

GI NRW: Fachforum Ressourcen – Wasser, Gelsenkirchen, 30.11.2017

Entwicklung eines mehrstufigen Verfahrens zur Behandlung von Prozesswasser aus der Hydrothermalen Carbonisierung von organischen Reststoffen

Prof. Dr.-Ing. Joachim Fettig

Hochschule OWL, FB Umweltingenieurwesen

Übersicht

1. Projektkonsortium
2. Was ist die "Hydrothermale Carbonisierung (HTC)"?
3. Charakteristika und Inhaltsstoffe des Prozesswassers
4. Verfahrenstechnische Analysen
5. Behandlungskonzept
6. Ergebnisse der praktischen Untersuchungen
7. Fazit und Ausblick

Projektkonsortium

Ziel: **Entwicklung eines Behandlungskonzeptes für HTC-Prozesswasser**

Laufzeit: 2 Projekte über je 2 Jahre (2011-2013 und 2015-2017)

Förderung: Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Projektpartner: Hochschule OWL, Campus Höxter, Fachgebiet Wassertechnologie
Hochschule OWL, Campus Detmold, Labor für Siedlungswasserwirtschaft
Hochschule OWL, Campus Höxter, Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik
Brauerei Allersheim GmbH, Holzminden
Biogas Wegmann GmbH & Co. KG, Möhneseesee
BEM Biomasse, Energie, Maschinenring GmbH, Willebadessen
EnviroChemie GmbH, Roßdorf

Was ist die „Hydrothermale Carbonisierung“?

Prinzip:

Thermische Umsetzung organischer Feststoffe in einer wässrigen Suspension

Reaktionsbedingungen:

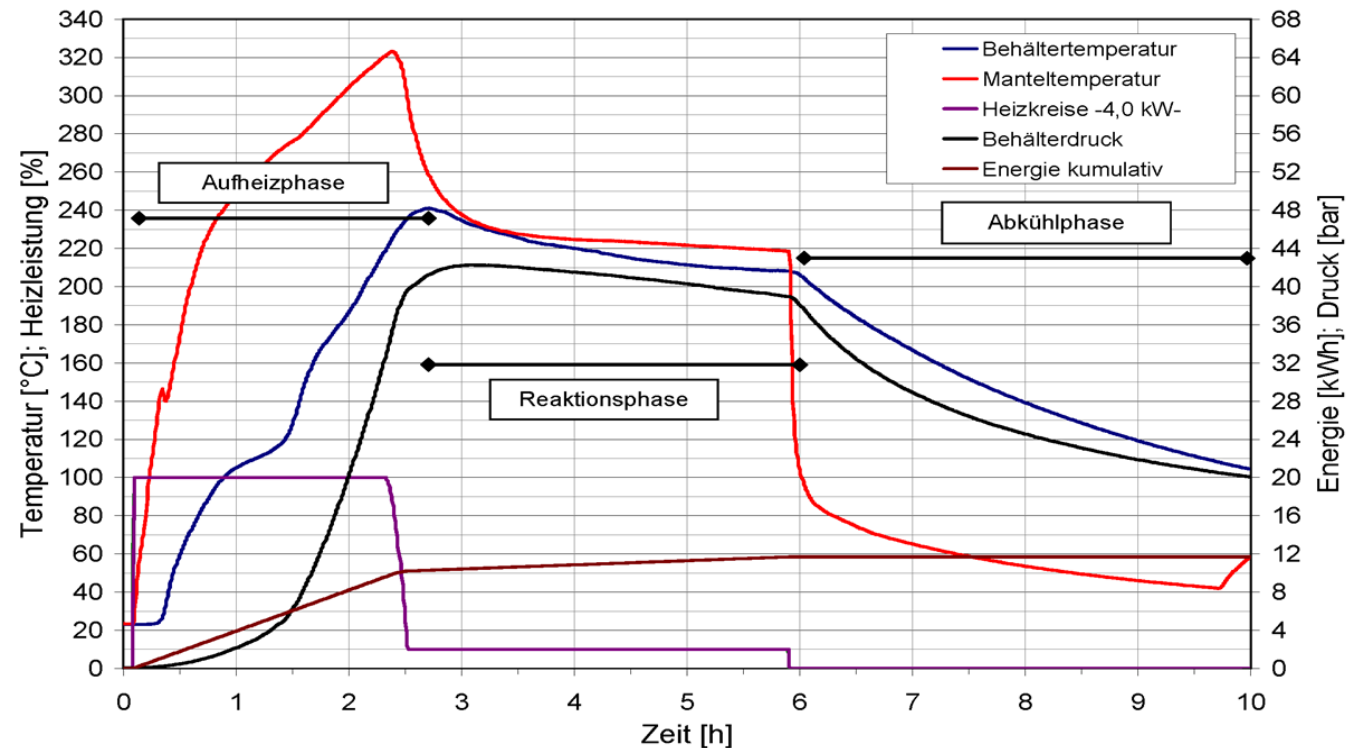
$T = 180 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$

$p = 15 - 60 \text{ bar}$

$t_{\text{gesamt}} \leq 16 \text{ h}$

$t_{\text{reaktion}} = 3 - 4 \text{ h}$

Typischer Temperaturverlauf der
Hydrothermalen Carbonisierung
(Blöhse, 2016)



Was ist die „Hydrothermale Carbonisierung“?

Chemische Prozesse während der HTC:

- Hydrolyse → Aufspaltung von Makromolekülen
- Dehydratisierung
- Decarboxylierung

Folge: Verringerung der H/C- und O/C-Verhältnisse im Feststoff (Inkohlung)

Nach der Reaktionsphase können noch Polymerisations- und Kondensationsreaktionen in der wässrigen Suspension ablaufen.

Produkte der HTC:

1. Biokohle mit 70 – 80 % des Kohlenstoffs aus dem Ausgangsmaterial
2. Prozesswasser mit 15 – 25 % des Kohlenstoffs aus dem Ausgangsmaterial
3. Abgas mit ca. 5 % des Kohlenstoffs aus dem Ausgangsmaterial

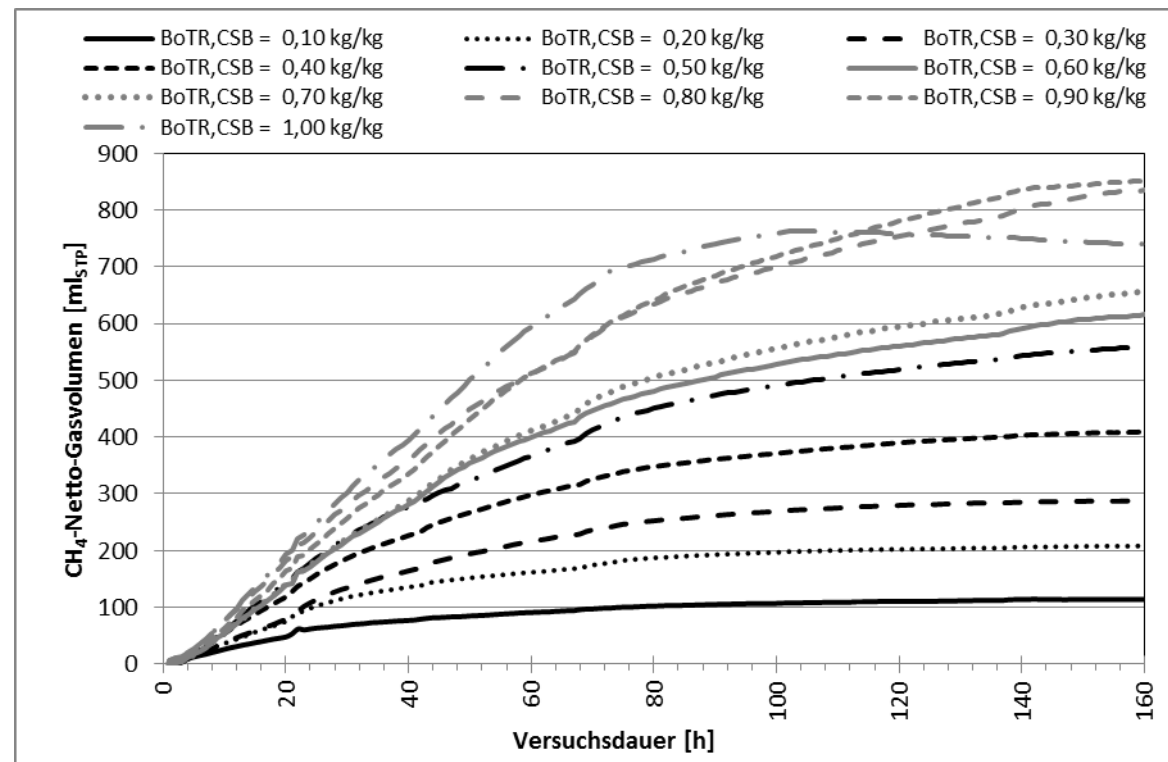
Charakteristika und Inhaltsstoffe von Prozesswässern

Ausgangsmaterial	pH (-)	Leitfähigkeit (mS/cm)	C _{CSB} (mg/l)	C _{TOC} (mg/l)	C _{NH4-N} (mg/l)	C _{PO4-P} (mg/l)
Feinmulch	4,71	8,36	31.840	11.880	23	23
Biertreber	4,57	8,92	56.820	19.960	870	680
Gärreste pH = 8	8,00	35,6	23.080	9.480	3.770	98
Gärreste pH = 4	4.46	49,1	18.950	7.500	4.610	1.120

- Charakteristika:
- **Hoher Anteil organischer Stoffe** (CSB/TOC = 2,3 – 2,7)
 - Niedriger pH-Wert (i.d.R. 4 – 5)
 - Hoher Salzgehalt (8 – 40 fach höher als im Frischwasser)
 - **Variable Nährstoffgehalte**, abhängig vom Ausgangsmaterial

Verfahrenstechnische Analysen (1)

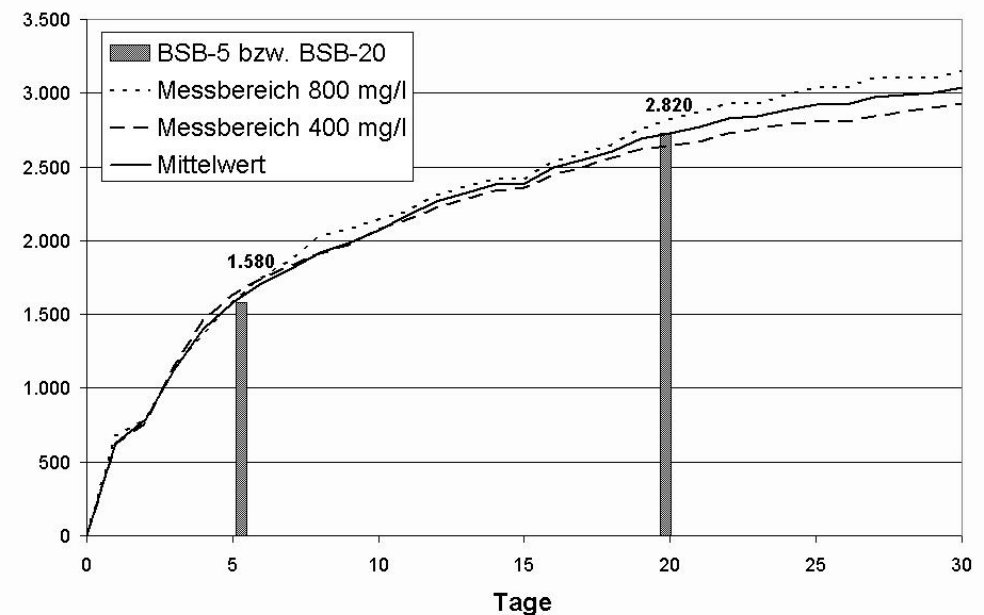
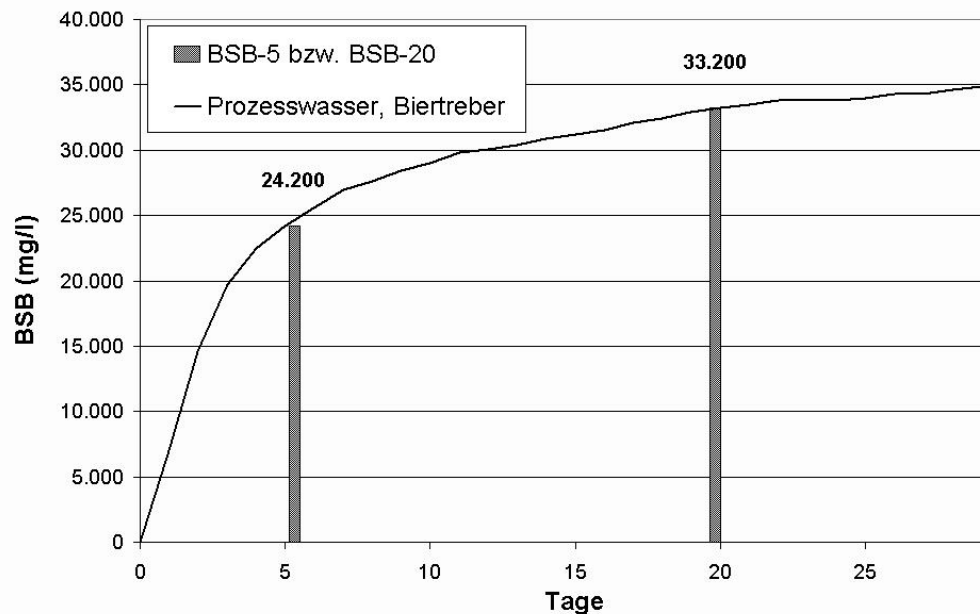
- Prozesswässer sind prinzipiell **anaerob abbaubar**. In Batchtests beträgt die CSB-Elimination allerdings nur 10 – 60%.



Methangas-Summenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch

Verfahrenstechnische Analysen (2)

- Die rein **aerobe Abbaubarkeit** ist mit einer CSB-Elimination von 60 – 70 % in Batch-Tests als gut anzusehen. Auch anaerob vorbehandelte Prozesswässer können aerob weiter gereinigt werden.



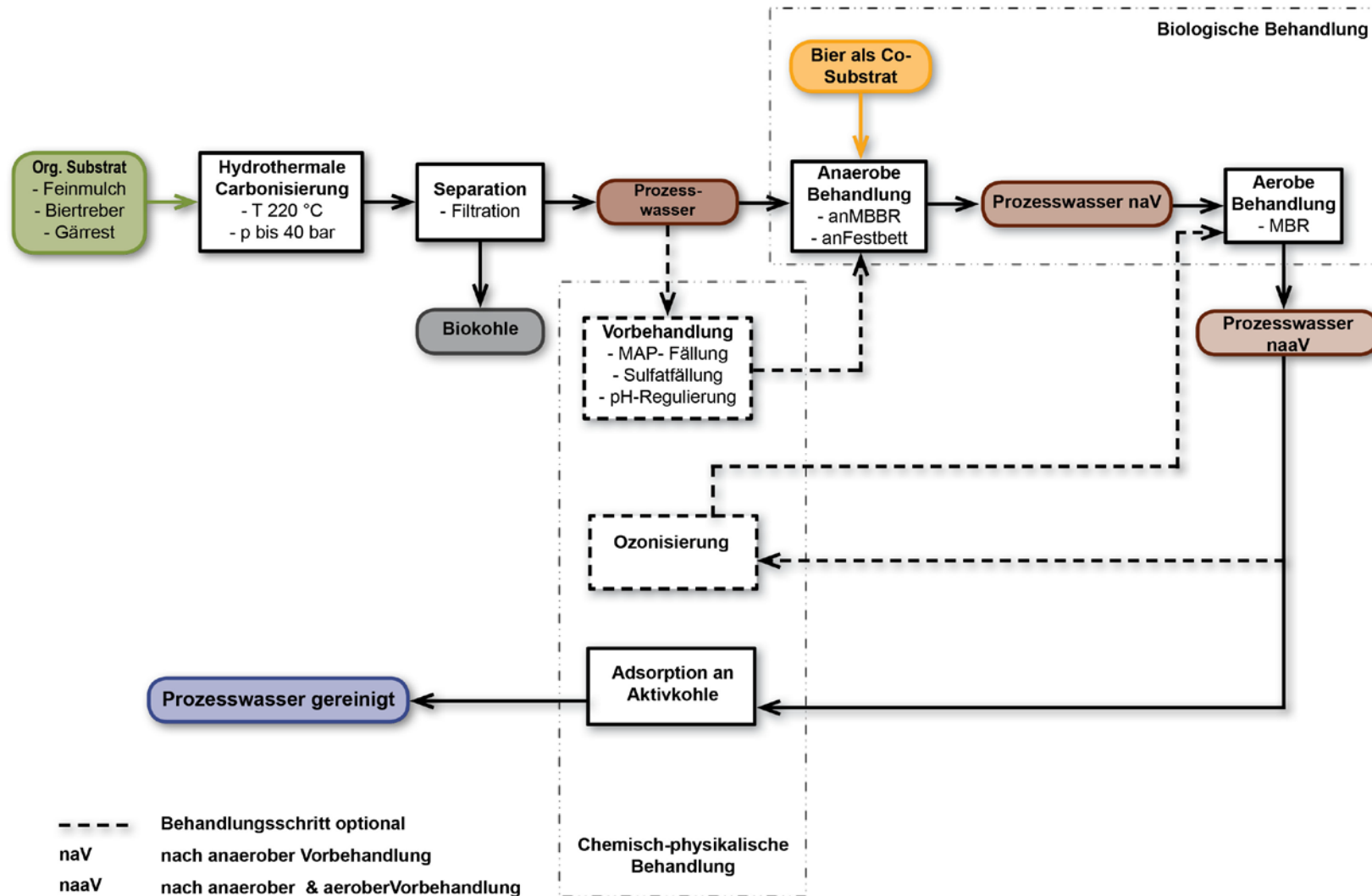
Nachweis der aeroben Abbaubarkeit von Prozesswasser: BSB-Test mit nicht vorbehandeltem Filtrat (links) und dem Ablauf eines Anaerobreaktors (rechts)

Verfahrenstechnische Analysen (3)

- Die organischen Stoffe im Prozesswasser sind in begrenztem Umfang mit Eisensalzen **flockbar**. Diese Eigenschaft wird durch eine biologische Vorreinigung geringfügig verbessert.
- Ohne Vorbehandlung weisen sie nur eine mäßige **Adsorbierbarkeit** an Aktivkohle mit einer hohen nicht-adsorbierbaren Fraktion auf. Nach einer biologischen Vorreinigung sind die verbleibenden Stoffe sehr gut adsorbierbar.



Behandlungskonzept



Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (1)

- Die **Nährstoffrückgewinnung** gelingt mit hohen Wirkungsgraden. Dabei sind drei Fälle zu unterscheiden:

- I. Hohe Phosphor- und Stickstoffgehalte
⇒ MAP-Fällung durch Zugabe von Magnesiumsalzen und pH-Anhebung

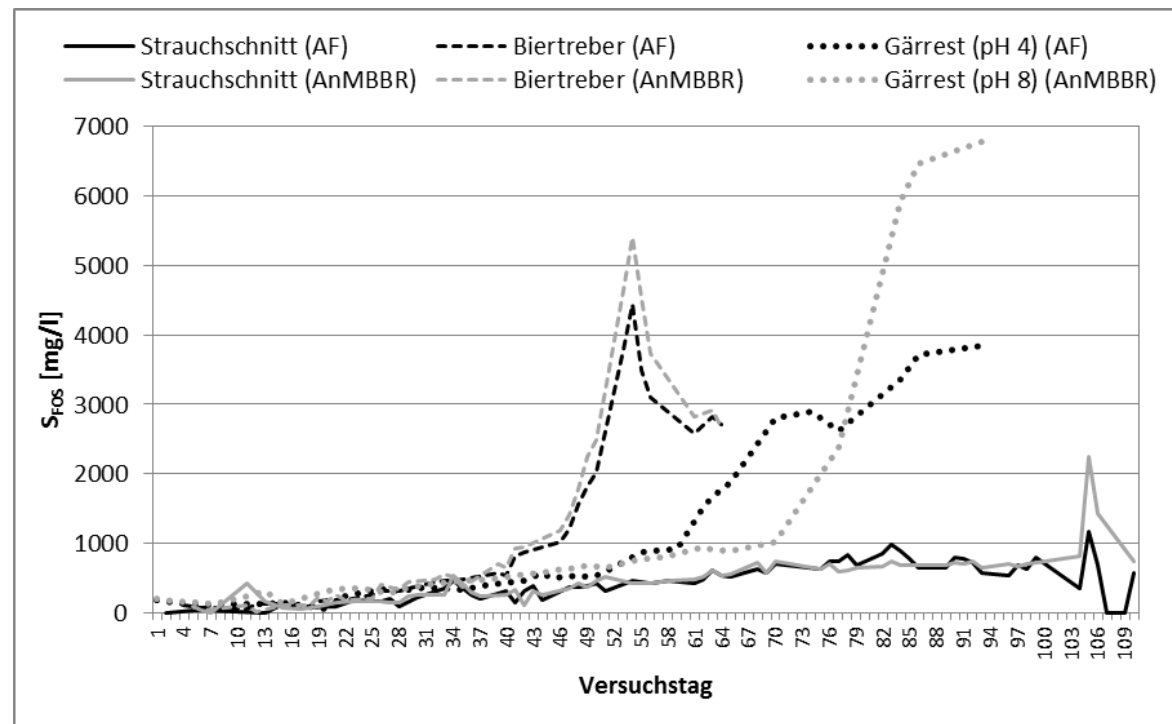


MAP aus Gärreste-Prozesswasser

- II. Niedrige Phosphor-, aber hohe Stickstoffgehalte
⇒ Ammoniakstrippung nach pH-Anhebung, nachfolgend NH_3 -Absorption
- III. Niedrige Phosphor- und Stickstoffgehalte
⇒ keine Rückgewinnung

Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (2)

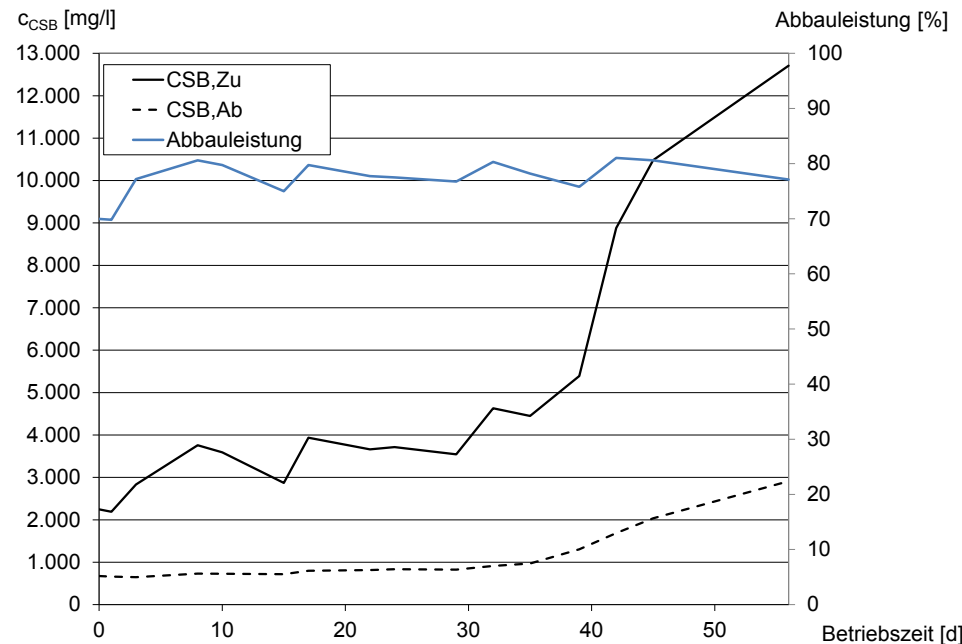
- Der **anaerobe Abbau** im kontinuierlichen Versuch ist zunächst stabil; nach 50 – 100 Tagen kommt es zum Zusammenbruch der Biozönose.



Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren in zwei parallel betriebenen
Versuchsreaktoren

Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (3)

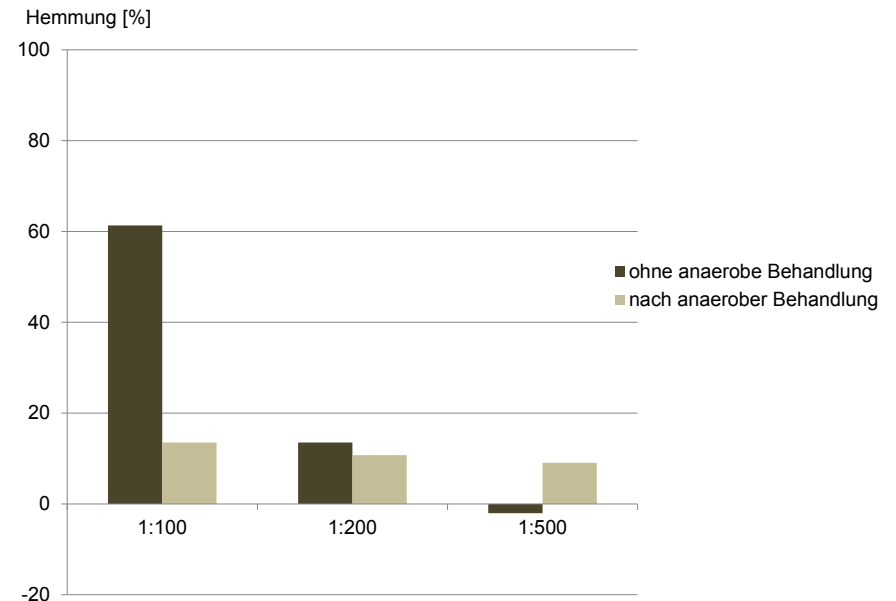
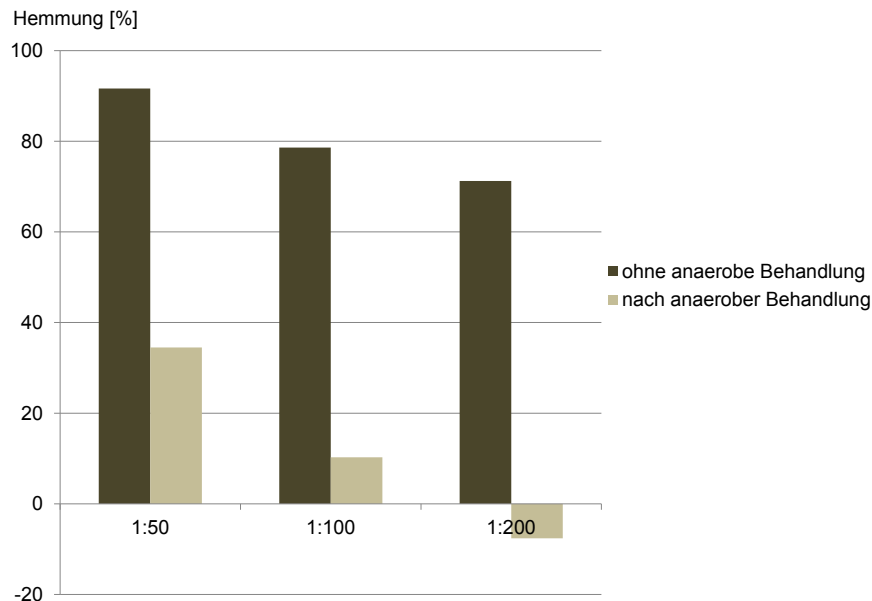
- Ein **rein aerobe** Behandlung von Prozesswasser ist mit einer Abbauleistung von $> 70\%$ stabil möglich. Bei anaerober Vorbehandlung liegen die CSB-Abbaugrade bei 58% bis 68% .



CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf eines MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Biertreber-Prozesswasser **ohne** anaerobe Vorbehandlung

Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (4)

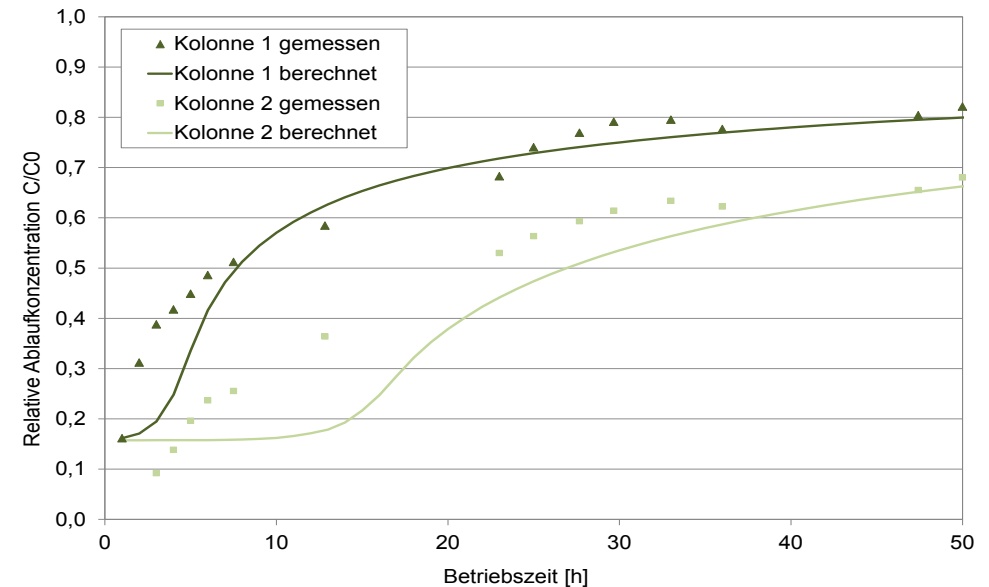
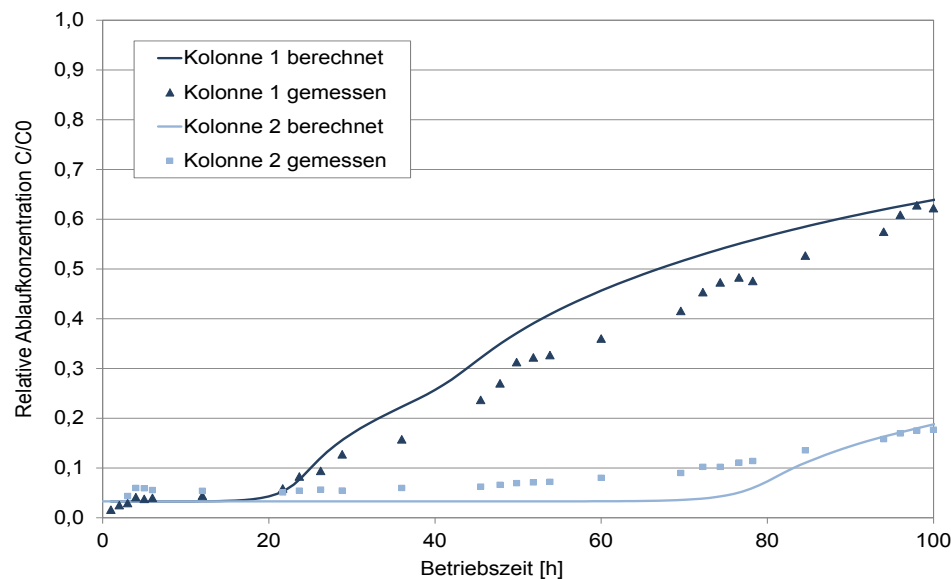
- Batch-Versuche zeigen, dass die Prozesswässer Stoffe enthalten, welche die Nitrifikation stark hemmen. Durch anaerobe Behandlung wird dieser Effekt verringert, aber nicht vollständig beseitigt.



Nitrifikationshemmung durch Biertreber-Prozesswasser (links) und Gärreste-Prozesswasser (rechts) vor und nach anaerober Vorbehandlung

Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (5)

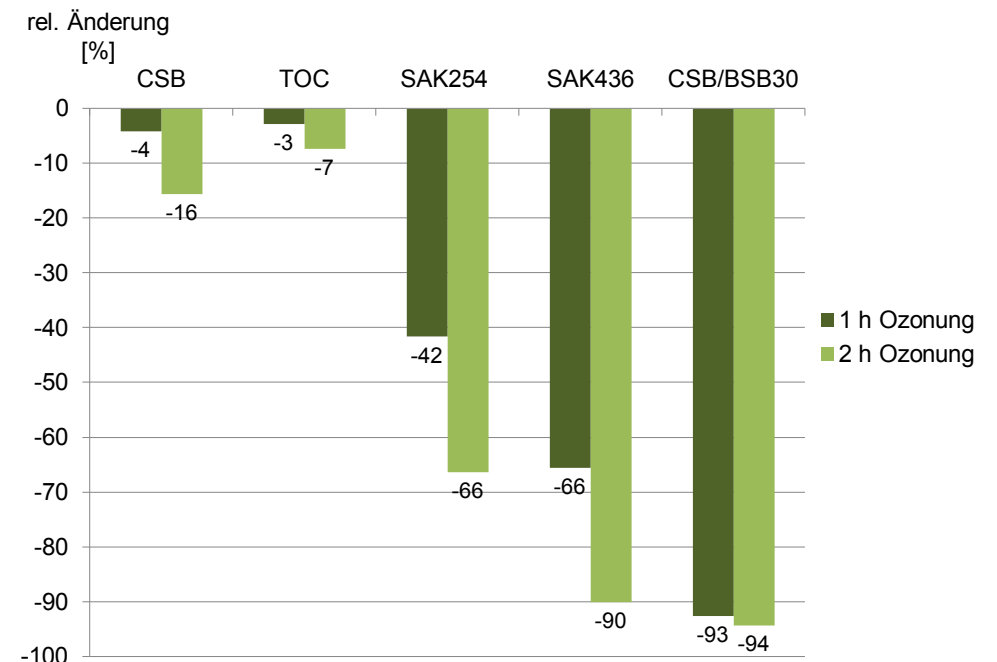
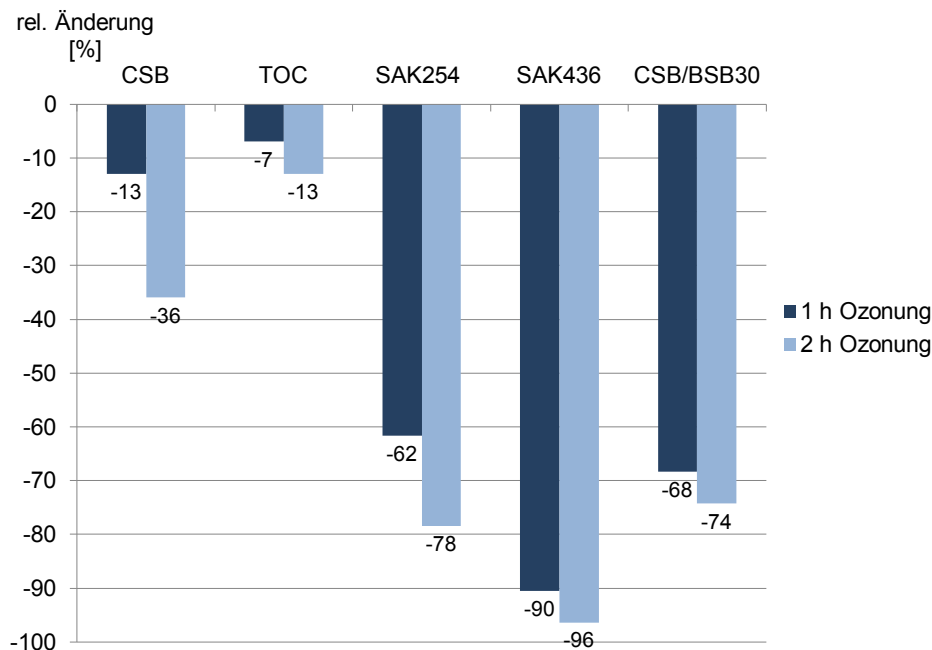
- Die refraktären organischen Stoffe in Biertreber-Prozesswasser ($M_W \approx 790 \text{ g/mol}$) sind gut adsorbierbar, die in Feinmulch-PW ($M_W \approx 10.900 \text{ g/mol}$) dagegen nicht.



Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchkurven für Biertreber-PW (links) und Feinmulch-PW (rechts), jeweils nach biologischer Vorbehandlung

Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (6)

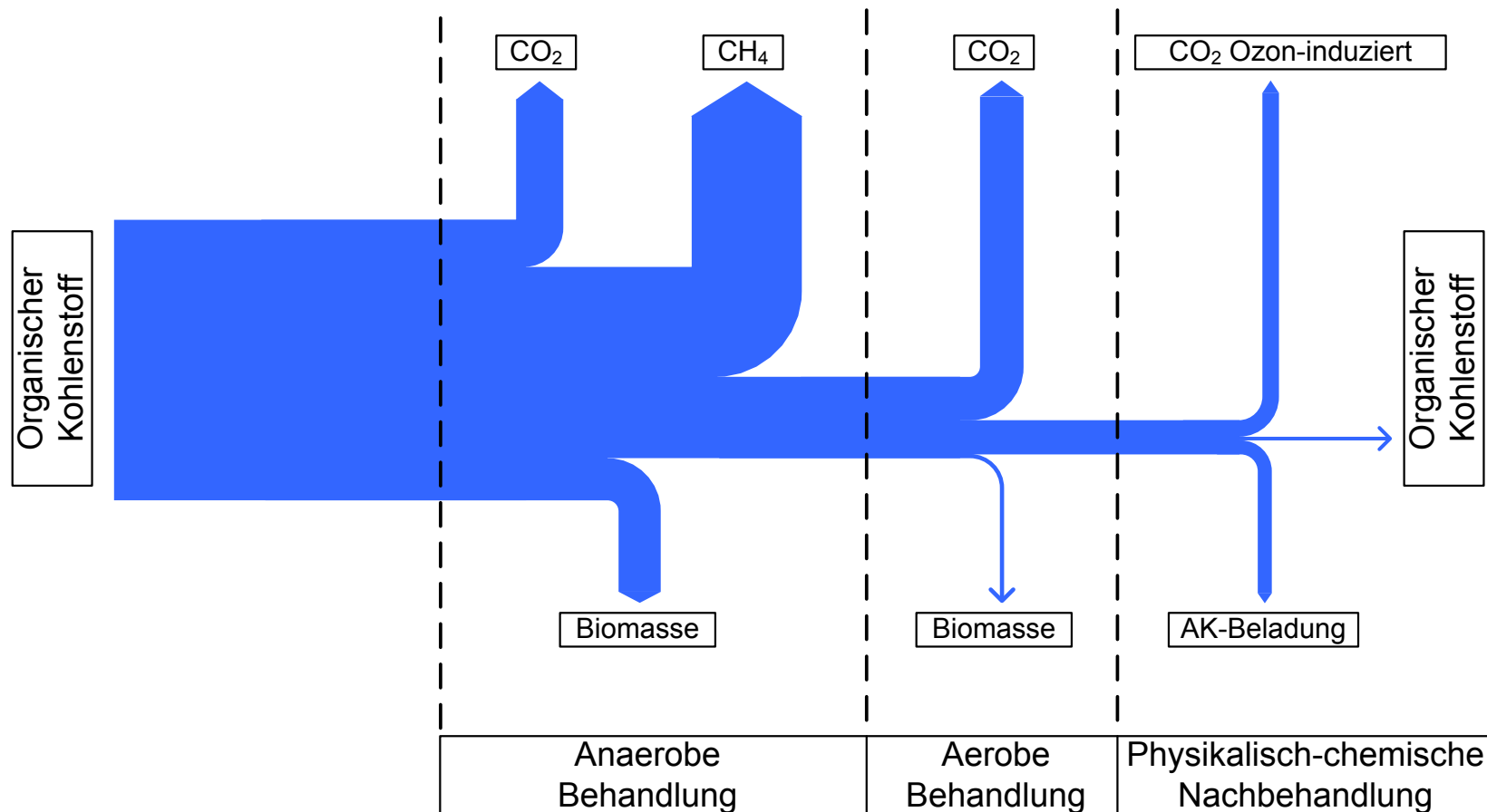
- Die refraktären organischen Stoffe in Biertreber-Prozesswasser werden durch Ozon weniger stark verändert als die in Feinmulch-PW.



Relative Änderung der Parameter CSB, TOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆ und CSB/BSB₃₀ nach ein bzw. zwei Stunden Ozonung für Biertreber-PW (links) und Feinmulch-PW (rechts)

Ergebnisse der praktischen Untersuchungen (7)

- Bilanzierung des Kohlenstoffverbleibs (Feinmulch-Prozesswasser)



Fazit und Ausblick (1)

- Die Prozesswässer weisen hohe Konzentrationen an organischen Stoffen auf. Sie haben auch ein **hohes ökotoxisches Potenzial**, das vermutlich durch (unbekannte) Spurenstoffe verursacht wird.
- In Langzeit-Batchtests und Langzeit-Kolonnenversuchen zeigt sich, dass ein **stabiler anaerober Abbau nicht möglich** ist. Die dafür verantwortlichen Störstoffe müssen erst noch identifiziert und **vorab entfernt** werden, um das Behandlungskonzept realisieren zu können.
- Aus energetischen Gründen ist eine **Anaerobstufe unverzichtbar**. Durch Vorfällung und anaerob-aerobe Behandlung können 84-96 % des CSB entfernt werden, bei rein aerober Behandlung (von Biertreber-Prozesswasser) ist der Abbaugrad um rund 12 % niedriger.
- Die aerobe Nachreinigung ist unter stabilen Bedingungen möglich, allerdings gibt es auch nach einer anaeroben Vorbehandlung noch Stoffe, welche die **Nitrifikation stark hemmen**.

Fazit und Ausblick (2)

- Bei eher niedermolekularen refraktären Stoffen ist die **Adsorption an körniger Aktivkohle ein geeignetes Verfahren**, um deren Konzentration weiter zu senken. Für die zu erreichenden Restkonzentrationen gibt es derzeit aber noch keine konkreten Vorgaben.
- Bei hochmolekularen refraktären Substanzen ist die **Umwandlung in abbaubare Stoffe durch Ozonung** in Verbindung mit einer Rückführung in die Aerobstufe besser geeignet, um eine CSB-Verringerung zu erreichen.
- Für eine technische Anlage liegen die spezifischen Behandlungskosten (ohne Gutschriften) bei **32,70 €/m³ bzw. 337 €/t Biokohle**. Diese Kosten müssen bei Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen der HTC berücksichtigt werden.
- Die Mitbehandlung von Prozesswässern in kommunalen Kläranlagen dürfte problematisch sein, weil die **nitrifikationshemmenden Stoffe** eine hohe Verdünnung (große Anlagen) erfordern und der **refraktäre CSB im Ablauf** ansteigt.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Kontakt:

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
Fachgebiet Wassertechnologie

Prof. Dr.-Ing. Joachim Fettig
An der Wilhelmshöhe 44 · 37671 Höxter ·

Tel. +49 5231 687 7851

E-mail: joachim.fettig@hs-owl.de

Web: www.hs-owl.de/fb8/



Einsatzstoff



HTC-Biokohle