

Hydrothermale Karbonisierung von Klärschlamm und Gülle im Labormassstab



Klassifizierung:	Vertraulich
Projektnummer:	EUT-P6-23FS-Egolf
Auftraggeber:	Institut für Biomasse und Ressourceneffizienz IBRE
Projektleiter:	Tim Egolf
Projektcoach:	Prof. Dr. Frédéric Vogel
Dokumentendatum:	16.08.2023
Version:	2.0
Starttermin:	20.02.2023
Abgabetermin:	18.08.2023

Projektbeteiligte

Auftraggeber

Institut für Biomasse und Ressourceneffizienz IBRE
Fachhochschule Nordwestschweiz FHNW
Hochschule für Technik
Klosterzelgstrasse 2
5210 Windisch

Projektcoach

Prof. Dr. Frédéric Vogel
Institut für Biomasse und Ressourceneffizienz IBRE
Fachhochschule Nordwestschweiz FHNW
Hochschule für Technik
Klosterzelgstrasse 2
5210 Windisch

Projektleiter

Tim Egolf
Student an der Fachhochschule Nordwestschweiz
Hochschule für Technik
Studiengang Energie- und Umwelttechnik

Management Summary

In der Schweiz entspricht das gesamte jährliche, energetische Potential, welches chemisch in Klärschlamm gebunden ist rund 5 PJ. Bei Gülle und Mist sind es knapp 49 PJ. Da Klärschlamm verbrannt werden muss, wird dieser vorab mechanisch entwässert und teilweise noch thermisch getrocknet. Besonders der zweite Schritt der Trocknung benötigt dabei viel Energie, weshalb alternative Möglichkeiten gesucht werden, den Klärschlamm für die Verbrennung aufzubereiten. Auch für überschüssige Gülle, welche nicht zum Düngen auf landwirtschaftlichen Feldern genutzt werden kann, würde sich eine solche Aufbereitung und anschliessende Nutzung als Brennstoff anbieten. Dies wäre besonders auch interessant, wenn in Zukunft durch vermehrtes Nährstoffrecycling einem Teil der Gülle die Funktion als Düngemittel verloren gehen würde.

Ein alternatives Verfahren zur Entwässerung nasser Biomasse stellt die hydrothermale Karbonisierung (HTC) dar. In einem Reaktor wird das Substrat typischerweise bei 200 °C und 20 bar Druck innert weniger Stunden in einen braunkohleartigen Festbrennstoff umgewandelt. Dies gelingt, indem hauptsächlich durch Hydrolyse- und Dehydratisierungsreaktionen chemisch gebundenes Wasser und CO₂ von der Biomasse abgeschieden werden. Dabei verringert sich die Molekülgrösse, der Kohlenstoffanteil steigt und damit auch der Brennwert.

In einer Reihe von HTC-Batchversuchen mit Klärschlamm und Gülle im Labor wurde die Aufkonzentrierung des Trockensubstanzgehalts der Biomasse sowie deren Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure untersucht. Dafür wurde ein Labordruckreaktor des Modells «kiloclave» von der Firma Büchi AG verwendet. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die energetische Nutzung der erhaltenen Karbonisate. Die Ergebnisse wurden wo möglich jeweils mit Resultaten einer kontinuierlich arbeitenden Pilotanlage der Firma Mehli in Chur verglichen. Dabei musste berücksichtigt werden, dass gewisse Parameter wie zum Beispiel der Trockensubstanzgehalt der Ausgangssubstrate, nicht immer bei beiden Systemen identisch waren.

Die Ergebnisse zeigten, dass durch die Trockensubstanz-Aufkonzentrierung mehr Energie von der Ausgangs-Biomasse in das Karbonisat überführt werden konnte, da sich besonders auch mehr Feststoffmasse vom Klärschlamm, beziehungsweise der Gülle im Karbonisat wiederfand. Durch eine Ansäuerung der Biomasse liess sich die Massenausbeute hingegen kaum verbessern. Die Brennwerte der Karbonisate waren über alle Versuche hinweg höher als jene der entsprechenden Ausgangssubstrate. Durch die Aufkonzentrierung und die Ansäuerung konnten jedoch nur kleine Steigerungen erreicht werden. Maximal wurde durch die Ansäuerung auf pH 2.0 eine Steigerung von 1.1 MJ/kg für Karbonisat aus Klärschlamm und 0.3 MJ/kg für Karbonisat aus Gülle erzielt.

Daraus wurde abgeleitet, dass sich die Trockensubstanz-Aufkonzentrierung zur energetischen Optimierung des HTC-Karbonisats besser eignet als die Ansäuerung. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich dadurch auch mehr Organik im Prozesswasser löst und dieses dadurch stärker belastet ist. Es dürfte also auch schwieriger werden, dieses Nebenprodukt für die Einleitung in eine Abwasserreinigungsanlage aufzubereiten. Der Einsatz von Schwefelsäure schien sich zwar für die energetische Optimierung der HTC-Karbonisate nicht zu eignen, jedoch wären hierzu weitere Untersuchungen in Bezug auf die stoffliche Verwertung der Karbonisate interessant. So wurde in einer anderen Studie zum Beispiel eine bessere Löslichkeit von Phosphor in Zusammenhang mit einer Säurezugabe zur Biomasse beobachtet.

Bei den Verbrennungsversuchen in einem Einzelpelletofen wurde festgestellt, dass der Grenzwert für Stickoxid-Emissionen von Holzfeuerungen mit allen HTC-Karbonisaten deutlich überschritten werden. Der Kohlenstoffmonoxid-Grenzwert wird zwar eingehalten, ist bei den Gülle-Karbonisaten aber um ein Vielfaches höher als bei Holz oder Klärschlamm-Karbonisat. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich sagen, dass die untersuchten HTC-Karbonisate nicht für eine herkömmliche Holzfeuerung geeignet sind. Für die Verbrennung sind stickoxidreduzierende Massnahmen nötig wie beispielsweise das Einspritzen von Ammoniak zur Reduktion von NO_x zu elementarem Stickstoff. Um die hohen CO-Emissionen bei den Karbonisaten aus Gülle zu senken, könnte zum Beispiel noch eine Abgasrückführung umgesetzt werden, um Kohlenstoffmonoxid in einem zweiten Schritt vollständig zu CO_2 zu oxidieren.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, welche mich während dieses Projekts begleitet haben. Ich durfte stets auf die Hilfsbereitschaft aller Beteiligten zählen, sei es durch die Zurverfügungstellung von Materialien und Gerätschaften oder die Unterstützung mit fachlichen Anregungen und Tipps.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Projektcoach, Herrn Prof. Dr. Vogel bedanken. Besonders Ihre regelmässigen, klaren und konstruktiven Feedbacks haben mir sehr geholfen.

Ich bedanke mich auch herzlich bei Herrn Fischer, der mich regelmässig bei Arbeiten im Labor an der FHNW und dem PSI unterstützt hat.

Zudem gilt Herrn Mehli und Herrn Ungricht von der Firma Mehli Landmaschinen AG ein spezieller Dank. Sie haben die Gülle als Ausgangssubstrat für die HTC-Batchversuche geliefert und auf Fragen zur HTC-Pilotanlage schnell geantwortet.

Des Weiteren möchte ich mich auch bei Martin Purtschert, dem Klärmeister des Abwasserverbands Aarau und Umgebung bedanken für das Bereitstellen der Klärschlammproben für die HTC-Batchversuche.

Auch bei den Mitarbeitern des PSI, Alexey Kurlov, Cheng Chang, Thomas Brunner und Nicholas Canabarro, möchte ich mich für Ihre Hilfe, besonders bei Analysen mit Messgeräten am PSI, herzlich bedanken.

Zuletzt gilt auch den wissenschaftlichen Mitarbeitern und Assistenten des IBRE, Joris Strassburg, Daniel Lustenberger und Nemo Lohberger ein grosser Dank. Sie haben sich um die Anlieferung der Gülle an die FHNW gekümmert und mich besonders bei Fragen rund um die Verbrennung unterstützt.

Windisch, 18.08.2023
Tim Egolf

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	X
Abkürzungsverzeichnis.....	XI
Glossar.....	XII
1. Einleitung	1
2. Hydrothermale Karbonisierung.....	3
3. Verwertung von Gülle und Klärschlamm in der Schweiz.....	6
3.1. Aktuelle Situation	6
3.1.1. Gülle	6
3.1.2. Klärschlamm	7
3.2. Potential zur energetischen Nutzung.....	7
3.2.1. Gülle als Bestandteil von Hofdünger	7
3.2.2. Klärschlamm	8
4. Pilotanlage der Firma Mehli.....	9
5. Methodik	12
5.1. Herkunft von Klärschlamm und Gülle	12
5.2. Aufkonzentrieren des Feeds.....	12
5.3. Ansäuerung des Feeds	14
5.3.1. Herstellen verdünnter Schwefelsäure.....	14
5.3.2. Einstellen des gewünschten pH-Werts des Feeds.....	16
5.4. Parameter der HTC-Versuche.....	17
5.5. Vorgehen bei den Laborversuchen.....	20
5.6. Probleme mit der Dichtheit des Labordruckreaktors	22
5.7. Aufkonzentrierung des TS-Gehalts während den Versuchen	24
5.8. Pelletieren	26
5.9. Chemische und physikalische Analysen des Feeds und der HTC-Produkte.....	27
5.9.1. TS-Gehalt von Feed und Prozesswasser	27
5.9.2. pH-Wert des Feeds	28
5.9.3. Elementare Zusammensetzung von Feed und Karbonisat	29
5.9.4. Aschegehalt von Feed und Karbonisat.....	30
5.9.5. Brennwert von Feed und Karbonisat	31
5.9.6. Gehalt an Magnesium, Kalzium und Kalium der Asche	32
5.9.7. pH-Wert des Prozesswassers	34
5.9.8. Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) im Prozesswasser.....	34
5.9.9. Gesamtstickstoffgehalt (TN) im Prozesswasser	36
5.9.10. Ammoniumgehalt im Prozesswasser	37

5.9.11.	Zusammensetzung des Prozessgases	38
5.9.12.	Berechnung der entstandenen Menge Prozessgas.....	38
5.9.13.	Versuche mit dem Einzelpelletofen	40
6.	Ergebnisse und Diskussion	44
6.1.	Massenbilanz	44
6.2.	Stickstoffgehalt von Karbonisaten	48
6.3.	Aschegehalt von Feed und Karbonisat	49
6.4.	Ascheerweichungstemperatur	51
6.5.	Brennwert von Feed und Karbonisaten	52
6.6.	Energieausbeute	56
6.7.	Organischer Kohlenstoffgehalt des Prozesswassers	58
6.8.	Gesamtstickstoff- und Ammoniumgehalt im Prozesswasser.....	60
6.9.	pH-Wert des Prozesswassers	62
6.10.	Zusammensetzung des Prozessgases	63
6.11.	Emissionen bei der Verbrennung der Pellets	65
7.	Fazit	69
	Literaturverzeichnis	71
	Ehrlichkeitserklärung	74
	Anhang.....	75
A.	Elektronischer Anhang.....	75
B.	Ergänzende Tabellen.....	75
C.	Ergänzende Grafiken	84

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der thermischen Klärschlamm-trocknung mit einer HTC und anschliessender thermischer Trocknung aus einer Studie der ZHAW [9]	4
Abbildung 2: Primärenergie-Potentiale verschiedener Biomassen in PJ pro Jahr aus einer Studie der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) [1]	8
Abbildung 3: Prinzipschema des alten Grenol-Reaktors [18]	9
Abbildung 4: Neue beheizbare Förderschnecke [18]	10
Abbildung 5: Neuer Reaktor im isolierten Container [18]	10
Abbildung 6: Installation zum Filtrieren des Klärschlamm-s bestehend aus einer Nutsche, Saugflasche und Vakuumpumpe	12
Abbildung 7: Güde Obstpresse mit braun gefärbtem Filtrat	13
Abbildung 8: Mit der Obstpresse entwässerter Gülle-Filterkuchen	13
Abbildung 9: Messaufbau der Ansäuerungs-Versuche	16
Abbildung 10: Fehlgeschlagener Versuch, die aufkonzentrierte Gülle mittels Küchenmixer zu verfeinern	18
Abbildung 11: Verläufe von Temperaturen und Druck während des Versuchs mit aufkonzentriertem Klärschlamm (8.6 % TS)	20
Abbildung 12: Nach der Versuchsserie abmontierter Kugelhahn (Bodenauslass) mit Verschmutzungen	22
Abbildung 13: Beispiel Temperatur- und Druckverlauf während der Verweilzeit des Versuchs mit angesäuertem Klärschlamm (pH 4), bei welchem rund 0.01 bar Druck verloren ging	23
Abbildung 14: Beispiel Temperatur- und Druckverlauf während der Verweilzeit des Versuchs mit aufkonzentrierter Gülle (15.9 % TS), bei welchem gut 0.3 bar Druck verloren ging	23
Abbildung 15: Aufkonzentrierung des TS-Gehalts bei 200 °C in Abhängigkeit der zugegebenen Feed-Masse	25
Abbildung 16: Aluminiumrohr und -stange zum Pelletieren des Karbonisats	26
Abbildung 17: Pelletieren mithilfe eines 8 mm Aluminiumrohres	26
Abbildung 18: Getrocknete Klärschlammproben im Trockenschrank	27
Abbildung 19: Getrocknetes Prozesswasser im Exsikkator	27
Abbildung 20: Messaufbau für den pH-Wert des Feeds	28
Abbildung 21: Nahansicht der pH-Sonde und dem Rührer	28
Abbildung 22: Probe mit aufgelöstem Karbonisat im Messkolben	29
Abbildung 23: prepAsh 340 Series Veraschungs-Ofen von Precisa	30
Abbildung 24: Innenraum des Veraschungs-Ofens mit roten Aschen aus Klärschlamm-Proben links und gräulichen Aschen aus Gülle-Proben rechts	30
Abbildung 25: Verlauf der Temperatur und der Probenmasse von unbehandeltem Klärschlamm bei der TGA	30
Abbildung 26: Deckel des Bombenkalorimeters mit Tiegel und Zünddraht durch eine Karbonisat-Probe	31
Abbildung 27: Laborpresse MP250 von Maassen	33
Abbildung 28: Asche-Presslinge (links: Gülle, rechts: Klärschlamm)	33
Abbildung 29: Pressling im Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Xepos von Spectro	33
Abbildung 30: Bestimmung des pH-Werts des Prozesswassers	34
Abbildung 31: Verdünntes Prozesswasser im Messkolben	34
Abbildung 32: TOC-Rundküvetten mit eingestochenen Druckausgleichs-Kanülen	35
Abbildung 33: Heizblock mit zwei Rundküvetten, in welchen stickstoffhaltige Substanzen zu Nitrat oxidiert werden	36

Abbildung 34: Photometer von Macherey Nagel (hier bei der Analyse einer Ammonium-Rundküvette)	36
Abbildung 35: Reaktionsschema, wie aus Ammonium und Ammoniak über Chloramin das Indophenol entsteht [26]	37
Abbildung 36: Rundküvetten kurz nach der photometrischen/ kolorimetrischen Messung	37
Abbildung 37: Befüllung eines Gas Sampling Bags mit Prozessgas	38
Abbildung 38: An den Micro Gas Chromatograph angeschlossener Gas Sampling Bag	38
Abbildung 39: Einzelpelletofen des Verbrennungslabors des IBRE	40
Abbildung 40: Schema des Einzelpelletofens [29]	40
Abbildung 41: Vorrichtung zum Zugeben von Pellets in den Einzelpelletofen	42
Abbildung 42: Verläufe der Konzentrationen verschiedener Komponenten im Abgas während der Pelletverbrennung von Karbonisat aus angesäuertem Klärschlamm (pH 2.0)	43
Abbildung 43: Ablagerungen an der Innenseite des Prozesswasser-Probefläschchens	44
Abbildung 44: Massenflüsse des HTC-Batchversuchs mit angesäuerter Gülle (pH 2.0) [33]	46
Abbildung 45: Aschegehalte aller Feeds und Karbonisate	49
Abbildung 46: Brennwerte von Feed und Karbonisaten sowie einem Holzpellet (wasserfrei)	52
Abbildung 47: Brennwerte von Feed und Karbonisaten sowie einem Holzpellet (wasser- und aschefrei)	55
Abbildung 48: Energieausbeuten der HTC-Batchversuche	56
Abbildung 49: Masse des organischen Kohlenstoffs im Prozesswasser	58
Abbildung 50: Gesamtstickstoff-Gehalt (TN) im Prozesswasser	60
Abbildung 51: Ammoniumgehalt im Prozesswasser	61
Abbildung 52: pH-Werte der Prozesswasser	62
Abbildung 53: Im Prozessgas vorhandene CO ₂ -Stoffmengen	63
Abbildung 54: Stoffmengen der restlichen Prozessgas-Komponenten (ausser CO ₂)	64
Abbildung 55: Abgaskonzentrationen bei den Pellet-Verbrennungsversuchen mit entsprechenden Grenzwerten für Holzfeuerungen [44]	65
Abbildung 56: Mittlere Temperaturen von Primärluft, Brennkammer und Glutbett während konstantem Betrieb des Einzelpelletofens	66

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Prozessparameter der Messkampagnen mit der Pilotanlage der Firma Mehli [18]	11
Tabelle 2: Parameter der Laborversuche	17
Tabelle 3: Karbonisat-Ausbeuten der HTC-Laborversuche	45
Tabelle 4: Massen der Input- und Output-Stoffe bei den verschiedenen HTC-Batchversuchen	47
Tabelle 5: Stickstoffgehalt der Karbonisate aus den Referenzversuchen	48
Tabelle 6: Massenanteile von Magnesium, Kalzium und Kalium an der Asche sowie die daraus ermittelte Ascheerweichungstemperatur	51
Tabelle 7: Elementare Zusammensetzung und berechnete Brennwerte der Karbonisate aus der Pilotanlage der Firma Mehli [18]	53

Abkürzungsverzeichnis

ARA	Abwasserreinigungsanlage
AVAU	Abwasserverband Aarau und Umgebung
GU	Gülle
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
IBRE	Institut für Biomasse und Ressourceneffizienz
KS	Klärschlamm
Ref	Referenz
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Total inorganic carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TOC	Total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
TS	Trockensubstanz

Glossar

anaerob	Ohne das Vorhandensein von Sauerstoff
Batchversuch	Bei einem Batchversuch wird im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Prozess nicht fortlaufend Edukt zugeführt, beziehungsweise Produkt abgeführt. Es wird immer eine bestimmte Menge Edukt pro Versuch fertig verarbeitet, bevor der nächste Versuch stattfinden kann.
Feed	Substanz, welche einem gewissen Prozess zugeführt wird
Hofdünger	Hofdünger umfasst die Komponenten Gülle und Mist. Gülle bezeichnet hierbei den Kot und Harn der Nutztiere, wobei Mist ein Gemisch aus Gülle und Einstreu (zum Beispiel Stroh) ist [1].
hydrothermal	Der Begriff steht für das Vorhandensein von heissem, flüssigen Druckwasser bei einer Temperatur über 100 °C und einem Druck über 10 bar [2].
Karbonisat	Im vorliegenden Bericht wird dieser Begriff für das Hauptprodukt der hydrothermalen Karbonisierung, sprich den daraus erhaltenen Festbrennstoff eingesetzt. Es wird bewusst nicht der Begriff «Kohle» verwendet, da das Karbonisat gemäss Definition nicht unbedingt immer einer solchen entsprechen muss.
Kaskadennutzung	Sequentielle Nutzung eines Stoffs. Wenn möglich wird ein Stoff dadurch beispielsweise zuerst stofflich und erst danach energetisch genutzt [3].
Primärenergie	Energie aus naturbelassenen Energieträgern, welche nicht umgewandelt oder technisch aufbereitet wurden [4]
Roh- / Frischschlamm	Unbehandelter Schlamm aus einer Abwasserreinigungsanlage [5]
Slurry	Gemisch aus HTC-Karbonisat und Prozesswasser
suspendiert	Feinste, schwebende Feststoffe in einer Flüssigkeit
Trockensubstanz(-gehalt)	Feststoffanteil einer Substanz

1. Einleitung

Jährlich fallen in der Schweiz rund 347'000 Tonnen Klärschlamm und 3 Millionen Tonnen Trockensubstanz Gülle und Mist an. Das energetische Potential, das in der Schweiz jährlich im Klärschlamm vorkommt, entspricht dabei 4.9 PJ. Für Gülle und Mist sind es jährlich insgesamt 48.8 PJ [1]. Während Klärschlamm als Abfallprodukt gilt und seit dem Jahr 2006 mittels Verbrennung entsorgt werden muss, werden Gülle und Mist hauptsächlich zur Rückführung von Nährstoffen auf landwirtschaftlichen Feldern genutzt. Da Klärschlamm nicht ohne Weiteres verbrannt werden kann, bedarf dieser vorerst einer Entwässerung. Für die Entsorgung in einer Kehricht- oder Schlammverbrennungsanlage kann vorab eine rein mechanische Entwässerung ausreichen. Für den Einsatz in einem Zementwerk – gut ein Viertel des Schweizer Klärschlammes wird über diesen Weg verwertet – bedarf es aber noch einer zusätzlichen thermischen Trocknung, welche viel Energie benötigt [6, 7]. Somit macht es Sinn, nach alternativen Verwertungspfaden für Klärschlamm zu suchen, welche für dessen Entsorgung weniger Energie aufwenden.

Heutzutage nehmen Gülle und Mist eine wichtige Rolle als Pflanzennährstoffquelle in der Landwirtschaft ein. Aufgrund dessen scheint es nicht sinnvoll, deren gesamtes Vorkommen in naher Zukunft als Festbrennstoff umzunutzen. Jedoch werden aktuell – besonders im Zusammenhang mit Klärschlamm – Methoden untersucht, um Nährstoffe aus der Biomasse zurückzugewinnen. Die Verordnung über die Vermeidung von Abfällen (VVEA) schreibt sogar vor, dass Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm oder deren Asche ab 2026 rezykliert werden muss [6]. Eine mögliche Überlegung wäre, überschüssige Gülle und Mist künftig zum Beispiel als Brennstoff zu verwenden und die Nährstoffe nachträglich aus der Asche zurückzugewinnen als eine Art Kaskadennutzung der Biomasse. Ausserdem dürfte der Überschuss an Gülle und Mist in Zukunft zunehmen, da diese zu einem gewissen Teil durch rezyklierte Nährstoffe aus Abfallprodukten zur Düngung substituiert werden könnten.

Um nasse Biomasse wie Klärschlamm oder Gülle und Mist energetisch verwerten zu können, ist vorerst eine Behandlung zu deren Entwässerung nötig. Wie bereits angesprochen weist dabei die thermische Trocknung einen hohen Energiebedarf auf. Werden fossile Energieträger zur Trocknung verwendet, entstehen dabei zudem noch schädliche Treibhausgase. Einen interessanten alternativen Ansatz zur Entwässerung nasser Biomasse liefert die hydrothermale Karbonisierung (HTC). Hierbei wird das Substrat typischerweise bei 200 °C und 20 bar während einiger Stunden behandelt. Dabei finden Hydrolyse- und Dehydratisierungsreaktionen statt, wodurch hauptsächlich Sauerstoff und Wasser von der Biomasse abgetrennt werden. Dies hat einen höheren Brennwert und eine bessere Entwässerbarkeit des entstehenden Karbonisats zur Folge. So kann dieses schlussendlich unter kleinerem energetischen Aufwand entwässert und zu einem braunkohleartigen Festbrennstoff mit höherem spezifischen Energieinhalt als das ursprüngliche Substrat umgewandelt werden [2].

Zum vorliegenden Projekt wurde bereits ein Vorgängerprojekt durchgeführt, bei welchem aus Mikroflotationsklärschlamm des Abwasserverbands Aarau und Umgebung bei unterschiedlichen Verweilzeiten in HTC-Batchversuchen im Labor Karbonisate hergestellt wurden. Auf Basis der dazumal erarbeiteten Resultate wurde als Ziel dieses Projekts definiert, den HTC-Batchprozess zu optimieren, um eine verbesserte Qualität der Karbonisate zu erreichen. Hierfür sollten am Ausgangssubstrat sowie den HTC-Produkten relevante chemische und physikalische Analysen durchgeführt werden. Zudem sollten die neu erhaltenen Ergebnisse mit jenen einer bestehenden, kontinuierlich arbeitenden HTC-Pilotanlage der Firma Mehli in Chur verglichen werden. Die Versuche im Labor dienen hierbei aber nicht spezifisch der Optimierung der genannten Pilotanlage. Die Karbonisate aus den Laborversuchen sollten pelletiert werden, um diese anschliessend in einem dafür vorgesehenen Einzelpelletofen zu verbrennen und das entstehende Abgas zu analysieren.

Zusätzlich sollte für jeden Versuch die Energieausbeute sowie eine Massen-, Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz berechnet werden. An dieser Stelle ist jedoch zu erwähnen, dass die Kohlenstoff- und Stickstoffbilanzen aufgrund des Ausfalls eines CHNS-Elementaranalysators nicht realisiert werden konnten. Alternative Methoden zur Bestimmung von Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten wurden für gewisse HTC-Produkte gesucht und teilweise getestet. Dies wird im später folgenden Abschnitt «Elementare Zusammensetzung von Feed und Karbonisat» noch näher diskutiert. Die Rückgewinnung von Nährstoffen wie beispielsweise Phosphor aus der Biomasse oder deren Asche wurde im Rahmen dieses Projekts nicht untersucht. Auch die Entwässerbarkeit des HTC-Karbonisats war kein zentraler Bestandteil dieser Arbeit.

2. Hydrothermale Karbonisierung

Bei der hydrothermalen Karbonisierung wird Biomasse typischerweise bei Bedingungen von 200 °C und 20 bar Druck behandelt mit dem Ziel, einen braunkohleartigen Festbrennstoff herzustellen.

Dies gelingt, indem hauptsächlich Sauerstoff und Wasserstoff als Wasser und CO₂ von der Biomasse abgespalten werden. Dadurch verringert sich die Molekülgrösse, der Wasseranteil und der Sauerstoffgehalt im Vergleich zum Ausgangssubstrat, was einen höheren spezifischen Energieinhalt zur Folge hat.

Dies wird erreicht, indem die thermo-chemischen Phasen der Aufheizung und teilweise auch der Pyrolyse durchlaufen werden. Zudem finden Dehydratisierungs- und Hydrolysereaktionen statt [2].

Der Vorteil an der Tatsache, dass während dem Prozess der hydrothermalen Karbonisierung nur ein geringer Anteil des Wassers verdampft ist, dass flüssiges Wasser unter hydrothermalen Bedingungen deutlich reaktiver ist als Wasserdampf. Dieses kann selbst ionische Bindungen auflösen, was in der Dampfphase nicht möglich wäre [2].

Die mitunter wichtigste Reaktion bei der HTC ist die Dehydratisierung – also die Abspaltung von Wasser aus dem Biomasse-Feststoff sowie aus dessen gelösten Abbauprodukten, wobei primärer Koks (oder Kohle) entsteht. Die zweite sehr wichtige Reaktion bei der HTC – die Hydrolyse – beschreibt die Spaltung von kovalenten Bindungen durch den Angriff von Wassermolekülen. Dies wird bei der hydrothermalen Karbonisierung dadurch begünstigt, dass flüssiges Wasser unter hydrothermalen Bedingungen mehr Oxonium- und Hydroxidionen aufweist als bei Umgebungsbedingungen. Somit kann diese Reaktion selbst ohne Zugabe von Säuren oder Basen beschleunigt ablaufen. Durch die Hydrolyse entsteht bei einer HTC sekundärer Koks. Beide Reaktionen – die Dehydratisierung und die Hydrolyse – laufen in saurem Milieu beschleunigt ab [2, 8].

Hydrothermale Verfahren – nebst der hydrothermalen Karbonisierung bestehen auch noch die hydrothermale Verflüssigung (HTL) und hydrothermale Vergasung (HTG) – sind besonders interessant, wenn es um die Verwertung von nassen Biomassen geht. Diese müssen zum Beispiel zur Verbrennung vorab getrocknet werden, was viel Energie benötigt. HTC-Karbonisate weisen gegenüber den Ausgangssubstraten aber eine deutlich bessere Entwässerbarkeit auf, sodass sie mit entsprechend weniger Energie getrocknet werden können [2]. Laut einer Studie der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) können durch HTC und anschliessende Entwässerung mittels Kammerfilterpresse im Vergleich zur thermischen Klärschlamm-trocknung bis zu 53 % der benötigten Wärmeenergie eingespart werden. Wird zusätzlich noch die Abwärme aus dem HTC-Prozess zur Trocknung des Karbonisats genutzt, entspricht diese Einsparung sogar bis zu 62 %. Bei der genannten Studie wurde die Trocknung von Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von rund 21 % auf 92 % untersucht. Die Einsparung an Wärmeenergie wird in folgender Abbildung 1 aus dem Schlussbericht der erwähnten ZHAW-Studie veranschaulicht [9]:

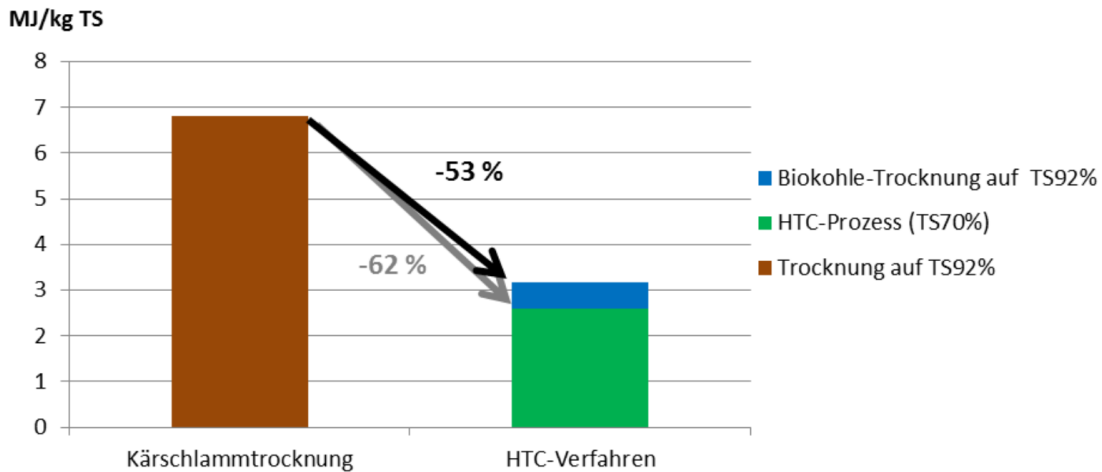


Abbildung 1: Vergleich der thermischen Klärschlamm-trocknung mit einer HTC und anschliessender thermischer Trocknung aus einer Studie der ZHAW [9]

Ein alternativer Weg, nasse Biomasse zu behandeln ist, diese zu Biogas zu vergären, sprich anaerob mithilfe von Mikroorganismen biochemisch umzusetzen [2, 10].

Welche der beiden genannten Umwandlungspfade besser geeignet ist, hängt von der Vergärbarkeit des Substrats ab. So kann aus einer gegebenen Menge einer gut vergärbaren Biomasse wie beispielsweise Rasenschnitt oder Speiseresten mehr Nutzenergie gewonnen werden durch eine anaerobe Vergärung als durch eine HTC. Schlecht vergärbare Material wie zum Beispiel Holzspäne, Stroh oder Faulschlamm liefern hingegen mehr Nutzenergie über den Weg der HTC [2]. Dass sehr viele verschiedene Arten von Biomasse – unter anderem auch Abfallprodukte wie Klärschlamm – durch die hydrothermale Karbonisierung behandelt werden können, ist ein grosser Vorteil dieses Verfahrens. Auch dass die Ausgangssubstrate ohne vorherige Entwässerung und Trocknung, wie dies beispielsweise für eine Pyrolyse notwendig ist, verwendet werden können, spricht für die HTC. Im Vergleich zur hydrothermalen Vergasung und Verflüssigung ist ein weiterer Vorteil der Karbonisierung, dass aufgrund der tieferen Temperaturen und Drücke auch tiefere Anforderungen an eine technische Anlage bestehen [8].

Wichtige Grössen, welche einen Einfluss auf den Prozess der hydrothermalen Karbonisierung haben, sind die Temperatur (in der Praxis bis maximal 250 °C), ein genügend hoher Druck im Reaktor und ein gewisser TS-Gehalt des Feeds. Der Druck beträgt in der Regel etwas mehr als der Sättigungsdruck von Wasser bei 200 °C, also dementsprechend 15.6 bar. Aufgrund dessen kann nicht zu viel Wasser verdampfen, wodurch eine flüssige Phase im Reaktor sichergestellt wird. Der TS-Gehalt darf nicht zu hoch sein, da ansonsten viel Wasser aus der Biomasse verdunstet und die flüssige Phase zu klein wird. Ist er jedoch zu niedrig, können sich wiederum viele organische Stoffe im Wasser lösen, wodurch diese dem Karbonisat entgehen und dadurch die Karbonisat-Ausbeute geringer ausfällt. Optimalerweise beträgt der TS-Gehalt des Feeds 20 % bis 50 %. Ein weiterer wichtiger Parameter für die HTC ist die Verweilzeit. Üblicherweise bewegen sich HTC-Prozesse in einem Bereich von 1 bis 72 Stunden. Der Brennwert des Karbonisats nimmt hierbei mit zunehmender Verweilzeit zu. Da die Energieausbeute, also das Verhältnis der Energie im Karbonisat zur Energie in der Kohle, jedoch mit zunehmender Verweilzeit abnimmt, muss nach individuellen Ansprüchen entschieden werden, was die optimale Verweilzeit ist.

Auch dem pH-Wert kommt für eine gute Karbonisierung eine wichtige Rolle zu. Ein saures Milieu – zum Beispiel durch Zugabe von Säuren – kann den Prozess begünstigen, führt in der Regel aber auch zu mehr Kosten und Korrosion an der Anlage.

Das Reaktordesign, Mischen des Feeds sowie die Aufheizrate stehen verglichen mit den oben genannten Einflussgrössen eher im Hintergrund [2].

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der HTC ein Stoff, welcher als transport- und lagerfähiger Festbrennstoff genutzt werden kann. Nebst der energetischen Verwertung finden HTC-Karbonisate aber auch Anwendung zur stofflichen Nutzung. Es wären dies beispielsweise funktionelle Kohlenstoffmaterialien als Katalysatoren oder Filtermaterial, Bodenverbesserer und Kohlenstoffsinken, Zusatzstoffe in Baumaterialien oder Rohstoffe in der chemischen Industrie. Die Verwendungsmöglichkeiten hängen jedoch von den individuellen Eigenschaften der Karbonisate ab. So kann zum Beispiel der Einsatz von Klärschlamm-Karbonisat als Bodenverbesserer aufgrund seiner Belastung mit Schwermetallen problematisch sein [2, 11].

Eine Schwierigkeit beim Prozess der hydrothermalen Karbonisierung ist die weitere Verwertung des Prozesswassers. Dieses ist grundsätzlich ein Nebenprodukt des HTC-Karbonisats, kann aber trotzdem noch eine bemerkbare Menge an Kohlenstoff enthalten – üblicherweise zwischen 17 und 31 % Ausgangssubstrats. Zu diesem Kohlenstoff zählt auch fein suspendierter Koks, welcher aufgrund seiner kleinen Partikelgrösse bei der Filtration nicht im Karbonisat zurückgehalten werden kann. Ist das Prozesswasser sauer, bietet es sich an, dieses zum Feed wieder rückzuführen, um eine allfällige Säurezugabe (teilweise) zu substituieren. Zudem bringt es weitere organische Stoffe in den HTC-Prozess ein. Untersuchungen haben gezeigt, dass verdünntes Prozesswasser aus einer HTC von Klärschlamm gut biologisch abbaubar wäre. Jedoch können die Grenzwerte am Auslauf einer mit HTC-Prozesswasser gespiesenen Abwasserreinigungsanlage bislang noch nicht sicher eingehalten werden [2]. Ein Problem stellt unter anderem der chemische Sauerstoffbedarf dar, der das Vorkommen aller oxidierbaren Stoffe im Wasser beschreibt [12]. Dieser kann für HTC-Prozesswasser rund 13 bis 27-mal höher sein als der Grenzwert der ARA (1'500 mg O₂/L) [11]. Deshalb wird das Prozesswasser aktuell noch oft in eine anaerobe Vergärung gegeben, anstatt dieses in eine ARA einzuleiten. Eine mögliche Alternative wäre, das Prozesswasser hydrothermal zu vergasen, da es hierfür grundsätzlich eine gute chemische Zusammensetzung hätte. Jedoch liegen die organischen Stoffe zu verdünnt vor, sodass es hierfür vorab aufkonzentriert werden müsste [2].

3. Verwertung von Gülle und Klärschlamm in der Schweiz

3.1. Aktuelle Situation

3.1.1. Gülle

In der Schweiz werden rund 14 Millionen Nutztiere gehalten (Stand 2017). Diese produzieren jährlich rund 3 Millionen Tonnen Trockensubstanz an Hofdünger, wobei das Rindvieh mit 2.3 Millionen Tonnen Trockensubstanz deutlich den grössten Anteil einnimmt. Der Begriff «Hofdünger» beschreibt die Gesamtheit von Gülle und Mist. Bei Gülle handelt es sich hierbei um Kot und Harn von Nutztieren. Liegt diese unverdünnt vor, spricht man von «Vollgülle». Werden die Ausscheidungen noch mit Einstreu vermischt, also beispielsweise mit Stroh, spricht man von «Mist». Der gesamte Anfall an Hofdünger in der Schweiz lässt sich über alle Tierarten gesehen aufteilen in rund 44 % Gülle und 56 % Mist, beim Rindvieh entsprechen diese Anteile 51 %, beziehungsweise 49 % [1].

Gülle und Mist werden in der Schweiz hauptsächlich als landwirtschaftlicher Dünger, also stofflich in Form einer Nährstoffquelle für Pflanzenkulturen genutzt [13]. Viele Betriebe können so den Nährstoffbedarf ihrer Kulturen zu einem grossen Teil selbst abdecken. 10 % des gesamten Hofdüngers muss aber zwischen den verschiedenen Betrieben umverteilt werden, da der Nährstoffbedarf lokal nicht überall mit dem Anfall an Gülle und Mist übereinstimmt. Betriebe, welche keine Nutztiere halten, beziehen so zum Beispiel Hofdünger für Ihre Pflanzenkulturen von nutztierhaltenden Betrieben, welche diesen selbst nicht vollständig verwerten können. Kann im Inland kein Abnehmer für überschüssige Gülle und Mist gefunden werden, kommt es selten sogar vor, dass ein Teil davon ins Ausland exportiert werden muss. Dies kann besonders in Zeiten der Fall sein, in denen es zum Beispiel lange nass oder gefroren ist und nicht gedüngt werden darf, weshalb in der Folge die Lagerkapazitäten ausgelastet sind. [14]

Ein generelles Problem beim Düngen von landwirtschaftlichen Flächen mit Gülle ist, dass dabei oftmals Nährstoffe in die Luft und Gewässer verloren gehen und diese verschmutzen. Zudem kann daraus eine Überdüngung der Böden resultieren, wodurch die pflanzliche und tierische Artenvielfalt zurückgeht [15]. Entgegen der stofflichen Nutzung wird Hofdünger in der Schweiz aktuell aber kaum energetisch genutzt. Gemäss einer Abschätzung der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) werden jährlich nicht mehr als 160'000 Tonnen Trockensubstanz Hofdünger zur Herstellung von Biogas verwendet, was lediglich gut 5 % der jährlich anfallenden Masse entspricht. Aus energetischer Sicht wird damit rund 1.2 % des ländlichen Gasverbrauchs bereitgestellt. Ein Vorteil der energetischen Nutzung von Hofdünger wäre, dass damit fossile Energieträger ersetzt werden könnten. Zudem wäre eine Art Kaskadennutzung möglich, indem man den Hofdünger zum Beispiel zu Biogas vergären und die festen, nährstoffhaltigen Rückstände wieder den Pflanzenkulturen zurückführen würde [1, 13].

Eine Umfrage der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) zeigt, dass viele Landwirte der energetischen Nutzung von Hofdünger grundsätzlich positiv eingestellt wären. Hohe Investitionskosten, niedrige Energiepreise, herausfordernde Logistik und mühsame Bewilligungsverfahren sind Aspekte, welche derzeit einem Ausbau der energetischen Nutzung noch im Weg stehen [13].

3.1.2. Klärschlamm

Klärschlamm gilt im Gegensatz zu Gülle als Abfall und muss in der Schweiz gemäss der Technischen Verordnung über Abfälle energetisch verwertet werden. Dies erfolgt durch Verbrennung in Kehricht- und Schlammverbrennungsanlagen sowie in Zementwerken [7]. Hierfür muss er vorab zu einem gewissen Teil entwässert werden. Besonders für die Verwertung in einem Zementwerk folgt danach noch eine energieintensive, thermische Trocknung, da der TS-Gehalt des Schlammes dafür mindestens 90 % betragen muss, wofür eine rein mechanische Entwässerung nicht ausreicht [16]. Ein Teil des Frischschlammes wird vor der Verbrennung noch anaerob durch Bakterien vergärt, wodurch ein methanhaltiges Biogas entsteht, welches zur Strom- und Wärmeproduktion weiterverwendet werden kann [17].

Für weiterführende Informationen zur aktuellen Verwertung von Klärschlamm in der Schweiz wird an dieser Stelle auf den Abschnitt «Konventionelle Klärschlammbehandlung in der Schweiz» im Bericht des Vorgängerprojekts verwiesen [17].

3.2. Potential zur energetischen Nutzung

3.2.1. Gülle als Bestandteil von Hofdünger

Der Primärenergieinhalt des gesamten, jährlich in der Schweiz anfallenden Hofdüngers beträgt 48.8 Petajoule, wobei dem Rindvieh alleine 36.7 PJ zukommen. In Abbildung 2 werden diese Grössen als «theoretisches Potential», bezogen auf die Trockensubstanz dargestellt [1].

Bei einer realistischeren Betrachtung wurden zum einen die Verluste an Hofdünger berücksichtigt, welche bei Weidegängen auf dem Feld anfallen. Zum anderen wurde auch berücksichtigt, dass nicht alle Betriebe für eine Anlage zur energetischen Verwertung, beziehungsweise die Beteiligung an einer solchen Anlage geeignet sind. Dies, weil sie entweder zu wenig Hofdünger produzieren oder zu weit von anderen Betrieben entfernt sind, um sich mit diesen zu einer gemeinsamen Anlage zusammenzuschliessen. Somit ergibt sich noch ein Potential von 1.7 Millionen Tonnen Trockensubstanz Hofdünger, was 26.9 PJ Primärenergie entspricht. Dies wird in Abbildung 2 als «nachhaltiges Potential» aufgezeigt [1].

Da aktuell in der Schweiz Hofdünger nur in sehr seltenen Fällen energetisch genutzt wird (in der Regel mittels anaerober Vergärung zu Biomethan), ist das zusätzlich nutzbare Potential im Verhältnis dazu gross. Es sind dies 24.3 PJ Primärenergie, welche zusätzlich noch aus Schweizer Hofdünger gewonnen werden könnten. Das zusätzliche Potential ist ebenfalls in Abbildung 2 verbildlicht [1].

Es ist davon auszugehen, dass in Zukunft mit dem zunehmenden Fokus auf tiergerechter Haltung die Weidegänge und dadurch auch die Verluste von Hofdünger auf der Weide zunehmen werden. Hingegen wäre zu erwarten, dass die Potential-Verluste aufgrund nicht geeigneter Betriebe zur energetischen Nutzung abnehmen werden, da in den letzten Jahrzehnten der Anteil an grösseren Betrieben gestiegen ist. Zudem hängt die Verfügbarkeit von Hofdünger auch vom Konsum von Tierprodukten ab und kann sich deshalb in Zukunft ändern. Kurzfristig sollten keine grossen Veränderungen der oben genannten Potentiale zu erwarten sein, wobei langfristig hingegen Veränderungen möglich sind [1].

3.2.2. Klärschlamm

Gemäss einer Studie der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) fallen in der Schweiz jährlich rund 347'000 Tonnen Trockensubstanz Frischschlamm in zentralen Abwasserreinigungsanlagen an. Diese Biomasse hat einen Primärenergieinhalt von rund 4.9 PJ (theoretisches Potential). Würde man jeglichen Frischschlamm vor der Verbrennung vergären, würde dadurch noch ein zusätzliches Potential von 1.4 PJ Primärenergie entstehen (zusätzlich nutzbares Potential). Ab 2026 muss Phosphor gesetzlich aus Klärschlamm zurückgewonnen werden [6]. Dies sollte jedoch keinen Einfluss auf das energetische Potential haben, da Phosphor beispielsweise auch aus Klärschlammasche zurückgewonnen werden kann. Da die Menge an Klärschlamm und damit auch sein energetisches Potential eng mit der Bevölkerungszahl zusammenhängt, ist zu erwarten, dass dieses in Zukunft parallel zur Bevölkerung tendenziell ansteigen wird [1].

Untenstehende Abbildung 2 aus der genannten Studie des WSL zeigt die verschiedenen, oben erwähnten Primärenergie-Potentiale grafisch auf:

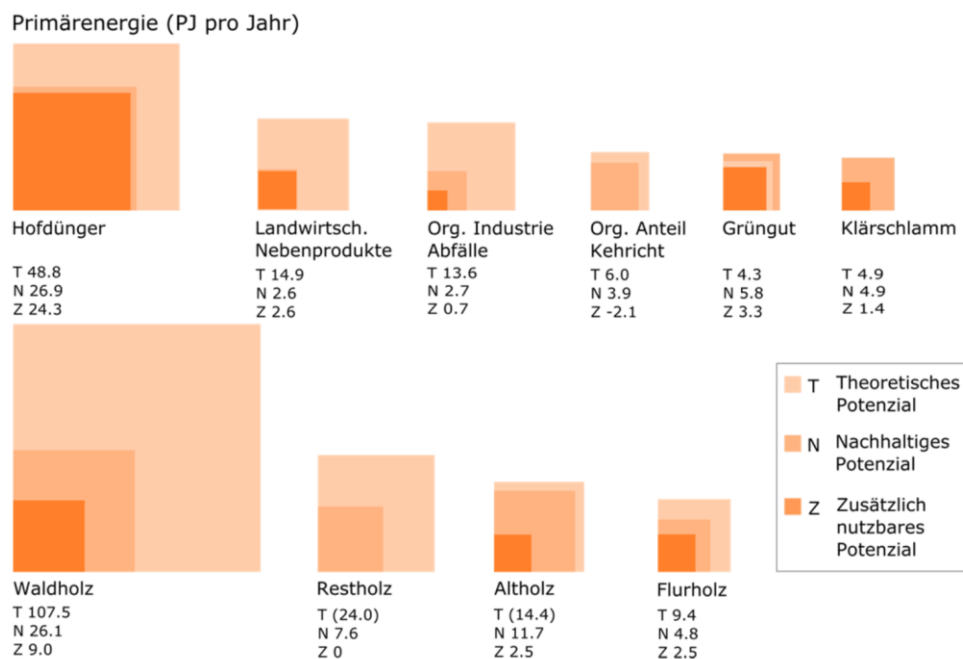


Abbildung 2: Primärenergie-Potentiale verschiedener Biomassen in PJ pro Jahr aus einer Studie der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Wald, Schnee und Landschaft (WSL) [1]

4. Pilotanlage der Firma Mehli

Die kontinuierlich arbeitende HTC-Pilotanlage auf dem Betriebsgelände der Firma Mehli in Chur wurde im Jahr 2015 aufgebaut und seither laufend auf Verbesserungsmöglichkeiten untersucht. Das Ziel war, «einen Prozess zu entwickeln, der organische Reststoffe auf umweltfreundliche, klimaschonende und hygienische Weise umwandelt und sowohl eine energetische Nutzung als auch eine Rückführung von Pflanzennährstoffen für die Landwirtschaft ermöglicht» [18, S. 18].

Die Basis für die Anlage bildete ein Reaktor der Firma Grenol, welcher in Abbildung 3 als Prinzipschema dargestellt ist. Da dieser jedoch Probleme mit Verstopfungen aufwies, wurde entschieden, den Aufheiz- und Karbonisierungsprozess voneinander zu trennen und als einzelne Prozessschritte auszuführen. Zuvor fanden beide Teilprozesse im selben Rohr mit 0.6 m Durchmesser und einer grossen Förderschnecke statt. Für das Aufheizen wurde neu eine kleinere, beheizbare Förderschnecke mit rund 6 cm Durchmesser eingesetzt. Diese befördert das Substrat zum Reaktor, während es durch heisses Thermoöl im Mantel der Förderschnecke auf 200 °C erhitzt wird. Die thermische Energie des Thermoöls stammt hierbei aus einer externen Erdgasheizung.

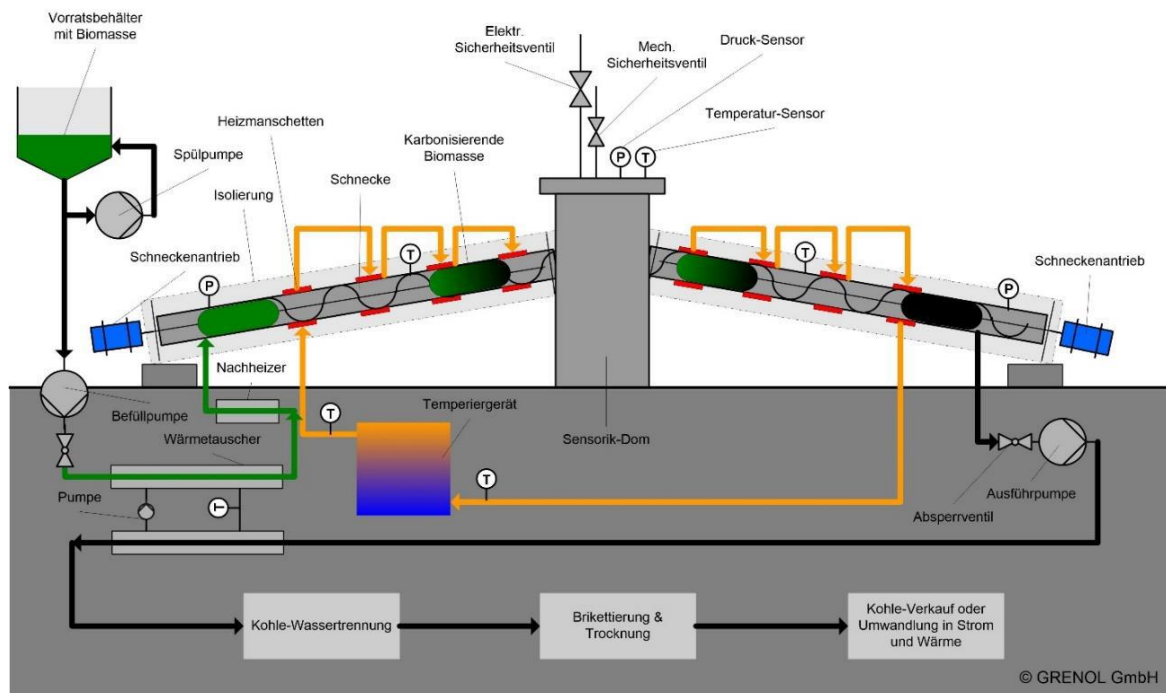


Abbildung 3: Prinzipschema des alten Grenol-Reaktors [18]

Anschliessend gelangt das Substrat in den Reaktor, welcher ebenfalls neu konzipiert wurde. Dieser tritt neu in Form eines dünneren Rohres auf, welches in elf Schleifen verläuft, den gleichen Durchmesser wie die Aufheizschnecke hat und ein Fassungsvermögen von 5.4 m³ aufweist. Dieses Rohr befindet sich in einem isolierten Container, der es ermöglicht, dass die Temperatur im Reaktor nicht mehr als 10 °C von Anfang bis Ende abkühlt. Der Reaktor ist modular aufgebaut, sodass das Volumen einfach angepasst werden kann und folglich bei gleichem Durchlauf verschiedene Verweilzeiten im Reaktor möglich sind [18].

Nach den genannten Anpassungen wurde mit Gülle (12 % TS-Gehalt) ein Testlauf gemacht, welcher zeigte, dass die neue Anlage einfacher zu handhaben ist und zudem weniger elektrische und thermische Energie benötigt.

In nachfolgender Abbildung 4 und Abbildung 5 werden die neue Aufheizschnecke und der neue Reaktor der Pilotanlage gezeigt:



Abbildung 4: Neue beheizbare Förderschnecke [18]



Abbildung 5: Neuer Reaktor im isolierten Container [18]

Der Slurry, der den Reaktor verlässt, wärmt über einen Wärmetauscher das Ausgangssubstrat auf 120 °C vor und kühlt dabei selbst auf 60 °C ab. Somit kann innerhalb des Prozesses Wärmeenergie zurückgewonnen werden. Danach wird der Slurry durch eine Batch-Presse von Bucher Unipektin (Modell: HPS 207) mechanisch entwässert. Diese arbeitet mit Filterschläuchen (Porosität unbekannt), durch welche ein TS-Gehalt des Karbonisats von bis zu 70 % erreicht werden kann [18].

Es wurde festgestellt, dass dieses Filtersystem gut für Klärschlamm-Karbonisate funktioniert, die Filterschläuche jedoch bei faserhaltigen Karbonisaten wie zum Beispiel aus Gülle schnell verstopfen. Das Prozesswasser, welches bei der Entwässerung als Filtrat anfällt, wird anaerob in einer Nachbehandlungsstufe weiterverarbeitet. Hierfür wird ein Festbett-Fermenter verwendet, in welchem das Prozesswasser biologisch anaerob abgebaut wird. Anschliessend ist noch eine Reinigungsstufe installiert. Der anaerobe Abbau findet in einer Container-Anlage der Firma Flexbio Technologie GmbH mit 20 m³ Fassungsvermögen statt. Aufgrund vieler Unterbrüche konnte sich jedoch keine grosse Bakterien-Population entwickeln, weshalb die Abbauleistung noch nicht die erwartete Leistung erbrachte. Für die weitere Behandlung des anaerob abgebauten Prozesswassers wurden Flockungsmittel getestet [18]. Diese bilden mit unerwünschten Stoffen im Prozesswasser, welche zu klein für eine Filtration sind, sedimentierbare Niederschläge, welche anschliessend mit einem Sieb abgeschieden werden können [19].

Alternativ zur anaeroben Behandlung des Prozesswassers wurde ein Vakuumverdampfer der Firma Arnold getestet. Das Eindampfen des Prozesswassers geschieht dabei im Vakuum, was die Nutzung eines tieferen Temperaturniveaus erlaubt und verglichen mit anderen Systemen nur rund einen Viertel des thermischen Energiebedarfs aufweist. Trotzdem wird bei der Anwendung dieses Verfahrens mehr Energie für die Prozesswasserbehandlung benötigt als für das Aufheizen des Ausgangssubstrats. Somit wäre es interessant, die Energie für das Eindampfen aus einer Abwärme, beispielsweise von einem Blockheizkraftwerk zu nutzen[18]. Mit dem Arnold Vakuumverdampfer kann das Prozesswasser zu einem Konzentrat von bis zu 30 % TS-Gehalt umgewandelt werden, in welchem über 99 % der Nährstoffe enthalten sind. Entsprechend nährstoffarm ist das Kondensat, welches anschliessend in eine Kläranlage eingeleitet werden kann. Mit dem beschriebenen Verfahren kann das Volumen des Prozesswassers um 90 % vermindert werden. Das Konzentrat wird zu einem Teil dem Feed wieder beigemischt, wohingegen etwa 10 % zusammen mit dem Karbonisat getrocknet werden.

Zum Betrieb der HTC-Pilotanlage der Firma Mehli wurde eine Reihe an Messkampagnen von einem Team der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) und der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) durchgeführt [18]. Dabei wurden folgende Prozessparameter gemäss Tabelle 1 gewählt:

Tabelle 1: Prozessparameter der Messkampagnen mit der Pilotanlage der Firma Mehli [18]

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

Ergebnisse aus diesen Untersuchungen werden im späteren Abschnitt «Ergebnisse und Diskussion» jeweils mit den Resultaten aus dem vorliegenden Projekt verglichen und diskutiert.

Weitere Informationen zur Pilotanlage der Firma Mehli können dem Schlussbericht des Bundesamts für Energie mit dem Titel «HTC Innovationscampus Rheinmühle - Pilotanlage zur Hydrothermalen Karbonisierung» entnommen werden [18].

5. Methodik

5.1. Herkunft von Klärschlamm und Gülle

Beim Mikroflotations-Klärschlamm, welcher für die Laborversuche verwendet wurde, handelte es sich um dasselbe Substrat, welches bereits im Vorgängerprojekt verwendet wurde. Dieses wurde im November 2022 beim Abwasserverband Aarau und Umgebung mit der Unterstützung des Klärwerkmeisters des AVAU entnommen. Diese Art von Klärschlamm wird direkt nach dem Feinrechen und noch vor dem Vorklärbecken durch kleinste Bläschen an die Wasseroberfläche getrieben und dort abgeschöpft [17]. Um sicherzustellen, dass sich der Klärschlamm während der Lagerung nicht zersetzt, wurde dieser bis zur Verwendung in einem Gefrierschrank bei -18 °C eingefroren.

Für die Laborversuche mit Gülle wurde eine Woche alte Rindergülle vom Kuhrerhof der Familie Mehli in Chur zur Verfügung gestellt. Die Ausscheidungen des Rindviehs werden auf dem Hof mithilfe eines Entmistungsroboters aufgesaugt und in eine Grube entleert. Von dort aus bezieht die Firma Mehli Gülle für ihre HTC-Pilotanlage. Beim Substrat, welches für die Laborversuche eingesetzt wurde, handelt es sich ebenfalls um Gülle aus dieser Grube. Diese Informationen stammen aus E-Mail-Unterhaltungen vom März und Juli 2023 mit Herrn S. Ungricht, einem Mitarbeitenden der Firma Mehli.

5.2. Aufkonzentrieren des Feeds

Um den TS-Gehalt des Feeds zu erhöhen, musste dieser entwässert werden. Hierfür wurde zuerst versucht, die Biomasse durch einen Papierfilter der Firma Sigma-Aldrich (Typ: Whatman44, Porengrösse: 3 µm [20]) in einer Nutsche mithilfe einer Vakuumpumpe zu filtrieren. Dies gelang jedoch aufgrund der zu kleinen Porengrösse des Filters nicht und es musste nach anderen Methoden gesucht werden. Somit wurde als nächstes versucht, die Filtration ohne Papierfilter und nur durch die Löcher der Keramik-Nutsche durchzuführen. In Abbildung 6 ist links im Bild die Installation zur Filtrierung, im Behälter in der Mitte der unbehandelte Klärschlamm sowie rechts der Behälter mit dem entwässerten Klärschlamm zu sehen:



Abbildung 6: Installation zum Filtrieren des Klärschlammes bestehend aus einer Nutsche, Saugflasche und Vakuumpumpe

Diese Methode funktionierte für Klärschlamm sehr gut. Der TS-Gehalt konnte so von 6.1 % auf 8.6 % und auf 11.0 % erhöht werden.

Mit Gülle liessen sich jedoch nicht die gewünschten Resultate erzielen, weshalb hier nochmals nach einer anderen Methode gesucht wurde. Schlussendlich konnte eine Lösung gefunden werden in Form einer Edelstahl-Obstpresse der Firma Güde (Modell: OP 9 Inox mit 9 L Fassungsvermögen). Der Presskorb wurde noch mit einem feinen Filtertuch der Firma Unifil (Typ: GH 1000) mit einer Maschenweite von 0.1 mm ausgestattet. Die Gülle wurde in das Filtertuch im Presskorb gegeben und die Spindel von Hand nach unten gedreht, bis das braune Filtrat aus dem Presskorb in einen Behälter abfloss, wie dies in Abbildung 7 zu sehen ist. Abbildung 8 zeigt den Gülle-Filterkuchen nach dem Pressvorgang:



Abbildung 7: Güde Obstpresse mit braun gefärbtem Filtrat



Abbildung 8: Mit der Obstpresse entwässerter Gülle-Filterkuchen

Um abzuschätzen, wieviel Biomasse entwässert werden musste, um den gewünschten TS-Gehalt zu erzielen, wurde vorerst eine Berechnung durchgeführt. Anhand des bekannten TS-Gehalts der unbehandelten Biomasse – in Gleichung (1) als $w_{TS,Feed}$ gekennzeichnet – und der gewünschten Masse des aufkonzentrierten Feeds, $m_{Feed,gewünscht}$, konnte bestimmt werden, wieviel Gülle, beziehungsweise Klärschlamm entwässert werden musste. Die Variable $w_{TS,Feed,gewünscht}$ beschreibt hierbei den angestrebten TS-Gehalt:

$$m_{Feed,benötigt\ zur\ Aufkonzentrierung} = m_{Feed,gewünscht} * \frac{w_{TS,Feed,gewünscht}}{w_{TS,Feed}} \quad (1)$$

Da während dem Prozess die Masse des Filterkuchens nicht gemessen werden konnte, wurde versucht, etwas mehr als nötig zu entwässern. Anschliessend konnte der Filterkuchen in einem Behälter auf die Waage gegeben und mithilfe des Filtrats ein wenig rückverdünnt werden, bis die gewünschte Masse des aufkonzentrierten Feeds und somit auch der richtige TS-Gehalt erreicht waren.

5.3. Ansäuerung des Feeds

Zur Ansäuerung des Feeds musste eine Säure gesucht werden, welche das Material des Reaktors nicht angreifen, jedoch trotzdem möglichst stark sein sollte, um bei der Ansäuerung auf die gewünschten pH-Werte 2 und 4 den Feed möglichst wenig zu verdünnen. Mithilfe einer Beständigkeitstabelle der Firma Bürkert und der Angabe des Reaktor-Materials auf dem Typenschild des Labordruckreaktors (austenitischer Stahl 1.4571) wurde Schwefelsäure mit 10 % Vol. ausgewählt [21]. Diese wurde im Labor hergestellt nach dem im folgenden Abschnitt beschriebenen Verfahren.

5.3.1. Herstellen verdünnter Schwefelsäure

Für das Herstellen der verdünnten Schwefelsäure wurde 96 % (g/g) Schwefelsäure mit 98.08 g/mol H_2SO_4 von der Firma Roth verwendet. Da das Verdünnen von Säure mit Wasser viel Wärmeenergie freisetzt, wurde zuerst ein Eisbad bereitgestellt. Darin wurde ein grosses Becherglas platziert, in welches als erstes 540 mL deionisiertes Wasser gegeben wurden. Als nächstes wurden langsam und unter ständigem Rühren mit dem Magnetrührer 60 mL der Schwefelsäure dazugegeben. Als sich die nun verdünnte Schwefelsäure wieder auf Raumtemperatur abkühlte, wurde sie in eine sicher verschliessbare Flasche gegeben und mit dem Gefahrensymbol «ätzend» gekennzeichnet. Die Flasche wurde im Schrank für Säuren im Chemielabor sicher gelagert.

Um die genaue Konzentration der Säure zu bestimmen, wurde diese mit einer Säure-Basen-Titration titriert. Hierfür wurde Natronlauge mit einer Konzentration von 1 mol/L in eine Bürette gegeben. Von der hergestellten Schwefelsäure wurden 5 mL in einen Erlenmeyerkolben zusammen mit einigen Tropfen Phenolphthalein Indikatorlösung gegeben. Nun wurde tröpfchenweise so lange Natronlauge zur Säure gegeben, bis ein Farbumschlag deren Neutralisation anzeigte. Mithilfe der verbrauchten Menge Natronlauge konnte anschliessend die Konzentration der Schwefelsäure bestimmt werden. Hierfür wurde zuerst die Reaktionsgleichung der Titration aufgestellt:



Anhand der Reaktionsgleichung kann man erkennen, dass für die Neutralisation doppelt so viel Stoffmenge NaOH wie H_2SO_4 benötigt wird. Somit wurde zuerst die Stoffmenge H_2SO_4 in der verdünnten Säure bestimmt. Der Buchstabe n indiziert in den folgenden Gleichungen jeweils eine Stoffmenge in mol, wobei V ein Volumen in Litern und c eine Konzentration in mol/L ist.

$$n_{H_2SO_4, \text{verdünnt}} = \frac{1}{2} n_{NaOH} = \frac{1}{2} * V_{NaOH} * c_{NaOH} \quad (3)$$

Daraus konnte als nächstes die Konzentration in der Einheit g/L bestimmt werden. Bei der Variablen M in Gleichung (4) handelt es sich um eine molare Masse in g/mol:

$$c_{H_2SO_4, \text{verdünnt}} \left(\frac{g}{L} \right) = n_{H_2SO_4, \text{verdünnt}} * \frac{M_{H_2SO_4}}{V_{H_2SO_4, \text{verdünnt}}} \quad (4)$$

Um nun auf die Volumenkonzentration zu schliessen, musste die Massenkonzentration der verdünnten Säure noch durch die Massenkonzentration von reiner Schwefelsäure geteilt werden. Letztere wurde bestimmt als Produkt aus der angegebenen Dichte der konzentrierten Schwefelsäure und dem angegebenen Massenanteil von 96 %. Die Volumenkonzentration wurde danach wie folgt berechnet:

$$c_{H_2SO_4,verdünnt} \left(\frac{L}{L} \right) = \frac{c_{H_2SO_4,verdünnt} \left(\frac{g}{L} \right)}{0.96 * \rho_{H_2SO_4,96 \%}} \quad (5)$$

Die Variable $\rho_{H_2SO_4,96 \%}$ steht dabei für die Dichte der konzentrierten Schwefelsäure. Für die Konzentration der verdünnten Schwefelsäure ergab sich so schliesslich ein Resultat von 10.1 % Vol.

Um die Konzentration ebenfalls in mol/L zu bestimmen, wurde die weiter oben berechnete Stoffmenge der verdünnten Schwefelsäure, welche bei der Titration verwendet wurde, durch deren Volumen geteilt:

$$c_{H_2SO_4,verdünnt} \left(\frac{mol}{L} \right) = \frac{n_{H_2SO_4,verdünnt}}{V_{H_2SO_4,verdünnt}} \quad (6)$$

Hiermit wurde eine Konzentration von 1.81 mol/L für die verdünnte Schwefelsäure bestimmt.

5.3.2. Einstellen des gewünschten pH-Werts des Feeds

Ziel war es, mit Klärschlamm und Gülle je eine Probe mit einem pH-Wert von 4 und je eine Probe mit einem pH-Wert von 2 herzustellen. Um eine Vorstellung darüber zu erhalten, wie viel Säure ungefähr zur Biomasse hinzugegeben werden muss, wurden vorab Versuche zur Ansäuerung im kleineren Massstab durchgeführt, sprich mit 200 mL Biomasse. Das genannte Volumen an Klärschlamm, beziehungsweise Gülle wurde hierzu in ein 500 mL Becherglas gegeben und mit einem motorisierten Rührer ständig gerührt. Mit einem pH-Meter der Firma Metrohm (Modell: 914 pH/DO/Conductometer) wurde der pH-Wert des Feeds ständig überprüft. Dann wurden schrittweise einige Milliliter der verdünnten Schwefelsäure zur Biomasse gegeben und bei jedem Schritt der resultierende pH-Wert notiert. Somit konnte festgestellt werden, wieviel Säure zu den 200 mL Biomasse gegeben werden muss, um die beiden weiter oben genannten pH-Werte zu erreichen. Abbildung 9 zeigt den Messaufbau der Versuche zur Ansäuerung der Biomasse:

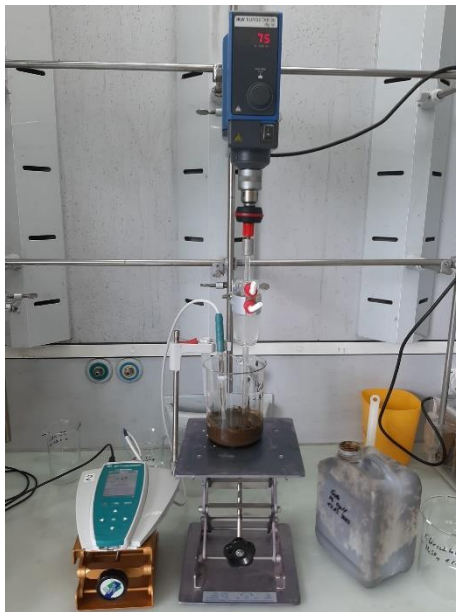


Abbildung 9: Messaufbau der Ansäuerungs-Versuche

Schliesslich konnte das so ermittelte Säurevolumen noch auf die 1'500 mL Biomasse für den HTC-Versuch hochgerechnet werden, um abzuschätzen, wieviel Säure etwa benötigt wird.

Beim Ansäuern des Feeds für die HTC-Versuche wurde analog zum oben beschriebenen Verfahren vorgegangen, mit dem Unterschied, dass 1'500 mL Biomasse mit einem Messzylinder abgemessen und in einen grossen Plastikbehälter gegeben wurden anstelle des Becherglases. Anschliessend gab man wieder schrittweise die verdünnte Schwefelsäure zur Biomasse hinzu und überprüfte währenddessen den pH-Wert, bis dieser dem gewünschten Wert entsprach. Die Ansäuerung des Feeds für die HTC-Versuche gelang immer kurz vor der Durchführung des entsprechenden Versuchs.

5.4. Parameter der HTC-Versuche

Für die vorliegende Arbeit wurden zehn Versuche definiert, je fünf mit Klärschlamm und fünf mit Gülle als Ausgangs-Biomasse. Diese fünf Versuche lassen sich jeweils aufteilen in einen Referenzversuch, bei welchem das Ausgangssubstrat vorerst unverändert belassen wurde, zwei Versuche, in welchen der TS-Gehalt der Biomasse aufkonzentriert wurde und zwei Versuche, in welchen die Biomasse angesäuert wurde. Tabelle 2 zeigt die gewählten Parameter für jeden Versuch:

Tabelle 2: Parameter der Laborversuche

Versuch	Feed	Volumen Feed (ohne Säure) in ml	TS-Gehalt Feed in %	pH-Wert Feed	Temp. in °C	Verweilzeit in h	Rührdrehzahl in U/min
KS0, Referenz	Klärschlamm, unbehandelt	1500	6.1	6.38	200	1	35
KS1	Aufkonzentrierter Klärschlamm	1500	8.6	6.02	200	1	35
KS2	Aufkonzentrierter Klärschlamm	1500	11.0	5.96	200	1	35
KS3	Angesäuertes Klärschlamm	1500	6.0	4.08	200	1	35
KS4	Angesäuertes Klärschlamm	1500	6.0	2.02	200	1	35
GU0, Referenz	Gülle, unbehandelt	1500	11.9	7.15	200	4	35
GU1	Aufkonzentrierte Gülle	1500	15.9	7.53	200	4	35
GU2	Aufkonzentrierte Gülle	1500	17.6	8.02	200	4	35
GU3	Angesäuerte Gülle	1500	11.1	3.99	200	4	35
GU4	Angesäuerte Gülle	1500	10.6	1.97	200	4	35

Der Versuch mit aufkonzentrierter Gülle von 17.6 % TS wurde rot markiert, da sich dieser als nicht durchführbar herausstellte. Grund dafür war, dass die aufkonzentrierte Gülle zu dickflüssig war, sodass der Rührer des Labordruckreaktors blockierte und sich nicht mehr drehen liess. Es wurde versucht, die Gülle in einem Küchenmixer zu verfeinern, wie in Abbildung 10 zu sehen. Dies gelang aber nicht, weil diese kurz nach dem Anschalten einen Leerraum um die Klingen bildete und so nicht zerkleinert werden konnte.



Abbildung 10: Fehlgeschlagener Versuch, die aufkonzentrierte Gülle mittels Küchenmixer zu verfeinern

Da das Rühren der Gülle im Reaktor für eine gute Durchmischung sowie eine gleichmässige Verteilung der Temperatur aber unerlässlich ist, musste dieser Versuch schlussendlich verworfen werden.

Beim Volumen des Feeds wurde ursprünglich wie im Vorgängerprojekt mit 2 Litern geplant. Da die gesamte Menge an verfügbarem Klärschlamm und Gülle jedoch begrenzt waren, wurde das Volumen auf 1.5 Liter reduziert, um noch etwas Reserve zu haben. Der TS-Gehalt des Feeds wurde wie im Abschnitt «TS-Gehalt von Feed und Prozesswasser» beschrieben gemessen. Bei den aufkonzentrierten Proben wurde jeweils direkt nach der Aufkonzentrierung eine Rückstellprobe genommen, von welcher später nach demselben Vorgehen der TS-Gehalt bestimmt werden konnte. Für die angesäuerten Proben wurde der TS-Gehalt wie folgt berechnet:

$$w_{TS,angesäuert} = \frac{w_{TS,unbehandelte\ Biomasse} * m_{unbehandelte\ Biomasse}}{m_{unbehandelte\ Biomasse} + m_{Säure}} \quad (7)$$

Hierbei steht w_{TS} jeweils für den entsprechenden Massenanteil der Trockensubstanz an der nassen Biomasse und m für eine Masse.

Der pH-Wert des Feeds wurde mit einem pH-Meter der Firma Metrohm (Modell: 914 pH/DO/Conductometer) bestimmt. Bei den Proben, welche nicht angesäuert wurden, konnte dies bereits im Voraus erledigt werden. Bei den restlichen Proben wurde der pH-Wert direkt während der Ansäuerung und somit kurz vor dem HTC-Versuch gemessen. Die Temperatur während der Verweilzeit wurde wie im Vorgängerprojekt mit 200 °C definiert. Dieser Wert entspricht gemäss der Literatur der typischen Temperatur bei einer hydrothermalen Karbonisierung [2].

Bei der Verweilzeit der Klärschlamm-Versuche wählte man eine Stunde. Dies, weil sich im Vorgängerprojekt zeigte, dass im Karbonisat nach einer Stunde Verweilzeit am meisten Kohlenstoff aus dem Feed wiederzufinden war im Vergleich mit anderen Verweilzeiten [17]. Für die Versuche mit Gülle wurden vier Stunden Verweilzeit gewählt. Grund dafür war, dass die Pilotanlage gemäss E-Mail-Unterhaltungen mit Herrn A. Mehli vom Februar und April 2023 zu dieser Zeit mit Gülle bei vier Stunden Verweilzeit betrieben wurde. Obwohl für diesen Betrieb keine genaueren Daten zu Ausgangssubstraten oder Produkten verfügbar waren, entschied man sich, die Verweilzeit für die Laborversuche zu übernehmen. Dadurch könnten die Resultate aus diesem Projekt für die Firma Mehli zusätzlich an Relevanz gewinnen. Die im Abschnitt «Pilotanlage der Firma Mehli» erwähnte Verweilzeit von 13.9 Stunden, welche bei der Messkampagne mit Gülle in der Pilotanlage gewählt wurde, war für die Versuche im Labor nicht realistisch.

Die Rührdrehzahl wurde für die Versuche mit Klärschlamm gleich wie im Vorgängerprojekt gewählt [17]. In einem Übungsversuch konnte anschliessend festgestellt werden, dass die genannte Rührdrehzahl auch auf die HTC-Versuche mit Gülle anwendbar ist, ohne dass der Rührer dabei stockt oder gar blockiert.

5.5. Vorgehen bei den Laborversuchen

Vom Klärschlamm, beziehungsweise der Gülle wurden vor dem Versuch jeweils 1'500 mL in einem Messzylinder abgemessen und eingewogen. Bei den Versuchen mit angesäuertem Feed wurde zu diesen 1'500 mL noch verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, bis der gewünschte pH-Wert erreicht wurde. Bei den Versuchen mit aufkonzentriertem Feed wurde die Aufkonzentrierung bereits zuvor durchgeführt, sodass direkt 1'500 mL des aufkonzentrierten Feeds zur Verfügung standen.

Der Feed wurde nun in den kiloclave Labordruckreaktor gegeben und dieser Luftdicht verschlossen. Danach liess man während etwa zwei Minuten Argon durch den Reaktor fließen. Ein Vorteil davon ist, dass man das Argon einfacher als Luft wieder aus der gemessenen Prozessgaszusammensetzung herausrechnen kann, da es ein reines Gas ist. Ein weiterer Vorteil sei, dass es inert ist und man somit sicher gehen kann, dass das Prozessgas nicht damit weiterreagiert.

Nachdem der Reaktor mit Argon geflutet wurde, wurden alle Gasventile geschlossen und mit dem Aufheizen begonnen. Die Regelung der Reaktortemperatur geschah direkt am Steuergerät des Labordruckreaktors. Für die Temperatur des elektrisch beheizbaren Reaktormantels konnte ein Sollwert vorgegeben werden, der jeweils nach einigen Minuten erreicht wurde. Mit einer Verzögerung von einigen weiteren Minuten heizte sich durch den Mantel dann auch der Reaktor-Innenraum auf. Der Druck im Reaktor stellte sich während der Verweilzeit aufgrund des verdampften Wassers sowie dem entstehenden Prozessgas je nach Versuch zwischen 15 und 16 barg ein. Nachfolgend werden die Verläufe von Temperaturen und Druck in Abbildung 11 anhand des Versuchs mit aufkonzentriertem Klärschlamm von 8.6 % TS veranschaulicht:

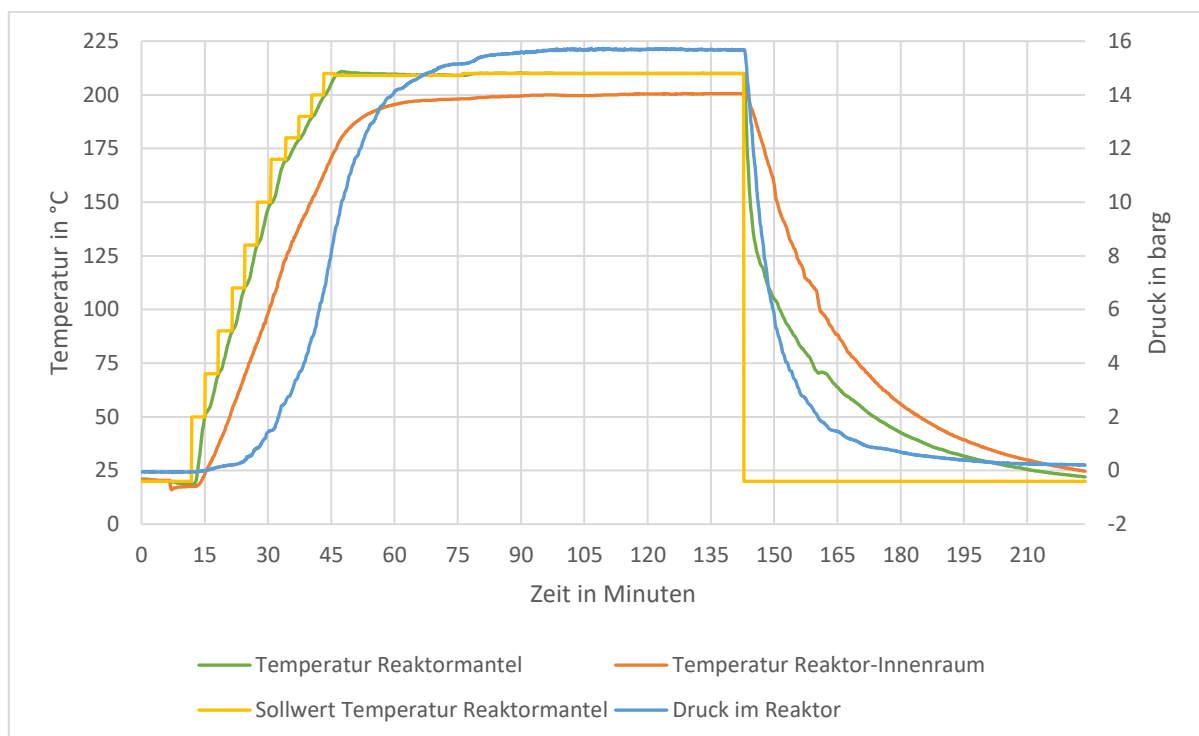


Abbildung 11: Verläufe von Temperaturen und Druck während des Versuchs mit aufkonzentriertem Klärschlamm (8.6 % TS)

Die Temperatur während der Verweilzeit bewegte sich zwischen 199 °C bis maximal rund 201 °C. Nachdem die einstündige Verweilzeit bei den Versuchen mit Klärschlamm, beziehungsweise die vierstündige Verweilzeit bei den Versuchen mit Gülle abgelaufen war, wurde der Sollwert auf 20 °C gestellt und die Wasserzufuhr zum Reaktormantel zur Kühlung geöffnet. Sobald die Reaktortemperatur 25 °C erreichte, wurden alle Geräte abgeschaltet und ein Sampling Bag der Firma Sigma-Aldrich (Typ: Supel Inert Foil Gas Sampling Bag mit 5 L Inhalt) an den Gasauslass angeschlossen. Bei sechs Versuchen reichte der Überdruck im Reaktor am Ende des Versuchs aus, um das Prozessgas damit in den Sampling Bag zu entlassen. Bei den restlichen Versuchen herrschte am Ende kein Überdruck mehr im Reaktor vor, da dieser nicht vollständig dicht war. Somit musste nochmals etwas Argon in den Reaktor gegeben und das Prozessgas somit in den Sampling Bag gepresst werden. Nachdem der Druck im Reaktor wieder dem der Umgebung entsprach, konnte dieser geöffnet werden. Anschliessend wurde der sogenannte «Slurry», sprich das Gemisch aus Karbonisat und Prozesswasser, entnommen.

Mithilfe einer Nutsche und einer Vakuumpumpe wurde der Slurry durch einen Papierfilter der Firma Sigma-Aldrich (Typ: Whatman44, Porengrösse: 3 µm [20]) filtriert. So erhielt man zum einen das Prozesswasser und zum anderen das feuchte Karbonisat. Dieses wurde noch feucht zu Pellets geformt und anschliessend im Trockenschrank während 20 Stunden bei 105 °C getrocknet.

Das trockene Karbonisat wurde im Exsikkator gelagert, um zu verhindern, dass es Feuchtigkeit von der Luft aufnehmen kann. Das Prozesswasser wurde bei ungefähr 5 °C im Kühlschranks gelagert.

Eine genauere Beschreibung des Labordruckreaktors und dem Vorgehen bei den Laborversuchen kann dem Versuchshandbuch im elektronischen Anhang A entnommen werden.

5.6. Probleme mit der Dichtheit des Labordruckreaktors

Bei einigen Versuchen stellte sich heraus, dass der Reaktor nicht komplett dicht war. Das liess sich daran erkennen, dass am Ende einiger Versuche kein Überdruck, sondern teilweise sogar unteratmosphärischer Druck im Reaktor gemessen wurde. Es wird vermutet, dass der Grund dafür ein undichter Bodenauslass war, da dieser bei einer Inspektion nach der Versuchsserie Verschmutzungen und teils beschädigte Dichtungsteile aufwies. Ein Grund für den unteratmosphärischen Enddruck könnte sein, dass der Reaktor während der Verweilzeit Druck verlor, beim Abkühlen dann jedoch wieder dicht war, sodass sich der Inhalt auf einen niedrigeren Druck als zu Beginn des Versuchs entspannen konnte.



Abbildung 12: Nach der Versuchsserie abmontierter Kugelhahn (Bodenauslass) mit Verschmutzungen

Anhand der Druckverläufe, welche während den Versuchen im Fünfsekundentakt aufgezeichnet wurden, konnte jedoch nachträglich geprüft werden, wie viel Druck während der Verweilzeit verloren ging.

Hierfür wurde über dem Druckverlauf während der Verweilzeit ein gleitender Mittelwert über 24 Werte gebildet, um die Kurve zu glätten. Hätte man hierbei mehr als 24 Werte gewählt, wäre die geglättete Kurve stärker von der originalen Kurve abgedriftet. Hätte man weniger als 24 Werte gewählt, wäre der Effekt der Glättung hingegen schwächer geworden. Somit wurde ein Kompromiss gesucht, um die Kurve geglättet möglichst gut abbilden zu können. Die Glättung an sich hatte den Zweck, lokale Maxima und Minima zu eliminieren, welche allenfalls von Ungenauigkeiten des Messgeräts herrühren könnten.

Als nächstes wurde von der geglätteten Kurve das Maximum mit einer entsprechenden Excel-Funktion bestimmt. Es wurde angenommen, dass der Druck im Reaktor immer auf diesem maximalen Wert verblieben wäre, wenn er vollständig dicht gewesen wäre. Da er jedoch eine Undichtheit aufwies, sank die Kurve nach Erreichen des Maximums jeweils wieder ab. Nach dem Zeitpunkt, an dem der Druck das Maximum erreichte, wurde also noch das Minimum bestimmt. Zuletzt wurde der Druckverlust dann als Differenz von Maximum und Minimum berechnet.

Anhand zweier Beispiele von Versuchen mit unterschiedlichen Druckverlusten wird das oben beschriebene Verfahren in Abbildung 13 und Abbildung 14 nochmals verdeutlicht:

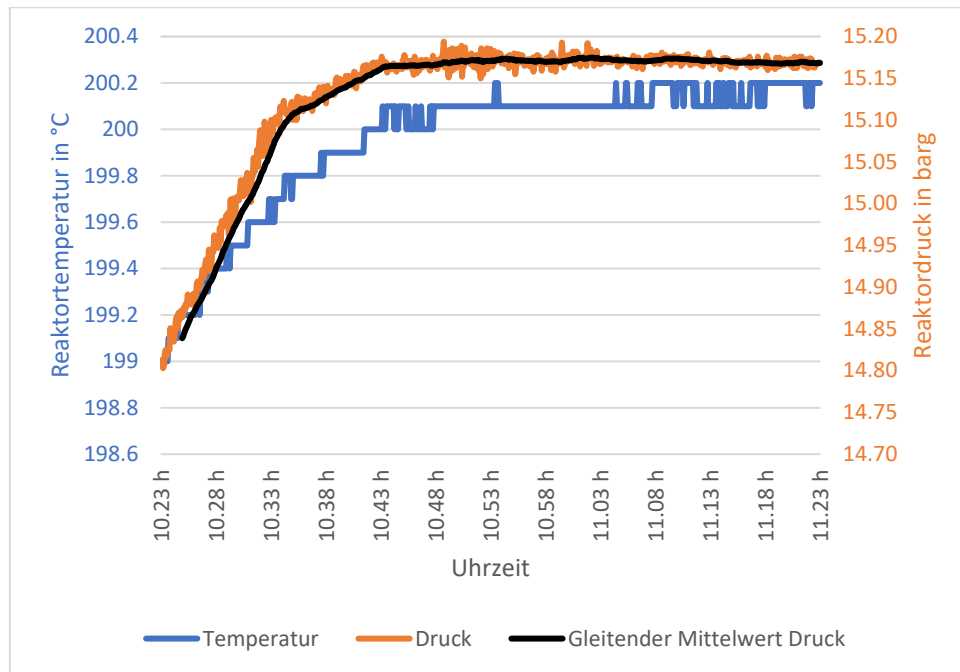


Abbildung 13: Beispiel Temperatur- und Druckverlauf während der Verweilzeit des Versuchs mit angesäuertem Klärschlamm (pH 4), bei welchem rund 0.01 bar Druck verloren ging

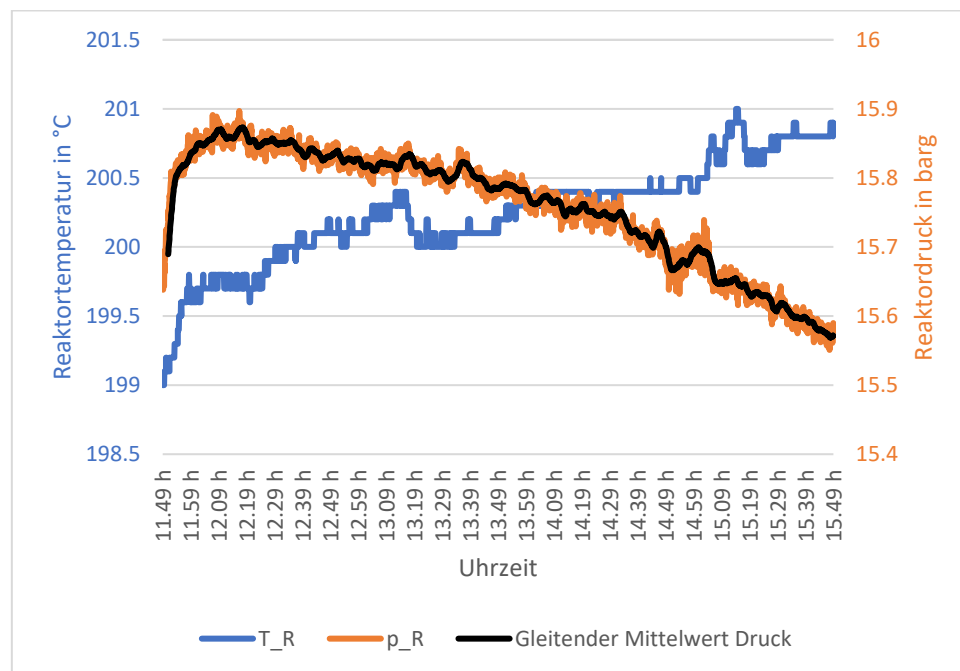


Abbildung 14: Beispiel Temperatur- und Druckverlauf während der Verweilzeit des Versuchs mit aufkonzentrierter Gülle (15.9 % TS), bei welchem gut 0.3 bar Druck verloren ging

5.7. Aufkonzentrierung des TS-Gehalts während den Versuchen

Während den HTC-Versuchen verdampft ein gewisser Teil des Wassers der Biomasse und geht in die Gasphase über. Dadurch verkleinert sich der Anteil des flüssigen Wassers in der Biomasse, womit der Anteil der Trockensubstanz grösser wird.

Auf das Ausmass dieser TS-Aufkonzentrierung haben die Menge und der TS-Gehalt des zugegebenen Feeds einen Einfluss. Deshalb sollte untersucht werden, wie stark die TS-Aufkonzentrierung bei den definierten HTC-Versuchen ist.

Nachfolgend wird schrittweise erläutert, wie die Aufkonzentrierung des TS-Gehalts ermittelt wurde.

Zuerst wurde berechnet, wie viel Masse Wasser sich im Feed befindet:

$$m_{W,Feed} = (1 - w_{TS,25^\circ C}) * m_{Feed} \quad (8)$$

Dabei steht $m_{W,Feed}$ für die Masse des Wassers im Feed, $w_{TS,25^\circ C}$ für den Massenanteil der Trockensubstanz des Feeds bei Umgebungstemperatur und m_{Feed} für die Gesamtmasse des Feeds. Anschliessend wurde die so berechnete Masse des Wassers mit dem spezifischen Volumen von gesättigtem Wasser bei 200 °C multipliziert [22]. Dieses wird in Gleichung (9) $V_{\text{gesättigtes Wasser},200^\circ C}$ genannt. Das so erhaltene Volumen entspricht der flüssigen Phase im Reaktor bei 200 °C, welches nachfolgend als $V_{\text{flüssige Phase},200^\circ C}$ angeschrieben wird:

$$V_{\text{flüssige Phase},200^\circ C} = m_{W,Feed} * v_{\text{gesättigtes Wasser},200^\circ C} \quad (9)$$

Um nun das Volumen der Gasphase bei 200 °C im Reaktor zu bestimmen, musste vom bekannten Volumen des Reaktors das Volumen der flüssigen Phase abgezogen werden. Die erwähnten Volumina werden in Gleichung (10) mit dem Buchstaben V abgekürzt:

$$V_{\text{Gasphase},200^\circ C} = V_{\text{Reaktor}} - V_{\text{flüssige Phase},200^\circ C} \quad (10)$$

Dieses berechnete Volumen ist während der Verweilzeit bei 200 °C mit gesättigtem Wasserdampf gefüllt. Die Masse des verdampften Wassers konnte also bestimmt werden, indem das Volumen der Gasphase durch das spezifische Volumen von Satttdampf bei 200 °C geteilt wurde [22]:

$$m_{W,Gasphase,200^\circ C} = \frac{V_{\text{Gasphase},200^\circ C}}{v_{\text{Satttdampf},200^\circ C}} \quad (11)$$

Mit $m_{W,Gasphase,200^\circ C}$ wird die Masse des Wasserdampfs in der Gasphase während der Verweilzeit beschrieben. $V_{\text{Gasphase},200^\circ C}$ steht dabei für das Volumen der Gasphase und $v_{\text{Satttdampf},200^\circ C}$ für das spezifische Volumen von Satttdampf bei 200 °C.

Da nun bekannt war, wieviel Wasser durch das Verdampfen von der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen, konnte berechnet werden, wieviel Masse in der flüssigen Phase bei 200 °C zurückbleibt:

$$m_{\text{flüssige Phase},200^\circ C} = m_{Feed} - m_{W,Gasphase,200^\circ C} \quad (12)$$

Der aufkonzentrierte TS-Gehalt bei 200 °C konnte anschliessend berechnet werden, indem die unveränderte Masse der Trockensubstanz durch die reduzierte Masse in der flüssigen Phase bei 200 °C dividiert wurde:

$$w_{TS,200^\circ C} = \frac{w_{TS,25^\circ C} * m_{Feed}}{m_{\text{flüssige Phase},200^\circ C}} \quad (13)$$

Schlussendlich wurde dann die Aufkonzentrierung als Differenz des TS-Gehalts bei 25 °C und 200 °C bestimmt:

$$w_{TS,Diff} = w_{TS,200\text{ °C}} - w_{TS,25\text{ °C}} \quad (14)$$

Bei dieser Berechnung der TS-Aufkonzentrierung wurde zuletzt noch die zugegebene Masse des Feeds variiert, woraus sich untenstehender Graph ergab:

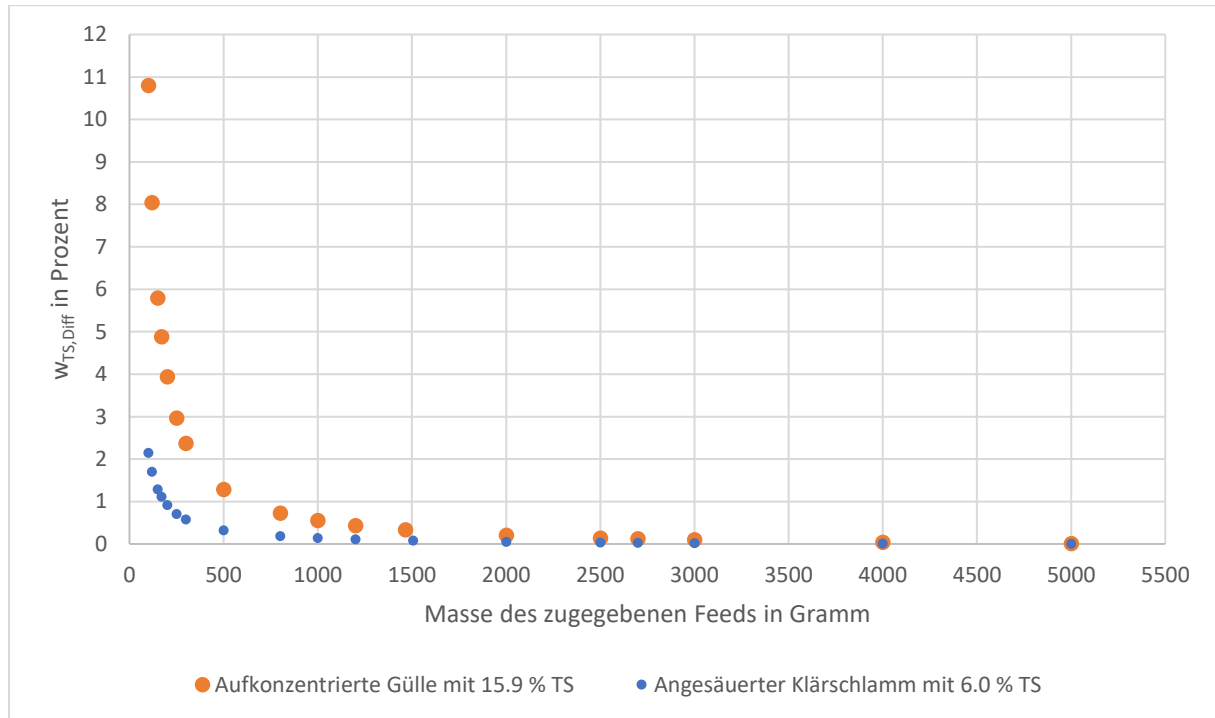


Abbildung 15: Aufkonzentrierung des TS-Gehalts bei 200 °C in Abhängigkeit der zugegebenen Feed-Masse

Die Aufkonzentrierung soll hier als Differenz des erhöhten TS-Gehalts bei 200 °C und dem TS-Gehalt bei Umgebungstemperatur verstanden werden. Als Vergleich wurde einmal der Feed mit dem höchsten TS-Gehalt (aufkonzentrierte Gülle mit TS 15.9 %) und einmal jener mit dem niedrigsten TS-Gehalt (angesäuertes Klärschlamm mit 6.0 % TS) betrachtet. Untersucht wurden unterschiedliche Feed-Massen von 100 g bis 5000 g.

Abbildung 15 verdeutlicht, dass je kleiner die zugegebene Masse des Feeds ist, desto grösser der Effekt der TS-Aufkonzentrierung. Zudem ist beim Vergleich der beiden unterschiedlichen Kurven zu erkennen, dass die Gülle, welche einen höheren TS-Gehalt hat, stärker aufkonzentriert wird als der Klärschlamm mit niedrigerem TS-Gehalt.

Bei allen Versuchen wurde ungefähr gleich viel, also etwa 1'500 g Feed in den Reaktor gegeben. Die aufkonzentrierte Gülle hatte mit 15.9 % den höchsten TS-Gehalt der neun Feeds, womit die TS-Aufkonzentrierung bei diesem Versuch mit 0.3 % den grössten Einfluss hat. Da dieser Wert klein ist, wird davon ausgegangen, dass die TS-Aufkonzentrierung keinen relevanten Einfluss auf die HTC-Laborversuche hatte.

5.8. Pelletieren

Zum Pelletieren des noch feuchten Karbonisats wurde ein Aluminiumrohr mit einem Durchmesser von acht Millimetern zur Hilfe genommen. Dieses wurde mit dem feuchten Karbonisat von Hand befüllt. Danach wurde ein Ende auf den nassen Papierfilter aus der vorherigen Filtration gehalten und durch das andere, offene Ende eine Aluminiumstange von Hand in das Rohr gestossen, sodass das Karbonisat im Rohr verdichtet und nochmals ein wenig weiter entwässert wurde. Anschliessend wurde das vordere Ende des befüllten Rohres über eine Petrischale gehalten und die Stange weiter in das Rohr gestossen, sodass das Karbonisat in Pelletform in die Petrischale entlassen werden konnte. Ziel des Pelletierens war, das Karbonisat in eine Form zu bringen, in welcher es später einfach im Einzelpelletofen verbrannt werden konnte. Wie bereits im Abschnitt «Vorgehen bei den Laborversuchen» erwähnt, wurden die noch feuchten Pellets schlussendlich während 20 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Länge der getrockneten Pellets wurde später noch angepasst, wie dies im Abschnitt «Versuche mit dem Einzelpelletofen» nochmals erläutert wird.



Abbildung 16: Aluminiumrohr und -stange zum Pelletieren des Karbonisats



Abbildung 17: Pelletieren mithilfe eines 8 mm Aluminiumrohres

5.9. Chemische und physikalische Analysen des Feeds und der HTC-Produkte

5.9.1. TS-Gehalt von Feed und Prozesswasser

Bei der Bestimmung des TS-Gehalts des Feeds und des Prozesswassers hielt man sich an das deutsche Einheitsverfahren S2a DIN EN 12880. Es wurden zuerst leere Petrischalen bereitgestellt, welche anschliessend eine halbe Stunde lang bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet wurden. Nachdem diese eine halbe Stunde lang im Exsikkator abkühlten, wurde dessen Gewicht mit einer Präzisionswaage bestimmt. Nun konnten die Schalen mit dem Feed, beziehungsweise dem Prozesswasser befüllt und wieder gewogen werden. Danach wurden die befüllten Schalen über Nacht während 20 Stunden im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Am nächsten Tag wurden die Schalen wieder eine halbe Stunde zum Abkühlen in den Exsikkator gegeben und anschliessend gewogen. Zur Kontrolle, ob die Proben auch wirklich ganz getrocknet wurden, wurde zum Schluss nochmals eine Stunde nachgetrocknet, danach im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Änderte sich die Masse der Probe um weniger als 0.5 %, durfte davon ausgegangen werden, dass die Proben vollständig trocken sind.

Danach konnte der TS-Gehalt gemäss folgender Gleichung (15) ermittelt werden. Die Variable w_{TS} beschreibt dabei den Massenanteil der Trockensubstanz an der Ausgangsmasse, wobei m jeweils für eine Masse steht.

$$w_{TS} = \frac{m_{\text{Petrischale,gefüllt,trocken}} - m_{\text{Petrischale,leer}}}{m_{\text{Petrischale,gefüllt,nass}} - m_{\text{Petrischale,leer}}} \quad (15)$$

Untenstehende Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen getrocknete Proben von Klärschlamm und Prozesswasser:



Abbildung 18: Getrocknete Klärschlammproben im Trockenschrank



Abbildung 19: Getrocknetes Prozesswasser im Exsikkator

5.9.2. pH-Wert des Feeds

Für die Bestimmung des pH-Werts des Feeds wurde ein pH-Meter der Firma Metrohm (Modell: 914 pH/DO/Conductometer) benutzt. Der Feed wurde in einen Plastikbehälter gegeben und mit einem motorisierten Rührer gerührt. Der Behälter wurde zwischendurch auch noch von Hand geschwenkt, um eine gute Durchmischung sicherzustellen. Sobald sich der pH-Wert nicht mehr änderte, wurde dieser notiert.

Der Messaufbau für die Bestimmung des pH-Werts des Feeds wird in Abbildung 20 und Abbildung 21 veranschaulicht:



Abbildung 20: Messaufbau für den pH-Wert des Feeds



Abbildung 21: Nahansicht der pH-Sonde und dem Rührer

5.9.3. Elementare Zusammensetzung von Feed und Karbonisat

Um den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel zu bestimmen, wäre vorgesehen gewesen, einen CHNS-Analysator der Firma Elementar zu benutzen. Leider war das Gerät aufgrund technischer Schwierigkeiten jedoch für lange Zeit ausser Betrieb und konnte nicht für die gewünschten Messungen eingesetzt werden.

Es wurde überlegt, wie man den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt über alternative Wege ermitteln könnte.

Für den Kohlenstoffgehalt überlegte man sich, die getrockneten Feststoffproben im Einzelpelletofen zu verbrennen und aus der Summe der gemessenen CO- und CO₂-Anteile im Abgas-Volumenstrom auf den Kohlenstoffgehalt in der Probe zurückzuschliessen. Jedoch konnte mit der genannten Anlage der Abgas-Volumenstrom nicht gemessen werden, weshalb sich keine quantitative Aussage darüber machen liess, wieviel CO und CO₂ bei der Verbrennung entstehen. Somit musste diese Alternative zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in den Feststoffproben verworfen werden.

Zur Bestimmung des N-Gehalts in Karbonisat und Feed wurde eine alternative Methode zum CHNS-Analysator geprüft. Hierbei wurde rund 1 g trockenes Karbonisat, welches aus dem Vorgängerprojekt noch aufbewahrt wurde und von welchem man den Stickstoffgehalt kannte, unter Wasserkühlung in 10 mL konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Anschliessend wurden 15 g Natriumhydroxid-Tabletten in deionisiertem Wasser aufgelöst und die so erhaltene Natronlauge vorsichtig zur Karbonisat-Lösung gegeben, um diese zu neutralisieren. Schliesslich wurde die neutralisierte Lösung in einen 200 mL Messkolben gegeben und bis zur 200 mL Marke mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die dadurch erhaltene Lösung wird in Abbildung 22 gezeigt:



Abbildung 22: Probe mit aufgelöstem Karbonisat im Messkolben

Von dieser flüssigen Probe wurde nun der Gesamtstickstoff mithilfe eines Rundküvettestests von Macherey Nagel (NANOCOLOR TN₆ 220). Der Test ergab nach der Analyse mit dem Photometer 55.8 mg/L. Bildete man das Produkt aus dieser Konzentration und den 200 mL Volumen der Karbonisat-Lösung, erhielt man rund 0.011 g Stickstoff. Wurde diese Masse anschliessend durch die Masse des zugegebenen Karbonisat-Feststoffs geteilt, erhielt man einen Stickstoffanteil von rund 1.1 %. Da die Bestimmung mit dem CHNS-Analysator im Vorgängerprojekt einen Wert von gut 1.2 % ergab, schien die Methode mit den Rundküvettestests gut zu funktionieren. Da diese Methode erst spät im Projekt getestet werden konnte und das zeitliche Budget sich langsam dem Ende neigte, konnte damit lediglich noch vom Gülle- und Klärschlamm-Referenz-Karbonisat der N-Gehalt bestimmt werden. Hierbei konnte jedoch keine Aussage zur Wiederholbarkeit der Methode gemacht werden, da keine Mehrfachbestimmungen durchgeführt wurden.

5.9.4. Aschegehalt von Feed und Karbonisat

Zur Bestimmung des Aschegehalts von Feed und Karbonisat wurde eine thermogravimetrische Analyse mithilfe eines VeraschungsOfens der Firma Precisa durchgeführt (Modell: prepAsh 340 Series). Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen das Gerät genauer von aussen und innen:



Abbildung 23: prepAsh 340 Series VeraschungsOfen von Precisa



Abbildung 24: Innenraum des VeraschungsOfens mit roten Aschen aus Klärschlamm-Proben links und gräulichen Aschen aus Gülle-Proben rechts

Zuerst wurden die Keramik-Tiegel des VeraschungsOfens mit den Proben befüllt. Anschliessend konnte dem Gerät ein Temperaturverlauf für die Messung vorgegeben werden. Hierbei wurde definiert, dass während einer Stunde auf 500 °C aufgeheizt werden sollte und danach zwei Stunden lang auf dieser Temperatur verblieben wird. Während der gesamten Messung wurde die Abluft vom Ofen abgesaugt und neue Luft nachgeführt, um die vollständige Oxidation der organischen Bestandteile der Probe zu ermöglichen. Mit zunehmender Temperatur verloren die Proben dann an Gewicht.

Da bereits sich die Probenmassen bereits kurz nach dem Aufheizvorgang kaum noch änderten, wurde noch rund 50 Minuten länger gewartet und danach die Messung manuell wieder beendet. Abbildung 25 zeigt in Rot den Verlauf der Temperatur und in Blau als Beispiel den Verlauf der Masse von unbehandeltem Klärschlamm.

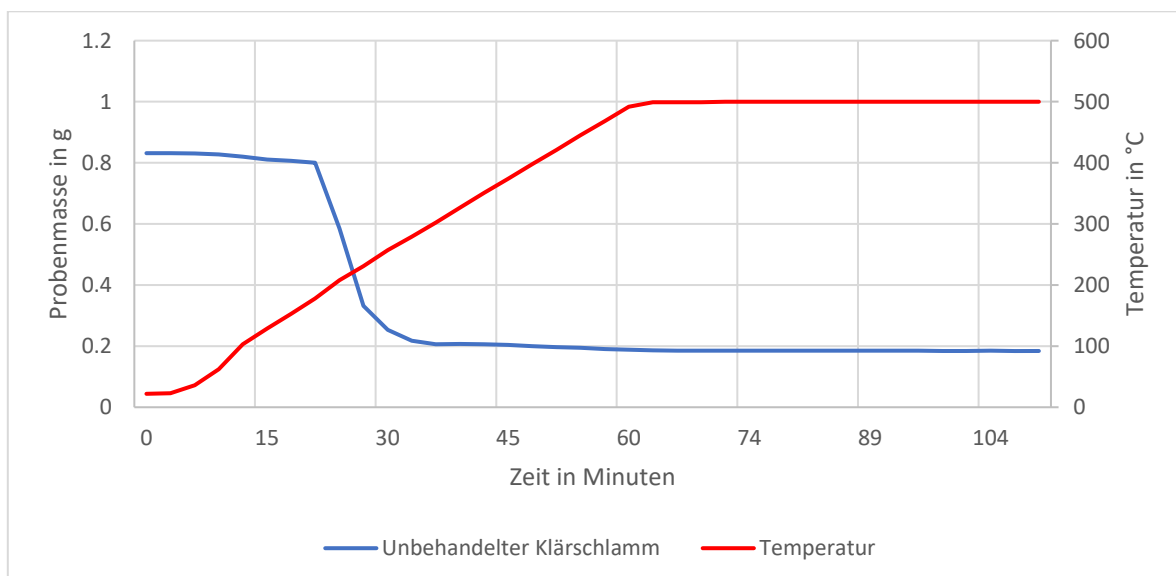


Abbildung 25: Verlauf der Temperatur und der Probenmasse von unbehandeltem Klärschlamm bei der TGA

Der Aschegehalt, in Gleichung (16) als w_{Asche} gekennzeichnet, wurde schlussendlich dann als Anteil des Glührückstands an der ursprünglichen Probenmasse berechnet:

$$w_{Asche} = \frac{m_{Glührückstand}}{m_{Probe,Anfang}} \quad (16)$$

5.9.5. Brennwert von Feed und Karbonisat

Für die Bestimmung des Brennwertes von Feed und Karbonisat wurde ein Sauerstoffbomben Kalorimeter der Firma Parr verwendet. Als erstes musste jeweils die Probe gewogen werden, welche anschliessend in einen metallenen Tiegel gegeben wurde. Der Tiegel wurde in einer Halterung unter dem Deckel der Bombe verankert und ein Zünddraht durch die Probe im Tiegel geführt, über welchen diese später entzündet werden konnte.



Abbildung 26: Deckel des Bombenkalorimeters mit Tiegel und Zünddraht durch eine Karbonisat-Probe

Nun wurde die Bombe verschlossen und mit 30 bar Sauerstoff befüllt, um später eine vollständige Oxidation der Probe sicherzustellen. Dann wurde ein Gefäss mit exakt zwei Litern deionisiertem Wasser befüllt. Als nächstes wurden noch die zwei Verbindungen der externen Zündapparatur am Deckel der Bombe eingesteckt und diese anschliessend im Gefäss mit Wasser versenkt. Als nächstes wurde das Gefäss verschlossen mit einem Deckel, welcher einen Rührer und eine Temperaturmessung für das Wasser enthielt. Sobald sich die Temperatur des Wassers nicht mehr änderte, wurde diese notiert und die Zündung betätigt, woraufhin die Probe in der Bombe verbrannte und das umgebende Wasser erwärmt wurde. Jetzt musste abgewartet werden, bis die Temperatur des Wassers konstant auf dem erhöhten Niveau blieb, um diese ebenfalls zu notieren. Aus dem resultierenden Temperaturunterschied ΔT des Wassers, der bekannten Wärmekapazität des Systems C_{System} sowie der Masse der Probe m_{Probe} konnte schlussendlich der Brennwert berechnet werden. Ebenfalls wurde noch die Wärmeenergie, welche durch das Verbrennen des Zünddrahts entstand, abgezogen. Diese konnte ermittelt werden aus der Wärmekapazität des Drahts $q_{Zünddraht}$ in J/cm und der Länge des verbrannten Drahts $l_{Zünddraht}$ in cm. Nachfolgend zeigt Gleichung (17) die Berechnung des Brennwertes, welcher durch die Variable H_o abgekürzt ist:

$$H_o = \frac{\Delta T * C_{System} - q_{Zünddraht} * l_{Zünddraht}}{m_{Probe}} \quad (17)$$

Die Wärmeenergie, welche durch die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Zünddrahts entstand, hat man hierbei jeweils vernachlässigt.

Bei den Gülle-Karbonisaten wurde die Probe jeweils noch mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet, da diese ansonsten zu schlagartig verbrennen würde, was dem Gerät schaden könnte. Die Masse des zugegebenen Wassers m_{Wasser} wurde mit einer Präzisionswaage bestimmt und dessen Anteil an der gesamten Probenmasse als w_{Wasser} , wie in Gleichung (18) gezeigt, berechnet:

$$w_{Wasser} = \frac{m_{Wasser}}{m_{Probe}} \quad (18)$$

Die Variable m_{Probe} steht hierbei für die Gesamtmasse der Probe, inklusive dem zugegebenen Wasser.

Da die Probe durch das Anfeuchten nicht mehr komplett wasserfrei war, musste der Brennwert der wasserfreien Probe schlussendlich mithilfe folgender Beziehung aus dem gemessenen Brennwert noch umgerechnet werden [23]:

$$H_{o,wasserfrei} = \frac{H_{o,feucht}}{(1 - w_{Wasser})} \quad (19)$$

5.9.6. Gehalt an Magnesium, Kalzium und Kalium der Asche

Die Massenanteile von Magnesium, Calcium und Kalium in der Asche von Klärschlamm und Gülle, beziehungsweise in der Asche der Karbonisate, wurden bestimmt, um mit ihnen die Ascheerweichungstemperatur zu berechnen. Genaueres zu dieser Kenngrösse wird noch im Abschnitt «Ascheerweichungstemperatur» beschrieben.

Zur Ermittlung des Mg-, Ca- und K-Gehalts in der Asche wurde ein Röntgenfluoreszenz-Spektrometer der Firma Spectro verwendet (Modell: Spectro Xepos). Als Probe wurden die veraschten Proben aus der thermogravimetrischen Analyse verwendet. Da hiermit jedoch nur sehr wenig Asche zur Verfügung stand, konnte nicht für jede Asche selbst eine Analyse durchgeführt werden, sondern es mussten alle Aschen aus Klärschlamm-Karbonisaten und alle Aschen aus Gülle-Karbonisaten zu je einer Probe vermischt werden.

Zu den zwei Asche-Gemischen wurde dann Wachs in Pulverform hinzugegeben und gut vermischt. Anschliessend wurde das Asche-Wachs-Gemisch mithilfe einer Laborpresse der Firma Maassen (Modell: MP250) zu einem Münzenförmigen Pressling verarbeitet, wie in Abbildung 28 zu sehen:



Abbildung 27: Laborpresse MP250 von Maassen

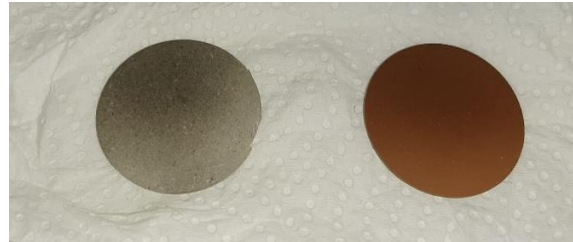


Abbildung 28: Asche-Presslinge (links: Gülle, rechts: Klärschlamm)



Abbildung 29: Pressling im Röntgenfluoreszenz-Spektrometer Xepos von Spectro

Die Presslinge konnten danach im Röntgenfluoreszenz-Spektrometer platziert und analysiert werden.

Die Ascheerweichungstemperatur wurde schlussendlich mithilfe nachfolgender Korrelation berechnet [24]:

$$DT (^{\circ}C) = 1172 - 53.9 * w_K + 252.7 * w_{Ca} - 788.4 * w_{Mg} \quad (20)$$

Der Buchstabe w indiziert hierbei jeweils einen Massenanteil des entsprechenden Stoffs Kalium, Kalzium, beziehungsweise Magnesium an der Asche.

5.9.7. pH-Wert des Prozesswassers

Der pH-Wert des Prozesswassers wurde mit einem pH-Meter der Firma Metrohm (Modell: 914 pH/DO/Conductometer) bestimmt. Hierfür wurde ein Magnetrührer in das Probefläschchen gegeben, um die Probe während der Messung ständig zu rühren. Die pH-Sonde wurde zwischen den Messungen immer grosszügig mit deionisiertem Wasser abgespült, um eine Verschleppung zwischen den verschiedenen Proben zu verhindern. Nach dem Abspülen wurde der an der Sonde verbleibende Wassertropfen noch mit einem Papiertuch aufgenommen, um auch eine Verdünnung der Proben zu verhindern. Abbildung 30 zeigt den Messaufbau zur Bestimmung des pH-Werts der Prozesswasser:



Abbildung 30: Bestimmung des pH-Werts des Prozesswassers

5.9.8. Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) im Prozesswasser

Da das Prozesswasser aus Erkenntnissen des Vorgängerprojekts bekanntlich viel organischen Kohlenstoff enthält (dazumal durchschnittlich rund 8.5 g/L [17]), mussten die Prozesswasserproben zuerst verdünnt werden, da der Messbereich des Rundküvettentests von Macherey Nagel (NANOCOLOR TOC 300) lediglich 20-300 mg/L betrug. Hierfür wurde in einen 20 mL Messkolben zuerst 0.25 mL Prozesswasser mithilfe einer Eppendorf-Pipette gegeben und anschliessend mit deionisiertem Wasser bis zur 20 mL Marke aufgefüllt. Somit wurde das Prozesswasser jeweils auf einen Volumenanteil von einem Achtzigstel verdünnt. Eine solche Probe wird nachfolgend in Abbildung 31 gezeigt:



Abbildung 31: Verdünntes Prozesswasser im Messkolben

Anschliessend konnte mit der Messung des TOC begonnen werden.

Zu Beginn wurde der anorganische Kohlenstoff mithilfe von Natriumhydrogensulfat in Form von CO_2 aus der Probe ausgetrieben. Hierfür würde gemäss Anleitung ein spezielles Gerät verwendet (NANOCOLOR TIC-Ex), welches 5 Minuten lang Luft in die Proben einbläst und so das Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs beschleunigt. Jedoch stand dieses Gerät nicht zur Verfügung. Aufgrund dessen wurden die Proben während 15 Minuten durch einen Magnetrührer gerührt. Ein Teil dieser ausgetriebenen Probe wurde anschliessend in eine neue Küvette mit Natriumperoxodisulfat gegeben, welches sich vollständig in der Probe auflöste. Diese Küvette wurde anschliessend mit einer Indikator-Küvette über eine entsprechende Kupplung verbunden und während einer Stunde bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Heizblock platziert. Für den Druckausgleich wurde noch eine Kanüle durch das vorgesehene Septum der Indikator-Küvette gestochen, wie in Abbildung 32 zu sehen:



Abbildung 32: TOC-Rundküvetten mit eingestochenen Druckausgleichs-Kanülen

Dieser Schritt diente dem Aufschluss der Probe. Danach wurde die Kanüle entfernt und die Probe eine Stunde lang auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Anschliessend konnte diese mithilfe des Photometers ausgewertet werden [25].

Aufgrund des Ausfalls eines Messgeräts (Dimatoc2000 von Dimatec) und dadurch, dass keine zum Photometer passenden Küvetten-Tests für den anorganischen Kohlenstoffgehalt (TIC) gefunden werden konnten, konnte dieser nicht bestimmt werden.

5.9.9. Gesamtstickstoffgehalt (TN) im Prozesswasser

Zur Bestimmung des gesamten Stickstoffgehalts im Prozesswasser wurde ein Rundküvettentest der Firma Macherey Nagel verwendet (NANOCOLOR TN_b 220). Mit diesem Test wird der gesamte gebundene Stickstoff bestimmt, also der organische sowie anorganische. Im Gegensatz zum TKN (total Kjeldahl nitrogen) wird vom anorganischen Stickstoff nicht nur Ammonium, sondern zusätzlich auch Nitrat und Nitrit erfasst.

Der Test funktioniert, indem alle organischen und anorganischen stickstoffhaltigen Substanzen mithilfe von Säure zu Nitrat oxidiert werden. Dieses reagiert in saurer Umgebung mit 2,6-Dimethylphenol zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol. Je nachdem, wieviel Nitrat mit dem Dimethylphenol reagierte, verfärbte sich der Inhalt der Küvette unterschiedlich und zeigte in der Analyse mit dem Photometer von Macherey Nagel einen entsprechenden Wert für den Gesamtstickstoff an [26].

Zum Pipettieren der Proben und Reagenzien wurde jeweils eine 500 µL Eppendorf-Pipette verwendet. Da der pH-Bereich der Proben zwischen 5 und 9 liegen musste, musste der pH-Wert der Proben vorab mithilfe von Natronlauge erhöht werden. Dieses Vorgehen wurde so in der Anleitung zum Test empfohlen [26].

Abbildung 33 zeigt den Heizblock, in welche die Rundküvetten nach Zugabe der Aufschlussreagenz gestellt wurden, um allen Stickstoff zu Nitrat zu oxidieren. Abbildung 34 zeigt das Photometer, welches schlussendlich zur Auswertung der Rundküvetten verwendet wurde:



Abbildung 33: Heizblock mit zwei Rundküvetten, in welchen stickstoffhaltige Substanzen zu Nitrat oxidiert werden



Abbildung 34: Photometer von Macherey Nagel (hier bei der Analyse einer Ammonium-Rundküvette)

5.9.10. Ammoniumgehalt im Prozesswasser

Zur Bestimmung des Ammonium-Gehalts im Prozesswasser wurde wiederum ein Rundküvettentests von Macherey Nagel verwendet (NANOCOLOR Ammonium 100). Die Methode des Tests basiert darauf, Ammonium und Ammoniak aus der Probe zu Indophenol reagieren zu lassen, welches kolorimetrisch und photometrisch ausgewertet werden kann. In einem ersten Schritt reagiert Ammonium und Ammoniak mit Hypochlorit zu Chloramin. Dieses reagiert mithilfe eines Natriumnitroprussid Katalysators zusammen mit Natriumsalicylat zu Chinonimine. Das Chinonimine reagiert seinerseits wieder mit Natriumsalicylat zu Indophenol, welches vom Photometer erkannt und ausgewertet werden kann.

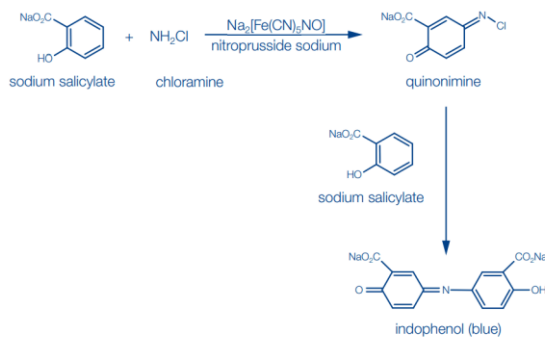


Abbildung 35: Reaktionsschema, wie aus Ammonium und Ammoniak über Chloramin das Indophenol entsteht [26]



Abbildung 36: Rundküvetten kurz nach der photometrischen/ kolorimetrischen Messung

5.9.11. Zusammensetzung des Prozessgases

Zur Analyse der Zusammensetzung des Prozessgases wurde ein Micro Gas Chromatograph der Firma Inficon (Modell: Fusion) benutzt. Die Probe wird hierbei mithilfe eines inerten Gases (zum Beispiel He oder N₂), der sogenannten mobilen Phase, durch eine Trennsäule befördert. Die verschiedenen Komponenten benötigen dabei unterschiedlich viel Zeit, um diese zu durchqueren. Dadurch wird das Prozessgas in seine einzelnen Komponenten aufgeteilt und es passiert zu einem bestimmten Zeitpunkt immer nur eine Komponente den Detektor. Dieser erkennt, wenn ein Gas die Trennsäule verlässt und erzeugt daraus ein elektrisches Signal, welches vom dazugehörigen Programm in einen Volumen-, beziehungsweise Molanteil am Gasgemisch umgeformt wird [27]. Jede Probe wurde mehrfach gemessen, wobei die ersten Messungen jeweils verworfen wurden. Grund dafür war, dass diese von Luft im Verbindungsschlauch zum Gerät verfälscht hätten sein können.

Abbildung 37 zeigt die Entnahme des Prozessgases aus dem Reaktor in einen Gas Sampling Bag. In Abbildung 38 ist die Messung einer Probe mit dem Micro Gas Chromatograph zu sehen:



Abbildung 37: Befüllung eines Gas Sampling Bags mit Prozessgas



Abbildung 38: An den Micro Gas Chromatograph angeschlossener Gas Sampling Bag

5.9.12. Berechnung der entstandenen Menge Prozessgas

Zur Bestimmung der Menge Prozessgas, die sich während den HTC-Versuchen bildete, musste zuerst das Volumen der Gasphase im Reaktor bestimmt werden. Hierfür wurde vom bekannten Gesamtvolumen des Reaktors das Volumen des Feeds abgezogen, wie in Gleichung (21) gezeigt:

$$V_{\text{Gasphase,Anfang}} = V_{\text{Reaktor}} - V_{\text{Feed}} \quad (21)$$

Den Reaktor liess man vor Beginn des Aufheizens immer mit Argon durchfliessen. Somit war dieser zu Beginn des Versuchs jeweils vollständig mit Argon gefüllt, von welchem mithilfe der idealen Gasgleichung wie folgt die Stoffmenge bestimmt wurde:

$$n_{\text{Ar}} = \frac{p_{\text{Anfang}} * V_{\text{Gasphase,Anfang}}}{R_m * T_{\text{Anfang}}} \quad (22)$$

Die Variable p_{Anfang} beschreibt hier den Druck im Reaktor zu Beginn des Versuchs in Pascal. R_m ist die molare Gaskonstante in J/mol/K und T_{Anfang} die Temperatur im Reaktor zu Beginn des Versuchs in K.

Als nächstes musste das Volumen der Gasphase am Ende des Versuchs ermittelt werden. Hierfür wurde vom gesamten Reaktorvolumen das Volumen des Slurrys abgezogen, wie in Gleichung (23) dargestellt:

$$V_{\text{Gasphase,Ende}} = V_{\text{Reaktor}} - V_{\text{Slurry}} \quad (23)$$

Nun wurde anhand der Temperatur T_{Ende} und dem Druck p_{Ende} am Ende des Versuchs noch die Stoffmenge des Gemischs aus Argon und Prozessgas $n_{\text{Ar+Prozessgas}}$ bestimmt. Für den Druck am Ende des Versuchs wurde zum gemessenen Druck noch der Verlust hinzugerechnet, der gemäss Beschreibung im Abschnitt «Probleme mit der Dichtheit des Labordruckreaktors» bestimmt wurde.

$$n_{\text{Ar+Prozessgas}} = \frac{p_{\text{Ende}} * V_{\text{Gasphase,Ende}}}{R_m * T_{\text{Ende}}} \quad (24)$$

Um zu berechnen, wieviel Stoffmenge an reinem Prozessgas $n_{\text{Prozessgas}}$ während dem Versuch entstanden ist, musste nun von der Stoffmenge des Gemischs $n_{\text{Ar+Prozessgas}}$ jene des Argons n_{Ar} abgezogen werden:

$$n_{\text{Prozessgas}} = n_{\text{Ar+Prozessgas}} - n_{\text{Ar}} \quad (25)$$

Diese Stoffmenge konnte schlussendlich unter Annahme eines idealen Gases noch in ein Volumen umgerechnet werden. Dafür wurde das molare Volumen von idealen Gasen mit 22.414 L/mol verwendet, wie in Gleichung (26) gezeigt [28]:

$$V_{\text{Prozessgas}} = 22.414 \frac{\text{L}}{\text{mol}} * n_{\text{Prozessgas}} \quad (26)$$

Um die Masse der einzelnen Komponenten des Prozessgases zu bestimmen, wurde zuerst deren Stoffmenge bestimmt. Hierfür wurden die Resultate aus den Messungen mit dem Micro Gas Chromatograph verwendet. Die Berechnung wird nachfolgend am Beispiel von CO_2 erläutert:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{Prozessgas}} * x_{\text{CO}_2} \quad (27)$$

Der Wert x_{CO_2} beschreibt dabei den Mol-, beziehungsweise Volumenanteil des CO_2 am Prozessgas, wie er mit dem Micro Gas Chromatographen bestimmt wurde.

Anschliessend konnte mithilfe der berechneten Stoffmenge n und der molaren Masse M der Komponenten deren Masse, hier beispielsweise als m_{CO_2} beschrieben, bestimmt werden:

$$m_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} * M_{\text{CO}_2} \quad (28)$$

Dieses Vorgehen wurde für alle restlichen Komponenten des Prozessgases wiederholt. Die Masse des gesamten Prozessgases konnte schlussendlich dann als Summe der Massen aller Komponenten bestimmt werden.

5.9.13. Versuche mit dem Einzelpelletofen

Um die Konzentrationen von CO, CO₂, NO_x und O₂ im Abgas der verbrannten Pellets zu bestimmen, wurde ein Einzelpelletofen vom Verbrennungslabor des IBRE verwendet (Eigenbau aus einem früheren Projekt). Am Ofen selbst wird die Temperatur der Primärluft, dem Glutbett und der Brennkammer gemessen. Auch die Massenströme von Primär- und Sekundärluft werden mit Gasdurchfluss-Messgeräten der Firma Bronkhorst (Modell: EL-FLOW F-111AC) bestimmt. Die Zusammensetzung des Abgases wird zudem mit einem Abgasmessgerät der Firma MRU (Modell: Multigas Analyzer MGA 5+) analysiert.

Wie in Abbildung 40 ersichtlich, wird die Primärluft jeweils von unten durch den Rost mit dem Glutbett geführt. Ihre Aufgabe ist es, den Brennstoff zu vergasen. Die Sekundärluft wird hingegen weiter oben direkt in die Brennkammer geleitet, um Sauerstoff für die Oxidation der Brennstoffgase zuzuführen. Diese Luftstufung hat den Vorteil, dass der vergaste Brennstoff besser mit der Verbrennungsluft vermischt werden kann.

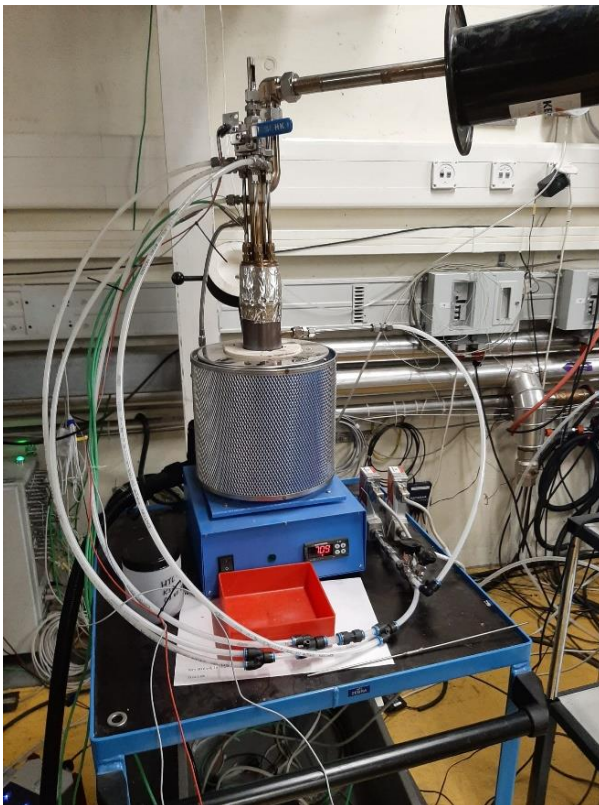


Abbildung 39: Einzelpelletofen des Verbrennungslabors des IBRE

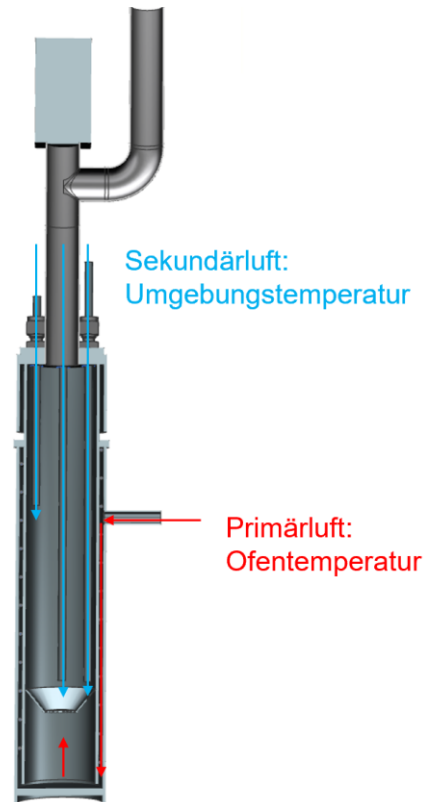


Abbildung 40: Schema des Einzelpelletofens [29]

Um die Massenströme von Primär- und Sekundärluft optimal einstellen zu können, wurde anhand der elementaren Zusammensetzung von Holzpellets der Firma Energie360° aus dem Verbrennungslabor der Mindest-Luftbedarf berechnet. Die Zusammensetzung der Holzpellets war bekannt als $\text{CH}_{1.63}\text{O}_{0.75}$. Für den Mindest-Luftbedarf wurde zuerst der molare Mindest-Sauerstoffbedarf O_{\min} benötigt, wessen Berechnung nachfolgend in Gleichung (29) aufgezeigt wird [30]:

$$O_{\min} \left(\frac{\text{mol } O_2}{\text{mol Brennstoff}} \right) = A_C + \frac{A_H}{4} - \frac{A_O}{2} \quad (29)$$

Bei A_C , A_H und A_O handelt es sich hierbei jeweils um die Indizes von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus der Summenformel des Holzpellets. Aus diesen liess sich, wie in untenstehender Gleichung (32) gezeigt, durch Multiplikation mit den entsprechenden molaren Massen (M_C , M_H und M_O) die molare Masse des Brennstoffs ermitteln:

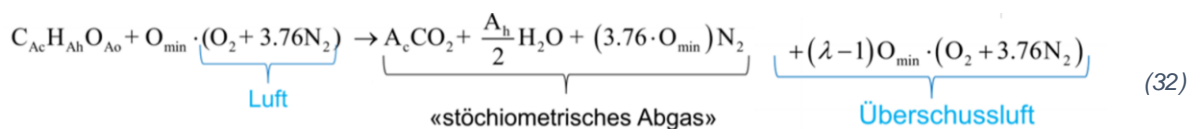
$$M_{\text{Brennstoff}} = A_C * M_C + A_H * M_H + A_O * M_O \quad (30)$$

Aus diesem Wert und O_{\min} konnte als nächstes dann der Mindest-Luftbedarf \dot{l}_{\min} in Gramm Luft pro Sekunde berechnet werden [30]:

$$\dot{l}_{\min} = \frac{O_{\min}}{0.2095} * \dot{m}_{\text{Brennstoff}} * \frac{M_{\text{Luft}}}{M_{\text{Brennstoff}}} \quad (31)$$

Der Massenstrom des Brennstoffs $\dot{m}_{\text{Brennstoff}}$ wurde als 0.05 g/s definiert, sodass im Takt von zehn Sekunden jeweils ein Pellet von 0.5 g in den Ofen gegeben werden muss. Die molare Masse von Luft M_{Luft} war mit 28.97 g/mol ein bekannter Wert [22].

Damit trotz der nicht idealen Durchmischung von Verbrennungsluft und Brennstoffgasen eine möglichst vollständige Oxidation stattfinden konnte, wurde jeweils ein Überschuss an Sauerstoff einberechnet. Hierbei wurde nach Absprache mit J. Strassburg, einem wissenschaftlichen Assistenten des IBRE, ein Wert von 8 % Sauerstoff im Abgas als genügend Reserve definiert. Um diesen Wert zu erreichen, musste der oben berechnete Mindest-Luftmassenstrom noch um einen Faktor λ , das sogenannte Luftverhältnis, erhöht werden. Um diesen Faktor zu bestimmen, wurde folgende Reaktionsgleichung für Verbrennungsreaktionen verwendet [30]:



Hiermit konnte ermittelt werden, wie viel mol CO_2 , H_2O , N_2 und O_2 bei der Verbrennung der Holzpellets entstehen müsste. Das entstehende H_2O wurde hierbei gleich Null gesetzt, da die Abgaszusammensetzung jeweils trocken gemessen wird. Der Wert Lambda wurde nun von 1 her erhöht, bis der Sauerstoff-Anteil ungefähr 8 % entsprach. Durch dieses iterative Vorgehen wurde für das Luftverhältnis ein Wert von rund 1.6 ermittelt, woraus noch der effektiv einzustellende, gesamte Luftmassenstrom $\dot{l}_{\text{effektiv}}$ berechnet werden konnte [30]:

$$\dot{l}_{\text{effektiv}} = \lambda * \dot{l}_{\min} \quad (33)$$

Nach Erfahrungswerten von J. Strassburg wurde der Mindest-Luftmassenstrom wie folgt auf Primär- und Sekundärluft aufgeteilt:

$$\begin{aligned} \dot{l}_{\text{effektiv,primär}} &= 0.5 * \dot{l}_{\min} \\ \dot{l}_{\text{effektiv,sekundär}} &= 1.1 * \dot{l}_{\min} \end{aligned} \quad (34)$$

Da aufgrund des Ausfalls eines Messgeräts von den Karbonisat-Pellets keine elementaren Zusammensetzungen bestimmt werden konnten, wurden die für das Holzpellet berechneten Luftmassenströme für alle Versuche beibehalten. Dies funktionierte aber gut, da der Reserve-Sauerstoff im Abgas auch bei den Karbonisat-Pellets nie zu stark absank.

Vor den Abgasmessungen wurden jeweils alle Pellets auf 0.5 g schwere Stücke zugeschnitten. Danach wurden die berechneten Primär- und Sekundär-Luftmassenströme an den entsprechenden Ventilen der Druckluftzuleitungen eingestellt.

Nun wurde der Ofen elektrisch auf 700 °C aufgeheizt. Sobald die Aufzeichnung der Messung gestartet wurde, wurde im 10-Sekundentakt ein 0.5 g-Pellet in den Ofen gegeben. Hierfür konnte ein Rohr über dem Ofen mit dem Pellet beladen und dieses anschliessend durch das Öffnen eines Kugelhahns in den Ofen entlassen werden. Diese Vorrichtung wird in Abbildung 41 gezeigt:



Abbildung 41: Vorrichtung zum Zugeben von Pellets in den Einzelpelletofen

Nach etwa einer Minute regelmässigem Zugeben von Brennstoff stellten sich die Abgaskonzentrationen dann so ein, dass sie ungefähr regelmässig um einen kontinuierlichen Mittelwert herum fluktuierten. Nachdem das letzte Pellet in den Ofen gegeben wurde, wurde gewartet, bis die Abgaszusammensetzung wieder jener vor der Messung entsprach und dann die Aufzeichnung beendet.

Die Konzentrationen der Abgaskomponenten wurden jeweils als Mol-, beziehungsweise Volumenanteile ausgegeben – O₂ und CO₂ jeweils in Prozent, CO und NO in ppm. Am Beispiel des Karbonisats aus angesäuertem Klärschlamm mit pH 2.0 werden in Abbildung 42 die beschriebenen Verläufe veranschaulicht:

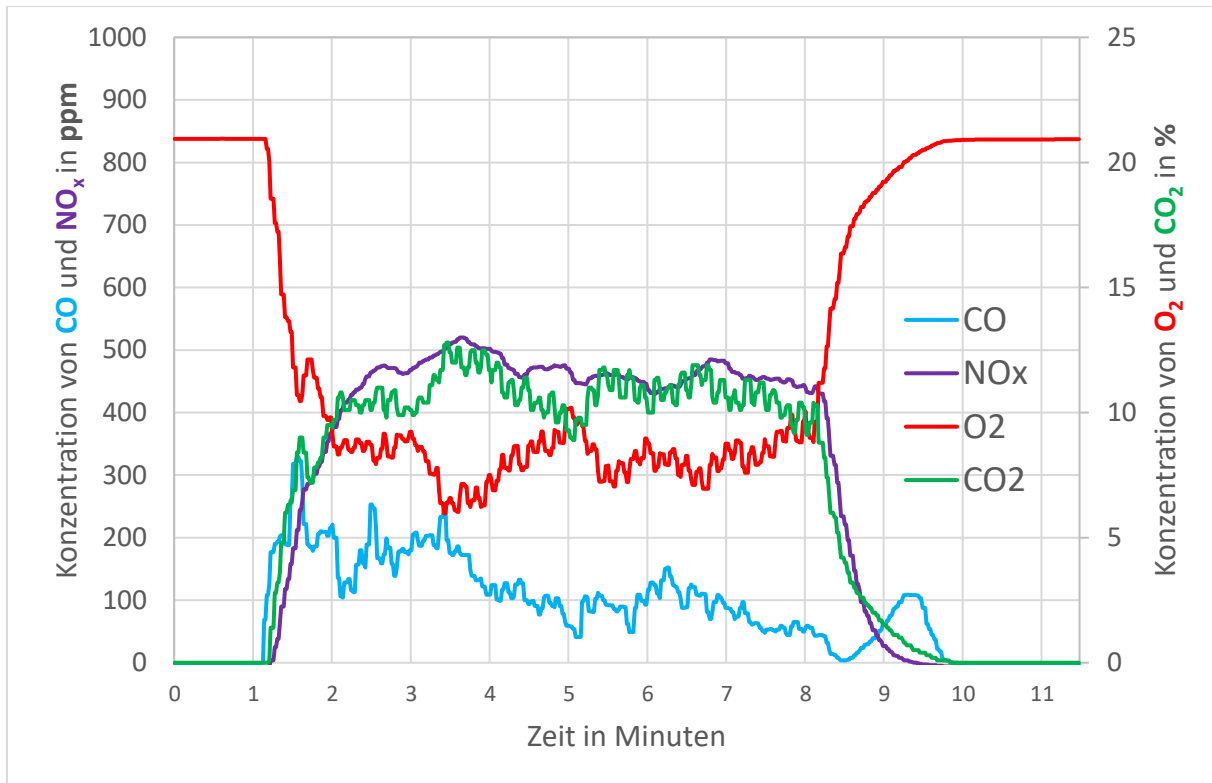


Abbildung 42: Verläufe der Konzentrationen verschiedener Komponenten im Abgas während der Pelletverbrennung von Karbonisat aus angesäuertem Klärschlamm (pH 2.0)

Anhand dieser Verläufe wurden der Anfang und das Ende des kontinuierlichen Betriebs optisch bestimmt und über alle Messwerte in diesem Bereich jeweils ein Durchschnitt gebildet. Diese Mittelwerte bildeten die Basis für die weiteren Berechnungen. Um die gemessenen Werte mit Grenzwerten aus der Luftreinhalte-Verordnung vergleichen zu können, mussten diese noch auf einen normierten Referenz-O₂-Gehalt umgerechnet werden. Dies konnte anhand der nachstehenden Formel gemacht werden [31]:

$$x_{Abgas,ref} = x_{gemessen} * \frac{0.2095 - x_{O_2,ref}}{0.2095 - x_{O_2,gemessen}} \quad (35)$$

Die Variable x steht hierbei jeweils für eine Konzentration in mg/m³ und der Index *ref* für die normierte Referenz.

Da NO_x-Emissionen (Gesamtheit von NO, NO₂ und N₂O) in der Regel als NO₂ angegeben werden, die eigenen Messungen jedoch als NO bestimmt wurden, musste noch von NO auf NO₂ umgerechnet werden [31]. Dies gelang mit folgender Gleichung (36) [32]:

$$x_{NO_2} = x_{NO} * \frac{M_{NO_2}}{M_{NO}} \quad (36)$$

Auch hier wird die Variable x wieder als Konzentration verstanden, wobei M die molare Masse beschreibt.

6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Laborversuche sowie der chemischen und physikalischen Analysen von Feed und HTC-Produkten beschrieben und diskutiert. Es wurde grundsätzlich bei der Erhebung von Messwerten immer so verfahren, dass mindestens eine Probe je Substrat (Klärschlamm und Gülle) dreifach bestimmt wurde. Daraus wurde dann die Standardabweichung ermittelt für die Angabe der Unsicherheit der Messwerte. Diese Unsicherheit wurde schliesslich auf alle übrigen Messergebnisse desselben Substrats, welche nur einmal bestimmt wurden, übertragen.

6.1. Massenbilanz

Es wurde versucht, eine Massenbilanz auf TS-Basis zu erstellen. Allerdings fiel dabei auf, dass bis zu 44 % der ursprünglich in der Biomasse vorhandenen TS nicht in den HTC-Produkten (Karbonisat, Prozesswasser und Prozessgas) wiedergefunden werden konnte. Zwar konnten gewisse Feststoff-Verluste erwartet werden, beispielsweise beim Entnehmen des Slurrys aus dem Reaktor oder dem Pelletieren des Karbonisats, jedoch nicht in einem solch hohen Ausmass. Daher wurde nach möglichen Fehlerquellen gesucht.

Es wird vermutet, dass das Problem beim Prozesswasser liegt. Zur Bestimmung dessen TS-Gehalts wurde dieses im Trockenschrank bei 105 °C über Nacht getrocknet und der Trockenrückstand bestimmt. Dies ergab Resultate von 1.1 % bis 2.4 % für die Prozesswasser von Klärschlamm und 3.1 % bis 3.7 % für die Prozesswasser von Gülle-Versuchen. Da diese Werte sehr klein sind und auch nur eine sehr kleine Stichprobe des Prozesswassers analysiert wurde, könnte die Methode möglicherweise zu ungenau gewesen sein.

Zudem bildeten sich an der Innenseite der Probeflaschen mit der Zeit – trotz Lagerung im Kühlschrank – Ablagerungen, wie dies in Abbildung 43 zu sehen ist. Obwohl die Probeflaschen vor der Probenentnahme jeweils gut geschüttelt wurden, liessen sich diese Ablagerungen nicht mehr auflösen. Möglicherweise machten die abgelagerten Feststoffe einen nicht vernachlässigbaren Teil der Organik im Prozesswasser aus. Beim Hochrechnen des TS-Gehalts von den Proben auf die gesamte Prozesswassermenge könnte der Verlust durch die Ablagerungen dann entsprechend gross geworden sein. Um diesen Umstand bei zukünftigen Messungen zu umgehen, wäre es besser, das Prozesswasser nicht zu lange zu lagern und zum Beispiel direkt nach der Filtration des Slurrys davon den TS-Gehalt zu bestimmen.



Abbildung 43: Ablagerungen an der Innenseite des Prozesswasser-Probefläschchens

Trotz des genannten Problem es liess sich auf Basis der Trockenmasse die Massenausbeute als Verhältnis von wasserfreier Karbonisat-Masse zu wasserfreier Feed-Masse wie in Gleichung (37) bestimmen:

$$w_{\text{Karbonisat}} = \frac{m_{\text{Karbonisat,wasserfrei}}}{m_{\text{Feed,wasserfrei}}} \quad (37)$$

Hiermit liessen sich die in Tabelle 3 gezeigten Karbonisat-Ausbeuten ermitteln:

Tabelle 3: Karbonisat-Ausbeuten der HTC-Laborversuche

Feed	Ausbeute
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	37.7%
KS Karbonisat TS 8.6 %	64.4%
KS Karbonisat TS 11.0 %	72.0%
KS Karbonisat pH 4.1	37.4%
KS Karbonisat pH 2.0	38.2%
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	52.6%
GU Karbonisat TS 15.9 %	59.5%
GU Karbonisat pH 4.0	52.7%
GU Karbonisat pH 2.0	54.8%

Es lässt sich sagen, dass die Karbonisat-Ausbeuten über alle Versuche gesehen grosse Unterschiede aufweisen. Werden die beiden Referenz-Versuche diesbezüglich miteinander verglichen, kann man erkennen, dass mit Gülle eine höhere Ausbeute erzielt werden konnte. Diese Tatsache dürfte damit zu begründen sein, dass der TS-Gehalt der Gülle fast doppelt so hoch ist wie jener des Klärschlamm. Dadurch ist der Anteil am Wasser in der Biomasse tiefer, wodurch sich weniger Organik darin lösen und entsprechend mehr Masse als festes Karbonisat gewonnen werden kann [2].

Die Verweilzeit bei den Versuchen mit Gülle war viermal länger als jene der Klärschlamm-Versuche. Längere Verweilzeiten haben in der Regel weniger Karbonisat-Ausbeute zur Folge [18]. Aufgrund der deutlich höheren Ausbeute des Gülle-Referenzversuchs scheint der höhere Anfangs-TS-Gehalt des Feeds im Gegensatz zu Klärschlamm jedoch einen grösseren Einfluss zu haben als die längere Verweilzeit.

Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass für beide Substrate die Versuche mit Ansäuerung ähnliche Ausbeuten aufwiesen wie die entsprechenden Referenzversuche mit unbehandelter Biomasse. Dies lässt vermuten, dass die Ausbeute durch die Ansäuerung nur wenig beeinflusst wird. Auch die TOC-Werte des Prozesswassers zeigen ähnliche Werte bei unbehandeltem und angesäuertem Klärschlamm. Eine Erklärung wäre, dass durch die Zugabe von Säure zwar das Lösen von Organik im Prozesswasser, wahrscheinlich aber auch die Bildung von sekundärem Koks aus diesen gelösten Stoffen begünstigt wird und sich diese Effekte ungefähr die Waage halten.

Durch das Aufkonzentrieren der Biomasse konnte die Massenausbeute im Gegensatz zur Ansäuerung stark erhöht werden. Besonders beim Versuch mit Klärschlamm, dessen TS-Gehalt mit 11 % um einen Faktor von 1.8 erhöht wurde, zeigte sich mit 72 % klar eine verbesserte Wiederfindung von Feststoff im Karbonisat.

In der Pilotanlage der Firma Mehli wurde mit 79.4 % ein noch höherer Wert erreicht. Der TS-Gehalt des Rohschlammes betrug hierbei 10 % [18]. Es wird vermutet, dass die höhere Massenausbeute damit zusammenhängt, dass die Pilotanlage in einem grösseren technischen Massstab und zudem automatisiert arbeitet, wodurch Verluste von Karbonisat minimal sind. Im Labor sind solche Verluste nicht vollständig zu vermeiden, da zum Beispiel immer ein kleiner Teil des Karbonisats am Rand der Filternutsche antrocknet.

Auch bei den Versuchen mit Gülle wurde eine bessere Massenausbeute durch das Aufkonzentrieren der Biomasse festgestellt. Durch eine Aufkonzentrierung des TS-Gehalts um einen Faktor von rund 1.3 konnte hierbei eine Erhöhung der Ausbeute um etwa 7 % erzielt werden.

Da das Erstellen einer Massenbilanz auf Trockensubstanz-Basis wie bereits erwähnt nicht möglich war, wurde eine Massenbilanz auf Basis der nassen Biomasse gemacht. Nachfolgende mit dem Online-Tool sankeymatic.com erstellte Abbildung 44 zeigt die Massenflüsse der HTC-Batchversuche anhand des Beispiels mit angesäuerter Gülle auf [33]:

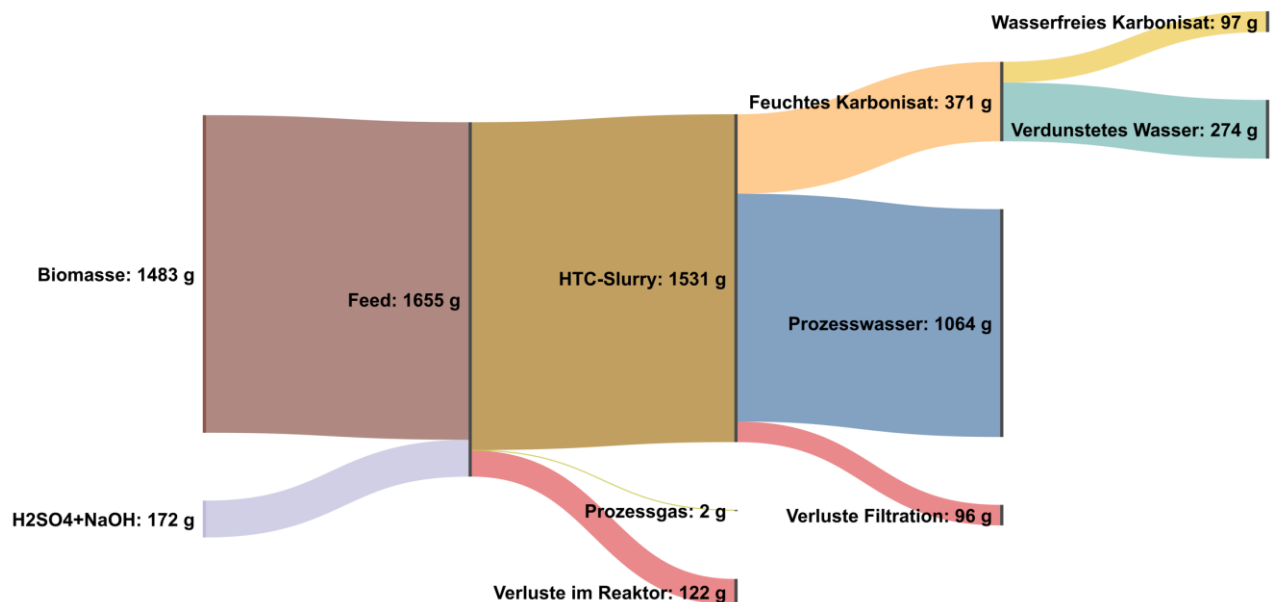


Abbildung 44: Massenflüsse des HTC-Batchversuchs mit angesäuerter Gülle (pH 2.0) [33]

Die Schwefelsäure H_2SO_4 sowie die Natronlauge $NaOH$ wurden hierbei zum Einstellen des pH-Werts verwendet. Grundsätzlich wurde bei den Versuchen mit angesäuertem Feed ausschliesslich verdünnte Schwefelsäure zum Einstellen des pH-Werts verwendet. Beim gezeigten Versuch wurde zwischenzeitlich aber ein leicht niedrigerer pH-Wert als 2 erreicht, was mit etwas Natronlauge (32 % g/g) wieder korrigiert wurde.

Bei den Verlusten handelt es sich zum Beispiel um Rückstände, welche nicht mehr vollständig aus dem Reaktor gewonnen werden konnten oder Rückstände in der Nutsche bei der Filtration des HTC-Slurrys. Die Verluste waren beim abgebildeten Versuch mit rund 13 % (auf den nassen Feed bezogen) über alle Versuche hinweg am höchsten. Bei den Versuchen mit Gülle waren die Verluste generell höher, da diese eine klebrige Konsistenz als Klärschlamm aufwies und es schwieriger war, den HTC-Slurry von den Gerätschaften wieder zu lösen. Durch vorsichtiges Arbeiten wurde versucht, diese Verluste möglichst klein zu halten – diese vollständig zu vermeiden war jedoch nicht möglich.

Nachfolgend werden in Tabelle 4 die Massen von Input- und Outputstoffen der HTC-Batchversuche aufgelistet:

Tabelle 4: Massen der Input- und Output-Stoffe bei den verschiedenen HTC-Batchversuchen

	Feed (Input)			Produkte (Output)				
	Biomasse (g)	Schwefelsäure (g)	Natronlauge (g)	Trockene Kohle (g)	Verdunstetes Wasser bei Trocknung Karbonisat (g)	Prozesswasser (g)	Prozessgas (g)	Verluste (g)
KS Ref.								
TS 6.1 % pH 6.38)	1506.5	0.0	0.0	34.8	69.4	1326.2	2.2	73.9
KS TS 8.6 %	1524.7	0.0	0.0	84.4	212.5	1175.4	1.9	50.5
KS TS 11.0 %	1536.8	0.0	0.0	122.2	265.8	1083.3	2.0	63.5
KS pH 4.1	1489.6	19.0	0.0	34.1	78.5	1329.9	1.5	64.6
KS pH 2.0	1465.8	39.7	0.0	34.3	56.4	1352.9	0.0	61.9
GU Ref.								
TS 11.9 % pH 7.15	1536.2	0.0	0.0	96.0	293.2	1043.3	4.1	99.6
GU TS 15.9 %	1478.1	0.0	0.0	139.7	468.3	766.7	1.2	102.2
GU pH 4.0	1465.7	97.6	0.0	91.7	265.4	1070.6	2.3	133.4
GU pH 2.0	1482.7	162.7	9.1	96.6	274.8	1064.2	1.7	217.3

Wie diesen Ergebnissen zu entnehmen ist, waren die Verluste, also die nicht in den HTC-Produkten wiedergefundene Masse, besonders bei den Versuchen mit angesäuerter Gülle hoch. Eine mögliche Begründung könnte sein, dass die Konsistenz dieser Karbonisate ölig war als bei anderen Versuchen und deshalb mehr davon an Behältern kleben blieb.

Die Tatsache, dass anteilmässig (an der Masse des Feeds) mehr Prozesswasser bei den angesäuerten Versuchen entsand als bei den Referenz-Versuchen müsste darauf basieren, dass sich durch die Säure mehr Feststoff-Masse im Prozesswasser löst.

Zudem konnte festgestellt werden, dass bei den Versuchen mit aufkonzentriertem TS-Gehalt weniger Prozesswasser entsteht als bei den Referenz-Versuchen. Dies geht mit der Erkenntnis einig, dass bei diesen Versuchen dafür mehr Trockenmasse Karbonisat entstanden ist.

6.2. Stickstoffgehalt von Karbonisaten

Wie bereits im Abschnitt «Elementare Zusammensetzung von Feed und Karbonisat» beschrieben, wurde die Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts von festen Karbonisaten vorab nur mit einer einzelnen Messung geprüft. Die nachfolgend gezeigten Ergebnisse für den Stickstoffgehalt der Karbonisate dienen daher lediglich einer Abschätzung.

Mithilfe der erwähnten Methode wurden aufgrund des sich zu Ende neigenden Zeitbudgets nur noch von den beiden Karbonisaten aus den Referenz-Versuchen (unbehandelter Klärschlamm, beziehungsweise Gülle) Analysen durchgeführt. Dabei wurde je eine Probe an 150 mL Karbonisat-Lösung hergestellt, von welcher je dreimal eine TN-Messung mithilfe des entsprechenden Rundküvettestes von Macherey Nagel (NANOCOLOR TN_b 220) gemacht wurde.

Folgende Resultate wurden aus den beschriebenen Messungen erhalten:

Tabelle 5: Stickstoffgehalt der Karbonisate aus den Referenzversuchen

	Mittelwert Stickstoffgehalt	Standardabweichung
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	0.94%	0.03%
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	1.2%	0.07%

Im Vorgängerprojekt wurde für Karbonisat aus demselben Klärschlamm wie im vorliegenden Projekt ein Stickstoffgehalt von 1.2 % ermittelt. Die Prozessbedingungen waren bei diesem Versuch bis auf die zugegebene Masse des Feeds in den Reaktor dieselben wie beim Referenzversuch mit Klärschlamm des neuen Projekts. Für das Karbonisat aus diesem Referenzversuch wurde ein Stickstoffgehalt von rund 0.9 % bestimmt [17]. Bei der Gülle betrug der gemessene Stickstoffgehalt 1.2 %. Gemäss der Datenbank «Phyllis», in welcher Zusammensetzungen diverser Biomassen aufgeführt werden, werden für den Stickstoffgehalt von Rindergülle Werte zwischen 1.1 % und 2.1 % angegeben [34]. Für das Karbonisat aus Rindergülle, welches im Jahr 2018 mit der Pilotanlage der Firma Mehli hergestellt wurde, wurde ein Stickstoffgehalt von 2.1 % gemessen [18]. Die Abweichung dieses Werts von der eigenen Messung könnte an Messungenauigkeiten der genannten Methode liegen. Eine weitere Erklärung könnte auch eine Umstellung in der Nahrung des Rindviehs liegen.

Um bei der Verbrennung des Karbonisats möglichst wenig Stickoxid-Emissionen zu erzeugen, wäre ein möglichst niedriger Stickstoffgehalt im Brennstoff anzustreben. Die Entstehung von NO_x bei der Verbrennung der HTC-Karbonisate wird im späteren Abschnitt «Emissionen bei der Verbrennung der Pellets» nochmals näher diskutiert.

6.3. Aschegehalt von Feed und Karbonisat

Alle durch die thermogravimetrische Analyse der Feeds und Karbonisate erlangten Ergebnisse zu den Aschegehalten werden in Abbildung 45 gezeigt:

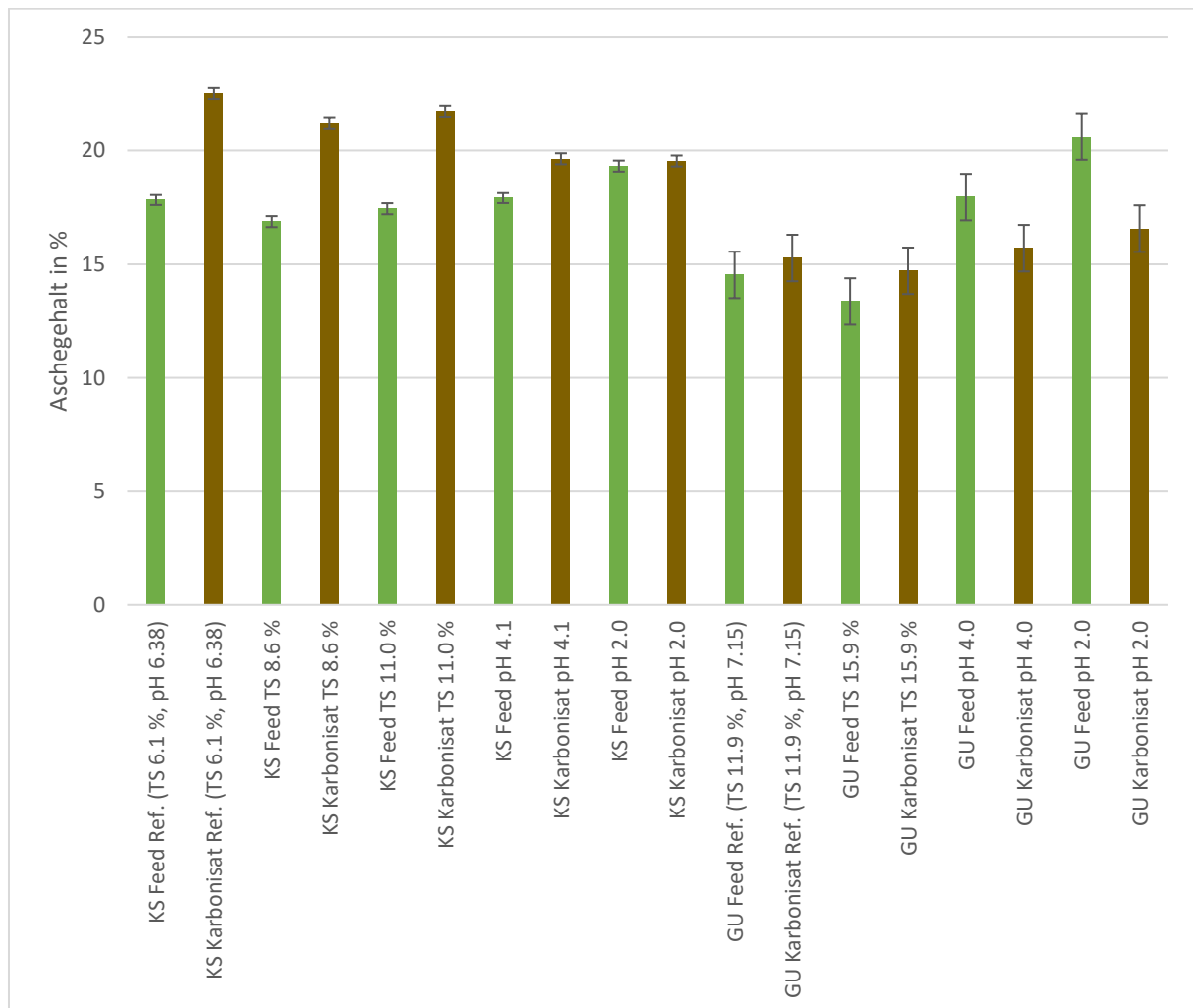


Abbildung 45: Aschegehalte aller Feeds und Karbonisate

Als erstes konnte festgestellt werden, dass Klärschlamm mit rund 18 % einen leicht höheren Aschegehalt hat als Gülle, für welche ein Aschegehalt von 15 % ermittelt wurde. Für den Klärschlamm stimmt das Resultat mit jenem aus dem Vorgängerprojekt überein [17]. In einer Recherche auf der Phyllis-Datenbank wurde festgestellt, dass die hinterlegten Werte für den Aschegehalt von Rindergülle stark variieren, was eine Einordnung des eigenen Messwerts nicht zulässt [34].

Beim Karbonisat von unbehandeltem Klärschlamm nach einer Stunde Verweilzeit wurde im Vorgängerprojekt mit rund 22 % ein sehr ähnlicher Wert wie im neuen Projekt (23 %) bestimmt [17]. Die beiden Aschegehalte der Ausgangssubstrate Klärschlamm und Gülle sind deutlich höher als der Aschegehalt von Holz, welcher gemäss der Phyllis-Datenbank unter 1 % liegen kann [34]. Ein hoher Aschegehalt ist hinsichtlich der energetischen Nutzung von Biomasse aber ungünstig, da aus Asche bei der Verbrennung keine Energie mehr gewonnen werden kann.

Im Rahmen des Projekts um die Pilotanlage der Firma Mehli wurde für Karbonisat aus unausgefallter Rindergülle im Jahr 2018 ein Aschegehalt von 21 % bestimmt, wobei der eigene Messwert für Karbonisat aus unbehandelter Rindergülle bei 15.3 % zu liegen kam [18]. Eine Erklärung für die Differenz zwischen diesem Wert und dem selbst bestimmten Aschegehalt wäre, dass bei der Messkampagne von Mehli die Verweilzeit mit rund 14 Stunden länger war als beim eigenen Versuch. Dadurch könnte mehr Organik im Prozesswasser gelöst und dadurch die Asche aufkonzentriert worden sein.

Ein Anstieg des Aschegehalts von Feed zu Karbonisat – wie dies bei den meisten Versuchen gemäss Abbildung 45 zu beobachten ist – wurde ebenfalls schon im Vorgängerprojekt sowie der Literatur festgestellt [11, 17]. Dies beruht wahrscheinlich darauf, dass sich durch die hydrothermale Behandlung Organik im Prozesswasser löst oder in CO₂ umwandelt und dabei dem Feststoff verloren geht, wodurch sich die Asche darin aufkonzentriert.

Die Aufkonzentrierung des TS-Gehalts führt nur zu kleinen, teils insignifikanten Veränderungen des Aschegehalts im Feed, wie auch im Karbonisat. Dies war grundsätzlich zu erwarten, da durch das Abfiltrieren oder Pressen der nassen Biomasse das Abscheiden von Wasser angestrebt wurde, wodurch sich der Feststoff in seiner Zusammensetzung möglichst nicht verändern sollte. Hingegen lässt sich bei der Ansäuerung des Feeds eine Steigerung dessen Aschegehalts beobachten. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, dass die Schwefelsäure bei der TGA mit Stoffen wie Kalzium, Kalium oder Magnesium in der Biomasse zu Salzen reagiert, welche schwerer sind als die entsprechenden Metalloxide und dadurch der Aschegehalt erhöht wird.

Zudem sinkt die Differenz des Aschegehalts zwischen Feed und Karbonisat bei einer Ansäuerung. Bei den Gülle-Versuchen nimmt der Aschegehalt im Karbonisat gegenüber dem angesäuerten Feed sogar ab. Es wird vermutet, dass sich während der HTC durch die Säure Asche aus der Biomasse löst und somit der Asche-Aufkonzentrierung durch die Hydrolyse entgegenwirkt. Je nachdem, welcher Effekt überwiegt, könnte der Aschegehalt des Karbonisats gegenüber dem Feed somit zu- oder abnehmen.

6.4. Ascheerweichungstemperatur

Die Ascheerweichungstemperatur ist eine wichtige Kenngrösse für Festbrennstoffe und beschreibt die Temperatur, bei welcher die Asche beginnt, aufzuschmelzen. Das Schmelzen der Asche bringt in der Regel technische Nachteile mit sich wie beispielsweise Anbackungen und Ablagerungen, welche zum Beispiel Öffnungen für die Luftzufuhr verstopfen können [35].

Somit ist für einen Brennstoff eine möglichst hohe Ascheerweichungstemperatur erwünscht. Für Holz und Rinde beträgt die Ascheerweichungstemperatur in der Regel 1'300 °C oder mehr [35]. Für Holzpellets sind 1'200 °C vorgeschrieben [36].

Tabelle 6: Massenanteile von Magnesium, Kalzium und Kalium an der Asche sowie die daraus ermittelte Ascheerweichungstemperatur

	W _{Mg}	W _{Ca}	W _K	Ascheerweichungs- temperatur in °C
Klärschlamm-Asche	1.0%	11.7%	0.5%	1193
Gülle-Asche	3.6%	17.3%	4.9%	1185

Für die Aschen aus den HTC-Batchversuchen mit Gülle und Klärschlamm wurden die in Tabelle 6 ersichtlichen Ascheerweichungstemperaturen ermittelt. Diese Temperaturen liegen leicht unter dem für Holzpellets vorgeschriebenen Wert von 1'200 °C [36].

Mithilfe von kalziumhaltigen Zuschlagstoffen, wie beispielsweise Kalk oder Stoffen, welche Alkalien binden können, wie zum Beispiel Kaolin, könnten die Karbonisate jedoch für eine höhere Ascheerweichungstemperatur nachbehandelt werden. Hingegen führen die Elemente Silizium und Kalium zu einer Schmelzpunktsenkung. Daher könnte aber auch eine Auswaschung dieser beiden Stoffe eine geeignete Massnahme zum Erhöhen der Ascheerweichungstemperatur sein [35].

Im Projekt um die Pilotanlage der Firma Mehli wurde für Rohschlamm eine Ascheerweichungstemperatur von 1'190 °C ermittelt, was dem Wert aus den eigenen Analysen sehr nahekommt. Für reine Gülle wurde dieser Wert im genannten Projekt nicht bestimmt.

Da die Erweichungstemperaturen der Karbonisat-Aschen aus Gülle und Klärschlamm nur leicht vom Grenzwert für Holzpellets abweichen und mithilfe der erwähnten Massnahmen noch optimiert werden können, wird diese Eigenschaft für die energetische Verwertung der HTC-Karbonisate nicht als problematisch eingeschätzt.

6.5. Brennwert von Feed und Karbonisaten

Nachfolgend werden die mittels Sauerstoffbomben Kalorimeter bestimmten Brennwerte von Feed und Karbonisaten in Abbildung 46 gezeigt. Die Werte beziehen sich auf die wasserfreien Massen. Zum Vergleich wird in grün noch der auf dieselbe Weise bestimmte Brennwert eines Holzpellets der Firma Energie 360° gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Grafik zur besseren Veranschaulichung bereits bei 10 MJ/kg beginnt und Unterschiede zwischen den einzelnen Werten daher vergrössert wirken.

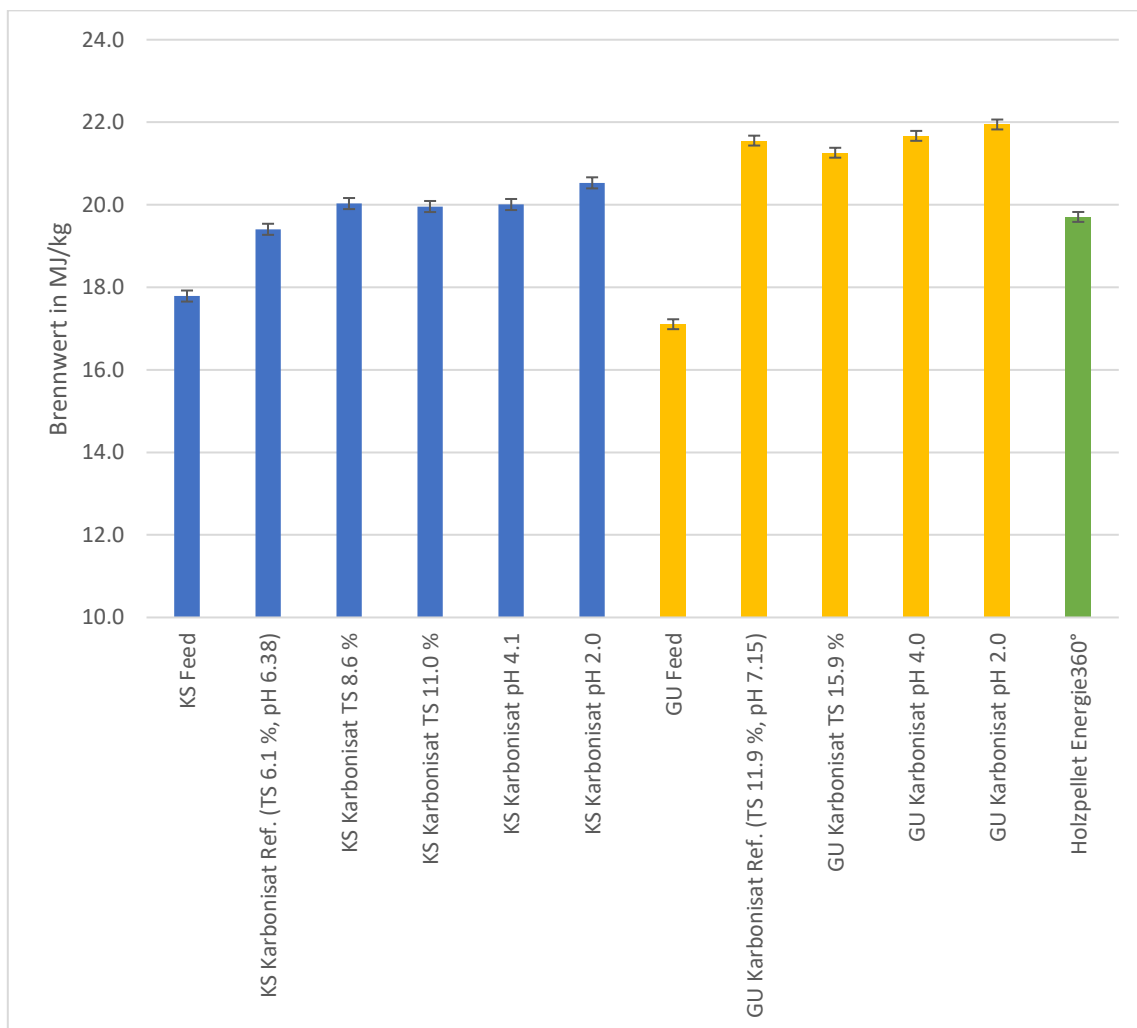


Abbildung 46: Brennwerte von Feed und Karbonisaten sowie einem Holzpellet (wasserfrei)

Bei den Ausgangssubstraten der Laborversuche ergab sich für Klärschlamm ein Brennwert von 17.8 MJ/kg, während dieser für Gülle mit 17.1 MJ/kg leicht tiefer war. Vergleicht man die Brennwerte von den ursprünglichen Biomassen mit den Karbonisaten, kann festgestellt werden, dass diese durch die HTC erwartungsgemäss bei allen Versuchen angestiegen sind. Mit Ausnahme des Referenz-Versuchs mit Klärschlamm konnte bei allen Karbonisaten im Vergleich zu Holz ein höherer Brennwert erzielt werden, womit diese für eine energetische Verwertung interessant sind.

Im Projekt zur Pilotanlage der Firma Mehli wurden jeweils die Heizwerte der Karbonisate und nicht deren Brennwerte bestimmt. Da die elementaren Zusammensetzungen angegeben wurden, konnten mithilfe der Korrelation von Channiwala und Parikh gemäss Gleichung (38) entsprechende Brennwerte aber berechnet werden [23]:

$$H_o \left(\frac{MJ}{kg TM} \right) = 34.9 * y_c + 117.8 * y_H + 10.1 * y_S - 10.3 * y_O - 1.5 * y_N - 2.1 * y_A \quad (38)$$

Der Brennwert H_o bezieht sich hierbei auf die Trockenmasse. Der Buchstabe y steht für die entsprechenden Massenanteile von C,H,S,O,N und Asche an der wasserfreien Biomasse.

Nachfolgend werden in Tabelle 7 diese Massenanteile sowie die daraus berechneten Brennwerte aufgezeigt [18]:

Tabelle 7: Elementare Zusammensetzung und berechnete Brennwerte der Karbonisate aus der Pilotanlage der Firma Mehli [18]

	y_c (%)	y_H (%)	y_S (%)	y_N (%)	y_O (%)	y_{Asche} (%)	H_o (wf) (MJ/kg TM)
Karbonisat aus Gülle	46.1	5.6	0.36	2.09	25.35	20.5	19.6
Karbonisat aus Rohschlamm 1	42	4.23	0.68	6.05	9.64	37.4	17.8
Karbonisat aus Rohschlamm 2	41	6	0.5	1.7	13.7	37.1	19.2

Dass beim eigenen Batchversuch mit unbehandelter Gülle ein deutlich höherer Brennwert von 21.6 MJ/kg gemessen wurde, könnte damit zusammenhängen, dass der Aschegehalt des Karbonisats von Mehli gut 5 % höher war als jener des selbst hergestellten Brennstoffs [18]. Zudem werden wahrscheinlich höhere Kohlenstoff-, Wasserstoff- oder Schwefelanteile im eigenen Substrat den höheren Brennwert erklären.

Für die zwei verschiedenen Rohschlamm-Karbonisate der Pilotanlage wurde aus der jeweiligen elementaren Zusammensetzung ein Brennwert von 17.8, respektive 19.2 MJ/kg ermittelt. Das eigene Karbonisat aus unbehandeltem Klärschlamm wies mit 19.4 einen ähnlichen Wert wie eine der beiden Rohschlämme auf, obwohl der Aschegehalt beim eigenen Brennstoff rund 15 % höher war. Entsprechend wäre anzunehmen, dass beim eigenen Substrat der Kohlenstoff und/oder Wasserstoff höhere Anteile aufweisen oder Sauerstoff einen tieferen Anteil hat, beziehungsweise eine Kombination aus den genannten Unterschieden [18].

Verglichen mit dem Rohschlamm-Karbonisat mit 17.8 MJ/kg weisen das eigene Klärschlamm-Karbonisat sowie das zweite Rohschlamm-Karbonisat der Firma Mehli deutlich höhere Brennwerte auf. Zwischen den beiden Proben aus der Pilotanlage macht besonders der unterschiedliche Wasserstoffgehalt den Unterschied aus. Dieser ist bei Betrachtung des Brennwertes im Gegensatz zum Heizwert noch ausschlaggebender. Dies, weil aus ihm bei der Verbrennung Wasser entsteht, welches bei der Kondensation Energie abgibt, die beim Brennwert zusätzlich noch berücksichtigt wird [18, 23].

Beim Klärschlamm liess sich der Brennwert des Referenz-Karbonisats durch die Aufkonzentrierung oder Ansäuerung nur wenig erhöhen. So konnte mit angesäuertem Klärschlamm (pH 2.0) der höchste Brennwert für dieses Ausgangssubstrat erreicht werden mit 20.5 MJ/kg. Bei der Gülle zeigten sich im Vergleich der Karbonisate aus aufkonzentriertem und angesäuertem Feed mit der Referenz ähnliche Resultate. Durch die Zugabe von Säure und das Aufkonzentrieren des Feeds liessen sich nur sehr kleine Unterschiede erzielen, wobei auch hier die Ansäuerung auf einen pH-Wert von 2.0 die vorteilhafteste Variante darstellte. Berücksichtigt man jedoch, dass die Zugabe von Säure in einem industriellen Massstab konstant Kosten durch die Anschaffung und Korrosion an der Anlage verursachen würde, scheint eine Ansäuerung des Feeds für so geringe Brennwert-Optimierungen wenig sinnvoll.

Auch die Aufkonzentrierung des Feeds würde zu Mehraufwand führen – beispielsweise durch den zusätzlichen Energieaufwand beim Entwässern der Biomasse – welcher sich nicht mit einem höheren Brennwert rechtfertigen liesse. Allerdings zeigten sich hier bei der Massenausbeute deutliche Verbesserungen, was auch im nächsten Abschnitt «Energieausbeute» noch diskutiert wird.

Eine Tatsache, die bei der Betrachtung der Resultate ebenfalls auffällt, ist, dass sich der Brennwert von Gülle durch die HTC stärker erhöhen liess als jener von Klärschlamm. Zwar hatten die Gülle-Versuche eine längere Verweilzeit als diejenigen mit Klärschlamm, allerdings wird dies nicht oder zumindest nicht alleine als Grund dafür vermutet. Dies, weil im Vorgängerprojekt für Klärschlamm gezeigt werden konnte, dass sich der Brennwert von einer halben Stunde bis zu drei Stunden Verweilzeit hin kaum veränderte. Möglicherweise liegt diese Beobachtung aber daran, dass bei der Gülle – anders als beim Klärschlamm – sich der Aschegehalt von Biomasse zu Karbonisat nur wenig erhöht. Dies würde implizieren, dass neben organischer Masse auch noch ein Teil der Asche ins Prozesswasser übergehen müsste. Diese These könnte durch das Eindampfen des Prozesswassers und analysieren des Trockenrückstands, beispielsweise mittels Röntgenfluoreszenz-Spektrometer, überprüft werden.

Bei Betrachtung der Brennwerte auf aschefreier Basis, also ausschliesslich auf die organische Trockenmasse bezogen, rücken Klärschlamm- und Gülle-Karbonisate etwas näher zusammen, wie dies in Abbildung 47 zu erkennen ist. Dies, weil Klärschlamm einen etwas höheren Aschegehalt aufweist als Gülle. Trotzdem ist der Sprung von Feed zu Karbonisat bei der Gülle wieder grösser als beim Klärschlamm. Dies deutet an, dass sich – zumindest für die betrachteten Proben – Gülle besser hydrothermal karbonisieren lässt als der Klärschlamm. Möglicherweise besitzt die Gülle mehr Sauerstoff, der sich durch die HTC abspalten lässt. Dies würde auch den tieferen Brennwert vor der HTC im Gegensatz zu Klärschlamm erklären.

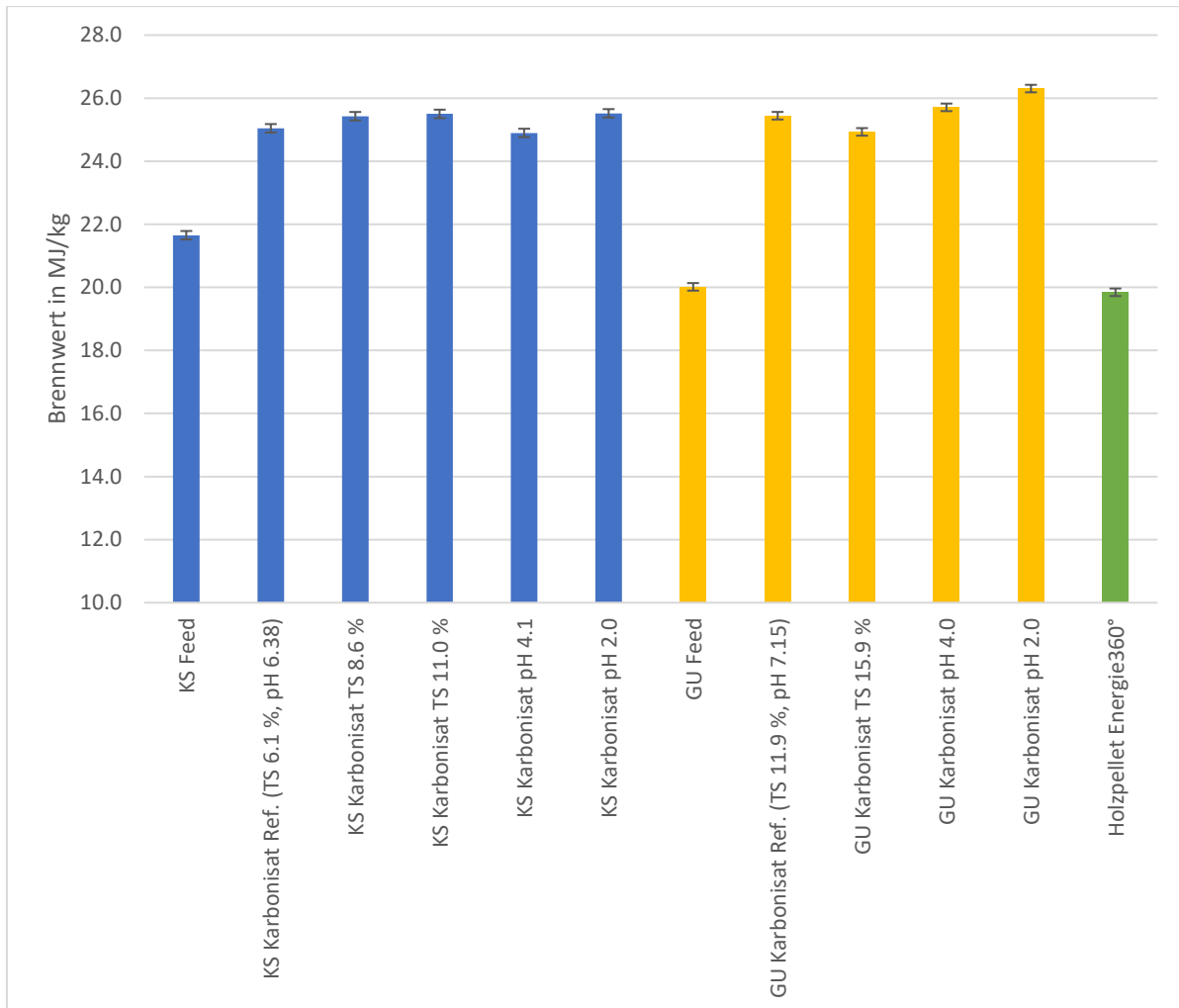


Abbildung 47: Brennwerte von Feed und Karbonisaten sowie einem Holzpellet (wasser- und aschefrei)

6.6. Energieausbeute

Die Energieausbeute – in Gleichung (39) als $\eta_{chemisch}$ beschrieben – sagt aus, welcher Anteil der chemisch gebundenen Energie des Ausgangssubstrats im HTC-Karbonisat landet. Sie wurde aus den Ergebnissen der Massenbilanzen sowie der Brennwertbestimmungen ermittelt [37]:

$$\eta_{chemisch} = \frac{H_{o,Karbonisat} * m_{Karbonisat,wasserfrei}}{H_{o,Feed} * m_{Feed,wasserfrei}} \quad (39)$$

H_o steht hier jeweils für die entsprechenden Brennwerte und m für die Massen des Karbonisats, respektive des Feeds. Die so berechneten Energieausbeuten werden unten in Abbildung 48 aufgeführt:

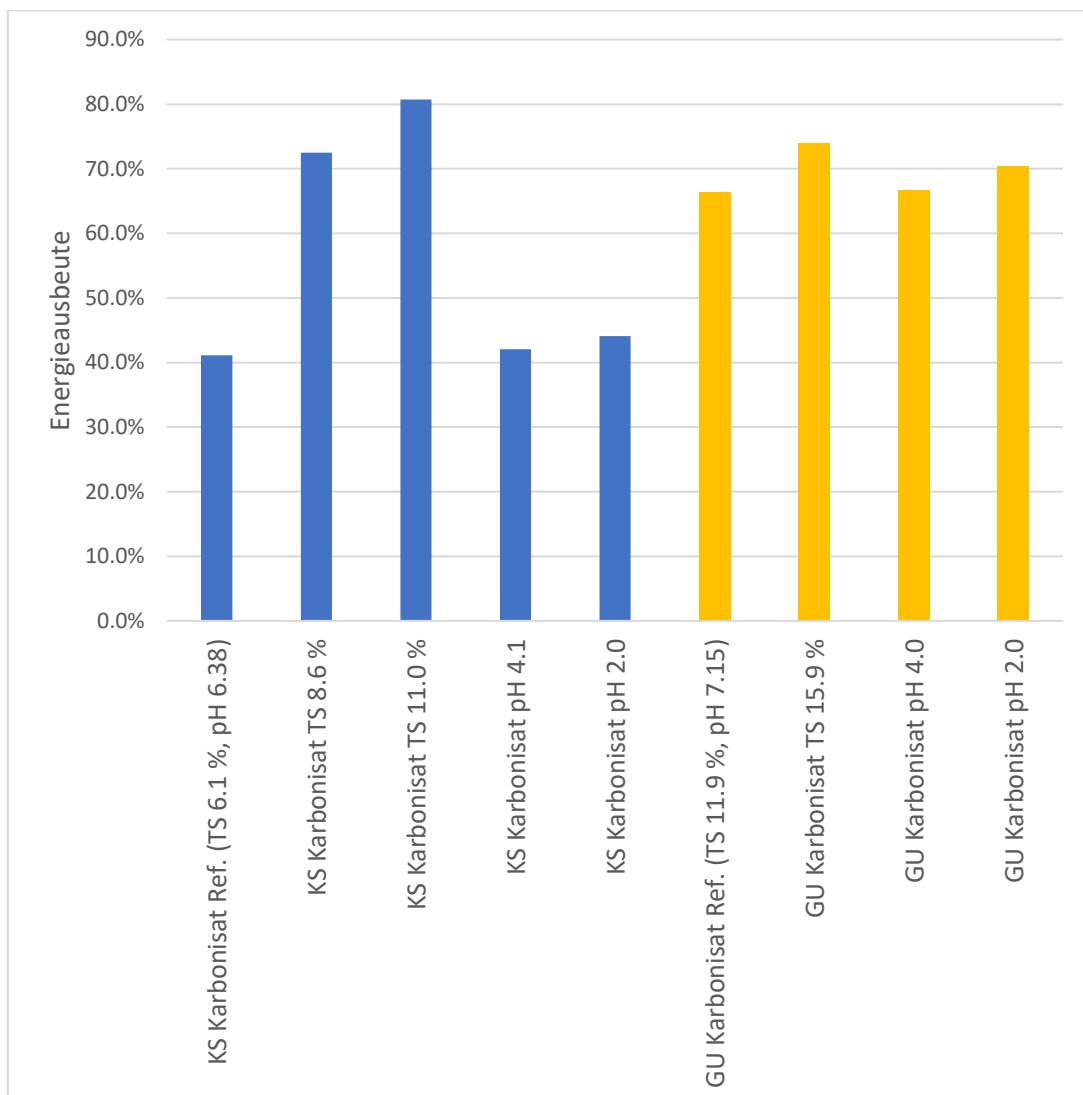


Abbildung 48: Energieausbeuten der HTC-Batchversuche

Da die Energie, welche nicht im Karbonisat wiedergefunden werden kann, hauptsächlich in das Prozesswasser und damit dem Brennstoff verloren geht, werden möglichst hohe Energieausbeuten angestrebt [2]. Dies ist – wie in Formel (39) zu sehen – zum einen durch eine Steigerung des Brennwertes von Feed zu Karbonisat möglich und zum anderen durch eine hohe Massenausbeute. Mit der Pilotanlage der Firma Mehli konnte im Betrieb mit Rohschlamm eine Energieausbeute von 78.5 % erreicht werden. Dies ist ein rund 1.9-mal höherer Wert als jener, welcher beim eigenen Referenz-Versuch mit unbehandeltem Klärschlamm erzielt werden konnte. Grund dafür ist klar die bessere Massenausbeute im Falle der Pilotanlage. Diese ist mit einem Wert von 79.4 % um einen Faktor von etwa 2.1 besser als die Ausbeute des Batch-Versuchs (37.7 %). Hingegen ist das Verhältnis der Brennwerte von Karbonisat zu Feed in der Pilotanlage verglichen mit dem Laborversuch um einen Faktor von 0.9 tiefer. Multipliziert man die beiden Faktoren – 2.1 und 0.9 – erhält man wieder den Faktor von 1.9, um welchen die Energieausbeute der Pilotanlage der Firma Mehli besser ist. Der Grund dafür, dass dieser Wert fast doppelt so hoch ist wie derjenige der Batch-Versuche müsste sein, dass der TS-Gehalt des Rohschlammes in der Pilotanlage mit 10 % deutlich höher war [18].

Bei den Laborversuchen hat sich gezeigt, dass eine Optimierung des Brennwertes durch eine Ansäuerung oder Aufkonzentrierung der Biomasse nur teilweise und in einem kleinen Ausmass möglich ist. Hingegen konnte die Massenausbeute durch eine vorherige Entwässerung des Feeds deutlich verbessert werden. Diese Erkenntnisse lassen sich bei den Energieausbeuten wiederfinden. Der grösste Anstieg wurde hierbei durch die Aufkonzentrierung von Klärschlamm mit einem TS von 6.1 % auf 11.0 % erreicht, was in einem Anstieg der Energieausbeute um fast 40 % resultierte. Bei der Gülle konnten hierbei maximal fast 8 % Anstieg ausgemacht werden, wobei hier die TS-Aufkonzentrierung von 11.9 % auf 15.9 % verhältnismässig aber auch schwächer war als beim Klärschlamm.

Bei den Versuchen mit Schwefelsäure konnte über beide Substrate hinweg lediglich eine Steigerung der Energieausbeute um wenige Prozent erzielt werden. Gemäss dem Schlussbericht zur Pilotanlage der Firma Mehli konnte aber gezeigt werden, dass bei einer Ansäuerung des Feeds eine bessere Phosphor-Löslichkeit im Prozesswasser beobachtet werden kann [18]. Somit könnte der Einsatz von Säuren also weniger für eine Brennwert-Steigerung, viel mehr aber hinsichtlich der stofflichen Verwertung von Klärschlamm interessant sein. Wird jedoch ausschliesslich die energetische Umsetzung betrachtet, scheint sich eine Vorbehandlung der Biomasse mittels TS-Aufkonzentrierung eher anzubieten. Mithilfe einer mechanischen Entwässerung könnte beispielsweise Rohschlamm aus einer ARA auf bis zu 25 % TS-Gehalt aufkonzentriert werden, ohne dass dafür eine energieintensive, thermische Trocknung notwendig wäre [18]. Es fragt sich jedoch, bis zu welchem TS-Gehalt eine solche vorgängige Aufkonzentrierung sinnvoll wäre, da ein gewisser Wassergehalt zum Pumpen des Substrats in kontinuierlich arbeitenden HTC-Anlagen gegeben sein muss.

6.7. Organischer Kohlenstoffgehalt des Prozesswassers

Der TOC (total organic carbon) beschreibt die Konzentration von organischem Kohlenstoff in einem Gewässer. Nachfolgend werden die Resultate der TOC-Bestimmungen für die verschiedenen HTC-Prozesswasser in Abbildung 49 dargestellt:

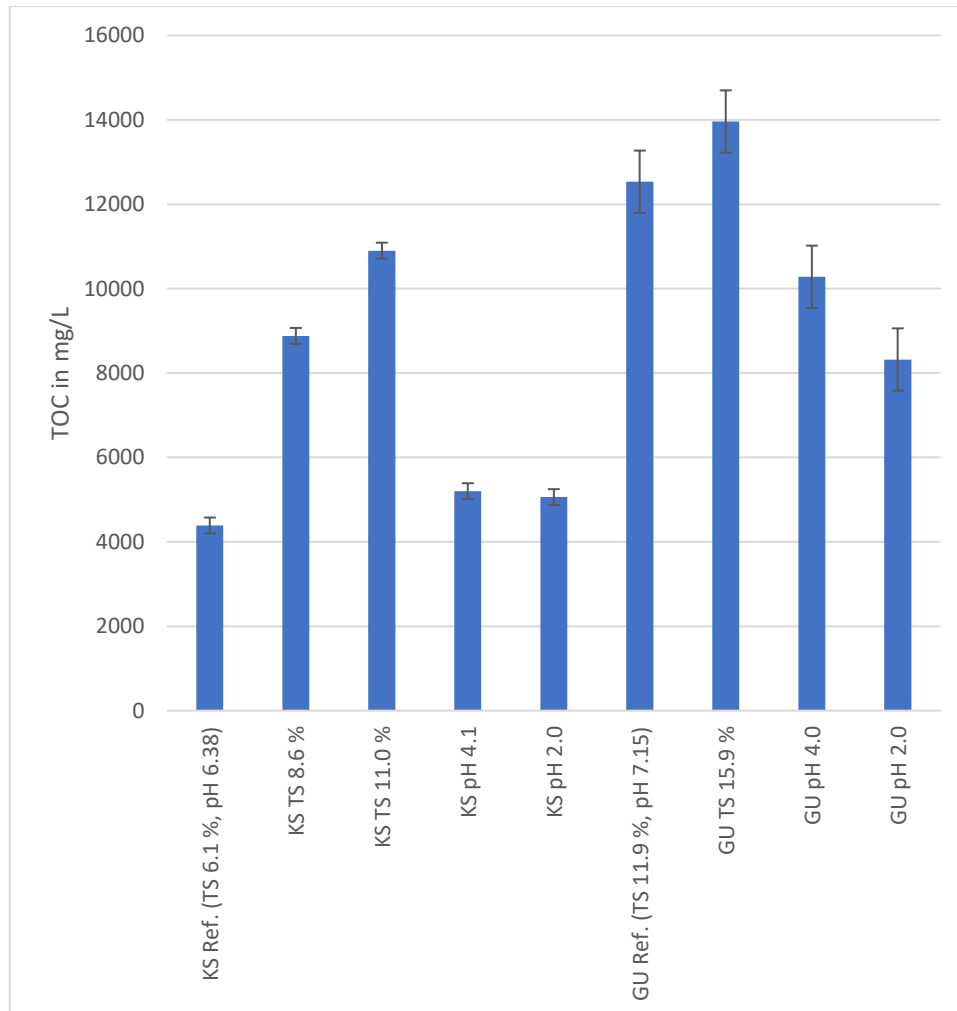


Abbildung 49: Masse des organischen Kohlenstoffs im Prozesswasser

Es fällt auf, dass beim Klärschlamm durch beide Vorbehandlungsmassnahmen der Kohlenstoffgehalt zugenommen hat, wobei besonders durch die Aufkonzentrierung deutlich mehr Kohlenstoff im Prozesswasser gefunden werden konnte. Ebenfalls eine Erhöhung, wenn auch verhältnismässig weniger stark, wurde bei der Gülle beobachtet. Dies könnte damit erklärt werden, dass durch die TS-Aufkonzentrierung das Verhältnis der Oberfläche des Biomasse-Feststoffs zum Wasservolumen und somit auch die Angriffsfläche für Hydrolyse-Reaktionen steigt, sodass mehr Kohlenstoff im Prozesswasser gelöst wird.

Beim Klärschlamm scheint sich durch Zugabe von Säure ein wenig mehr Kohlenstoff im Prozesswasser gelöst zu haben, wohingegen bei der Gülle das Gegenteil der Fall war. Das vermehrte Lösen von Kohlenstoff im Prozesswasser durch die Zugabe von Säure müsste durch die beschleunigte Hydrolyse bei tieferem pH-Wert zu erklären sein.

Bei der Gülle könnte es sein, dass das Ammonium die Säure puffert, indem es ein Wasserstoff-Atom abgibt und als Ammoniak ausgast [38]. Dadurch würde die lösende Wirkung der Säure abgeschwächt und sie würde möglicherweise sogar einen verdünnenden Effekt haben, durch den die C-Konzentration im Prozesswasser sinkt.

Im Projekt um die Pilotanlage der Firma Mehli wurden in Versuchen mit zwei verschiedenen Rohschlämmen deutlich höhere TOC-Werte von 23'600 und 16'600 mg/L beobachtet [18]. Auch in der Literatur wird ein höherer typischer TOC-Wert von 9'000 bis 36'100 mg/L angegeben [2]. Ein wichtiger Unterschied zum eigenen Referenz-Versuch könnte das betrachtete Filtersystem zur Trennung des Prozesswassers vom Karbonisat darstellen. Möglicherweise kam zum Beispiel bei der Pilotanlage der Firma Mehli ein Filter mit grösserer Porosität zum Einsatz, sodass höhere Frachten an suspendierten Kohlenstoff-Teilchen zu erwarten wären. Auf Anfrage hin konnte von der Firma Mehli jedoch keine Angabe zur Porosität des Filters in der verwendeten Bucherpresse gemacht werden.

Interessant ist, dass auch im Vorgängerprojekt mit rund 8'300 mg/L ein deutlich höherer TOC im Prozesswasser gemessen wurde, obwohl dasselbe Filterpapier verwendet wurde. Es wird vermutet, dass die tieferen TOC-Werte in diesem Projekt mit den Feststoff-Ablagerungen zu tun haben müssten, welche bereits im Abschnitt «Massenbilanz» erwähnt wurden. Aufgrund des Ausfalls des Dimatoc2000 war ein Quervergleich mit einer anderen Messmethode nicht möglich.

Um das Prozesswasser zu verwerten, wäre eine Überlegung, dieses vergären. Wie bereits im Abschnitt «Pilotanlage der Firma Mehli» beschrieben, wurde versucht, dies im Projekt um die Pilotanlage mithilfe eines Festbett-Fermenters zu testen. Allerdings konnte sich durch den unregelmässigen Betrieb keine entsprechende Bakterien-Population entwickeln, weshalb hierzu keine Resultate erhoben werden konnten [18].

Auch eine Verwertung in einer HTG-Anlage wäre denkbar. Um dies in einem wirtschaftlich sinnvollen Massstab umsetzen zu können, müsste der Organik-Anteil jedoch noch deutlich aufkonzentriert werden auf mindestens 100 g/L [2]. Möglicherweise wäre hierfür eine Vorbehandlung mittels Vakuum-Eindampfung interessant, wie sie von der Firma Mehli getestet wurde. Aufgrund des Vakuums kann Niedertemperatur-Abwärme für das Verdampfen verwendet werden. Da über 99 % der Nährstoffe im Konzentrat zurückbleiben, kann das Kondensat ohne Weiteres wieder in eine ARA eingeleitet werden und das Volumen des Prozesswassers verringert sich um 90 %. Das Konzentrat hingegen kann grösstenteils wieder als Inputstoff für die HTC verwendet werden [18].

6.8. Gesamtstickstoff- und Ammoniumgehalt im Prozesswasser

Die beiden Prozesswasser aus den Versuchen mit Klärschlamm und pH 4.1, beziehungsweise pH 2.0 zeigten selbst nach Verdünnung auf 50 % Volumen noch eine Überschreitung des Messbereichs des Küvettentests an. Da zusätzlich noch eine leichte Verdünnung durch die zugegebene Natronlauge erfolgte und die obere Messgrenze des Küvettentests 220 mg/L N entspricht, wurde berechnet, dass sich somit mehr als 446 mg/L, beziehungsweise mehr als 450 mg/L Stickstoff in diesen beiden Prozesswassern befinden muss. Wegen dieser Überschreitung wird in untenstehender Abbildung 50 bei den entsprechenden zwei Werten kein Fehlerbereich angegeben.

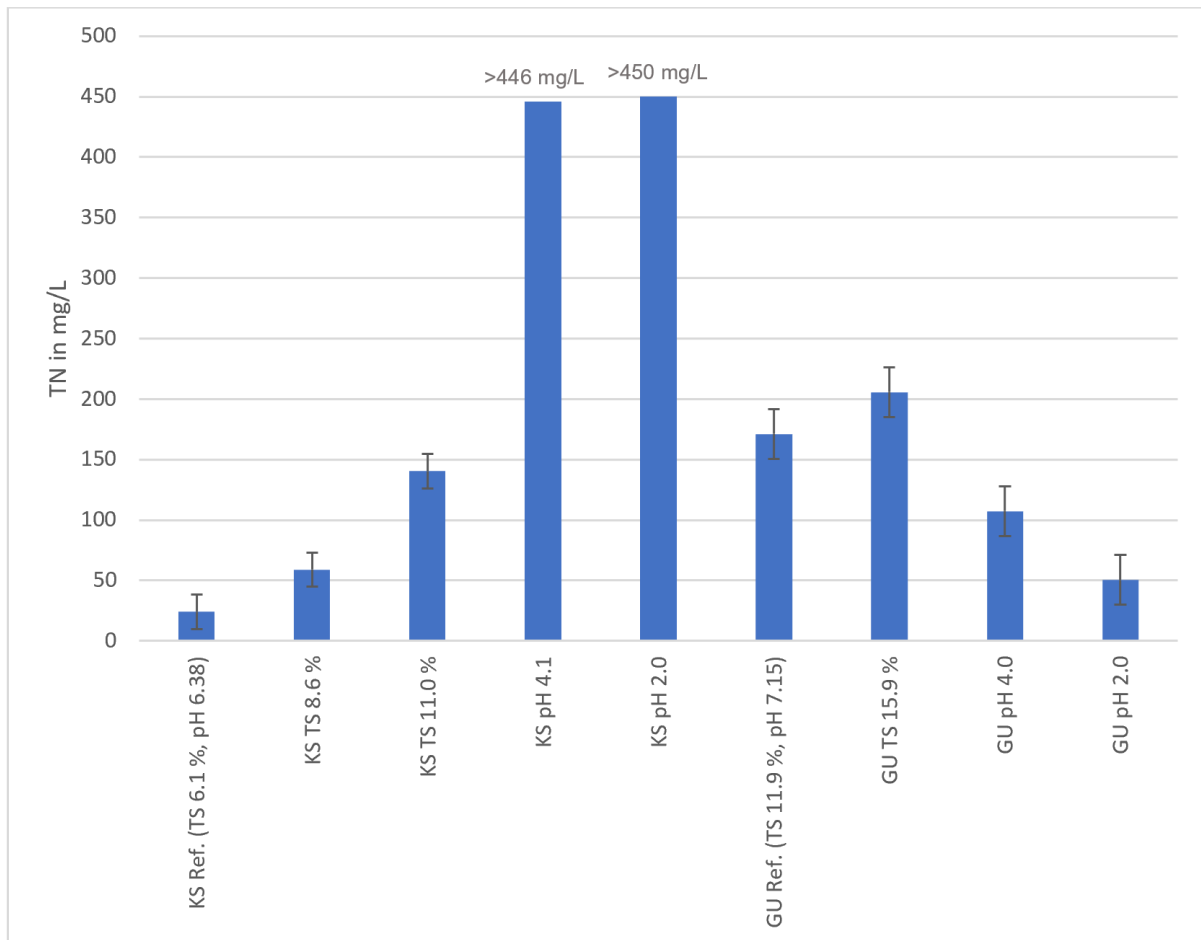


Abbildung 50: Gesamtstickstoff-Gehalt (TN) im Prozesswasser

Für alle TN-Ergebnisse mit Ausnahme von angesäuertem Klärschlamm konnten ähnliche Erkenntnisse gemacht werden wie bereits beim TOC. Zum Beispiel wird beim Klärschlamm mehr Stickstoff im Prozesswasser durch die TS-Aufkonzentrierung des Feeds gemessen. Hierfür wird auch wieder vermutet, dass sich die erhöhte Konzentration durch mehr vorhandene, lösliche Organik und eine kleinere wässrige Phase ergibt.

Durch die Ansäuerung von Klärschlamm wurde der N-Gehalt im Prozesswasser verglichen mit dem TOC-Gehalt deutlich stärker erhöht. Dies lässt vermuten, dass die Stickstoffverbindungen im Biomasse-Feststoff durch Schwefelsäure leichter gelöst werden können als die Kohlenstoffverbindungen.

Bei der Gülle waren die Unterschiede zwischen Referenz-Versuch und Prozesswasser aus angesäuerten Proben wieder umgekehrt zum Klärschlamm. Und zwar nahm die N-Konzentration hier durch die Zugabe von Säure gegenüber der Referenz ab. Auch hier könnte es sein, dass die Gülle mit Ammonium die Säure unter Ausgasung von Ammoniak puffert und diese lediglich noch eine verdünnende Wirkung zeigt [38].

Da die Stickstoffgehalte von Prozesswassern aus angesäuertem Klärschlamm mit Abstand am höchsten waren, wäre es interessant zu berechnen, welcher Anteil des Stickstoffs des Feeds in das Prozesswasser übergeht. Da der Stickstoffgehalt des Feeds aufgrund des Ausfalls des Elementaranalysators nicht gemessen werden konnte, ist dies jedoch nicht exakt möglich. Es konnte aber unter Annahme, dass der Stickstoffgehalt des Klärschlammes jenem aus dem Vorgängerprojekt (2.9 % [17]) entspricht, eine Abschätzung gemacht werden. Aus diesen Untersuchungen wurde berechnet, dass gut 23 % des Stickstoffs aus der Biomasse durch die HTC mit angesäuertem Feed in das Prozesswasser transferiert werden. Hingegen ergibt sich unter analogen Berechnungen für den Referenz-Versuch eine Wiederfindung von gut 1 %. Da Stickstoff hinsichtlich NO_x -Emissionen grundsätzlich ein unerwünschtes Element im Brennstoff ist, könnte eine Ansäuerung – zumindest im Falle von Klärschlamm – also interessant sein.

Bei der Betrachtung der Ammonium-Frachten im Prozesswasser können nur wenig signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen ausgemacht werden. Im Allgemeinen lässt sich erkennen, dass die Werte für Gülle aber insgesamt höher sind als jene für Klärschlamm.

Gemäss der Literatur befinden sich nach entsprechender Umrechnung alle Werte im unteren Bereich der angegebenen 3.4 bis 2'187 mg/L Stickstoff aus Ammonium [2]. Die Befunde, welche in Abbildung 51 gezeigt werden, stützen die Vermutung, dass Gülle durch die Umwandlung von Ammonium zu Ammoniak möglicherweise die Schwefelsäure puffert [38]. Dies, weil bei entsprechenden Versuchen die Ammonium-Konzentration niedriger ist als beim Referenz-Versuch mit Gülle.

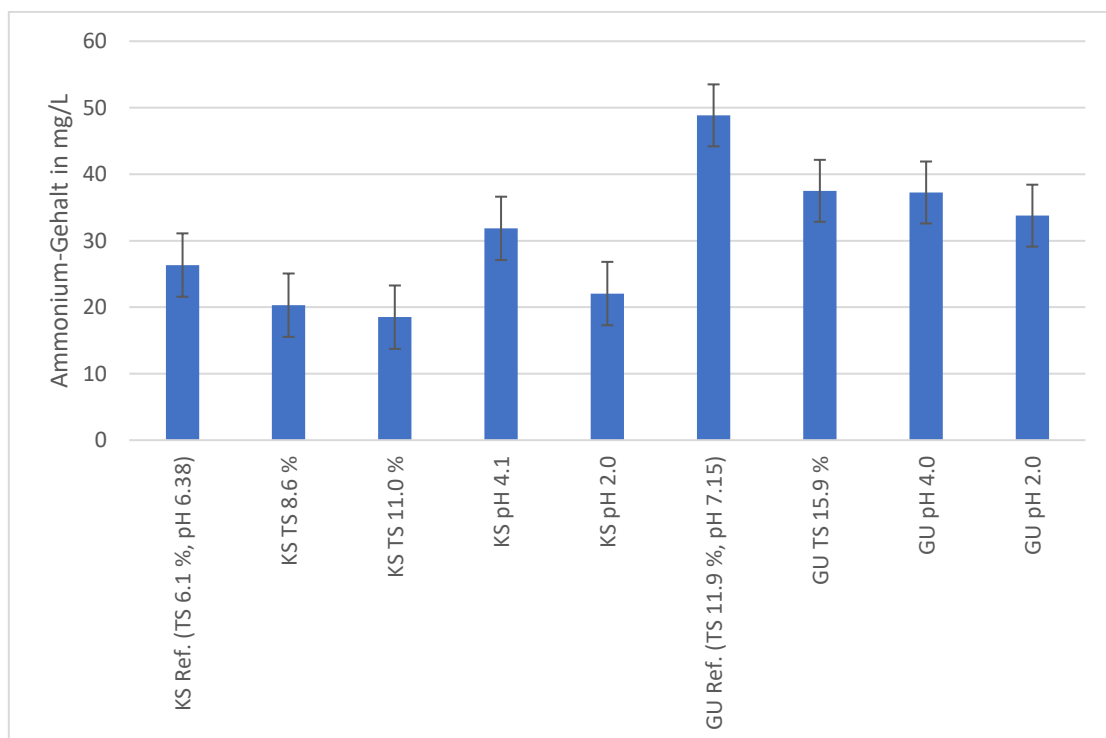


Abbildung 51: Ammoniumgehalt im Prozesswasser

6.9. pH-Wert des Prozesswassers

Bei der hydrothermalen Karbonisierung entstehen durch Hydrolyse Säuren, welche den pH-Wert des Feeds senken. Diese Tatsache lässt sich in den Ergebnissen zu den pH-Werten der Prozesswasser, wie in Abbildung 52 zu sehen, wiederfinden. So nimmt mit Ausnahme einiger Versuche mit Säurezugabe der pH-Wert von Feed zu Prozesswasser jeweils ab. Bei den Versuchen mit Schwefelsäure wurde festgestellt, dass sich zwar der pH-Wert des Feeds durch die Säure teils stark senken liess, jedoch nahm er beim Prozesswasser weniger stark ab. Es wird vermutet, dass das während dem HTC-Prozess entstehende CO₂ den pH-Wert puffert und so eine stärkere Absenkung verhindert wird. Ammonium könnte diesen Effekt unter Umwandlung zu NH₃ noch zusätzlich verstärken [2, 38]. Dies könnte besonders bei den Versuchen mit Gülle der Fall sein, da Ammonium einen beträchtlichen Anteil am Gülle-Stickstoff haben kann [39, 40].

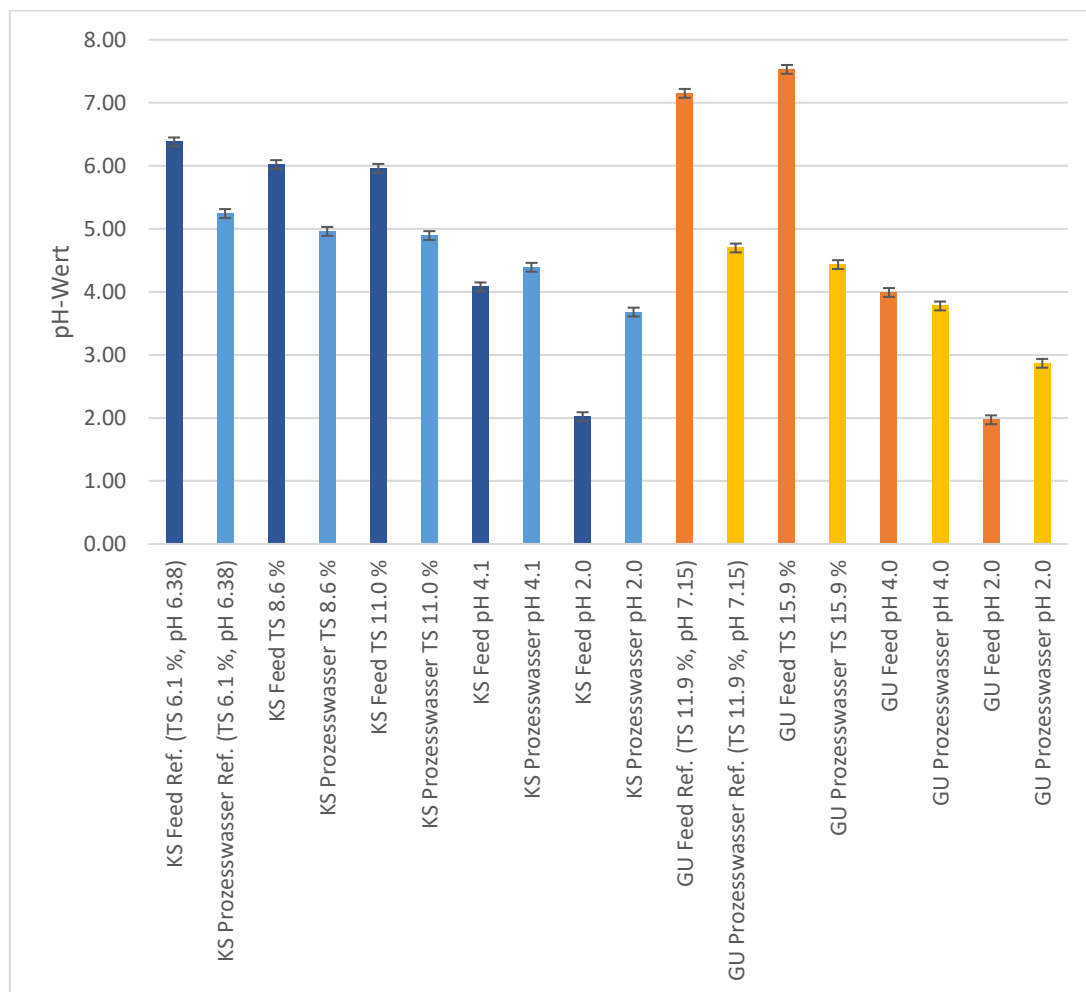


Abbildung 52: pH-Werte der Prozesswasser

Gemäss Literatur hängt der pH-Wert des Prozesswassers vom Ausgangssubstrat, dem TS-Gehalt und der Zugabe von Säuren und Basen ab. Die Prozesswasser aus nicht angesäuertem Feed bewegen sich hierbei im angegebenen Bereich zwischen pH 3.7 und 7.2. Da sich durch das Lösen von CO₂ im Prozesswasser anorganische Kohlensäure bilden kann, wäre es interessant gewesen, den anorganischen Kohlenstoffgehalt im Prozesswasser zu messen und allfällige Korrelationen mit dem pH-Wert zu diskutieren [41]. Für das zur Verfügung stehende Photometer konnte jedoch kein entsprechender Rundküvettestest von der Firma Macherey Nagel gefunden werden, weshalb auf diese Analyse verzichtet werden musste.

6.10. Zusammensetzung des Prozessgases

Bei allen Versuchen wurde erwartungsgemäss hauptsächlich CO₂ im Abgas gefunden. Die entsprechenden Konzentrationen variierten hierbei nur innerhalb einiger Prozente zwischen rund 94 % und 98 % Stoffmengen- beziehungsweise Volumenanteil. Diese Tatsache wird auch in anderen Studien so beschrieben [42]. Da das Kohlenstoffdioxid die Prozessgaszusammensetzungen durchgehend so stark dominierte, wird in nachfolgender Abbildung 53 vorerst nur dieses Gas dargestellt. Die Resultate ergaben sich aus der Multiplikation des jeweiligen Stoffmengenanteils mit der entsprechenden Gesamt-Stoffmenge an entstandenem HTC-Prozessgas.

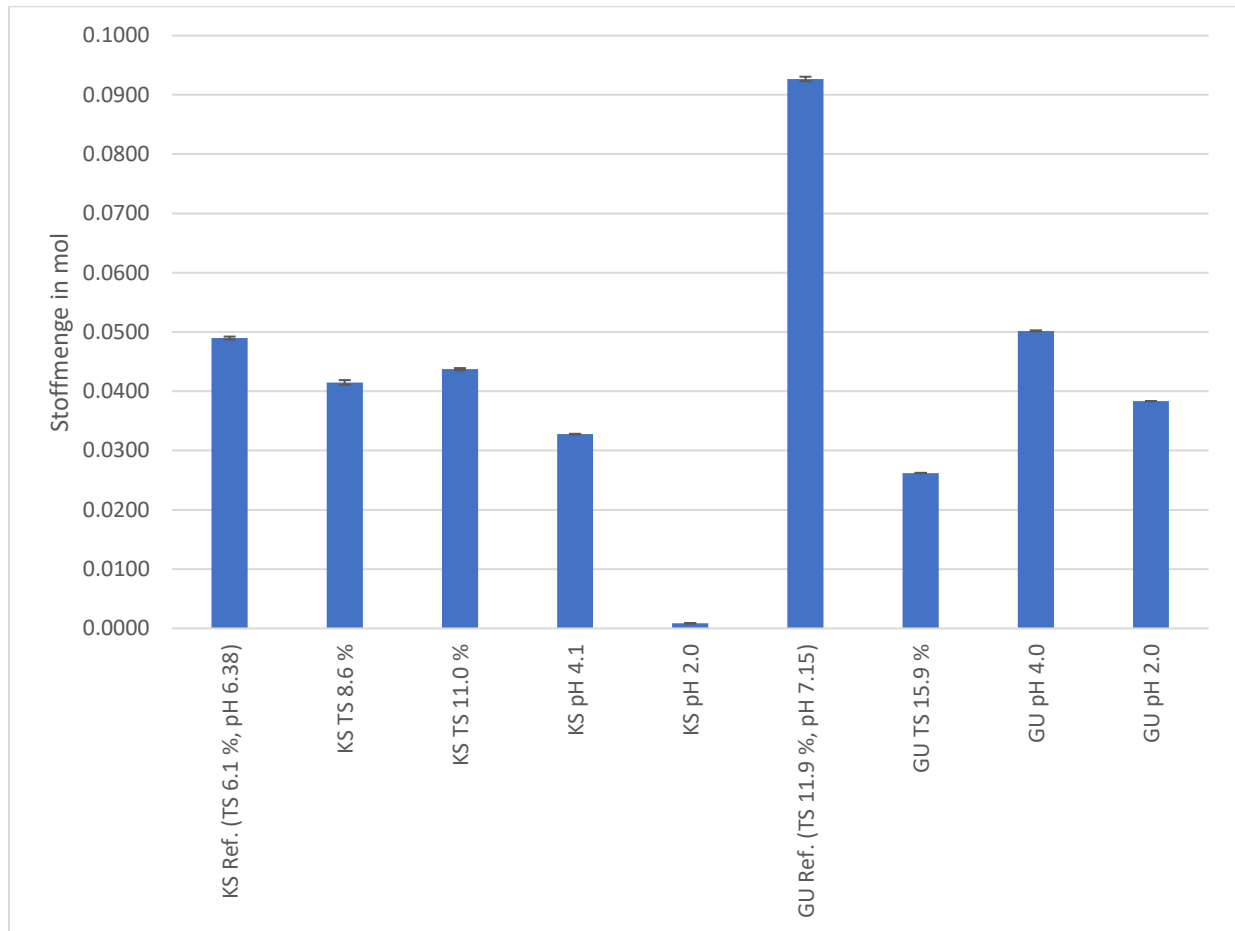


Abbildung 53: Im Prozessgas vorhandene CO₂-Stoffmengen

Sehr auffällig ist, dass beim Versuch mit angesäuertem Klärschlamm mit einem pH-Wert von 2.0 sehr wenig CO₂ entstanden ist. Dies hängt damit zusammen, dass insgesamt kaum Prozessgas entstanden sein dürfte, da der Druck im Reaktor am Ende des Versuchs gegenüber demjenigen am Anfang nur um rund 0.02 bar erhöht war. Eine Vermutung wäre, dass sich durch die Zugabe von Schwefelsäure mehr CO₂ in Form von Kohlensäure im Prozesswasser löst, um unter Umwandlung zu Hydrogencarbonat die Schwefelsäure zu puffern [2, 43]. Dieser puffernde Effekt wurde bereits im Abschnitt «pH-Wert des Prozesswassers» angesprochen. Die verhältnismässig schwächere Abnahme der CO₂-Stoffmenge bei der Gülle mit pH 2.0 wäre folglich damit zu begründen, dass das Ammonium einen Teil der Pufferwirkung übernimmt und dadurch wieder mehr Kohlenstoffdioxid frei werden kann [38].

Besonders bei der Gülle zeigte sich, dass durch eine TS-Aufkonzentrierung des Feeds weniger CO₂ entsteht. Dies dürfte mit der zunehmenden Masse des Karbonisats zusammenhängen. Es wird bei der TS-Aufkonzentrierung von Gülle also generell weniger Kohlenstoff im Prozesswasser und im Prozessgas gefunden, da dieser in das Karbonisat übergehen müsste.

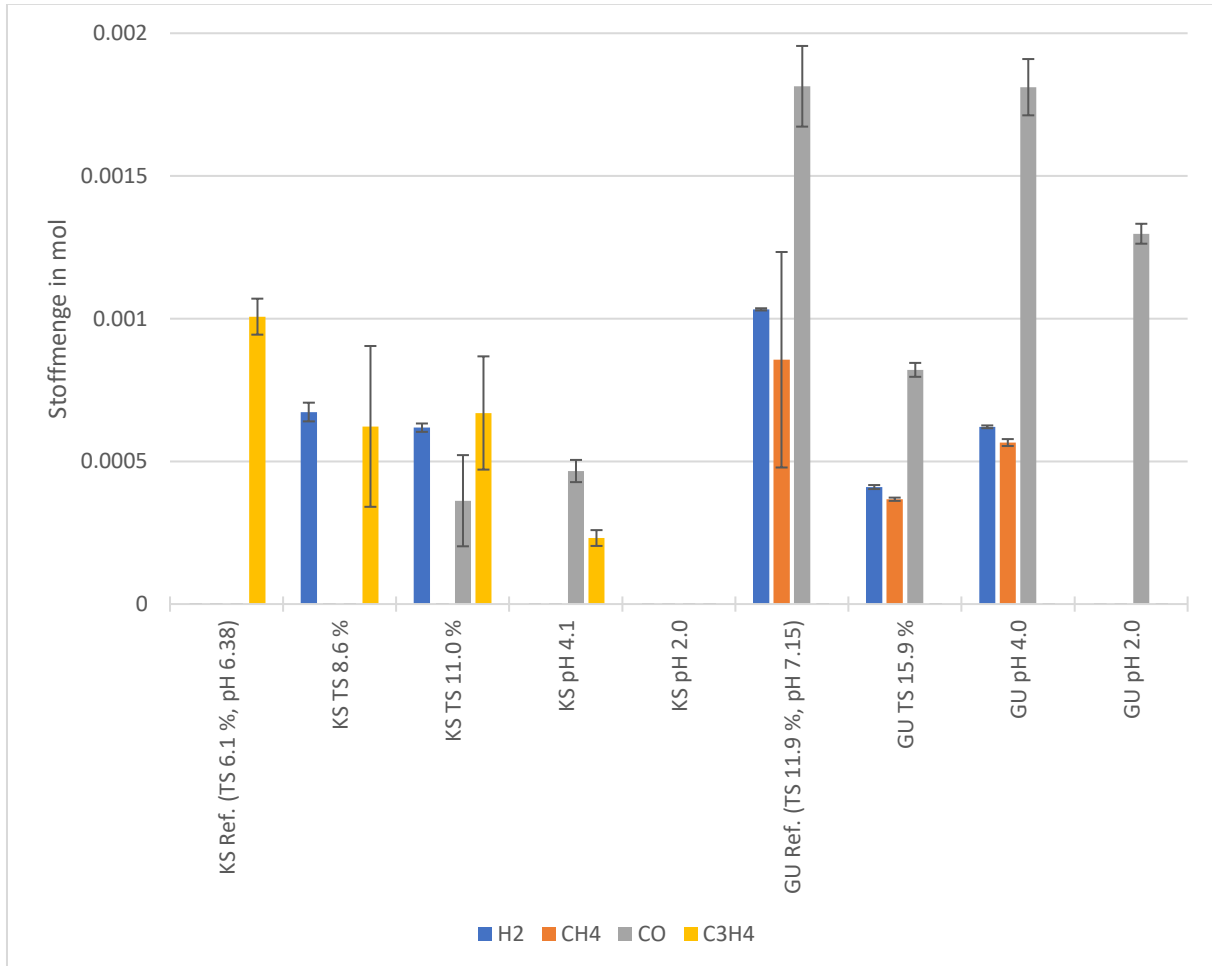


Abbildung 54: Stoffmengen der restlichen Prozessgas-Komponenten (ausser CO₂)

Zusätzlich wurden im Prozessgas von Klärschlamm kleine Anteile an CO, H₂, C₃H₄ und CH₄ gefunden. Den grössten Anteil dieser Komponenten machte CO beim Versuch mit angesäuerter Gülle (pH 4.0) mit rund 3 % aus. Daraus wird deutlich, dass all diese Komponenten nur sehr kleine Anteile im Vergleich zum CO₂ am Prozessgas ausmachen.

Zudem ergaben sich durch die Mehrfachbestimmungen relativ grosse Unsicherheiten bei gewissen Messwerten. Dies dürfte ebenfalls damit zusammenhängen, dass diese Komponenten nur so wenig am gesamten Gas ausmachen und dadurch der Messfehler des mGC sowie allfällige Inhomogenitäten in der Probe verhältnismässig mehr ins Gewicht fallen.

6.11. Emissionen bei der Verbrennung der Pellets

Die Konzentrationen von CO₂, CO und NO_x, welche bei den Verbrennungsversuchen von HTC-Karbonisaten und Holzpellets im Abgas gemessen wurden, werden in untenstehender Abbildung 55 gezeigt. Die Konzentrationen wurden zum Vergleich mit den Grenzwerten auf einen Abgas-Sauerstoffgehalt von 13 % umgerechnet [44].

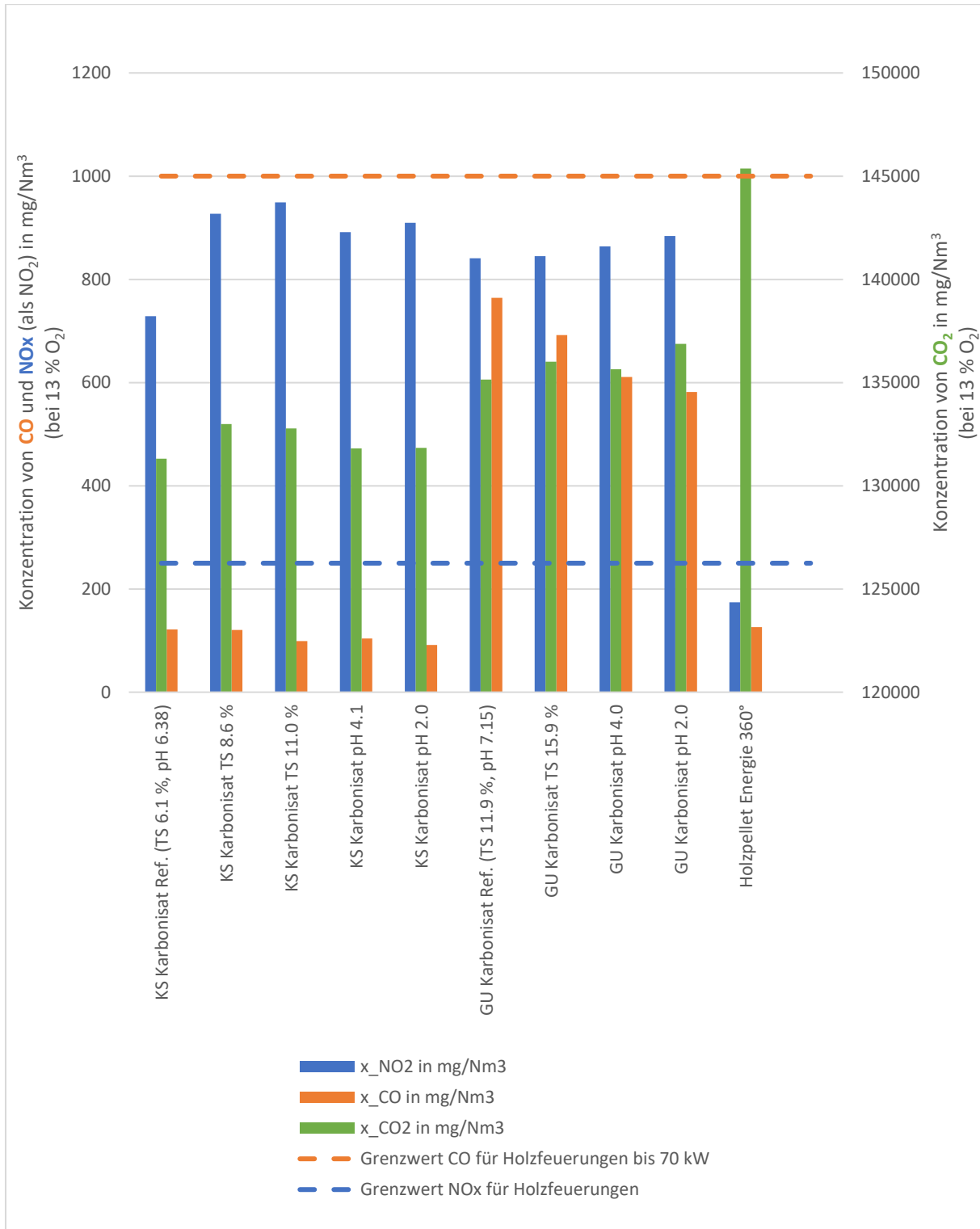


Abbildung 55: Abgaskonzentrationen bei den Pellet-Verbrennungsversuchen mit entsprechenden Grenzwerten für Holzfeuerungen [44]

Bei Betrachtung der Abgaswerte für Holzpellets der Firma Energie 360° lässt sich erkennen, dass die Grenzwerte für NO_x und CO eingehalten werden können. Besonders die NO_x-Emissionen sind aufgrund des tieferen N-Gehalts im Holz deutlich niedriger als jene in den Karbonisaten aus Gülle und Klärschlamm. Bei diesen lässt sich feststellen, dass die Stickoxid-Emissionen für Klärschlamm noch ein wenig höher sind als jene der Gülle. Dies würde eigentlich implizieren, dass der N-Gehalt der Gülle-Karbonisate höher sein müsste als jener der Klärschlamm-Karbonisate, was jedoch den Messungen aus dem Abschnitt «Stickstoffgehalt von Karbonisaten» widerspricht. Da diese Stickstoffgehalt-Bestimmungen jedoch nicht ausreichend überprüft werden konnten, könnten sie möglicherweise auch zu ungenau sein, um damit Zusammenhänge zu den NO_x-Emissionen zu bilden. Hierfür wären genauere Untersuchungen, beispielsweise mit dem Elementaranalysator nötig.

Gemäss Literatur sollten Stickoxid-Emissionen, welche in den Verbrennungsversuchen gemessen wurden, fast ausschliesslich vom Brennstoff-Stickstoff stammen. Dies, weil die Temperaturen im Ofen gemäss Abbildung 56 nie über 1'400 °C gelangen, was für die Bildung von thermischem NO_x aus Luft-Stickstoff nötig wäre. Bei bis zu 1'300 °C sollten lediglich Konzentrationen von thermischen Stickoxiden unter 10 mg/m³ erwartet werden können [31].

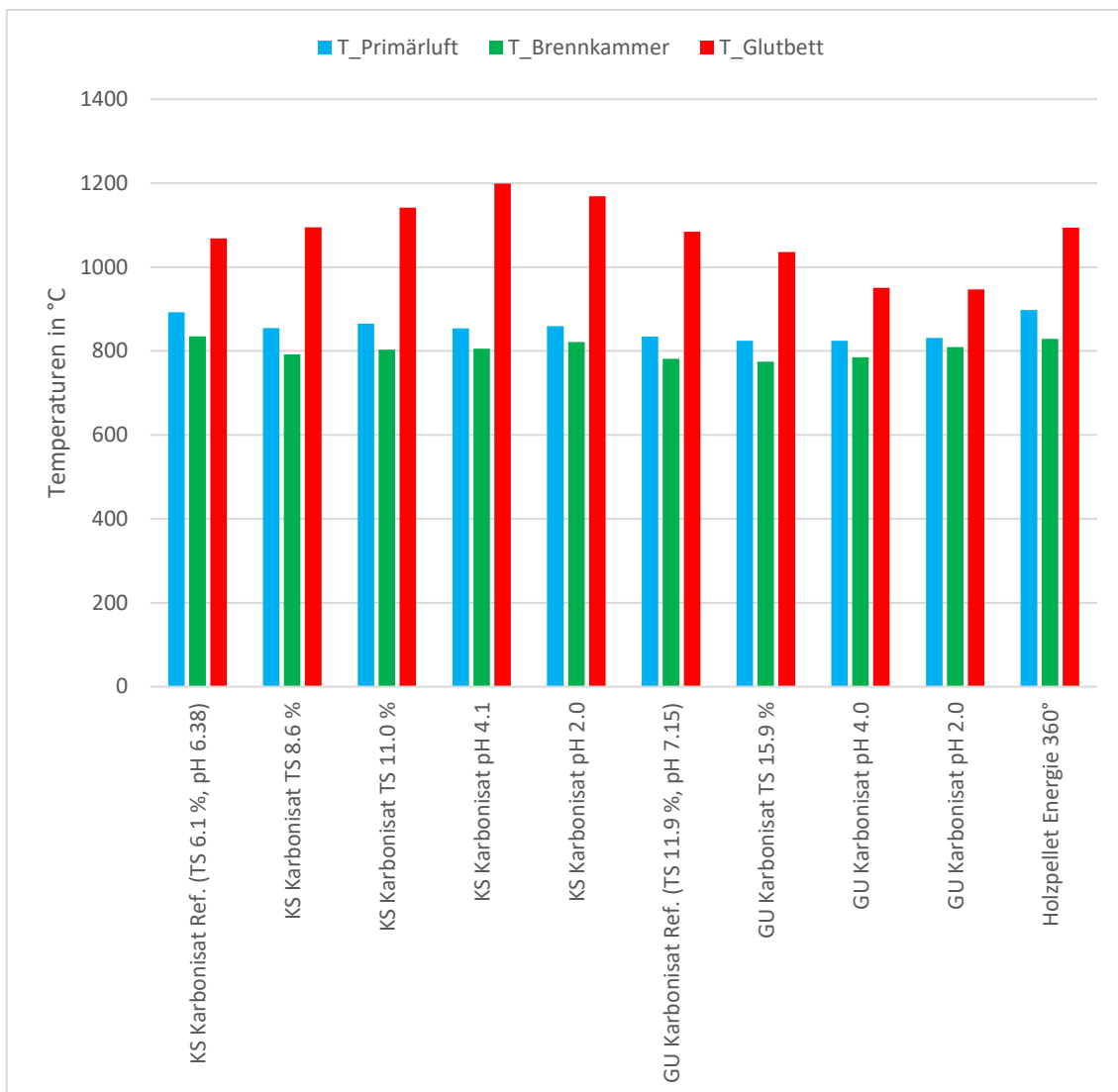
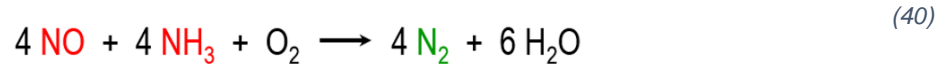


Abbildung 56: Mittlere Temperaturen von Primärluft, Brennkammer und Glutbett während konstantem Betrieb des Einzelpelletofens

Die Karbonisate überschritten die Grenzwerte für NO_x-Emissionen für Holzfeuerungen deutlich. Dies war auch für die Karbonisate der Firma Mehli in Vergasungs- und Pyrolyseversuchen der Fall [18].

Um die Konzentrationen an Stickoxiden im Abgas zu reduzieren, kann zum Beispiel eine gestufte Verbrennung, sprich die Aufteilung in Primär- und Sekundärluft, helfen. Dabei wird der Brennstoff durch die heisse Primärluft zuerst vergast und anschliessend durch die Sekundärluft oxidiert. Dies wurde mit dem Einzelpelletofen jedoch bereits umgesetzt. Eine Optimierungsmöglichkeit hinsichtlich Stickoxid-Reduzierung, welche hier noch nicht berücksichtigt wurde, wäre, das Abgas rezirkulieren zu lassen und dadurch den Sauerstoffgehalt im Brennraum zu reduzieren. Eine weitere interessante Massnahme zur Beseitigung von bereits entstandenen NO_x-Emissionen wäre eine SNCR (selective non-catalytic reduction) oder SCR (selective catalytic reduction). Hierbei wird Ammoniak oder Harnstofflösung als Reduktionsmittel verwendet, um die Stickoxide zu elementarem Stickstoff umzuwandeln. Dieser Mechanismus wird nachfolgend anhand des Beispiels der SCR mit entsprechender Reaktionsgleichung (40) gezeigt [31]:



Für diese Reaktion werden V₂O₅- oder WO₃-TiO₂-Katalysatoren verwendet [31].

Die Kohlenstoffmonoxid-Emissionen können für alle in Abbildung 55 betrachteten Brennstoffe eingehalten werden. Trotzdem fällt auf, dass diese bei Gülle als Ausgangssubstrat im Gegensatz zu Klärschlamm und Holz stark erhöht sind. CO entsteht grundsätzlich besonders dann, wenn die Mischung von Verbrennungsgasen und Verbrennungsluft nicht optimal ist oder die zugeführte Luftmenge nicht richtig eingestellt ist. Wird beispielsweise zu wenig Luft zugeführt, findet nicht jedes Kohlenstoff-Atom genügend Sauerstoffatome, um vollständig zu oxidieren. Umgekehrt kühlt die Brennkammer ab, wenn zu viel Verbrennungsluft zugeführt wird, was ebenfalls zu einer unvollständigen Oxidation führt [31, 45]. Bei den Versuchen mit dem Einzelpelletofen ging man aufgrund der Einhaltung des Reserve-Sauerstoffgehalts im Abgas davon aus, dass grundsätzlich die richtige Menge Sauerstoff zugeführt wurde. Weitere Versuche mit Gülle-Karbonisat und unterschiedlichen Luft-Masseströmen sowie unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Primär- und Sekundärluft zur Optimierung der Verbrennung wären hierbei sehr interessant.

In einer praktischen Anwendung wäre eine Massnahme, um die CO-Emissionen zu senken, eine Rückführung des Abgases in die Brennkammer. Dabei wird die vollständige Oxidation des Kohlenstoffs unterstützt, indem das CO nochmals mit Sauerstoff in der Brennkammer zu CO₂ reagieren kann [46].

Die Kohlenstoffdioxid-Konzentrationen im Abgas nehmen von Klärschlamm-Karbonisat über Gülle-Karbonisat zu den Holzpellets hin zu. Dies liesse sich mit den entsprechenden Kohlenstoffgehalten erklären. Als Vergleich nahm man für das Klärschlamm-Karbonisat den entsprechenden Kohlenstoffgehalt aus dem Vorgängerprojekt, für das Gülle-Karbonisat als Näherung den Wert des Ausgangssubstrats aus der Phyllis-Datenbank und für Holz ebenfalls Werte aus dieser Datenbank [17, 34, 47]. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Kohlenstoffgehalte in derselben Reihenfolge zunehmen wie die CO₂-Emissionen.

Aufgrund der erhöhten NO_x -Emissionen eignen sich die HTC-Karbonisate nicht für herkömmliche Pelletöfen. Es bedarf entsprechender, oben erwähnter Massnahmen, um die Grenzwerte der Luftreinhalte-Verordnung einhalten zu können .

Im Schlussbericht um die HTC-Pilotanlage der Firma Mehli wird erwähnt, dass eine Vergasung der HTC-Karbonisate in Festbettvergäsern und anschliessende Verbrennung in einem FLOX Brenner eine Möglichkeit zur energetischen Verwertung der Karbonisate sein könnte [18]. In einem FLOX Brenner können speziell auch Gase mit niedrigeren Heizwerten verbrannt werden, also beispielsweise auch Gase aus einer Biomasse-Vergasung. Der Name stammt daher, dass bei der Verbrennung keine Flamme sichtbar ist (flammenlose Oxidation). Die Vermischung von Luft und Brenngasen erfolgt zudem langsamer als in anderen Systemen. Durch Rezirkulation des Abgases in der Brennkammer wird eine vollständige Oxidation der Brenngase begünstigt, wodurch wenig Kohlenstoffmonoxid entsteht. Mit dem System können Temperaturen von über $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden, ohne dass lokale Temperaturspitzen entstehen. Dadurch kann die Entstehung von thermischem NO_x praktisch vermieden werden. FLOX Brenner sind besonders für industrielle Prozesse interessant, für welche hohe Temperaturen benötigt werden [48].

Auch die Verwertung in einem Blockheizkraftwerk wäre denkbar. Hierfür müsste das HTC-Karbonisat zuerst vergast werden. Anschliessend könnten die Gase durch Verbrennung im entsprechenden Motor einen Generator antreiben, welcher Strom erzeugt. Die Abwärme würde dabei über einen Wärmetauscher beispielsweise an Wasser abgegeben und ebenfalls genutzt [18, 49].

7. Fazit

Im vorliegenden Projekt wurden HTC-Batchversuche im Labor zur Untersuchung von zwei Optimierungsmassnahmen, der TS-Aufkonzentrierung sowie der Ansäuerung, durchgeführt. Bei den Versuchen mit aufkonzentriertem Feed wurde die Erwartung bestätigt, dass dadurch die Massenausbeute des Feststoffs von Feed zu HTC-Karbonisat gesteigert werden kann. Wurde der TS-Gehalt von 6.1 % auf 8.6 % erhöht, konnte die Ausbeute von rund 38 % auf 64 % gesteigert werden. Wurde der TS-Gehalt noch weiter auf 11.0 % aufkonzentriert, konnten sogar 72 % der Feststoffe des Feeds im Karbonisat wiedergefunden werden. Wurden die Proben vor dem HTC-Prozess angesäuert, liessen sich hingegen nur sehr kleine Unterschiede feststellen.

Bei den Aschegehalten liessen sich interessante Ergebnisse beobachten. Durch die Zugabe von Schwefelsäure zur Biomasse wurde der Aschegehalt des Feeds – möglicherweise durch die Bildung von Salzen – erhöht. Es wird jedoch vermutet, dass die Säure während dem HTC-Prozess Asche aus dem Feststoff herauslöst und ins Prozesswasser überführt, wodurch der Aschegehalt abnimmt. Für die Ascheerweichungstemperaturen liessen sich mithilfe eines Röntgenfluoreszenz-Spektrometers Abschätzungen treffen. Hierbei ist die Erweichungstemperatur von Gülle-Karbonisat mit 1'185 °C leicht tiefer als jene des Klärschlamm-Karbonisats mit 1'193 °C. Beide liegen jedoch nur wenig unter dem für Holzpellets vorgeschriebenen Wert von 1'200 °C und liessen sich zum Beispiel mithilfe von kalziumhaltigen Zuschlagstoffen erhöhen [36].

Durch die hydrothermale Karbonisierung konnte aus den unbehandelten Ausgangssubstraten Brennstoffe umgewandelt werden, welche auf wasserfreier Basis vergleichbare (Klärschlamm) oder sogar höhere Brennwerte (Gülle) als Holz aufwiesen. Dabei konnte aus angesäuerter Gülle (pH 2.0) mit knapp 22 MJ/kg der höchste Brennwert erzielt werden. Von Feed zu Karbonisat wurde generell eine Brennwert-Steigerung durch die HTC beobachtet, wobei die TS-Aufkonzentrierung und Säurezugabe aber nur noch zu kleinen Erhöhungen des Brennwertes führten mit maximal 1.1 MJ/kg bei angesäuertem Klärschlamm mit pH 2.0 und 0.3 MJ/kg bei angesäuerter Gülle mit pH 2.0.

Da bei den Brennwerten weitgehend keine grossen Unterschiede zwischen den Karbonisaten beobachtet wurden, können die Differenzen bei den verschiedenen Energieausbeuten hauptsächlich mit den unterschiedlichen Massenbilanzen der Versuche erklärt werden. Die höchste energetische Ausbeute wies mit knapp 81 % der Versuch mit aufkonzentrierten Klärschlamm (11.0 % TS) auf. Hingegen konnte durch Zugabe von Säure maximal eine Steigerung von wenigen Prozent im Vergleich zu den Referenz-Versuchen erzielt werden.

Beim gesamten organischen Kohlenstoffgehalt im Prozesswasser wurde festgestellt, dass beim Klärschlamm sowie der Gülle eine TS-Aufkonzentrierung des Feeds zu höheren C-Konzentrationen im Prozesswasser führte. Dies könnte damit zusammenhängen, dass das Verhältnis der Oberfläche des Biomasse-Feststoffs zum Wasservolumen steigt und dadurch mehr Angriffsfläche für die Hydrolyse besteht. Bei den angesäuerten Versuchen zeigte Klärschlamm erwartungsgemäss eine höhere Kohlenstoff-Konzentration im Prozesswasser. Bei der Gülle hingegen war diese niedriger als beim Referenz-Versuch, was mit puffernden Effekten des Ammoniums in der Gülle zu erklären sein dürfte [38]. Aufgrund von Ablagerungen an den Probeflaschen der Prozesswasser wäre ein Quervergleich mit einer anderen Messmethode interessant gewesen, was aufgrund des Ausfalls des Dimatoc2000 jedoch nicht möglich war.

Wurden die einzelnen Versuche mit dem jeweiligen Referenz-Versuch verglichen, liessen sich Parallelen zwischen den TOC- und TN-Messungen erkennen. Auch hier schien die Aufkonzentrierung des TS-Gehalts des Feeds zu höheren Stickstoff-Konzentrationen im Prozesswasser geführt zu haben. Eine interessante Erkenntnis waren die hohen Stickstoff-Konzentrationen im Prozesswasser von angesäuertem Klärschlamm. Diese reichten über 446 mg/L und waren somit mit Abstand am höchsten.

Die in der Literatur beschriebene Entstehung von Säuren während der HTC konnte mit den Ergebnissen der Prozesswasser-pH-Werte bestätigt werden. Zudem wurde bei den Versuchen mit Säurezugabe vermutlich ein puffernder Effekt von CO_2 und NH_3 auf den pH-Wert des Prozesswassers festgestellt [38].

Die Zusammensetzung der während den HTC-Versuchen entstandenen Prozessgase wiesen mindestens 94 % Kohlenstoffdioxid auf. Diese Beobachtung ist vergleichbar mit Erkenntnissen aus anderen Studien [42].

Bei der Verbrennung der HTC-Karbonisate im Einzelpelletofen zeigte sich, dass die von der Luftreinhalte-Verordnung vorgeschriebenen Grenzwerte für NO_x -Emissionen deutlich überschritten werden. Sie waren um einen Faktor von rund 4.2 bis 5.5 höher als jene von Holz, was mit dem erhöhten Stickstoffgehalt im HTC-Brennstoff zusammenhängen müsste. Aufgrund der zu hohen Emissionswerte können HTC-Karbonisate nicht ohne Weiteres in herkömmlichen Pelletöfen verbrannt werden. Hierfür bedarf es entsprechender Anpassungen des Verbrennungssystems und der Rauchgasreinigung. Beispiele hierfür wären eine Verbrennung mit Luftstufung, Abgasrezirkulation oder Einspritzung von Ammoniak zur Umwandlung von NO_x zu N_2 . Bei der Verbrennung der Gülle-Karbonisate wurden nebst hohen Stickoxid-Emissionen auch hohe Kohlenstoffmonoxid-Emissionen festgestellt. Dies könnte mit einer schlechten Vermischung des Brennstoffs mit der Verbrennungsluft begründet werden. Interessante Verwertungsmethoden wären die Vergasung in einem Festbettvergaser und anschliessende Verbrennung in einem FLOX Brenner oder Blockheizkraftwerk [48, 49].

Aus den Ergebnissen dieses Projekts scheint für eine energetische Verwertung von HTC-Karbonisaten besonders die TS-Aufkonzentrierung des Feeds eine interessante Vorbehandlungsmassnahme der Biomasse zu sein. Dadurch kann besonders eine hohe Energieausbeute erreicht werden. Allerdings wurden auch erhöhte Kohlenstoffkonzentrationen im Prozesswasser festgestellt, welche die Aufbereitung des Prozesswassers für die Anschliessende Einleitung in eine ARA erschweren dürften. Die Senkung des pH-Werts durch Zugabe verdünnter Schwefelsäure zeigte in der vorliegenden Versuchsreihe hinsichtlich der Energieausbeute kaum ein Verbesserungspotential. Jedoch würden sich weitere Untersuchungen in Bezug auf die stoffliche Verwertung von HTC-Karbonisaten aus angesäuerter Biomasse anbieten. Im Schlussbericht des Projekts um die Pilotanlage der Firma Mehli wird beispielsweise erwähnt, dass sich mit Säure mehr Phosphor aus Klärschlamm lösen lässt, was aufgrund der künftigen Phosphor-Recycling-Pflicht noch an Relevanz gewinnen könnte [6, 18].

Weitere interessante Optimierungsmöglichkeiten für den HTC-Prozess, welche im Rahmen dieses Projekts noch nicht untersucht wurden, wären zum Beispiel die Erhöhung der Reaktionstemperatur, der Einsatz von Katalysatoren wie beispielsweise Eisensalzen, die Rückführung des Prozesswassers zum Feed oder alternative Verwertungsmethoden des Prozesswassers wie der Einsatz von Mikroalgen [2, 18].

Literaturverzeichnis

- [1] O. Thees, *Biomassenpotenziale der Schweiz für die energetische Nutzung*, 2017. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.dora.lib4ri.ch/wsl/islandora/object/wsl%3A13277/datastream/PDF/view> (zugegriffen: 14. Juli 2023).
- [2] F. Vogel, „Hydrothermale Verfahren“, in *Energie aus Biomasse*, M. Kaltschmitt et al., Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 1267-1337.
- [3] F. Vogel (2022). FHNW, Vorlesung im Modul eebm: „Nutzung von Biomasse“ [PowerPoint slides], gehalten am 2. November 2022.
- [4] o. V., Bundesamt für Energie (BFE), *Schweizerische Gesamtenergie-Statistik 2022*, 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.bfe.admin.ch/bfe/de/home/versorgung/statistik-und-geodaten/energiestatistiken/gesamtenergiestatistik.html/#tab__content_bfe_de_home_versorgung_statistik-und-geodaten_energiestatistiken_gesamtenergiestatistik_jcr_content_par_tabs (zugegriffen: 05. August 2023).
- [5] o. V., Lenntech, „Schlammarten“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.lenntech.de/bibliothek/schlamm/arten/schlammarten.htm> (zugegriffen: 05. August 2023).
- [6] S. Hartmann, Bundesamt für Umwelt (BAFU), „Phosphorverwertung: Recyclingdünger aus Kläranlagen“, 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/thema-abfall/abfall--dossiers/magazin2019-4-recyclingduenger-aus-klaeranlagen.html> (zugegriffen: 06. August 2023).
- [7] o. V., Bundesamt für Umwelt (BAFU), „Klärschlamm“, 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/thema-abfall/abfallwegweiser--stichworte-a--z/biogene-abfaelle/abfallarten/klaerschlamm.html> (zugegriffen: 10. Juli 2023).
- [8] T. B. Dörr, Technische Universität Darmstadt, „Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Ölen/Fetten“, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/7607/13/Dissertation%20Timo%20Doerr.pdf> (zugegriffen: 11. Juli 2023).
- [9] R. Krebs, ZHAW, „Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klär-schlamm im industriellen Massstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor“, 2013. [Online]. Verfügbar unter: https://digitalcollection.zhaw.ch/bitstream/11475/14384/3/2013_Krebs_Weiterentwicklung_der_hydrothermalen_Karbonisierung_zur_CO2-sparenden.pdf (zugegriffen: 13. Juli 2023).
- [10] o. V., Renergon-Biogasanlagen, „Wie funktioniert eine Biogasanlage?“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.renargon-biogas.com/wie-funktioniert-eine-biogasanlage/> (zugegriffen: 11. Juli 2023).
- [11] F. Vogel (2023). FHNW, Vorlesung im Modul thea: „Hydrothermale Umwandlung von Biomasse zu Energieträgern“ [PowerPoint slides], gehalten am 22. Mai 2023.
- [12] o. V., „Chemischer Sauerstoffbedarf“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: https://www.chemie.de/lexikon/Chemischer_Sauerstoffbedarf.html (zugegriffen: 13. Juli 2023).
- [13] B. Kittl, WSL, „Mist und Gülle: viel ungenutztes Potenzial für saubere Energie und CO₂-Einsparung“, 2022. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wsl.ch/de/newsseiten/2022/01/mist-und-guelle-viel-ungenutztes-potenzial-fuer-saubere-energie-und-co2-einsparung.html> (zugegriffen: 17. Juli 2023).
- [14] F. Ramser, Schweizer Radio und Fernsehen (SRF), „Schweiz - Gigantische Umverteilung von Gülle und Mist“, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.srf.ch/news/schweiz/gigantische-umverteilung-von-guelle-und-mist> (zugegriffen: 14. Juli 2023).

- [15] o. V., Agrarforschung Schweiz, „Hofdünger“, 2009. [Online]. Verfügbar unter: https://www.agrarforschungschweiz.ch/wp-content/uploads/2019/12/2009_02_1451.pdf (zugegriffen: 18. Juli 2023).
- [16] M. Tezcan, Bundesamt für Umwelt (BAFU), „Klärschlamm Entsorgung in der Schweiz“, 2013. [Online]. Verfügbar unter: <file:///C:/Users/timeg/Downloads/klaerschlammentsorgunginderschweiz-klaerschlammerhebung2012-8.pdf> (zugegriffen: 17. Juli 2023).
- [17] T. Egolf, „Hydrothermale Karbonisierung von Klärschlamm im Labormassstab“, 2023. (Unveröffentlicht)
- [18] A. Mehli et al., Bundesamt für Energie (BFE), „HTC Innovationscampus Rheinmühle - Pilotanlage zur Hydrothermalen Karbonisierung“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://digitalcollection.zhaw.ch/bitstream/11475/21929/3/2021_Mehli_etal_Schlussberic-ht-HTC-Innovationscampus-Rheinmuehle.pdf (zugegriffen: 16. März 2023).
- [19] M. Jutz (2023). FHNW, Vorlesung im Modul uwt: „Industrieabwasser“ [PowerPoint slides], gehalten am 22. März 2023.
- [20] o. V., „Whatman® Filterpapiere für quantitative Zwecke, aschefrei, Grad 44“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/CH/de/product/aldrich/wha1444185/> (zugegriffen: 04. August 2023).
- [21] o. V., Christian Bürkert GmbH & Co. KG, „Beständigkeitstabelle“, o. D. [Online] Verfügbar unter: <https://www.buerkert.ch/de/content/download/9318/file/Chemische-Bestaendigkeitstabelle.pdf?inLanguage=ger-DE&version=49> (zugegriffen: 05. April 2023).
- [22] A. Vogel et al. (2002), revidiert durch P. Stuber (2013). FHNW, Anhang des Vorlesungs-Skripts des Moduls tfd1: „Thermodynamik“, A-1 Zustandsgrößen von gesättigtem Wasser und A-6 Molmasse und kritische Daten für einige Elemente und Verbindungen.
- [23] F. Vogel (2022). FHNW, Vorlesung im Modul eebm: „Energiepflanzen und biogene Abfälle“ [PowerPoint slides], gehalten am 19. Oktober 2022.
- [24] T. Griffin (2023). FHNW, Vorlesung im Modul thea: „Energie aus Biomasse: Holzheizkraftwerke“ [PowerPoint slides], gehalten am 11. März 2023.
- [25] o. V., Macherey-Nagel AG, „Rundküvettest NANOCOLOR TOC 300“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mn-net.com/ch/rundkuevettentest-nanocolor-toc-300-985078> (zugegriffen: 14. Juli 2023).
- [26] o. V., Macherey-Nagel AG, „Rundküvettest NANOCOLOR gesamt Stickstoff TNb 220“, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.mn-net.com/ch/rundkuevettentest-nanocolor-gesamt-stickstoff-tnb-220-985088> (zugegriffen: 31. Juli 2023).
- [27] o. V., „Grundbegriffe der Gaschromatografie“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: https://www.chemie.de/lexikon/Grundbegriffe_der_Gaschromatografie.html (zugegriffen: 27. Juni 2023).
- [28] o. V. „Molares Volumen“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: https://www.chemie.de/lexikon/Molares_Volumen.html (zugegriffen: 14. Juni 2023).
- [29] T. Strebel et al. (2020). FHNW, Präsentation „Task 3.1 - Ergebnisse der Versuchsbrennkammer Single Pellet Stove“ [PowerPoint slides], gehalten am 21. Januar 2020.
- [30] T. Griffin (2022). FHNW, Vorlesung im Modul thpr: „Mengenberechnungen bei vollständiger Verbrennung“ [PowerPoint slides], gehalten am 20. November 2022.
- [31] T. Griffin (2023). FHNW, Vorlesung im Modul thea: „Holzheizkraftwerke: Schadstoffbildung und Verminderung“ [PowerPoint slides], gehalten am 16. März 2023.
- [32] T. Griffin (2023). FHNW, Musterlösungen zu den Aufgaben aus der Vorlesung im Modul thea: „Holzheizkraftwerke: Schadstoffbildung und Verminderung“, gehalten am 16. März 2023.
- [33] o. V., „SankeyMATIC“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://sankeymatic.com/build/> (zugegriffen: 01. August 2023).
- [34] o. V., TNO Biobased and Circular Technologies, „Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar“, o. D. [Online]. Verfügbar

- unter: <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis#cow%20manure> (zugegriffen: 02. August 2023).
- [35] H. Hartmann, „Ascheerweichungsverhalten“, in *Energie aus Biomasse*, M. Kaltschmitt et al., Springer Berlin Heidelberg, 2016, S. 617-619.
- [36] o. V., „*Ascheerweichungstemperatur*“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.heizpellets24.ch/lexikon/Ascheerweichungstemperatur> (zugegriffen: 03. Juli 2023).
- [37] A. L. Tasca et al., „Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications“, *Waste Management*, Bd. 93, S. 1–13, Juni 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.05.027. (zugegriffen: 03. August 2023).
- [38] o. V., „*Pufferlösung*“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.chemie.de/lexikon/Puffer%C3%B6sung.html> (zugegriffen: 03. August 2023).
- [39] o. V., Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, „*Was ist in der Gülle enthalten?*“, 2020. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/ackerbau/duengung/guelle/duenger/guelleinhaltsstoffe.htm> (zugegriffen: 18. Juli 2023).
- [40] J.-L. Hersene, „*Ammoniakemissionen aus Gülle und deren Minderungsmaßnahmen*“, 2002. [Online]. Verfügbar unter: https://www.infothek-biomasse.ch/images/2002_BFE_Ammoniakemissionen_Guelle_Massnahmen.pdf (zugegriffen: 31. Juli 2023).
- [41] o. V., „*Kohlensäure*“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.chemie.de/lexikon/Kohlens%C3%A4ure.html> (zugegriffen: 31. Juli 2023).
- [42] J. Ohlert, „*Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlamm*“, 2015. [Online]. Verfügbar unter: <https://d-nb.info/1081767774/34> (zugegriffen: 13. Juli 2023).
- [43] o. V., „*Der Bikarbonatpuffer*“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.medizinfo.de/ernaehrung/saeuren-basen-haushalt/bikarbonatpuffer.shtml> (zugegriffen: 07. August 2023).
- [44] o. V., Fedlex, „*Luftreinhalte-Verordnung*“, 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/1986/208_208_208/de (zugegriffen: 19. Juli 2023).
- [45] T. Strebel (2022). FHNW, Laborübung im Modul thpr: „*Pelletkessel mit Holz*“, durchgeführt am 12. Dezember 2022.
- [46] M. Büchler (2022). Exkursion im Modul thea: „*Besichtigung des Holzheizkraftwerks Aubrugg*“, durchgeführt am 15. Mai 2023.
- [47] o. V., TNO Biobased and Circular Technologies, „*Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar*“, o. D. [Online]. Verfügbar unter: <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis#wood> (zugegriffen: 02. August 2023).
- [48] R. Paschotta, „*Flammenlose Oxidation*“, 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://www.energie-lexikon.info/flammenlose_oxidation.html (zugegriffen: 09. August 2023).
- [49] o. V., „*BHKW: Wärme und Strom für den gewerblichen Einsatz*“, 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.viessmann.ch/de/wissen/technik-und-systeme/blockheizkraftwerk.html> (zugegriffen 09. August 2023).

Ehrlichkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Projektarbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der im Quellenverzeichnis angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die wörtlich oder inhaltlich den im Quellenverzeichnis aufgeführten Quellen und Hilfsmitteln entnommenen Stellen sind in der Arbeit als Zitat, beziehungsweise Paraphrase kenntlich gemacht. Diese Studienarbeit ist noch nicht veröffentlicht worden. Sie ist somit weder anderen Interessierten zugänglich gemacht noch einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Windisch, 18. August 2023

Tim Egolf (Projektleiter)

Anhang

A. Elektronischer Anhang

Alle Daten und Dokumente, welche in den nachfolgenden Anhängen B und C nicht aufgeführt werden, sind elektronisch abgelegt und über einen separat zugestellten Link zugänglich.

B. Ergänzende Tabellen

TS-Gehalte während der Verweilzeit (nach Aufkonzentrierung durch verdampftes Wasser im Reaktor) für alle Versuche:

Probe	TS bei 200 °C
KS0	6.2%
KS1	8.8%
KS2	11.3%
KS3	6.2%
KS4	6.1%
GU0	12.1%
GU1	16.2%
GU3	11.4%
GU4	10.9%

Trockenmassen, Brennwerte und Energieausbeuten über alle Versuche (alle Werte auf wasserfreie Massen bezogen):

	$m_{TS, \text{Ausgangssubstrat}}$	$m_{TS, \text{Kohle}}$	$H_o, \text{Ausgangssubstrat}$ In MJ/kg TM	$H_o, \text{Karbonisat}$ In MJ/kg TM	Energieausbeute
KS0	92.2	34.8	17.8	19.4	41.1%
KS1	131.2	84.4	17.8	20.0	72.5%
KS2	169.8	122.2	17.8	20.0	80.7%
KS3	91.1	34.1	17.8	20.0	42.1%
KS4	89.7	34.3	17.8	20.5	44.1%
GU0	182.4	96.0	17.1	21.6	66.3%
GU1	234.7	139.7	17.1	21.3	74.0%
GU3	174.0	91.7	17.1	21.7	66.7%
GU4	176.1	96.6	17.1	21.9	70.4%

TS-Gehalte der Prozesswasser:

Probe	TS-Gehalt PW	Mittelwert	Standard- Abweichung
KS0	1.1%	1.1%	0.02%
	1.1%		
	1.1%		
KS1	1.9%	1.9%	0.02%
	1.8%		
	1.9%		
KS2	2.4%	2.4%	0.03%
	2.4%		
	2.5%		
KS3	1.3%	1.3%	0.02%
	1.2%		
	1.3%		
KS4	1.8%	1.6%	0.21%
	1.5%		
	1.5%		
GU0	3.3%	3.3%	0.21%
	3.5%		
	3.0%		
GU1	3.5%	3.4%	0.10%
	3.3%		
GU3	3.2%	3.1%	0.09%
	3.1%		
	3.1%		
GU4	3.7%	3.7%	0.04%
	3.7%		
	3.6%		

Alle Brennwerte auf wasserfreier sowie wasser- und aschefreier Basis:

	H _o wasserfrei In MJ/kg TM	Standard- Abweichung in MJ/kg TM
KS Feed	17.8	0.13
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	19.4	0.13
KS Karbonisat TS 8.6 %	20.0	0.13
KS Karbonisat TS 11.0 %	20.0	0.13
KS Karbonisat pH 4.1	20.0	0.13
KS Karbonisat pH 2.0	20.5	0.13
GU Feed	17.1	0.12
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	21.6	0.12
GU Karbonisat TS 15.9 %	21.3	0.12
GU Karbonisat pH 4.0	21.7	0.12
GU Karbonisat pH 2.0	21.9	0.12
Holzpellet Energie360°	19.7	0.12
	H _o wasser- und aschefrei in MJ/kg oTM	Standard- Abweichung in MJ/kg oTM
KS Feed	21.7	0.13
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	25.0	0.13
KS Karbonisat TS 8.6 %	25.4	0.13
KS Karbonisat TS 11.0 %	25.5	0.13
KS Karbonisat pH 4.1	24.9	0.13
KS Karbonisat pH 2.0	25.5	0.13
GU Feed	20.0	0.12
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	25.4	0.12
GU Karbonisat TS 15.9 %	24.9	0.12
GU Karbonisat pH 4.0	25.7	0.12
GU Karbonisat pH 2.0	26.3	0.12
Holzpellet Energie360°	19.8	0.12

TN-Werte aller Prozesswasser:

	TN in mg/L	Mittelwert	Standard- Abweichung in mg/L
KS0	21.5	24.2	14.1
	11.6		
	39.5		
KS1	74.1	59.0	14.1
	43.8		
KS2	151.4	140.3	14.1
	129.2		
KS3	>446	>446	14.1
	>446		
	>446		
KS4	>450	>450	14.1
	>450		
	>450		
GU0	193.9	171.2	20.6
	166.0		
	153.7		
GU1	213.6	205.6	20.6
	197.6		
GU3	126.9	107.4	20.6
	87.9		
GU4	53.6	50.5	20.6
	47.3		

Ammoniumgehalte aller Prozesswasser:

	NH ₄ ⁺ in mg/L	Mittelwert	Standard-Abweichung in mg/L
KS0	18.9	26.3	4.8
	27.5		
	23.4		
	30.6		
	25.8		
	31.8		
KS1	16.2	20.3	4.8
	24.4		
KS2	14.2	18.5	4.8
	22.8		
KS3	24.2	31.9	4.8
	39.5		
KS4	24.4	22.1	4.8
	19.7		
GU0	56.8	48.9	4.7
	48.4		
	44.8		
	45.1		
	46.3		
	51.7		
GU1	38.7	37.5	4.7
	36.3		
GU3	37.1	37.3	4.7
	37.4		
GU4	27.6	33.8	4.7
	37.2		
	36.5		

Stoffmenge und Volumen des entstandenen Prozessgases bei allen Versuchen:

	Stoffmenge Prozessgas in mol	Volumen Prozessgas in L
KS0	0.0502	1.13
KS1	0.0430	0.96
KS2	0.0454	1.02
KS3	0.0335	0.75
KS4	0.0009	0.02
GU0	0.0964	2.16
GU1	0.0278	0.62
GU3	0.0532	1.19
GU4	0.0397	0.89

Prozessgaszusammensetzungen aller Versuche als Mol- bzw. Volumenanteile:

	x_H ₂ in %	x_CH ₄ in %	x_CO in %	x_CO ₂ in %	x_C ₃ H ₄ in %	x_H ₂ S in %
KS0	0.00	0.00	0.00	97.55	2.01	0.45
KS1	1.57	0.00	0.00	96.59	1.45	0.40
KS2	1.36	0.00	0.80	96.36	1.48	0.00
KS3	0.00	0.00	1.39	97.92	0.69	0.00
KS4	2.00	2.38	0.00	95.61	0.00	0.00
GU0	1.07	0.89	1.88	96.14	0.00	0.02
GU1	1.47	1.32	2.95	94.23	0.00	0.03
GU3	1.17	1.06	3.40	94.32	0.00	0.05
GU4	0.11	0.06	3.27	96.56	0.00	0.00

TOC-Werte aller Prozesswasser:

	TOC in mg/L	Standardabweichung in mg/L
KS Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	4387	189
KS TS 8.6 %	8880	189
KS TS 11.0 %	10900	189
KS pH 4.1	5200	189
KS pH 2.0	5060	189
GU Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	12533	739
GU TS 15.9 %	13960	739
GU pH 4.0	10280	739
GU pH 2.0	8320	739

Aschegehalte aller Feeds und Karbonisate:

	Aschegehalt in %	Standardabweichung in % Aschegehalt
KS Feed Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	17.8	0.2
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	22.5	0.2
KS Feed TS 8.6 %	16.9	0.2
KS Karbonisat TS 8.6 %	21.2	0.2
KS Feed TS 11.0 %	17.4	0.2
KS Karbonisat TS 11.0 %	21.7	0.2
KS Feed pH 4.1	17.9	0.2
KS Karbonisat pH 4.1	19.6	0.2
KS Feed pH 2.0	19.3	0.2
KS Karbonisat pH 2.0	19.5	0.2
GU Feed Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	14.5	1.0
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	15.3	1.0
GU Feed TS 15.9 %	13.4	1.0
GU Karbonisat TS 15.9 %	14.7	1.0
GU Feed pH 4.0	18.0	1.0
GU Karbonisat pH 4.0	15.7	1.0
GU Feed pH 2.0	20.6	1.0
GU Karbonisat pH 2.0	16.6	1.0

pH-Werte aller Feeds und Prozesswasser:

	pH-Wert	Standardabweichung
KS Feed Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	6.38	0.07
KS Prozesswasser Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	5.24	0.07
KS Feed TS 8.6 %	6.02	0.07
KS Prozesswasser TS 8.6 %	4.96	0.07
KS Feed TS 11.0 %	5.96	0.07
KS Prozesswasser TS 11.0 %	4.89	0.07
KS Feed pH 4.1	4.08	0.07
KS Prozesswasser pH 4.1	4.39	0.07
KS Feed pH 2.0	2.02	0.07
KS Prozesswasser pH 2.0	3.68	0.07
GU Feed Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	7.15	0.07
GU Prozesswasser Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	4.70	0.07
GU Feed TS 15.9 %	7.53	0.07
GU Prozesswasser TS 15.9 %	4.43	0.07
GU Feed pH 4.0	3.99	0.07
GU Prozesswasser pH 4.0	3.78	0.07
GU Feed pH 2.0	1.97	0.07
GU Prozesswasser pH 2.0	2.87	0.07

Mittlere Temperaturen während kontinuierlichem Betrieb des Pelletofens mit Karbonisaten:

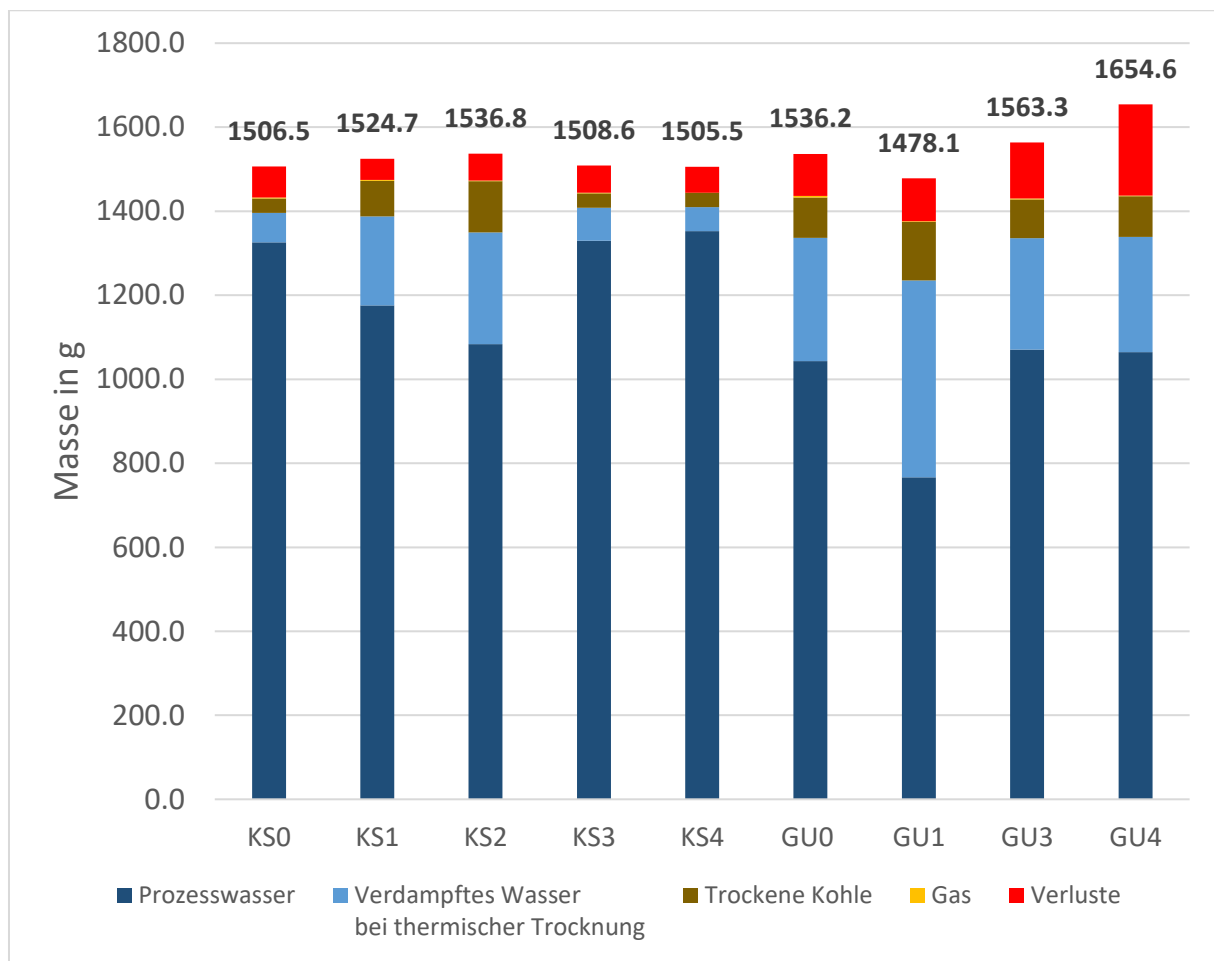
	T_Primärluft in °C	T_Brennkammer in °C	T_Glutbett in °C
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	892	835	1068
KS Karbonisat TS 8.6 %	855	792	1095
KS Karbonisat TS 11.0 %	865	804	1142
KS Karbonisat pH 4.1	854	805	1199
KS Karbonisat pH 2.0	859	821	1169
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	834	782	1085
GU Karbonisat TS 15.9 %	824	775	1036
GU Karbonisat pH 4.0	825	785	951
GU Karbonisat pH 2.0	831	809	947
Holzpellet Energie 360°	898	829	1094

Emissionen bei der Pelletverbrennung der Karbonisate bei einem Sauerstoffgehalt von 13 %:

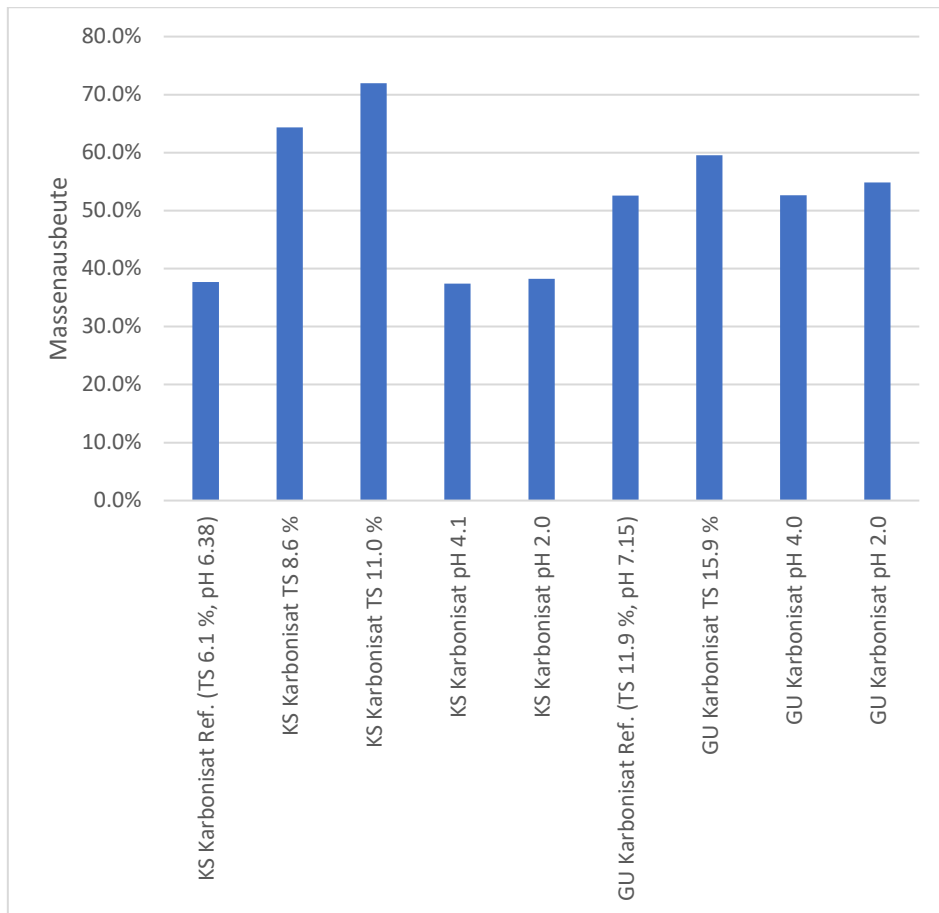
	x_CO ₂ in mg/m ³	x_CO in mg/m ³	x_NO _x als NO ₂ in mg/m ³	x_O ₂ in %
KS Karbonisat Ref. (TS 6.1 %, pH 6.38)	131309	122	728	13
KS Karbonisat TS 8.6 %	132990	121	927	13
KS Karbonisat TS 11.0 %	132782	99	949	13
KS Karbonisat pH 4.1	131810	104	892	13
KS Karbonisat pH 2.0	131842	92	909	13
GU Karbonisat Ref. (TS 11.9 %, pH 7.15)	135139	764	841	13
GU Karbonisat TS 15.9 %	136015	692	845	13
GU Karbonisat pH 4.0	135648	611	864	13
GU Karbonisat pH 2.0	136869	582	884	13
Holzpellet Energie 360°	145372	126	174	13

C. Ergänzende Grafiken

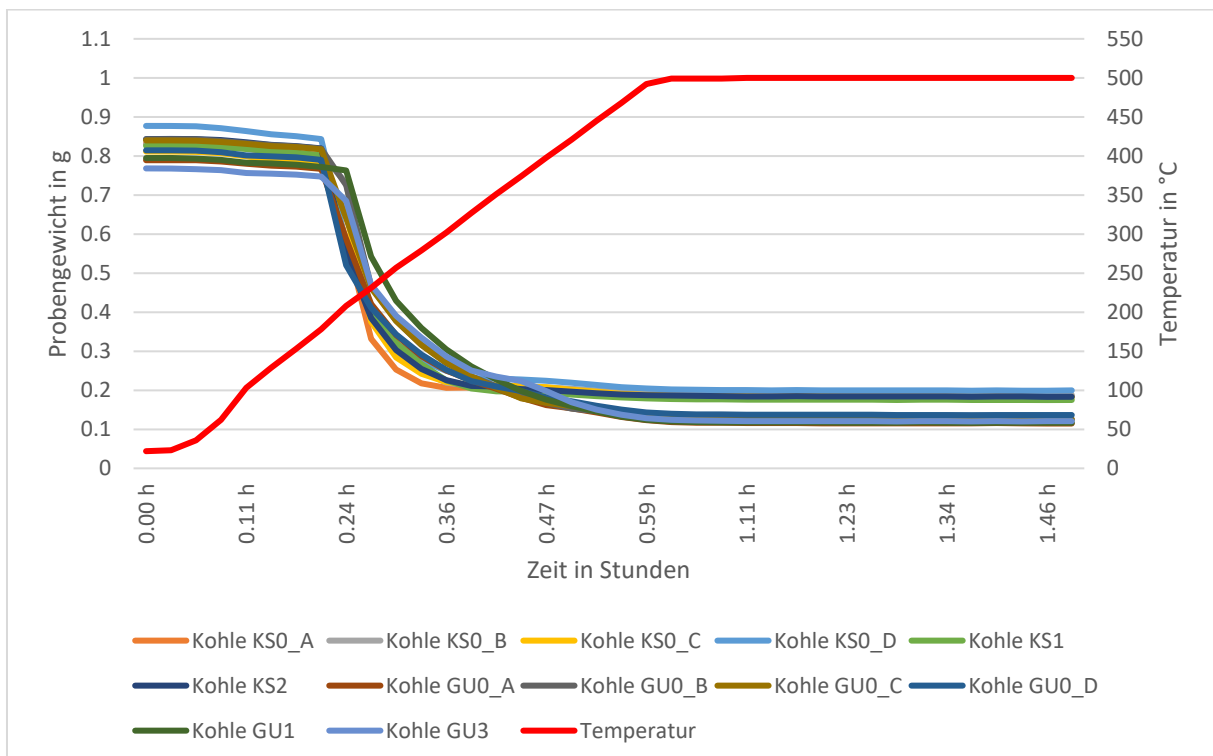
Massenbilanzen (auf Basis nasser Biomasse):

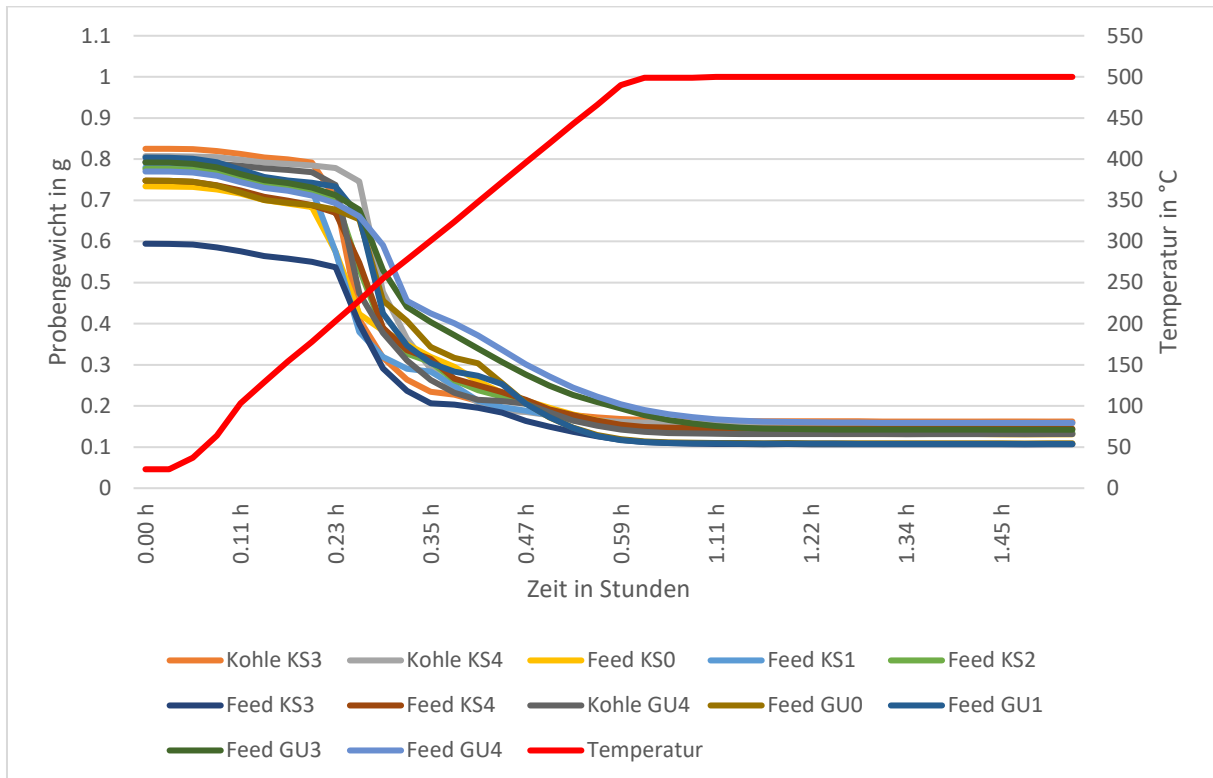


Massenausbeuten als Anteile der Karbonisate an der Feststoffmasse des Ausgangssubstrats (auf wasserfreier Basis):

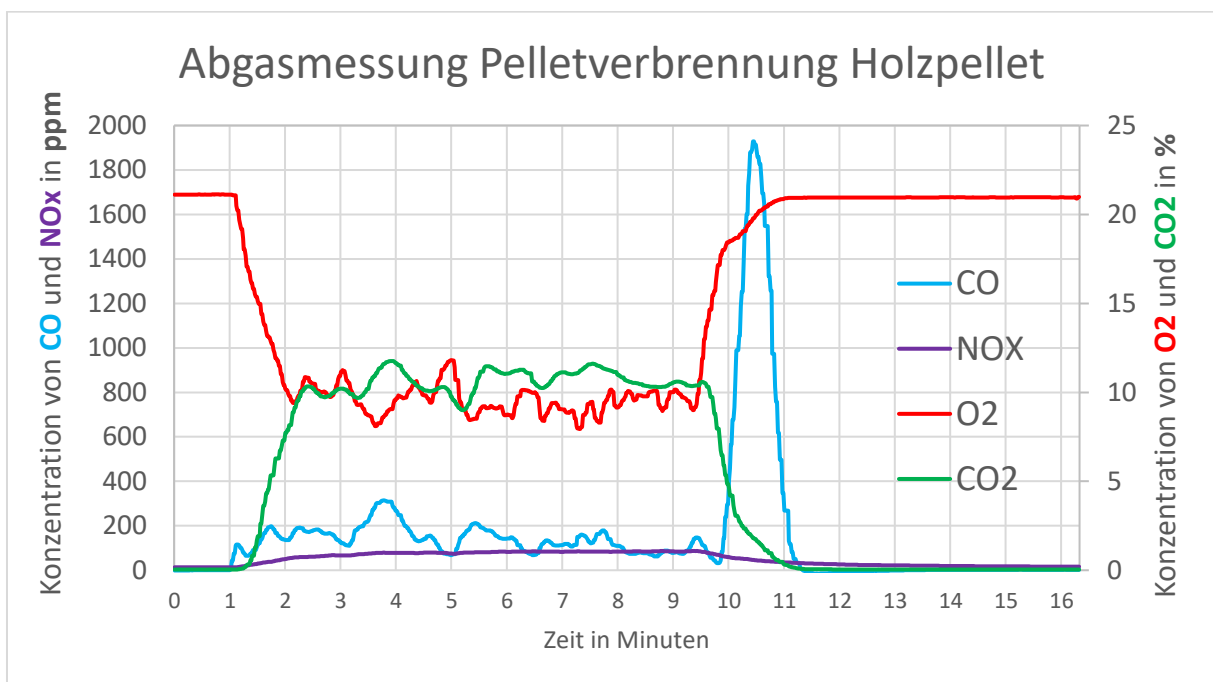


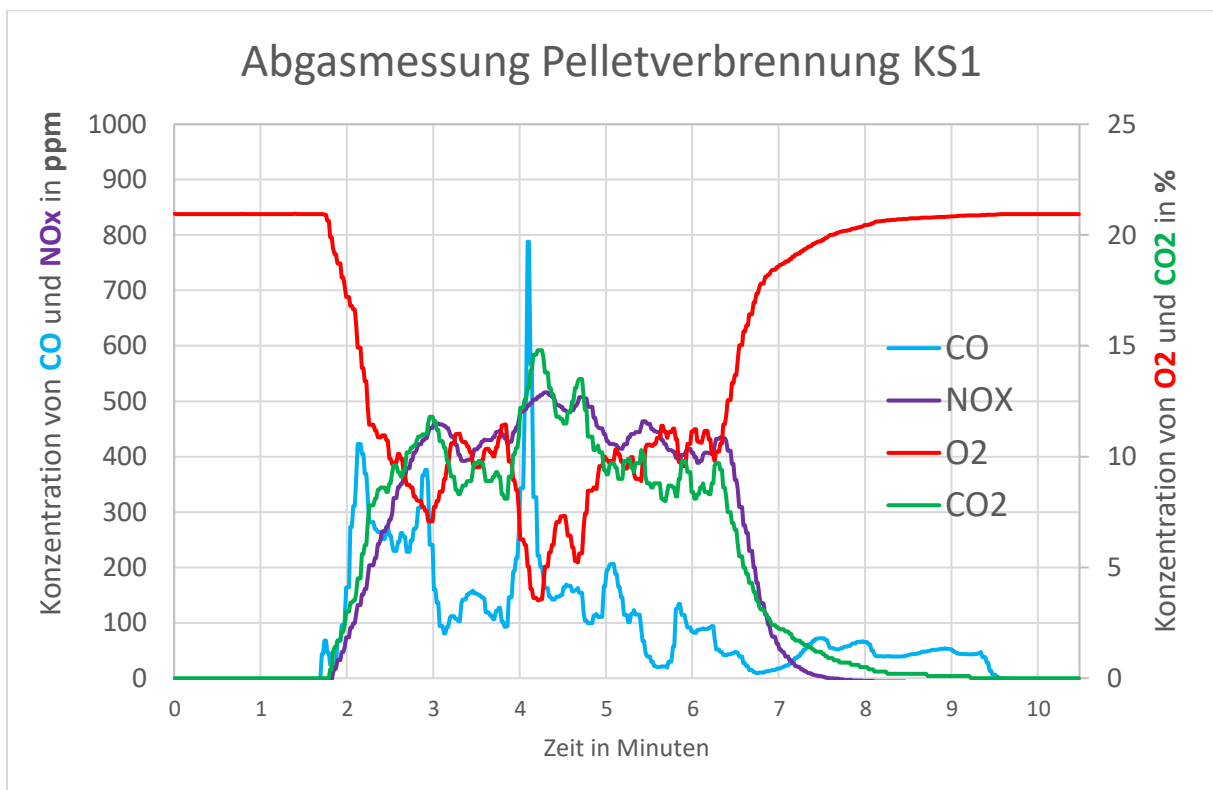
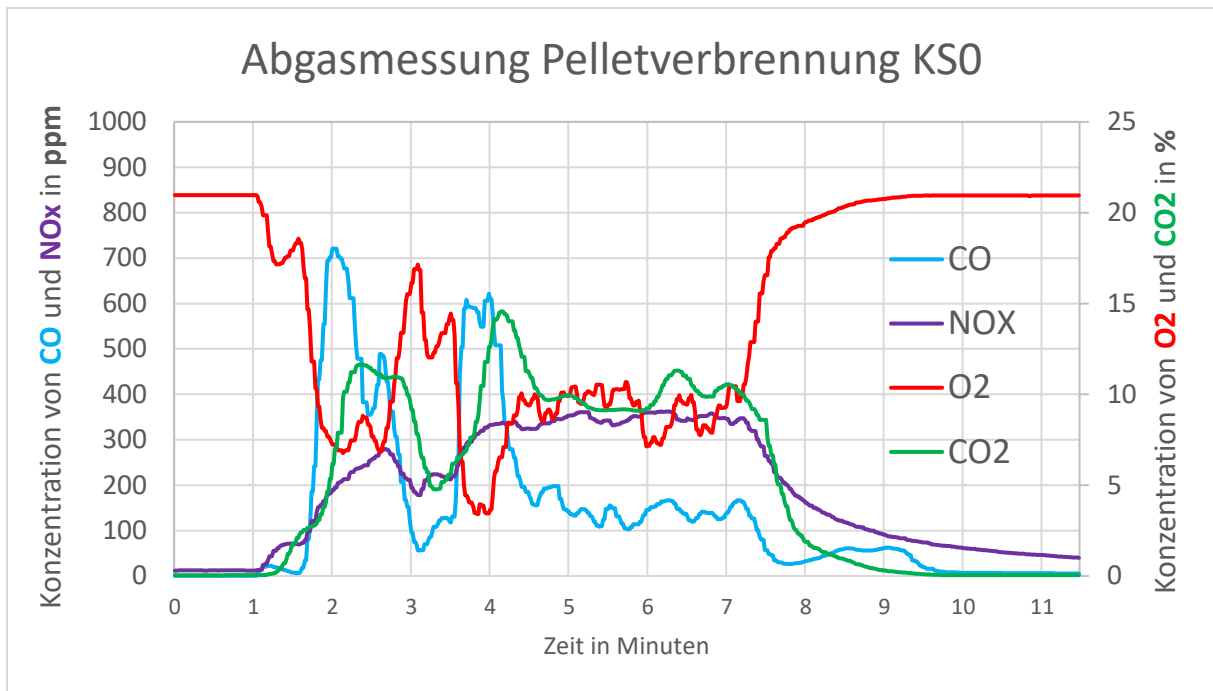
Verläufe bei den thermogravimetrischen Analysen aller Feeds und Karbonisate:

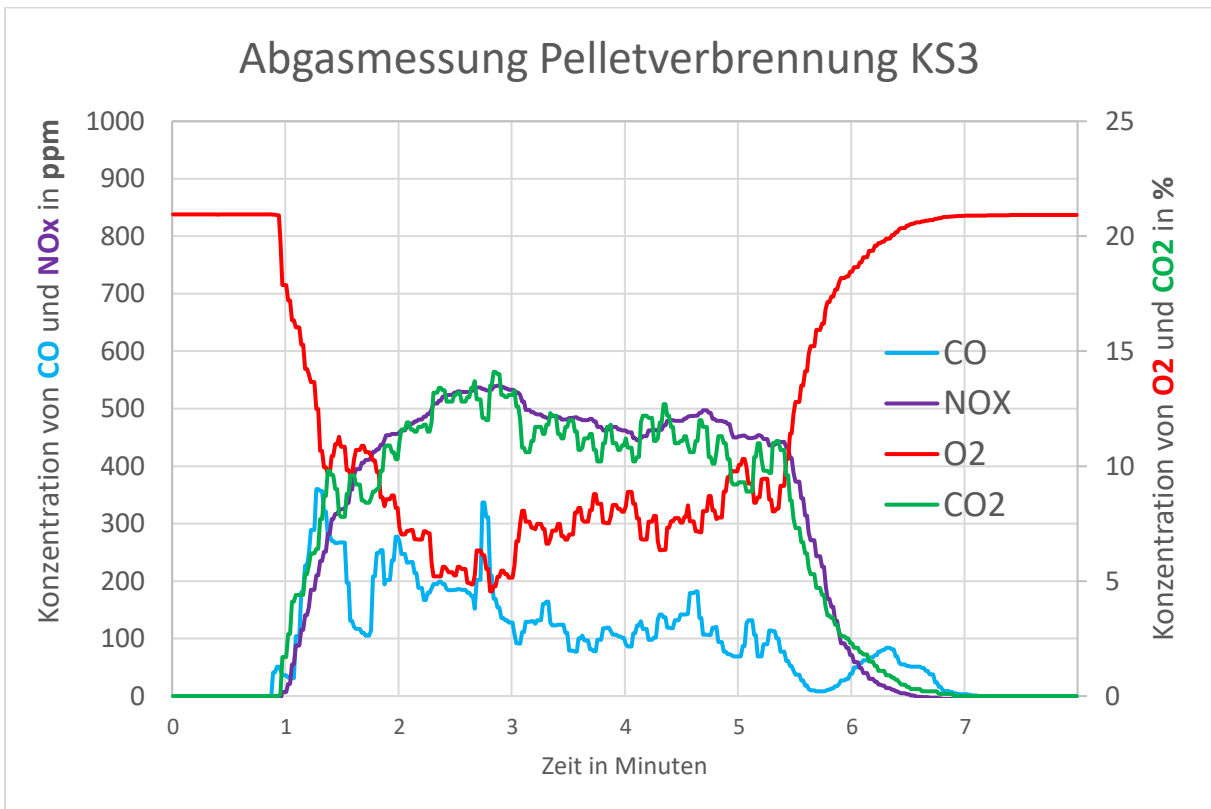
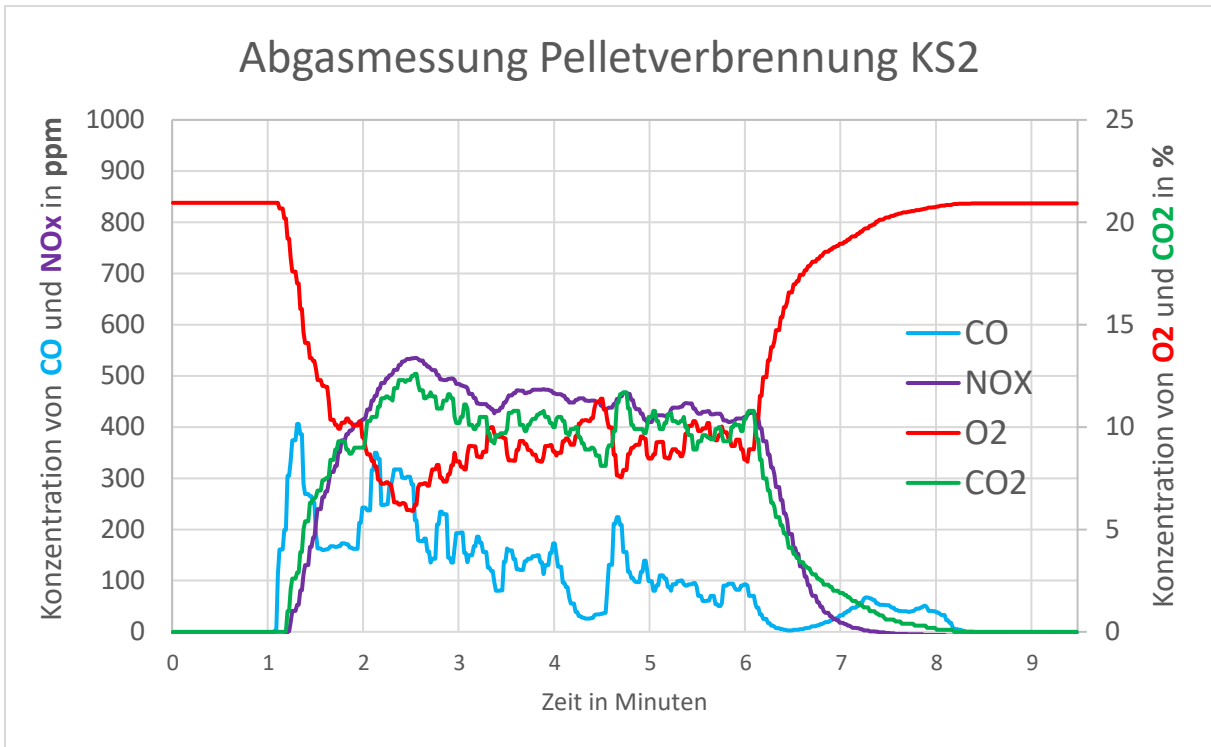


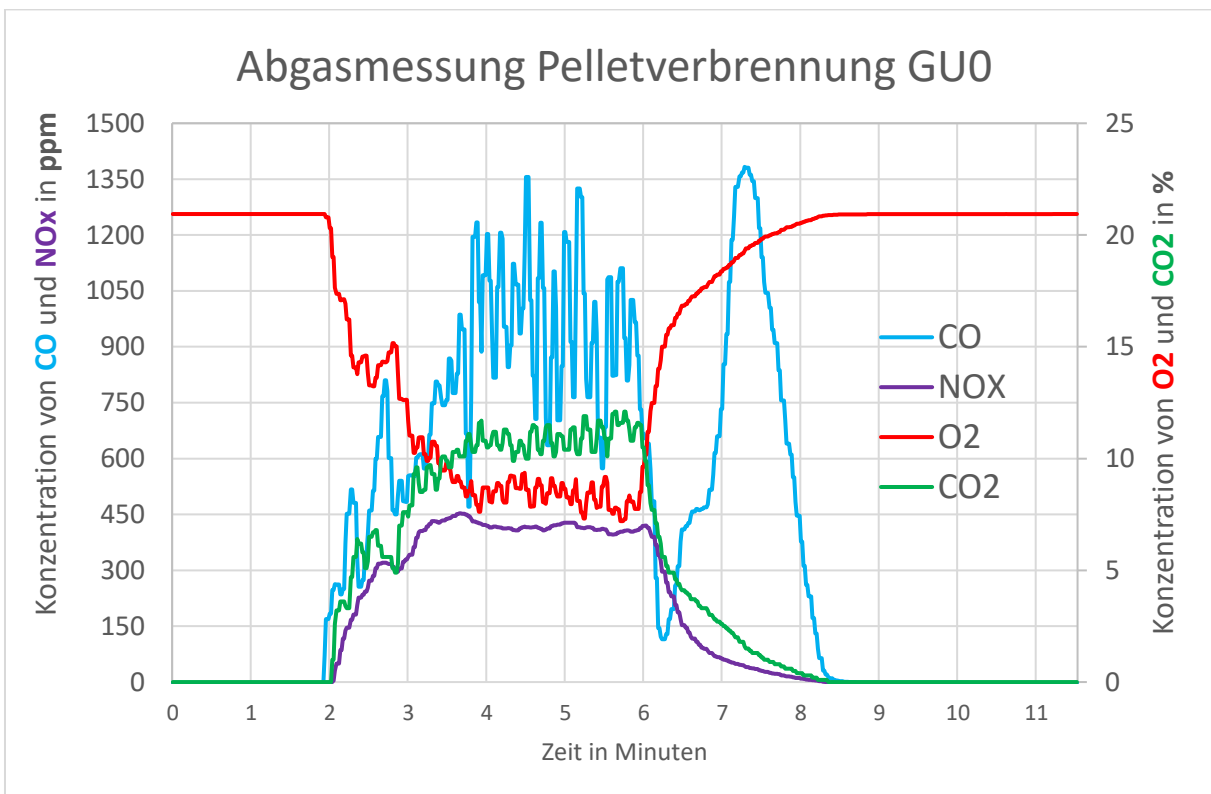
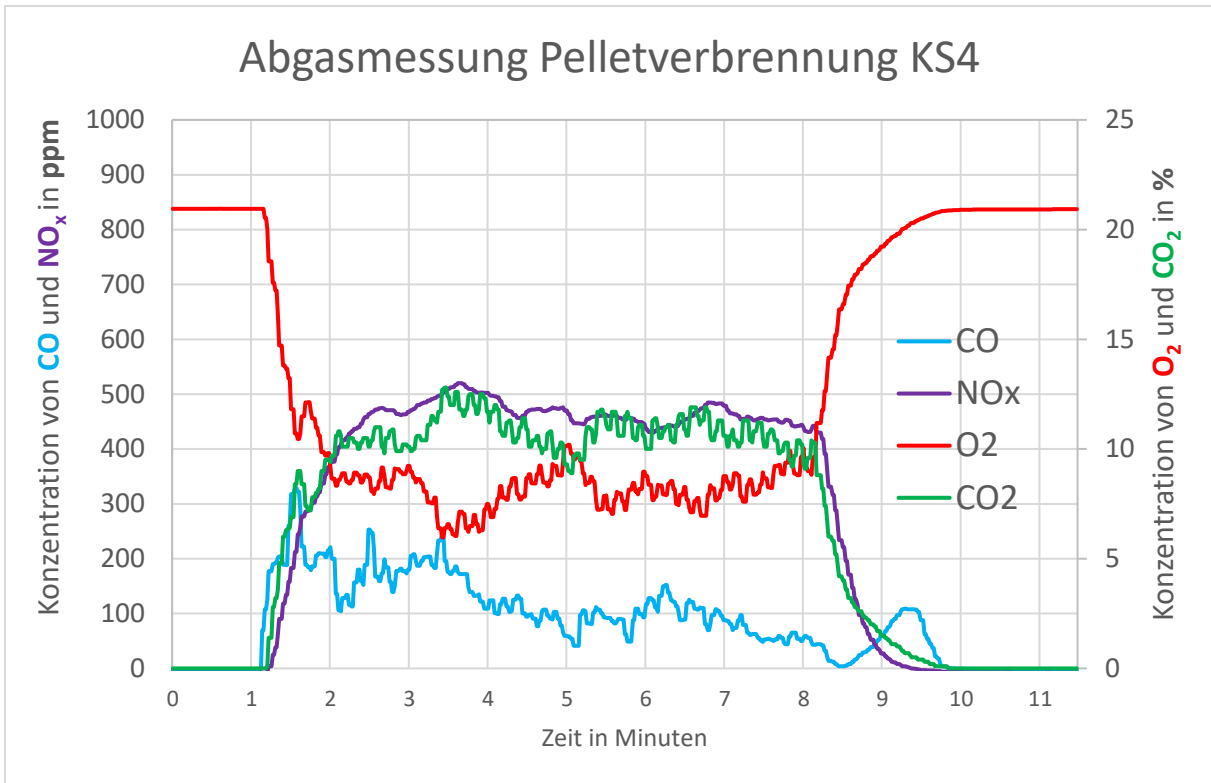


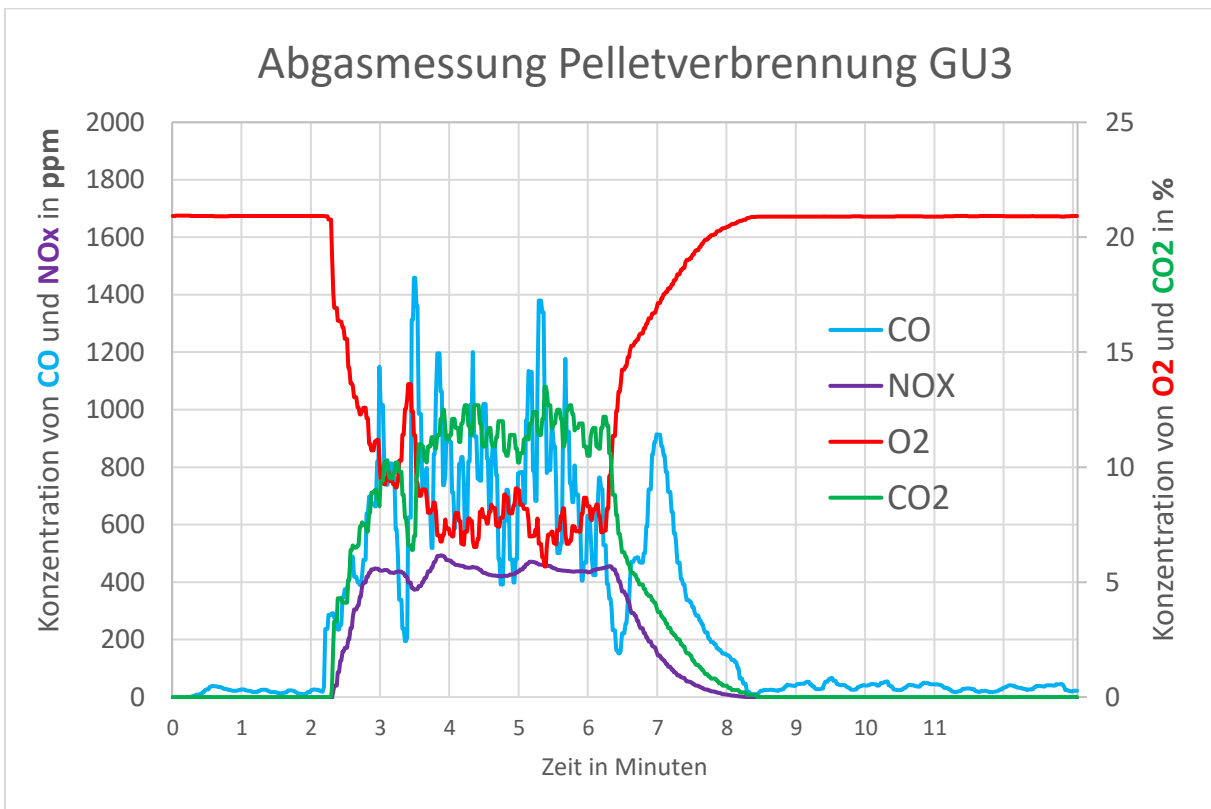
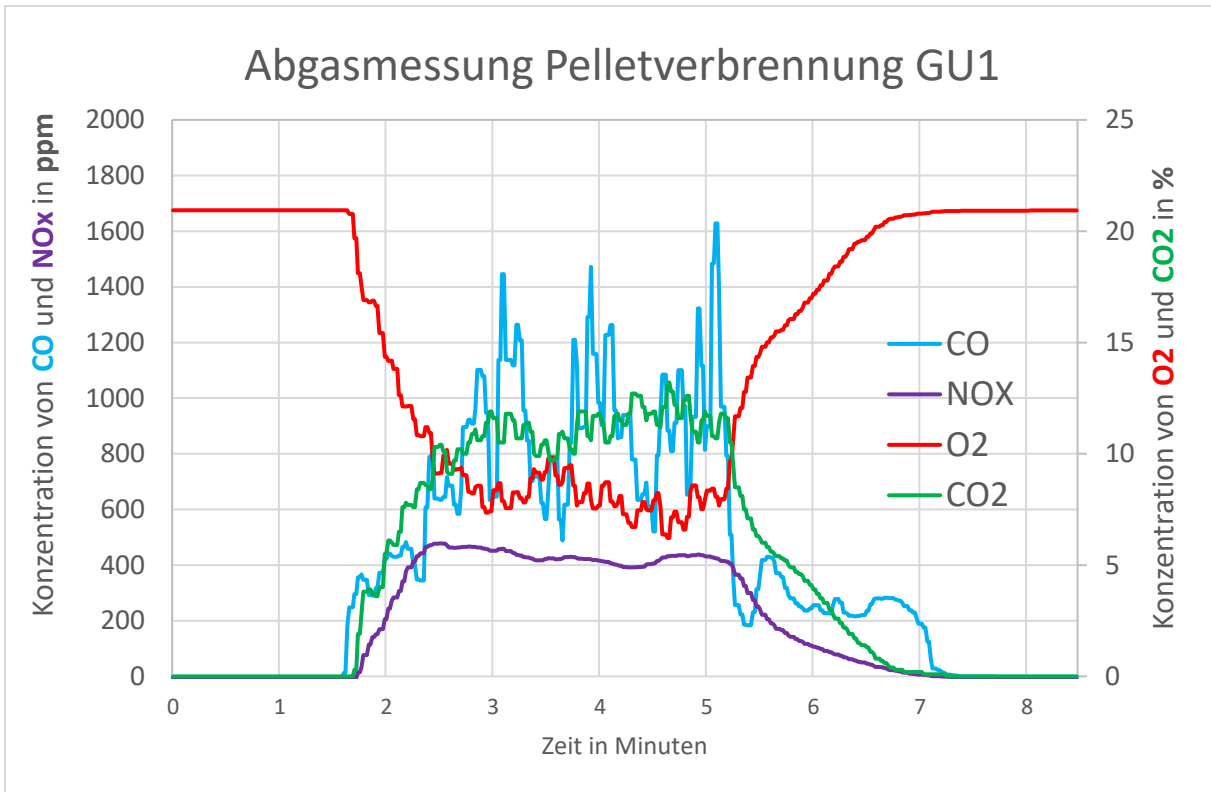
Verläufe der Emissionen während der Pelletverbrennung von Holz und den Karbonisaten:

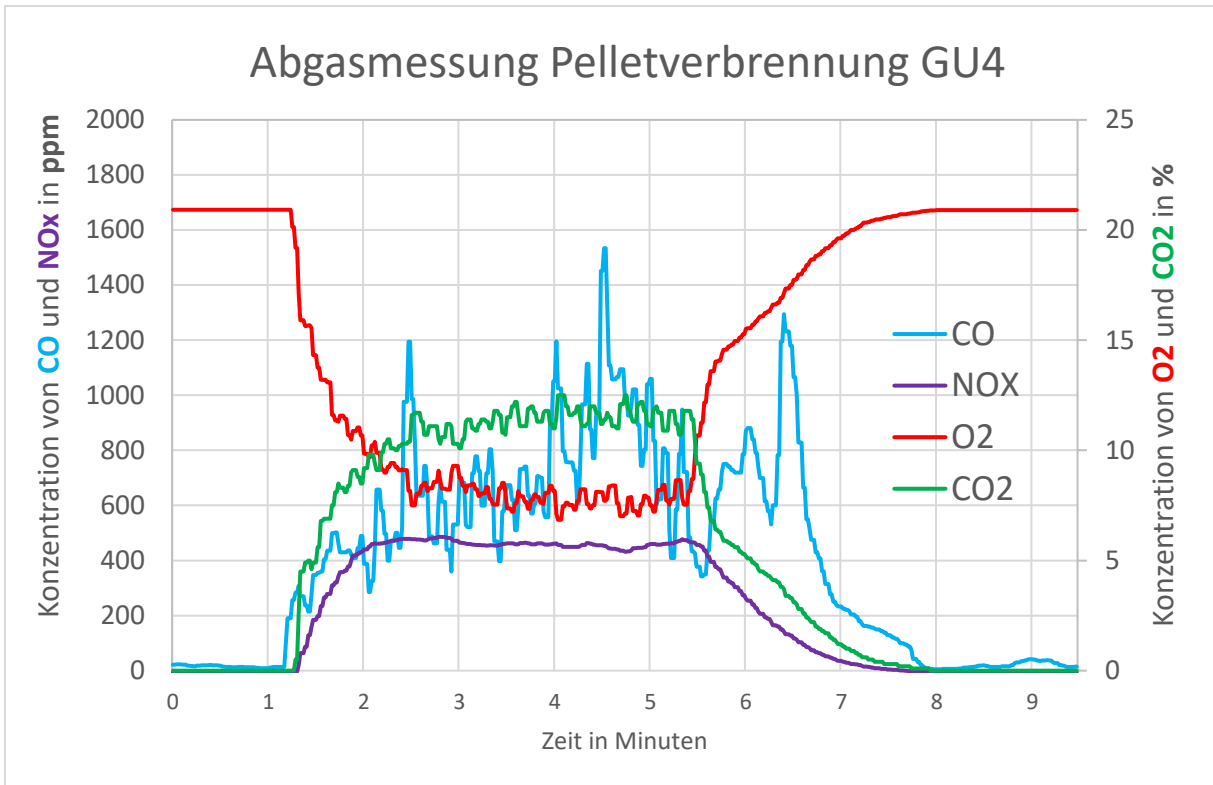












Temperatur- und Druckverläufe im Reaktor während den Verweilzeiten aller Versuche:

