

Sachbericht

Entschärfung regionaler Nährstoffüberschüsse in Form von Gärresten und Gülle durch Anwendung der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC)

erstellt durch das

Fachgebiet Nachhaltige Energie- und Umwelttechnik (NEUTec)

Rudolf-Diesel-Straße 12, 37075 Göttingen - Germany

Telefon: +49-551-50 32 269

Email: heiner.brookman@hawk-hhg.de

Bearbeiter: H. Brookman, F. Gievers, K. Loewe, A. Loewen

Auftraggeber:

Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Calenberger Straße 2, 30169 Hannover – Germany

Juli 2016

1. Einleitung

1.1. Fragestellung

Nährstoffüberschüsse in Veredelungsregionen stellen ein zunehmendes Problem dar. Wirtschaftsdünger mit hoher Transportwürdigkeit (z. B. Hühnerkot) werden bereits im größeren Rahmen aus Ackerbauregionen abtransportiert. Auch Gärreste und Gülle werden vermehrt aufbereitet, um die Nährstoffe vor dem Abtransport aufzukonzentrieren (LWK-NDS, 2015). Neben den gängigen Aufbereitungstechniken (Pressschneckenseparatoren, seltener Zentrifugen (LAND & Forst, 2014)) erscheint die HTC als sinnvolle Ergänzung mit bestimmten Vorteilen (BROOKMAN ET AL., 2015).

Der Entwurf der neuen Düngeverordnung, der auf EU-Vorgaben basiert, lässt deutliche Verschärfungen erwarten. Dies betrifft insbesondere die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor (TOP AGRAR, 2015; Reinhold, 2016). Aktuell ist die Novellierung noch nicht abgeschlossen und die konkreten Inhalte sind nicht bekannt.

Carbonisierungsversuche mit dem Substrat Gärrest waren durch die GRENOL GmbH bzw. durch die HAWK Göttingen/ Uni Oldenburg bereits unabhängig voneinander durchgeführt worden und dienten als Basis für dieses Projekt.

Bei der GRENOL GmbH war separierter Gärrest aus einer landwirtschaftlichen Anlage eingesetzt worden, mit dem Ziel einer besseren energetischen Ausnutzung des Biogasanlagen-Substrats durch thermische Verwertung der HTC-Kohle. Die vorherige Separation der Gärreste ermöglicht einen hohen Durchsatz an Trockensubstanz durch die HTC-Anlage und dem entsprechend eine hohe Kohleausbeute pro Input (vgl. Kapitel 1.3).

An der HAWK Göttingen/ Uni Oldenburg war in Vorversuchen unbehandelter Gärrest aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage eingesetzt worden mit dem von Grenol abweichenden Ziel, einen möglichst großen Teil der Nährstoffe in die feste HTC-Kohle zu bringen. So geht auch der Anteil der Nährstoffe mit in die Carbonisierung, der sich beim Ansatz von Grenol in der flüssigen Phase der Separation befindet. Allerdings muss beim Ansatz der HAWK entsprechend ein größeres Volumen in der HTC umgesetzt werden (vgl. Kapitel 1.4).

Diese Vorversuche zur HTC von Gärrest hatten vielversprechende Ergebnisse geliefert (vgl. Tab. 1):

- die Entwässerbarkeit des Gärrests war durch die Carbonisierung deutlich verbessert, so dass deutlich höhere Trockensubstanz-Werte erreicht werden konnten; der Wassergehalt war entsprechend geringer und die Transportwürdigkeit damit erhöht
- die meisten Nährstoffe (P, Ca, Mg) finden sich – anders als bei Separationsverfahren - vorwiegend in der festen Phase; auffällig ist insbesondere der hohe Anteil an Phosphat, der in die feste Phase gelenkt werden kann
- Stickstoff findet sich allerdings – wie bei anderen Separationsverfahren (LAND & Forst 2014) – zum überwiegenden Teil in der flüssigen Phase (Prozesswasser); ebenso Kalium, das in der Regel als Ion vorliegt und in der wässrigen Phase gelöst ist

- die Fraktionierung der Nährstoffe könnte eine gezieltere Düngung (unabhängiger vom Füllstand der Gülle- und Gärrestlärer) ermöglichen
- der Lagerraumbedarf könnte reduziert werden durch a) durch Abtrennung der (stapelbaren) Festphase und b) die mögliche Ausbringung größerer Volumina an Flüssigphase im Frühjahr, bedingt durch den reduzierten Nährstoffgehalt pro Volumen

Gülle wurden bisher in eigenen Versuchen nicht eingesetzt, jedoch sind wegen der gärrestähnlichen Zusammensetzung vergleichbare Ergebnisse zu erwarten. Batchversuche im Labormaßstab an der University of Minnesota mit den Substraten Hähnchenmist, Schweine- und Rindergülle hatten z. B. gezeigt, dass Phosphat zu 80 bis 90 % in die feste Phase gebracht werden kann (HEILMANN ET AL., 2014). Allerdings sind weitere Untersuchungen und Berechnungen notwendig, um die großtechnische Umsetzbarkeit zu klären.

1.2 HTC als Lösungsansatz

Seit einigen Jahren wird bei mehreren Maschinen- und Anlagenbauern intensiv an der verfahrenstechnischen Weiterentwicklung und Optimierung der HTC gearbeitet. Zudem wurden und werden in verschiedenen wissenschaftlichen Projekten die Grundlagen erforscht („HTC in Niedersachsen“, Projekt OWL (BLÖHSE ET AL., 2014), Projekt UFZ (CARBOWERT, 2015), Projekt(e) der University of Minnesota (HEILMANN ET AL., 2014), etc.). Als Substrate wurden vor allem schwer bzw. kostenintensiv zu entsorgende Biomassen, wie z. B. Klärschlamm, Landschaftspflegematerial, Grünschnitt und Bioabfälle verwendet (GREVE ET AL., 2014). Die Anwendung der HTC auf Gärrest aus Biogasanlagen und Gülle stand bisher nicht im Fokus. Die Situation in landwirtschaftlichen Veredelungsregionen und aktuell diskutierte rechtliche Verschärfungen (Düngeverordnung, TOP AGRAR, 2015) lassen aber ein wachsendes Potenzial bzw. einen Bedarf für die HTC-Technologie erkennen. Daher hatten sich bei der Jahrestagung des Fachverbandes Biogas in 2015 spontan mehrere Akteure zusammengefunden, die seit längerem im Themenfeld HTC/ Gülle-/ Gärrest-Verwertung aktiv sind:

- GRENOL GmbH (Alfons Kuhles): Hersteller von HTC-Anlagen und Konzepten
- HAWK Göttingen, Fachgebiet NEUTec (Prof. Achim Loewen, Kirsten Loewe, Heiner Brookman): HTC-Forschung im Verbundprojekt „HTC in Niedersachsen“ bis 12/2014 mit Partnern Universität Oldenburg (Koordination), Hochschule Osnabrück, Ostfalia Wolfenbüttel, TU Braunschweig
- Fachverband Biogas e. V. (Silke Weyberg, Dr. Sarah Gehrig, Betreibersprecherin Marlis Lamers)
- LWK NRW – Haus Riswick und Hartmann Vakuumdestillation
- zudem gibt es Interessensbekundungen von diversen Biogasanlagenbetreibern, landwirtschaftlichen Dienstleistern und Anlagenbauern

In einem ersten Termin am 17.02.2015 wurde in Kalkar-Kehrum die Demonstrationsanlage (im Praxismaßstab) der GRENOL GmbH besichtigt und das Potenzial der HTC an Gärrest und Gülle diskutiert.

Das Projekt „HTC an Gärrest“ wurde von der HAWK Göttingen mit Unterstützung der Grenol GmbH beantragt und umgesetzt.

1.3 Gärrestversuche beim Projektpartner GRENOL GmbH

Die GRENOL GmbH hatte bereits in größerem Maßstab separierte Gärreste aus Biogasanlagen karbonisiert (TS = ca. 18 %) und damit die verfahrenstechnische Umsetzbarkeit belegt.

Technik GRENOL:

Das seit 2013 in Betrieb befindliche Basismodul in Kalkar/NRW hat einen Tagesdurchsatz von ca. 10 t Biomasse. Je nach Trockensubstanzanteil können mit dieser Anlagen zwischen 1-2 t Kohle (85 % TS) pro Tag produziert werden. In der folgenden Abbildung wird die Funktionsweise des Basismoduls graphisch dargestellt.

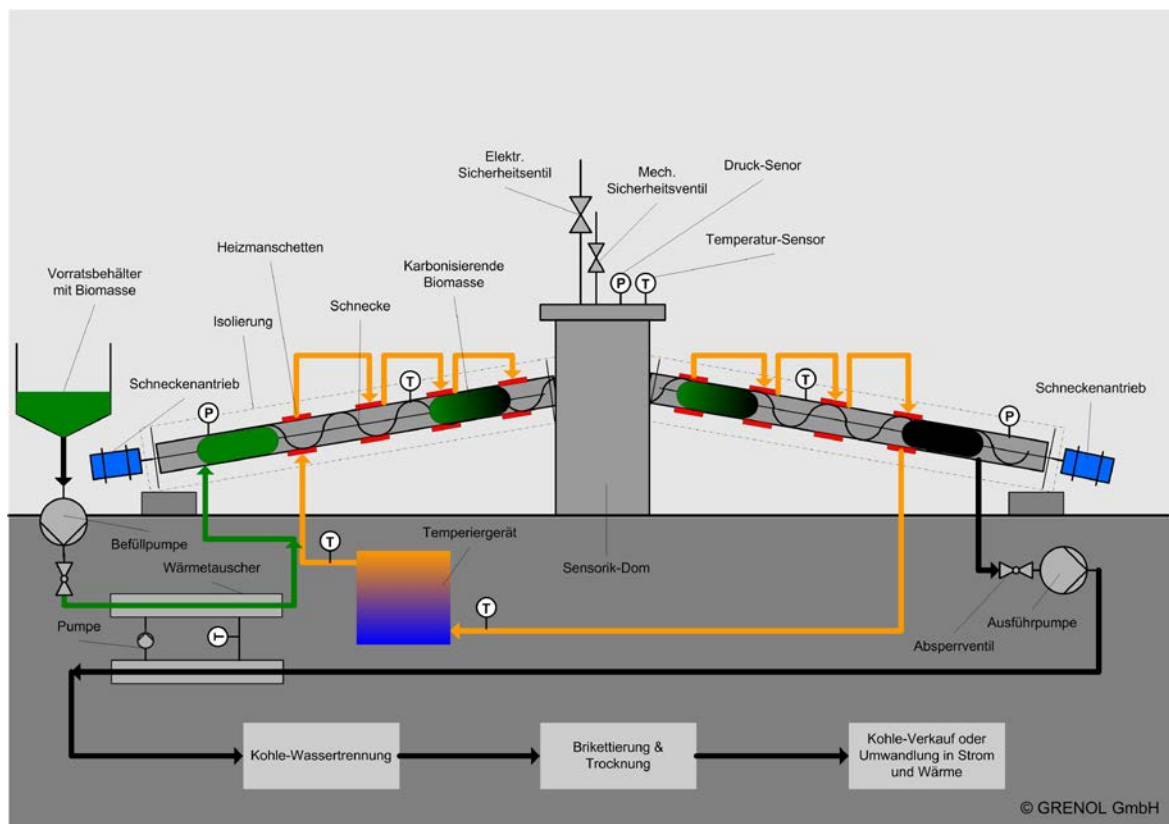


Abbildung 1: Aufbau und Prozessablauf des GRENOL Basismoduls

Das produzierte Kohle/Wassergemisch kann nach dem Austrag aus der Anlage entweder über eine Zentrifuge oder eine Vakuumfiltration auf ca. 25-30 % TS gefiltert werden. Anschließend steht eine Presse zur Brikettherstellung (Form: Zylinder mit 6cm Durchmesser) zur Verfügung, womit der stichfeste Kohleschlamm weiter auf 50-60 % TS abgepresst werden kann. Die so bereits transportierbaren Briketts können anschließend über die Hallenluft auf mindestens 85 % getrocknet werden. Nach der Trocknung sind diese lagerbar.

1.4 Gärrestversuche an der Universität Oldenburg und der HAWK Göttingen

Im Verbundprojekt „HTC in Niedersachsen“ wurde die HTC insbesondere von Klärschlamm und Landschaftspflegematerial unter Beteiligung der HAWK Göttingen untersucht. In diesem Rahmen wurden beim Verbundpartner Universität Oldenburg in Laborversuchen mit Batch-Reaktoren Gärreste karbonisiert und die Produkte an der HAWK Göttingen im umweltanalytischen Labor untersucht (vgl. Tab. 1). Insbesondere bei intensiveren Carbonisierungsbedingungen konnten Nährstoffe stark aufkonzentriert werden. Das wurde zum einen dadurch erreicht, dass ein großer Anteil des jeweiligen Nährstoffs im Input auch in die HTC-Kohle gebracht werden konnte. Relevant ist aber auch das Erreichen eines hohen TS-Werts – sprich eines geringen Anteils an Wasser in der Kohle. Aus diesen beiden Faktoren ergibt sich der sogenannte Aufkonzentrierungsfaktor, der in der Tabelle dargestellt ist. Er berechnet sich, indem der Anteil des Nährstoffs, der in die HTC-Kohle gebracht werden konnte, durch den Anteil dividiert wird, den die HTC-Kohle an der Masse des Inputs ausmacht. In der HTC-Kohle liegt der jeweilige Nährstoff also um diesen Faktor konzentrierter vor, als im Input.

Tabelle 1: Feste Fraktionen nach Carbonisierung und Entwässerung von Gärrest. Aufkonzentrierungsfaktor (AKF) gegenüber Input: rot: < 2 ; gelb: ≥ 2 bis < 6 ; grün: ≥ 6 bis < 12; blau: ≥ 12; Versuche im Rahmen des Projekts „HTC in Niedersachsen“, (Brookman et al. 2015)

Variante	0	1	2	3	4
	Input	2 h, 180 °C	8 h, 180 °C	2 h, 220 °C	8 h, 220 °C
%	100	43,66	13,57	19,42	5,17
TS	6,10	4,47	3,49	3,61	3,01
% Input	100,00	73,31	57,14	59,12	49,31
AKF	1,0	1,7	4,2	3,0	9,5
% TS in der Fraktion	6,1	10,2	25,7	18,6	58,2
oTS	4,62	3,46	2,58	2,69	2,15
% Input	100,00	74,87	55,76	58,25	46,52
AKF	1,0	1,7	4,1	3,0	9,0
C	2,585	1,888	1,563	1,531	1,386
% Input	100,00	73,03	60,45	59,24	53,62
AKF	1,0	1,7	4,5	3,1	10,4
H	0,330	0,249	0,185	0,190	0,151
% Input	100,00	75,41	55,97	57,72	45,74
AKF	1,0	1,7	4,1	3,0	8,8
N	0,208	0,140	0,083	0,099	0,075
% Input	100,00	67,38	39,72	47,31	35,99
AKF	1,0	1,5	2,9	2,4	7,0
S	0,0281	0,0183	0,0146	0,0144	0,0135
% Input	100,00	65,34	52,17	51,41	48,24
AKF	1,0	1,5	3,8	2,6	9,3
P	0,2062	0,1647	0,1576	0,1824	0,1804
% Input	100,00	79,86	76,45	88,48	87,52
AKF	1,0	1,8	5,6	4,6	16,9
K	0,3569	0,2316	0,0523	0,0815	0,0159
% Input	100,00	64,91	14,65	22,84	4,47
AKF	1,0	1,5	1,1	1,2	0,9
Mg	0,0458	0,0358	0,0331	0,0473	0,0382
% Input	100,00	78,20	72,38	103,42	83,50
AKF	1,0	1,8	5,3	5,3	16,2
Ca	0,1068	0,0760	0,1011	0,0981	0,1038
% Input	100,00	71,22	94,69	91,89	97,21
AKF	1,0	1,6	7,0	4,7	18,8

Die düngerechtlich entscheidenden Nährstoffe sind Stickstoff und Phosphor. Stickstoff findet sich mit etwa 36 % des Inputs zwar nur z. T. im Feststoff – wie bei anderen Aufbereitungsverfahren auch.

Phosphat dagegen findet sich zu 88 % in der festen Phase – dies ist mit den gängigen Aufbereitungsverfahren nicht bzw. nur mit hohem Aufwand erreichbar (LAND & Forst 2014).

1.5 Anwendungsszenario

Abbildung 2 zeigt das Hauptszenario für die „HTC von Gärrest“ (blaue Pfeile) und verschiedene Varianten (gestrichelte, rote Pfeile), die auf Basis des Wissensstands zur Projektbeantragung (05/2015) entwickelt worden waren.

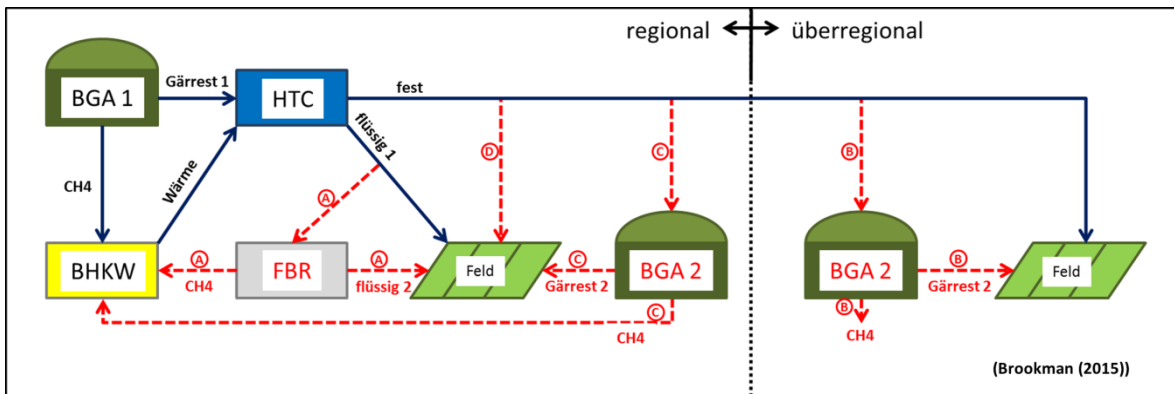


Abbildung 2: HTC von Gärrest. Hauptszenario = blaue Pfeile, ergänzende/ alternative Verfahrensschritte = rot gestrichelte Linien (A bis D); FBR = Festbettreaktor

Im Hauptszenario wurde von einem Abtransport des Feststoffs – also der HTC-Kohle – in „nährstoffärmere Regionen“ („überregional“) ausgegangen. Die HTC-Kohle ist nährstoffreich und zudem hygienisiert durch die thermische Behandlung, was veterinärmedizinische Bedenken ausschließt. Zusätzliche Vorteile könnten die verbesserte Lagerbarkeit - und damit die bedarfsgerechter mögliche Ausbringung der Nährstoffe – sein. Somit könnten die vorteilhaften Eigenschaften eines Handelsdüngers erreicht werden.

Ergänzende Prozessschritte, welche die Effizienz steigern können, waren diskutiert worden und bildeten die Basis für Versuche im Rahmen dieses Projekts (Abb. 2, rote Pfeile A bis D):

A: Die HTC schließt die organische Substanz im Gärrest z. T. auf, so dass sie teilweise in der flüssigen Phase vorliegt. In einem anaeroben Festbettreaktor (FBR) lässt sich daraus zusätzliches Biogas erzeugen, wie Versuche der HAWK mit verschiedenen HTC-Prozesswässern belegen.

B: Unklar ist, wie weit die Organik der Feststofffraktion aufgeschlossen wurde. Unter Umständen ist eine erneute Vergärung nach Abtransport in nährstoffarme Regionen attraktiv – vergleichbar mit der an einigen Anlagen bereits stattfindenden erneuten Vergärung von separiertem Feststoffe aus Gärrest.

C: Falls die HTC zu einem *sehr* guten Aufschluss der Organik führt und sehr ökonomisch durchführbar ist, könnte eine Nutzung als Aufschlussverfahren für einen zweiten Vergärungsschritt wirtschaftlich sein. Ähnliche Ansätze werden an Klärschlamm und auch Gärrest in Form der Thermo-Druck-Hydrolyse verfolgt, die bei geringeren Temperaturen und Drücken als die HTC durchgeführt wird. (Bloß et al., 2015), (BORNMANN ET AL., 2009).

D: Die bodenverbessernden Eigenschaften von HTC-Kohle waren bzw. sind in verschiedenen Projekten in Untersuchung („HTC in Niedersachsen“, „Wirkung karbonisierter, organischer Reststoffe

(Pyrolyse und hydrothermale Kohle) auf die Bodenfruchtbarkeit“ (LFL BAYERN, 2016) etc.). Positive Resultate könnten dafür sprechen, die HTC umfassend an Gärresten anzuwenden.

Im Rahmen dieses Projekts wurden unter anderem die Punkte A, B und C weitergehend untersucht. Die Ergebnisse sind in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 dargestellt.

1.6 Projektinhalt und -ziel

Verschiedene Anbieter hatten und haben Probleme mit der Umsetzung von verfahrenstechnisch zuverlässigen HTC-Anlagen. Die GRENOL GmbH dagegen betrieb ihr Basismodul im Praxismaßstab bereits seit über sechstausend Betriebsstunden und mit z. T. schwierigen Substraten (Stand bei Projektantrag in 05/2015). Die großtechnische Umsetzung einer Demonstrationsanlage zur Carbonisierung von Gärrest ist somit möglich. Für dieses Projekt war ein dreistufiges Vorgehen angestrebt worden. In Stufe 1 sollen durch weitere Vorversuche kurzfristig zentrale Fragen geklärt und die Ergebnisse der Grenol GmbH und der HAWK Göttingen/ Uni Oldenburg zusammengeführt werden. Zudem sollte ein Treffen von Wissenschaft und Anwendern stattfinden, um die Akteure zusammenzubringen und die entscheidenden Fragestellungen zu identifizieren. In Stufe 2 sollen weitergehende Untersuchungen durchgeführt und eine umfassende Machbarkeitsstudie mit energetischen und ökonomischen Bewertungen erstellt werden. Bei positiven Ergebnissen wird für Stufe 3 der Betrieb einer HTC-Anlage im Praxismaßstab an einer BGA angestrebt.

Auf Basis der Ergebnisse dieses Projekts wurden die vorgesehenen Projektstufen 2 und 3 angepasst (vgl. Anhänge 7.2 und 7.3).

1.6.1 Projektstufe 1 – vorbereitende Untersuchungen im kleineren Rahmen

Bei der GRENOL GmbH und bei der HAWK Göttingen (Projekt „HTC in Niedersachsen“) bestanden und bestehen umfangreiche Erfahrungen in der Karbonisierung verschiedenster Biomassen. Gärreste hingegen waren bisher nur in den genannten Vorversuchen karbonisiert worden. Diese Vorversuche wurden zusammengeführt und um einige wichtige Punkte ergänzt, die wichtige Informationen zur Potenzialabschätzung liefern. Die notwendige Technik und das Probenmaterial waren vorhanden bzw. konnten kurzfristig her- bzw. bereitgestellt werden:

- Vergärung des Prozesswassers in Festbettreaktoren zur Bestimmung des Biogaspotenzials (vgl. 3.2.1)
- Vergärung des Prozesswassers und der HTC-Kohle in Batch-Ansätzen zur Bestimmung des Biogaspotenzials und der Aufschlusswirkung der HTC (vgl. 3.2.2)
- Berechnungen zur Energiebilanz a) zur Klärung des Wärmebedarfs als wesentlicher Kostenfaktor und b) zur Klärung der Implementierbarkeit einer HTC-Anlage in eine bestehende BGA mit Wärmeüberschüssen (vgl. 3.3)

Die Versuchseinrichtungen für Batchversuche und kontinuierliche Versuche wurden direkt bzw. zeitnah nach einigen Umrüstungs- und Anpassungsmaßnahmen von der HAWK zur Verfügung gestellt. Für die energetische und ökonomische Bewertung sind – je nach Konzept (vgl. Abb. 2) - die Biogaserträge aus der flüssigen und festen Phase der HTC entscheidend. Ebenso ist der Energiebedarf des HTC-Prozesses maßgeblich für den technischen und finanziellen Aufwand

(Anbindung an eine bestehende BGA, Wärmetauscher-Auslegung, u. U. Energiebedarf über Abwärme hinaus).

Parallel sollten bei einem Treffen Anwender und Wissenschaft zusammengebracht werden. Nachfragen von landwirtschaftlichen Biogasanlagenbetreibern, Betreibern von Bioabfallvergärungsanlagen und von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBAs) sowie von landwirtschaftlichen Dienstleistern hatte es bereits während der Laufzeit des Projekts „HTC in Niedersachsen“ gegeben. Ebenso hatte es großes Interesse an den Ergebnissen der Vorversuche mit Gärrest, die im Rahmen der Jahrestagung des Fachverbands Biogas als Poster am Stand der HAWK Göttingen/ bzw. der HAWK-Ausgründung FLEXBIO Technologie UG vorgestellt wurden, gegeben. Neben Anlagenbetreibern und Dienstleistern waren dort auch Anfragen von Firmen aus dem Biogasanlagenbau und vom Fachverband Biogas selbst gestellt worden.

Die Projektstufe 1 sollte zeitnah Informationen für die Umsetzbarkeit einer HTC-Anlage generell, sowie für die Planung der Projektstufen 2 und 3 liefern. Ebenso waren bzw. sind die Vernetzung und der Austausch mit den möglichen Anwendern der HTC wichtig, um diese Technologie gezielt für die praktische Anwendung weiterzuentwickeln.

Im Folgenden ist die ursprüngliche Projektplanung dargestellt. Gemeinsam mit dem Fördermittelgeber wurden einige Anpassungen vorgenommen (vgl. Anhang 7.4: Tabelle Projektplan).

Projektplanung Projektstufe 1 - Vorversuche:

- 6 Monate Projektlaufzeit (4 Monate Versuche, 2 Monate Auswertung)
- wissenschaftlicher Mitarbeiter Koordination und Auswertung - HAWK (6 Monate, 1/4 Stelle)
- wissenschaftlicher Mitarbeiter 1 energetische Bewertung – HAWK (3 Monate, 1/4 Stelle)
- wissenschaftlicher Mitarbeiter 2 energetische Bewertung – Grenol GmbH (6 Monate, 1/8 Stelle)
- studentische Hilfskraft (6 Monate, 40 h/ Monat)
- Umbauten Festbettreaktoren
- Laboranalysen
- Substrattransport
- Workshop in Veredlungsregion (West-Niedersachsen) mit Praktikern und Wissenschaft

2 Material und Methoden

2.1 Prozesswasservergärung im Festbettreaktor

Für die Versuche wurden drei Rührkesselreaktoren eingesetzt. Es handelt sich dabei um beheizte Fermenter (mesophil) mit Umwälzung und getakteter Zuführung. Das Gas wird jeweils in einen Folienbeutel abgeleitet und arbeitstäglich hinsichtlich Volumen und Zusammensetzung analysiert. Die Fermenter ruhten vor Versuchsbeginn mehrere Monate, waren zuvor aber

intensiv angeimpft worden. Da in den drei Fermentern aber unterschiedliche Füllkörper vorhanden waren, wurden zwei geleert und die Füllkörper des dritten gleichmäßig verteilt. Das Volumen wurde mit unbewachsenen Füllkörpern aufgefüllt. Die genauen Kenndaten der Reaktoren und der eingesetzten Füllkörper sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Das Verhältnis zwischen Reaktorhöhe von 63,5 cm zu Bodendurchmesser von 28 cm beträgt 2,3.

Tabelle 2: Reaktoren im Versuchsstand

Höhe h [cm]	Durchmesser d [cm]	Gesamt- volumen $V_{ges.}$ [l]	Arbeits- volumen AV [l]	Eingenom- menes Festkör- pervolumen V_{FK} [l]	Besiedlungs- fläche im Reaktor [m ²]	Hydrau- lisches Volumen $V_{hydr.}$ [l]
63,5	28	39,1	35,0	4,1	21,12	32,6

Die Füllkörper sind in loser Schüttung in die jeweiligen Reaktoren eingebracht worden. Über den Einlaufdüsen für die Prozessflüssigkeit am Fermenterboden ist eine Lochplatte mit einem Lochdurchmesser von 2 mm angebracht. In Abbildung 3 sind die drei Fermenter mit unterschiedlichen, noch nicht bewachsenen Füllkörpern gezeigt.



Abbildung 3: Versuchsstand mit drei Fermentern mit Festbettschüttung vor Inbetriebnahme und ohne Isolierung; für dieses Projekt wurden bereits bewachsene Füllkörper verwendet

Die Beheizung der Fermenter erfolgt mittels Heizmanschetten. Die Behälter sind mit Styropormatten isoliert. Das entstehende Gas wird in Folienbeuteln gesammelt. Die Bestimmung des Volumens erfolgt kontinuierlich über Trommelgaszähler der Fa. Ritter. Die Zusammensetzung des Biogases wird arbeitstäglich gemessen.

2.2 Vergärung in Batch-Ansätzen

In Batch-Ansätzen wurde mittels des GRW-Biogasertragstests (Göttingen-Rostock-Wahlstedter-Biogasertragstest) das Gasertragspotenzial bestimmt. Durch das große Volumen der Fermenter im GRW-Biogasertragstest von 30 Liter (Nutzvolumen ca. 20 l) je Reaktor ist eine substratabhängige Einwaage von ca. 0,1 kg organische Trockensubstanz möglich. Dies hat

gegenüber anderen Verfahren den Vorteil, dass das Rohmaterial repräsentativ und ohne weitere Aufarbeitung in den Fermenter eingewogen werden kann. Zusätzlich werden der zeitliche Verlauf der Biogas- und Methanbildung und die Konzentration von CO₂ und H₂S im Biogas bestimmt. Somit kann eine Aussage über die Biogaskinetik getroffen werden.

Die Versuche werden standardmäßig von folgender Analytik des Rohmaterials im Labor begleitet:

- Trockensubstanz / TS nach DIN EN 12880
- Organische Trockensubstanz / oTS nach DIN EN 12879

2.3 Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB₅)

Da der TS- bzw. oTS-Gehalt des Prozesswassers zu gering war für einen aussagekräftigen Batchtest, wurde ein BSB₅-Test (Biologischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen) mit dem Material durchgeführt mit einem Testkit der Firma Hach-Lange (BSB₅ Küvetten-Test). Eine bestimmte Menge der Probe wird dafür mit Mikroorganismen versetzt. Unter aeroben Bedingungen findet ein teilweiser Abbau der oTS durch die Mikroorganismen statt. Durch die Bestimmung des Anteils, der nach 5 Tagen abgebaut wurde, kann abgeschätzt werden, wie gut das Material insgesamt abbaubar ist. Dieser Parameter wird z. B. in der biologischen Abwasserreinigung verwendet, um Abwässer zu charakterisieren und die Prozessbiologie gezielt zu steuern.

3 Ergebnisse

3.1 Substratanalytik

Das Prozesswasser wurde in einem 1.000 l-IBC (Intermediate Bulk Container) bei der Grenol GmbH in Kalkar-Kehrum abgeholt. Zudem standen Proben der entsprechenden HTC-Kohle in Form von Briketts zur Verfügung. Auch vom Gärrest der Biogasanlage, die den separierten Gärrest für die Carbonisierung bereitgestellt hatte, wurde eine Probe gezogen.

Es wurde auch eine Probe von dem Material genommen, welches beim Sieben des Prozesswassers anfiel. Der Anteil war relativ gering. Das Material wirkte wie organisches, nur teilweise carbonisiertes Material.



Abbildung 4: Prozesswasser in Metall-Laborschale; feine Partikel setzen sich ab (Ausschnitt etwa 100 mm breit)

Von diesen Proben wurden TS und oTS, sowie die Nährstoffgehalte bestimmt (vgl. Tab. 3).

Beim Prozesswasser war ein Absetzen von kleinen Partikeln zu beobachten, so dass die Entnahme aus dem IBC grundsätzlich erst nach intensivem Aufrühren erfolgte (vgl. Abb. 4). Zudem wurde der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) an gut aufgerührten Proben bestimmt, wie auch an Proben, die nach 1, 2 und 3 Tagen Absetzzeit gezogen wurden. An der homogenisierten Probe wurde zudem der gelöste CSB bestimmt (nach abfiltrieren von Partikeln; vgl. Tab. 4).

Während der Vergärungsuntersuchungen in den Festbettreaktoren wurde der CSB in dem Material bestimmt, welches in die Vorlage frisch nachgefüllt wurde. Zusätzlich wurde die Vorlage selbst vor dem Nachfüllen beprobt. Dies war zum einen notwendig, weil die Fermenter anfangs mit künstlichem Substrat (Saccharose, Pflanzendünger, Spurenelemente) gefüttert wurden, um die Biologie zu regenerieren. Prozesswasser konnte nicht direkt verwendet werden, weil eine hemmende Wirkung nicht ausgeschlossen werden konnte. Zudem wurde nach Umstellung der Fütterung auf Prozesswasser per CSB kontrolliert, ob die Fütterung trotz der sich absetzenden Anteile gleichmäßig möglich ist.

Um auch den Abbau zu kontrollieren, wurde der Gärrest der drei Fermenter zwei Mal pro Woche auf den chemischen Sauerstoffbedarf untersucht. Wegen des Absetzverhaltens der Partikel im Prozesswasser, z. B. auch in den Festbettreaktoren selbst, war eine Bilanzierung aber nur eingeschränkt möglich.

Tabelle 3: Ergebnisse der Analysen an Gärrest, Prozesswasser, HTC-Kohle und Siebrückstand

LIMS-Nr.	Beschreibung	TS	oTS	N	C	H	C/N	Schwefel	P2O5	NH4-N	K	Ca	Mg
	Parameter	[%]	[%] der TS	[%] der TS	[%] der TS	[%] der TS	-	mg/l	g/ kg TS	mg/l	g/ kg TS	g/ kg TS	g/ kg TS
23616	Gärrest BGA	6,4	65,27	3,098	34,75	4,752	11,22	-	38	1282,92	132	23	8,7
23617	Prozesswasser	0,9	57,32	3,068	35,095	4,282	11,44	2,2	37,3	1172,65	55,2	15,5	7,2
23618	HTC-Kohle	93,1	50,63	2,291	33,25	3,612	14,51	-	51,1	-	17,2	284	118
23668	Filterkuchen PW aus IBC	14,7	88,84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 4: CSB-Wert-Bestimmung an verschiedenen Prozesswasserproben

	Einheit	CSB	Beschreibung
14,285	g/l	gesamt	intensiv aufgerührte Probe (zwei Probenahmen)
6,636	g/l	gelöst	in intensiv aufgerührter Probe
9,37	g/l	gesamt	Überstand aus IBC nach einem Tag Absetzen
8,84	g/l	gesamt	Überstand aus IBC nach zwei Tagen Absetzen
8,58	g/l	gesamt	Überstand aus IBC nach drei Tagen Absetzen

3.2 Vergärungsversuche

3.2.1 Prozesswasservergärung im Festbettreaktor

Das Prozesswasser wurde im Dreifachansatz in drei identischen Festbettreaktoren eingesetzt. Nach einer Aktivierung der Biologie wurde zunächst eine Mischung aus künstlichem Substrat und Prozesswasser gefüttert, darauf folgend reines Prozesswasser. Abschließend wurde noch für einige Tage Prozesswasserüberstand eingesetzt (vgl. Abb. 5).

Phase 1: Anfahren der Festbettreaktoren (Versuchstag 1 bis 17):

Für die Aktivierung der Mikroorganismen im Festbettreaktor wurde 29 Tage lang ein künstliches Substrat (Saccharose, Pflanzendünger, Spurenelemente) eingesetzt, welches die notwendigen Nährstoffe liefert und eine gut verfügbare Energiequelle in Form von Saccharose enthält. Danach wurde mit der detaillierten Datenaufnahme begonnen, bezeichnet als Versuchstag 1. Das künstliche Substrat wurde in der Vorlage aerob umgesetzt, so dass der CSB sank, aber mit Nachfüllen von frisch angesetztem Substrat wieder anstieg. Dementsprechend schwankte auch der Gasertrag deutlich und lag unter dem maximalen Wert, der pro Liter Substrat rechnerisch bei 10,3 Liter CH₄ liegen würde. Im Mittel lagen die Werte bei 9,05 l CH₄/ l Substrat. Ein Teil des Gaspotenzials kann in der Bewuchs- bzw. Aktivierungsphase der Füllkörper in den Aufbau der Biomasse gehen und zunächst in der Bilanzierung fehlen. Nach einigen Wochen stellt sich aber ein Gleichgewicht ein.

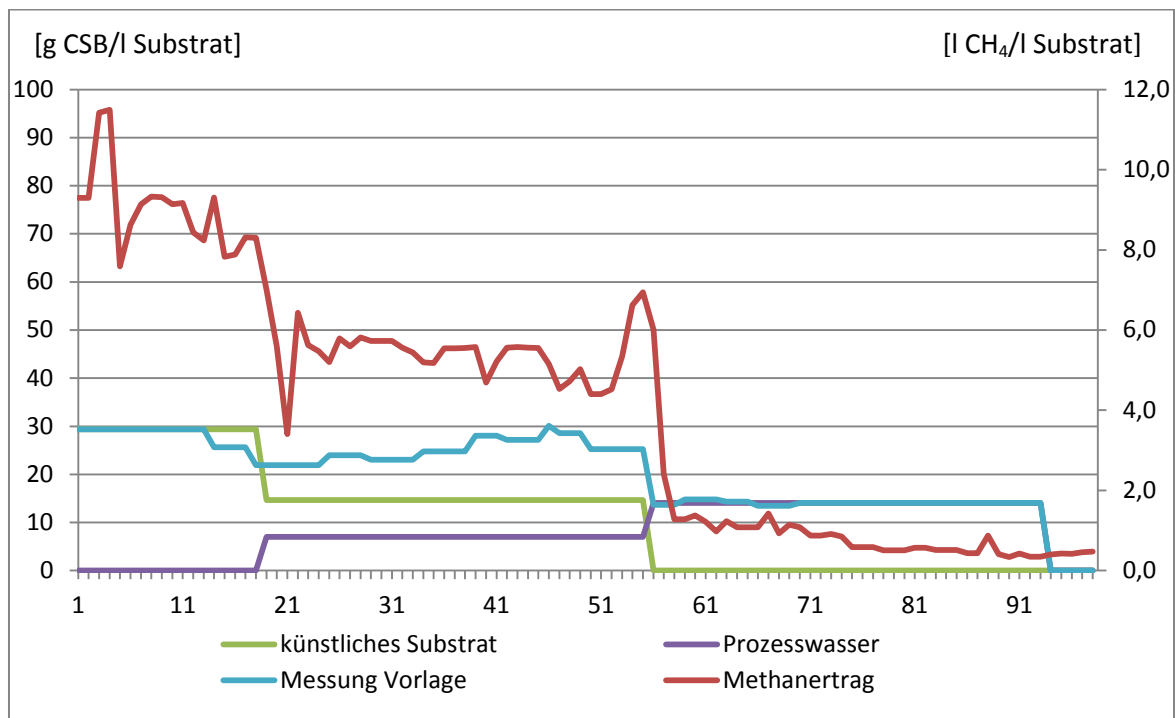


Abbildung 5: CSB-Werte und Gasertrag im Vergleich

In Abbildung 5 sind die CSB-Werte und der Gasertrag auf einen Liter Substrat bezogen. Relevant sind in der Regel auch Größen wie Verweilzeit und Raumbelastung. In der Versuchszeit wurden für diese aber keine Extremwerte erreicht. Die Raumbelastung lag bei 0,58 bis 2,43 kg oTS/ kg*m³, die Verweilzeit bei mindestens 9 Tagen, nur in den letzten beiden Wochen bei bis zu 5,0 Tagen. Diese Parameter werden daher als in diesem Versuch nicht limitierend angenommen.

Phase 2: Umstellung von künstlichem Substrat auf Prozesswasser (Versuchstag 18 bis 56):

Um den aeroben Abbau zu unterbinden, wurde die Vorlage ab Tag 17 mit Stickstoff begast. Mit Tag 17 wurde auch die Fütterung von 100 % künstlichem Substrat auf eine Fütterung mit 50 % Prozesswasseranteil umgestellt, bezogen auf das Volumen. Da das künstliche Substrat einen CSB von 29,38 g/l hat und das Prozesswasser von 14,29 g/l, ergibt sich im Mittel ein reduzierter CSB-Wert von 21,84 g/l. Aus dem Anteil künstlichen Substrats allein ist bei vollständiger Umsetzung ein Gasertrag von 5,15 l CH₄/ l Gesamtsubstrat zu erwarten. Aus dem Prozesswasser wären bei vollständiger

Umsetzung etwa 2,50 l CH₄/ l Gesamtsubstrat zu erwarten. Aufgrund der enthaltenen Partikel, die biologisch schwer zugänglich sein dürften, wurde aber mit einem deutlich niedrigeren Wert gerechnet. Außerdem konnte eine Hemmung nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden.

Die Berechnung des möglichen Gasertrags über den CSB-Wert erfolgte auf Basis von Erfahrungswerten, nach denen 1 g CSB-Abbau zu rund 350 ml CH₄-Ertrag führen.

Für die relativ stabile Phase von Versuchstag 23 bis 49 ergab sich ein Methanertrag von im Mittel 5,40 l CH₄/ l Gesamtsubstrat. Nach Abzug des Ertrags aus dem künstlichen Substrat ergibt sich also nur ein geringer Beitrag aus dem Prozesswasser von 0,25 l CH₄/l Substrat. Dies entspricht 10 % des kalkulierten maximalen Ertrags.

Es ist also keine deutliche Hemmung des Prozesses zu beobachten, jedoch scheinen das Prozesswasser und die enthaltenen Partikel für den anaeroben Abbau nur schlecht zugänglich zu sein.

Der Ursache für den kurzzeitigen Anstieg des Gasertrags an den Versuchstagen 54 bis 56 konnte nicht ermittelt werden. Eine kurzfristige Anpassung der Biologie an das schwer zugängliche Substrat ist unwahrscheinlich und würde langsam stattfinden. Grund ist möglicherweise ein leichter Temperaturanstieg mit beschleunigtem Abbau.

Phase 3: Fütterung mit Prozesswasser (Versuchstag 57 bis 93):

Um den reinen Gasertrag aus dem Prozesswasser beurteilen zu können und um mögliche Hemmwirkungen bei reinem Prozesswassereinsatz einschätzen zu können, wurde die Fütterung ab Tag 57 auf 100 % Prozesswasser umgestellt. Ein Methanertrag von etwa 5,0 l/l Substrat wäre maximal möglich, jedoch lagen die Werte mit anfangs etwa 1,32 l/l Substrat (Tag 58 bis 60) deutlich darunter. Der Gasertrag sank weiter und lag bei 0,48 l an Tag 84 bis 86. Dies entspricht 9,6 % des theoretisch maximal möglichen Gasertrags.

Es lag somit weiterhin keine komplette Hemmung des Biogasprozesses vor, aber der Umsatz der Organik aus dem Prozesswasser war sehr gering.

Phase 4: Fütterung von Prozesswasser-Überstand (Versuchstag 94 bis 101):

Der Einsatz von partikelhaltigem Prozesswasser könnte bei bestimmten Verfahrenskonzepten problematisch sein, z. B. durch Absetzen in einem Festbettreaktor und Verblocken der Zwischenräume. Daher war aus dem IBC Prozesswasserüberstand abgenommen worden für zusätzliche Gasertragsversuche mit diesem Material ohne Partikel. Es wurde ab Versuchstag 94 für 8 Tage eingesetzt. Die Gaserträge blieben aber stabil auf dem bisherigen, niedrigen Niveau (0,44 l CH₄/l Substrat). Dies entspricht 13,4 % des maximal beim Überstand möglichen Methanertrags von 3,28 l/l Substrat.

Zusammenfassung:

In Abbildung 6 ist gezeigt, wie sich die Farbe des Gärrests nach Beginn der Fütterung innerhalb von 10 Tagen deutlich änderte. Es waren dunkle Partikel enthalten, die offenbar nicht abgebaut werden konnten. In den Vorversuchen (vgl. Tab. 4) war bestimmt worden, dass diese absetzbaren Partikel rund 40 % des CSB ausmachen. Auch in der Fütterungsvorlage setzte sich dieses Material ab, wie die

gemessenen, erhöhten CSB-Werte von Proben aus der frisch gerührten Vorlage im Vergleich zu den berechneten Werten deutlich machen.

Die Ursache für den schlechten CSB-Abbau konnte nicht klar bestimmt werden. Der Input der HTC war 6 Stunden bei 180 bis 200 °C carbonisiert worden, was eher mittleren HTC-Bedingungen entspricht. Die CHN-Werte zeigten zwar Veränderungen (leichte Abnahme von N und H), aber keine so starken Effekte, dass von einer weitgehenden Carbonisierung ausgegangen werden müsste, die für einen biologischen Abbau hinderlich wäre (vgl. Tab. 3). Auch waren Stickstoff- und Schwefelgehalt bestimmt worden, um Hemmungen im Biogasprozess auszuschließen. Diese Werte lagen aber nicht in kritischen Bereichen (vgl. 4.2).



Abbildung 6: Veränderung des Gärrests aus den drei Festbettreaktoren; nach sukzessiver Umstellung von künstlichem Substrat auf Prozesswasser (links/ Mitte/ rechts: Fermenter 1 bis 3; von unten nach oben innerhalb von etwa 10 Tagen jeweils deutliche Zunahme der Trübung durch nicht abbaubare Bestandteile)

3.2.2 Vergärung im Batch-Ansatz

Das Gasertragspotenzial der HTC-Kohle wurde in Batchversuchen im Dreifachansatz bestimmt. Die Ergebnisse sind bei reiner Betrachtung der Zahlen widersprüchlich. Der angegebene Methangehalt von 118 % ist natürlich nicht möglich, sondern eine rein rechnerische Größe. Zum Animpfen der Batchansätze wird Klärschlamm verwendet, dessen Gasertrag vom Gasertrag des zu



Abbildung 7 Briketts aus der HTC-Kohle aus der Carbonisierung von separiertem Gärrest (etwa 60 mm Durchmesser)

untersuchenden Substrats abgezogen werden muss. Liegt jedoch eine teilweise oder komplette Hemmung der Abbauprozesse des Klärschlammes vor, können durch die Korrektur unplausibel erscheinende Werte auftreten.

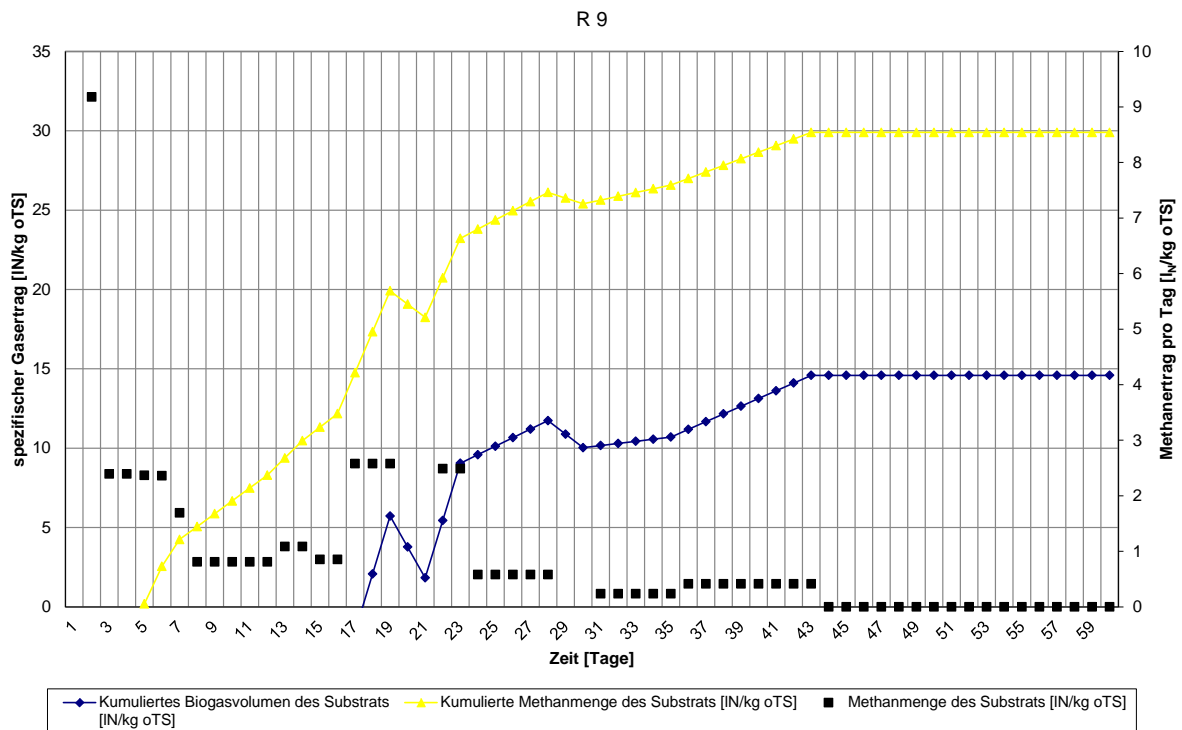
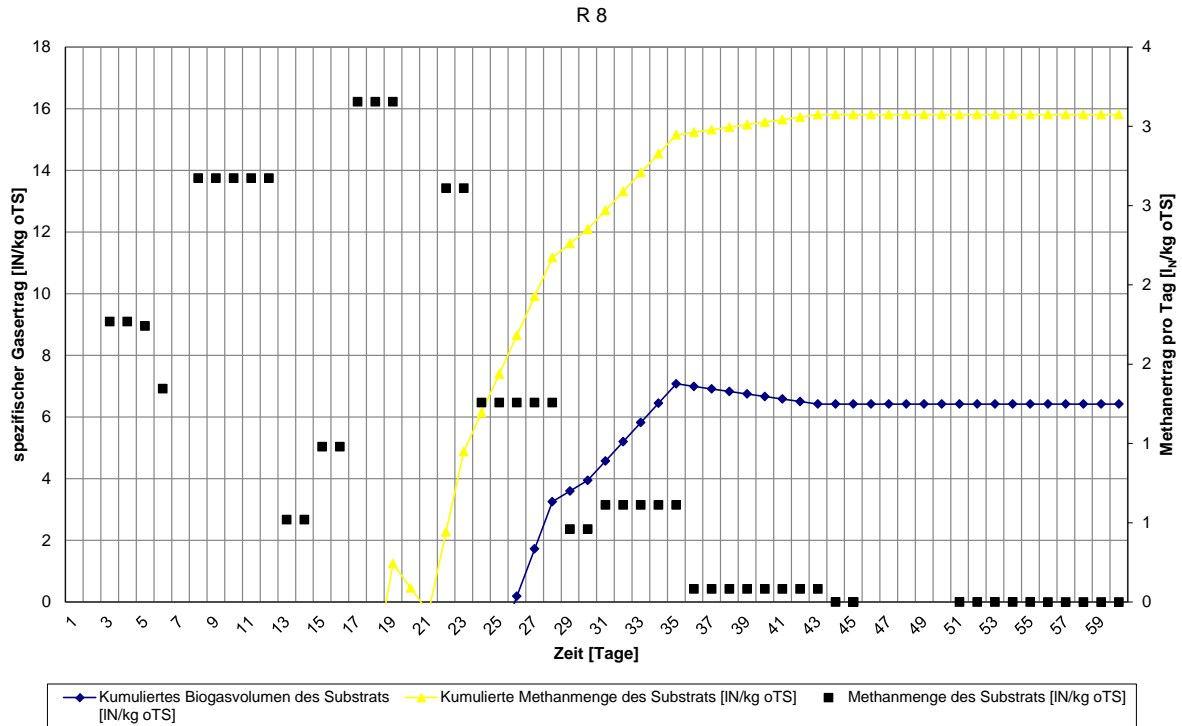
Der mittlere Biogasertrag für die HTC-Kohle bezogen auf organische Trockensubstanz liegt bei nur 0,7 L_N/kg oTS (zum Vergleich: Maissilage hat nach KTBL Fauszahlen Biogas (Auflage 2) einen mittleren Gasertrag von 650 L_N/kg oTS). Die oTS-bezogenen Methanerträge liegen für die HTC-Kohle jedoch bei 21,4 L_N/kg oTS (Vergleich Maissilage: 338 L_N/kg oTS).

Tabelle 5: Gasertragstest mit HTC-Kohle: Analysenwerte und Gaserträge

Interne Probennummer	n	Probenbezeichnung	TS	oTS	Biogasmenge			Methanmenge			Methan-gehalt [Vol-%]
					[IN/kg oTS]	Ø [IN/kg oTS]	Ø [L _N /kg FM]	[IN/kg oTS]	Ø [IN/kg oTS]	Ø [IN/kg FM]	
24127	1	HTC-Kohle	73,8%	50,7%	6,4	0,7	0,3	15,8	21,4	8,0	118%
	2				14,6			29,9			
	3				-19,0			18,5			

Die Ergebnisse deuten auf eine komplexe Beeinflussung des Systems Klärschlamm/HTC-Kohle hin. Die Gesamt-Biogasmenge liegt auf einem ähnlichen Niveau wie in der Probe des Impfschlammes, so dass man bei der Betrachtung der reinen Biogasmenge von nahezu keiner Gasbildung aus Kohle ausgehen würden. Da aber gleichzeitig ein Methanertrag von 21,4 L_N/kg oTS bestimmt wird, heißt das für das Gesamtsystem Klärschlamm/Biokohle, dass aus der HTC-Kohle zwar Methan entsteht, aber gleichzeitig die CO₂-Bildung stark gehemmt ist. Für das Gesamtsystem bedeutet dies, dass die Hydrolyse der Biomasse im System Klärschlamm/HTC-Biokohle gehemmt ist, aber gleichzeitig erhöhte Methanmengen freigesetzt werden. Diese Methanerträge kommen vermutlich vor allem aus der Kohle. Es ist denkbar, dass in der Kohle flüchtige Verbindungen vorhanden sind, die zu Methan umgesetzt werden. Eine andere Möglichkeit ist, dass andere gasförmige Kohlenstoffverbindungen

austreten, die vom Sensor des Gasmessgerät fälschlicherweise als CH₄ detektiert werden. Dies ist ein bekanntes Problem, das aber nur bei untypischen, selten vorkommenden Kohlenstoffverbindungen auftritt.



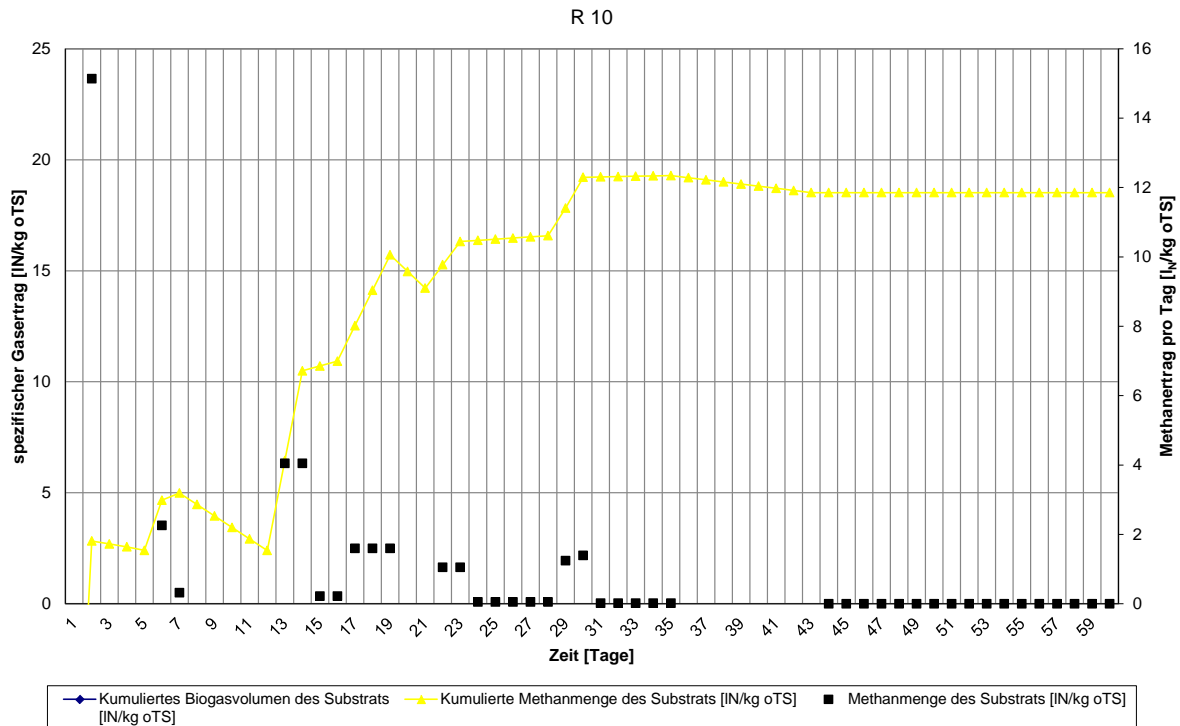


Abbildung 8 A bis C: Methan- und Biogaserträge der Batch-Versuche mit HTC-Kohle (Dreifachbestimmung)

3.3 BSB₅-Test

Der BSB₅-Wert wurde für Prozesswasser und filtriertes Prozesswasser bestimmt. Für unbehandeltes Prozesswasser lag der Wert unter der Messgrenze von 5250 mg O₂/l. Für filtriertes Prozesswasser lag der Wert bei 6000 mg O₂/l.

3.4 Energiebilanzierung

Für die energetische Bilanzierung der Carbonisierung von Gärresten mussten zunächst die Ausgangsparameter definiert werden. Dazu wurde als Gärrest- und Wärmelieferant eine mittlere Biogasanlage mit 500 kW_{el} und einer jährlichen Auslastung von 95 % gewählt (vgl. Tab. 6). Außerdem wurde angenommen, dass die gesamte Wärmeenergie der BGA für den HTC-Prozess zur Verfügung steht. Mit einem beispielhaften Substrateinsatz von 70 % Maissilage und 30 % Rindergülle und den jeweiligen Fugatfaktoren nach KTBL, 2013 ergab sich ein Gärrestanfall von 10.208 t pro Jahr (1226 kg/h) mit 7,0 % TS und 72 % oTS. Zudem wurde die für den Anfahrvorgang der HTC-Anlage benötigte Energiemenge ausgeklammert, da angenommen wurde, dass die HTC-Anlage ebenfalls mit einer jährlichen Auslastung von 95% betrieben wird und vereinfacht nur der laufende Betrieb der HTC-Anlage energetisch abgebildet wird.

Für die Modellierung wurde mit Hilfe von Microsoft Excel ein Tool entwickelt, in dem die wichtigsten Prozessparameter (Temperaturen, Wärmerückführungsgrade, Wärmeleistungen) der Wärmeübertrager und der HTC-Anlage, sowie die Ausgangsparameter (Substratmenge, Substratzusammensetzung (TS, oTS), Substratausgangstemperatur) variiert werden können. Die Nutzung des Tools für andere Standortbedingungen sowie die weitere Entwicklung und Verfeinerung des Tools sind so möglich.

Tabelle 6: Für die Bilanzierung notwendige Parameter einer durchschnittlichen Biogasanlage

Parameter	Wert	Einheit	Kommentar
Leistung	500	kW _{el}	
Betriebsstunden	8322	h/Jahr	95% Auslastung
Substrat			
Maisanteil	70	%	
Rindergülleanteil	30	%	
Gärrest			
Menge	10207,9	t/Jahr	
TS	7,0	%	
oTS	72	%	
Wärmekreisläufe			
Leistung NT (Tmax = 90°C)	292,5	kW	theor. nutzbar: 90%
Leistung HT (Tmax = 500°C)	250,2	kW	nutzbar: 34%
HTC-Wärmerückführung	53,75	kW	nutzbar: 32%

Die Systemgrenze der Prozesskette wurde so gewählt, dass folgende Wärmeströme berücksichtigt werden (siehe Abb. 9): \dot{Q}_1 und \dot{Q}_2 bezeichnen die übertragbare Wärmeleistung mit verschiedenen Temperaturniveaus aus dem BHKW der BGA. Der Wärmefluss \dot{Q}_3 stellt die zurückführbare Wärmeleistung innerhalb des HTC-Prozesses dar. Der aus der hydrothermalen Carbonisierung entstehende Wärmestrom \dot{Q}_4 und die eventuell durch Zufeuerung benötigte Leistung \dot{Q}_5 bilden die beiden letzten betrachteten Wärmeströme.

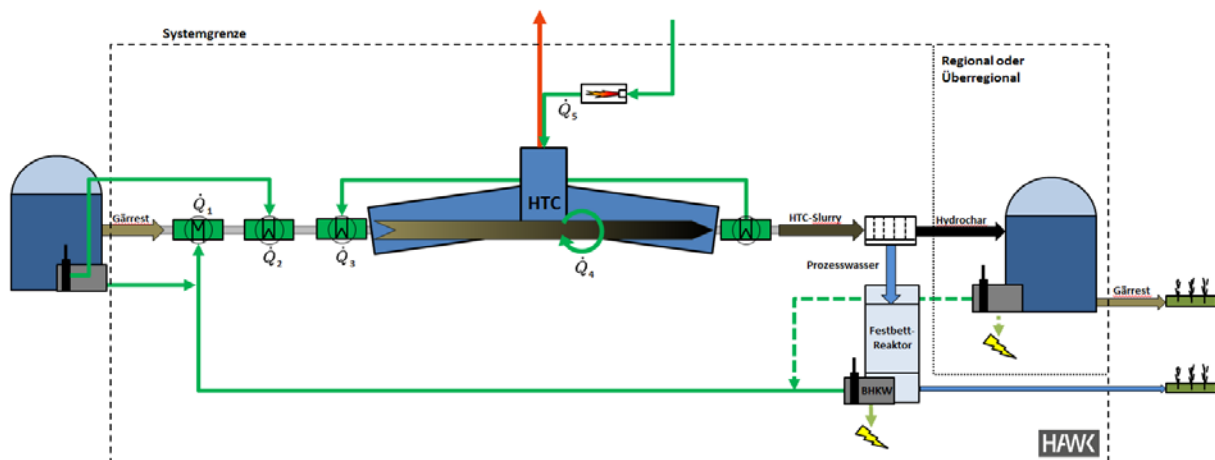


Abbildung 9: Wärmeenergieflüsse der betrachteten Prozesskette zur Herstellung von HTC-Kohle aus Gärresten (größere Abbildung siehe Anhang 7.5)

Die Aufteilung der zugrundeliegenden Wärmeströme stellt sich wie folgt dar:

Die von dem BHKW abgegebene Wärmeleistung im Niedrigtemperaturbereich bis 90°C aus der Motor- und Motorölkühlung beträgt im vorliegenden Beispiel nach Abzug der Eigenwärmenutzung für den Fermenter $\dot{Q}_1 = 252$ kW (JÜHNDE, 2016). Mit einer Vorlauftemperatur von 30°C des Gärrestes und einem Wärmenutzungsgrad von 90% des Wärmeübertragers kann die gesamte Menge Gärrest auf maximal 90°C vorgewärmt werden. Dabei besteht sogar ein Wärmeleistungsüberschuss von 143 kW. Mit einer höheren Ausgangstemperatur könnten hierbei noch höhere Vorlauftemperaturen des Gärrestes erreicht werden. Der nachgeschaltete Wärmeübertrager, welcher aus dem Abgasstrom des

BHKW maximal $\dot{Q}_2 = 294$ kW Wärmeleistung generieren kann (JÜHNDE, 2016), besitzt aufgrund der höheren Temperaturen und der nötigen Resttemperatur des Abgases einen Wärmenutzungsgrad von 34% (BOMAT, 2016). Die betrachtete Menge Gärrest könnte dadurch auf 161°C vorgewärmt werden.

Die durch den HTC-Prozess induzierten Wärmeströme haben folgende Auswirkungen auf die Energiebilanz: Der Wärmestrom $\dot{Q}_3 = 17$ kW generiert sich aus einem Wärmerückföhrungsgrad von 32% (REMY ET AL., 2013) bei 200°C Prozesstemperatur. Unter der Annahme, dass 3,7% des Energiegehaltes der Biomasse (17,5 MJ/kg (DBFZ, 2012)) als exotherme Reaktionswärme aus der Karbonisierung vorliegen (nach REMY ET AL., 2013), ergibt sich eine prozessinterne Wärmeleistung von $\dot{Q}_4 = 15,5$ kW. Um die vorgegebene Prozesstemperatur von 200°C zu erreichen, müssten $\dot{Q}_5 = 21$ kW aus externer Quelle generiert werden. Wenn diese Leistung aus an der BGA vorhandenem Methan bereitgestellt werden sollte, würden dafür stündlich 2,1 m³ reines Methan benötigt. Bei einem Methanertrag von 125 m³ pro Stunde (BGA mit 500 kW_{el} entspräche das 1,7 % der Methanmenge aus der BGA.

Wird nicht der Ansatz verfolgt, die gesamte Gärrestmenge zu karbonisieren, sondern nur den Anteil des Gärrestes, der ohne Zuföhrung karbonisierbar ist, ergeben sich folgende Zahlen: stündlich könnten mit der gesamten, an der BGA anfallenden Wärme 935 kg Gärrest karbonisiert werden. Das wären 76% der vorhandenen Gesamtgärrestmenge.

4 Diskussion

4.1 Substratanalytik

Um die Anlagensteuerung kostengünstig zu bewerkstelligen, wurden CSB-Tests benutzt. Diese haben zudem den Vorteil, dass sie sehr schnell durchgeführt werden können, was insbesondere für die prozessbiologische Steuerung von Versuchsanlagen vorteilhaft sein kann, wenn die Anlagen am Limit gefahren werden oder eine Störung vorliegt.

Der CSB-Wert charakterisiert den Gehalt an organischer Substanz in einer Probe und eignet sich insbesondere gut für flüssige Proben, wie z. B. HTC-Prozesswasser und Gärrest aus dessen Vergärung. Für organische Substanz, wie z. B. Maissilage, wurde ein Umrechnungsfaktor bestimmt (vgl. Abb. 10, FNR 2009).

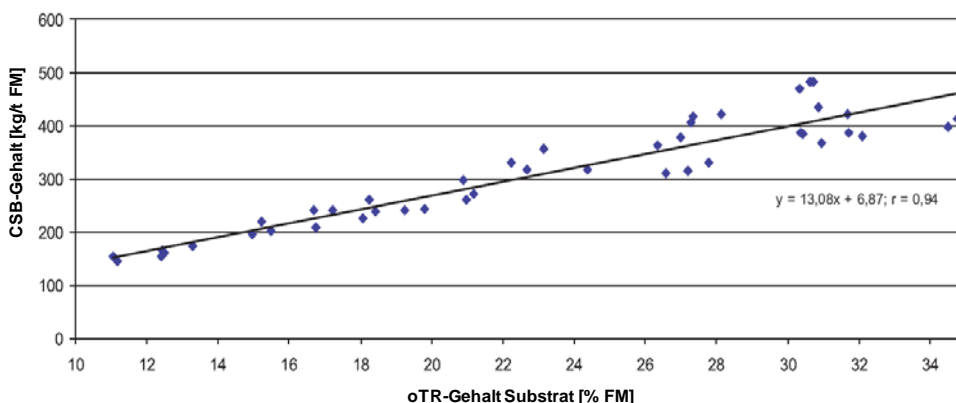


Abbildung 10: Korrelation von CSB und oTS für Maissilage [FNR 2009]:

Aus dem Zusammenhang ergibt sich eine lineare Funktion, die die Umrechnung eines Parameters in den jeweils anderen ermöglicht. Daraus lässt sich ein Umrechnungsfaktor von 1,3 für die Umrechnung der oTS-Gehalte in CSB herleiten.

$$c_o(\text{CSB}) = c_o(\text{oTS}) \cdot 1,3$$

Formel 1: Umrechnung der oTS-Gehalte in CSB-Gehalt

Der TS-Gehalt des verwendeten Gärrests ist mit 6,4 % relativ gering. Grund dafür ist, dass an der Biogasanlage Maissilage, Gülle und Zuckerrübe in größeren Anteilen eingesetzt wird (genaue Anteile sind nicht bekannt), der Gehalt an schwer abbaubaren Stoffen also relativ gering ist. Auch der Nährstoffgehalt ist relativ gering, unter anderem durch den Einsatz der nährstoffarmen Zuckerrübe (vgl. Tab. 3). Der Gärrest wurde für die Carbonisierung separiert und der Feststoff mit einem TS von rund 18 % bei der Grenol GmbH verwendet. Für den Ansatz der Grenol GmbH, möglichst viel Energie aus dem Biogassubstrat zu gewinnen, ist dieses Vorgehen sinnvoll. Nach dem Ansatz von NEUTec, die Nährstoffe transportwürdig zu machen, ist dieses Vorgehen nicht optimal, da mit der Separation bereits ein nennenswerter Anteil der Nährstoffe in die flüssige Phase der Separation geht und so nicht mehr durch den Carbonisierungseffekt in die feste Phase der Carbonisierung gebracht werden kann. Die eigentliche Fragestellung – ob die schwer zugänglichen Anteile des Gärrests durch die HTC aufgeschlossen werden und für ein Methanertragspotenzial aus der Vergärung von Prozesswasser und HTC-Kohle sorgen – kann aber untersucht werden. Im Idealfall bzw. in nachfolgenden Projektschritten wären Carbonisierungsversuche unter verschiedenen Bedingungen sinnvoll – jedoch mit einem zeitlichen und finanziellen Aufwand verbunden, der in diesem Projekt nicht möglich war.

Der CSB des Prozesswassers ist mit 14,3 g/l relativ gering. Andere bei NEUTec untersuchte Prozesswässer zeigten mit z. T. über 30 g/l deutlich höhere Werte und damit ein höheres Gaspotenzial. Zudem setzte sich ein erheblicher Anteil des CSBs als Bodensatz ab. Nach drei Tagen war der CSB so im Überstand auf 60,0 % des ursprünglichen Wertes gesunken (von 14,30 auf 8,58 g/l, vgl. Tab. 4). Um kein Gaspotenzial zu verlieren, wurde das Prozesswasser zunächst nur in gut homogenisierter Form verwendet. Der CSB gelöst lag beim ursprünglichen Prozesswasser bei 6,64 g/l – dieser Anteil ist als relativ gut zugänglich zu bezeichnen.

4.2 Vergärungsversuche

4.2.1 Festbettreaktor

Die Versuche zur Vergärung des HTC-Prozesswassers im Festbettreaktor ergaben nur geringe Gaserträge. Beim Einsatz des homogenisierten Prozesswasser mit sedimentierenden Anteilen konnte nur etwa 10 % des maximalen, anhand der organischen Trockensubstanz berechneten Methanertrags erzielt werden.

In einer kurzen Versuchsphase wurde auch Prozesswasser-Überstand ohne sedimentierende Anteile eingesetzt. Aber auch hier lag der Methanertrag mit 9,6 % des theoretisch möglichen Ertrags sehr niedrig.

Bei Versuchen mit anderen Prozesswässern bei NEUTec traten zwar z. T. Hemmungen auf, als deren wahrscheinliche Verursacher Carbonisierungszusätze identifiziert werden konnten. Bei weiteren Prozesswässern konnten aber auch sehr gute Abbauleistungen von 90 % der oTS erzielt werden. Unklar ist, warum das Prozesswasser aus der Carbonisierung von separiertem Gärrest nur geringe

Gaserträge liefert. Unwahrscheinlich ist auch, dass eine zu intensive Carbonisierung die organische Trockensubstanz für Mikroorganismen unzugänglich gemacht hat, da die HTC-Bedingungen mit 180 bis 200 °C und etwa 6 h eher im mittleren Bereich lagen.

4.2.2 Batchversuche

Auch die Batchversuche mit der HTC-Kohle zeigten keine hohen Gaserträge. Bezogen auf die Frischmasse lagen die Erträge bei 6,3 % von Maissilage - bei einem deutlich höheren TS-Gehalt und etwas höherem oTS-Gehalt. Die Prozessbedingungen der HTC stellen einen Substrataufschluss dar, wie er unter milderer Bedingungen (Thermo-Druck-Hydrolyse) für den Aufschluss z. B. von Klärschlamm für die Vergärung verwendet wird. Bei den Batchversuchen zeigt sich zudem, dass wenig CO₂ gebildet wurde. Unklar ist, ob es in der flüssigen Phase durch pH-Veränderung gelöst ist, eventuell an die HTC-Kohle gebunden wurde oder die Bildung durch Hemmung der Hydrolyse eingeschränkt ist.

4.2.3 Zusammenfassung

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Vergärung des untersuchten Prozesswasser und der untersuchten Kohle sich bei den erzielten Gaserträgen wirtschaftlich nicht lohnen dürften. Angesichts der z. T. sehr positiven Ergebnisse mit anderen Prozesswässern im Rahmen von Untersuchungen bei NEUTec (nicht publiziert da Industriaufträge) ist eine systematische Untersuchung von unterschiedlichen HTC-Prozesswässern zu empfehlen.

Ähnliches gilt für die HTC-Kohle: verschiedene Untersuchungen stellen positive Effekte von HTC- und Pyrolysekohlen fest, z. T. werden in Untersuchungen aber auch keine nennenswerten Effekte erzielt. Weitere, weitergehende Untersuchungen sind notwendig.

4.3 BSB₅-Bestimmung

Die BSB₅-Bestimmung an filtriertem Prozesswasser ergab einen BSB₅ von 6000 mg O₂/l. Für eine partikelarme Probe waren 8,58 g CSB/l bestimmt worden (vgl. Tab. 4). Das bedeutet, dass fast 70 % der enthaltenen Organik biologisch zugänglich sind. In den Vergärungsversuchen (vgl. 4.1 und 4.2) waren jedoch nur geringe Gaserträge von weniger als 10 % des Potenzials erreicht worden. Unklar ist, wodurch diese großen Unterschiede in der Abbaubarkeit entstehen. Eine mögliche Erklärung ist, dass unter aeroben Bedingungen die beteiligte Biologie zu besseren Abbauleistungen fähig ist, als unter anaeroben Bedingungen. Auch eine hemmende Wirkung des Prozesswassers kann nicht ausgeschlossen werden.

4.4 Energiebilanzierung

Da das HTC-Verfahren noch nicht in der breiten Masse Anwendung findet, sind Daten zu Anlagen, Verfahrenstechnik, Energiebedarf etc. nur im begrenzten Rahmen verfügbar. Die energetische Bilanzierung beruht daher auf recherchierten und aus anderen Anwendungen übertragenen Daten sowie auf Annahmen. Sie sind deshalb nur für die untersuchten Rahmenbedingungen gültig. Da bisher aber kaum aussagekräftige Zahlen verfügbar waren, stellt dies dennoch eine deutliche Verbesserung der Informationslage dar. Die Möglichkeiten im Rahmen dieses Projektes waren limitiert. Das Berechnungstool ist aber so ausgelegt, dass im Fall der Bewilligung eines Anschlussprojektes und der Verfügbarkeit weitergehender Informationen das Modell erweitert und verfeinert werden kann und die Aussagekraft des Tools damit weiter erhöht werden kann.

Die wichtigsten Stellschrauben für die energetische Bilanzierung wurden identifiziert:

Entscheidend ist die Anzahl der jährlichen Betriebsstunden und der Anlagenstarts. Wie oben erläutert, benötigt der Start punktuell eine gewisse Wärmeleistung zum Aufheizen der Anlage, bis sich diese deutlich reduziert durch die dann mögliche Wärmerückführung.

Wichtig ist auch der TS-Gehalt des Gärrestes – zum einen wegen der exothermen Reaktionen während der Carbonisierung, welche Wärme bereitstellen, zum anderen wegen des Wassergehalts, der wegen der hohen spezifischen Wärmekapazität von Wasser einen hohen Energieaufwand bzw. –umsatz bedeutet.

Ein weiterer, entscheidender Parameter ist der Wärmenutzungsgrad an den Wärmeübertragern. Durch eine optimierte Verschaltung könnte der Wärmebedarf reduziert werden.

Die Wärmeenergie, die sich nach der Carbonisierung (und nach einem ersten Wärmeübertrager) noch im HTC-Slurry befindet, findet in der durchgeführten, energetischen Betrachtung keine weitergehende Berücksichtigung, obwohl die Wärmeenergie ausreichen würde, um die HTC des Gärrestes zu ermöglichen. Für Anwendungen außerhalb der HTC-Anlage, z. B. in einem Nahwärmenetz, könnte diese Wärmeenergie erschlossen werden.

An einer durchschnittlichen Biogasanlage (vgl. Tab. 6) kann somit eine HTC-Anlage - aus rein energetischer Sicht - betrieben werden, die 76 % des Gärrests carbonisieren kann. Weitere Wärme wäre vorhanden, allerdings auf einem Temperaturniveau, das für die HTC nicht ausreicht, aber z. B. in einen Nahwärmenetz nutzbar wäre.

4.4 Workshop „HTC an Gärrest“

Im Rahmen des Projektes sollte auch eine gemeinsame Veranstaltung zum Thema HTC an Gärrest unter Beteiligung von Praktikern und Wissenschaft organisiert werden. Angesichts der reduzierten Zeit für die Projektbearbeitung konnte dies nicht in der Projektlaufzeit durchgeführt werden. Die dafür eingeplanten Mittel wurden nicht abgefragt. Durch die gute Vernetzung von NEUTec in Wissenschaft und Praxis der Hydrothermalen Carbonisierung werden die Resultate des Projekts weitergegeben und diskutiert (vgl. auch 4.5). In einem im Herbst 2015 beantragten Projekt soll insbesondere die wichtige Frage der Prozesswasserverwertung bei NEUTec im Rahmen eines weitergehenden Projekts untersucht werden. Abhängig von einer Bewilligung ist die Beantragung eines Projekts zur fokussierten Untersuchung und Optimierung der Prozesswasserverwertung vorgesehen.

4.5 Anwendungspotential

Die HTC-Technologie ermöglicht im Versuchsmaßstab die Aufbereitung von Gärrest und Gülle für eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Verwertung. Die Anwendbarkeit in der Praxis ist Ziel dieses Projekts.

Die HTC-Technologie wurde bereits vor einigen Jahren als praxisreif bezeichnet – jedoch verzögert sich die praktische Anwendung. Einige Unternehmen mit den meistversprechenden Verfahrensansätzen haben sich herauskristallisiert. Die HTC wird weiter intensiv untersucht und die Verfahrenstechnik optimiert. Neben deutschen gibt es auch europäische und weitere internationale Projekte (z. B. (HEILMANN ET AL., 2014)), die sich aber meist mit anderen Substraten beschäftigen. In

Forschungsprojekten wird auch die Aufbereitung von Gülle mit anderen thermischen Verfahren, wie z. B. der Pyrolyse, untersucht (z. B. BioEcoSIM mit der Universität Hohenheim (FRAUNHOFER IGB, 2012)). Die HTC ist allerdings deutlich weniger energieintensiv als die Pyrolyse und könnte daher Vorteile bieten, insbesondere bei Substraten mit hohem Wassergehalt, wie z. B. Gärrest.

Weitere Anwendungsbereiche der HTC können sich beim Substrat Klärschlamm und bei anderen wasserreichen, schwer/ teuer zu entsorgenden Schlämmen (z. B. aus MBAs) finden. Ein Projekt zu diesen Themen wird mit den Partnern aus dem Projekt „HTC in Niedersachsen“ angestrebt.

Aktuell versucht das DBFZ, die Aktivitäten im Bereich HTC zu sammeln und zu vernetzen. Mögliche Anwendungsbereiche sind – neben dem Nährstoffrecycling bei Gülle und Gärrest - die Erzeugung von Energieträgern, die Verwertung von Klärschlamm und organischen Abfällen, Chemie und Kraftstoffe sowie werkstoffliche Anwendungen (HTP, 2016).

Im Fachausschuss „Biokohle“ des ANS e.V., in dem das Fachgebiet NEUTec der HAWK vertreten ist (Prof. Loewen ist auch Vorsitzender des Vorstands des ANS), sind ebenfalls Vertreter aus Industrie (mehrere Firmen, die HTC-Anlagen herstellen sowie der Vorsitzende des Fachverbands HTC) und Wissenschaft vernetzt, die Technologien und Anwendungsfelder sowie rechtliche und sonstige Rahmenbedingungen diskutieren, bewerten und einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich machen. U.a. hatte auch das letztjährige ANS-Symposium das Thema Pflanzenkohlen und insbesondere praktische Anwendungen zum Thema. Am 14. April 2016 fand zudem die NEWAPP-Konferenz in Berlin statt, organisiert vom Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e. V. (bvse) und der Arbeitsgemeinschaft zur Nutzbarmachung von Sekundärrohstoffen und Klimaschutz e. V. (ANS). Ergebnisse des NEWAPP-Projekts zur Anwendung der HTC Technologie wurden vorgestellt.

4.6 Zusammenfassung

Die Methanerträge aus der Vergärung von HTC-Prozesswässern in Festbettreaktoren fielen in diesen Untersuchungen deutlich geringer aus als bei anderen Versuchen. Ein wirtschaftlicher Einsatz erscheint so nicht sinnvoll. Angesichts der unterschiedlichen Resultate wird aber Optimierungspotenzial erwartet.

Auch die Untersuchung zur Vergärung der HTC-Kohle in Batch-Gasertragstests zeigte nicht die erwarteten Methanerträge. Es werden allerdings hemmende Effekte vermutet, die den Methanertrag limitieren. Wenn diese kontrolliert bzw. vermieden werden könnten, wäre ein gewisser Mehrertrag denkbar. Zu empfehlen sind weitergehende Untersuchungen, um auch mögliche positive Effekte von HTC- und Pyrolysekohle auf den Biogasprozess zu untersuchen. Bisher wurden Untersuchungen publiziert, die z. T. keine Effekte sahen, z. T. aber auch deutliche Mehrerträge feststellten.

An filtriertem Prozesswasser wurde ein BSB₅-Test durchgeführt, um die biologische Zugänglichkeit zu bewerten. Der Wert lag bei 70 % des CSB und damit deutlich höher als beim anaerobe Abbau. Die Ursache ist nicht klar. Unbehandeltes Abwasser hat in der Regel einen BSB₅ von 35 bis 65 % des CSB – das HTC-Prozesswasser liegt darüber und ist als gut abbaubar zu bewerten.

Die energetische Bewertung des HTC-Prozesses zeigt, dass an Biogasanlagen mit freien Wärmemengen ein großer Teil des Gärrests (76 %) unter Einsatz von Abwärme der BGA carbonisierbar wäre. Da noch große Mengen Abwärme anfallen, allerdings auf zu niedrigem

Temperaturniveau, wären bei einem optimierten Konzept noch mehr als 76 % des Gärrests carbonisierbar.

5 Literatur

- Bloß et al. (2015):** *Effizienzsteigerung von Biogasanlagen durch thermische Behandlung von Gärsubstraten*. Posterpräsentation auf der Jahrestagung Biogas 27. bis 29.01.2015
- Blöhse et al. (2014):** *Verbesserte energetische Nutzung organischer Industrieabfälle durch Hydrothermale Carbonisierung*. Abschlussbericht Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Höxter
- Bomat (2016):** *Herstellerangaben für Biogas-BHKW* (Referenzblätter), <http://www.bomat.de/referenzen/biogasklaergas/>, abgerufen am 08.06.2016
- Bornmann et al. (2009):** *Auswirkung der thermischen Klärschlammhydrolyse und der prozessintegrierten Nährstoffrückgewinnung auf die Stoffstrom- und Energiebilanzen auf Kläranlagen*. Abschlussbericht 2009; <https://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-24507.pdf>
- Brookman et al. (2015):** *Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Gärrest zur Entschärfung von regionalen Nährstoffüberschüssen?*, Posterpräsentation von Vorversuchen auf Stand der HAWK auf der Jahrestagung Biogas 27. bis 29.01.2015
- CARBOWERT (2015):** *Forschungsprojekt CARBOWERT (The CARBOWERT-Project)*. Beteiligung von UFZ und DBFZ, <http://www.ufz.de/index.php?de=30766>
- Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ) (2012):** *Energiegehalt von Gärrestpellets*. In: *Beurteilung der thermischen Nutzung von Biomassepellets aus Gärresten*, Leipzig.
- Fraunhofer-Institut für Grenzflächen-und Bioverfahrenstechnik (IGB) (2012):** *Projekt: BioEcoSim*. <http://www.bioecosim.eu/project-overview.html>
- Greve et al. (2014):** *Projekt HTC in Niedersachsen: Perspektiven zur nachhaltigen Nutzung von organischen Rest- und Abfallstoffen mittels Hydrothormaler Carbonisierung*, In: *Müll und Abfall* 02/2014, Hrsg: Erich Schmidt Verlag GmbH & Co, Berlin
- Heilmann et al. (2014):** *Phosphorus Reclamation through Hydrothermal Carbonization of Animal Manures*. In: *Environmental Science & Technology*, 48 (17), DOI: 10.1021/es501872k
- Innovationsforum Hydrothermale Prozesse (HTP) (2016):** *Fachforum Hydrothermale Prozesse 2016*. Veranstalter: Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ) gGmbH, <https://www.dbfz.de/index.php?id=784>
- Jühnde (2016):** *Bioenergiedorf Jühnde: Daten aus: Technisches Konzept*. Umgerechnet auf 500 kW_{el}.
- Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL) (Hrsg.)(2013):** *Faustzahlen Biogas*. 3. Ausgabe, Darmstadt

Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) Bayern (2016): *Wirkung karbonisierter, organischer Reststoffe (Pyrolyse und hydrothermale Kohle) auf die Bodenfruchtbarkeit.* ; Forschungsprojekt der LfL Bayern: <http://www.lfl.bayern.de/iab/boden/055677/index.php>

Land und Forst (2014): Festes und Flüssiges besser trennen?, Artikel in LAND Forst, Nr. 31, 31. Juli 2014, Steffen Bach

Landwirtschaftskammer Niedersachsen (LWK-NDS)(Hrsg.) (2014): *Nährstoffbericht Niedersachsen 2013/2014*, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/74/nav/1787/article/26964.html>

Reinhold, Gerd: Anpassungsreaktionen von BGA auf die Novellen der DüV und der AwSV. Vortrag beim 10. Rostocker Bioenergieforum, 16. und 17. Juni 2016, Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, Band 58, Rostock

Remy, Christian; Warneke Jonas; Lesjean, Boris; Chauzy, Julien; Sardet, Christophe (2013): *Energiebilanz und Carbon-footprint von Referenztechnologien und HTC-Prozess bei der Klärschlamm Entsorgung.* HTC-Workshop, 26.09.2013, Berlin

top agrar (2015): „*Neue Düngeverordnung trifft die Tierhalter hart*“ und „*In einigen Regionen wird es eng*“. In top agrar 02/2015, S. 28 ff und 31 ff. Hrsg: Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster.

6 Kontakt

Ansprechpartner:

Dipl.-Biol., M.Eng. Heiner Brookman
heiner.brookman@hawk-hhg.de
Tel. 0551/50 32 269

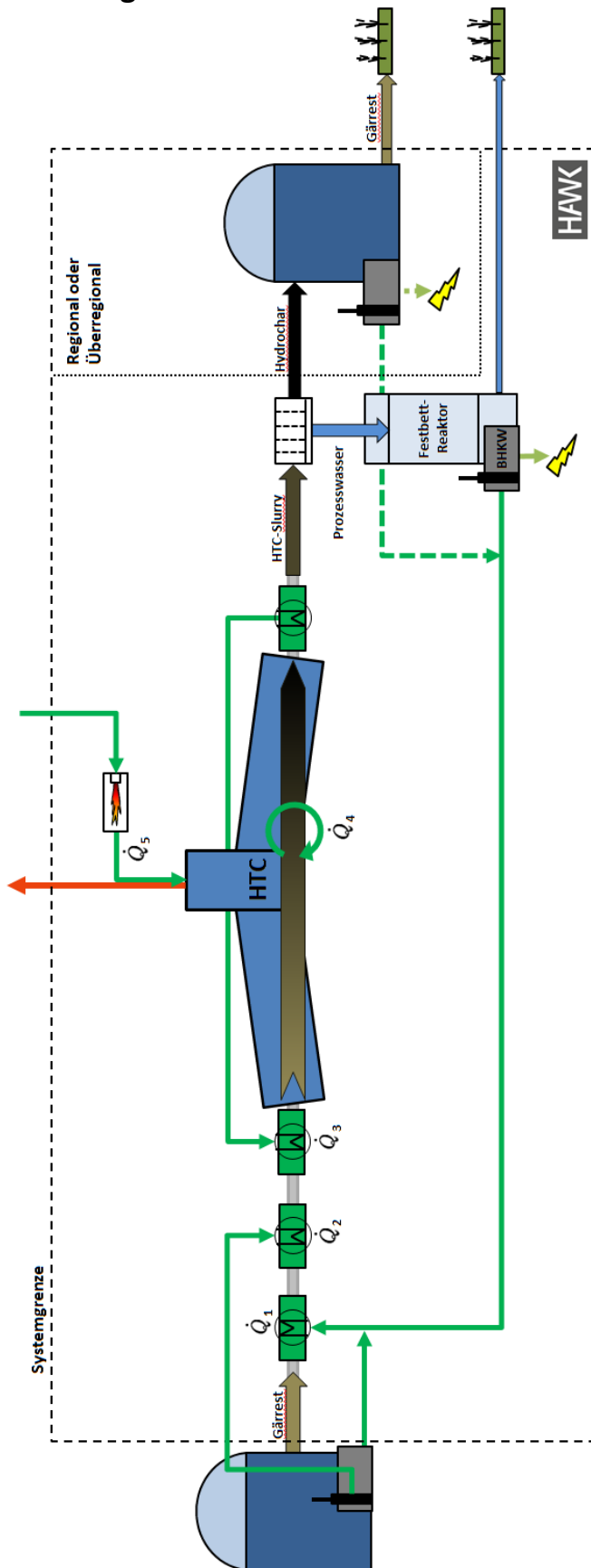
Prof. Dr.-Ing. Achim Loewen
achim.loewen@hawk-hhg.de
Tel. 0551/50 32 257

M.Sc. Fabian Gievers
fabian.gievers@hawk-hhg.de
Tel. 0551/50 32 184

Dipl.-Ing. (FH) Kirsten Loewe
Kirsten.loewe@hawk-hhg.de
Tel. 0551/ 50 32 260

HAWK Göttingen
Fachgebiet NEUTec
Rudolf-Diesel-Str. 12
37075 Göttingen

7 Anhang



Anhang 7.1: Wärmeenergieflüsse der betrachteten Prozesskette zur Herstellung von HTC-Kohle aus Gärresten (vgl. 3.3)