

Kommission Bodenschutz beim UBA

Tagung „Schließung von Stoffkreisläufen“ 20.11.2009

Hydrothermale Carbonisierung

Professor Dr.-Ing. Hans-Günter Ramke
Dipl.-Ing. Dennis Blöhse, Dipl.-Ing. Anika Stab
Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter
Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
University of Applied Sciences



Hydrothermale Carbonisierung

Übersicht

- Einführung
- Projektübersicht
- Versuche zur Carbonisierung
- Eigenschaften der HTC-Biokohle
- Entwässerungsverhalten
- Untersuchungen der flüssigen Phase
- Untersuchungen der gasförmigen Phase
- Aktuelle Arbeiten

Einführung

Entwicklung des HTC-Verfahrens

- Friedrich Bergius
 - 1913
 - Beschreibung der elementaren Prozesse
- Professor Dr. Markus Antonietti
 - seit 2004
 - MPI GoIm, Kolloid- und Grenzflächenforschung
 - „Wiederentdeckung“ und Grundlagenuntersuchungen

Einführung

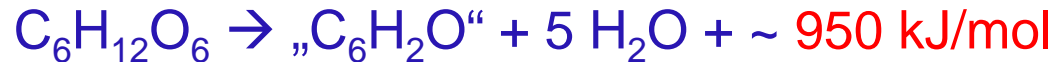
Grundlagen der HTC - Teil 1

- Hydrothermale Carbonisierung
 - „wässrige Verkohlung bei erhöhter Temperatur“
 - Umwandlung von Kohlehydraten
 - Dehydratisierung (Wasserabspaltung) ||
 - Druckgefäß mit pflanzlichem Material
 - einige Stunden Erhitzen
 - Produkte: „humusähnliche“ Substanzen
poröse „Braunkohlekügelchen“

Einführung

Grundlagen der HTC - Teil 2

- Reaktionsgleichung



- Prozessparameter

- 180 - 220 °C, in Wasser
- Druck 15 - 35 bar
- für 4 bis 16 Stunden

- Erzeugnisse

- Kolloide und Nanostrukturen

Einführung

Abfallwirtschaftliche Rahmenbedingungen

- Veranlassung
 - „Paradigmenwechsel“ in der Abfallwirtschaft
 - energetische statt stoffliche Verwertung
 - Kompostierung relativ teuer, wenig Erlöse
 - Vergärung nur mäßig effizient
- Konsequenz
 - andere Wege zur energetischen Nutzung von Bioabfall
 - effizienter und kostengünstiger

Einführung

DBU-Projekt

- Titel

Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen
Siedlungsabfällen durch hydrothermale Carbonisierung

- Projektträger

Deutsche Bundesstiftung Umwelt

AZ: 25604

- Laufzeit

Juli 2007 - Juni 2009

Projektübersicht

Ziele des Vorhaben

- Untersuchungen von organischen Abfällen
 - Bioabfälle aus der Grünen Tonne und Grünabfälle
 - andere organische Abfälle (Industrie und Landwirtschaft)
 - Klärschlamm und Gärreste
- Umsetzung der HTC in den technischen Maßstab
 - Erfassung der Prozessparameter (p, T °C, Energie)
 - Variation Versuchsbedingungen (TS, T °C, Dauer, Prozess)
 - Massen- und Kohlenstoffbilanzen
 - Energiebilanzen

Projektübersicht

Projektbeteiligte

- Federführung, HTC-Versuche und Abfallwirtschaft

Prof. Dr.-Ing. H.-G. Ramke, **HS Ostwestfalen-Lippe**, Höxter

- Grundlagenwissenschaftliche Begleitung

Prof. Dr. M. Antonietti, Dipl.-Ing. D. Blöhse, **MPI Golm**

- Verfahrenstechnische Fragestellungen

Dr.-Ing. H.-J. Lehmann, **Beratender Ingenieur**, Berlin

- Abwassertechnische Fragestellungen

Prof. Dr.-Ing. Joachim Fettig, **HS Ostwestfalen-Lippe**, Höxter

Projektübersicht

Versuchseinrichtungen - Teil 1



Autoklav, Volumen 25 L,
mit Steuerung

Projektübersicht

Versuchseinrichtungen - Teil 2



Autoklav -
Steuerung und
Datenanzeige

Projektübersicht

Durchgeführte Untersuchungen - Teil 1

- Übersicht
 - Aufzeichnung der **Prozessparameter**
 - **Massen-, Kohlenstoff-** und Energiebilanzen
 - Carbonisierung ausgewählter Stoffe (> 200 HTC-Versuche)
- Analysen
 - Gasbildungspotential
 - Eigenschaften der „HTC-Biokohle“
 - Untersuchungen der flüssigen Phase
 - Untersuchungen des Gasphase

Projektübersicht

Durchgeführte Untersuchungen - Teil 2

- Arbeitsphasen
 - qualitative und quantitative Voruntersuchungen
 - Prozessoptimierung
 - Untersuchung diverser Input-Materialien
- Variation der Versuchsbedingungen
 - Trockensubstanzgehalt
 - Temperaturen und Versuchsdauer
 - Katalysatoren
 - Prozessführung

Projektübersicht

Durchgeführte Untersuchungen - Teil 3

- Einsatzstoffe (organisch)
 - Standardmaterialien
 - Maissilage/Rübenschnitzel
 - Rübenschnitzel/Stroh/Gärrest
 - Siedlungsabfälle
 - Bioabfall (Grüne Tonne)
 - Grünabfälle, Strauchschnitt
 - Industrie, Landwirtschaft
 - Treber, Holzspäne, Stroh
 - Schlämme
 - Gärreste, Klärschlämme

Versuche zur Carbonisierung

Einsatzstoffe – Teil 1



Bioabfall –
Input- und Outputmaterial

Versuche zur Carbonisierung

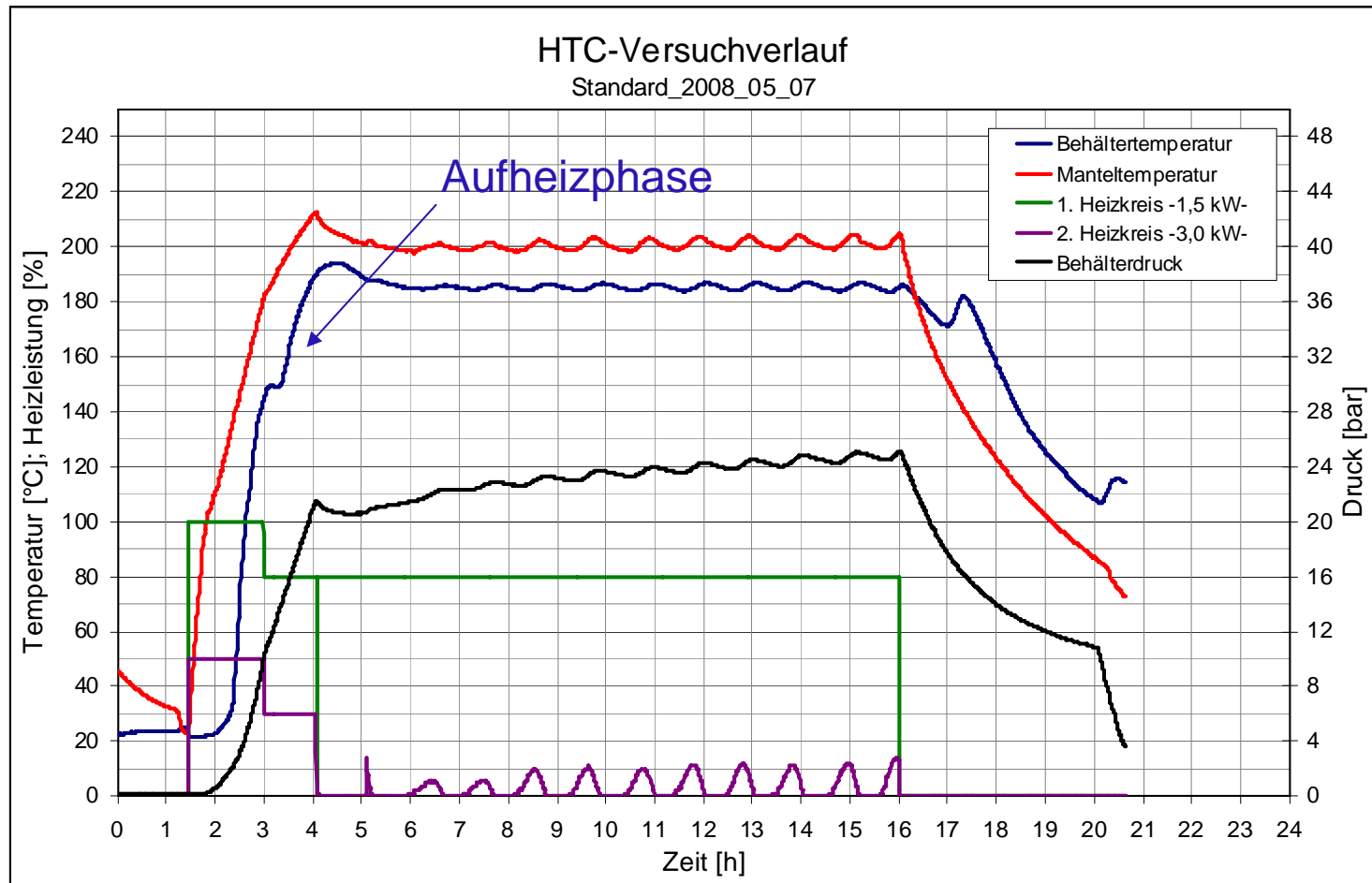
Einsatzstoffe – Teil 2



Grünschnitt –
Input- und Outputmaterial

Versuche zur Carbonisierung

Prozessparameter



Versuche zur Carbonisierung

Energieertrag - Teil 1

- Methode

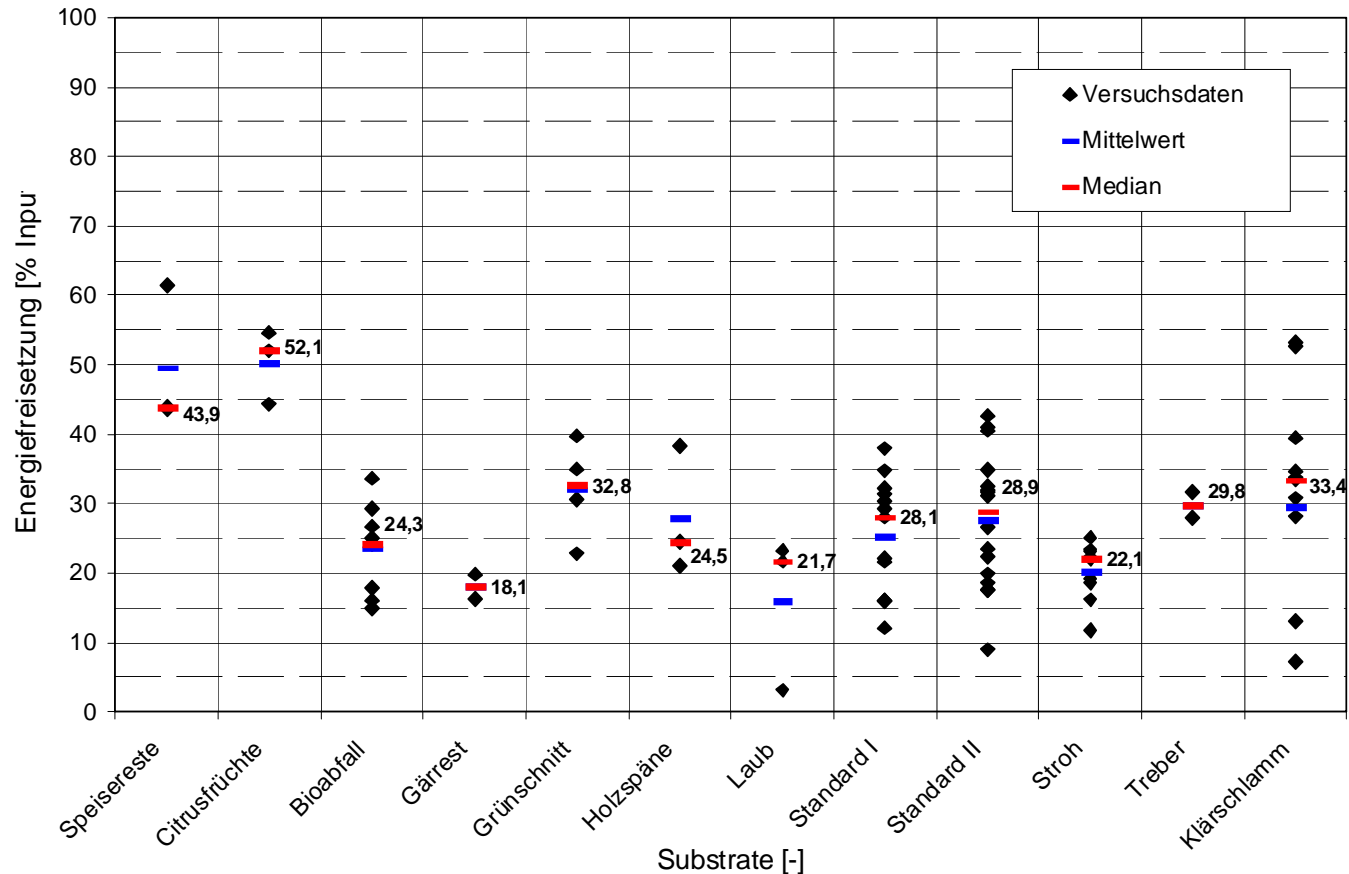
- spezifischer **Brennwert des Inputs** ·
Trockenmasse des Inputs
- spezifischer **Brennwert des Outputs** ·
Trockenmasse des Outputs
- Gesamtbrennwert Output / Gesamtbrennwert des Inputs

- Erste Ergebnisse

- **Energieertrag:** 60 - 90 %
- **Reaktionswärme** Standard I: 4.300 - 5.700 kJ/kg TS

Versuche zur Carbonisierung

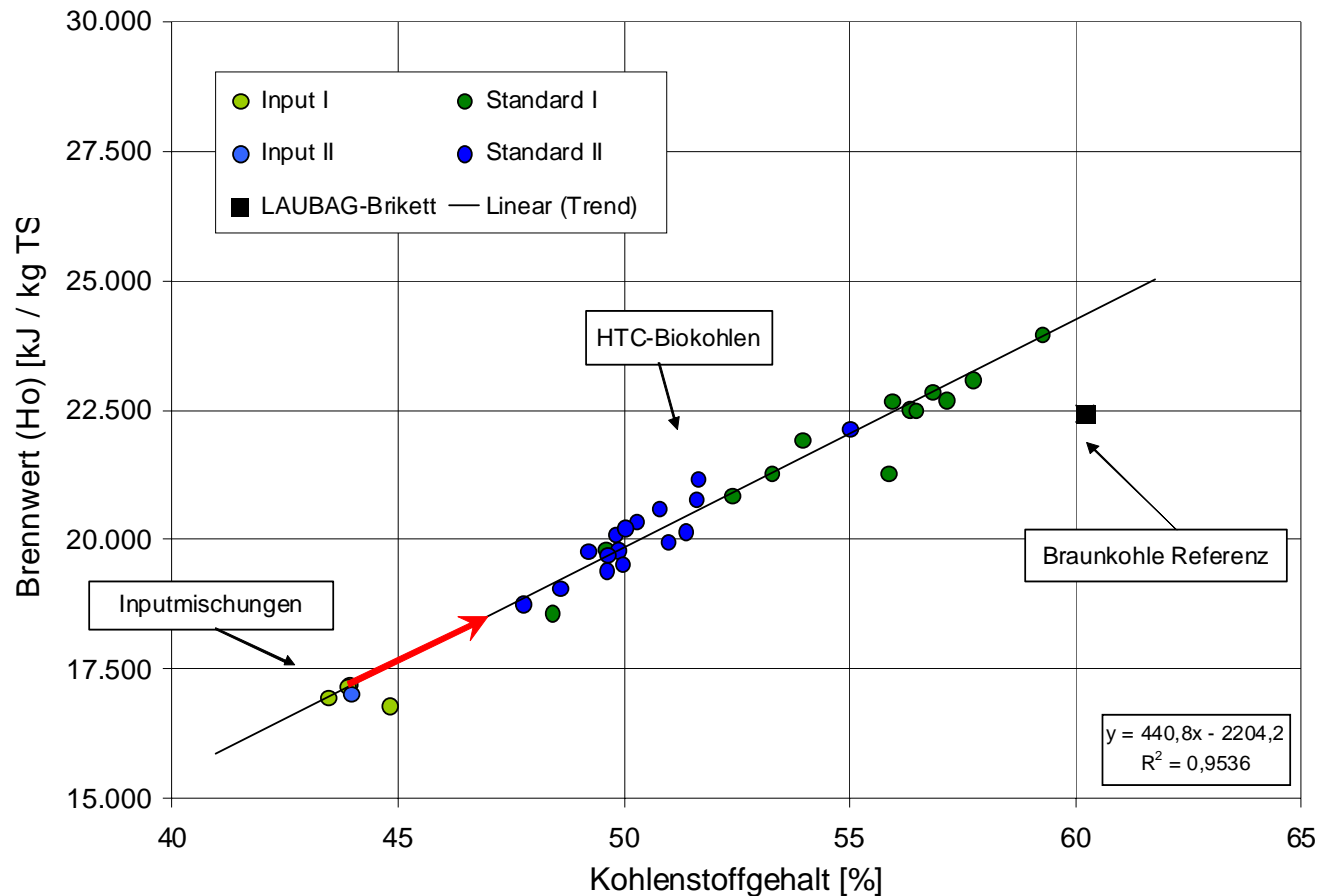
Energieertrag - Teil 2



Energiefreisetzung verschiedener Substratgruppen

Versuche zur Carbonisierung

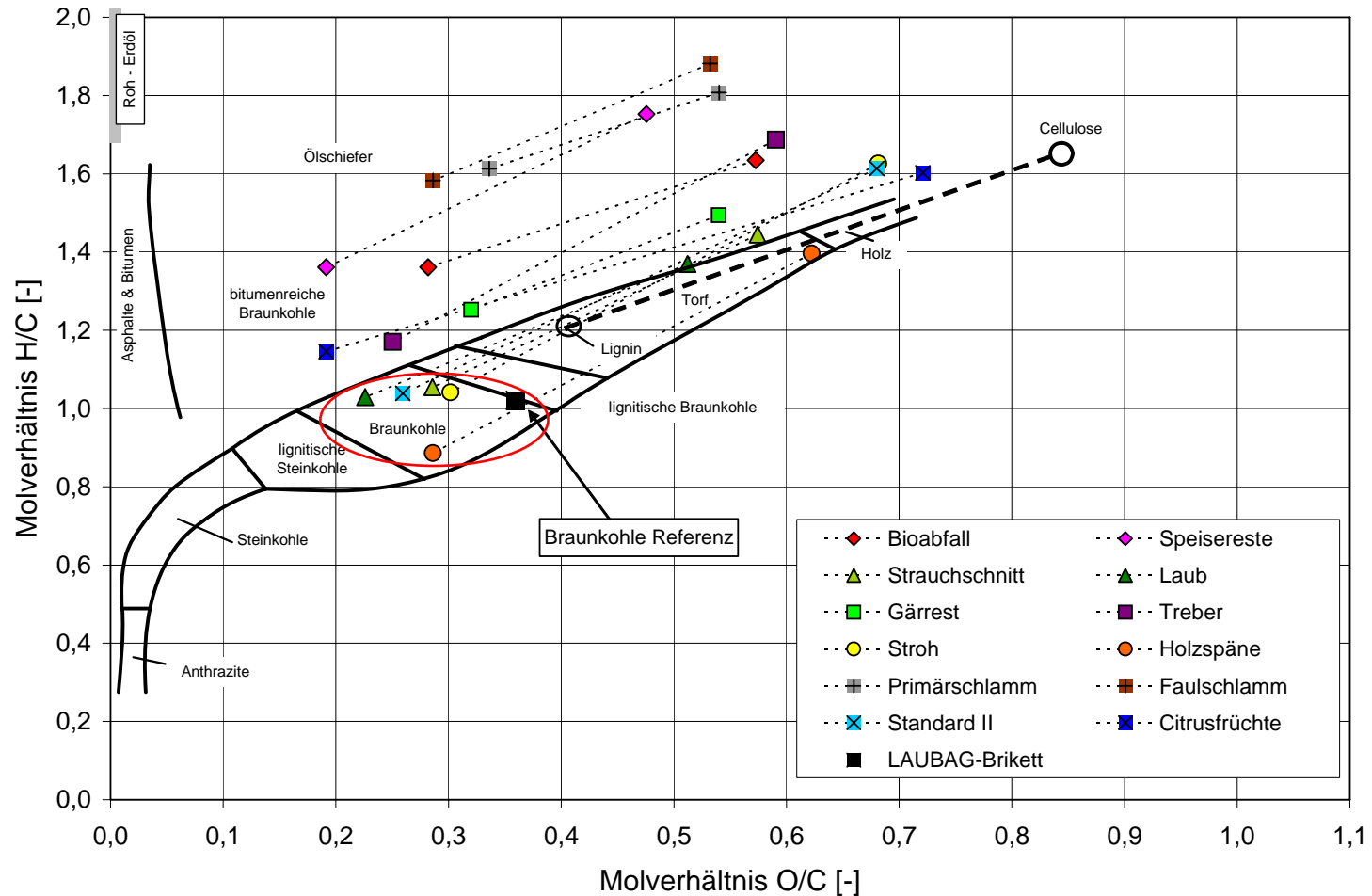
Energieertrag - Teil 3



Erhöhung der Energiedichte durch die Carbonisierung

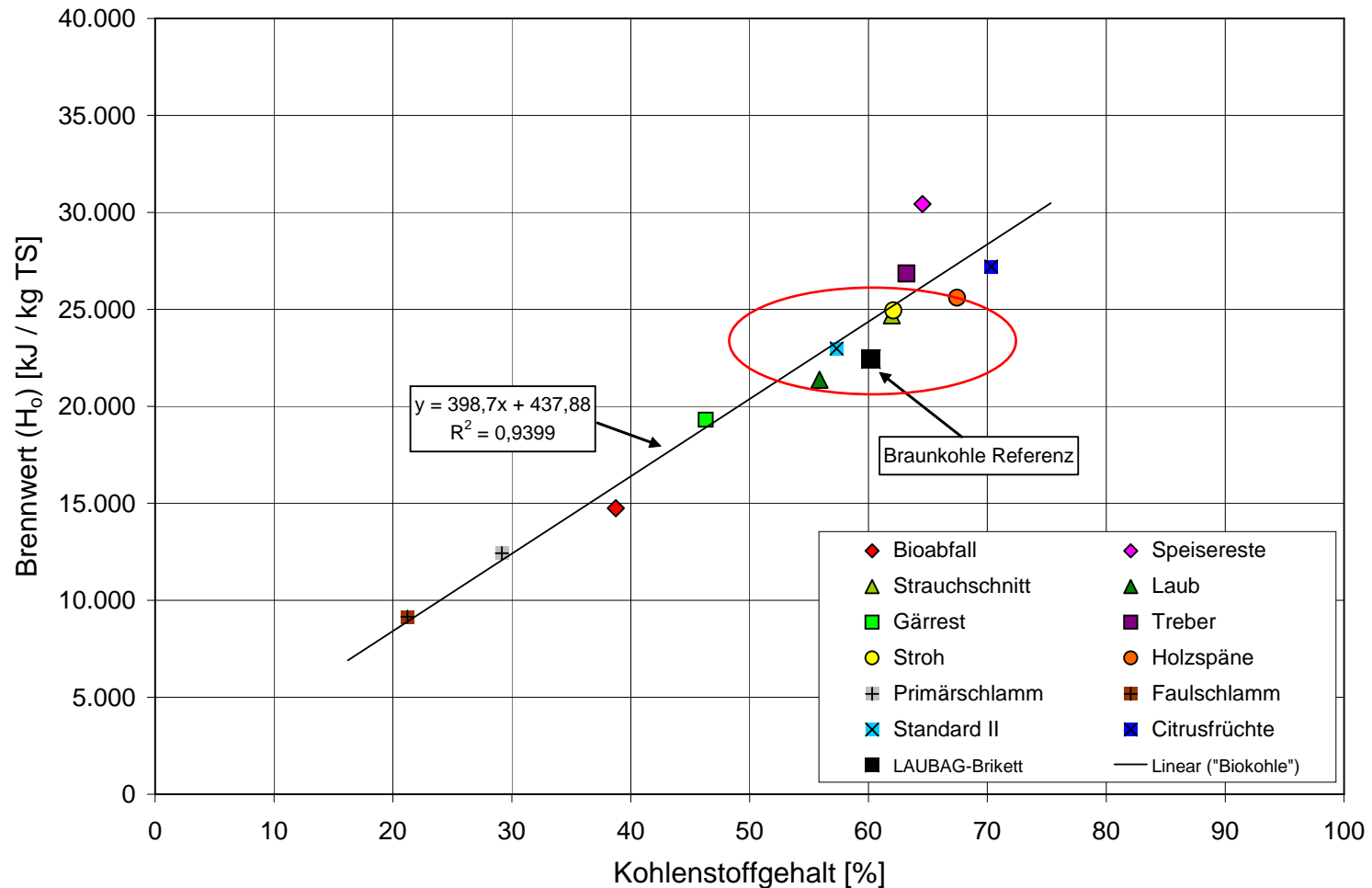
Eigenschaften der HTC-Biokohle

Inkohlungsdiagramm



Eigenschaften der HTC-Biokohle

Brennstoffeigenschaften



Eigenschaften der HTC-Biokohle

Kohlenstoffbilanz

Tendenzielle Verteilung des Kohlenstoffs im Output

Versuch	C im <u>Feststoff</u> [% C]			<u>Gasphase</u> [% C]
Einsatzzweck	versuchstechnisch	energetische Nutzung	landbauliche Nutzung	
	Fest-Flüssig-Separation	Entwässerung	nur schwer abbaubare Stoffe	
Bioabfall, 08/06/26	88,0	82,3	78,4	5,4
Bioabfall, 08/06/27	83,9	79,9	77,3	6,6
Bioabfall, 08/07/31	80,5	76,7	74,1	6,0
Bio + GS, 08/12/01	79,6	76,6	74,6	
Bio + GS, 08/12/03	79,9	75,1	72,6	6,5
Bio + GS, 08/12/04	88,7	79,6	75,0	6,0

Eigenschaften der HTC-Biokohle

Bewertung der „Biokohle“

- Eigenschaften

Die erzeugten HTC-Produkte („HTC-Biokohlen“) sind in der Regel hinsichtlich ihrer **Hauptbestandteile** und **Brennwerte** als braunkohleartig zu bezeichnen.

- Kohlenstoffeffizienz

Die **Kohlenstoffeffizienz** der HTC, also das Ausmaß des Verbleibs des **Kohlenstoffs in der festen** Phase (den HTC-Biokohlen), hängt von den Substraten, den Versuchsbedingungen, den nachfolgenden Entwässerungsverfahren sowie den durch den Einsatzzweck definierten Anforderungen ab.

Entwässerungsverhalten

Fest-Flüssig-Separation



Methode:

Fest-Flüssig-
Separation
mittels
Saugfiltration

Wassergehalte
HTC-Bioabfälle:

55 – 70 %

Entwässerungsverhalten

Entwässerungsversuch - 1



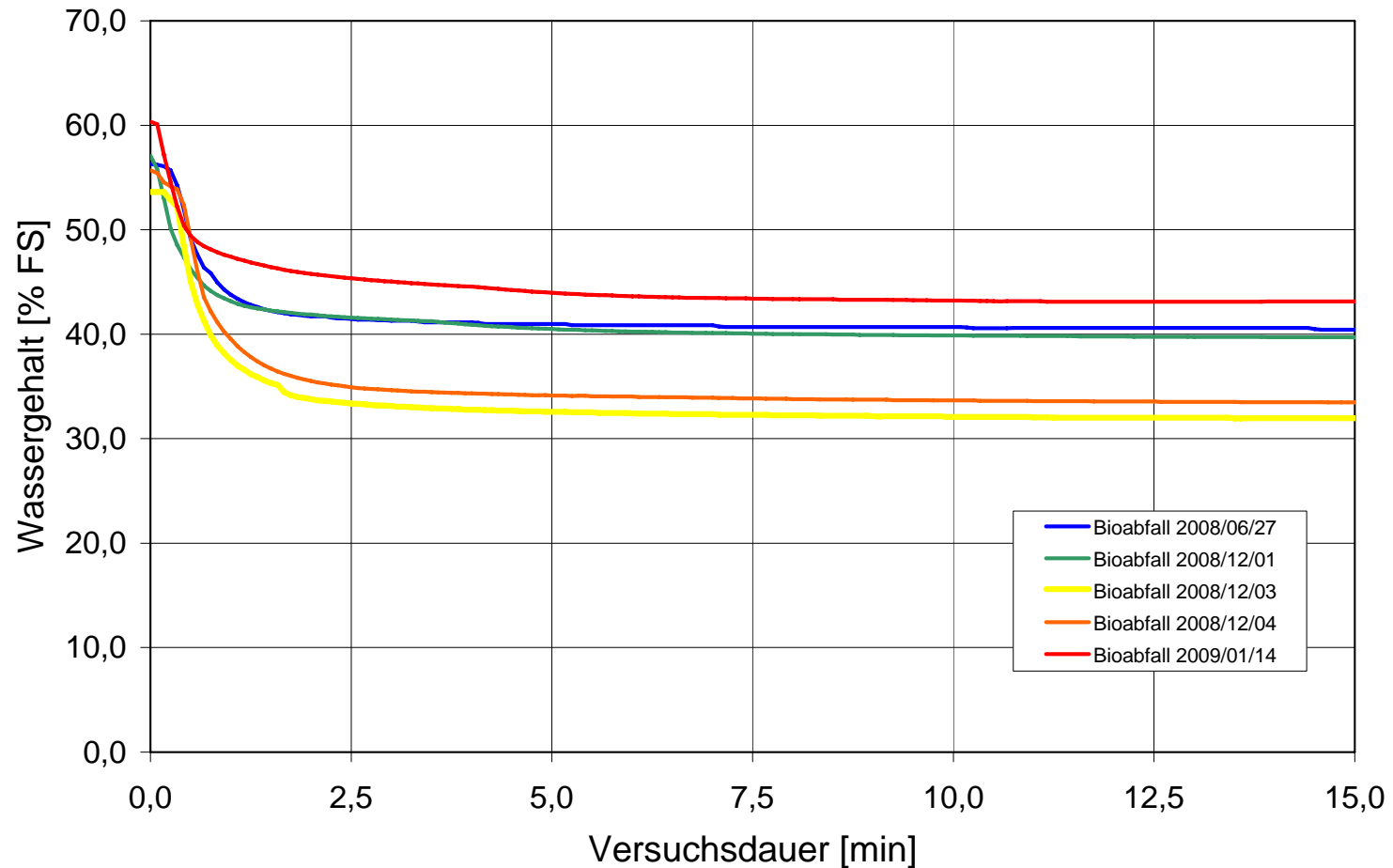
- Zylinder \varnothing 8,0 cm
- Druck ca. 15 bar
- Füllhöhe 3,1 cm
- Probenmasse ca. 160 g



Versuchsaufbau zur Bestimmung des Entwässerungsverhaltens

Entwässerungsverhalten

Entwässerungsversuch - 2



Untersuchungen der flüssigen Phase

Vorbemerkung

Untersuchungen der flüssigen Phase

Professor Dr.-Ing. Joachim Fettig

Fachgebiet Wassertechnologie

Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter

Untersuchungen der flüssigen Phase

Analyse der flüssigen Phase - 1

- Eigenschaften des Filtrats

- pH-Wert:	3,7 – 7,2	(4,05 [-])
- BSB:	10.000 – 42.000 mg/l	(28.500 mg/l)
- TOC:	9.000 – 36.100 mg/l	(16.400 mg/l)
- CSB:	24.200 – 68.500 mg/l	(46.850 mg/l)
- NO ₃ -N:	2,9 – 58 mg/l	(16,4 mg/l)
- NH ₄ -N:	3,4 – 4,1 mg/l	(3,8 mg/l)
- PO ₄ -P:	0,2 – 47 (550) mg/l	(2,4 mg/l)

(Klammerwerte: Median)

Untersuchungen der flüssigen Phase

Dynamischer Abbautest - 1

- Methode

- kontinuierliche betriebene **aerobe Laborkläranlage**
- langsame Steigerung der Zugabe von verdünntem Filtrat
- **niedrige Schlammbelastung** (0,15 - 0,30 g CSB/(g TS · d))
- Volumen Belebungsstufe 12 l, Versuchsdauer 42 d

- Untersuchtes Material

- Filtrat des Standardsubstrats II
- verdünnt auf einen CSB ~ 8.000 mg/l
- Zugabe von Nährsalzen

Untersuchungen der flüssigen Phase

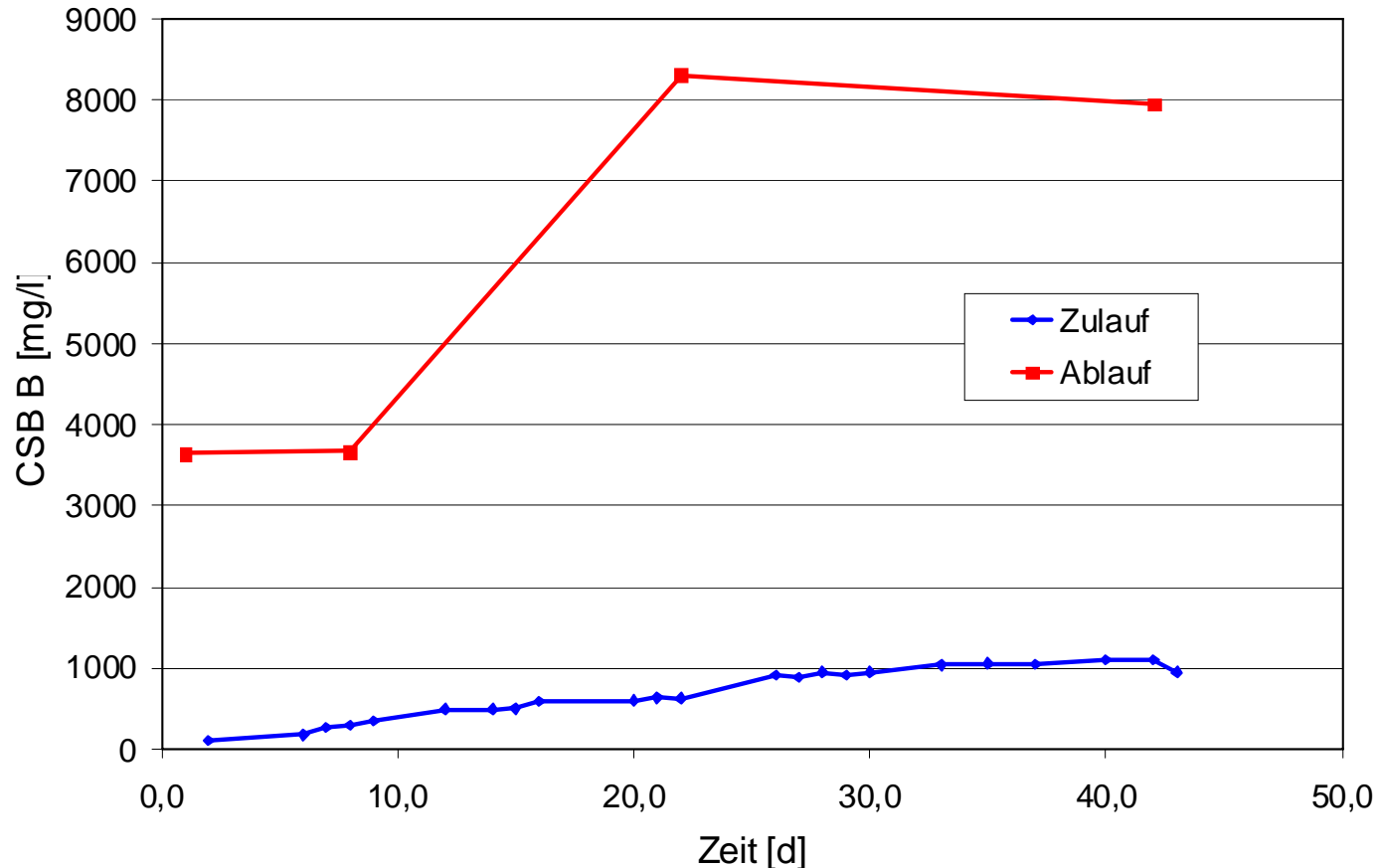
Dynamischer Abbautest - 2



Versuchsaufbau der Laborkläranlage

Untersuchungen der flüssigen Phase

Dynamischer Abbautest - 3



CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf

Untersuchungen der flüssigen Phase

Adsorbierbarkeit an Aktivkohle - 1

- Methode
 - Aufnahme von **Adsorptionsisothermen**
 - Zugabe von Pulveraktivkohle zum Filtrat
 - Kontaktzeit 72 h
- Untersuchtes Material
 - biologisch behandeltes Filtrat des Standardsubstrats I
 - Probenvolumen 0,2 l, zwei Anfangskonzentrationen
 - Zugabemenge Aktivkohle 0,04 – 3 g

Untersuchungen der flüssigen Phase

Adsorbierbarkeit an Aktivkohle - 2



Versuche zur Adsorption mit Pulveraktivkohle



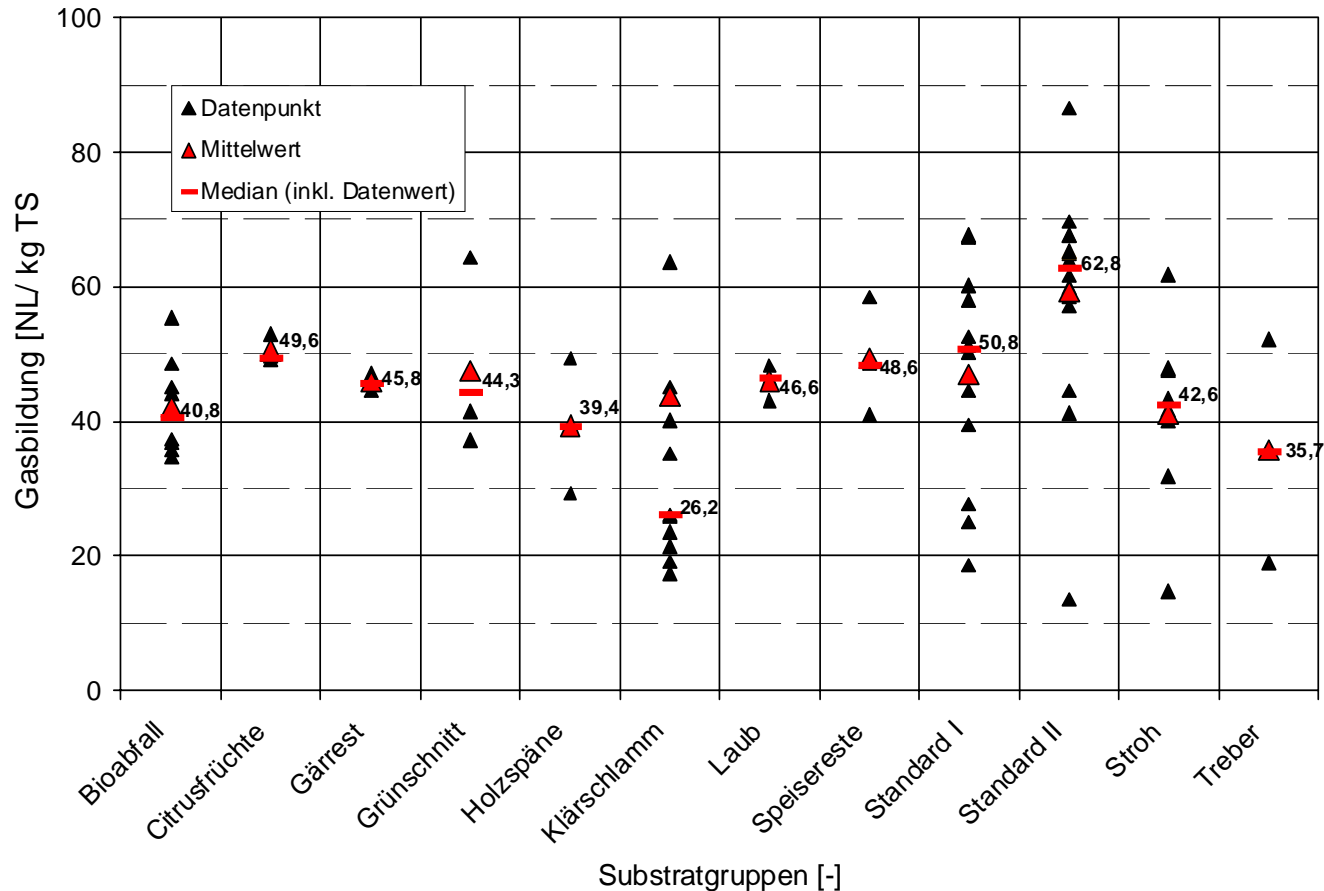
Untersuchungen der gasförmigen Phase

Gasbildung und Hauptkomponenten

- Gasvolumen bei Bioabfällen
 - absolut: 90 - 190 NL/Versuch
 - spezifisch: 35 - 44 NL/kg TS Input
- Gaszusammensetzung bei Bioabfällen
 - dominierend CO₂ (ca. 90 %)
 - geringe Gehalte (2 - 4 %) von Kohlenwasserstoffen
 - Restgehalte von N₂ (aus der Luft)

Untersuchungen der gasförmigen Phase

Spezifische Gasbildung



Spezifische Gasbildung verschiedener Substratgruppen

Aktuelle Arbeiten

Energetische Nutzung organischer Abfälle - Teil 1

- BMBF-Projekt, Förderlinie FHprofUnd

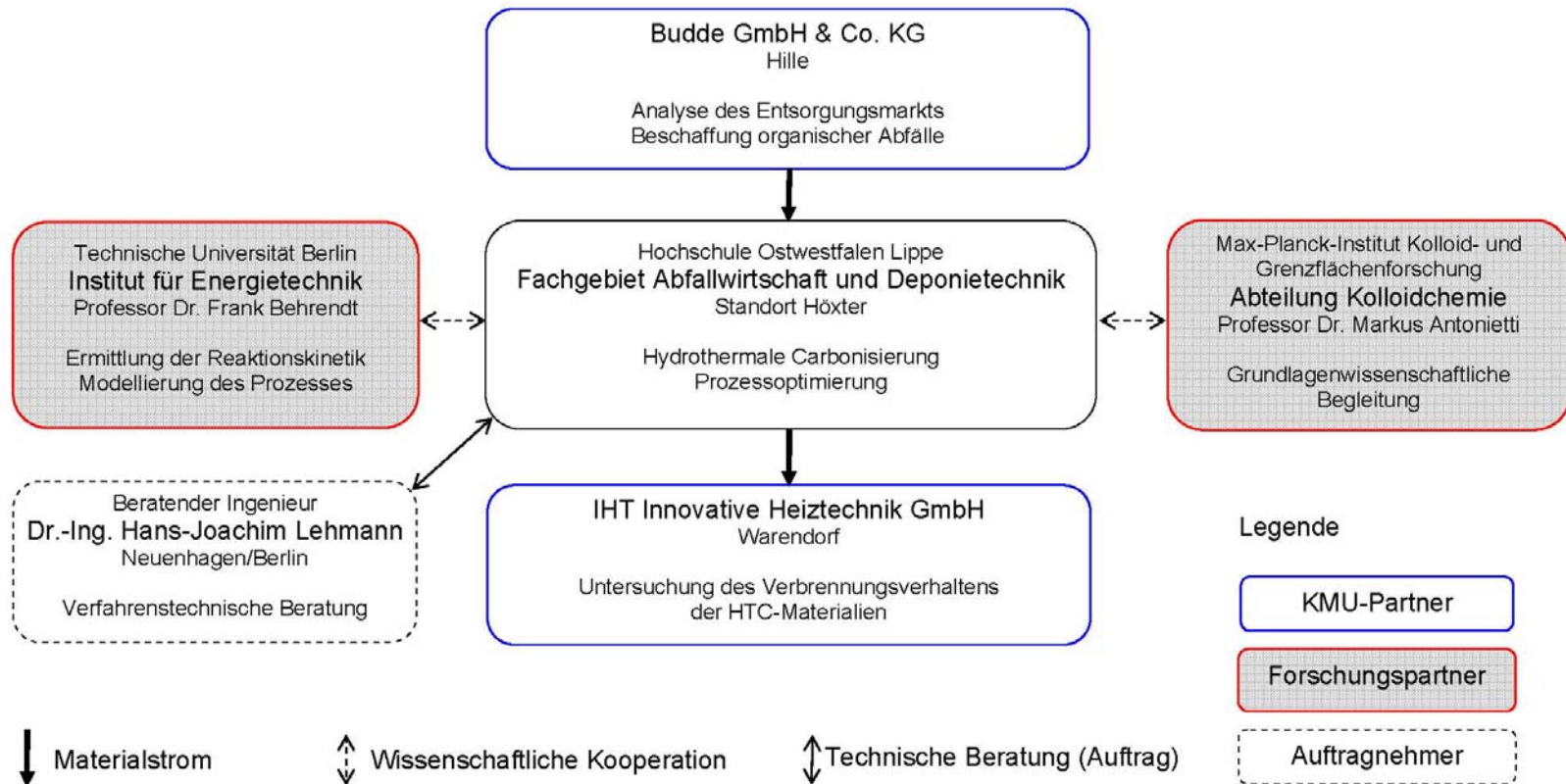
Verbesserte **energetische Nutzung** organischer **Industrieabfälle**
durch Hydrothermale Carbonisierung

- Laufzeit: 3 Jahre, ab 01.07.2009
- Ansprechpartner: Dipl.-Ing. **Dennis Blöhse**
- Ziel:

Gezielte Prozessführung der HTC organischer Industrieabfälle
zur **Herstellung** von **HTC-Biokohle** zur energetischen Nutzung ||

Aktuelle Arbeiten

Energetische Nutzung organischer Abfälle - Teil 2



Projektstruktur

Aktuelle Arbeiten

Energetische Nutzung organischer Abfälle - Teil 3

Ausgangssituation



- Ergebnisse DBU-Projekt
 - freigesetzte Energie
Bioabfall **2,0 – 4,5 MJ/kg TS**
 - sonst bis zu 5,0 MJ/kg TS
 - zu beachten:
 - Arbeitsschutz
 - Prozessführung
- energetische Nutzung
grundsätzlich möglich

Aktuelle Arbeiten

Energetische Nutzung organischer Abfälle - Teil 4

- Arbeitsprogramm
 - **Auswahl** organischer **Industrieabfälle**
(Vorauswahl, Test im 25-L-Reaktor)
 - Bau und Betrieb eines **quasi-kontinuierlichen Reaktors**
(Nachweis der Energieautarkie, Optimierung des HTC-Prozesses)
 - Ermittlung **verfahrenstechnischer Parameter** für Großanlage
(Reaktionskinetik, Energieeffizienz, Anlagenparameter)
 - Untersuchung des **Verbrennungsverhaltens**
(Brennstoffeigenschaften, Verbrennungsverhalten, Abgastests)

Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 1

- DBU-Projekt

Rezyklierung organischer Abfälle nach Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) auf landwirtschaftlichen Flächen zur Bodenverbesserung und C-Sequestrierung

- Laufzeit: 3 Jahre, ab 01.04.2009

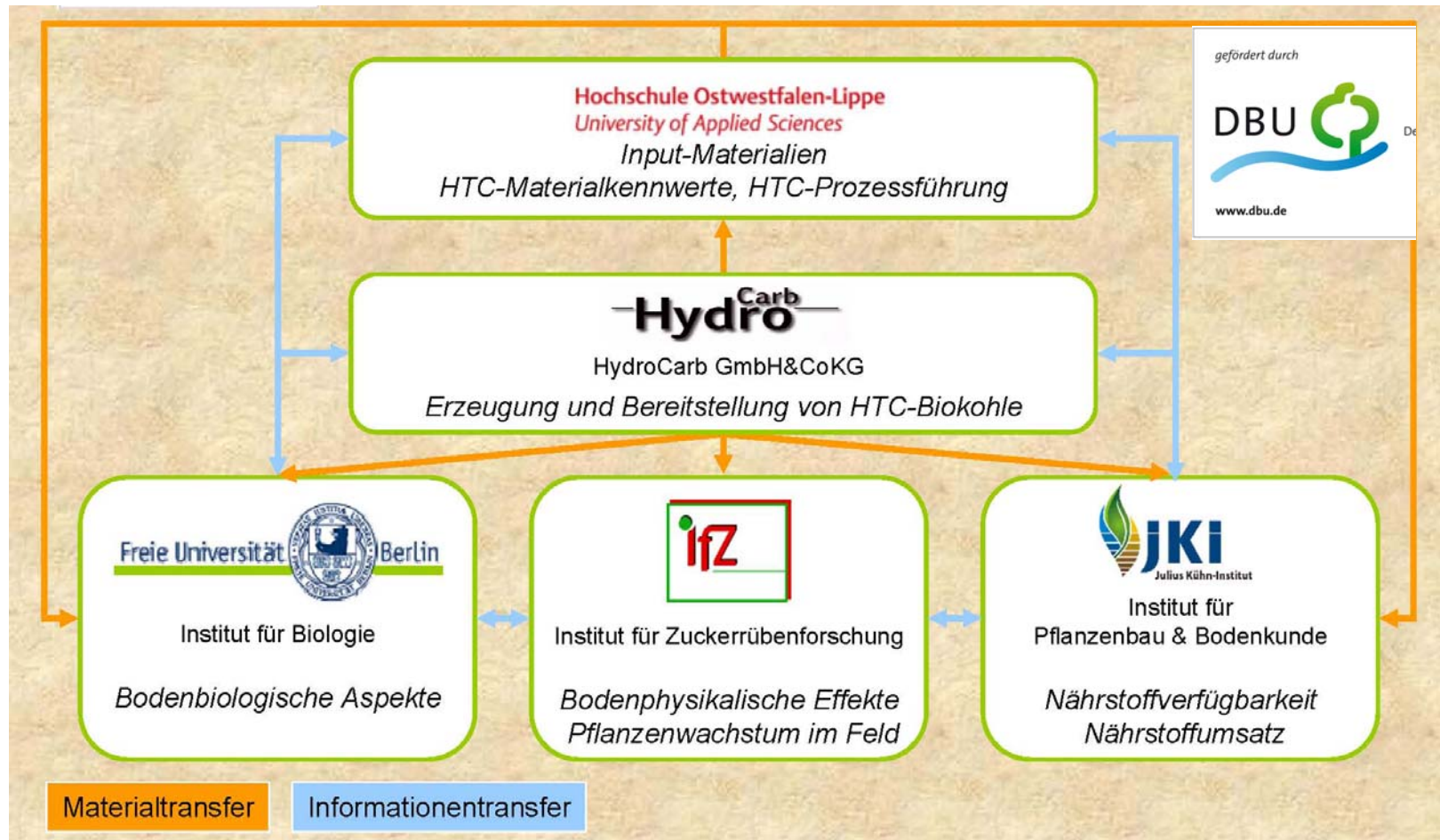
- Ansprechpartnerin: Dipl.-Ing. Anika Stab

- Ziel

Umfassende Prüfung der agronomisch-ökologischen Eigenschaften von HTC-Biokohle zur landbaulichen Verwertung. ||

Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 3



Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 4

- Arbeiten des FG Abfallwirtschaft & Deponietechnik
 - Auswahl der Input-Materialien
 - Optimierung der **Prozessführung**
 - Bestimmung von **HTC-Materialkennwerten**
- Bestimmung von HTC-Materialkennwerten
 - orientierende **Pflanzversuche**
 - Auslaugverhalten und **Nährstoffhaltekapazität**
 - kurzzeitiges **Abbauverhalten**
 - Wasserhaltekapazität

Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 5

Orientierende Pflanzversuche

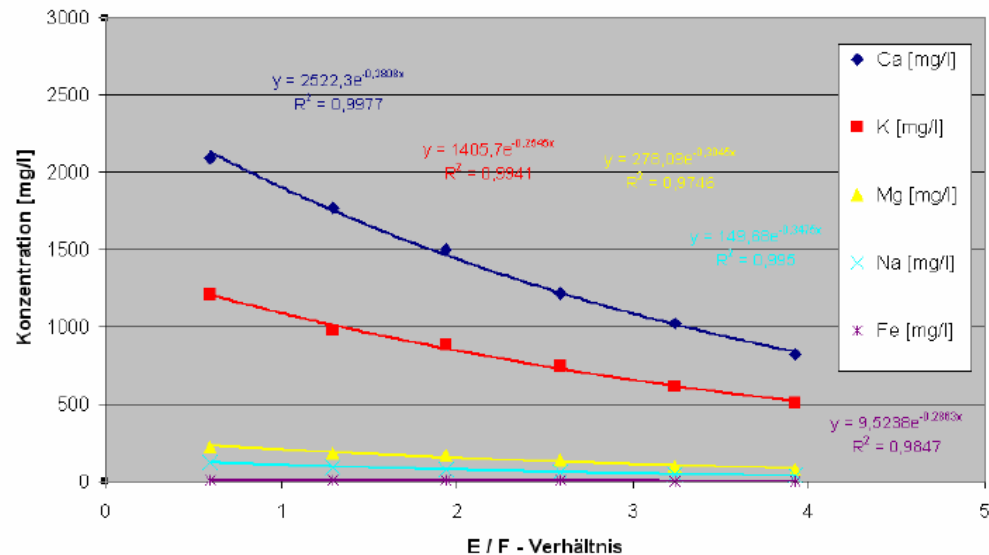


- Methode
 - 1000 cm³ Pflanztöpfe
 - Ackerboden
 - Sommergerste
 - 25 Samen, 1 cm überdeckt
 - 5 Wiederholungen
- Dauer 21 d
- 2 Ernten

Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 6

Auslaugverhalten und Nährstoffhaltekapazität



- Methode

- Säulenversuche
- \varnothing 120 mm, h = 20 cm
- Beregnung mit **6 · 60 mm/h**

Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 7

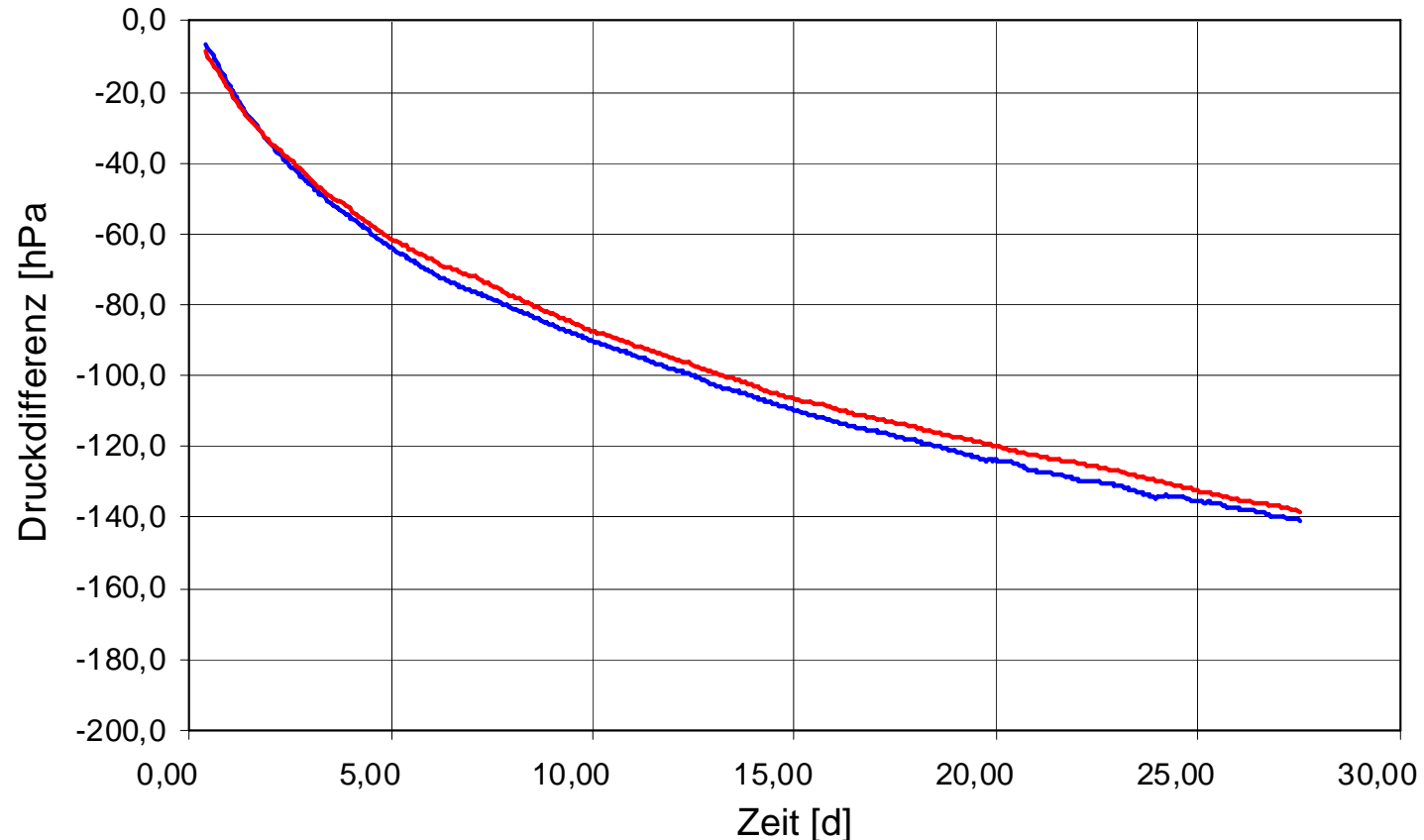
Kurzzeitiges Abbauverhalten



- Methode
 - Bestimmung der **Atmungsaktivität** AT_{28}
 - SENSOMAT-System
 - **Animpfung** mit **Kompost**
 - je 3 Wiederholungen
 - Auswertung in Abhängigkeit von der Probeneinwaage
 - „**Aufstockungsmethode**“

Aktuelle Arbeiten

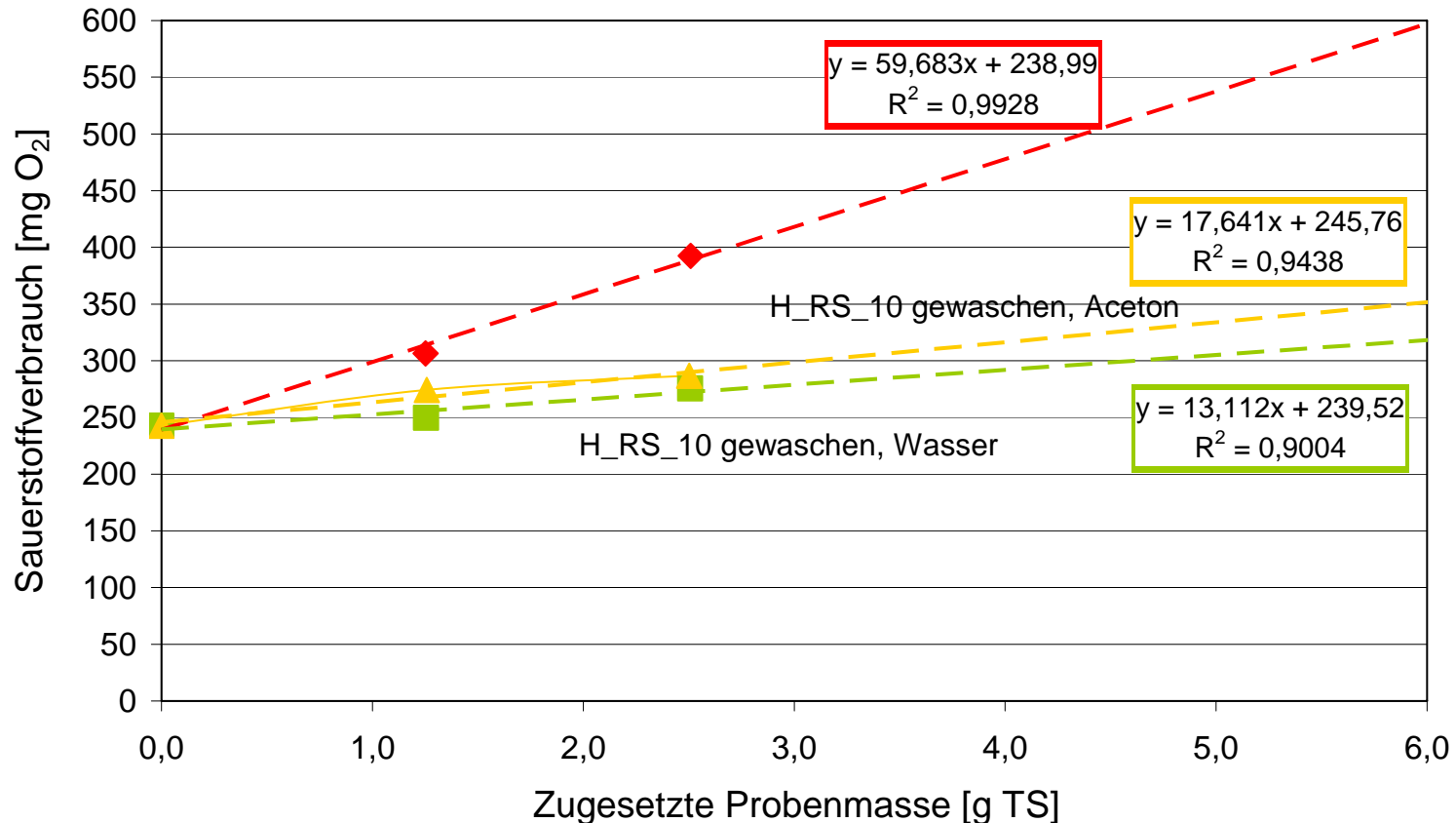
Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 8



Beispiel für Sauerstoffverbrauchskurven

Aktuelle Arbeiten

Landbauliche Verwertung von HTC-Biokohle - Teil 9



Aerober Abbautest nach AT₂₈-Aufstockungsmethode

Adressen

Professor Dr.-Ing. Hans-Günter Ramke

Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Standort Höxter
Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik
Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik
An der Wilhelmshöhe 44, 37671 Höxter
Tel. 05271/687-130; Telefax 05271/687-200
E-Mail hans-guenter.ramke@hs-owl.de
Web <http://www.hs-owl.de/fb8/fachgebiete/abfallwirtschaft/>