C2 FS-01: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C2: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im Ausgangsmaterial und in den HTC-Produkten von Faulschlamm (FS-01). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	2.2 %FM	19.4 %FM	1.7 %FM
oTS	1.2 %FM	11.4 %FM	0.8 %FM
Aschegehalt	46.3 %TS	41.3 %TS	54.2 %TS
TOC	4471 mg/L	34.89 wt%	4253 mg/L
Phenol	121 mg/L	NA mg/kg	202 mg/L
<i>Nährstoffe</i>			
TN	1574 mg/L	15390 mg/kg	1470 mg/L
TP	874.1 mg/L	31974.4 mg/kg	731.5 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	0.43 mg/L	22.3 mg/kg	0.32 mg/L
Cadmium	<NWG mg/L	2.2 mg/kg	<NWG mg/L
Kupfer	6.7 mg/L	203.6 mg/kg	6.7 mg/L
Nickel	0.3 mg/L	19.1 mg/kg	0.2 mg/L
Zink	14.7 mg/L	541.5 mg/kg	14.1 mg/L



C3 FS-02_pH4: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C3: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Faulschlamm (FS-02_pH4). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Slurry	Kohle	Prozesswasser
TS	14.3 %FM	61.1 %FM	4.9 %FM
oTS	6.9 %FM	26.7 %FM	3.2 %FM
Aschegehalt	51.4 %TS	56.3 %TS	35.1 %TS
Kohlenstoff	33520 mg/L TOC	28.7 wt% C _{tot}	12270 mg/L TOC
Phenol	500 mg/L	NA mg/kg	417 mg/L

Nährstoffe

TN	5331 mg/L	2.3 wt%	4325 mg/L
TP	7774.7 mg/L	51380.5 mg/kg TS	2798.6 mg/L

Schwermetalle

Blei	<NWG mg/L	47.8 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/L	<0.16 mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	46.9 mg/L	433.7 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	<NWG mg/L	80.1 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	116.2 mg/L	1034.8 mg/kg TS	<0.15 mg/L



C4 FS-02_pH5: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C4: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Faulschlamm (FS-02_pH5). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Slurry	Kohle	Prozesswasser
TS	9 %FM	55.4 %FM	3.1 %FM
oTS	5 %FM	24.7 %FM	2.7 %FM
Aschegehalt	44.8 %TS	55.5 %TS	12.3 %TS
Kohlenstoff	27380 mg/L TOC	32.2 wt% C _{tot}	12280 mg/L TOC
Phenol	553 mg/L	NA mg/kg	438 mg/L
<i>Nährstoffe</i>			
TN	5242 mg/L	2.3 wt%	4387 mg/L
TP	4730 mg/L	59528 mg/kg TS	569 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	3 mg/L	41 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/L	<0.16 mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	27 mg/L	416.9 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	<NWG mg/L	51.8 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	65.2 mg/L	871.6 mg/kg TS	<NWG mg/L



C5 FS-02_pH7: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C5: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Faulschlamm (FS-02_pH7). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Slurry	Kohle	Prozesswasser
TS	7.8 %FM	50.7 %FM	2.6 %FM
oTS	4.2 %FM	21.2 %FM	2.5 %FM
Aschegehalt	46.6 % TS	58.1 %TS	6.5 %TS
Kohlenstoff	26080 mg/L TOC	28 %wt Ctot	13220 mg/L TOC
Phenol	506 mg/L	NA mg/kg	471.5 mg/L
<i>Nährstoffe</i>			
TN	5235 mg/L	2.2 wt%	4185 mg/L
TP	4936 mg/L	61833 mg/kg TS	293 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	2.8 mg/L	43.9 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/L	<0.16 mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	24.5 mg/L	404.1 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	<0.48 mg/L	<0.48 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	61.1 mg/L	968.1 mg/kg TS	<NWG mg/L



C6 RS-01_pH4: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C6: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Rohschlamm (RS-01_pH4). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Slurry	Kohle	Prozesswasser
TS	8.2 %FM	71.0 %FM	5.5 %FM
oTS	6.3 %FM	50.4 %FM	4.4 %FM
Aschegehalt	0.2 %TS	0.3 %TS	0.2 %TS
Kohlenstoff	34735.0 mg/L TOC	48.8 wt% C _{tot}	23515.0 mg/L TOC
Phenol	600.0 mg/L	NA mg/kg	514.0 mg/L

Nährstoffe

TN	8097.5 mg/L	5.2 wt%	6703.8 mg/L
TP	1097.6 mg/L	25178.8 mg/kg TS	527.4 mg/L

Schwermetalle

Blei	<NWG mg/L	63.6 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/L	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	<0.481 mg/L	251.8 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	<NWG mg/L	35.3 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	25.5 mg/L	1043.3 mg/kg TS	<0.644 mg/L



C7 RS-01_pH7: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C7: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Rohschlamm (RS-01_pH7). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Slurry	Kohle	Prozesswasser
TS	8.8 %FM	55.6 %FM	4.7 %FM
oTS	5.9 %FM	34.2 %FM	4.0 %FM
Aschegehalt	0.3 %TS	0.4 %TS	0.2 %TS
Kohlenstoff	42493.3 mg/L TOC	41.3 wt% C _{tot}	23606.7 mg/L TOC
Phenol	644.0 mg/L	NA mg/kg	528.0 mg/L

Nährstoffe

TN	8097.5 mg/L	4.7 wt%	6597.0 mg/L
TP	2361.2 mg/L	35649.8 mg/kg TS	76.5 mg/L

Schwermetalle

Blei	<0.611 mg/L	51.9 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/L	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	13.9 mg/L	208.1 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	<0.559 mg/L	27.4 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	58.6 mg/L	879.4 mg/kg TS	<0.644 mg/L



C8 FS-B-01_60: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C8: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_60) Reaktionszeit 60 min, Phosphorextraktion ohne Säurezugabe. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	60.4 %FM	3.9 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	27.2 wt% Ctot	21300.0 mg/L TOC
Nährstoffe			
TN	4.2 wt%	2.3 wt%	5815.0 mg/L
TP	42121.0 mg/kg	57615.3 mg/kg TS	164.4 mg/L
Schwermetalle			
Blei	27.1 mg/kg	30.6 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg	426.8 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg	31.7 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	739.1 mg/kg	875.9 mg/kg TS	<NWG mg/L



C9 FS-B-01_60S: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C9: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_60S) Reaktionszeit 60 min, Phosphorextraktion angesäuert. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	60.0 %FM	6.4 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	28.7 wt% Ctot	20773.3 mg/L TOC
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4.2 wt%	2.7 wt%	5485.0 mg/L
TP	42121.0 mg/kg	45879.4 mg/kg TS	189.5 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	27.1 mg/kg	30.9 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg	436.5 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg	33.0 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	739.1 mg/kg	886.7 mg/kg TS	<BG mg/L



C10 FS-B-01_120: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C10: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_120) Reaktionszeit 120 min, Phosphorextraktion ohne Säurezugabe. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	59.9 %FM	3.7 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	27.1 wt% Ctot	20633.3 mg/L TOC
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4.2 wt%	2.3 wt%	5793.3 mg/L
TP	42121.0 mg/kg TS	54426.4 mg/kg TS	142.3 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	27.1 mg/kg TS	33.2 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg TS	390.8 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg TS	47.2 mg/kg TS	1.1 mg/L
Zink	739.1 mg/kg TS	936.1 mg/kg TS	<NWG mg/L



C11 FS-B-01_120S: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C11: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_120S) Reaktionszeit 120 min, Phosphorextraktion angesäuert. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	57.9 %FM	6.6 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	28.8 wt% Ctot	20450.0 mg/L TOC
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4.2 wt%	2.6 wt%	5553.3 mg/L
TP	42121.0 mg/kg	41428.5 mg/kg TS	3084.0 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	27.1 mg/kg	33.9 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg	404.7 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg	45.3 mg/kg TS	20.7 mg/L
Zink	739.1 mg/kg	978.7 mg/kg TS	<NWG mg/L



C12 FS-B-01_240: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C12: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_240) Reaktionszeit 240 min, Phosphorextraktion ohne Säurezugabe. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	58.4 %FM	3.6 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	26.7 wt% Ctot	20761.7 mg/L TOC
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4.2 wt%	2.2 wt%	6062.7 mg/L
TP	42121.0 mg/kg	56668.3 mg/kg TS	219.1 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	27.1 mg/kg	31.2 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg	429.1 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg	33.2 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	739.1 mg/kg	887.8 mg/kg TS	<NWG mg/L



C13 FS-B-01_240': Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C13: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_240') Wiederholung, Reaktionszeit 240 min, Phosphorextraktion ohne Säurezugabe. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	60.1 %FM	3.4 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	27.2 wt% Ctot	19648.3 mg/L TOC
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4.2 wt%	2.2 wt%	5847.0 mg/L
TP	42121.0 mg/kg	58014.0 mg/kg TS	102.0 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	27.1 mg/kg	31.0 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg	425.3 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg	32.2 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	739.1 mg/kg	880.8 mg/kg TS	<NWG mg/L



C14 FS-B-01_240S: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C14: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Batchversuch mit Faulschlamm (FS-B-01_240S) Reaktionszeit 240 min, Phosphorextraktion angesäuert. (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Faulschlamm	Kohle	Prozesswasser
TS	1.9 %FM	59.9 %FM	6.8 %FM
Kohlenstoff	31.0 wt% Ctot	28.8 wt% Ctot	21390.0 mg/L TOC
<i>Nährstoffe</i>			
TN	4.2 wt%	2.6 wt%	6176.7 mg/L
TP	42121.0 mg/kg	45379.9 mg/kg TS	3109.1 mg/L
<i>Schwermetalle</i>			
Blei	27.1 mg/kg	32.0 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	<NWG mg/kg	<NWG mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	292.8 mg/kg	445.7 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	26.1 mg/kg	34.6 mg/kg TS	15.1 mg/L
Zink	739.1 mg/kg	920.2 mg/kg TS	<NWG mg/L



C15 RS-02: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte

Anhang C15: Physikalische Eigenschaften und Stoffgehalte im HTC-Slurry, in der Kohle und im Prozesswasser von Rohschlamm (RS-02). (FM = Frischmasse, <NWG = unterhalb der Nachweisgrenze)

Einheit	Slurry	Kohle	Prozesswasser
TS	9.4 %FM	67.9 %FM	2.6 %FM
oTS	6.2 %FM	42.8 %FM	2.3 %FM
Aschegehalt	0.3 %TS	0.4 %TS	0.1 %TS
Kohlenstoff	42.4 wt% C _{tot}	41.6 wt% C _{tot}	16570.0 mg/L TOC
Phenol	NA mg/L		NA mg/L

Nährstoffe

TN	3524.0 mg/L	1.6 wt%	3397.3 mg/L
TP	30566.7 mg/kg TS	36295.0 mg/kg TS	<NWG mg/L

Schwermetalle

Blei	12.3 mg/kg TS	14.5 mg/kg TS	<NWG mg/L
Cadmium	6.3 mg/kg TS	6.6 mg/kg TS	<NWG mg/L
Kupfer	261.8 mg/kg TS	307.0 mg/kg TS	<NWG mg/L
Nickel	9.8 mg/kg TS	11.8 mg/kg TS	<NWG mg/L
Zink	247.4 mg/kg TS	293.8 mg/kg TS	<NWG mg/L



D Stoffbilanzierung

D1 FS-02_pH4: Stoffbilanz

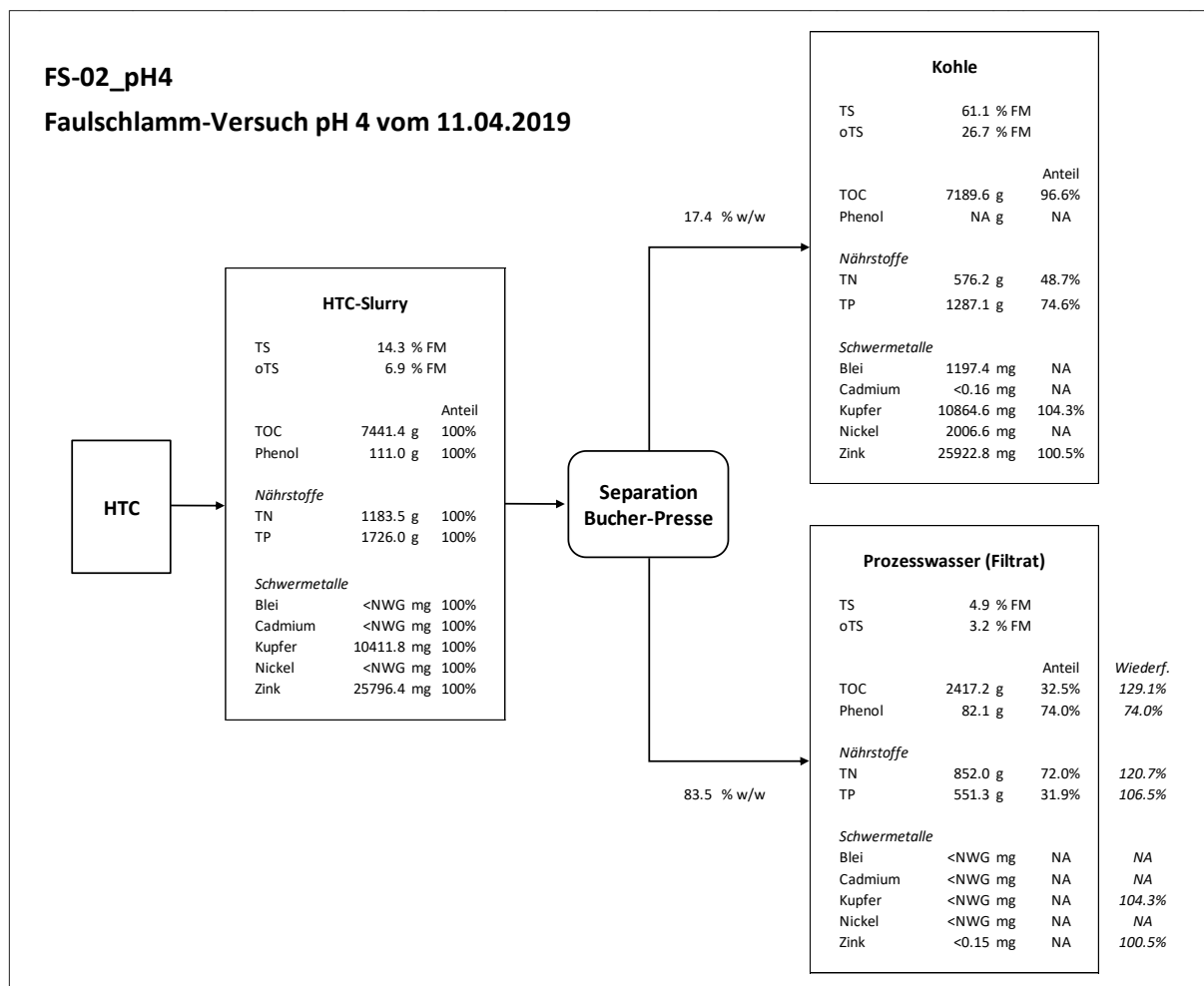


Abbildung D1: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-02_pH4



D2 FS-02_pH5: Stoffbilanz

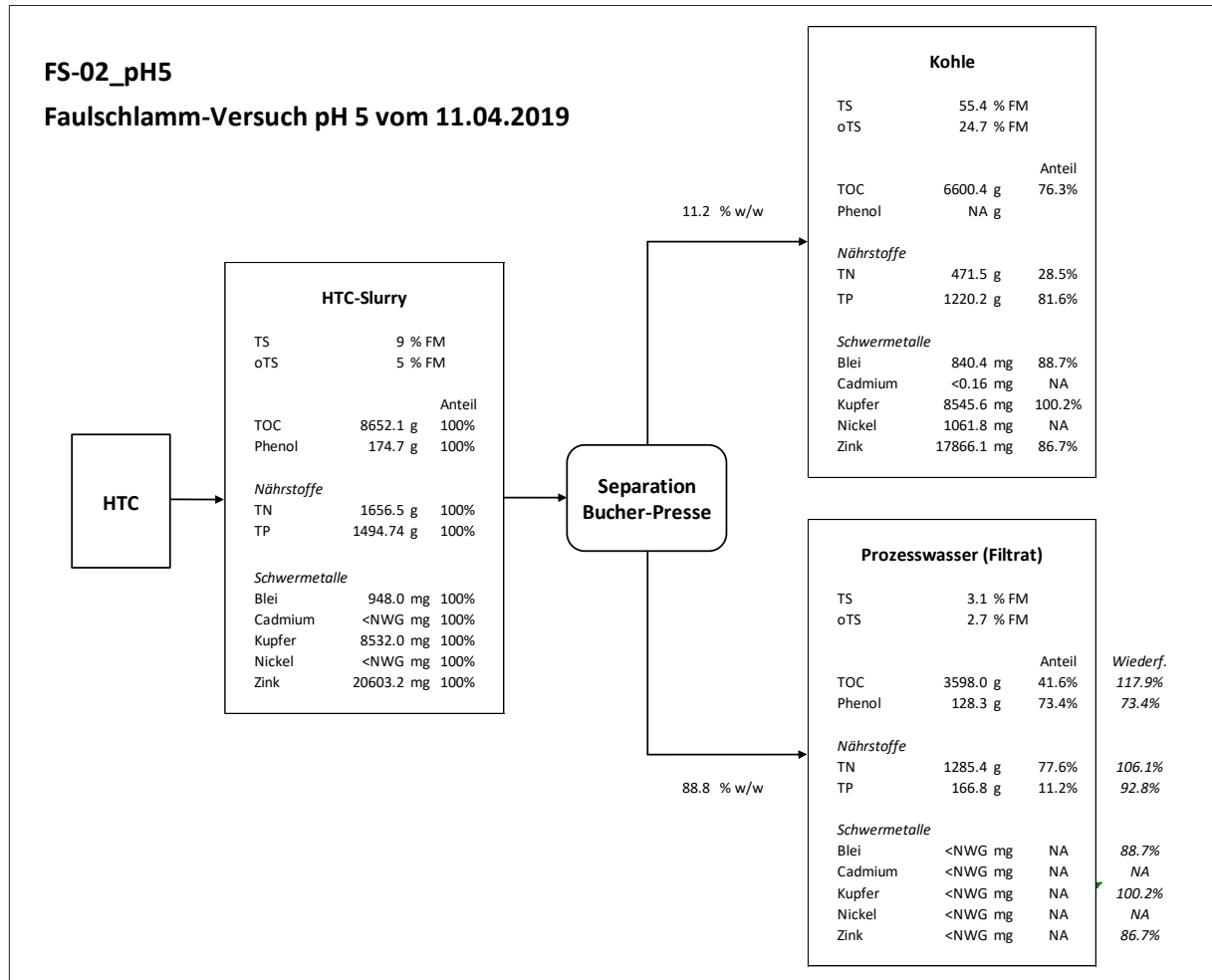


Abbildung D2: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-02_pH5

D3 FS-02_pH7: Stoffbilanz

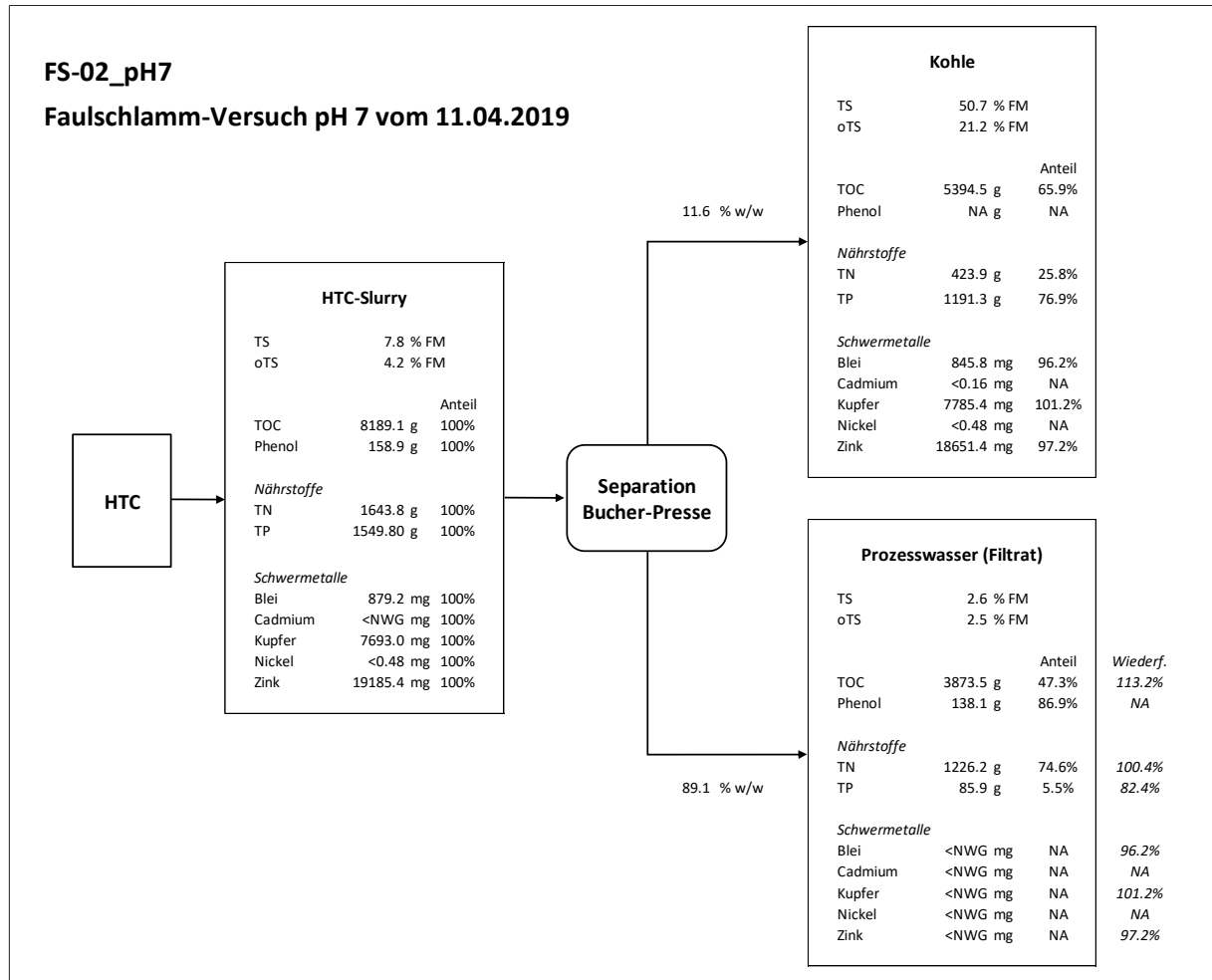


Abbildung D3: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-02_pH7



D4 RS-01_pH4: Stoffbilanz

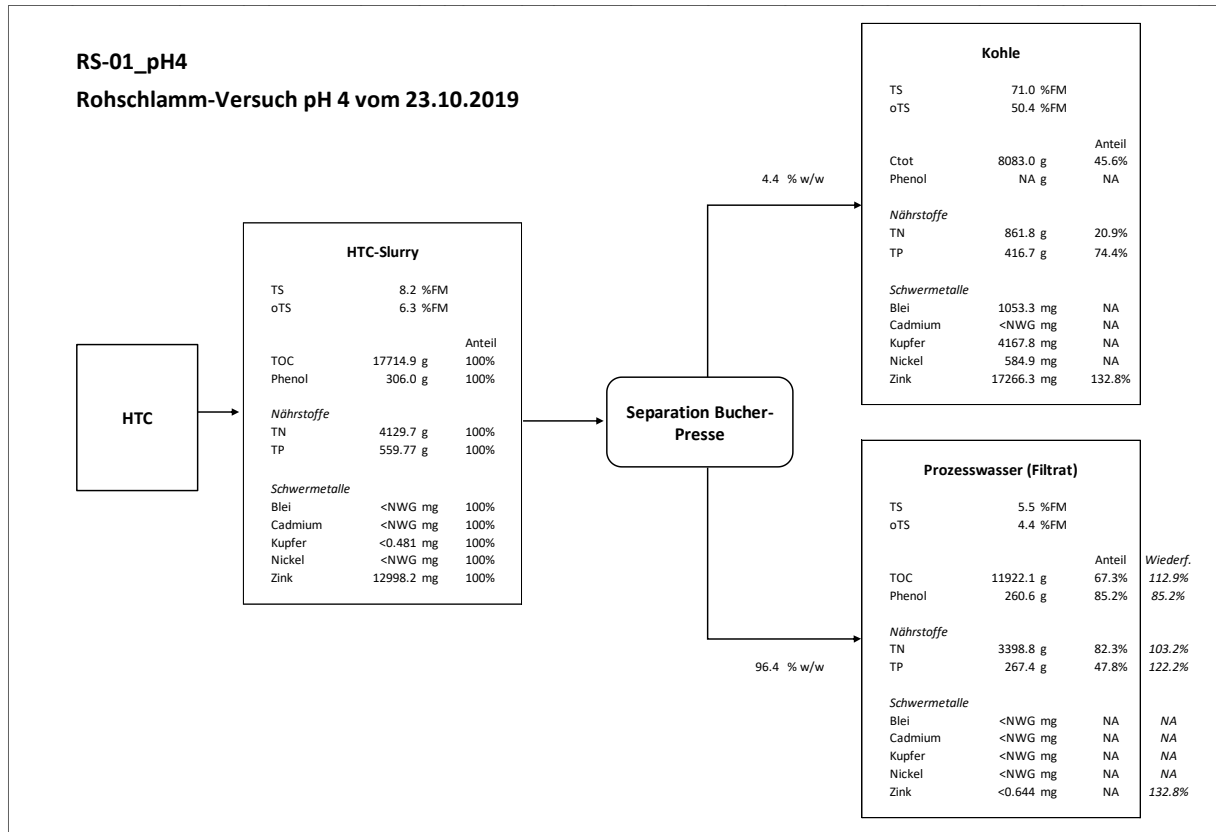


Abbildung D4: Stoffbilanz der Versuchskampagne RS-01_pH4



D5 RS-01_pH7: Stoffbilanz

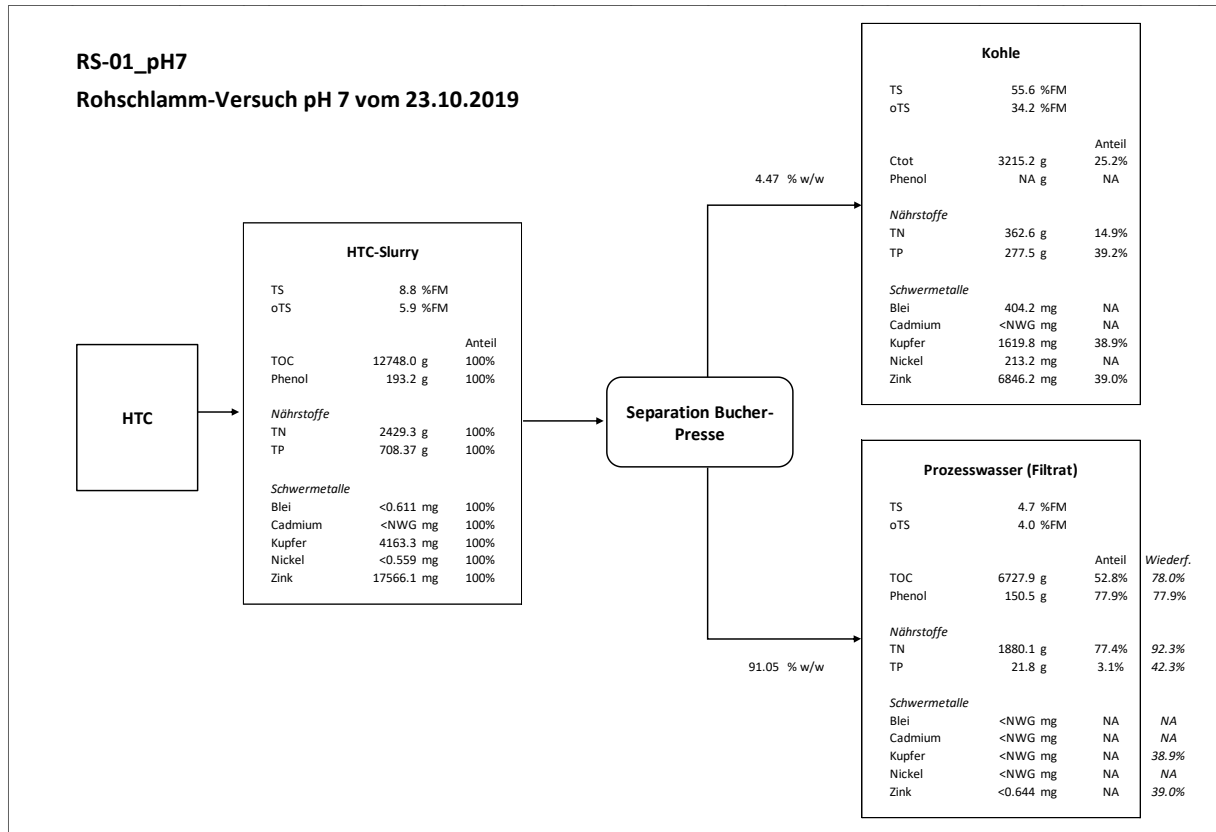


Abbildung D5: Stoffbilanz der Versuchskampagne RS-01_pH7



D6 FS-B-01_60: Stoffbilanz

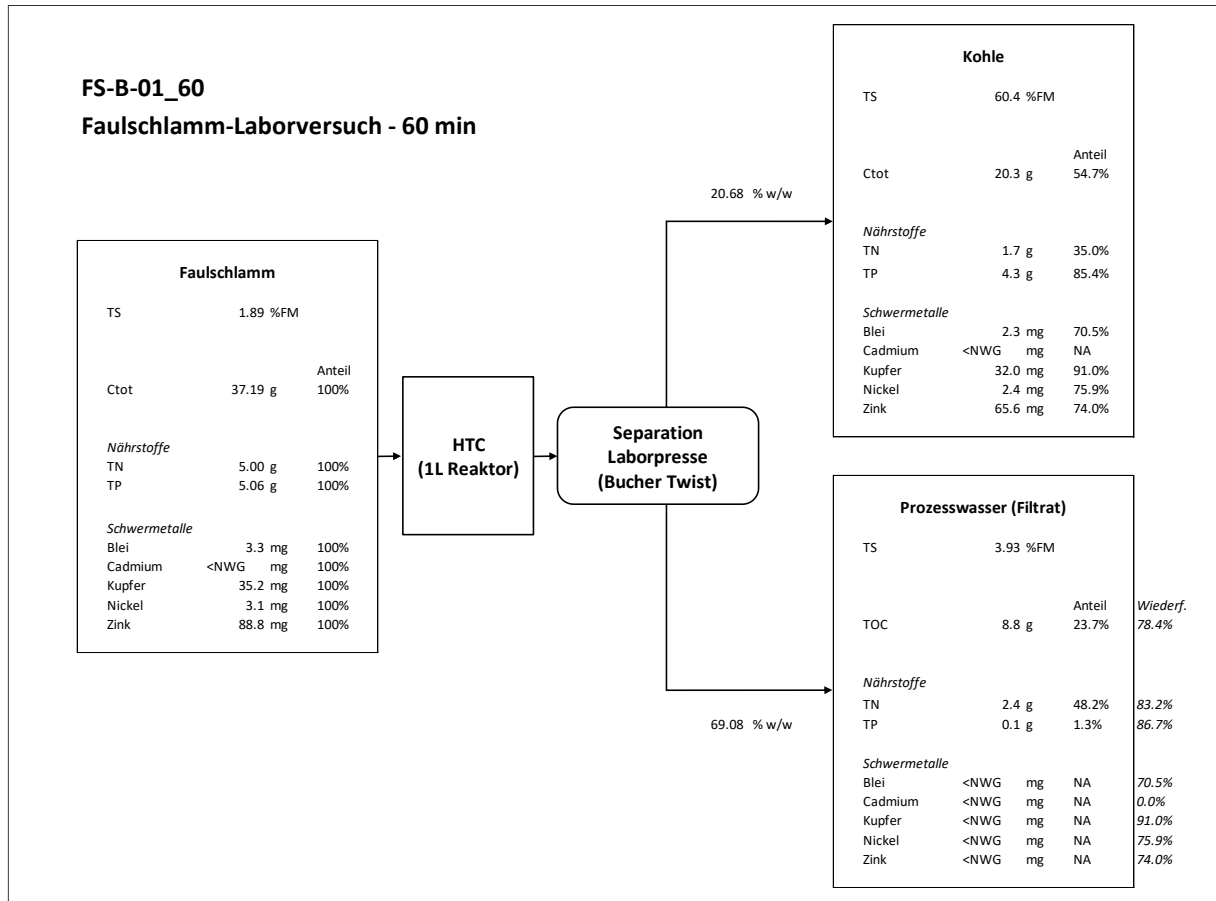


Abbildung D6: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_60



D7 FS-B-01_60S: Stoffbilanz

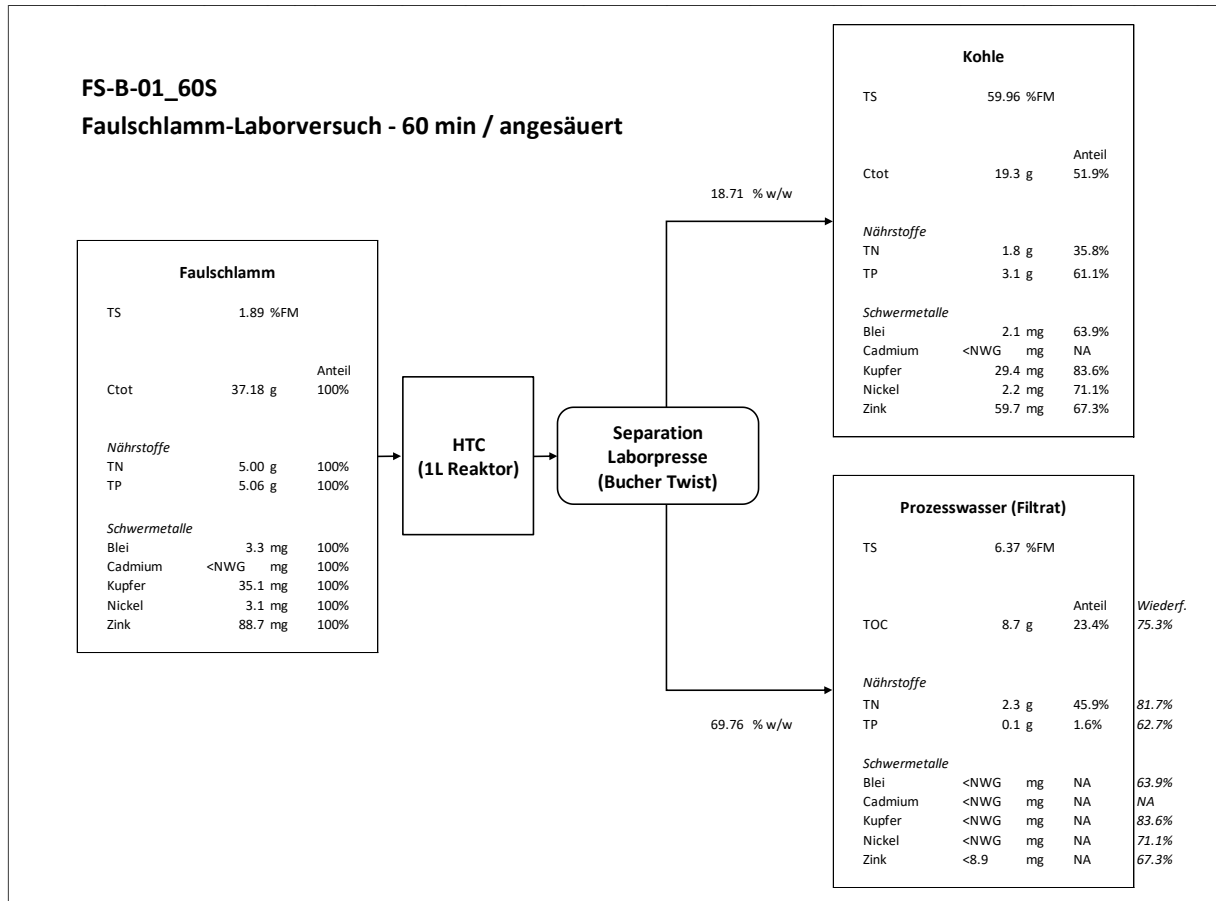


Abbildung D7: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_60S



D8 FS-B-01_120: Stoffbilanz

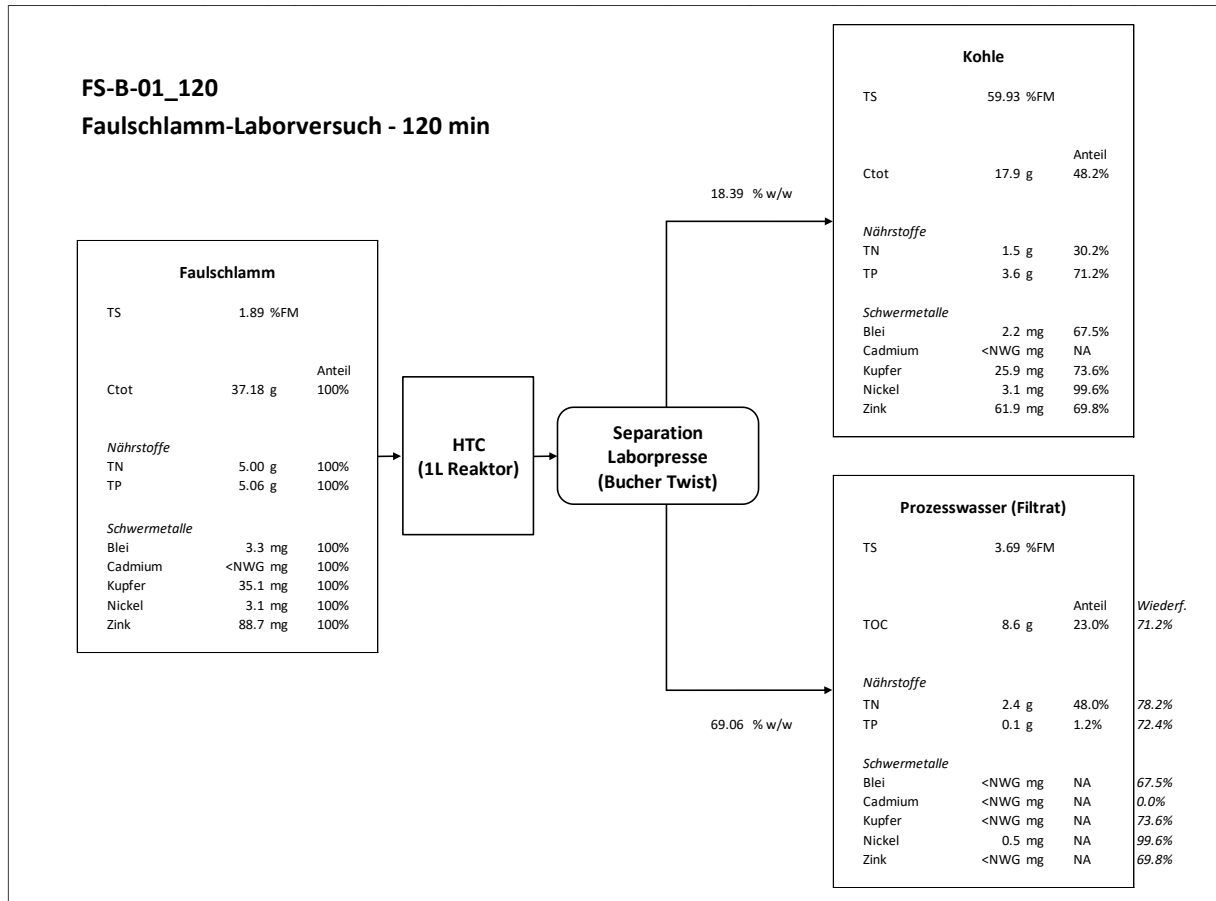


Abbildung D8: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_120

D9 FS-B-01_120S: Stoffbilanz

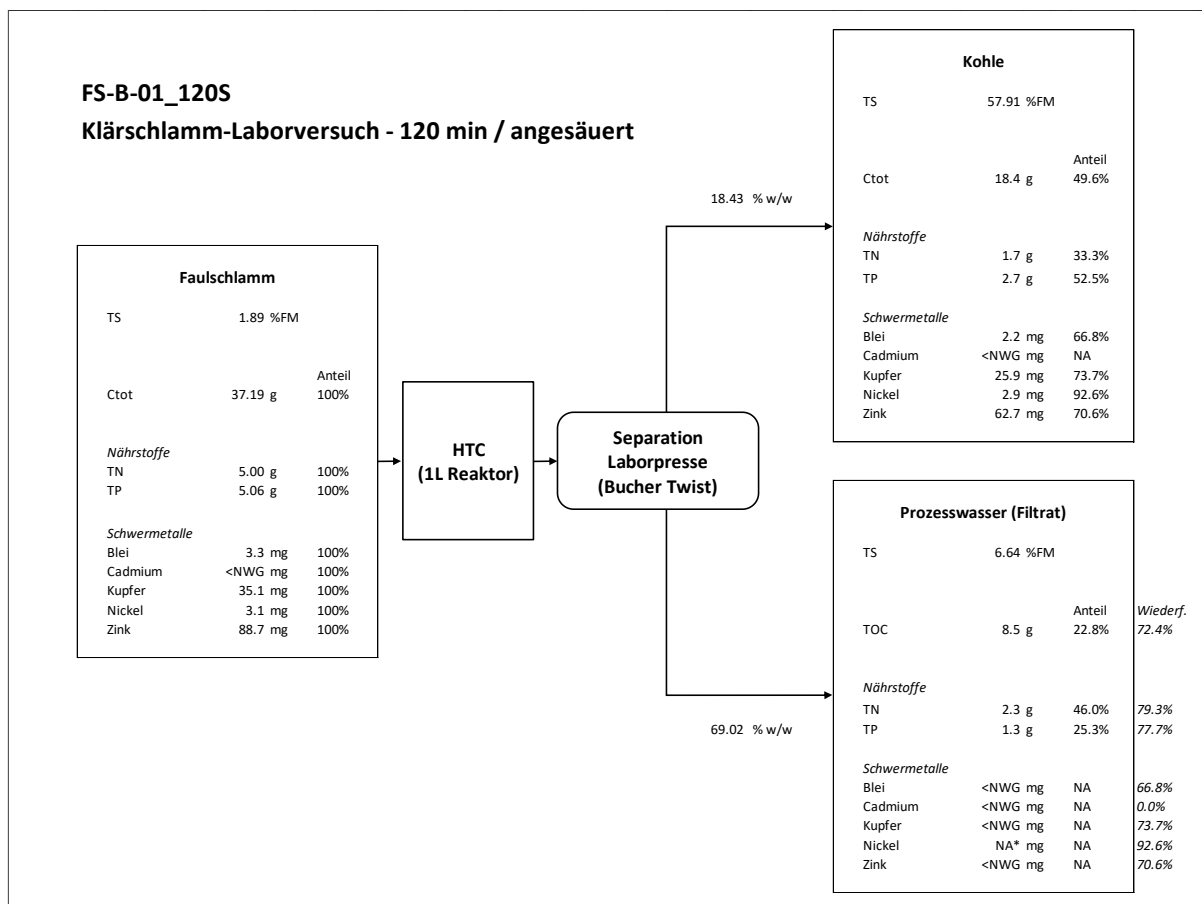


Abbildung D9: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_120S (NA* = Der Messwert für Nickel im Prozesswasser überschreitet das Ausschlusskriterium.)



D10 FS-B-01_240: Stoffbilanz

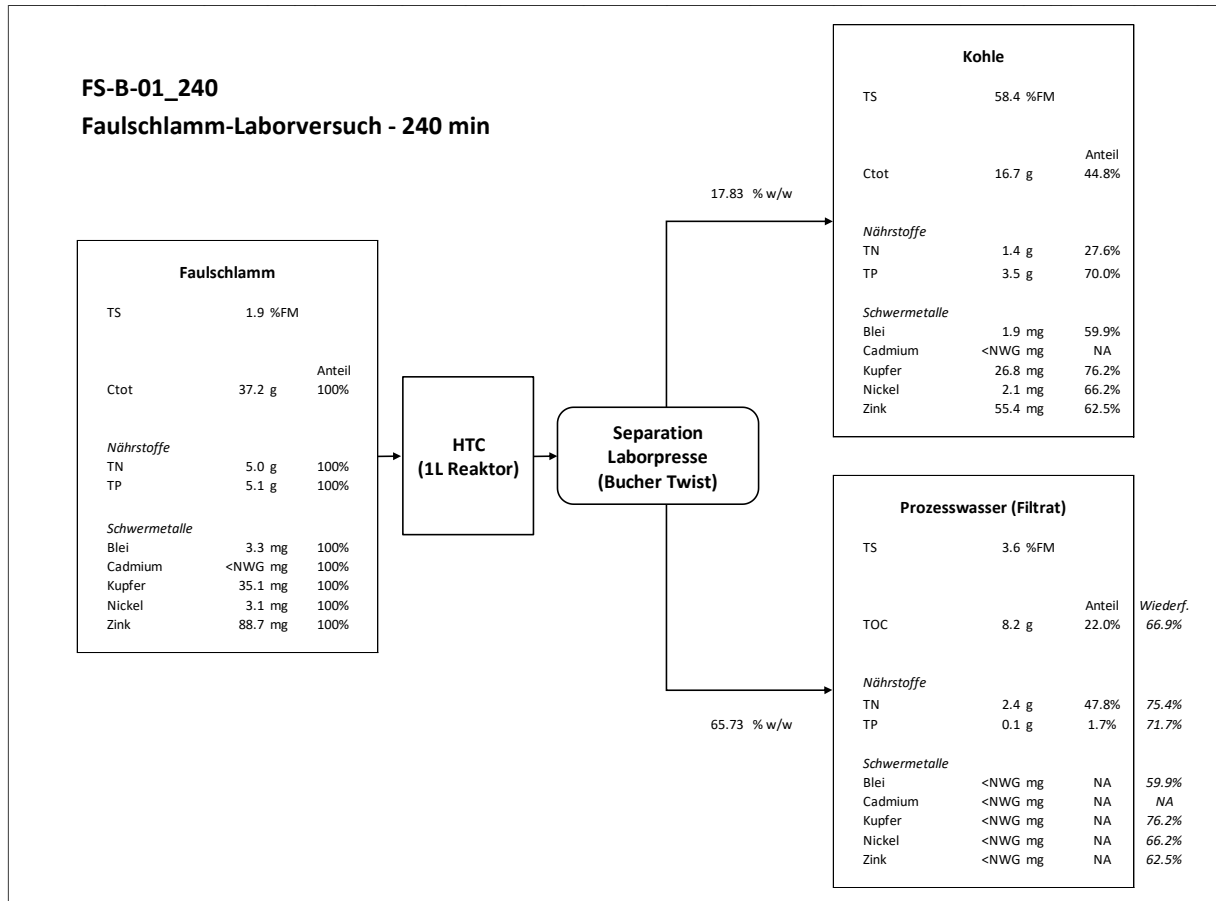


Abbildung D10: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_240



D11 FS-B-01_240': Stoffbilanz

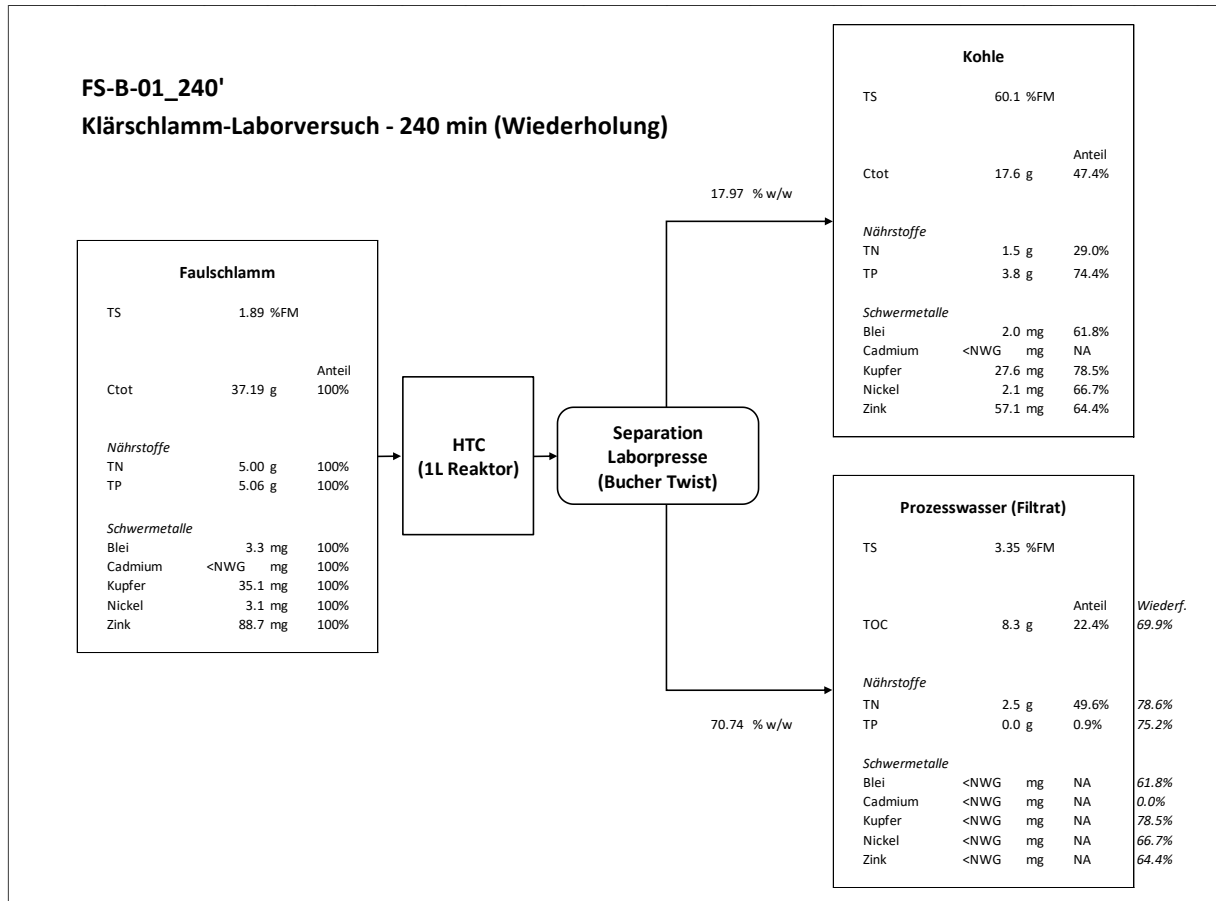


Abbildung D11: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_240' (Wiederholung von FS-B-01_240)



D12 FS-B-01_240S: Stoffbilanz

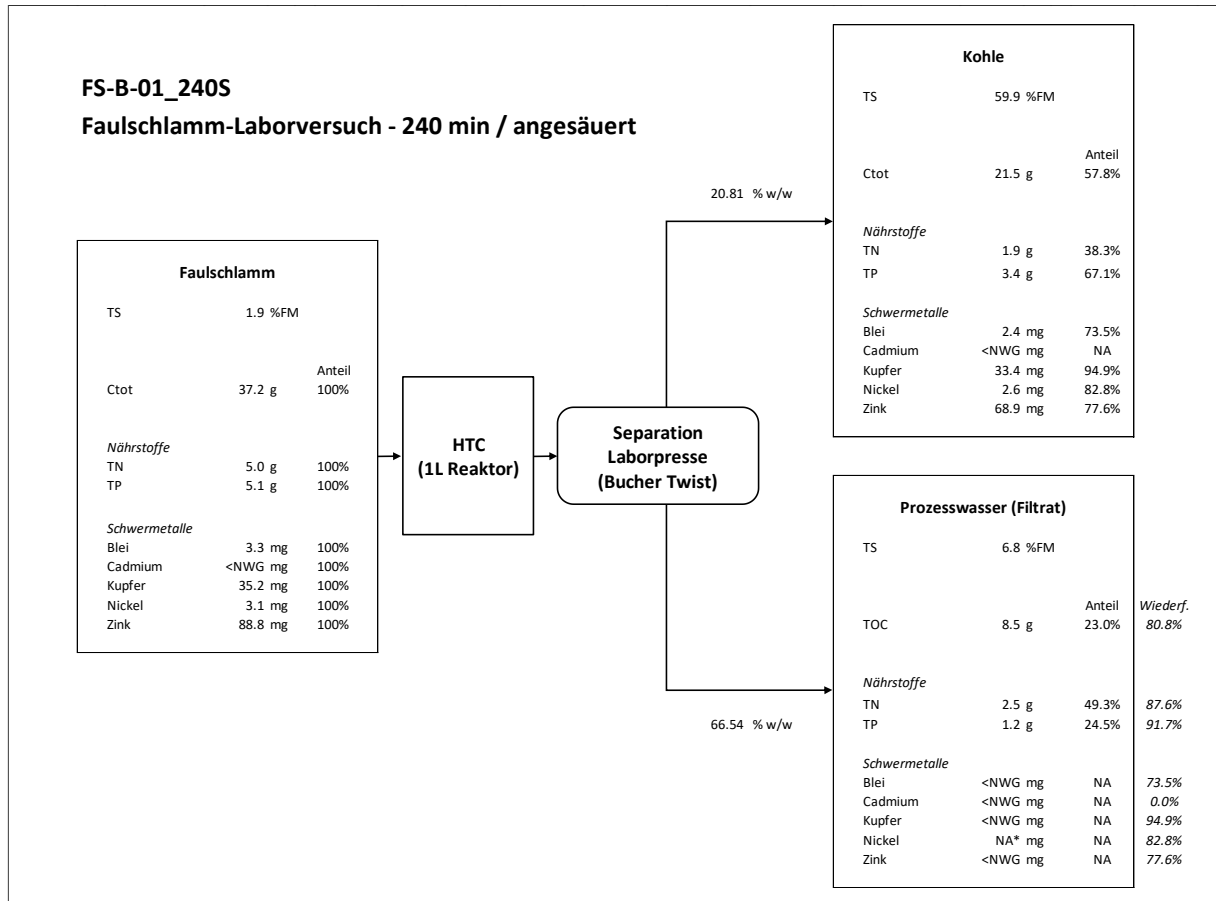


Abbildung D12: Stoffbilanz der Versuchskampagne FS-B-01_240S



D13 RS-02: Stoffbilanz

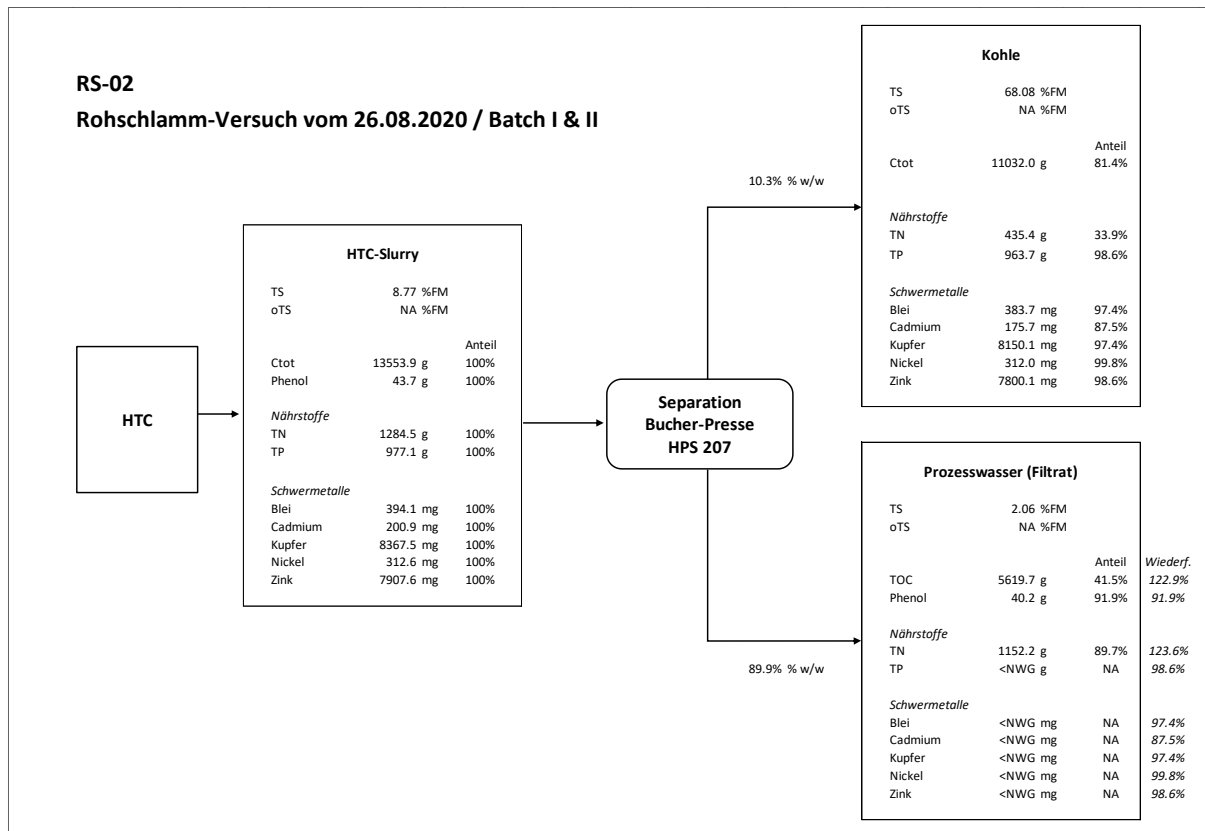


Abbildung D13: Stoffbilanz der Versuchskampagne RS-02



E1 Erweiterte Daten zur chemischen Zusammensetzung

		HTC Slurry
pH		-
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	1026
	VFA extd	1026
	LCFA	20
	LCFA extd	29
	AROCA	563
	AROCA extd	577
	PHE	51
	PHE extd	73
	NAROM	16
	NAROM extd	43
	HCYCL	
	HCYCL extd	10
	AMINOK	
	AMINOK extd	342
Summe Extrakt [mg/kg]		1676
Summe Extrakt extd [mg/kg]		2100

Tabelle 18: Übersicht extrahierbare Substanzen aus Gülle als Substrat, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)

		Ausgangs- material	HTC Slurry	HTC Kohle neutral
pH		7.9	9.8	
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	43	24	
	VFA extd	43	24	
	LCFA	217	2586	6922
	LCFA extd	234	2887	7049
	AROCA	19	53	
	AROCA extd	19	53	
	ONOL			
	ONOL extd	41	111	
	PHE	8	108	139
	PHE extd	9	124	139
	NAROM	4	30	18
	NAROM extd	4	46	18
	HCYCL			
	HCYCL extd	1	86	105
	AMID			292
	AMID extd		36	435
	ALK			
	ALK extd	8	54	77
	DIV			
	DIV extd	40	40	44



AMINOK AMINOK extd			
Summe Extrakt [mg/kg]	291	2801	7372
Summe Extrakt extd [mg/kg]	340	3421	7824
oTS [mg/kg]	16401	37381	124090
Anteil Extrakt am oTS	2%	9%	6%

Tabelle 19: Übersicht extrahierbare Substanzen aus Gärrest als Substrat, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)

		Ausgangs- material	HTC Slurry	HTC Kohle neutral
pH		7.6	7.4	-
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	14	24	
	VFA extd	14	25	
	LCFA	30	278	716
	LCFA extd	30	294	716
	AROCA	8	119	
	AROCA extd	8	16	
	ONOL			
	ONOL extd	6	17	
	PHE		23	24
	PHE extd		26	24
	NAROM			
	NAROM extd		12	
	HCYCL			
	HCYCL extd		6	
	AMID			114
	AMID extd		1	114
	ALK	9	12	
	ALK extd	14	29	
	AMINOK			
	AMINOK extd		101	294
Summe Extrakt [mg/kg]		62	456	855
Summe Extrakt extd [mg/kg]		72	527	1149
oTS [mg/kg]		11907	13045	124510
Anteil Extrakt am oTS		1%	4%	0.9%

Tabelle 20: Übersicht extrahierbare Substanzen aus Faulschlamm (11.2018) als Substrat, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)



	Ausgangs- material	HTC Slurry	HTC Kohle sauer	HTC Filt- rat sauer	HTC Kohle neutral	HTC Filtrat neutral
pH	7.5	7.4		4.0		7.2
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	101	448	103		123
	VFA extd	132	448	139		183
	LCFA	12	521	6522	4	5727
	LCFA extd	12	566	6939	4	6105
	AROCA	92	129	870	104	169
	AROCA extd	92	145	485	117	169
	ONOL					
	ONOL extd	4		549		
	PHE	21	84	224	46	249
	PHE extd	21	103	242	47	249
	NAROM		28		12	37
	NAROM extd	4	55	101	41	99
	HCYCL					
	HCYCL extd		111	318	75	300
	AMID		99	134		151
	AMID extd		116	185	28	209
	ALK	10	15	505		457
	ALK extd	32	51	1730		1602
	AMINOK					
	AMINOK extd		693	752	656	809
Summe Extrakt [mg/kg]	135.616784	978	8703	269	6790	338.616332
Summe Extrakt extd [mg/kg]	166	1972	11749	1107	9543	1395
oTS [mg/kg]	61545	35255	267281	31882	212012	24623
Anteil Extrakt am oTS	0%	6%	4%	3%	5%	6%

Tabelle 21: Übersicht extrahierbare Substanzen aus Faulschlamm (04.2019) als Substrat, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)

	Aus- gangs- material	HTC Slurry	HTC Kohle sauer	HTC Filtrat sauer	HTC Kohle neutral	HTC Filtrat neutral
pH	7.0	6.9	-	4.2	-	5.5
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	4809	3804	7853	3444	1940
	VFA extd	5002	3855	7853	3602	2171
	LCFA	525	5991	37788	1	30187
	LCFA extd	540	6530	40756	1	32649
	AROCA	914	813	4107	537	1071
	AROCA extd	921	925	5063	542	1582
	ONOL					
	ONOL extd	6	148	2387		1576
	PHE	113	123	622	67	457
	PHE extd	113	123	622	68	457
	NAROM	65	75	48	27	51



NAROM extd	162	267	1377	138	595	78
HCYCL						
HCYCL extd	2	34	203	33	135	32
AMID		142	554		178	
AMID extd		271	1397	39	606	24
ALK	9	162	684		464	
ALK extd	9	208	1462		981	
DIV	6	490	4195		2574	
DIV extd	3245	1509	5165	991	3821	1137
AMINOK						
AMINOK extd		450	1985	954	358	884
Summe Extrakt [mg/kg]	6440	11601	55851	4075.75492	36922	4391.21953
Summe Extrakt extd [mg/kg]	9999	14321	68269	6368	44929	6625
oTS [mg/kg]	68615	59442	504160	43671	341690	39660
Anteil Extrakt am oTS	15%	24%	14%	15%	13%	17%

Tabelle 22: Übersicht extrahierbare Substanzen aus Rohschlamm (10.2019) als Substrat, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)

pH	Ausgangs- material	HTC Slurry	HTC Kohle sauer	HTC Filtrat sauer	
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	5.6	4.9	-	4.6	
	VFA	2476	3232	7517	4925
	VFA extd	2476	3236	7650	4963
	LCFA	5541	9083	148709	20
	LCFA extd	5687	9324	153725	20
	AROCA	421	531	1723	499
	AROCA extd	421	531	1723	499
	ONOL				
	ONOL extd			883	33
	PHE	8	55	460	52
	PHE extd	8	55	540	54
	NAROM			41	56
	NAROM extd	9		402	83
	HCYCL				
	HCYCL extd		77	279	52
	AMID	90	238	1966	
	AMID extd	90	332	3770	37
	ALK				
	ALK extd			284	
	AMINOK				
	AMINOK extd		129		351
Summe Extrakt [mg/kg]		8536	13139	160416	5551
Summe Extrakt extd [mg/kg]		8690	13685	169256	6092
oTS [mg/kg]		67299	62344	427967	22794
Anteil Extrakt am oTS		13%	22%	40%	27%

Tabelle 23: Übersicht extrahierbare Substanzen aus Rohschlamm (08.2020) als Substrat, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)



		Inputmaterial	Konzentrat	Kondensat
pH		4.6	4.1	2.4
Extrahierbare Substanzen [mg/kg FM extrahierte Probe]	VFA	4623	771	6150
	VFA	4756	1488	6295
	LCFA	3		1
	LCFA	3		1
	AROCA	510	3347	72
	AROCA	510	3410	72
	ONOL			
	ONOL	47	136	31
	PHE	57	28	55
	PHE	59	75	55
	NAROM	24		
	NAROM	72	179	27
	HCYCL			
	HCYCL	27	132	11
	AMID			
	AMID	34	247	
	AMINOK			
	AMINOK	344	3952	
Summe Extrakt [mg/kg]		5217	4147	6278
Summe Extrakt extd [mg/kg]		5851	9621	6492
oTS [mg/kg]		0	252552	0
Anteil Extrakt am oTS			4%	

Tabelle 24: Übersicht extrahierbare Substanzen aus den Fraktionen des Eindampfversuches, extd = erweiterte Kalibrierung (siehe Einleitung Kapitel «Chemische Zusammensetzung mittels GC-MS-Analytik»)



F1 Bilddokumentation

Kampagne 7 / 26.08.2020 Klärschlamm ARA Zermatt 10% TS

