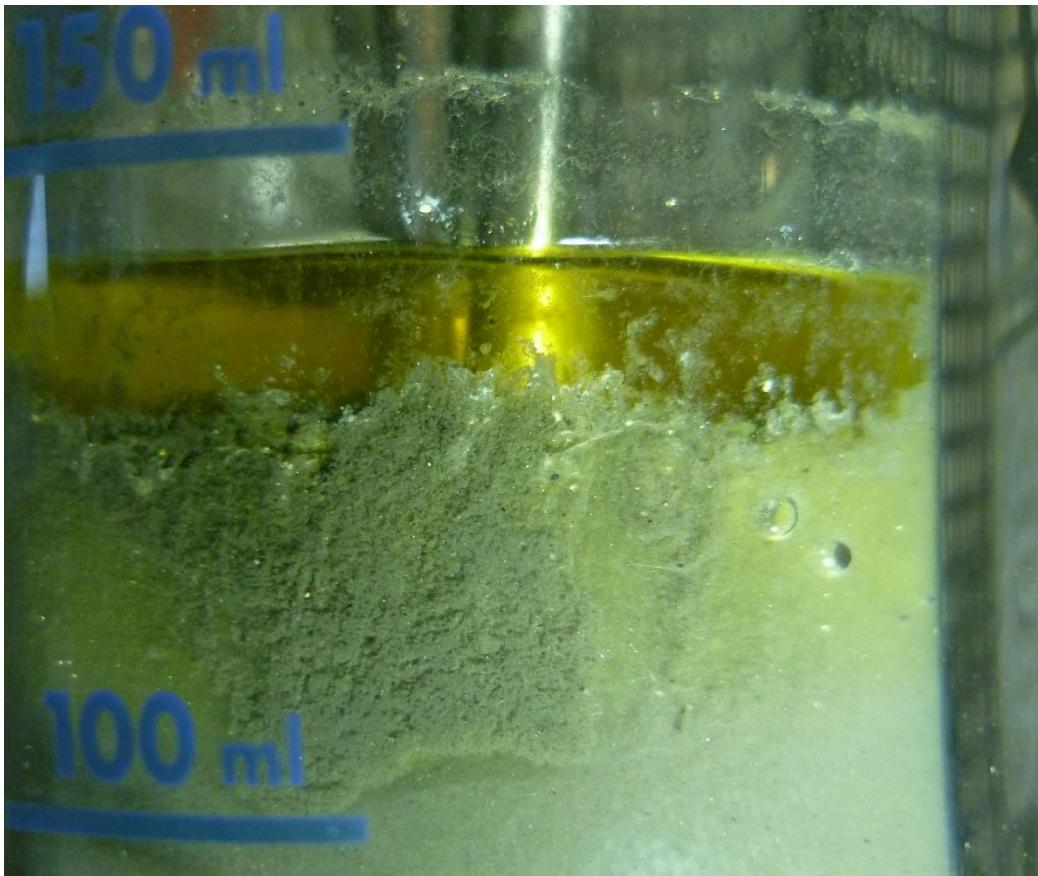




Schlussbericht vom 17.09.2019, ergänzt mit Fazit im Nov. 2023

Lipidextraktion aus Frischschlamm mittels Flüssiggas

Verölung von Klärschlamm (BlueOil)



Quelle: Phasentrennung Schlamm – Butan, © A. Treichler 2019



Zürcher Hochschule
für Angewandte Wissenschaften



Datum: 30.11.2023

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Subventionsempfänger/innen:

Ryser Ingenieure AG
Engstrasse 9, CH-3000 Bern
<https://rysering.ch/>

Bluetector AG
Technopark Luzern, Platz 4, CH-6039 Root Dorf

CSD Ingenieure AG
Hohenrainstrasse 12c, CH-4133 Pratteln

ZHAW Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften
LSFM Departement Life Science and Facility Management
ICBT Institut für Biotechnologie und Chemie
Fachstelle Umweltbiotechnologie
Campus Reidbach, Postfach, CH – 8820 Wädenswil
www.zhaw.ch/icbt/umweltbiotech

Autor/in:

Treichler Alex, ZHAW
Baier Urs, ZHAW
Pfund Florian Rüschi, ZHAW

BFE-Vertragsnummer: SI/501477-01

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



Zusammenfassung

Das Projekt setzt sich als Ziel die Lipidfraktion aus flüssigen kommunalen Klärschlämmen mittels Flüssiggasextraktion abzutrennen und den Einsatz der extrahierten Lipide als Rohstoff für die Biodieselproduktion zu untersuchen. Dabei sind neben der Effektivität des Extraktionsverfahrens auch die Möglichkeit zur P-Rückgewinnung, Schadstoffverfrachtung und Charakterisierung der Biodieselqualität von Interesse.

Der grundsätzliche Nachweis der Machbarkeit konnte im Labormassstab erbracht werden, wobei sich die Phasentrennung als aufwändig und optimierungsbedürftig erwiesen hat. Es konnten keine eindeutigen Aussagen bzgl. des Gesamtlipidgehaltes und der Extraktionseffektivität gemacht werden. Sowohl Phosphor als auch Schwermetalle weisen im Lipidextrakt eine Abreicherung vor. Daten über die zu erwartende Biodieselqualität fehlen am Ende von Projektphase 1.

Wenig erfolgversprechende Zwischenergebnisse und geänderte Randbedingungen des Projekts führten zu der Entscheidung, das Projekt nach der ersten Phase (Labormassstab) nicht in Form eines Pilotprojektes fortzusetzen.

Summary

The aim of the project consists in separating the lipid fraction from liquid sludge and examining its use in the bio-diesel production. Despite the effectiveness of the extraction process, the possibility for P-recovery, pollutant separation and quality characteristics of the bio-diesel are considered.

The proof of concept could be passed for the process on a laboratory scale, while phase separation as a sub-process has proven especially intricate and requiring further optimization. No unequivocal conclusions could be made in terms of total lipid content and extraction efficiency. Depletion of both phosphorus and heavy metals was observed in the lipid extract. At the end of phase 1 of the project, no data concerning the expected quality of the bio-diesel could be provided.

The lack of promising interim results on a laboratory scale and deviating project boundary conditions lead to the decision not to continue with the project into phase 2 (pilot unit).

Take-home messages

- Verfahrensmachbarkeit und Tauglichkeit des extrahierten Lipidanteils für die Biodieselproduktion sind gegeben
- Kein P-Rückgewinnungspotential in der Lipidphase
- Optimierungsbedarf u.a. bei Extraktionsprozess, Phasentrennung, Analyse, Ausbeute und Flexibilität nötig
- Proof of Value ausstehend



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	3
Résumé.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Summary	3
Take-home messages	3
Inhaltsverzeichnis	4
1 Einleitung	6
2 Literaturrecherche	7
2.1 Physikalische Eigenschaften Alkane	7
2.2 Löslichkeit Butan - Propan in Wasser	9
2.3 Eigenschaften Extraktionsgase	10
2.4 Einfluss von Druck und Temperatur auf die Extraktionseffizienz	11
2.5 Charakterisierung Schlammfraktionen	12
2.6 Charakterisierung von Lipiden in Schlamm	13
2.7 Lipidausbeute aus Schlamm durch konventionelle Extraktion	13
2.8 Phasentrennung & Einfluss von Tensiden	13
2.9 Einfluss des Wassergehaltes auf die Extraktionseffizienz	15
2.10 Einfluss von Vorbehandlungen	16
2.11 Mechanische Entwässerbarkeit von Schlamm	17
2.12 Wieviel Biogaspotential verbleibt im extrahierten Schlamm.....	17
3 Material und Methode.....	18
3.1 Substrate	18
3.2 Überblick durchgeführte Versuche	19
3.2.1 Druckversuche mit Apparatur 2 (Edelstahl).....	20
3.2.2 Vorversuch mit Glasapparatur.....	27
3.2.3 Druckversuche in Apparatur 3 und 4 (Glasapparatur)	27
3.3 Analysen	32
3.3.1 Qualitative und quantitative Charakterisierung der Lipide	32
3.3.2 Bestimmung des Lösungsmittel-extrahierbaren Anteils	33
3.3.3 Phosphor	33
3.3.4 Schwermetalle	33
3.3.5 Biomethanpotenzial	33
4 Ergebnisse und Auswertung.....	33
4.1 Flüssiggasextraktion von Frischschlamm.....	33
4.2 Gravimetrische Ausbeute	34
4.2.1 Bestimmung des Referenzwertes «Gesamtlipidgehalt»	34



4.2.2	Bestimmung der Effektivität der flüssig/flüssig Druckextraktion.....	35
4.3	Charakterisierung Lipidextrakt.....	35
4.4	Phosphorgehalte	37
4.5	Schwermetallgehalte	38
4.6	Biomethanpotenzial der Fraktionen.....	38
4.7	Massenbilanzierung.....	40
5	Schlussfolgerungen	41
5.1	Beurteilung der Effektivität der Lipidextraktion	41
5.2	Aussagen zur Phosphor-Rückgewinnung	43
5.3	Aussagen zur Verfrachtung von Schadstoffen	43
5.4	Aussagen zur Auswirkung des Verfahrens auf den Klärschlamm	43
5.5	Aussagen zur erwarteten Qualität des Biodiesels.....	44
6	Ausblick.....	45
6.1	Ausblick auf weitere Teilschritte von AP2	45
6.1.1	Zusammensetzung des Lösungsmittels	45
6.1.2	Emulsionsbildung im primären Lösungsmittel.....	46
6.1.3	Einzusetzende Schlammqualität und deren Vorbehandlung	47
6.2	Ausblick auf die Pilotierung	48
6.2.1	Machbarkeit und Pilotierungsvorbereitung	48
6.2.2	Bewertung Aussagen der Laborversuche hinsichtlich der Projektziele.....	50
6.2.3	Entwicklung des Projektteams.....	50
6.2.4	Verhältnis Kosten-Finanzierung Phase 2	51
7	Fazit.....	52
8	Literaturverzeichnis	53
9	Verzeichnisse.....	55
	Abbildungsverzeichnis	55
	Tabellenverzeichnis	56



1 Einleitung

Im BFE P+D-Projekt Verölung von Klärschlamm wird im Pilotmassstab eine Verfahrenskombination demonstriert, die aus flüssigen kommunalen Klärschlämmen mittels einer Flüssiggasextraktion die Lipidfraktion isoliert.

Die Flüssiggasextraktion findet mittels gasförmigem Lösungsmittel wie z.B. Butan oder Propan statt, welches unter erhöhtem Druck in den flüssigen Aggregatzustand gebracht wird. Das eingesetzte Lösungsmittel werden nach der Extraktion aus dem Lipid-Lösungsmittel-Gemisch gasförmig abgezogen und erneut unter Druck zur Flüssigextraktion eingesetzt. Der bestechende Vorteil der Extraktion mit Flüssiggas besteht in der energiesparenden Rückgewinnung des Solvents. Die dazu benötigte Kompressionsenergie ist bedeutend geringer als die üblicherweise aufzuwendende Heizenergie zur Destillation.

Die extrahierten Lipide werden dann als Rohstoff für die Biodieselproduktion eingesetzt.

Im laufenden BFE Projekt «Klärschlammverölung» wird unterschieden zwischen einer 1. und einer 2. PROJEKTPHASE und zwischen einzelnen ARBEITSPAKETEN AP0-AP7.

Die Projektphasen 1 und 2 beziehen sich auf die zeitliche Staffelung des Projekts und der entsprechenden Finanzierungstranchen des BFE. Phase 1 umfasst die Laborversuche zur Machbarkeit und Leistungsfähigkeit der Extraktion. Phase 2 umfasst den Bau und Betrieb der Pilotanlage. Phase 2 wird nach Beurteilung von Phase 1 durch das BFE durchgeführt.

Aus den einzelnen Arbeitspaketen AP 2 bis AP 7 wurden einige übergeordnete Themen aufgegriffen, welche zuerst im Labor bestätigt werden müssen. Im Gegensatz hierzu beschreiben die Arbeitspakete AP 0 bis AP 7 thematische Bereiche des Gesamtprojektes. Die einzelnen Arbeitspakete stellen keine streng chronologische Abfolge dar und beziehen sowohl Arbeiten im Labor als auch in der Pilotanlage mit ein.

Projektphase 1 umfasst dabei folgende Punkte:

a) Beurteilung der Effektivität der Lipidextraktion (AP 2)

Nachweis, dass sich flüssiger Klärschlamm im Labormassstab durch Extraktion mit Butan unter Druck in eine Flüssig- und in eine Lipidfraktion auftrennen lässt. Quantifizieren der beiden Phasen. Chemische Charakterisierung der Lipidphase.

b) Aussagen zur Phosphor-Rückgewinnung (AP 6)

Analytische Bestimmung der P-Gehalte der verschiedenen Fraktionen, P-Bilanzierung und qualitative Beurteilung von P-Rückgewinnungspfaden.

c) Aussagen zur Verfrachtung von Schadstoffen (AP 7)

Analytische Bestimmung der Schwermetallgehalte der Fraktionen, Bilanzierung.

d) Aussagen zur Auswirkung des Verfahrens auf den Klärschlamm (AP 2)

Standardisierte BMP Tests der rohen und der extrahierten wässrigen Fraktionen, Beurteilung der Veränderung der Gasproduktion durch mesophile Faulung.

e) Aussagen zur zu erwartenden Qualität des Biodiesels (AP 5)

Analytische Bestimmung qualitätsbestimmender Parameter der Lipidfraktion, Beurteilung der Tauglichkeit zur Umesterung resp. der Notwendigkeit einer Aufreinigung.

Als Proof of Concept = Nachweis der Machbarkeit wird in Projektphase 1 der in AP2.1 beschriebene Nachweis der Machbarkeit der flüssig-flüssig Extraktion im Labormassstab verstanden, also



- der qualitative Nachweis, dass mittels Extraktion von flüssigem Klärschlamm unter Druck durch ein bei Normalbedingungen gasförmiges Extraktionsmittel, z.B. Butan, eine lipidhaltige Extraktionsphase dargestellt werden kann, sowie

- die Quantifizierung und grobe chemische Analyse der extrahierten Lipidfraktion.

Die Charakterisierung und die Optimierung des Extraktionsprozesses, wie sie in AP2.2 bis AP2.15 beschrieben sind, sind für den Proof of Concept nicht erforderlich.

2 Literaturrecherche

Über den angestrebten Prozess der Lipidextraktion mittels Flüssiggas aus Frischschlamm ist keine Literatur auffindbar. Aber in anderen Themenfeldern sind für diesen Prozess relevante Zusammenhänge beschrieben:

- Kritische und überkritische Extraktion von Ölen aus Ölsaaten für die Lebensmittelindustrie,
- Schlammextraktion zur Biodieselherstellung mit konventionellen Lösungsmitteln,
- Grundlagendaten für die Erdölindustrie, etc.

2.1 Physikalische Eigenschaften Alkane

Tabelle 1: Physikalische Daten Alkane C1-6, Wikipedia

	Methan	Ethan	Propan	n-Butan	i-Butan	n-Pentan	n-Hexan
Siedepunkt [°C]	-162	-89	-42	-0.5	-12	36	69
Dampfdruck bei 20°C [bar]	kA	38	8.3	2.08	3.02	0.56	0.16
Dichte flüssig, am Siedepunkt [kg/m ³]	423	540	580	590	600	630	660
Löslichkeit in Wasser bei 20°C [mg/ltr]	kA	kA	75	61	49	39	10

Die obige Zusammenstellung bietet eine Übersicht der einfachsten Alkane mit der Anzahl Kohlenstoffatome von 1-6. Isomere (z.B. C₅) sind zum Teil nicht aufgeführt, denn diese sind spezielle und teure Substanzen, deren wirtschaftliche Anwendung im angestrebten Verfahren nicht gegeben ist. Betrachtet man die Siedepunkte und Dampfdrücke, so liegen Propan, n-Butan, iso-Butan in einem günstigen Bereich für eine technologische Anwendung. N-Pentan ist das erste Alkan das bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssig ist.

Alle angegebenen Alkane sind bedeutend leichter als Wasser, die Dichte steigt jedoch mit der Anzahl Kohlenstoffatome. Die Löslichkeit in Wasser sinkt entsprechend der längeren Molekülkette.

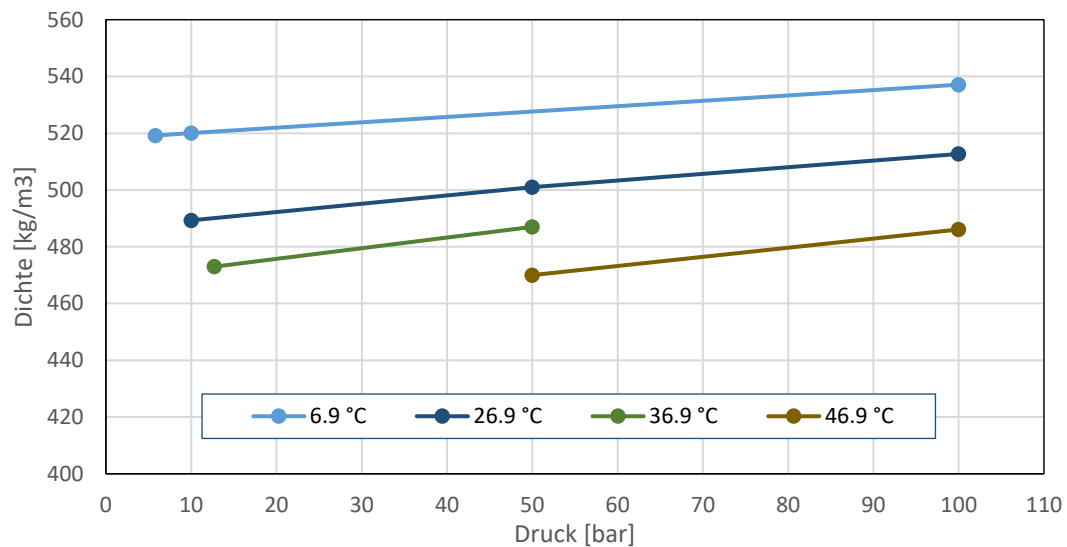


Abbildung 1: Dichte von flüssigem Propan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen, eigene Zusammenstellung Daten: (engineeringtoolbox.com, 2018)

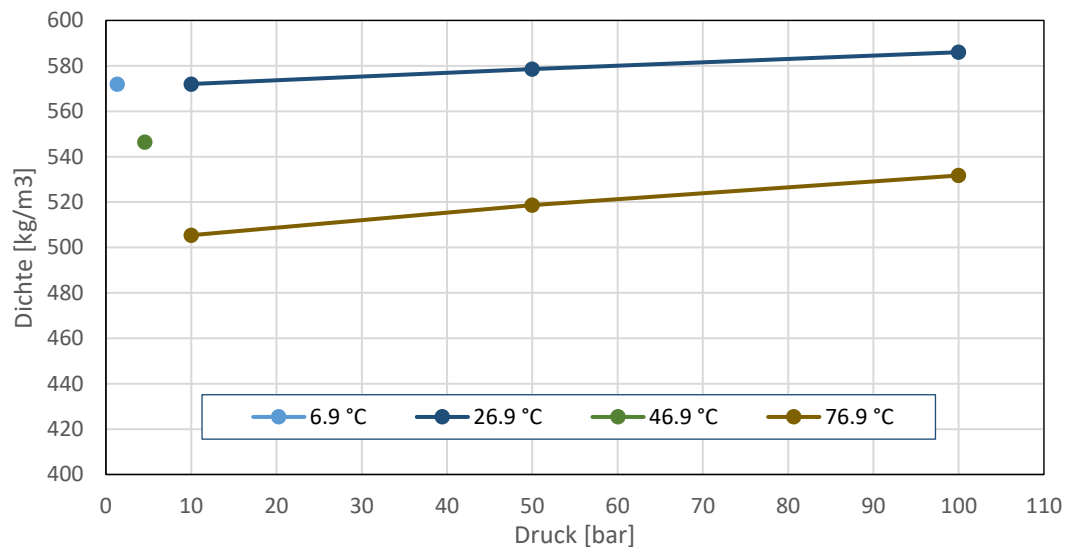


Abbildung 2: Dichte von flüssigem n-Butan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen, eigene Zusammenstellung Daten: (engineeringtoolbox.com, 2018)

Grundsätzlich verändert sich die Dichte entsprechend der Temperatur und dem Druck. Die Dichte steigt bei den angegebenen Alkanen bzgl. dem Druck jedoch nicht sehr stark an. So besteht für Butan (27 °C) bei einer Erhöhung des Druckes um 40 bar eine Zunahme der Dichte von ungefähr 7 kg/m³ oder 1.2 %. Der Dichteanstieg bzgl. dem Druck ist bei Propan etwas ausgeprägter. Bedeutend stärker ist der Einfluss der Temperatur, wobei tiefere Temperaturen höhere Flüssiggasdichten bedeuten.



Methan und Ethan sind aufgrund des Dampfdrucks und der geringen Dichte als Extraktionsmittel nicht sinnvoll, n-Pentan und n-Hexan sind bei Normalbedingungen nicht mehr gasförmig, d.h. ebenfalls untauglich für das angestrebte Verfahren (Rückgewinnung).

2.2 Löslichkeit Butan - Propan in Wasser

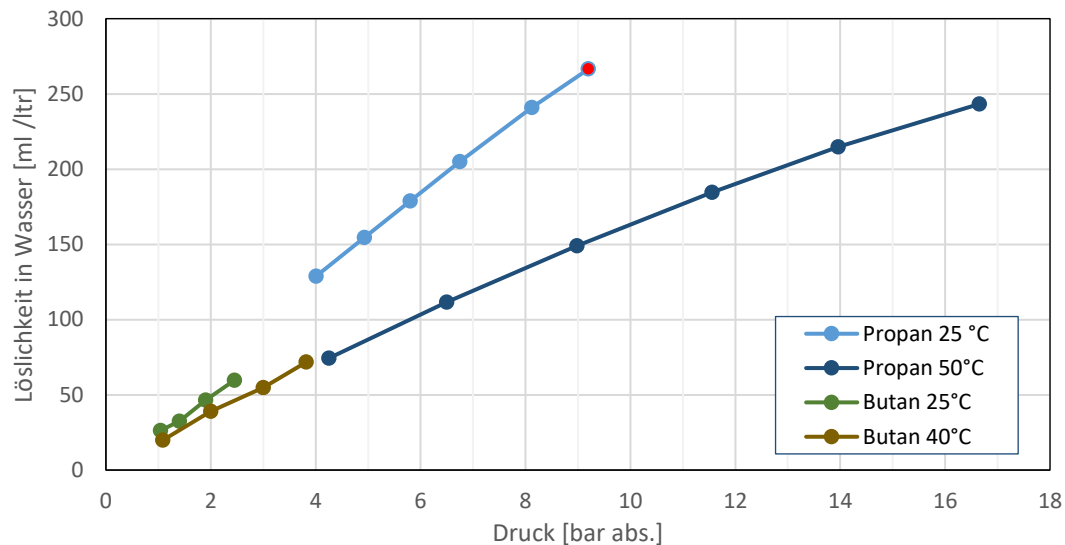


Abbildung 3: Löslichkeit (gasförmig bei Normbedingungen (0°C, 1013.25 mbar) pro Liter Wasser) von Propan bzw. Butan in Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Eigene Zusammenstellung, Daten: (Chapoy, et al., 2004) (Carroll, Jou, & Mather, 1997)

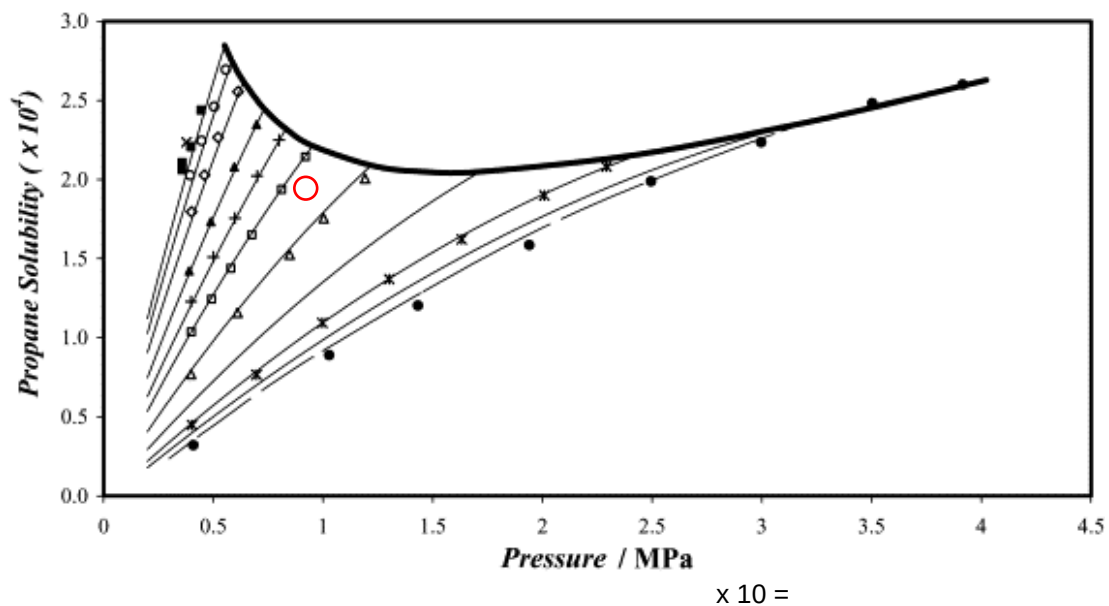


Abbildung 4: Löslichkeit (Molfraktion) von Propan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (Chapoy, et al., 2004). Die fett markierte Linie bezeichnet die Drei-Phasen-Linie, den Bereich der Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Koexistenz abgrenzend. (x) 277.62 K; (■) 278.09 K; (o) 280.14 K; (◊) 283.06 K; (▲) 288.13 K; (+) 293.13 K; (□) 298.12 K; (△) 308.13 K; (◊) 323.13 K; (*) 338.15 K; (◊) 353.18 K; (●) 368.16 K.



Gemäss Abbildung 3 lösen sich bei 9.2 bar und 25 °C 267 ml Propan pro Liter Wasser (gasförmig bei Normbedingungen 0 °C, 1013.25 mbar). Verfahrenstechnisch betrachtet ist dies eine beträchtliche Menge. Die rote Markierung deutet die korrespondierenden Löslichkeitswerte an.

Oberhalb der Phasengrenzlinie (fett markierte Linie in Abbildung 4) sondert sich zusätzlich zu dem im Wasser gelösten Gas eine Flüssiggasphase ab.

Im Hinblick auf den Extraktionsprozess hat Butan gegenüber Propan den Vorteil, dass es eine schlechtere Löslichkeit in Wasser aufweist.

Die Anwesenheit von gelöstem, organischem Material wie Proteinen, Humin- und Fulvinsäuren, etc. können zu einer erhöhten Löslichkeit von organischen Substanzen in Wasser führen (Yang, Teo, & Xu, 2004). Das Entfernen bzw. Rückgewinnen von Extraktions-Lösungsmittel aus der Wasser- / Schlammphase wird so erschwert.

Da sich Alkane auch in Öl, Netzmitteln, etc. lösen und sich diese insbesondere in der Wasser- / Schlammphase befinden, werden zusätzlich Alkane in dieser Phase gelöst.

2.3 Eigenschaften Extraktionsgase

Bei Raumtemperatur sind Propan und Pflanzenöle vollständig miteinander mischbar (Catchpole, et al., 2009). Über einer Temperatur von etwa 70 °C besteht bei hoher Lösungsmittelkonzentration jedoch ein Bereich eingeschränkter Mischbarkeit, in welchem sich die Flüssigphase separiert (Abbildung 5) (de la Fuente B., Fornari, Brignole, & Bottini, 1997).

In diesem Bereich müssen höhere Drücke angewendet werden um eine homogene Mischung und somit eine einzelne Phase wiederherzustellen (Hegel, Mabe, Pereda, Zabaloy, & Brignole, 2006).

Es zeigt sich aber auch, dass homogene, einphasige Propan-Sonnenblumenöl-Mischungen schon bei relativ niedrigen Extraktionsdrücken (< 20 bar bzw. 2 MPa) zu erreichen sind.

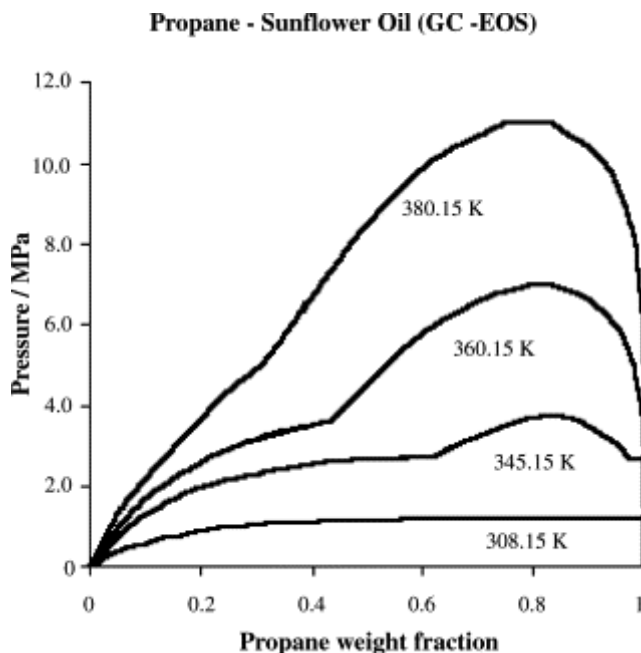


Abbildung 5: Dampf-flüssig und flüssig-flüssig Gleichgewicht bzgl. Druck und Gewichtsanteil von Propan und Sonnenblumenöl. Modellberechnung (Hegel, Mabe, Pereda, Zabaloy, & Brignole, 2006) Oberhalb einer Linie wechselt der Phasenzustand von dampfförmig-flüssig nach flüssig-flüssig, d.h. es sondert sich eine flüssige Phase ab.



In der Literatur werden viele Extraktionen mit überkritischem Kohlendioxid beschrieben. Der eindeutige Vorteil von Kohlendioxid ist dessen Nichtbrennbarkeit und günstige Verfügbarkeit. Mit überkritischem Kohlendioxid können nur neutrale Lipide extrahiert werden. Durch Zugabe eines Schleppmittels wie Ethanol sind dann auch Phospholipide herauszulösen (Catchpole, et al., 2009). Der Vorteil von beispielsweise Propan gegenüber Kohlendioxid als Extraktionsmittel, besteht darin, dass tiefere Drücke und mildere Temperaturen zur Extraktion ausreichen, was die Anlagen- und Betriebskosten senkt (Novello, et al., 2015). Um die Sicherheit des Extraktionsprozesses mit Alkanen betreffend deren Leichtentzündlichkeit zu verbessern, kann Kohlendioxid zugemischt werden. Jedoch verringert CO₂ mit steigendem Gehalt die Lösungskraft, wodurch der Prozessdruck weiter erhöht werden muss (Hegel, Zabalyo, Mabe, Pereda, & Brignole, 2007).

2.4 Einfluss von Druck und Temperatur auf die Extraktionseffizienz

Grundsätzlich steigt bei verflüssigten Gasen das Lösungsvermögen durch eine höhere Dichte (Stahl, Quirin, & Gerard, 1987). Wie schon in Kapitel 2.1 beschrieben, steigt die Dichte mit der Molekülgröße, höheren Drücken und tieferen Temperaturen.

Durch Druck-Soxhlet-Extraktion von Macaubapulpe mit verflüssigtem Propan konnten, verglichen mit der konventionellen Extraktion mit Hexan, etwa 86 % der Ausbeute, also ca. 23 % bzgl. Trockenmasse erzielt werden (Trentini, et al., 2017). Das extrahierte Öl bestand hauptsächlich aus Olein- und Palmitinsäuren.

Die Erhöhung der Temperatur, bei konstantem Druck, führt zu einer verminderten Ausbeute, da sich die Dichte des Extraktionsmittels verringert. Trotz Variation der Drücke und Temperaturen zwischen 40 - 120 bar bzw. 60 – 100 °C lag die Ausbeute immer um die 23 % w/w. Erstaunlicherweise löst Propan auch im gasförmigen Zustand, wenn auch bedeutend schlechter (ca. 10 % w/w).

Bei der Propan-Extraktion von Raps hat die Temperatur einen ausgeprägten Einfluss (Pederssetti, et al., 2011). Trotz geringerer Dichte liegt die Ausbeute etwas höher. Die Hauptbestandteile des extrahierten Öles waren Olein- und Linoleinsäuren.

Tabelle 2: Ausbeuten und Extraktionsparameter einer Extraktion von Raps (Pederssetti, et al., 2011)

Temperatur [°C]	Druck [bar]	Dichte [g/cm ³]	Ausbeute [% w/w]	Extraktionsdauer [min]	Ausbeute bzgl. Hexanextraktion (%)	Berechnete Löslichkeit (g/kg)
30	80	0.505	18.08	85	48.9	116.27
30	120	0.515	16.78	85	45.4	123.26
60	80	0.460	23.12	85	62.5	155.74
60	120	0.475	23.83	85	64.4	161.73

Erhöhte Anteile ungesättigter Fettsäuren im Ausgangsmaterial sind für die Biodieselproduktion ungeeignet, da diese aufgrund ihrer Anfälligkeit von oxidativen Abbauprozessen die Lagerstabilität verschlechtern (Christensen & McCormick, 2014).

Eine selektive Extraktion von ungesättigten Fettsäuren durch Propan unter erhöhtem Druck und Temperatur wurde nicht bestätigt (Hrnčič, Cör, & Knez, 2018). Je höher die Ausgangskonzentration an Lipiden, desto effizienter läuft die Extraktion, unabhängig von dessen Lipid-Zusammensetzung. Im nachfolgend abgebildeten Beispiel einer Extraktion von Chia-Samen scheint die Temperatur bzgl. der Ausbeute eine untergeordnete Rolle zu spielen (Hrnčič, Cör, & Knez, 2018). Verglichen mit vorher



genannten Beispielen scheinen Chiasamen schwieriger zu extrahieren sein (ohne Berücksichtigung der Extraktionsmethode), da die maximal erreichte Ausbeute von Lipiden nur bei etwa 20 % liegt. Selbst die massive Erhöhung des Extraktionsdruckes von 100 auf 300 bar bringt nur einen Ausbeutezuwachs von etwa 25 %. Deutlich wird jedenfalls der begrenzte Nutzen massiv höherer Prozessdrücke von 100 – 300 bar.

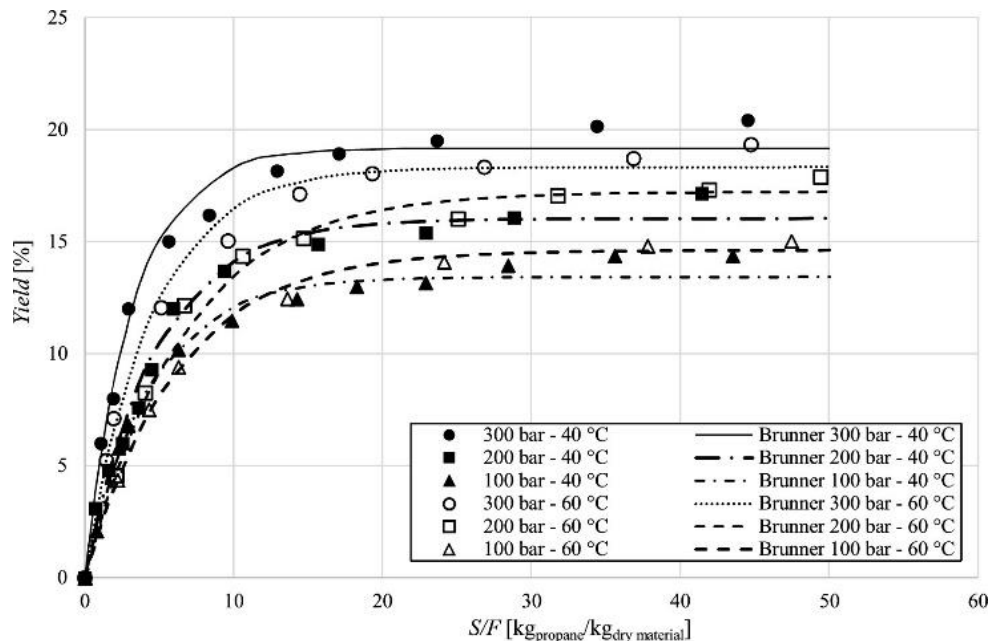


Abbildung 6: Überkritische Extraktion von Chiasamen bei verschiedenen Temperatur / Druckbedingungen (Hrnčič, Cör, & Knez, 2018)

2.5 Charakterisierung Schlammfraktionen

Die Einteilung in Primärschlamm, Sekundärschlamm, Mischschlamm und stabilisierten Schlamm hat sich durch die weltweit weitgehend ähnliche Kläranlagentechnik etabliert. Primärschlamm wird nach der ersten Absetzstufe entnommen, Sekundärschlamm fällt nach der Belüftung resp. nach der biologischen Behandlung an. Mischschlamm besteht aus den genannten vereinigten Schlammphasen, welcher dann der Faulung zugeführt wird. Stabilisierter Schlamm fällt nach der Faulung an (Olkiewicz, et al., 2015) (Zhu, 2017).

Primärschlamm besteht überwiegend aus organischem Material aus dem rohen Abwasser, hauptsächlich zusammengesetzt aus aufschwimmendem Fett und absetzbaren Feststoffen. Diese Fraktion beinhaltet den höchsten Lipidanteil.

Primärschlamm hat nicht nur den höchsten Anteil extrahierbarer Lipide, sondern beinhaltet für die Veresterung auch die qualitativ höchstwertigen Lipide.

Von diesen extrahierten Lipiden können allerdings nur die Acylglycerine (Neutralfette) und freien Fettsäuren zu Biodiesel verarbeitet werden.

Sekundärschlamm ist überwiegend aus mikrobiologischem Zellmaterial und suspendierten Feststoffen zusammengesetzt, welche durch die aerobe biologische Behandlung des Rohwassers entstanden sind. Lipide dieser Fraktion kommen aus extrazellulären Polymersubstanzen und den Zellmembranen der Mikroorganismen.



2.6 Charakterisierung von Lipiden in Schlamm

Lipide werden üblicherweise in eine neutrale und eine polare Kategorie eingeteilt, wobei neutrale Lipide keine geladenen oder stark polaren Gruppen besitzen (Catchpole, et al., 2009). Dazu zählen Mono-, Di- und Triglyceride, Carotinoide, Sterole, Fettsäuren, Fettsäureester. Neutrale Fette dienen Organismen, aber auch in technischen Anwendungen der Energieproduktion und –lagerung. Komplexe Lipide bestehen aus mindestens einer Fettsäure- oder äquivalenten Kohlenwasserstoffkette und mindestens einer stark polaren oder geladenen Gruppe. Dazu gehören typischerweise Phospholipide, Glycolipide, Ceramide, Cerebroside und Ganglioside. Solche Fette sind üblicherweise in Zellmembranen aufzufinden.

In einer Untersuchung wurden mindestens 8 Fettsäuren nachgewiesen, wobei Palmitinsäure (C16:0), Stearinsäure (C18:0) und Oleinsäure (C18:1) vorherrschend waren (Olkiewicz, et al., 2015). Eine Lipidquelle, welche einen hohen Anteil gesättigter Fettsäuren besitzt ist für die Biodieselproduktion vorteilhaft, denn so wird die Oxidationsstabilität verbessert. Der Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren in Biodiesel aus Schlamm lipiden beträgt etwa 7 %, verglichen mit aus Rapsöl und verbrauchtem Frittieröl produziertem, welche bei etwa 30 % liegen.

2.7 Lipidausbeute aus Schlamm durch konventionelle Extraktion

Tabelle 3: Lipidausbeute von verschiedenen Schlämmen (Olkiewicz, et al., 2014, Olkiewicz, et al., 2015)

Substrat	Trocken- substanzgehalt [% FM]	Lipide extrahiert [% bezogen auf TS]	Biodieselertrag [% bezogen auf TS]	Umwandlung Lipide zu Biodiesel [% bezogen auf Lipide]
Primärschlamm	3.4 ± 0.1	26.7 ± 0.1	19.2 ± 0.1	72 ± 3
Sekundärschlamm	3.8 ± 0.1	7.7 ± 0.1	-	-
Primärschlamm	4.2 ± 1.2	27 ± 1	18 ± 1	69 ± 7
Sekundär	3.2 ± 0.7	9 ± 1	4 ± 1	41 ± 6
Misch	3.1 ± 0.7	21 ± 1	11 ± 1	56 ± 8
Stabilisiert	25.3 ± 4.4	9 ± 1	1 ± 1	14 ± 1

Der vergleichsweise hohe Lipidanteil in Primärschlamm schlägt sich in einem erhöhten Potential für Biodiesel nieder. Diese Fraktion ist den anderen Schlämmen vorzuziehen.

2.8 Phasentrennung & Einfluss von Tensiden

Die Phasentrennung von einem gut durchmischten Gemisch aus Propan und Wasser vollzieht sich bei normaler Gravitation innerhalb von einigen Minuten vollständig (Yang, Teo, & Xu, 2004). Jedoch können Netzmittel (z.B. nichtionisches Tensid mit 1 % Konzentration) zur Bildung stabiler Emulsionen von Butan und Wasser führen, was die Phasentrennung erschwert. Im schlechtesten Fall können solche Emulsionen nicht einmal durch Zentrifugation getrennt werden.



Befinden sich Partikel in der wässrigen Phase, so scheiden sich diese bei der Phasentrennung an der Phasengrenze, jedoch in der unteren Wasserphase, ab.

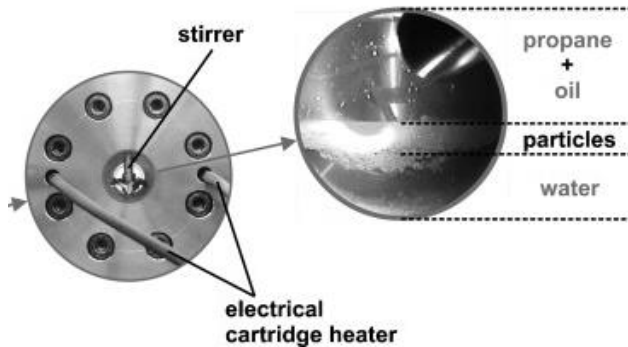


Abbildung 7: Ansammlung von Partikeln an der Phasengrenze (Alex, Kareth, & Petermann, 2012)

Emulsionen wie Kühlschmiermittel aus der metallverarbeitenden Industrie, also äusserst stabile Öl-in-Wasser-Gemische, können meistens durch eine Extraktion mit flüssigem Propangas getrennt werden (Alex, Kareth, & Petermann, 2012). Wenn sich die Emulsion trennen lässt, dann geschieht die Trennung innerhalb von Sekunden und es bildet sich eine fast wasserfreie Ölphase, sowie eine partikelbeladene Wasserphase.

Einige Tenside können Emulsionen trotz der Behandlung mit hoch komprimiertem Propan (z.B. 30 bar), hohen Temperaturen und langen Behandlungszeiten stabil halten. Auch erzeugen gewisse Netzmittel mit Propan stabile Schäume, die eine Trennung der Öl- und Wasserphase verhindern.

Zu den wichtigsten und sehr häufig eingesetzten nicht-ionischen Tensiden zählen die Fettalkoholethoxylate (FAEO). Alkylpolyglucoside (APG) gehören ebenfalls der Gruppe nicht-ionischer Tenside an. FAEO haben eine Vielzahl unterschiedlicher Kombinationen von polaren und unpolaren Resten, wobei der HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) das Masse-Verhältnis zwischen den beiden Teilen angibt.

Eines der meist benutzten anionischen Tenside ist Natriumdodecylpoly(oxyethylen)sulfat (SLES), das den Alkylethersulfaten angehört.

Gut zu trennende Emulsionen sind jene, die durch Tenside der Gruppe der FAEO zusammengehalten werden. Durch ansteigende Temperatur verstärken sich deren lipophile Eigenschaften, wodurch dementsprechend die hydrophilen geschwächt werden. Die Löslichkeit des Netzmittels in Wasser geht verloren und steigt aber in Öl. Je hydrophiler das Tensid ist und je lipophiler die Ölphase ist, umso höher muss die Temperatur für eine erfolgreiche Trennung sein.

Wenn dieses erste Kriterium der thermisch-induzierten Löslichkeitsumkehr (Abbildung 8) erfüllt ist, lässt sich die Emulsion durch die Zugabe von flüssigem Propan vollständig trennen.

Durch APG und SLES stabilisierte Emulsionen sind hingegen nicht zu trennen.

Falls das erste Entscheidungskriterium der thermisch-induzierten Trennung nicht zutrifft, gibt es eine Variante wie eine Trennung trotzdem möglich ist. Unter der Voraussetzung, dass das Tensid in Propan löslich ist und das Propan die Tensidschicht durchdringen kann, besteht doch die Möglichkeit einer vollständigen Trennung der Emulsion.

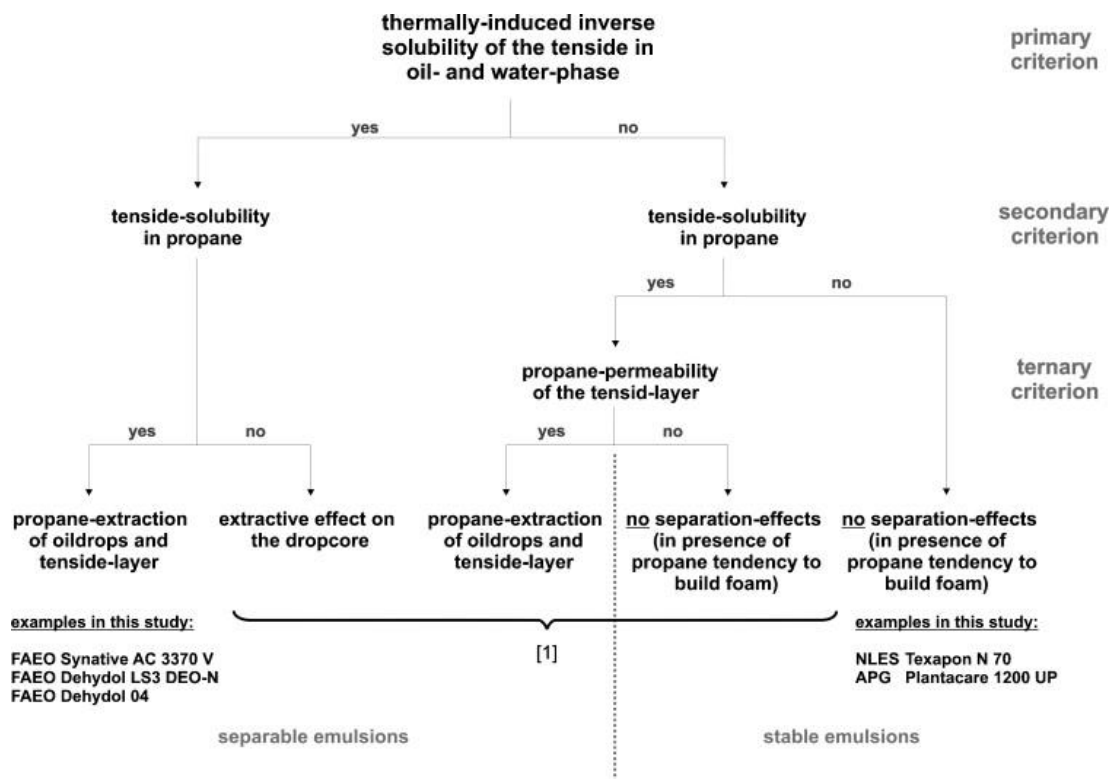


Abbildung 8: Kriterien zur Trennbarkeit von Emulsionen durch Propan im Hinblick auf Tenside (Alex, Kareth, & Petermann, 2012)

2.9 Einfluss des Wassergehaltes auf die Extraktionseffizienz

In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen aufzufinden, welche eine gute Ölausbeute von Extraktionsgütern wie z.B. von Ölsaaten aufzeigen. Bei den allermeisten Untersuchungen wurde das Extraktionsgut jedoch vorgängig getrocknet.

Im nachfolgenden Diagramm ist der Einfluss eines leicht erhöhten Wassergehaltes auf die Effizienz der Extraktion gezeigt. Dabei wurden Sonnenblumenkerne mittels reinem Propan extrahiert.

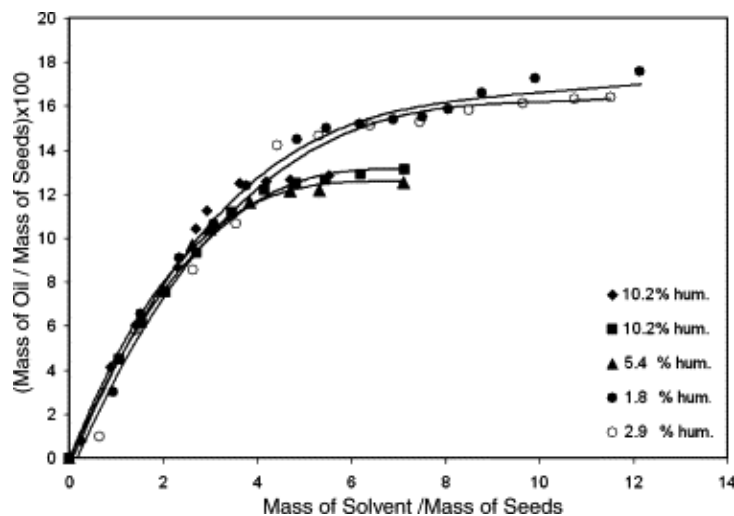


Abbildung 9: Einfluss Wassergehalt auf die Extraktionsausbeute. (Hegel, et al. 2007)

Ein höherer Wassergehalt von 5-10 % vermindert eine höhere Ausbeute trotz weiterem Einsatz von Extraktionsmittel (höherer Mass of Solvent / Mass of Seeds- Faktor). Die früher abflachende Kurvenschar bedeutet in diesem Fall eine Deckelung bei ca. 2/3 der maximal möglichen Ausbeute. Wie sich ein hoher Wassergehalt (>10 %) auf die Frischschlamm-Extraktion mit Flüssiggas auswirkt, wird in der Literatur nicht direkt beschrieben und ist schwer abzuschätzen.

Ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt kann einen positiven Einfluss auf die Extraktion von z.B. Kaffeebohnen, Tabak haben. Kritisch ist jedoch, wenn der Wassergehalt des Extraktionsgutes die Benetzungseigenschaften des Lösungsmittels negativ beeinflusst. (Stahl, Quirin, & Gerard, 1987, S. 8) (Olkiewicz, et al., 2014)

2.10 Einfluss von Vorbehandlungen

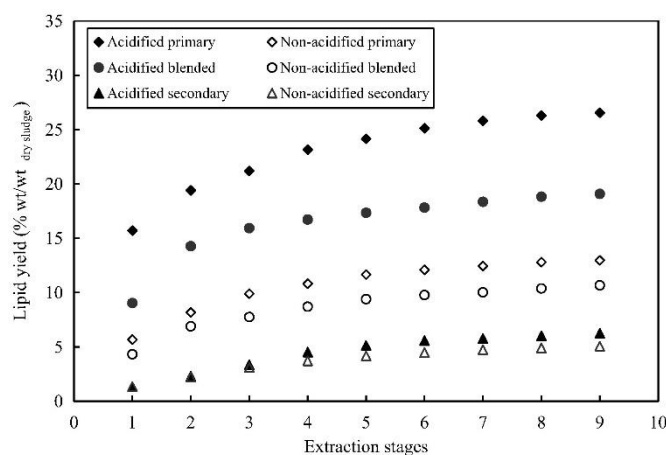


Abbildung 10: Einfluss Säurezugabe auf Lipidausbeute (Olkiewicz, et al., 2014)

Von derselben Forschungsgruppe durchgeführte Untersuchungen zeigten unterschiedliche Wirkungen von Säurezugabe auf. Einerseits konnte eine Verdoppelung der Lipidausbeute von etwa 13 % auf 26 % erzielt werden (Abbildung 10). In der nachfolgenden Studie konnten aber selbst ohne Ansäuern



etwa 27 % Lipide herausgeholt werden (Olkiewicz, et al., 2015). Der Mehrertrag soll einerseits aus der Freisetzung veresterbarer Fette aus aufgespaltenen Proteinen und/oder Kohlenhydraten resultieren. Weiter trägt die Umwandlung von unlöslichen Seifen in freie Fettsäuren dazu bei.

Das Ansäuern des Schlammes hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Fettsäuren nach der Extraktion.

Auch die Vorbehandlung mit Ultraschall brachte keine wesentliche Verbesserung weder bei der Lipid- noch bei der Biodieselausbeute.

Die minimale Steigerung des Lipidertrags von 32 % auf 34 % durch Säurezugabe konnten auch andere bestätigen (Kech, Galloy, Fripiat, Piel, & Garot, 2018).

Die konventionelle Extraktion von Fetten mit Hexan kann durch die Zugabe von einem polaren Lösungsmittel wie Methanol gesteigert werden (Dufreche, et al., 2007).

Die Trocknung des zu extrahierenden Schlammes bei 70-105 °C hatte einen negativen Einfluss auf die Lipidzusammensetzung und dementsprechend auch auf den Biodieselertrag (Olkiewicz, et al., 2014).

2.11 Mechanische Entwässerbarkeit von Schlamm

Die in der Praxis erzielte Entwässerbarkeit von Schlamm ist immer noch unbefriedigend. Der hohe Anteil extrazellulärer Polymersubstanzen (EPS), der hohe Energieaufwand für die Entfernung von gebundenem Wasser und die starke Kompressibilität des Schlamm-Filterkuchens gehören zu den weitgehend ungelösten Problemen bei der Schlammmentwässerung (Wei, Gao, Ren, Li, & Yang, 2018). EPS sind z.B. hochmolekulare Sekretionen von Mikroorganismen, abgestorbene Zellstrukturen, hydrolysierte Makromoleküle, etc.

Für die mechanische Entwässerung von Schlamm sind prinzipiell die Filtration und die Zentrifugation in Betracht zu ziehen. Ohne Vorbehandlung bieten diese beiden Methoden jedoch keine ausreichende Entwässerung.

Schlamm ist eine hochkomplexe Matrix, welche aus zahlreichen kleinen, oberflächengeladenen Partikeln zusammengesetzt ist. Die relativ hohe Stabilität in Wasser entsteht unter anderem durch geringe Dichteunterschiede, elektrostatische Abstossung, aber auch durch eng mit den Flockenstrukturen verbundenem und in der kolloidalen Struktur gefangenem Wasser. Aufgrund von sterischen Kräften können insbesondere stark geladene EPS stabile, gelartige Suspensionen mit Wassermolekülen bilden. Viele dieser noch nicht vollständig geklärten Mechanismen machen eine effiziente Schlammmentwässerung schwierig.

Koagulation und Flockung ist die am häufigsten angewendete Schlammvorbehandlung. Dabei bilden kleine kolloidale Partikel im Schlamm durch Zugabe von Flockungsmitteln grössere Flocken, die wiederum kompakte Filterkuchen ausbilden. Die verbesserte Sedimentation lässt höhere Entwässerungsraten und Trockengehalte zu. Der gebildete Filterkuchen ist allerdings sehr empfindlich auf überhöhte Filtrationsdrücke. Wenn die Belastung zu stark wird, kollabiert das Schlammgefüge und die Entwässerungsporen verschliessen sich, was eine massive Verschlechterung der Filtrierbarkeit nach sich zieht. Grundsätzlich sinkt die Permeabilität von Schlamm-Filterkuchen bei erhöhten Drücken.

2.12 Wieviel Biogaspotential verbleibt im extrahierten Schlamm

Der nach dem Extraktionsprozess verbleibende Schlamm birgt gemäss (Olkiewicz, et al., 2014) ein energetisches Potential für eine nachfolgende anaerobe Vergärung.

Solange kein Extraktionsmittel wie Hexan im Schlamm zurückbleibt, ist eine gute Vergärbarkeit gegeben. Ob auch Propan oder Butan Hemmungen im Abbau bewirken, ist nicht bekannt, aber auch



nicht zu erwarten, denn zumindest durch Methan besteht keine Endprodukthemmung der beteiligten Mikroorganismen.

Es wurde eine Biogasausbeute von 365 ± 10 mL / g VS bei einem Methangehalt von 62 % gemessen, was einem Biomethanpotential von 226 mL / g org. Trockensubstanz entspricht. Nach der Extraktion bestand noch ein theoretisches Methanpotential nach Buswell von 486 mL / g oTS. Das verbleibende Potential ist mit dem einer Rindergülle vergleichbar.

3 Material und Methode

3.1 Substrate

Es wird mit Frischschlamm der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Rietliu in Au-Wädenswil gearbeitet. Die Probenahme erfolgt vor der Einleitung des Schlammes in die biologische Stufe bzw. vor dem Faulturm (siehe Abbildung 11). Es handelt sich dementsprechend um eine Kombination von Primärschlamm aus der Vorklärung und Überschussschlamm aus den Belebungsbecken.

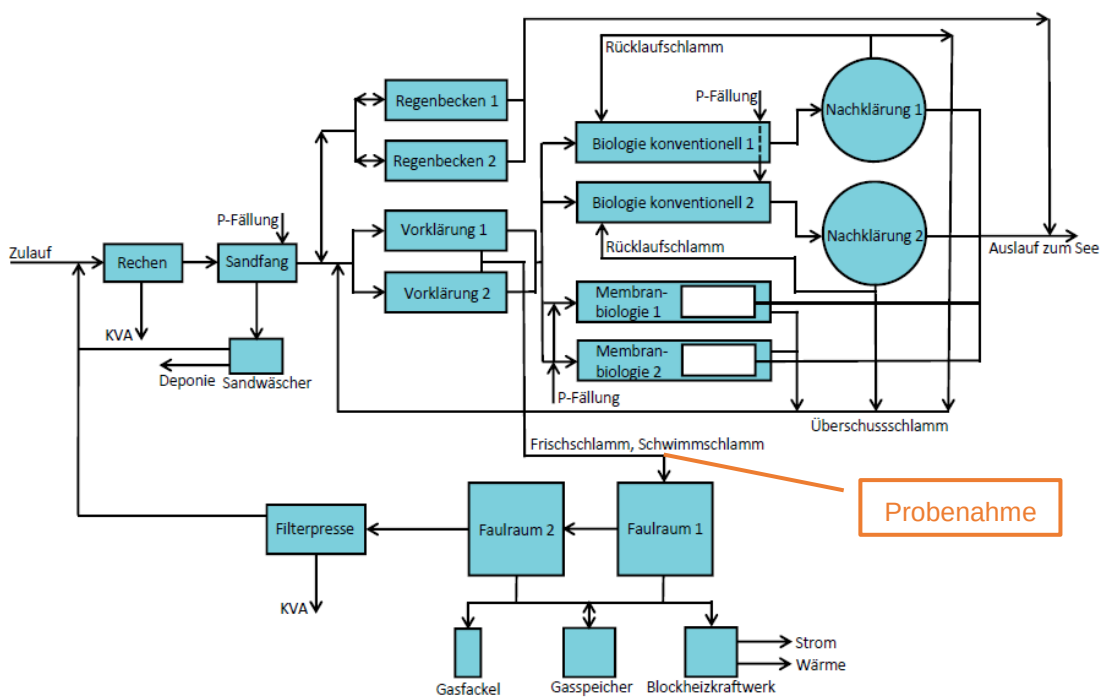


Abbildung 11: Ort der Probenahme von Frischschlamm in der ARA Rietliu



Das Material wurde ohne weitere Vorbehandlung bzw. Eindickung verwendet. Nachfolgend die gemessenen Trockensubstanzgehalte des Frischschlammes.

Tabelle 4: Trockensubstanzgehalt TS und org. Trockensubstanzgehalt oTS des Frischschlammes

	Mittelwert TS [% FM]	Mittelwert oTS [% FM]
Frischschlamm für Versuche Juli 2018 (V1 bis V7)	2.5	-
Frischschlamm für Versuche Okt 2018 (V8 bis V11)	2.5	1.8
Frischschlamm für Versuche Dez 2018 (V12 bis 14)	1.5	1.1

Als Inokulum für die Gasbildungsversuche wurde aktiver Faulschlamm aus dem Faulraum 1 genommen.

3.2 Überblick durchgeführte Versuche

Bis Februar 2018 war die Anschaffung einer druckzertifizierten Labor-Versuchsanlage zur Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht erfolgreich, da keine entsprechenden Apparaturen zu annehmbaren Bedingungen auf dem Markt gefunden wurden. Ebenfalls waren Bestrebungen zum Kauf einer Gebrauchsanlage sowie zum Umbau von Einzelkomponenten nicht erfolgreich. Hauptlimitation war dabei die erforderliche Druckzertifizierung nicht nur einzelner Anlageteile, sondern auch der Gesamtanlage. Eine Neuanschaffung einer entsprechend ausgerüsteten und zertifizierten Anlage hätte mit Kosten von mehreren 10'000.- das zur Verfügung stehende Projektbudget gesprengt. Aus diesem Grund wurden im März 2018 im Labormassstab drucklose Versuche zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Klärschlamm auf einer ersten Laborapparatur (Apparatur 1) durchgeführt, um die Tauglichkeit des Verfahrens zu belegen. Diese Versuche konnten erfolgreich eine Lipidfraktion darstellen. Die auf die Trockensubstanz bezogene spezifische Ausbeute der Lipidfraktion betrug 4.7 % w/w. Dieser Wert liegt gegenüber Literaturwerten von über 10 % w/w noch tief und zeigt ein Optimierungspotenzial der drucklosen Flüssig-Flüssig-Extraktion auf.

Aufgrund der in Apparatur 1 im Labormassstab durchgeführten Versuche kann die Tauglichkeit der drucklosen Flüssig-Flüssig-Extraktion von kommunalem Frischschlamm mittels Hexan zur Produktion einer Lipidfraktion nachgewiesen werden. Die Extraktion unter Druck mit Butan oder Propan als Extraktionsmittel konnte noch nicht gezeigt werden.

Im Sommer 2018 wurden Versuche mit einer druckbeständigen Apparatur aus Edelstahl (Apparatur 2, umgebaute Filtrationsanlage) durchgeführt. Das zur Verfügung stehende Reaktionsvolumen erwies sich als zu gering für aussagekräftige Versuche und das Reaktionsgefäß erlaubte keinen Einblick ins Innere zur Beurteilung des Verhaltens der Phasentrennung. Hauptsächlich aus zweitem Grund wurde nach den erfolglosen Versuchen 1 bis 6 die Apparatur 2 nicht weiterverwendet.

Ab Herbst 2018 stand eine druckbeständige Glasapparatur (Apparatur 3) mit 120ml Reaktionsvolumen zur Verfügung. Mit dieser Konfiguration konnte erfolgreich eine qualitative flüssig/flüssig Extraktion unter Druck durchgeführt werden. Zudem erlaubte die Glasapparatur den Einblick in das komplexe Verhalten der Phasenbildung von Flüssiggas und Schlamm. Das Reaktionsvolumen entsprach jedoch noch nicht den Anforderungen an eine quantitative Extraktion der für die Analytik erforderlichen Mengen.



Aus diesem Grund wurde ein passendes, druckbeständiges Glasgefäß mit einem Reaktionsvolumen von 300 ml angeschafft (Apparatur 4). Diese Konfiguration wurde für die folgenden Versuche verwendet und ist in Kapitel 3.2.3 näher beschrieben.

Die Beschaffung einer adäquaten Versuchsapparatur hat viel Zeit in Anspruch genommen und das Aufzeigen der Machbarkeit des Prozesses erst ermöglicht.

Eine vertiefte Literaturrecherche (Kap 2), konnte für die praktisch erfahrenen Probleme Erklärungsansätze bieten. So konnten auch weitere grundsätzliche Fragen (z.B. die Wahl des Lösungsmittels) geklärt oder stark eingegrenzt werden. Für den Betrieb war eine technische Anpassung mittels Tauchrohr zur Entnahme der Extraktionsmittelphase erforderlich. Die Entnahme der oberen Phase über ein fix eingestelltes Tauchrohr ist praktikabel. Kritisch ist dabei die eingestellte Höhe. Die beobachtete Verschiebung der Phasengrenze wurde mit der ersten druckbeständigen Edelstahlapparatur nicht erkannt.

3.2.1 Druckversuche mit Apparatur 2 (Edelstahl)

Versuch 1

- Zweck:** Zur Umgehung der direkten Flüssig-Flüssig-Extraktion soll die Filtrierbarkeit von Frischschlamm in der Druck-Filtrationsapparatur verifiziert werden. Die aus der nachfolgenden Extraktion des Filterkuchens resultierende Flüssiggas-Lipid-Phase wird ebenfalls filtriert. Die Abtrennung des Schlammes erfolgt, damit keine Schlammpartikel die Lipidphase verunreinigen. Filterhilfsmittel verbessern den Aufbau und die Durchlässigkeit des Filterkuchens.
- Ergebnisse:** Die Idee, der Extraktion eine Filtration vorzuschalten, hat sich als nicht tauglich erwiesen. Trotz massivem Einsatz von Filterhilfsmittel lässt sich der Schlamm zwar filtrieren, jedoch mit ungenügender Filtrationsleistung.
- Fazit:** Die Druck-Filtrationsapparatur ist nicht optimal für Filtrationen, denn diese bietet keine genügend grosse Filterfläche. Diese Variante wird nicht weiterverfolgt, da sich erneut bestätigt, dass Schlamm nicht oder nur mit grossem Aufwand filtrierbar ist.

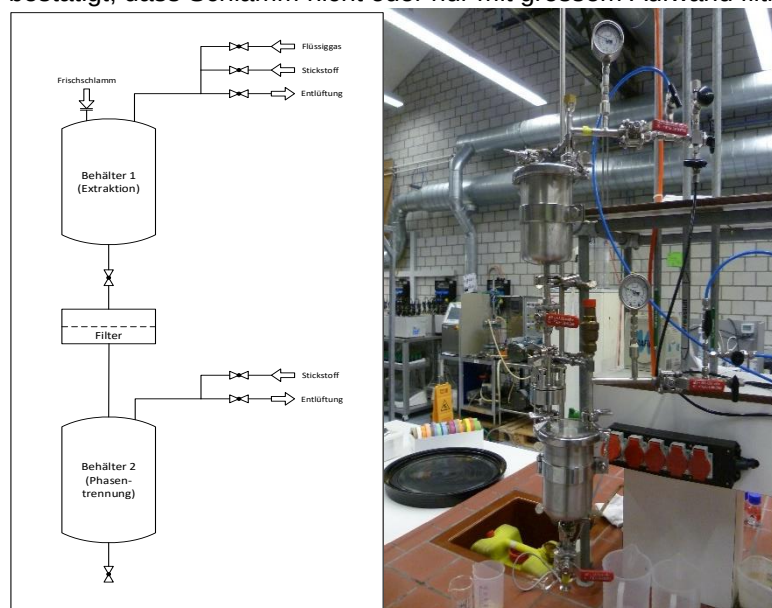


Abbildung 12&13: Schema Apparatur Filtration, rechts die zusammengebaute Apparatur



Für die nachfolgenden Extraktionsversuche wurden jeweils 450 ml Frischschlamm (TS 2.8 g/g FM) und ca. 300 g Flüssiggas eingesetzt. Das eingesetzte Flüssiggas hatte folgende Zusammensetzung: n-Butan (<30 Vol.-%), i-Butan (<75 Vol.-%), Propan (1-2 Vol.-%). Die Extraktionen erfolgten bei Raumtemperatur und der Druck lag zwischen ca. 2-3 bar.

Die zugegebene Gasmenge wurde beim Entlasten über Trommelgaszähler volumetrisch rückbestimmt und über Literaturwerte umgerechnet. Sie entsprach der eingesetzten Menge an Flüssiggas.

Für die Durchmischung wurde Behälter 1 von Hand geschüttelt. Die Durchmischung und somit Extraktionswirkung könnte besser sein, spielt aber eine untergeordnete Rolle, da die Phasentrennung den kritischen Verfahrensschritt darstellt.

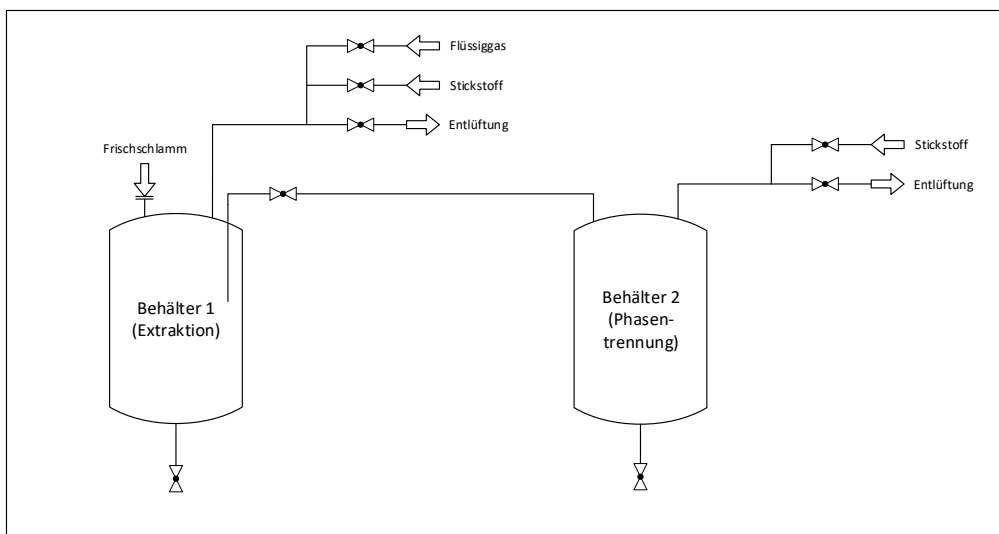


Abbildung 14: Schema Extraktionsapparatur mit Tauchrohr (in Behälter 1)

Versuch 2

Zweck: Durchführung der Extraktion von Frischschlamm mittels Butan/Iso-Butan-Gemisch unter Druck (2-3 bar), sodass die organische Lösungsmittelphase bei Raumtemperatur verflüssigt bleibt. Die nach der Phasentrennung sich bildende obere flüssige Gasphase mit gelösten Lipiden wird über ein Tauchrohr in einen zweiten Behälter transferiert. Dort erfolgt die Isolierung der Lipide durch Entgasen bzw. Druckabbau.

Ergebnisse: Es erfolgte keine saubere Phasenabtrennung, die organische Phase ist nach der Entgasung mit Schlamm kontaminiert. Es wurden Ablagerungen von Lipiden an der Behälterwand beobachtet. Diese wurden nicht genauer analysiert, die Ablagerungen sind aber nicht in Wasser, jedoch gut in Aceton löslich.



Abbildung 15 & 16: Lipidrückstand in Behälter 2, schäumende Schlammphase in Behälter 1 nach Druckentlastung.

Vermutungen: Die Phasentrennung läuft wider Erwarten langsam und ohne klare Trenngrenze ab. demnach wurde die Flüssiggasphase aus einem unvollständig getrennten Gemisch abgetrennt.

Versuch 3

Zweck: Wiederholung der Durchführung der Extraktion von Frischschlamm mittels Flüssiggas und Abtrennung der oberen flüssigen Gasphase in einen zweiten Behälter. Dabei wurde die Zeit der Phasentrennung auf 4 h verlängert.

Ergebnisse: Wieder erfolgte keine saubere Phasenabtrennung, die organische Phase ist nach der Entgasung mit Schlamm kontaminiert. Es wurden wieder Lipidrückstände an der Behälterwand beobachtet.

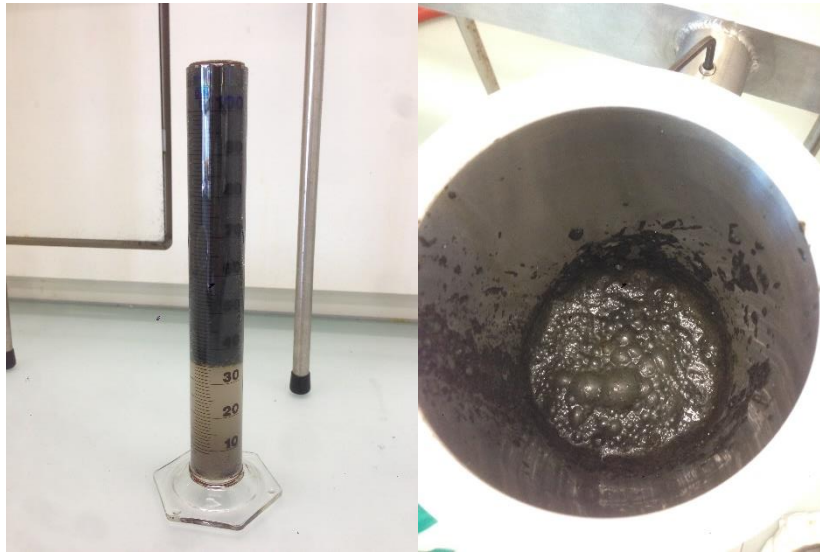


Abbildung 17 & 18: Über Nacht stehen gelassene Schlammphase, schäumende Schlammphase nach Druckentlastung

Vermutungen: Wenn durch den Transfer der oberen Phase der Druck im ersten Gefäß abfällt, ändert sich das Lösungsgleichgewicht von Butan im Schlamm und die untere Schlammphase bläht sich auf, weil gelöstes Gas austritt. Dadurch steigt die Phasengrenze an und es wird ebenfalls die untere Schlammphase durch das auf fixer Höhe installierte Tauchrohr mittransferiert. Auch bei Normalbedingungen setzten sich keine Schlammpartikel am Boden ab (Abbildung 17), sondern schwimmen auf. Dies unterstützt die Vermutung der unzureichenden Phasentrennung.

Versuch 4

Zweck: Wiederholung von Versuch 3. Dem zu extrahierenden Frischschlamm wird vorgängig Methanol und Kochsalz (ca. 5% bezogen auf Wasseranteil) zugegeben. Die Zugabe eines polaren Lösungsmittels soll die Lipidausbeute erhöhen (Schleppmittel). Kochsalz hilft Zellmaterial aufzuschliessen und erhöht die Dichte der wässrigen Phase (als Kompensation der Dichteverringerung durch Methanol).

Ergebnisse: Wieder erfolgte keine saubere Phasenabtrennung, die organische Phase ist nach der Entgasung mit Schlamm kontaminiert. Es wurden wieder Lipidrückstände an der Behälterwand beobachtet.



Abbildung 19 & 20: Schäumende Schlammphase nach Druckentlastung, nicht wasserlöslicher Rückstand nach Druckentlastung

Vermutungen: Die sich bestätigende Vermutung der variierenden und unscharfen Phasengrenze nährt den Verdacht, dass die Tauchrohrmethode mit diesen apparativen Gegebenheiten nicht zielführend ist.

Versuch 5

Zweck: Extraktion von Frischschlamm mittels Butan / Iso-Butan-Gemisch unter Druck (2-3 bar). Anschliessend soll die untere Wasser- / Schlammphase abgetrennt werden. Frischschlamm wird mit Kochsalz (ca. 20% bezogen auf Wasseranteil) versetzt, um einen grösseren Dichteunterschied Wasser- / Flüssiggasphase und somit eine bessere Phasentrennung zu erreichen. Kochsalz im Frischschlamm wird im Ultraschallbad gelöst, was einen zusätzlichen Aufschluss der Schlammflocken bewirken sollte.

Ergebnisse: Die Phasentrennung erfolgt nur unvollständig, da die untere wässrige Phase beim Abtrennen sehr stark ausgast und eine saubere Trennung von der Flüssiggasphase verhindert.

In der abgetrennten unteren Wasserphase, ist Butangas gelöst, welches sofort ausgast und eine schaumige Oberfläche bildet. Diese Phase ist zwar getrübt, hat jedoch einen bedeutend geringeren Feststoffanteil als der eingesetzte Schlamm. Erstaunlicherweise riecht das ausgasende Butan nicht mehr, d.h. das Odorierungsmittel wird absorbiert.



Abbildung 21 & 22: Abgetrennte untere Wasserphase, schäumender Rückstand

Vermutungen: Eine saubere Phasentrennung wird durch die Bildung einer Zwischenphase, in der sich die Schlammfeststoffe ansammeln, beeinträchtigt. Unter normalen Bedingungen trennt sich der Schlamm nur langsam in eine Wasserphase und eine darüber liegende, mit Feststoffen angereicherte Phase (siehe nachfolgender Absetzversuch). Aussalzen und gelöstes Flüssiggas beschleunigen diesen Effekt, da die Flotation der Schlammflocken verstärkt wird.

Versuch 6

Zweck: Extraktion von Frischschlamm mittels Butan / Iso-Butan-Gemisches unter Druck (2-3 bar) anschliessend soll die untere Wasser / Schlammphase abgetrennt werden. Der Frischschlamm wird unbehandelt eingesetzt und es wird eine kürzere Phasentrennzeit von 1 h angepeilt.

Ergebnisse: Die Phasentrennung erfolgt nur unvollständig, da die untere wässrige Phase beim Abtrennen wieder sehr stark ausgast und eine saubere Abtrennung von der Flüssiggasphase verhindert.

In der abgetrennten unteren Wasserphase, ist Butangas gelöst, welches sofort ausgast und eine schaumige Oberfläche bildet. Diese Phase ist zwar getrübt und hat, verglichen mit dem eingesetzten Schlamm, einen verringerten Feststoffanteil, welcher jedoch höher ist als im vorangehenden Versuch 5.

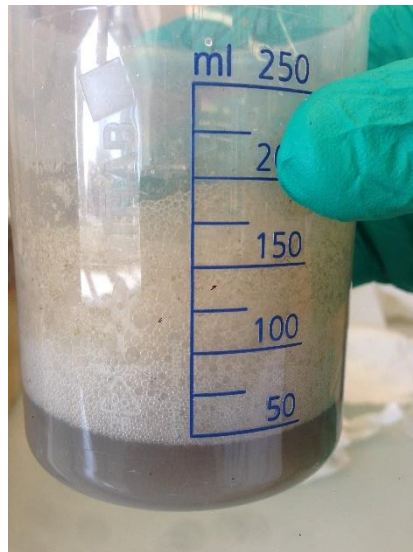


Abbildung 23: Untere Wasserphase aus Versuch 6.

Vermutungen: Trotz unveränderter Dichteverhältnisse (ohne Aussalzen) ist eine saubere Phasentrennung durch die Bildung einer Zwischenphase, in der sich die Schlammfeststoffe ansammeln, beeinträchtigt. Der Effekt der Flotation der Schlammflocken wird durch das gelöste Flüssiggas verstärkt, wenn auch etwas geringer ausgeprägt, als in Kombination mit einer höheren Salzkonzentration.

Die schwach mit Partikeln versetzten Wasserphasen in Versuch 5 & 6 passen nicht ganz zu dem unter normalen Bedingungen beobachteten Absetz- bzw. Aufschwimmverhalten. Das in der Schlammphase unter Druckbedingungen gelöste Flüssiggas fördert die Separation schon nach kurzer Zeit. Aussalzen verstärkt diesen Effekt (verglichen mit Versuch 5), dabei entsteht eine etwas grössere Wasserphase.

Absetzversuch Schlamm

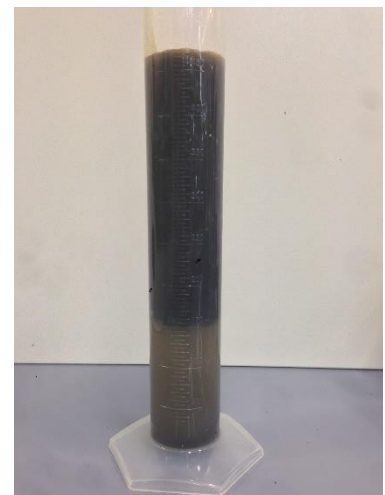
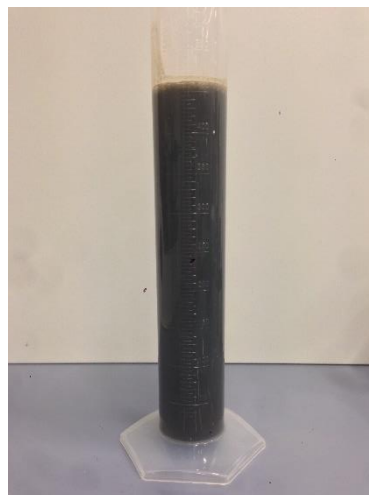
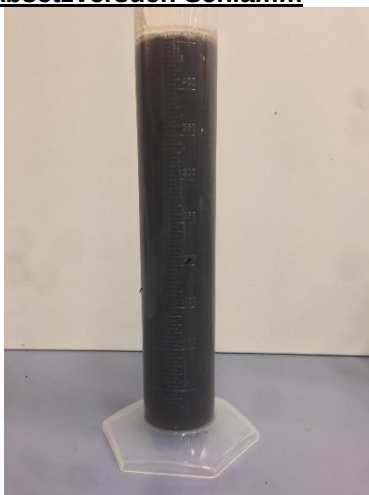


Abbildung 24, 25, 26: Frischschlamm nach 0, 2, 19 h Absetzzeit

Das Schlammgemisch ist relativ stabil, da keine Trennung nach einigen Stunden erfolgt. Erst bei einer längeren Standzeit beginnen die Schlammflocken aufzuschwimmen und eine separate, trübe Wasserphase setzt sich unten ab.



3.2.2 Vorversuch mit Glasapparatur

Versuch 7 erfolgte in einer bis zu 10 bar druckbeständigen Glasapparatur (30 ml), welche jedoch nicht direkt gerührt und temperiert werden konnte.

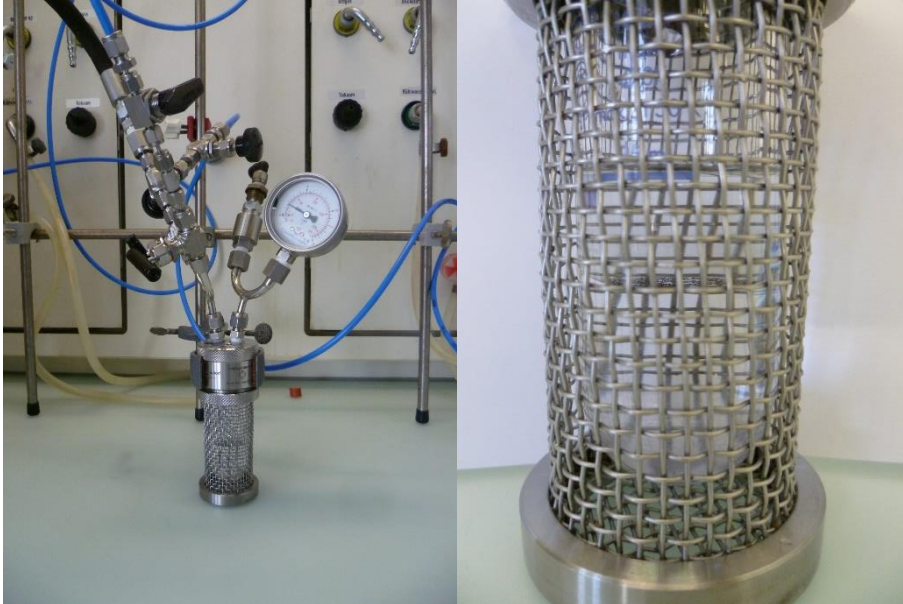


Abbildung 27 & 28: Druckbeständige Glasapparatur 30 ml, rechts die Phasentrennung Flüssiggas / Wasser (Phasengrenze etwa in Bildmitte)

Versuch 7

- Zweck:** Verifizierung Phasentrennung Flüssiggas / Wasser unter Druck
- Ergebnisse:** Nach vollständiger Durchmischung durch Schütteln des Gefässes, etablieren sich die beiden Phasen innert weniger Sekunden. Feststoffpartikel lagern sich an der Phasengrenze an. Mehrmaliges Wiederholen ändert nichts an der scharf abgegrenzten Phasentrennung.
- Fazit:** Die erwartete spontane und scharf abgegrenzte Phasentrennung des Gemisches Flüssiggas / Wasser ist bestätigt. Dabei besteht keine grosse Aufnahme von Flüssiggas in der Wasserphase.

3.2.3 Druckversuche in Apparatur 3 und 4 (Glasapparatur)

Alle weiteren Druckversuche erfolgten in einem «Picoclave» von Büchi Glas Uster: Glasreaktionsgefäss 120 bzw. 300 ml mit Rührer (0 – 3000 RpM, kein Begasungsrührer) und Thermostatisierung 10-70 °C, Druck bis 10 bar, zusätzlicher Druckbehälter aus Edelstahl als Sammelgefäss für Lipide, Tauchrohr.

Nur der Versuch 8 erfolgte im kleineren Glasgefäss von 120 ml und diente der qualitativen Beurteilung. Alle nachfolgenden Versuche erfolgten im grösseren Glasgefäss. Das Gefäss hat ein Nennvolumen von 300 ml, das Tauchrohr zieht ab etwa einem Füllvolumen von 155 ml. Das Rührgefäss ist relativ schmal und hoch, was aber für die Phasentrennung vorteilhaft ist. So wird das obere Drittel des Reaktorinhaltes bei schwachem Rühren kaum bewegt.

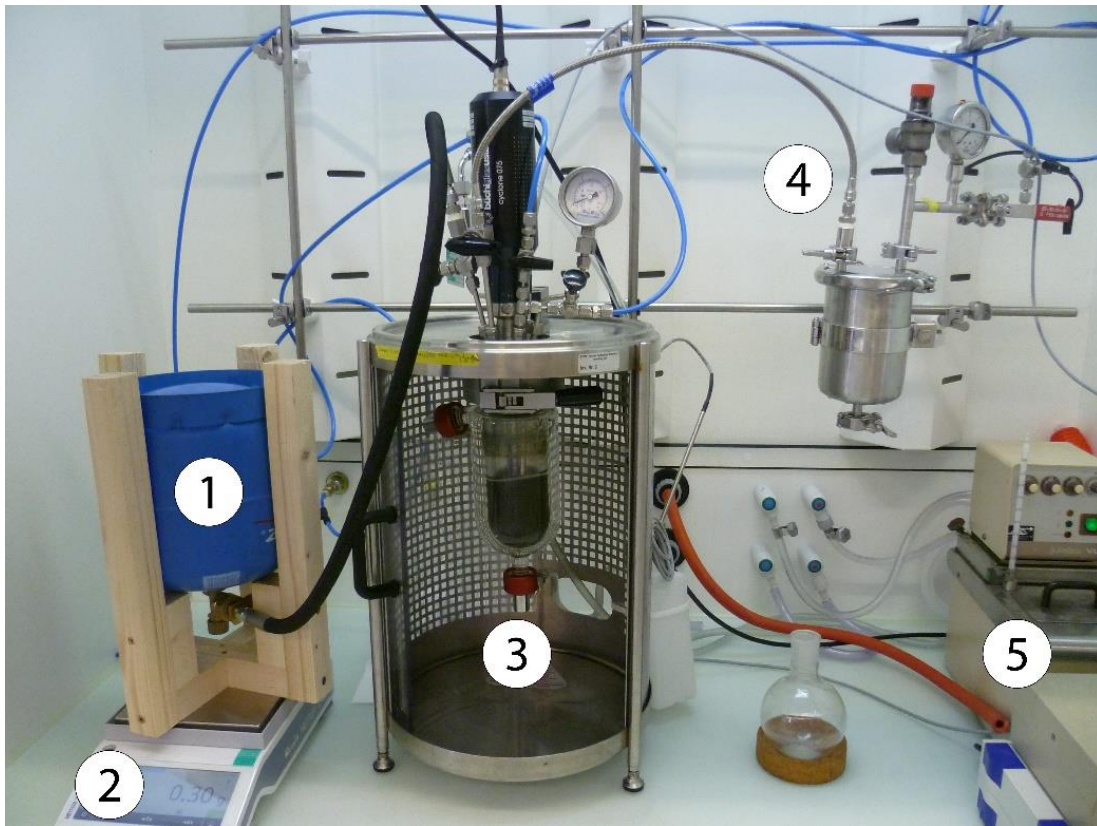


Abbildung 29: Druckbeständige Glasapparatur 300 ml

Legende zu Abbildung 29:

1 - Gasflasche (Butan-Propan-Gemisch), 2 - Laborwaage, 3 - Druckreaktor aus Glas,
4 - Druckgefäß (Behälter 2) inkl. Verbindungsleitung zu Tauchrohr, 5 - Umwälzthermostat

Das eingesetzte Flüssiggas hatte folgende Zusammensetzung: n-Butan (<30 Vol%), i-Butan (<75 Vol%), Propan (1- 2 Vol%).

Folgendes Prozedere für die Extraktion, insbesondere der Phasentrennung, ist soweit zufriedenstellend:

- Portion Frischschlamm (ca. 190 g) und Flüssiggas (60-70 g) vorlegen. Nach Zugabe des Flüssiggases durch starkes Rühren vollständig aufmischen.
- Rühren bei ca. 800 rpm, Aufheizen bei Manteltemperatur (MT) auf 65 °C
- Bei Erreichen der Innentemperatur (IT) von ca. 60 °C abkühlen auf IT <25 °C bei ca. 300 rpm. Der Aufheizvorgang dauerte etwa 30 min, das Abkühlen ca. 40 min. Während des Abkühlens bilden sich die beiden Phasen aus.
- Phasentrennung durch Transferieren der oberen Flüssiggasphase in das Druckgefäß. Zur besseren Trennung wird Stickstoff ca. 3 bar aufgepresst.
- Entlasten des Druckgefäßes, parallel dazu wird die nächste Extraktion durchgeführt. Ein Extraktionsvorgang wird bis zu 7 Mal wiederholt.



Die Lipidrückstände aus den Flüssiggasphasen werden von allen Extraktionen gesammelt und am Schluss gemeinsam aufbereitet.

Da bei der Phasentrennung aufgrund des invariablen Tauchrohres etwas Schlamm mitgerissen wird, muss zur sauberen Isolation der Lipide eine Filtration nachgeschaltet werden. Beim Transfer wird etwas Wasser mitgerissen, welches im noch nicht vollständig eingeeengten Lipidrückstand sichtbar wird. Das Nachtrocknen erfolgt am Rotationsverdampfer bei 60 °C und 10 mbar abs. Vakuum während mindestens 30 min. Der Rückstand aus dem Druckgefäß 2 wurde grosszügig in Aceton gelöst und vollständig in eine Filterfritte (2 Papierfilter) transferiert. Danach wurde die Suspension mit leichtem Vakuum abgenutscht und der Filterkuchen grosszügig mit Aceton nachgewaschen um noch gelöste Lipide herauszuwaschen.

Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer vollständig eingeeengt. Um einen etwaigen Wasseranteil bestmöglich zu entfernen, wurde nach dem vollständigen Abdestillieren des Acetons während 30 min bei 60 °C und ca. 10 mbar abs. nachgetrocknet.

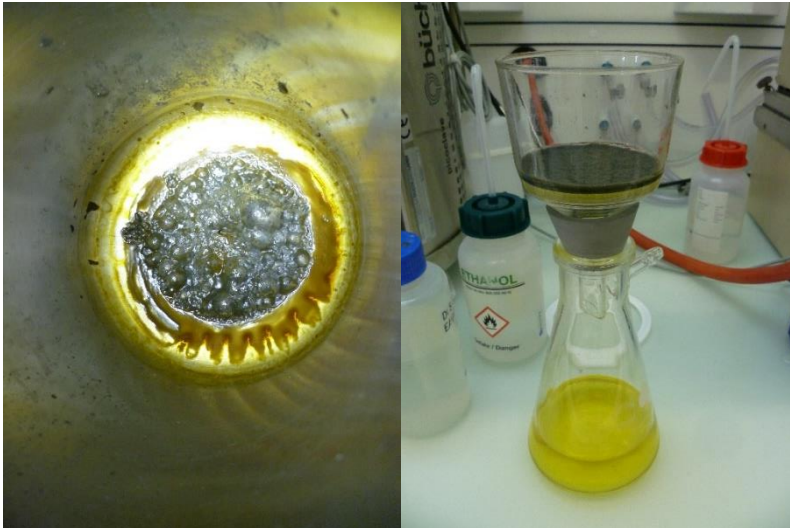


Abbildung 30 & 31: Lipid und Schlammrückstände nach Entfernung des Flüssiggases. Filtrationsapparatur zur Abtrennung des Schlammanteils

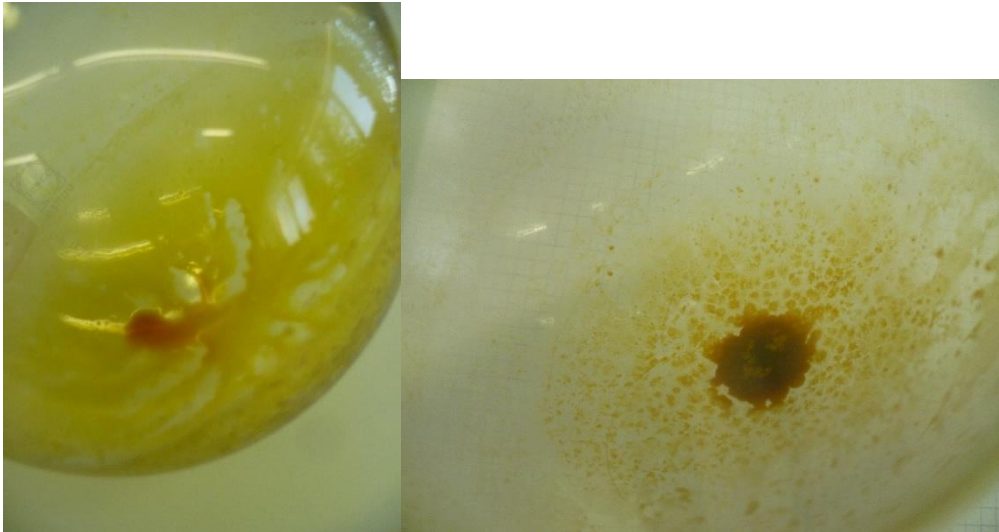


Abbildung 32 & 33: Getrocknete Lipide nach Aufreinigung. Wachsartiger Rückstand, nach dem Abkühlen verfestigt

Versuche 8 bis 13

Zweck: Verifizierung der Druckextraktion von Frischschlamm mittels Flüssiggas und Quantifizierung der Lipidausbeute.

Ergebnisse: Die versuchte Verbesserung des Trennverhaltens durch Druckerhöhung, mit 5-8 bar Stickstoffüberlagerung, also unabhängig des Dampfdruckes des Flüssiggases, zeigte keine Wirkung. Die Dichteerhöhung (besseres Lösungsvermögen) durch Druckerhöhung ist so nicht möglich.

Über 2.5 bar (bei ca. 25 °C) Drucküberlagerung mit Stickstoff hat jedoch eine positive Wirkung beim Transfer der oberen Phase da sich die untere Schlammphase dabei nicht aufbläht.

Aufheizen und die damit verbundene Bewegung durch aufsteigende Siedebblasen verbessert die Trennwirkung deutlich. Beim Abkühlen verbessert ein leichtes Rühren die Trennwirkung deutlich.

Ein gewisser Teil Gas löst sich in der unteren Schlammphase und schiebt die Phasengrenze nach oben (z.B. von 120 ml auf ca. 150 ml). Erst durch vollständiges Entlasten stellt sich das ursprüngliche Volumen wieder ein.

Bei den Extraktionen konnte folgendes beobachtet werden:

- Bei ca. 33 °C beginnt sich eine obere Phase auszubilden. Der Ansatz siedet.
- Je mehr Extraktionen von einer Schlammportion durchgeführt werden, desto besser wird das Trennverhalten. Die erste Extraktion trennt oft unsauber.
- Die wässrige Schlammphase bläht sich von 190 ml auf ca. 210 ml auf.
- Eine längere Siedephase (bis ca. 60°C) bewirkt eine bessere Phasentrennung.

In Abbildung 34 ist die Phasentrennung nach 14 h ohne Rühren bei Raumtemperatur abgebildet. Es sondert sich eine trübe, von Schlammpartikeln weitgehend befreite untere Wasserphase ab. Darüber besteht ein gallertartiges, relativ homogenes Gemisch von Schlamm und Flüssiggas. Diese leicht getrübbte untere Wasserphase konnte auch schon in den Versuchen 5 & 6 beobachtet werden.



Die Phasentrennung alleine über die Wirkung der Schwerkraft ist also ungenügend.

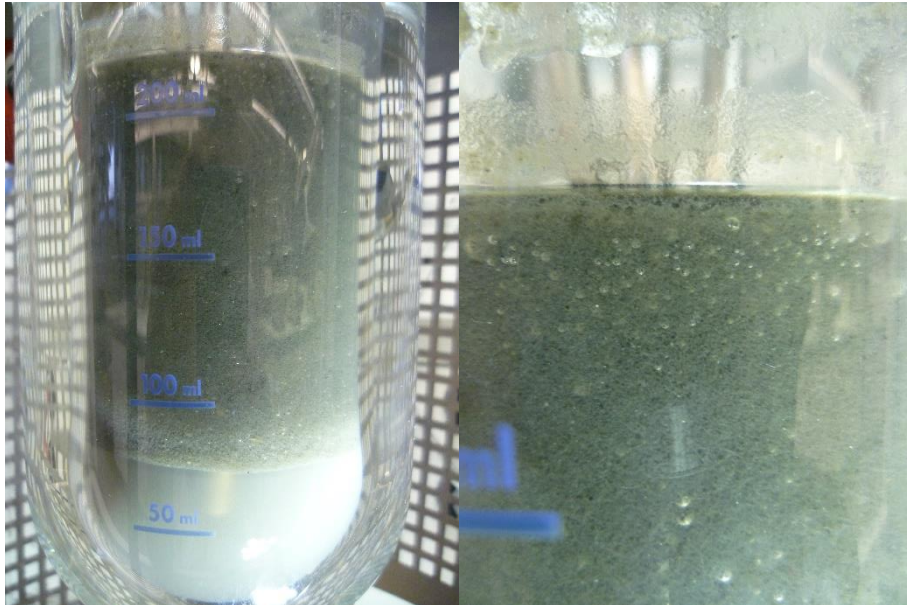


Abbildung 34 & Abbildung 35: Phasentrennung nach 14 h ohne Rühren, rechts die stabile Emulsion: mit Flüssiggas durchsetztes Schlammgemisch



Abbildung 36: Phasentrennung nach 14 h mit leichtem Rühren, ohne Temperierung

Ein viel besseres Trennverhalten zeigt sich wenn während der Trennzeit leicht gerührt wird (Abbildung 36). Dabei wurde nach der zweiten Zugabe von Flüssiggas nur aufgemischt (ohne Aufheizen) und unter leichtem Rühren (300 RpM) über Nacht (14 h) trennen gelassen.

Eine weitere Verbesserung des Trennprozesses lässt sich durch Aufheizen und Abkühlen bei gleichzeitigem Rühren (500 bzw. 300 RpM) erzielen. Die Phasentrennzeit lässt sich so auf etwa eine Stunde verkürzen, wobei dies noch nicht vollständig optimiert ist.

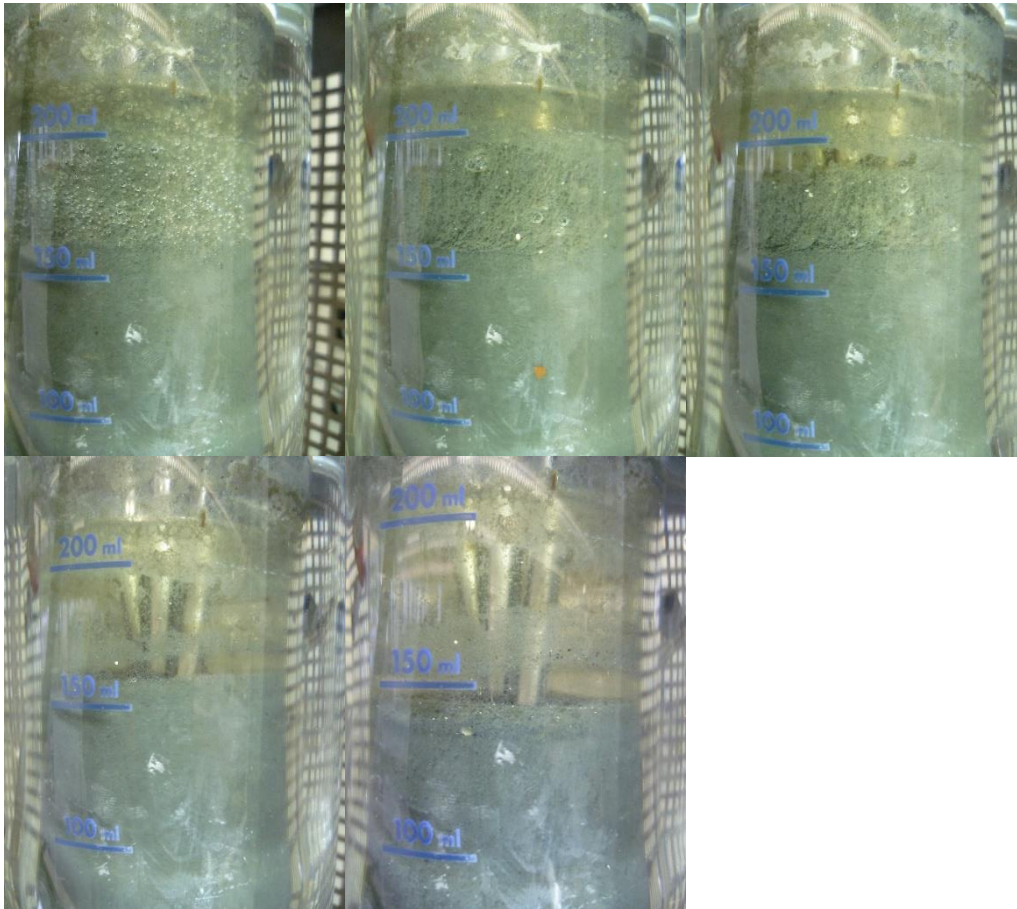


Abbildung 37: Trennverhalten nach 0 min, 5 min, 8 min, 17 min, 36 min Abkühlzeit. Die ersten vier Bilder sind bei erhöhter Temperatur, das letzte im abgekühlten Zustand

In der ersten Abbildung oben sind die Dampfblasen des siedenden Flüssiggases deutlich sichtbar. Das Aufsteigen dieser Blasen verbessert das Trennen wesentlich. Während dem Aufheizen auf ca. 60 °C trennt sich das Gemisch praktisch vollständig. Die Phasengrenze sinkt nach dem Abkühlen nochmals etwas ab (ca. 20 ml)

3.3 Analysen

3.3.1 Qualitative und quantitative Charakterisierung der Lipide

Zur Bestimmung langkettiger Fettsäuren eignet sich die Gaschromatografie (GC), wobei vorgängig eine saure und/oder basische Derivatisierung zu den jeweiligen Fettsäure-Methylestern nötig ist. Die Biodieselherstellung mittels Umesterung basiert auf denselben chemischen Grundlagen. Die in diesem Bericht verfügbaren Resultate basieren auf GC-Flammenionisationsdetektor-Messungen (GC-FID) von einem zertifizierten Labor (Labor Veritas, Zürich). Parallel dazu wurden Messungen mittels GC-Massenspektroskopie (GC-MS) an der ZHAW durchgeführt, wobei diese Methode noch in Entwicklung ist. Langfristig wird die Verfügbarkeit einer ZHAW-internen Messmethode angestrebt.



3.3.2 Bestimmung des Lösungsmittel-extrahierbaren Anteils

Die Bestimmung des lösungsmittel-extrahierbaren (unpolar) Anteiles der Trockensubstanz von Frisch- und Extraktschlamm wurde in Auftrag gegeben (Labor Veritas).

Die Extraktion mit Petrolether im Soxhlet-Apparat löst nur die frei verfügbaren Fette bzw. löslichen Extrakte heraus, um an die gebundenen Fette/Extrakte zu gelangen, ist ein vorgängiger Säureaufschluss z.B. mit Salzsäure nötig.

Aufgrund einer an der ZHAW Umweltbiotechnologie neu verfügbaren Apparatur Soxtherm (6-fache, parallele Extraktion) wird eine eigene Bestimmungsmethode angestrebt. Hierbei wurde ein Lösungsmittelgemisch Hexan/Methanol (unpolar/polar) eingesetzt.

3.3.3 Phosphor

Um die Phosphatflüsse im Prozess beurteilen zu können, werden von allen drei Fraktionen «Frischschlamm», «Extraktschlamm» und «Lipidextrakt» die Gesamt-Phosphor-Gehalte P_{tot} gemessen.

Dazu wurde eine ZHAW-interne Methode mit vorgängigem Mikrowellenaufschluss der Probe in Königswasser angewandt. Die Messung erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

3.3.4 Schwermetalle

Die Messung erfolgte analog der Messmethode des Gesamt-Phosphors mit den entsprechenden Kalibrierlösungen für Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Blei (Pb) und Zink (Zn). Auf den Nachweis von Quecksilber (Hg) wurde aufgrund des unverhältnismässig hohen Aufwandes und der vergleichsmässig geringen Aussagekraft verzichtet.

3.3.5 Biomethanpotenzial

Um das Biomethanpotenzial (BMP) der Fraktionen Frischschlamm und Extraktschlamm zu messen, wurden Gärversuche über 42 Tage durchgeführt. Die Faultemperatur lag bei 37 °C, als Impfkultur wurde Faulschlamm aus derselben ARA eingesetzt. Pro Versuchsansatz von Frisch- bzw. Extraktschlamm wurde eine Substratmenge von 200 ± 1 g Frischmasse zugegeben.

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Flüssiggasextraktion von Frischschlamm

Mit der druckbeständigen Glasapparatur (Apparatur 4) funktioniert die Flüssiggasextraktion unterdessen zufriedenstellend. Aufgrund des begrenzten Volumens ist dies jedoch ein äusserst zeitintensiver Prozess: In einer Arbeitswoche konnten aus rund 1.5 kg Frischschlamm etwa 1 g Lipid extrahiert werden.

Der kritische Prozessteil stellt nach wie vor die Notwendigkeit der sauberen Phasentrennung dar. Es wurden gute Erfahrungen mit Aufheizen bei leichtem Rühren, danach abkühlen bei nochmals verminderter Drehzahl gemacht.

Diese Prozedur ist nicht notwendigerweise auf eine Pilotanlage übertragbar, da ein hydraulisch besseres Anlagenkonzept möglich ist. Die Erhöhung der Temperatur senkt die Dichte und damit das Lösungsvermögen des Flüssiggases. Neben dem erhöhten Energiebedarf ist dies ein unerwünschter Effekt, da mehr Lösungsmittel für die gleiche Menge Extrakt benötigt wird.



Eine elegantere Variante zur Beschleunigung der Phasentrennung ist der Einsatz einer Zentrifuge. Die für Flüssigkeiten bestimmte Tellerzentrifuge erhöht die Trennkraft um ein Vielfaches. Die für diese Versuche notwendige Aufreinigung des Lipidextraktes (siehe 3.2.3) ist der bestehenden Apparatur geschuldet und lässt sich für den Pilotmassstab höchstwahrscheinlich vermeiden.

4.2 Gravimetrische Ausbeute

Die gravimetrische Ausbeute ist auf die Trockensubstanz bezogen und dient als einfache Beurteilung der Extraktionseffizienz. Die komplexere Variante vergleicht die extrahierte Lipidmenge mit dem maximal Lösungsmittel-extrahierbarem Anteil als Referenz (theoretischer Gesamtlipidgehalt). Auch dieser Referenzwert ist auf die Trockensubstanz bezogen, er bedarf einer drucklosen Soxhlet-Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel, klassischerweise n-Hexan oder Petrolether.

Tabelle 5: Fett- und Rohfettanteil von Frisch- und Extraktschlamm.

Kursiv dargestellt sind die Extraktionen mit *flüssigem Butangas* als Vergleich.

Substrat	Lösungsmittel	Gehalt normal extrahiert [g /g TS]	Gehalt normal extrahiert mit vorgängigem Säureaufschluss [g/g TS]
Eigene Messungen			
<i>Frischschlamm V10</i>	<i>Butan (Druckextraktion)</i>	<i>0.108</i>	
<i>Frischschlamm V11</i>	<i>Butan (Druckextraktion)</i>	<i>0.105</i>	
<i>Frischschlamm V13</i>	<i>Butan (Druckextraktion)</i>	<i>0.038</i>	
Frischschlamm V13	CycloHexan – Methanol 2:1 (drucklos)	0.114	
Frischschlamm V13	Petrolether 40-60 – Methanol 2:1 (drucklos)	0.111	
Frischschlamm	n-Hexan (siedend)	0.047	
Externe Messungen			
Frischschlamm V13	Petrolether 40-60 (drucklos)	0.024	0.058
Extraktschlamm V13	Petrolether 40-60 (drucklos)	0.065	0.064

4.2.1 Bestimmung des Referenzwertes «Gesamtlipidgehalt»

Die Bestimmung des Gesamtlipidgehaltes als Referenzwert mittels herkömmlicher druckloser Methode ergibt keine eindeutigen Resultate. Je nach Probenaufbereitung und Lösungsmittelgemisch werden für den Frischschlamm V13 Werte zwischen 2.4 % (entspricht 0.024 g/g TS) und 11.4 % erreicht.

Beim Frischschlamm steigert der vorgängige Säureaufschluss die extrahierbare Lipidmenge auf etwa das doppelte von 2.4 % auf 5.8 %. Beim Extraktschlamm V13 ist kein signifikanter Effekt durch



Säureaufschluss zu sehen. Alles zusätzlich aufschliessbare Material scheint durch die Flüssiggasextraktion schon extrahiert worden zu sein.

Die Extraktion mit einem Lösungsmittelgemisch unpolar/polar (Cyclohexan bzw. Petrolether/Methanol) erzielt höhere Werte, als die reine Petrolether Extraktion. Dabei können jedoch auch mehr nicht-veresterbare Stoffe herausgelöst werden (z.B. Sterole wie Cholesterin, Wachse). Ein Vergleich der Werte und damit die Berechnung der Effektivität der Extraktion ist aufgrund der unterschiedlichen Methoden (Lösungsmittelgemisch versus n-Hexan alleine) wenig aussagekräftig.

Für die Bestimmung des mit Lösungsmittel extrahierbaren Anteils ist längerfristig eine kombinierte, einstufige Methode denkbar, welche es zu entwickeln gilt. Üblicherweise wird in einem zweistufig Verfahren vorgegangen, d.h. zuerst erfolgt die Extraktion von Lipiden aus getrocknetem Probematerial, anschliessend die Veresterung von Lipiden zur Quantifizierung mittels GC. Bei einer Direkt-Veresterung wird die getrocknete Probe mit einem Gemisch aus Hexan/Methanol/Schwefelsäure am Rückfluss behandelt. Einerseits werden so Lipide extrahiert und gleichzeitig die Fettsäuren zu den jeweiligen Methylestern umgesetzt. Erste Versuche deuten auf die Machbarkeit eines solchen neuen Analyseverfahrens (Daten nicht aufgeführt).

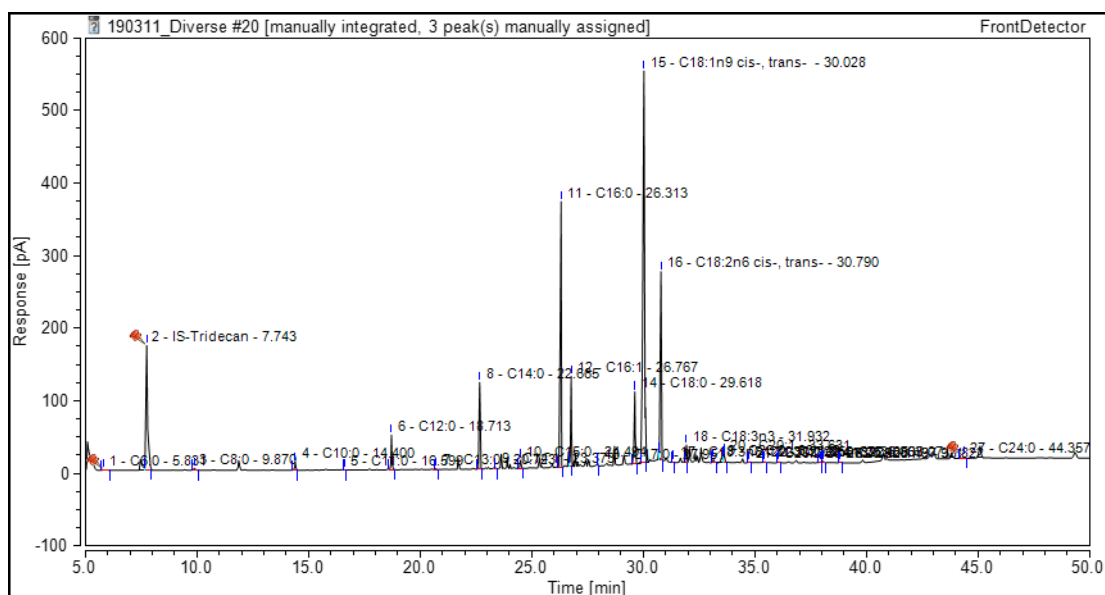
4.2.2 Bestimmung der Effektivität der flüssig/flüssig Druckextraktion

Abhängig vom Referenzwert für den Gesamtlipidgehalt ergibt sich für die flüssig/flüssig Druckextraktion aus Frischschlamm V13 eine Effektivität von 33 % bis 65 %. Unsicherheiten bestehen dabei sowohl in Bezug auf den Referenzwert als auch auf die absolute Menge an Extrakt. Aus diesem Grund wird für die vorliegenden Versuche die Bestimmung der Effektivität auf Basis des Lipidgehaltes im Frischschlamm als nicht aussagekräftig erachtet.

Beim herkömmlichen Bezug der Effizienz auf den TS-Gehalt zeigt sich ein grosser Unterschied von 10 % Extraktionseffizienz mit Flüssiggasmethode in der ersten Versuchsreihe V10 und V11 und 4 % in den nachfolgenden Extraktionen V13. Für diesen Unterschied liegt keine plausible Erklärung vor. Auffällig ist der deutliche tiefere TS-Gehalt der zweiten Schlammproben V13 (Tabelle 4). Der Einfluss des zeitlichen TS-Verlaufes und der variierenden Zusammensetzung des Klärschlammes scheint ein wichtiger Faktor zu sein, dem im zukünftigen Projektverlauf Beachtung geschenkt werden muss.

4.3 Charakterisierung Lipidextrakt

Die qualitative Charakterisierung des Lipidextraktes zeigt für eine Umweltprobe ein relativ sauberes Chromatogramm (Abbildung 38). C16- und C18-Fettsäuren zeigen die deutlichsten Signale. Zu bedenken ist, dass nur die derivatisierten, d.h. messtechnisch erfassbaren Substanzen angezeigt werden. Sterole und Wachse sind so nicht detektierbar.





In Tabelle 6 wird ersichtlich, dass vom Lipidextrakt etwa 1/3 der Masse veresterbar, d.h. zu Biodiesel umwandelbar sind. Nicht veresterbares Material kann z.B. (Chole-)Sterole, langkettige Alkane, Wachse, etc. beinhalten. Vom veresterbaren Material besteht der Grossteil (88%) aus C16- und C18-Fettsäuren, was für die Biodieselproduktion günstig ist (Abbildung 39).

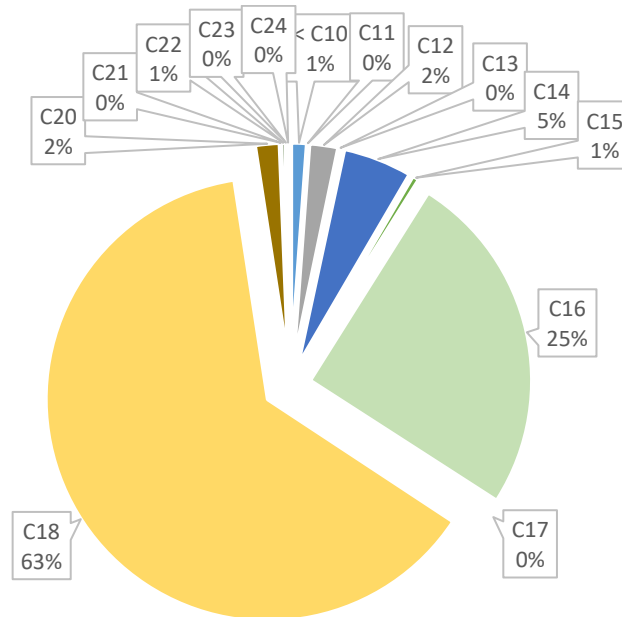


Abbildung 39: Zusammensetzung des veresterbaren Anteils des Lipidextraktes

GC-(MS) ist im Vergleich zu GC-(FID) die zu favorisierende Technik, da auch unbekannte Substanzen relativ zuverlässig analysiert werden können. So bietet diese den Vorteil, dass in der Probe enthaltene spezielle Methylester aufgrund des Massenspektrums identifiziert werden können, selbst wenn zu Beginn kein Vergleichsstandard verfügbar ist. In einigen Proben konnten Unterschiede von etwa 10 % zwischen effektiv identifizierten (mit Standard abgeglichen) und weiteren identifizierten Methylestern erkannt werden (Daten nicht aufgeführt).

Ein wesentliches Augenmerk gilt der sorgfältigen Probenvorbereitung insbesondere der Derivatisierung zum Methylester.

4.4 Phosphorgehalte

Es besteht statistisch kein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen an totalem Phosphor vom Frisch- und Extraktschlamm (Tabelle 7). Die P-Konzentration im Lipidextrakt ist deutlich abgereichert.

Tabelle 7: Messwerte Phosphorgehalt der drei Fraktionen bezogen auf Trockensubstanz

Substrat	Phosphorgehalt P _{tot} [mg/kg TS]
Frischschlamm	18'597 ± 857
Extraktschlamm	19'072 ± 219
Lipidextrakt	4'145 ± 75



Diese Werte sind insofern mit einer Unsicherheit behaftet, da keine für den Lipidextrakt repräsentative Probenahme aufgrund geringem Probenvolumen möglich war.

4.5 Schwermetallgehalte

Nur Kupfer und Zink konnten im Rahmen dieser Messreihe zuverlässig gemessen werden (Tabelle 8). Die anderen Schwermetalle liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Es besteht statistisch kein signifikanter Unterschied zwischen den Konzentrationen verschiedener Schwermetalle in Frisch- und Extraktschlamm (Tabelle 8). Im Lipidextrakt sind die Schwermetalle Cu und Zn deutlich angereichert.

Tabelle 8: Konzentration Schwermetalle bezogen auf die Trockensubstanz.

Kursive Werte sind nicht zuverlässig, da unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0.1 mg/L

Substrat	Cadmium Cd	Kupfer Cu	Nickel Ni	Blei Pb	Zink Zn
	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]
Frischschlamm	<i>1.2 ± 0.7</i>	174.8 ± 6.8	3.9 ± 1.3	7.9 ± 4.2	287.2 ± 3.2
Extraktschlamm	<i>1.3 ± 0.8</i>	178.4 ± 0.8	5.4 ± 1.3	9.3 ± 5.8	310.7 ± 2.6
Lipidextrakt		87.0 ± 1.6			<i>12.0 ± 0.7</i>

4.6 Biomethanpotenzial der Fraktionen

Die nach der Flüssiggasextraktion erhaltene Menge an Extraktschlamm reichte für eine TS/oTS-Bestimmung nicht aus, weshalb die Berechnung des spezifischen Methanertrags auf die organische Trockenmasse bezogen nicht möglich ist. Von diesem Material wurde zwar ein Teil für weitere Analysen gefriergetrocknet, jedoch ist diese Trocknungsmethode für die Bestimmung des TS nicht aussagekräftig, da das gebundene Wasser nicht vollständig entfernt werden kann. Mit diesem behelfsmässigen TS/oTS würden die spezifischen Methanerträge unterschätzt. Der Vergleich der spezifischen Methanerträge basiert daher auf der Bezugsgrösse FS = Frischsubstanz.

Der spezifische Methanertrag des Frischschlammes kann als absolute Grössenordnung herangezogen werden. Dieser liegt bei 525 NL/kg FS (Abbildung 40).

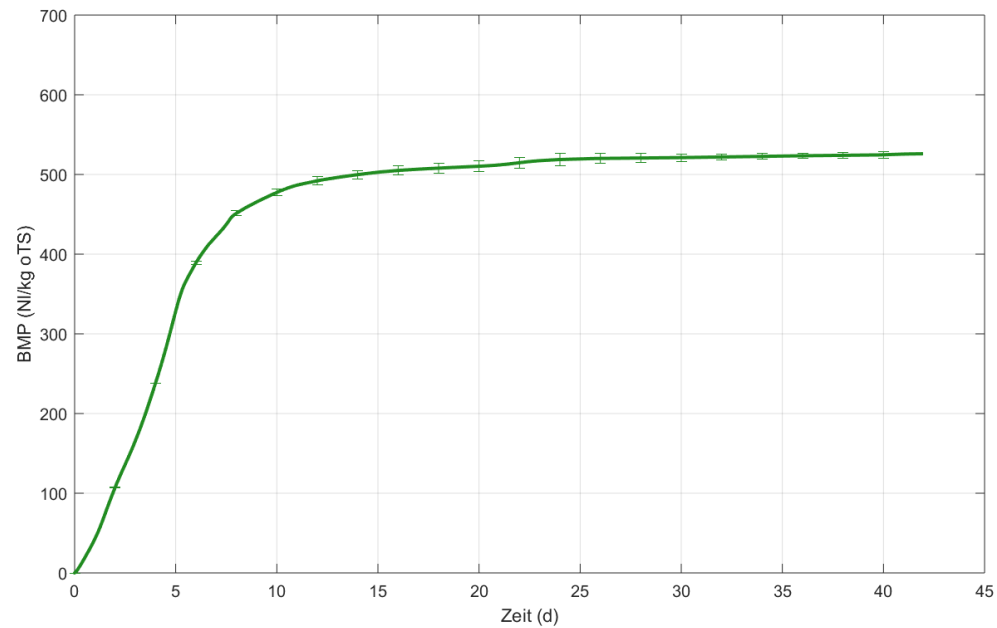


Abbildung 40: Spezifischer Methanertrag des eingesetzten Frischschlammes

Um den Einfluss der Lipidextraktion auf den Methanertrag von Extraktschlamm zu erfassen, bietet sich wie erwähnt der Vergleich des spezifischen Methanertrags bezüglich der Frischmasse an (Abbildung 41).

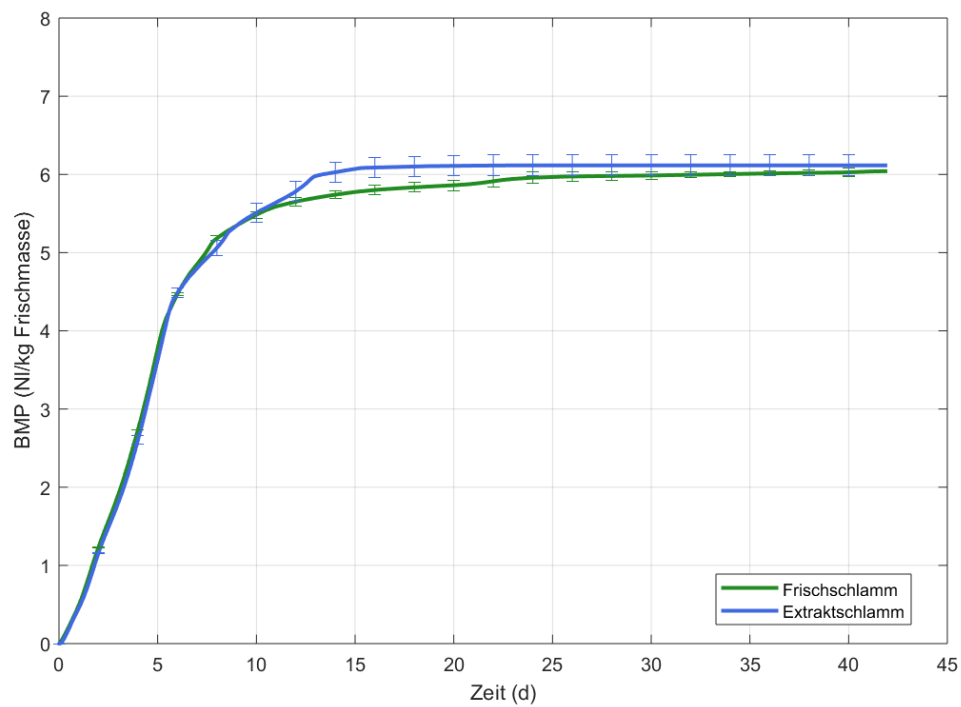


Abbildung 41: Spezifischer Methanertrag von Frisch- bzw. Extraktschlamm auf Frischmasse bezogen



Während des gesamten Abbauersuchs über 42 Tage besteht kein signifikanter Unterschied des Methanbildungspotenzials zwischen den beiden Schlämmen. Die Biogasbildung von Frischschlamm und von extrahiertem Schlamm bezogen auf die Frischsubstanz nach 42 Versuchstagen ist praktisch identisch (Tabelle 9).

Tabelle 9: Spezifischer Methanertrag von Frisch- bzw. Extraktschlamm auf Frischmasse bezogen

Substrat	Methangasertrag [NL/kg FS]
Frischschlamm V13	6.0 ± 0.05
Extraktschlamm V13	6.1 ± 0.13

Im Bereich der typischen hydraulischen Verweilzeiten im Faulturm von ca. 20 d ist daher kein Minderertrag an Methan resp. Biogas zu erwarten. Ebenso ist keine Hemmung des anaeroben Abbaus durch den extrahierten Schlamm ersichtlich.

4.7 Massenbilanzierung

In der nachfolgenden Abbildung 42 sind die Messwerte (Konzentrationen) dargestellt, sowie die Frachten für die Frischsubstanz (FS), Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS), Gesamt-Phosphor (P), Kupfer (Cu) und Zink (Zn) bilanziert.

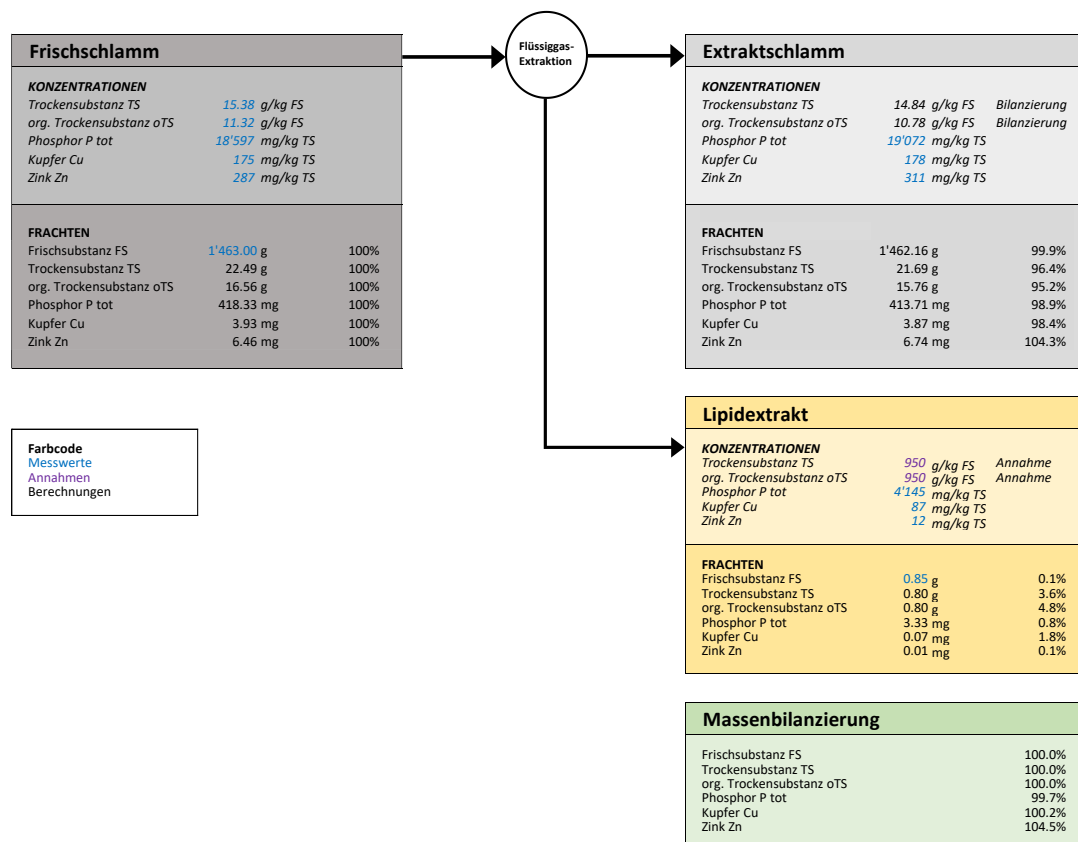


Abbildung 42: Massenbilanz anhand des Beispiels der Flüssiggasextraktion Versuch V13.



Aufgrund der kleinen Probemenge konnte der TS- und oTS-Gehalt des Lipidextrakts nicht gemessen werden. Es wurde angenommen, dass der Lipidextrakt keine anorganische Trockensubstanz beinhaltet ($\text{oTS} = \text{TS}$) und 5 Gew.% Wasser enthält ($\text{TS} = 0.95 \cdot \text{FS}$).

Die FS-, TS- und oTS-Frachten des Extraktschlammes wurden als Differenz aus den Werten des Frischschlammes und des Lipidextrakts berechnet.

Die Massenbilanzen von P, Cu und Zn gehen relativ gut auf. Aufgrund der verhältnismässig kleinen Lipidextrakt-Fraktion sind diese jedoch hauptsächlich von den Konzentrationen des Frisch- und Extraktschlammes abhängig.

5 Schlussfolgerungen

In Bezug auf den im Kapitel 1 **Fehler! Textmarke nicht definiert.** beschriebenen *Umfang von Projektphase 1, Punkte a) bis e)* ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

5.1 Beurteilung der Effektivität der Lipidextraktion

a) Verifikation Flüssig-Flüssig-Extraktion (AP2.1)

Nachweis, dass sich flüssiger Klärschlamm (Rohschlamm/ Faulschlamm) im Labormassstab (<1 L) durch Extraktion mit Butan unter Druck in eine Flüssig- und in eine Lipidfraktion auftrennen lässt. Quantifizieren der beiden Phasen. Chemische Charakterisierung der Lipidphase (Triglyceride, Totaler Kohlenstoff).

Die Quantifizierung der Extraktion wurde gravimetrisch durchgeführt, wobei die Mengen von Frischschlamm und Lipidextrakt gemessen wurden. Die Massenbilanzierung des Gesamt-Phosphors, von Kupfer und Zink dienten der Verifizierung dieser Ergebnisse.

Die durchgeführten Extraktionen in den Versuchen V 8 bis 13 fanden unter Bedingungen statt, welche den Extraktionsbedingungen des beabsichtigten technischen Prozesses entsprechen. Extrahiert wurde Frischschlamm einer kommunalen ARA mit einer tiefen TS-Konzentration von 1.5 - 2.5 % FM. Die Extraktion fand mit dem flüssigem Extraktionsmittel Butan unter Druck (5-8 bar) bei Temperaturen von 30 °C - 60 °C unter stetigem Rühren statt. Die Phasentrennung erfolgte primär durch die Gravitation und wurde durch Dampfblasen des siedenden Gases sowie leichtem Rühren unterstützt. Es wurde keine Lösungsmittelrückgewinnung durchgeführt und die Menge an Extraktionsmittel ist noch nicht optimiert.

Aufgrund der hier dargelegten Resultate der Flüssig-Flüssig-Extraktion von kommunalem Primärschlamm mittels Flüssiggas unter Druck und der erreichten gravimetrischen Ausbeuten der Lipidphase konnte der grundsätzliche Nachweis der Machbarkeit gemäss AP2.1 (*Proof of Concept*) für Frischschlamm klar erbracht werden.

Kann die extrahierte Phase als Lipidfraktion charakterisiert werden?

Die chemische Charakterisierung der Lipidfraktion ist qualitativ erfolgt. Die Ergebnisse der ZHAW-internen Untersuchungen und der durch ein externes, akkreditiertes Labor durchgeführten Analysen sind zum Teil deckungsgleich, oft aber auch widersprüchlich.



Die qualitative Charakterisierung der Lipidfraktion weist auf einen Anteil von ca. 31 % veresterbaren Komponenten hin. Gegen 90 % davon liegen als langkettige und für die Biodieselproduktion gut geeignete Fettsäuren vor.

Die Effektivität der Lipidextraktion auf Basis des totalen Lipidgehaltes liegt abhängig vom Referenzwert zwischen 33 % und 65 %.

Die Berechnung der Effektivität der flüssig/flüssig Druckextraktion auf Basis des mit herkömmlichen, drucklosen Methoden analysierten totalen Lipidgehaltes im Frischschlamm als Referenzwert ist bisher nicht aussagekräftig. Sowohl die intern als auch die extern durchgeführten Bestimmungen des theoretischen Lipidgehaltes zeigen eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel und von der Probenvorbereitung. Die analytische Definition der Bezugsgrösse «theoretischer Gesamtlipidgehalt» muss im weiteren Verlauf des Projektes präzisiert werden.

Liegt die Ausbeute der Flüssigextraktion in einem Bereich, welcher sich aufgrund von Literaturdaten erwarten lässt?

Die mittels Flüssiggas extrahierte Phase wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels mittels Aceton gewaschen und mittels Filtration von Restschlammpartikeln gereinigt. Der verbleibende Lipidrückstand wurde gravimetrisch bestimmt und in Verhältnis zum eingesetzten Trockenrückstand gesetzt.

Die gravimetrische Analyse der extrahierten Lipidphase mehrerer Versuche ergibt eine Ausbeute von bestenfalls 10 - 11 % resp. 100 – 110 g Lipide / kg Trockensubstanz. Diese Ausbeuten liegen um einen Faktor 2 höher, als die bisher drucklos erreichten Ausbeuten mit Hexan (4.7 %) sowie um einen Faktor 2 tiefer, als vergleichbare Literaturwerte aus kommunalem Primärschlamm (ca. 20 %).

Unter Berücksichtigung der methodischen und apparativen Ungenauigkeiten liegen die erzielten Lipidausbeuten in einem mit Literaturwerten vergleichbaren Bereich.

Die berechnete Effektivität der Extraktion auf Basis der oTS im Frischschlamm beträgt ca. 5 % (0.048 g Lipid / g oTS).

Der aus der Literatur bekannte Bezug der Lipidausbeute auf den TS-Gehalt im Frischschlamm beträgt im diesem Versuch 3.8 %. Dieser Wert ist signifikant tiefer, als bei vorherigen Versuchen (ca. 11 %) und wird auf die unterschiedlichen Qualitäten des Frischschlammes zurückgeführt. Der Fettanteil im Einsatzschlamm hat also grosse Auswirkung auf die erzielbare Ausbeute.

Der Nachweis, dass sich der Frischschlamm in eine mengenmässig geringe, stark lipidhaltige Fraktion (Lipidextrakt) und einen mengenmässig und qualitativ kaum veränderten Extrakttschlamm aufteilen lässt, wurde durch mehrere flüssig/flüssig Druckextraktionen erbracht.

Die chemische Charakterisierung des Lipidextraktes zeigt einen eher geringen Anteil von ca. einem Drittel direkt veresterbarer Komponenten, diese liegen in einem für die Biodieselproduktion geeigneten Spektrum vor.

Die Effektivität der Lipidextraktion ist unabhängig von der Bezugsgrösse (TS / oTS / Gesamtlipidgehalt) im Vergleich zu früheren Versuchen und zu Literaturwerten im tiefen bis mittleren Bereich.



5.2 Aussagen zur Phosphor-Rückgewinnung

b) Aussagen zur Phosphor-Rückgewinnung

Analytische Bestimmung der P-Gehalte (P_{tot} / $PO_4\text{-P}$) der verschiedenen Fraktionen, P-Bilanzierung und qualitative Beurteilung von P-Rückgewinnungspfaden.

Die Phosphor-Bilanzierung der Extraktion wurde mittels analytischer Bestimmung von P_{tot} in sämtlichen Fraktionen durchgeführt.

Die Konzentration von P_{tot} im Lipidextrakt ist im Vergleich zum Frisch- und Extraktschlamm um ca. einen Faktor 5 tiefer. Es findet also keine Anreicherung von P im Lipidextrakt statt.

Bezogen auf die Frachten geht ca. 1% des Phosphors im Frischschlamm in die Lipidextrakt-Fraktion, die restlichen 99% verbleiben im Extraktschlamm.

In der Lipidfraktion liegt eine deutliche Abreicherung von Phosphor vor. Für die Weiterverarbeitung zu Biodiesel muss nicht mit erhöhten oder kritischen Phosphorkonzentrationen resp. Frachten gerechnet werden.

Für die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm stehen entsprechend alle Verfahren im Vordergrund, welche auf flüssigem, entwässertem oder getrocknetem Schlamm oder dessen Verbrennungsrückständen basieren. Eine P-Rückgewinnung aus der extrahierten Lipidfraktion ist nicht zielführend.

5.3 Aussagen zur Verfrachtung von Schadstoffen

c) Aussagen zur Verfrachtung von Schadstoffen

Analytische Bestimmung der Schwermetallgehalte (gemäss ChemRRV) der verschiedenen Fraktionen, Bilanzierung.

Sämtliche Fraktionen werden auf fünf verschiedene Schwermetalle analysiert. Während für Kupfer und Zink zuverlässige Messwerte ermittelt werden konnten, waren die Konzentrationen für Cadmium, Nickel und Blei unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Kupferkonzentration im Lipidextrakt war ca. halb so gross, wie diejenige im Frisch- und Extraktschlamm. Bei Nickel waren die Konzentrationen in den Schlämmen rund 25-mal höher, als diejenige im Lipidextrakt.

Die Massenbilanz für die beiden zuverlässig ermittelten Schwermetalle Kupfer und Zink zeigt, dass beim Kupfer ca. 2% der Fracht in den Lipidextrakt verlagert wird während 98 % im Extraktschlamm verbleibt. Nickel verbleibt zu annähernd 100 % im Extraktschlamm.

In der Lipidfraktion liegt keine Anreicherung, sondern eine Abreicherung von Schwermetallen vor. Für die Weiterverarbeitung zu Biodiesel muss nicht mit erhöhten oder kritischen Schwermetallkonzentrationen resp. Frachten gerechnet werden.

5.4 Aussagen zur Auswirkung des Verfahrens auf den Klärschlamm

d) Aussagen zur Auswirkung des Verfahrens auf den Klärschlamm

Durchführen von standardisierten BMP Tests der rohen und der extrahierten wässrigen Fraktionen, Beurteilung der Veränderung der Gasproduktion durch mesophile Faulung.



Die standardisierten Biomethanpotenzial-Tests (BMP) des Frisch- und Extraktschlammes zeigten keinerlei Unstimmigkeiten. Der zeitliche Verlauf der Methanproduktion war wie erwartet, das Inokulum war aktiv und an die Substrate adaptiert.

Die Grössenordnung der Biomethanbildung stimmt mit den Erfahrungswerten überein, wobei die gemessenen 525 NL/kg oTS im Frischschlamm eher am oberen Ende des Erfahrungsbereichs liegen. Die Biogasbildung des Frisch- und Extraktschlammes unterscheiden sich kaum. Aufgrund der Massenbilanzierung der organischen Trockensubstanz ist zu erwarten, dass aufgrund der Extraktion des organischen Lipidanteils ein Biogasminderertrag im Extraktschlamm von ca. 5 % zu erwarten ist. Dies konnte in den Versuchen nicht bestätigt werden.

Die Schlammqualität des extrahierten Schlammes wird in Bezug auf seine anaerobe Abbaubarkeit und die Methanproduktion nicht massgeblich verändert. Im Faulturm ist bei der Vergärung von gemischtem Frischschlamm mit einer gleich bleibenden Biogasproduktion zu rechnen.

Ob die zu erwartende theoretische Minderproduktion an Methan infolge Extraktion der Lipidfraktion durch eine infolge Extraktion verbesserte Abbaubarkeit kompensiert wird, ist nicht erwiesen.

5.5 Aussagen zur erwarteten Qualität des Biodiesels

e) Aussagen zur zu erwartenden Qualität des Biodiesels

Analytische Bestimmung qualitätsbestimmender Parameter der Lipidfraktion (Salzgehalt, pH, Wassergehalt, Triglyceride, weitere?), Beurteilung der Tauglichkeit zur Umesterung resp. der Notwendigkeit einer Aufreinigung.

Um Aussagen über die Tauglichkeit der extrahierten Lipidfraktion für die technische Biodieselproduktion zu erhalten, ist vorgesehen, massgebliche Analyseparameter anzuwenden, wie sie von Schweizer Biodieselproduzenten (Halfin Biodiesel, Wollerau SZ / Humbel Biodiesel, Stetten AG) zur Eingangskontrolle von Rohmaterial angewandt werden. Als typische und aussagekräftige Parameter erweisen sich dabei

- Die Titration der freien Fettsäuren mittels NaOH auf pH = 8.5
- Die quantitative Bestimmung des Wassergehaltes mittels Titration nach Karl Fischer

Diese beiden Methoden sind in den ZHAW Labors direkt verfügbar, benötigen jedoch Probemengen von mehreren Millilitern. Diese Methoden konnten zur Analyse der bisher produzierten Lipidextrakte daher nicht angewendet werden. Sie kommen bei Weiterführung der Extraktionen im grösseren Massstab zum Einsatz.

- Die photometrische Bestimmung des Gehaltes an Glycerin und Triglyceriden mittels Küvettentests.

Diese Methode wird üblicherweise zur zusätzlichen Qualitätsbestimmung von Biodiesel eingesetzt und weniger zur Beurteilung von Rohmaterialien. Die Methode kommt mit geringen Probemengen aus und es ist vorgesehen, sie im weiteren Projektverlauf zur Beurteilung der Extrakte einzusetzen resp. zu adaptieren. Ebenfalls soll die Bestimmung über Gaschromatografie etabliert werden, welche für kleinsten Mengen geeignet ist.

Die qualitätsbestimmenden Parameter zur Beurteilung der Tauglichkeit der Lipidfraktion sowie die anzuwendenden Methoden sind bekannt. Die Messungen wurden aufgrund der bisher zu



geringen absoluten Lipidmengen nicht erhoben, sie werden im weiteren Projektverlauf zu Qualitätsbestimmung eingesetzt.

6 Ausblick

6.1 Ausblick auf weitere Teilschritte von AP2

Sowohl die durchgeführten Laborversuche als auch die Literaturrecherche haben Hinweise auf die Art der Durchführung weiterer Arbeitsschritte von AP2 Extraktion im Labormassstab ergeben. Diese Hinweise werden hier kurz dokumentiert. Tabelle 10 zeigt die für AP2 Extraktion massgeblichen Teilschritte, welche im Labormassstab durchgeführt werden.

Tabelle 10: Laborrelevante Teilschritte von AP2

Nr.	Teilschritt	Dauer [mt]	Masstab
2.1	Verifikation Flüssig-Flüssig-Extraktion	2	Labor
2.2	Zusammensetzung des Lösungsmittels	1	Labor
2.3	Dauer der Stoffübertragung	1	Labor
2.4	Optimierung der Durchflussgeschwindigkeit	2	Pilotanlage
2.5	Emulsionsbildung im primären Lösungsmittel	1	Labor
2.6	Bestimmung der Lösungsmittelmenge	3	Labor
2.7	Optimaler Druck, Fließgeschwindigkeit und Rohrdurchmesser	3	Pilotanlage
2.8	Optimierung durch statische Mischer	3	Pilotanlage
2.9	Einbringung des Extraktionsmittels (über Einspritzdüsen)	6	Pilotanlage
2.10	Bestimmung der Extraktionsmenge über die Zeit	1	Pilotanlage
2.11	Untersuchung des Druckverlaufs im System	2	Pilotanlage
2.12	Optimierung der Übergangstemperatur	2	Pilotanlage
2.13	Übergang unter Druck	1	Pilotanlage
2.14	Biomethanpotential Extraktionsrückstand	3	Labor
2.15	Begleitende Laborversuche	Kont.	Labor

6.1.1 Zusammensetzung des Lösungsmittels

Die im Labormassstab durchgeführten Extraktionen wurden mit einem kommerziell erhältlichen Flüssiggasgemisch aus n-Butan (<30 Vol%), i-Butan (<75 Vol%) und Propan (1- 2 Vol%) durchgeführt. Da bisher keine anderen Gemische an Flüssiggas zur Verfügung standen, kann aus den bisherigen Laborversuchen keine experimentell bestätigte Aussage zur optimalen Zusammensetzung des Extraktionsmittels gemacht werden. Propan resp. Butan / Propan Gemische als Lösungsmittel scheinen sinnvoll zu sein.



Aufgrund der Ergebnisse der Literaturrecherche (Kapitel 2.1 und 2.2) ist anzunehmen, dass das verwendete Butan / iso-Butan-Gemisch bereits zu den vielversprechendsten gehört. Butan oder iso-Butan zeigen bei Drücken von 10 bar und ca. 30 °C die besten physikalischen Eigenschaften für diesen Prozess. Butan hat gegenüber Propan den Vorteil, dass der Dampfdruck und die Löslichkeit in Wasser tiefer und die Dichte und somit das Lösungsvermögen höher sind. Zur Verbesserung der Extraktion sind Variationen des Drucks zwischen 0 – 20 bar Überdruck und der Temperatur zwischen 5 °C – 60 °C angezeigt. Höhere Drücke erhöhen die Dichte des Flüssiggases wodurch dieses ein besseres Lösungsvermögen für Lipide aufweist. Es besteht jedoch zwischen Druck- und resultierender Dichteerhöhung ein Grenznutzen. Ebenfalls ist die erhöhte Löslichkeit von Extraktionsgas in der Schlammphase zu berücksichtigen.

6.1.2 Emulsionsbildung im primären Lösungsmittel

Zu Beginn der Versuche bestand die Einschätzung, dass sich Schlammpartikel absetzen und die Lipidphase nach der Phasentrennung verunreinigen könnten. Dabei wurde davon ausgegangen, dass aufgrund des grossen Dichteunterschieds der Phasen einerseits eine klare Phasentrennung stattfindet, andererseits sich die Schlammpartikel der unteren Wasserphase zuschlagen, dort sogar zu Boden sinken.

Aufgrund der Versuche wird jedoch ein anderes Verhalten aufgezeigt: Die Schlammflocken schwimmen auf und sammeln sich in einer Art Zwischenphase an. Dies beeinträchtigt eine scharf getrennte Phasengrenze und somit auch die saubere Abtrennung der mit Lipiden beladenen Flüssiggasphase.

Die Phasentrennung von wässriger Schlammphase und lipidhaltiger Lösungsmittelphase erweist sich als Herausforderung. Aufgrund der gläsernen Versuchsanlage konnte eine Phasentrennung klar erkannt werden. Gelöstes bzw. emulgiertes Flüssiggas hat jedoch Auswirkungen auf die Dichteverhältnisse und beeinflusst somit die Phasentrennung. Extrahierter flüssiger Schlamm bildet eine komplexe Emulsion mit Flüssiggas. Es findet keine durchgängig spontane Phasentrennung wie beim Gemisch Wasser / Flüssiggas statt. Es muss durch Rühren und / oder Siedebewegung nachgeholfen werden. Die Erhöhung der Trennkraft durch Zentrifugation ist ebenfalls vielversprechend.

Entgegen den Erwartungen aufgrund von Literaturdaten besteht eine beträchtliche Löslichkeit von Flüssiggas in Schlamm. Die Löslichkeit vom Extraktionsgas wird durch die erhöhten Druckbedingungen verstärkt, sodass während und nach der Phasentrennung ein wesentliches Nachgasen, bzw. Schäumen der Schlammphase besteht. Für die technische Umsetzung bedeutet dies zumindest einen erhöhten Aufwand zur Strippung und Rückgewinnung des Gases. Wenn die extrahierte Schlammphase in die Faulung weitergeleitet würde, bestünde ein stetig zu ergänzender Verlust an Extraktionsgas, was erhebliche zusätzliche Kosten verursacht. Unter Umständen sind erhöhte sicherheitstechnische Massnahmen für die Weiterverarbeitung nötig (z.B. in einem Stapeltank).

Die ausgearbeitete Trennvariante mit Abführen der oberen Flüssiggasphase über ein Tauchrohr funktioniert nur, wenn eine saubere Phasentrennung besteht und war zuerst nicht mit Erfolg gekennzeichnet. Aufgrund des hohen Dichteunterschiedes von Wasser / Flüssiggas von ca. 400 kg /m³ müsste die Phasentrennung dieses Gemisches einwandfrei funktionieren. In Versuch 7 konnte nachgewiesen werden, dass sich die beiden Phasen innert weniger Sekunden etablieren. Auch verschiebt sich die Phasengrenze nicht, d.h. das Lösungsvermögen von Flüssiggas in reinem Wasser unter Druck ist gering.

Anders verhält sich Frischschlamm; So nimmt das Volumen der unteren wässrigen Schlammphase um etwa 10-15 % zu und verschiebt die Phasengrenze dementsprechend nach oben. Aufgrund der gemachten Erfahrung, beeinflussen also Eigenschaften und/oder Inhaltsstoffe des Schlammes die statische Trennung der beiden Phasen negativ.



Die Extraktion mit Hexan zeigt ebenfalls das problematische Verhalten der Phasentrennung auf. Es bildet sich nur dann eine klare Phasengrenze, wenn etwas Bewegung besteht, sei dies durch Rühren oder Sieden.

Entscheidend ist das Entwickeln eines robusten Prozesses, der mit wechselnden Eigenschaften der Schlämme und die dementsprechend unterschiedlichen Trenneigenschaften abfangen kann. Die Sicherstellung einer guten Phasentrennung ist wichtig, damit Ausbeute und Reinheit der extrahierten Lipide stimmen.

Das Problem von Netzmitteln und deren negativen Einfluss auf Phasentrennungen wurde aufgezeigt (Kap. 2.8). In Schlamm aus Abwasser sind eine bedeutende Menge Netzmittel vorhanden die Probleme bieten können. Vielleicht sind die bisherigen negativen Versuchsergebnisse diesem Umstand zuzuschreiben.

6.1.3 Einzusetzende Schlammqualität und deren Vorbehandlung

Basierend auf den wenigen Literaturdaten zur Extraktion von Lipiden aus kommunalen Schlämmen kann nach wie vor geschlossen werden, dass Vorklärschlamm ohne Überschussschlammanteil resp. Primärschlamm mit einem geringen Anteil an biologischem Überschussschlamm für die Extraktion deutlich besser geeignet sind und höhere Lipidausbeuten erwarten lassen. Gegenüber Schlämmen mit einem Anteil an Überschussschlamm lassen ausgefaulte Faulschlämme nochmals geringere Lipidausbeuten erwarten. Konzentriertere Schlämme mit höheren TS Konzentrationen sind aufgrund des geringeren Wassergehaltes besser für die Lipidextraktion geeignet.

Nachfolgend eine Einschätzung, welche Vorbehandlung des Schlammes für eine Extraktion sinnvoll erscheint.

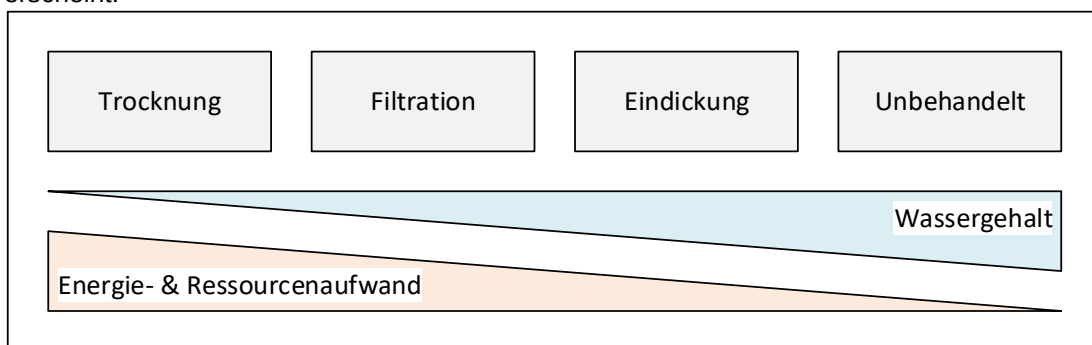


Abbildung 43: Verschiedene Methoden zur Vorkonditionierung der Einsatzschlämme

Trocknung

Eine vorgängige Trocknung ist aus energetischer und wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll (Olkiewicz, Torres, Jiménez, Font, & Bengoa, 2016). Die Gesamtenergiebilanz des Biodiesels wird stark negativ beeinflusst. Auch kann eine Trocknung nachteilige Effekte auf die Biodieselausbeute haben. Wesentliche Vorteile bestehen darin, dass dies ein praxistaugliches Verfahren wäre und auch bedeutend weniger Störeffekte auf die Extraktion einwirken.

Filtration

Eine vorgängige Filtration ist mit niedriger Priorität zu verfolgen, wenn nicht ganz ausser Acht zu lassen. Schlamm ist eine komplexe Matrix, die sich nur schlecht entwässern lässt. Ein Einsatz von Flockungsmitteln ist unabdingbar, was zusätzlicher Ressourceneinsatz und Kosten nach sich zieht.



Flockungsmittel würden an zwei Stellen ins System gebracht, da der Faulschlamm zur Entwässerung und Trocknung weiterhin geflockt werden muss.

Dann stellt sich die Frage, wie die extrahierten Feststoffe weiterverwendet werden sollen. Für eine weitere Ausfäulung mit bestehender Anlagentechnik haben diese einen eher ungünstigen Trockensubstanzgehalt und es können brennbare Gase auftreten, was erhöhte Aufwendungen für Sicherheit und Emissionsvermeidung nach sich zieht.

Eindickung

Den Schlamm in eingedickter Form zu extrahieren ist sicher vorteilhaft. Ein höherer Trockensubstanzgehalt senkt die Massenströme wodurch Extraktionseffizienz und Energieaufwände optimiert werden. Nachteilig könnte eine dafür notwendige, komplexere Anlagentechnik sein. Des Weiteren könnte die schon kritische Phasentrennung negativ beeinflusst werden. Ein TS Gehalt von 5 – 10 % in mechanisch eingedickten Schlämmen wird als optimal für die Lipidextraktion erachtet.

Unbehandelt

Nicht vorbehandelten Schlamm zu extrahieren ist wahrscheinlich nicht sehr sinnvoll. Es gibt Hinweise, dass ein hoher Wassergehalt einen negativen Einfluss auf die Extraktionswirkung von Flüssiggas hat.

6.2 Ausblick auf die Pilotierung

6.2.1 Machbarkeit und Pilotierungsvorbereitung

Die Resultate deuten auf die grundsätzliche Machbarkeit des Verfahrens hin. Die chemische Zusammensetzung des veresterbare Anteils im Lipidextrakt ist tauglich für die Biodieselproduktion. Das Mengenpotenzial rechtfertigt eine Pilotierung. Die Schwermetalle und der Phosphor verbleiben überwiegend in der Schlammfraktion. Hinsichtlich des anaeroben Abbaus wird Schlamm durch die Extraktion nicht wesentlich verändert. Eventuelle positive Effekte bei der anaeroben Vergärung sind sehr interessant. Es besteht die Möglichkeit, dass durch die Entfernung langkettiger Fettsäuren etwaige Hemmeffekte durch diese vermindert werden.

Auf jeden Fall wird mehr Probematerial benötigt, um den Prozess analytisch besser beurteilen zu können. Wichtig ist die Beurteilung des jährlichen Verlaufes des Trockensubstanzgehaltes sowie der stofflichen Zusammensetzung des Frischschlammes. Eine Pilotanlage, die genügend Flexibilität bietet, kann diese Forderung erfüllen.

Weitere Versuche zur maximalen Ausbeute von biodieseltauglichen Lipiden aus dem Frischschlamm sind parallel zur Pilotierung auch im Labormassstab durchzuführen. Abhängigkeiten zwischen der Ausbeute und der sich zeitlich und örtlich verändernden Frischschlammqualität sind zu suchen.

Ein stabiler und optimierter Extraktionsprozess im Pilotmassstab ist eine geeignete Grundlage für eine weitere Beurteilung zur Tauglichkeit des Gesamtverfahrens. Ob bereits auf den vollen angepeilten Durchsatz abgezielt werden soll, ist zu bedenken.

Die Extraktionseffizienz ist im Laborversuche noch zu inkonstant, weshalb die Anlagentechnik der Pilotanlage unbedingt variabel gestaltet werden muss.

Die Phasentrennung ist der kritischste Verfahrensschritt. Dieser muss verbessert werden. Entweder thermisch, wie bisher im Labormassstab mittels siedendem Gas, welches die Phasengrenze stört und die Phasenbildung fördert, oder mittels Tellerzentrifuge. In einer Pilotanlage ist letztere Lösung zu bevorzugen, da weniger Wärme bzw. insbesondere Kühlung nötig ist. Falls eine Tellerzentrifuge zum Einsatz kommen soll, dann ist eine Anlage wie in Abbildung 44 denkbar.

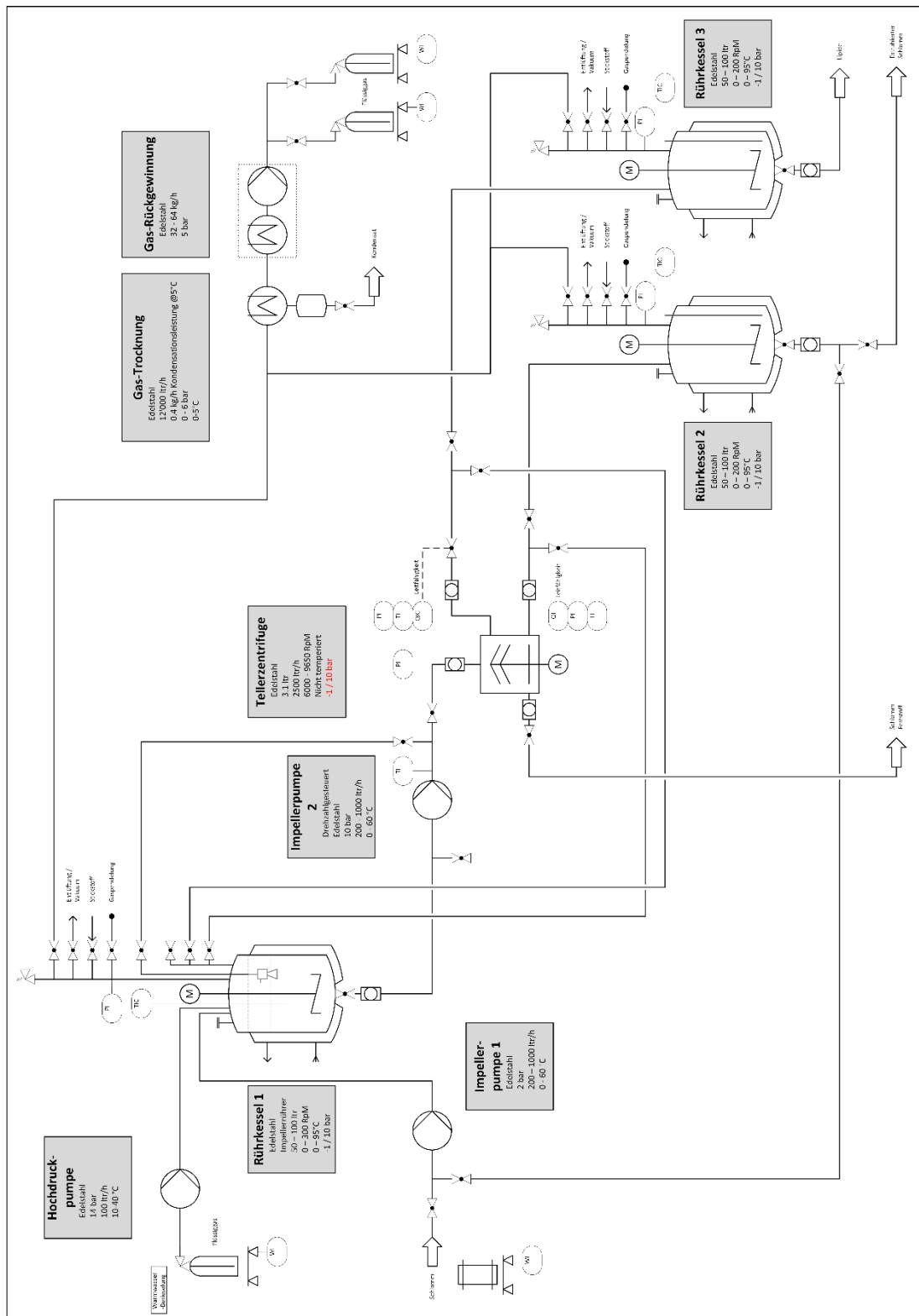


Abbildung 44: Einstufige Extraktionsanlage, diskontinuierlicher Betrieb



Die ZHAW-interne Analytik muss erweitert werden. Der Zugriff auf externe Analytik-Dienstleistungen ist nicht per se erfolgsversprechend. Für die Beurteilung des Verfahrens ist eine vergleichsweise komplexe Analytik notwendig, die von externen Dienstleistungslabors nicht ohne Weiterentwicklung bzw. Anpassung der Standardmethoden angeboten werden kann. Die ZHAW-intern entwickelten Analysemethoden bieten eine gute Grundlage zur weiteren Beurteilung des Verfahrens, weisen jedoch auch noch Optimierungsbedarf auf.

Die Idee, einen gemäss Stand der Technik aufwändigen und energetisch unvorteilhaften Trennungsprozess von «Öl aus Schlamm» durch Flüssiggasextraktion zu bestreiten, ist nach wie vor bestechend. Flüssiggasextraktionen stellen eine zukunftsweisende Technologie dar, die auch in anderen Anwendungen ein grosses Potenzial bieten und es wert sind, einen vertieften Blick darauf zu richten.

6.2.2 Bewertung Aussagen der Laborversuche hinsichtlich der Projektziele

Effektivität

Die Effektivität der Lipidextraktion liegt zwischen 33% und 65%, und ist somit nicht aussagekräftig. Die Ausbeuten liegen um einen Faktor 2 tiefer als vergleichbare Literaturwerte aus kommunalem Primärschlamm. Diese Ergebnisse werden als nicht ermutigend beurteilt.

Effizienz

Die bisherigen Laborversuche deuten auf einen erhöhten Aufwand insbesondere in Bezug auf die Phasentrennung hin. Es wird ausserdem betont, dass Tensiden die Phasentrennung zusätzlich erschweren können. Hierzu sind weitere Analysen erforderlich. Die relevanten Einflussfaktoren auf das Verfahren sowie ihre Wechselwirkungen sind ebenfalls noch zu untersuchen.

P-Rückgewinnung

In der Lipidfraktion liegt eine deutliche Abreicherung vom Phosphor vor. Eine P-Rückgewinnung aus der extrahierten Lipidfraktion ist daher nicht zielführend. Ausgehend davon, dass eine Kombination der P-Rückgewinnung mit dem Schlammverölung das wichtige Nebenziel war, ist dieser Anreiz geschwächt worden.

Qualität des Biodiesels

Aussagen zur zu erwartenden Qualität des Biodiesels fehlen, weil die Methoden für diese Analyse in der Phase 1 nicht umgesetzt werden konnten.

6.2.3 Entwicklung des Projektteams

Die Projektteamzusammensetzung hat sich im Laufe des Projektes mehrfach geändert. Eine Übersicht über die Projektteamentwicklung ist der Tabelle 11 zu entnehmen.



Tabelle 11: Projektteamentwicklung 2015-2019

Zeitpunkt	Projektphase	Partner	Rolle des Partners
2015	Projektbeginn	Ryser Ingenieure AG Bluetector AG Henauer Gugler Alpha Wassertechnik Amics SA ARA Worbental ZHAW	Projektleitung Hauptpartnerin Partnerin Partnerin Partnerin Projektstandort Laborunterstützung
2016	Durchführung Phase 1	Ryser Ingenieure AG Bluetector AG CSD Ingenieure AG ARA Worbental ZHAW	Projektleitung Hauptpartnerin Partnerin Projektstandort Laborunterstützung
2019	Abschluss Phase 1	Ryser Ingenieure AG CSD Ingenieure AG ZHAW	Projektleitung Partnerin Laborunterstützung

Von besonderer Bedeutung ist der Ausstieg der Hauptpartnerin Bluetector AG, die für den Bau der Pilotanlage in Phase 2 verantwortlich wäre. Zudem steht die ARA Worbental als Projektstandort nicht mehr zur Verfügung.

Alternativ wurde die Firma KASAG für den Bau der Pilotanlage angefragt. Sie wird jedoch keinen Eigenbeitrag zum Projekt leisten können und entsprechend hoch sind die Kosten für die Pilotanlage.

6.2.4 Verhältnis Kosten-Finanzierung Phase 2

Gemäss dem Vertrag mit dem BFE beläuft sich die Finanzierung der Phase 2 auf 501'000 CHF. Dieser Betrag ist für die folgenden Tätigkeiten vorgesehen:

- Planung der Pilotanlage
- Bau der Pilotanlage
- Betrieb der Pilotanlage
- Durchführung Laborversuche
- Messungen und Erfolgskontrolle
- Projektkoordination
- Wissenschaftliche Begleitung
- Auswertung und Dokumentation

Der Pilotanlagebau wurde im November 2020 von der Firma KASAG für ca. 475'000 CHF offeriert. Nach heutigem Stand (2023) ist ein noch höherer Betrag zu erwarten. Damit ist die vorgesehene Finanzierung allein durch die Anlagenbaukosten erschöpft.



7 Fazit

In der aktuellen Phase der Projektabwicklung treten verschiedene Herausforderungen auf, die die Fortführung des Projektes in Phase 2 (Pilotanlage) in Frage stellen. Eines dieser zentralen Probleme sind die nicht überzeugenden und teilweise nicht aussagekräftigen Ergebnisse aus der Phase 1. Zusätzlich dazu gibt es eine deutlich reduzierte Beteiligung des ursprünglich vorgesehenen Industriepartners für die Fin sowie eine unzureichende Finanzierung für die notwendigen Leistungen der nächsten Projektphase.

Aufgrund dieser genannten Probleme und finanziellen Unsicherheiten wurde entschieden, die Phase 2 nicht fortzuführen.



8 Literaturverzeichnis

- Alex, M., Kareth, S., & Petermann, M. (2012). Stability of emulsions in presence of compressed propane. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66, 282-290.
- Carroll, J., Jou, F.-Y., & Mather, A. (1997). Fluid phase equilibria in the system n-butane + water. *Fluid Phase Equilibria*, 140, 157-169.
- Catchpole, O., Tallon, S., Eltringham, W., Grey, J., Fenton, K., Vagi, E., . . . Zhu, Y. (2009). The extraction and fractionation of specialty lipids using near critical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 591-597.
- Chapoy, A., Mokraoui, S., Valtz, A., Richon, D., Mohammadi, A. H., & Tohidi, B. (2004). Solubility measurement and modeling for the system propane–water from 277.62 to 368.16K. *Fluid Phase Equilibria*, 226, 213-20.
- Christensen, E., & McCormick, R. (2014). Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, 128, 339–348.
- de la Fuente B., J., Fornari, T., Brignole, E., & Bottini, S. (1997). Phase equilibria in mixtures of triglycerides with low-molecular weight alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, 128, 221-227.
- Dufreche, S., Hernandez, R., French, T., Sparks, D., Zappi, M., & Alley, E. (2007). Extraction of Lipids from Municipal Wastewater Plant Microorganisms for Production of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 181-187.
- engineeringtoolbox.com. (2018). Von https://www.engineeringtoolbox.com/propane-C3H8-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2033.html abgerufen
- engineeringtoolbox.com. (2018). Von https://www.engineeringtoolbox.com/butane-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2080.html abgerufen
- Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S., Zabaloy, M., & Brignole, E. (2006). Phase equilibria of near critical CO₂ + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region. *The Journal of Supercritical Fluids*, 37, 316-322.
- Hegel, P., Zabaloy, M., Mabe, G., Pereda, S., & Brignole, E. (2007). Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 42(3), 318–324.
- Hrnčič, M., Cör, D., & Knez, Ž. (2018). Subcritical extraction of oil from black and white chia seeds with n-propane and comparison with conventional techniques. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 182–187.
- Kech, C., Galloy, A., Fripiat, C., Piel, A., & Garot, D. (2018). Optimization of direct liquid-liquid extraction of lipids from wet urban sewage sludge for biodiesel production. *Fuel*, 212, 132-139.
- Novello, Z., Scapinello, J., Dal Magro, J., Zin, G., Di Luccio, M., Tres, M., & Oliveira, J. (2015). Extraction, chemical characterization and antioxidant activity of andiroba seeds oil obtained from pressurized n-butane. *Industrial Crops and Products*, 76, 697-701.
- Olkiewicz, M., Caporgno, M., Fortuny, A., Stüber, F., Fabregat, A., Font, J., & Bengoa, C. (2014). Direct liquid–liquid extraction of lipid from municipal sewage sludge for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 128, 331-338.
- Olkiewicz, M., Fortuny, A., Stüber, F., Fabregat, A., Font, J., & Bengoa, C. (2015). Effects of pre-treatments on the lipid extraction and biodiesel production from municipal WWTP sludge. *Fuel*, 141, 250-257.
- Olkiewicz, M., Torres, C., Jiménez, L., Font, J., & Bengoa, C. (2016). Scale-up and economic analysis of biodiesel production from municipal primary sewage sludge. *Bioresource Technology*, 214, 122-131.



- Pederssetti, M., Palú, F., da Silva, E., Rohling, J., Cardozo-Filho, L., & Dariva, C. (2011). Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*, 102, 189-196.
- Stahl, E., Quirin, K.-W., & Gerard, D. (1987). *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination*. Berlin: Springer.
- Trentini, C., Santos, K., da Silva, E., dos Santos Garcia, V., Cardozo-Filho, L., & da Silva, C. (2017). Oil extraction from macauba pulp using compressed propane. *The Journal of Supercritical Fluids*, 126, 72-78.
- Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., & Yang, H. (2018). Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*, 143, 608-631.
- Yang, C., Teo, K., & Xu, Y. (2004). Butane extraction of model organic pollutants from water. *Journal of Hazardous Materials*, B108, 77-83.
- Zhu, F. (2017). Lipid profiling in sewage sludge. *Water Research*, 116, 149-158.



9 Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Dichte von flüssigem Propan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen, eigene Zusammenstellung Daten: (engineeringtoolbox.com, 2018)	8
Abbildung 2: Dichte von flüssigem n-Butan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen, eigene Zusammenstellung Daten: (engineeringtoolbox.com, 2018)	8
Abbildung 3: Löslichkeit (gasförmig bei Normbedingungen (0°C, 1013.25 mbar) pro Liter Wasser) von Propan bzw. Butan in Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Eigene Zusammenstellung, Daten: (Chapoy, et al., 2004) (Carroll, Jou, & Mather, 1997)	9
Abbildung 4: Löslichkeit (Molfraktion) von Propan bei verschiedenen Drücken und Temperaturen (Chapoy, et al., 2004). Die fett markierte Linie bezeichnet die Drei-Phasen-Linie, den Bereich der Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Koexistenz abgrenzend. (×) 277.62 K; (■) 278.09 K; (○) 280.14 K; (◇) 283.06 K; (▲) 288.13 K; (+) 293.13 K; (□) 298.12 K; (△) 308.13 K; () 323.13 K; (*) 338.15 K; () 353.18 K; (●) 368.16 K.	9
Abbildung 5: Dampf-flüssig und flüssig-flüssig Gleichgewicht bzgl. Druck und Gewichtsanteil von Propan und Sonnenblumenöl. Modellberechnung (Hegel, Mabe, Pereda, Zabaloy, & Brignole, 2006) Oberhalb einer Linie wechselt der Phasenzustand von dampfförmig-flüssig nach flüssig-flüssig, d.h. es sondert sich eine flüssige Phase ab.	10
Abbildung 6:Überkritische Extraktion von Chiasamen bei verschiedenen Temperatur / Druckbedingungen (Hrnčič, Cör, & Knez, 2018)	12
Abbildung 7: Ansammlung von Partikeln an der Phasengrenze (Alex, Kareth, & Petermann, 2012) ..	14
Abbildung 8: Kriterien zur Trennbarkeit von Emulsionen durch Propan im Hinblick auf Tenside (Alex, Kareth, & Petermann, 2012)	15
Abbildung 9: Einfluss Wassergehalt auf die Extraktionsausbeute. (Hegel, et al. 2007)	16
Abbildung 10:Einfluss Säurezugabe auf Lipidausbeute (Olkiewicz, et al., 2014)	16
Abbildung 11: Ort der Probenahme von Frischschlamm in der ARA Rietliau	18
Abbildung 12&13: Schema Apparatur Filtration, rechts die zusammengebaute Apparatur	20
Abbildung 14: Schema Extraktionsapparatur mit Tauchrohr (in Behälter 1)	21
Abbildung 15 & 16: Lipidrückstand in Behälter 2, schäumende Schlammphase in Behälter 1 nach Druckentlastung.	22
Abbildung 17 & 18: Über Nacht stehen gelassene Schlammphase, schäumende Schlammphase nach Druckentlastung.	23
Abbildung 19 & 20: Schäumende Schlammphase nach Druckentlastung, nicht wasserlöslicher Rückstand nach Druckentlastung	24
Abbildung 21 & 22: Abgetrennte untere Wasserphase, schäumender Rückstand	25
Abbildung 23: Untere Wasserphase aus Versuch 6.	26
Abbildung 24, 25, 26: Frischschlamm nach 0, 2, 19 h Absetzzeit	26
Abbildung 27 & 28: Druckbeständige Glasapparatur 30 ml, rechts die Phasentrennung Flüssiggas / Wasser (Phasengrenze etwa in Bildmitte)	27
Abbildung 29: Druckbeständige Glasapparatur 300 ml	28
Abbildung 30 & 31: Lipid und Schlammrückstände nach Entfernung des Flüssiggases. Filtrationsapparatur zur Abtrennung des Schlammanteils	29
Abbildung 32 & 33: Getrocknete Lipide nach Aufreinigung. Wachsartiger Rückstand, nach dem Abkühlen verfestigt	30



Abbildung 34 & Abbildung 35: Phasentrennung nach 14 h ohne Rühren, rechts die stabile Emulsion: mit Flüssiggas durchsetztes Schlammgemisch	31
Abbildung 36: Phasentrennung nach 14 h mit leichtem Rühren, ohne Temperierung	31
Abbildung 37: Trennverhalten nach 0 min, 5 min, 8 min, 17 min, 36 min Abkühlzeit. Die ersten vier Bilder sind bei erhöhter Temperatur, das letzte im abgekühlten Zustand.....	32
Abbildung 38: GC-FID-Chromatogramm von Lipidextrakt	36
Abbildung 39: Zusammensetzung des veresterbaren Anteils des Lipidextraktes	37
Abbildung 40: Spezifischer Methanertrag des eingesetzten Frischschlammes.....	39
Abbildung 41: Spezifischer Methanertrag von Frisch- bzw. Extraktschlamm auf Frischmasse bezogen	39
Abbildung 42: Massenbilanz anhand des Beispiels der Flüssiggasextraktion Versuch V13.....	40
Abbildung 43: Verschiedene Methoden zur Vorkonditionierung der Einsatzschlämme	47
Abbildung 44: Einstufige Extraktionsanlage, diskontinuierlicher Betrieb	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Daten Alkane C1-6, Wikipedia.....	7
Tabelle 2: Ausbeuten und Extraktionsparameter einer Extraktion von Raps (Pederssetti, et al., 2011)	11
Tabelle 3: Lipidausbeute von verschiedenen Schlämmen (Olkiewicz, et al., 2014, Olkiewicz, et al., 2015)	13
Tabelle 4: Trockensubstanzgehalt TS und org. Trockensubstanzgehalt oTS des Frischschlammes	19
Tabelle 5: Fett- und Rohfettanteil von Frisch- und Extraktschlamm. Kursiv dargestellt sind die Extraktionen mit <i>flüssigem Butangas</i> als Vergleich.	34
Tabelle 6: Zusammensetzung Lipidextrakt. Konzentration bezogen auf Gramm Lipidextrakt. <i>Kursiv</i> = Messwerte, nicht kursiv = berechnete Werte	36
Tabelle 7: Messwerte Phosphorgehalt der drei Fraktionen bezogen auf Trockensubstanz	37
Tabelle 8: Konzentration Schwermetalle bezogen auf die Trockensubstanz. <i>Kursive Werte</i> sind nicht zuverlässig, da unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0.1 mg/L	38
Tabelle 9: Spezifischer Methanertrag von Frisch- bzw. Extraktschlamm auf Frischmasse bezogen...	40
Tabelle 10: Laborrelevante Teilschritte von AP2	45
Tabelle 11: Projektteamentwicklung 2015-2019	51