

# Hydrothermale Prozesse



# Inhalt



Hydrothermale Prozesse haben eine hohe Variationsbreite von Produkten, weil sie im Wasser stattfinden... **ab Seite 11**



Über die Erfahrungen beim Errichten einer HTC-Demonstrationsanlage lesen Sie **ab Seite 15**



Das Verhalten biogener Kohlen in Kleinfeuerungsanlagen ist noch wenig untersucht. Lesen Sie hier die Ergebnisse einer Vergleichsstudie des DBFZ. **ab Seite 59**

<b>Das Förderprogramm Innovationsforen</b>	<b>4</b>
<b>Grußwort</b>	<b>5</b>
<i>M. Klemm, R. Glowacki</i>	
<b>Die Strategie hinter der Innovation</b>	<b>6</b>
<i>R. Glowacki, M. Klemm</i>	
<b>Wasser - eine magische Zutat</b>	<b>11</b>
<i>A. Kruse</i>	
<b>Vom Labor zur Demonstration</b>	<b>15</b>
<i>R. Blümel</i>	
<b>HTC - eine wirtschaftliche Erfolgsgeschichte</b>	<b>19</b>
<i>Interview mit Marc Buttman (TerraNova energy GmbH)</i>	
<b>Reststoffpotenziale für hydrothermale Prozesse</b>	<b>21</b>
<i>A. Brosowski</i>	
<b>Aktuelle Anforderungen in der Klärschlammverwertung</b>	<b>25</b>
<i>Interview mit Guido Kerklies (KWL GmbH)</i>	
<b>Klärschlamm und organische Reststoffe</b>	<b>26</b>
<i>A. Schindler</i>	
<b>Möglichkeiten des Nährstoffrecyclings</b>	<b>31</b>
<i>B. Faßauer</i>	
<b>Phosphor - ein Baustein des Lebens</b>	<b>35</b>
<i>J. Grünes, M. Nelles</i>	
<b>HTP-Schlüsseltechnologie für Landwirtschaft und Gartenbau?</b>	<b>38</b>
<i>K. Wiedner</i>	
<b>Phosphat-Dünger und Kohle aus Klärschlamm</b>	<b>44</b>
<i>G. C. Becker, A. Kruse</i>	
<b>HTC-Abwässer in Kläranlagen und im Biogasprozess</b>	<b>47</b>
<i>B. Wirth, J. Mumme</i>	
<b>Klimaneutraler Brennstoff für Kraftwerke</b>	<b>51</b>
<i>J. Köchermann</i>	
<b>Brennstoff in der Zementherstellung</b>	<b>53</b>
<i>R. Glowacki</i>	
<b>Flugstromvergasung von Biokohlen aus der HTC</b>	<b>54</b>
<i>L. Briesemeister, D. Siemon, S. Fendt, H. Spliethoff</i>	

<b>HTC-Kohle in Kleinfeuerungsanlagen</b>	<b>59</b>
<i>T. Zeng, J. Khalsa, V. Lenz</i>	
<b>Biogene Kohlen in der Metallurgie</b>	<b>64</b>
<i>S. H. Freitas Seabra da Rocha, T. Steinmetzger</i>	
<b>Wunderkind hydrothermalen Prozess</b>	<b>68</b>
<i>T. M. Kläusli</i>	
<b>Holzaufschluss für die Chemikalienproduktion</b>	<b>73</b>
<i>M. Leschinsky, M. Buchmann</i>	
<b>Konversion zu flüssigen Energieträgern und Chemikalien</b>	<b>77</b>
<i>M. Kröger, N. Wilde</i>	
<b>Werkstoffliche Nutzung von HTC-Produkten</b>	<b>82</b>
<i>D. Klemm</i>	
<b>HTP-Produkte als Funktionskohlenstoff</b>	<b>85</b>
<i>C. Rodriguez Correa, A. Kruse</i>	
<b>Hydrothormaler Schadstoffabbau</b>	<b>90</b>
<i>B. Weiner, G. Riedel, R. Köhler, J. Pörschmann, F.-D. Kopinke</i>	
<b>Im kontinuierlichen Verfahren</b>	<b>95</b>
<i>G. Dericks, J. Sammeck, T. Guenther</i>	
<b>Rohstoffe aus dem Sanitärsektor</b>	<b>99</b>
<i>C. Fühner, A. Clemens</i>	
<b>Wertstoffe aus Reststoff-Biomassen</b>	<b>102</b>
<i>M. Röhrdanz, M. Wark</i>	
<b>Vapothermale Carbonisierung</b>	<b>104</b>
<i>K. Serfass</i>	
<b>Hindernisse abbauen!</b>	<b>107</b>
<i>Statement des Bundesverbandes HTC e. V.</i>	
<b>Ressourceneffizienz in der Bioökonomie</b>	<b>108</b>
<i>Gutachten von E. Gawel, G. Ludwig, N. Pannicke</i>	
<b>Zum Ende der Abfalleigenschaft</b>	<b>111</b>
<i>M. Arndt</i>	
<b>Impressum</b>	<b>114</b>



Das weltweite Potenzial hydrothormaler Prozesse ist enorm. Das hat auch die Firma AvaCO2 erkannt. **ab Seite 68**



Eine florierende Wirtschaft benötigt Stahl. Mit dem Einsatz von HTC-Kohle können in energieintensiven Industrien fossile Rohstoffe substituiert werden. **ab Seite 64**



Das Ende der Abfalleigenschaft ist ein viel diskutiertes Thema. Ein rechtliches Gutachten sorgt für Aufklärung. **ab Seite 108**

## DAS FÖRDERPROGRAMM

## Innovationsforen

Im Rahmen der BMBF-Innovationsinitiative für die Neuen Länder unterstützt das Programm „Innovationsforen“ der Programmfamilie „Unternehmen Region“ den Aufbau von regionalen Netzwerken. Zu einem klar umrissenen, innovativen Thema gilt es, eine dauerhaft tragfähige unternehmerische Kooperation zu initiieren, die als strategisches Bündnis Kompetenzen und Wettbewerbsfähigkeit der Region stärken wird. So finden im Innovationsforum relevante Partner aus den verschiedenen Disziplinen, Branchen und Institutionen einer Region zusammen, um gezielt eine strategische Entwicklung zu starten und ihre Position im Wettbewerb zu bestimmen.

Das Innovationsforum für hydrothermale Prozesse ist strategisch auf die erfolgreiche Markteinführung hydrothermaler Prozesse bzw. hydrothermal erzeugter Produkte ausgerichtet. Es bildet die Plattform, auf der sich die wichtigen Akteure entlang vielversprechender Wertschöpfungsketten miteinander vernetzen und wirken können. Der gesamte Prozess wird vom DBFZ, dem Deutschen Biomasseforschungszentrum moderiert. Dazu erhält das DBFZ Fördermittel des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, welches das große Potenzial dieser Technologie in funktionierende und industriell einsetzbare Anlagen überführen will. Dazu ist weitere Forschung und Entwicklung notwendig, denn einige Herausforderungen und Hürden müssen noch genommen werden.

Bislang wurden bzw. werden 156 Innovationsforen gefördert. Jährlich kommen weitere Foren hinzu, die jeweils mit einem Förderhöchstbetrag von 85.000 Euro (neue Initiativen) bzw. 40.000 Euro (bestehende, bereits geförderte Innovationsbündnisse) für maximal sechs Monate unterstützt werden.

[www.unternehmen-region.de/de/162.php](http://www.unternehmen-region.de/de/162.php)



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

INNOVATIONSFOREN  
UNTERNEHMEN  
Die BMBF-Innovationsinitiative  
Neue Länder REGION

# Grußwort



*Marco Klemm,  
Arbeitsgruppenleiter Chemische  
Biomasseveredelungsverfahren*



*Romann Glowacki,  
Innovationskoordinator am DBFZ*

Sehr geehrte Leserinnen und Leser,

hydrothermale Prozesse eröffnen vielfältige und attraktive Anwendungsmöglichkeiten. Die Verfahrensfamilie wandelt effizient Biomasse – und hier insbesondere wasserhaltige, biogene Rest- und Abfallstoffe – in hochwertig veredelte Kohlenstoffträger um. Dabei ist ein großes Potenzial an Ausgangsstoffen nutzbar, um eine breite Produktpalette zugänglich zu machen. Hydrothermale Prozesse, kurz HTP, können einen wesentlichen Beitrag zur Transformation unserer fossil-basierten hin zu einer bio-basierten Wirtschaft leisten.

Das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) initiierte Förderprogramm „Innovationsforen“ eröffnete uns die einzigartige Chance, in einer frühen Entwicklungsphase der Technologieplattform ein strategisches Netzwerk zu gründen. So konnten wir wichtige Partner aus Wirtschaft und Wissenschaft, Verbände, Rechtsberater und viele weitere Akteure mit ihrer Expertise einbinden. Gemeinsam gelang es, entlang der gesamten Wertschöpfungskette, Kompetenzen zu bündeln, zu verknüpfen und vielversprechende Märkte zu identifizieren. Mit diesen strategischen Allianzen haben wir im Jahr 2015 den Grundstein für ein Innovationsbündnis „Hydrothermale Prozesse“ gelegt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Gebiete der Energieträger, die Herstellung von Chemikalien und Kraftstoffen, die werkstoffliche Anwendung sowie auf die Klärschlammverwertung und Nährstoffrückgewinnung aus biogenen Reststoffen gerichtet.

Das gemeinsame und konzertierte Vorgehen erweist sich als förderlich, den vielen Unwägbarkeiten bei der Markteinführung der neuen Technologie zu begegnen. Im Sinne dieser Begegnung stellen wir Ihnen einige vielversprechende Anwendungen hydrothormaler Prozesse vor, die wir zusammen auf dem HTP-Innovationsforum erarbeitet haben.

Wir bedanken uns bei den Teilnehmern für Ihr engagiertes Einbringen und Ihre Lösungsvorschläge, für die aktive Projektbegleitung seitens des Projektträgers im Programm „Unternehmen Region“ und die hochmotivierte Mitarbeit. Wir wünschen Ihnen nun eine erkenntnisreiche Lektüre!

**Marco Klemm**  
**Romann Glowacki**

A satellite night view of Earth, showing the dark outlines of continents and the bright, glowing lights of cities and urban areas. The lights are concentrated in the Eastern Hemisphere, particularly in Asia and Australia, with some smaller clusters in the Western Hemisphere. The background is a deep, dark blue, representing the night sky.

# Die Strategie hinter der Innovation

Das gezielte Ausreifen neuer Erkenntnisse beschreibt in groben Zügen einen Innovationsprozess. An seinem Ende stehen Produkte, Dienstleistungen und Verfahren, die sich einen Zugang zum Markt geschaffen haben. Sie eröffnen neue Geschäftsfelder, neue oder erweiterte Wertschöpfungsketten und bringen die Gesellschaft voran. Das Innovationsforums „Hydrothermale Prozesse (HTP)“ leuchtet die Möglichkeiten dieser Technologieplattform aus. Nun gilt es, die gefundenen Anwendungen wirtschaftlich zu entwickeln.

*Marco Klemm, Romann Glowacki (DBFZ)*

# Innovationsforum Hydrothermale Prozesse

Hydrothermale Prozesse zeichnen sich durch eine große Anwendungsbreite zur Veredelung nasser biogener Stoffströme in feste, flüssige oder gasförmige Kohlenstoffträger aus. Grundsätzlich sind Forschung und Entwicklung im Bereich der Umwandlung in feste Kohlenstoffträger deutlich fortgeschrittener (hydrothermale Carbonisierung, HTC) als die Umwandlung in flüssige Vor- bzw. Zwischenprodukte (hydrothermale Verflüssigung) oder als Prozesse der hydrothermalen Vergasung.

Marktzugang erhält man nur durch konkrete Produkte oder Dienstleistungen. Daher zielt die Strategie des Innovationsforums genau auf die Entwicklung von Verfahren, die im Kontext geschlossener Wertschöpfungsketten alle Marktteilnehmer an einen Tisch bringen. Hohe Transparenz und das gemeinsame Formulieren klarer Ziele formen Innovationsbündnisse bereits auf Ebene der möglichen Anwendungsfelder. Pro Anwendung werden Verbundprojekte initiiert, der Forschungsbedarf sowie wichtige praktische Fragestellungen erörtert. Jede Lösung umfasst neben der technologischen Komponente, die Weiterveredelung der Zwischenprodukte sowie deren Absatz in den finalen Märkten.

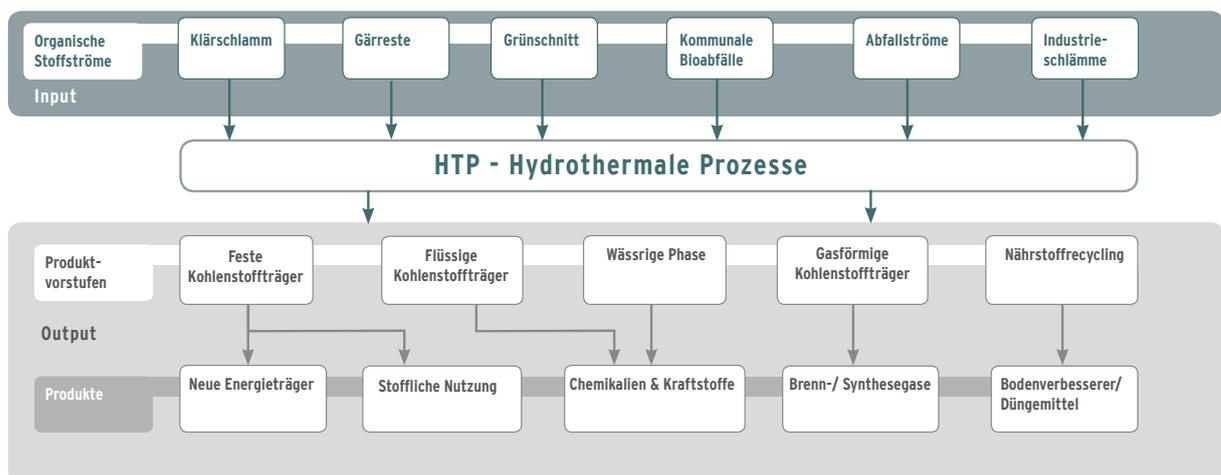
Anstoß für das Innovationsforum „Hydrothermale Prozesse“ waren unter anderen mehrere Forschungs-

vorhaben in der Region Halle-Leipzig. Neben vielen Forschungsanlagen im Pilotmaßstab (Technikum) bestehen auch Demonstrationsanlagen, z. B. für die Nutzung kommunaler, biogener Rest- und Abfallstoffe. Diese und die gemachten Erfahrungen sind der Grundstein für das Upscaling vom Labor in die industrielle Anwendung.

Das Fundament ist gelegt, aber was sind mögliche Produkte aus hydrothermalen Prozessen, wo liegen die vielversprechendsten Märkte? Das HTP-Innovationsforum identifiziert vier Anwendungsfelder:

- Energieträger und Brennstoffe (siehe Tab. 1),
- Chemie und Kraftstoffe,
- Werkstoffliche Anwendungen,
- Klärschlammverwertung und organische Reststoffe.

Bereits seit 2009 wird am Deutschen Biomasseforschungszentrum die „Hydrothermale Carbonisierung (HTC)“ erforscht. Die HTC führt zu einem Kohleprodukt, einem klimaneutralen Energieträger mit hoher Energieeffizienz. Gerade für wasserhaltige Reststoffströme könnte die HTC eine wirtschaftliche Alternative zur Kompostierung, zur biochemischen Konversion oder direkten thermischen Verwertung bieten. Die hydrothermalen Prozesse werden als Veredelungsschritt verstanden, aus biogenen Reststoffen im Sinne einer Kreislaufwirtschaft neue Produkte zu gewinnen.



Einsatzstoffe und Produkte von hydrothermalen Prozessen

Tabelle 1: Anwendungsfeld und spezifizierte Wertschöpfungskette im HTP-Innovationsforum

Anwendungsfeld und Zielmarkt	Spezifizierung der Wertschöpfungskette
Energieträger und Brennstoffe	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ersatzbrennstoffe in der Zementindustrie (stofflich-energetische Nutzung)</li> <li>2. CO<sub>2</sub>-neutraler Brennstoff in Stahl- und Gießereiindustrie               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Einblaskohle (PCI)</li> <li>b) Hüttenkoks</li> <li>c) Spezialkohlen: Abdeck- und Schaumkohlen</li> </ol> </li> <li>3. Brennstoff in Großkraftwerken (Mitverbrennung)</li> <li>4. Ersatzbrennstoffe für industrielle Feuerungen</li> <li>5. Brennstoff in Kleinanlagen</li> <li>6. Brennstoff für Anlagen nach EEG</li> </ol>
Klärschlammverwertung und organische Abfälle	<ol style="list-style-type: none"> <li>7. Klärschlammverwertung mit dem Ziel stofflicher Nutzung (Düngemittel, insbes. Phosphordünger) und energetischer Nutzung (aschereiche Brennstoffe)               <ol style="list-style-type: none"> <li>a) Düngemittel auf Phosphorbasis</li> <li>b) Brennstoff in der Zement-, Ziegel-, Grobkeramik- oder Energieindustrie</li> </ol> </li> <li>8. Einsatz in der Asphalt-Herstellung</li> </ol>
Chemie und Kraftstoffe	<ol style="list-style-type: none"> <li>9. Kraftstoffherzeugung mittels hydrothormaler Verflüssigung aus Reststoffen von Bioraffineriestandorten</li> <li>10. Herstellung von Chemikalien auf Basis von Hydrolysaten zuckerreicher Fraktionen oder Holz</li> </ol>
Werkstoffliche Anwendungen	<ol style="list-style-type: none"> <li>11. Einsatz von hydrothermal modifizierten Partikeln als Füllstoff oder Faser zur Verwendung im Außenbereich</li> <li>12. Hydrothermal erzeugte Partikel im 3D-Druck.</li> <li>13. Hydrothermale Carbonisate als Katalysatorträger, z. B. im Bereich der Aktivkohlefilter</li> </ol>

### Zielmarkt Energieträger und Brennstoffe

Hydrothermale Prozesse eignen sich zur Herstellung klimaneutraler Brennstoffe, die durch eine geschickte Wahl der Prozessparameter auf die Qualitätsanforderungen der Abnehmer zugeschnitten sind (staubförmig, agglomeriert, etc.). Nach der Entwässerung oder Trocknung weisen hydrothermal erzeugte Kohlen eine höhere Energiedichte als der Ausgangsstoff auf. Sie haben je nach Inputmaterial einen Brennwert von 16 bis 30 MJ/kg. Es gibt aber derzeit noch keine Zulassung als Regelbrennstoff. Diese kann HTC-Kohle nur erhalten, wenn sie ihren Abfallstatus verliert.

Mit HTC-Kohle als klimaneutralem Brennstoff können Abnehmer ihre Treibhausgasemissionen reduzieren. Die Nachfrage nach diesen Brennstoffen kann in Anbetracht der ambitionierten Zielsetzung der Bundesregierung (bis 2050 Anteil von 60 % erneuerbarer Energie am gesamten Endenergieverbrauch) als hoch eingeschätzt werden.

Ein Markt für Brennstoffe aus Abfallstoffen eröffnet sich in der Zement- und Kalkindustrie, im Bereich der Klärschlamm verbrennenden Kohlekraftwerke und im Bereich der Müllverbrennungsanlagen. Zusätzlich ist auch ein Einsatz in der Hütten- und Gießereiindustrie möglich.

### Klärschlamm und organische Reststoffe

Besonderer Innovationsdruck herrscht im Bereich der Klärschlammverwertung. Aufgrund sich ändernder gesetzlicher Rahmenbedingungen zum Grundwasserschutz (Düngemittelverordnung) muss die Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft (derzeit

ca. 60 %) drastisch reduziert werden (auf < 30 %). Die bestehenden Entsorgungswege in der Mitverbrennung in Kohlekraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen sind bereits jetzt nahezu ausgereizt (ca. 1 Mio. t/a, Quelle LAV). Vattenfall schätzt die notwendige Kapazitätserweiterung auf 50 % (Aussage F. Mielke, Vattenfall). Insbesondere mit Schwermetallen belastete Klärschlämme werden aktuell sehr weit transportiert – bei einem Trockensubstanzgehalt von 20 bis 35 % werden auf der Straße so mehrere Hunderttausend Tonnen bewegt (überwiegend Wasser), was zu enormen, aber vermeidbaren Transportkosten und Treibhausgasemissionen führt.

Aufgrund ihres hohen Wassergehaltes sind Klärschlämme und andere organische Abfallströme wie kommunale Bioabfälle ein prädestinierter Einsatzstoff für HTP. Darüber hinaus ist in Klärschlämmen Phosphor enthalten, ein begrenzt verfügbares Element und wichtiger Nährstoff, bei dem Deutschland zu nahezu 100 % importabhängig ist. (Siehe S. 35)

Klärschlämme fallen dezentral in Klärwerken bei kommunalen Abwasserentsorgern und Abwasserzweckverbänden an. Es herrscht Entsorgungsdruck und eine Steigerung der Kosten für die Klärschlammverwertung wird erwartet. Die Branche sucht derzeit engagiert nach nachhaltigen Lösungen.

### Die Idee einer Klärschlamm bioraffinerie

Für eine angestrebte Vollverwertung von Klärschlamm wird der (belastete) Klärschlamm hydrothermal carbonisiert. Nach oder besser noch während des Prozesses



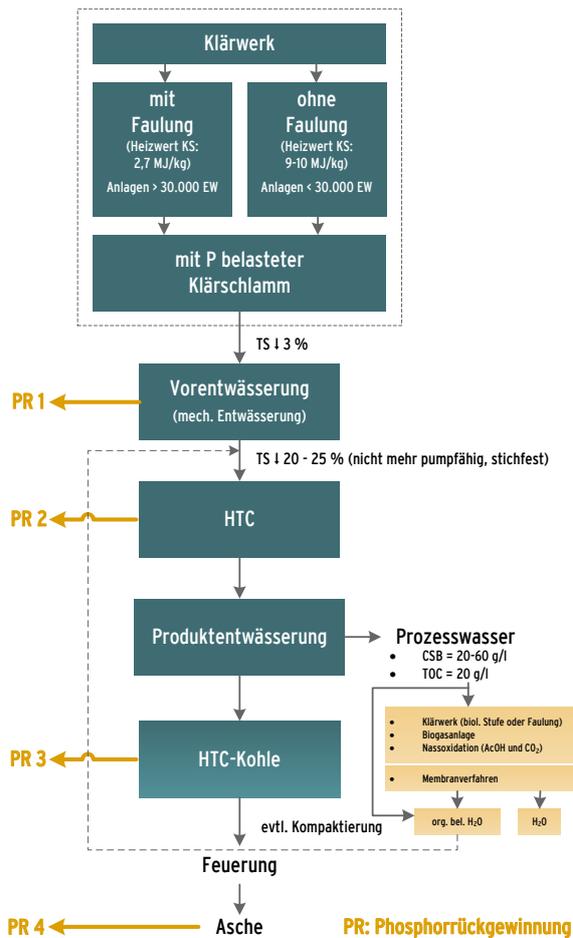


Abbildung 1: Wertschöpfungskette am Beispiel von Klärschlamm wird simultan Phosphor extrahiert (Abb. 1) und in ein Düngemittelprodukt überführt. Die organischen und anorganischen Bestandteile werden zu einem festen und relativ leicht entwässerbaren, kohleähnlichen

Produkt veredelt. Nach der Entwässerung ist mit einem Trockensubstanzgehalt von über 60 % ein transportwürdiges und phosphorabgereichertes Produkt entstanden, welches vielfältig eingesetzt werden kann. Das Prozesswasser geht in die Aufbereitung oder wird im Klärwerk erneut eingesetzt.

Folgende Absatzbereiche ergeben sich:

- Einsatz in der Mitverbrennung in Kohlekraftwerken,
- Einsatz im stofflich-energetischen Recycling in der Zement- oder Grobkeramikindustrie,
- Einsatz im Straßenbau,
- Einsatz als Bodenverbesserer.

Für jeden Absatzbereich sind aber spezifische Hürden zu nehmen. Für alle Anwendungen ist das Phosphorrecycling eine relevante Größe, wie auch die jeweilige Belastung mit Schwermetallen. Andere übergeordnete Forschungsfragen betreffen die Regelbrennstoffzulassung, eine mögliche EEG-Vergütung für die HTC-Kohle, der Umgang mit der REACH-Verordnung und das Ende der Abfalleigenschaft. Auch eine Vereinheitlichung von Begrifflichkeiten in der Branche ist unabdingbar, bevor ein Zertifizierungsprozess angestoßen werden kann.

## Die Chemie stimmt

Neben der partiellen Substitution von fossilen Brennstoffen sind hydrothermale Prozesse zur Herstellung von bio-basierten Plattformchemikalien geeignet (vgl. Holzaufschluss, S. 73). Aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen in der Chemieindustrie wird zunächst der Ansatz verfolgt, relativ saubere Inputstoffe gleichbleibender Qualitäten (hochreine Stoffe wie Fructose oder Glucose) einzusetzen. Es ist jedoch mittelfristiges Entwicklungsziel der HTP, diese Chemikalien aus leicht verfügbaren Biomassen bzw. biogenen Rest- und Abfallstoffen zugänglich zu machen. In einer zweistufigen hydrothermalen Verflüssigung sollen in Zukunft hochwertige Produkte wie Aromaten und Alkane entstehen, die in der Feinraffination bestehender Anlagen eingesetzt werden können. Beispielsweise bietet das Aldehyd Furfural eine Perspektive für die Produktion von Kunststoffen und Lösungsmitteln aus Adipinsäure oder Tetrahydrofuran. Ein weiteres Zielprodukt mit einem breiten Anwendungsfeld sind Phenole. Sie sind wichtiger Bestandteil von Harzsystemen, die im Klebstoffbereich eingesetzt werden. Phenolharze sind Bindemittel in verschiedenen Holzwerkstoffen und können aufgrund ihrer wasserabweisenden Wirkung im Außenbereich eingesetzt werden. Der weltweite Markt wird auf ca. 8 Mrd. Euro geschätzt.

Neben den Anpassungen der technischen Prozesse an die Ausgangsstoffe und Zielprodukte ergeben sich wichtige Entwicklungsfragen im Bereich der Kataly-



satoren. Diese müssen sehr stabil sein und sollten aus Kostengründen keine Edelmetalle enthalten. Auch neuartige Trenntechnologien gewinnen an Relevanz.

### Werkstoffe der Zukunft

Der Bereich der werkstofflichen Anwendungen erweist sich als sehr breit. Hydrothermal erzeugte Feststoffe (Kohlen) weisen charakteristische Merkmale auf, die es geschickt zu nutzen gilt. Neben großen Oberflächen und einer kugelförmigen Mikrostruktur sind die erzeugten festen Kohlenstoffe hydrophob, also wasserabweisend. Auch kann die Ausgangsstruktur des Inputstoffes (z. B. Fasern) beibehalten werden, sodass es nur zu einer Modifizierung des eingesetzten Materials kommt. Eine Anwendung wäre beispielsweise in Holz-Verbundwerkstoffen mit Kunststoffanteil möglich. Diese Verbundwerkstoffe weisen einen hohen biogenen Anteil auf. Auch hier punktet das hydrothermal behandelte Material mit seiner Eigenschaft, Wasser abzuweisen.

Ebenso vielversprechend ist die Nutzung von festen HTC-Produkten als Aktivkohle. Die Anforderungen für solche Materialien sind eine hohe spezifische Oberfläche sowie eine definierte Porenstruktur. HTC-Kohlen sind in der Lage, diese Anforderungen zu erfüllen. Hydrothermale Prozesse bieten auch ein interessantes



Anwendungsfeld im Bereich der additiven Fertigungsverfahren (3D-Druck). Hier könnten einerseits die Kohlen als Pulver, andererseits Chemikalien, welche aus dem Prozesswasser gewonnen werden können, als Binder eingesetzt werden. Als Anforderungen an die HTC-Kohle wird eine möglichst kugelförmige Partikelform mit heterogener Größenverteilung angegeben. Interessante Inputstoffe wären hierbei Spelzen (Kaffee, Reis), Melasse, Stärke sowie Stroh. Denkbare Anwendungsfelder können im Bereich der Medizintechnik (Implantate) sowie Modell- und Prototypenherstellung angesiedelt werden.

Tabelle 2: Einsatz von HTP in ausgewählten werkstofflichen Anwendungen

Produktbereich	Komponente	Ziel
Füllstoffe für Kunststoffe	Hydrophobierte Fasern und Partikel	Wetterbeständigkeit von WPC im Außenbereich erhöhen
Aktivkohlefilter	Bereitstellung einer hohen spezifischen Oberfläche und deren Aktivierung	Hohe Adsorptionsfähigkeit
Katalysatorträger	Schaffung einer definierten Porenstruktur	Fixierung katalytisch wirksamer Elemente
Additive Fertigungsverfahren	Einsatz von Feinpartikeln und Bindemitteln aus Stoffen der wässrigen HTP-Phase	Biogene Materialien für 3D-Drucker
Einsatz als Baustoff	HTC-Kohlen, hydrophob und inert	Ökologische Bauprodukte

# Wasser - Eine magische Zutat

Biomasse enthält Wasser. Dieser Bestandteil hilft, Biomasse umzuwandeln sowie unterschiedliche Produkte herzustellen. *Andrea Kruse (Universität Hohenheim)*

© Petra Dirscherl\_pixelio.de

Grüne Pflanzen bestehen hauptsächlich aus Wasser und Kohlenhydraten wie Hemicellulose und Cellulose. Lignocellulose enthält neben Kohlenhydraten noch Lignin, ein komplexes Polymer aus Propylphenol-Einheiten. Wenn aus ihnen chemische Energieträger, also Brennstoffe, gewonnen werden sollen, ergibt sich die Herausforderung, dass ein Brennstoff ein Material ohne Wasser mit einem hohen Kohlenstoffgehalt ist. Eine Möglichkeit, um den Sauerstoffgehalt zu vermindern, wäre zum Beispiel die Umwandlung von Kohlenhydraten zu Kohle. Die könnte auch leicht entwässert werden. Bei dieser Umwandlung wird chemisch gebundenes Wasser abgespalten. Eine vollständige Sauerstoffentfernung durch die Abspaltung von Kohlendioxid führt dagegen zu Methan bzw. von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff (Vogel 2008).

Wenn nicht Brennstoff das gewünschte Produkt ist, sondern Grundstoffe für Kunststoff angestrebt werden, gilt im Prinzip das gleiche. Allerdings benötigen diese i. d. R. einen gewissen Anteil von Sauerstoff, wenn auch deutlich weniger als in Cellulose oder Hemicellulose (Vogel 2008).

Für die Verminderung des Sauerstoffgehalts können sogenannte thermochemische Umwandlungen, d. h. chemische Reaktionen unter Zuführung von Wärme, benutzt werden. Im unteren Temperaturbereich werden bevorzugt Wasser, bei Temperaturerhöhung zunächst zunehmend Kohlendioxid und schließlich Kohlenmonoxid abgespalten. Mit solchen Verfahren lassen sich daher feste, d. h. kohleartige, flüssige oder gasförmige Brennstoffe herstellen.

Diese Verfahren lassen sich in zwei Grundtypen unterteilen (Dahmen et al. 2010):

1. **„Trockene“ Verfahren zur Pyrolyse, Vergasung oder Koks- bzw. Kohleherstellung.** Diese Verfahren sind Weiterentwicklungen von Braunkohle-Umwandlungsverfahren oder der Köhlerei und erfordern einen Ausgangsstoff mit einem geringen Wasseranteil von wenigen Prozent. Sie sind daher nur für Holz und Gräser geeignet, wenn letztere sich einfach auf dem Feld trocknen lassen. Viele Varianten sind in der Tat nur für Holz geeignet, weil der hohe Aschegehalt von z. B. Stroh im Verfahren zu Problemen wie Verstopfung und Korrosion führt.
2. **Hydrothermale Verfahren.** Typischerweise können hier Pflanzen mit ihrem natürlichen Wassergehalt von 70–90 % umgesetzt werden. Die Spaltung der Makromoleküle der Biomasse und selbst die oben beschriebene Abspaltung von Wasser zur Verminderung des Sauerstoffgehaltes wird durch die Anwesenheit von Wasser unterstützt und macht diese Umwandlungen – zudem bei relativ geringen Temperaturen – erst möglich. Bei hydrothermalen Reaktionen ist Wasser demnach kein „lästiges Beiwerk von Biomasse“, sondern eine „magische Zutat“, ohne das die Umwandlung gar nicht stattfinden kann. Um dies zu verstehen, sollen die Eigenschaften von Wasser näher betrachtet werden.

### Die Eigenschaften von Wasser

Wir kennen Wasser als gutes Lösungsmittel für Salze, aber nicht für Öle, das ohne Zusatz von Säuren oder Basen einen pH-Wert von 7 hat. Wasser ist ein polares Molekül, was bei Raumtemperatur nicht sehr reaktiv ist. Wenn Wasser unter Druck – damit es nicht verdampft, sondern flüssig bleibt – aufgeheizt wird, ändern sich die Eigenschaften. Bei ca. 250–300 °C löst Wasser immer noch Salze, aber auch viele weniger polare Substanzen, die Wasser bei Raumtemperatur nicht löst. Der pH-Wert von neutralem Wasser ist deutlich kleiner als 7 und es verhält sich wie eine Mischung aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base. Wasser ist aufgrund der erhöhten Temperatur sehr aggressiv und katalysiert viele Reaktionen, die normalerweise den Zusatz von Säuren oder Basen erfordern. Oberhalb des kritischen Punktes von Wasser (374 °C und 22.1 MPa) gibt es keinen Unterschied zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand mehr. Hier hat Wasser als Lö-

sungsmittel ähnliche Eigenschaften wie Pentan: Salze fallen aus und unpolare Substanzen sowie Gase werden gelöst. Das einzelne Wassermolekül ist aber nach wie vor polar und sehr reaktiv. Die Kombination eines polaren Moleküls, das sich z. B. um Ionen als Hydrathülle anordnen kann und sich makroskopisch wie ein unpolares Lösungsmittel verhält, ist sehr ungewöhnlich und führt zu einem einzigartigen Verhalten bei chemischen Reaktionen (Kruse & Dinjus 2007).

### Hydrothermale Verfahren

Eine Zusammenstellung hydrothormaler Verfahren zur Biomasse-Umwandlung ist in Abbildung 1 zu sehen. Die Verfahren sind relativ zur Dampfdruckkurve des Wassers angeordnet. Die Verfahren, die unterhalb des kritischen Punktes von Wasser durchgeführt werden, sind normalerweise Hochdruck-Verfahren, damit das Wasser nicht verdampft. Was zu einem deutlich niedrigeren Energieverbrauch führt und es ermöglicht, die besonderen Eigenschaften des flüssigen Wassers für die Umwandlung zu nutzen.

Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und Drücken finden sich Vorbehandlungsmethoden, z. B. zum Aufschluss der Biomasse. Bei Temperaturen von typischerweise 180–200 °C wird Biomasse zu Kohle/



Koks umgewandelt, was hydrothermale Carbonisierung genannt wird. Eine Reaktion, die zu einem braunen oder schwarzen Material führt, das den Brennwert von Torf bzw. von Braunkohle besitzt, aber chemisch sich stark von diesen fossilen Materialien unterscheidet. Das „Aqueous Phase Reforming“ ist eine Methode, um aus wasserstoffreichen Substanzen, die aus Biomasse hergestellt werden können, Wasserstoff zu erzeugen.

Hierzu sind Edelmetalle als Katalysator notwendig. Bei ca. 300-350 °C ist das typische Temperaturfenster für die hydrothermale Verflüssigung, auch „Hydrothermal Up-grading“ genannt. Kurz unterhalb bzw. oberhalb der kritischen Temperatur von reinem Wasser ist der Bereich der edelmetall-katalysierten Biomasse-Vergasung mit dem Ziel, Methan als Brenngas herzustellen. Die Herstellung von Wasserstoff ohne Zusatz von Katalysatoren erfordert aus thermodynamischen Gründen bei Temperaturen von 600 °C oder darüber um die 30 MPa. Da dieses Verfahren bei Temperaturen und Drücken oberhalb des kritischen Punktes des Wassers ( $T_c = 374 \text{ °C}$ ,  $p_c = 22 \text{ MPa}$ ) abläuft, wird es auch „Supercritical Water Gasification“ (SCWG) genannt. Hier ist kein Katalysatorzusatz notwendig, allerdings wirken die Aschbestandteile aus der Biomasse als Katalysator. Hydrothermale Umwandlungen können auch für Herstellung von Plattformchemikalien, z. B. durch chemische Modifizierung von biochemisch produzierten Substanzen eingesetzt werden (Kruse & Dahmen 2014). Diese Variationsbreite der möglichen Produkte, abhän-

gig von der Temperatur und dem Zusatz von Katalysatoren, ist eine Folge der besonderen Eigenschaften des Wassers unter Druck und deren Temperaturabhängigkeit (Kruse & Dahmen 2014).

Der wichtigste Aspekt hierbei ist, dass Wasser als polare Substanz die polaren chemischen Bindungen der Biomasse spaltet. Auf diese Weise ist eine vollständige Spaltung von Biomasse bei relativ niedrigen Temperaturen möglich. Nach der Spaltung werden die Zwischenprodukte gelöst. Dies hat mehrere Konsequenzen (Kruse & Dahmen 2014):

1. Die erforderlichen Temperaturen sind niedriger als bei „trockenen Reaktionen“.
2. Diese relativ niedrige Spaltungstemperatur führt dazu, dass Folgereaktionen, die bei ähnlicher Temperatur ablaufen, im gleichen Reaktor wie die Biomasse-Spaltung durchgeführt werden können. Dies sind bei der nahkritischen Vergasung die Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methan bei Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators und die Wassergas-Shift-Reaktion, die bei der überkritischen Vergasung zu höheren Wasserstoff- und sehr niedrigen Kohlenmonoxid-Ausbeuten führt.
3. Der schnelle Abbau von Kohlehydraten und bei etwas höheren Temperaturen auch von Lignin führt dazu, dass keine Transportlimitierungen durch die Oberfläche von Partikel auftreten. Bei genügend hoher Löslichkeit führt dies zu einer Unterdrückung der Polymerisation. Auflösung und Unterdrückung der Polymerisation zusammen bedeuten damit geringe bis keine Feststoffe bei hydrothormaler Verflüssigung und der nahkritischen und überkritischen Vergasung. Bei der hydrothermalen Carbonisierung ist die Löslichkeit nicht hoch genug und es bilden sich z. B. Tröpfchen, die zu kugelförmigen oder abgerundeten Partikeln polymerisieren. (Bei der hydrothermalen Carbonisierung löst sich allerdings bei der Umsetzung von Lignocellulosen wie Holz oder Gräsern das Lignin nur zu einem kleinen Teil, sodass hier keine vollständige Spaltung und Auflösung stattfindet und das Produkt nicht nur aus dem Polymerisat sondern auch aus teilweise umgesetztem Lignin besteht [Funke et al. 2013].)

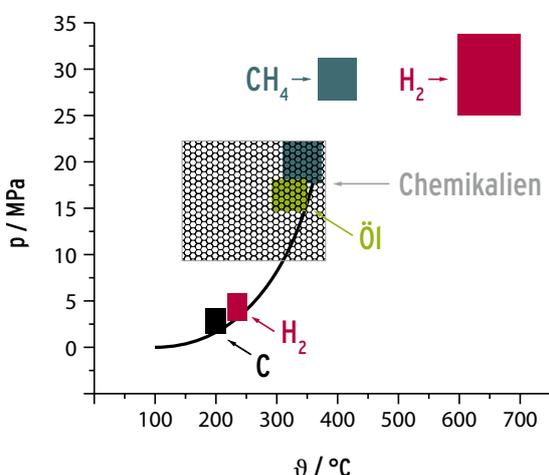


Abbildung 1: Übersicht über hydrothermale Verfahren (ähnlich in [Kruse & Dahmen 2014]).

Ein Charakteristikum von hydrothermalen Reaktionen in flüssigem Wasser ist, dass Alkohole und Zucker

Wasser abspalten und ungesättigte Verbindungen mit einer oder mehreren Doppelbindungen bilden. Es mag erstaunen, dass in Wasser besonders gut Wasser abgespalten wird. Aber dies ist eine Folge der erhöhten Temperaturen, die das Gleichgewicht zu Doppelverbindungen verschiebt. Es mag erstaunen, dass Wasser besonders gut in Wasser abgespalten wird. Dies ist eine Folge der erhöhten Temperaturen, die das Gleichgewicht zu Doppelverbindungen verschiebt. Die besondere Eigenschaft des Wassers besteht auch aus einem erhöhtem Ionenprodukt, das für eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalyse verantwortlich ist. (Kruse & Dinjus 2007). Bei der Umwandlung von Biomasse ist die Verminderung von Sauerstoff durch z. B. Wasserabspaltung das Ziel, wie bereits ausgeführt. Diese geförderte Wasserabspaltung hat beispielsweise die Konsequenz, dass bei der hydrothermalen Carbonisierung trotz relativ niedriger Temperaturen ein Feststoff entsteht, der den Heizwert von Braunkohle hat (Kruse et al. 2013).

Hydrothermale Umwandlungen können auch für Herstellung von Plattformchemikalien genutzt werden. Hier: Hydroxymethylfurfural .



Unterstützt das hohe Ionenprodukt von flüssigem Wasser bei erhöhten Temperaturen, aber unter dem kritischen Punkt, viele Reaktionen wie die Bildung von Doppelbindungen, ändern sich die Eigenschaften beim Überschreiten der kritischen Temperatur drastisch. Als Folge treten verstärkt Reaktionen freier Radikale auf, die zur Bildung von Gasen führt. Oder anders formuliert, unterhalb des kritischen Punktes findet kaum eine Gasbildung, außer geringerer Mengen von Kohlendioxid statt (Kruse et al. 2013; Kruse & Dahmen 2015). So wird unterkritisch eine hohe Ölausbeute und überkritisch eine hohe Gasausbeute erreicht.

Die Rolle von Wasser als Lösungsmittel, Katalysator und Reaktand ermöglicht

unterschiedliche Verfahren, die zu festen, flüssigen oder gasförmigen Produkten führen. Die Änderung der Eigenschaften des Wassers mit der Temperatur führt zu dieser Vielfalt und sorgt zugleich für eine gute Ausbeute. Daraus ergibt sich besonders für Biomassen mit einem hohen Wassergehalt, wie Reststoffen aus der Landwirtschaft und Lebensmittelverarbeitung sowie dem Inhalt der Biotonne, eine große Vielfalt von Produkten, die hergestellt werden können.

#### LITERATUR

- DAHMEN, N.; HENRICH, E.; KRUSE, A.; RAFFELT, K. (2010): Biomass Liquefaction and Gasification, In: Biomass to Biofuels, Blackwell Publishing Ltd., S. 89-122.
- FUNKE, A.; REEBS, F.; KRUSE, A. (2013): Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. In Fuel Processing Technology, Bd. 115, S. 261-269.
- KRUSE, A.; DAHMEN, N. (2015): Water a magic solvent for biomass conversion. In: The Journal of Supercritical Fluids, Bd. 96, S. 36-45.
- KRUSE, A.; DINJUS, E. (2007): Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. In: The Journal of Supercritical Fluids, Bd. 39, S. 362-380.
- KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M.M. (2013): Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. In: Current Opinion in Chemical Biology, Bd. 17, S. 515-521.
- VOGEL, H. (2008): Change in Raw Material Base in the Chemical Industry. In: Chemical Engineering & Technology, Bd. 31, (2008), S. 730-735.

# Vom Labor zur Demonstration



Demonstrationsvorhaben bedürfen eines langen Atems. Dies gilt auch für die 2013/14 errichtete Anlage der Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH zur hydrothermalen Carbonisierung am Standort der Deponie Halle/Lochau. *Regina Blümel (Stadtwerke Halle)*

Die Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH (HWS), ein Unternehmen der Stadtwerke Halle, hat gemeinsam mit dem Deutschen Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ) Leipzig das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung im Rahmen eines vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit geförderten Verbundprojektes am Beispiel der Umwandlung biogener Reststoffe in einen Biobrennstoff untersucht. Mit Hilfe eines Laborklaven hat das DBFZ die generelle Eignung von Biomassen, wie sie in der HWS anfallen, für den HTC-Prozess festgestellt und damit die Voraussetzungen

geschaffen, dass mit der Planung zur Errichtung einer Demonstrationsanlage für die Carbonisierung von 2.500 Mg/a Biomasse begonnen werden konnte.

Vom Labor zur Demonstration unter realen Bedingungen ist es ein großer Schritt. Sowohl mit der Technologie als auch mit der Anlagentechnik wurde Neuland beschritten. Dies hat dazu geführt, dass die Komplexität der Aufgabenstellungen bei der Errichtung und Inbetriebnahme der Anlage den vorgegebenen Zeitplan im Rahmen des Forschungsprojektes überschritten hat und von allen Beteiligten ein großes Maß an Engage-

ment gefordert war. Die prinzipielle Leistungsfähigkeit der Anlage konnte jedoch unter Beweis gestellt und HTC-Kohle produziert werden.

### Hydrothermale Carbonisierung unter Einsatz biogener Reststoffe

Die HTC ist ein thermochemischer Konversionsprozess, der bei einem Druck von 10 bis 40 bar und einer Temperatur von 180 bis 250 °C die innere Struktur der eingesetzten Biomasse verändert und infolgedessen zu einer Kohlenstoffanreicherung in der Feststoffphase führt. Die Reaktionsdauer beträgt mehrere Stunden. Als Produkt entsteht eine HTC-Kohle, die mit ihren chemischen und brennstofftechnischen Eigenschaften zwischen jenen von Holz und Braunkohle liegt.

Das Grundprinzip des Verfahrens ist nicht neu. Friedrich Bergius hatte die hydrothermale Carbonisierung als einen Weg der Inkohlung bereits 1913 bei der Suche nach den Entstehungsmechanismen der Kohle beschrieben.

### Welche Möglichkeiten bietet das Verfahren der Entsorgungswirtschaft?

Die Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH entsorgt jährlich große Mengen biogener Abfälle. Es werden ca. 14.000 Mg Grün- und Strauchschnitt und ca. 9.000 Mg Bioabfall gesammelt. Die derzeitige Verwer-

tungsstrategie sieht eine Vergärung des Bioabfalls, die thermische Verwertung der ligninreichen Fraktionen des Grünschnittes und eine Kompostierung des überwiegenden Teils des Grünschnittes vor. Mit dem HTC-Prozess soll für die Fraktion der nassen Biomassen im Übergangsbereich von ligninreich zu ligninarm der Weg zur Herstellung eines hochwertigen Brennstoffes erschlossen werden. Ziel ist ein Produkt mit vereinheitlichten Brennstoffeigenschaften, lagerstabil, hygienisiert und transportgeeignet.

Voraussetzung für eine Etablierung von HTC-Kohlen und ihren konkurrenzfähigen Einsatz ist deren Qualität, die noch weiter definiert und optimiert werden muss. Als besondere Herausforderung ist dabei insbesondere der Aschegehalt der Kohlen zu nennen, der in Korrelation zu den Gehalten der Ausgangsstoffe steht.

### Der Standort für eine HTC-Anlage

Im Ergebnis gründlicher Recherchen auf dem Gebiet der Anlagentechnik zu hydrothermalen Prozessen bei deutschen Herstellern und auf der Grundlage entsprechender Gremienbeschlüsse hat die HWS den Auftrag zur Errichtung der HTC-Demonstrationsanlage „Art. coal. 3000k“ am 11.07.2012 an die Artec Biotechnologie GmbH in Bad Königshofen vergeben.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit „Hydrothermale Carbonisierung – eine anlagenbezogene Standortunter-

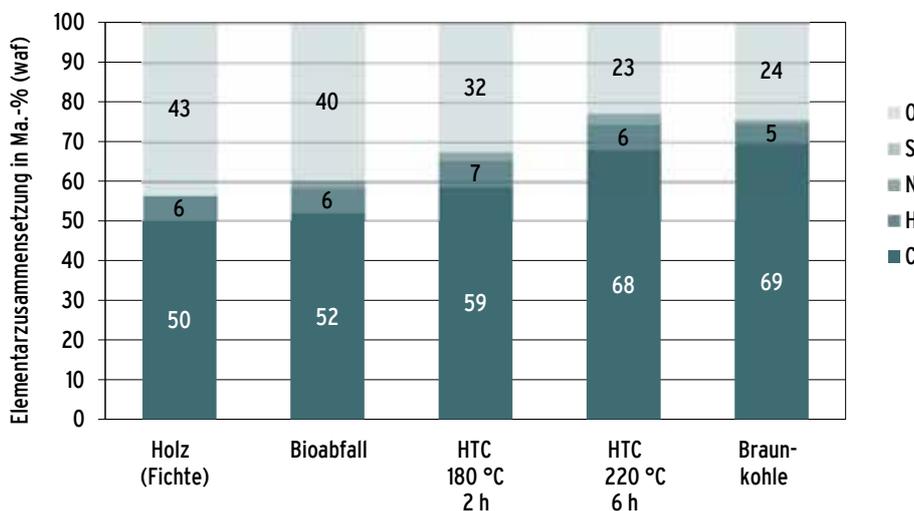


Abbildung 1: Elementarzusammensetzung der HTC-Kohle; wasser- und aschefrei (Clemens et al. 2013)

suchung“, eingereicht an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät III, Institut für Geowissenschaften, wurden die Standortanforderungen nach den Faktoren Roh- und Hilfsstoffe, Flächenverfügbarkeit, Energieversorgung und genehmigungsseitige Anforderungen bewertet. Die HWS ist dem Vorschlag dieser Untersuchung gefolgt und hat die Anlage am Standort der Abfallwirtschaft GmbH Halle-Lochau, die ebenfalls ein Unternehmen der Stadtwerke Halle ist, errichtet. Die Anlage ist in unmittelbarer Nähe einer Deponiegasverwertungsanlage entstanden. Die dort aus den BHKWs anfallende Wärmeenergie wird mittels Abgaswärmetauschern und eines Thermalölkreislauftes der HTC-Anlage zugeführt und für die Prozesswärme des Reaktors und die Trocknung der bereits mechanisch entwässerten HTC-Kohle eingesetzt.

Die Genehmigungen zur Errichtung der Anlage wurden durch den Landkreis Saalekreis erteilt. Dabei ist die Behörde davon ausgegangen, dass für diese Anlage, die BImSch-rechtlich der Nr. 8.8. Spalte 2 im Anhang nach 4. BImSchV zuzuordnen wäre, eine Genehmigung nach BImSchG nicht erforderlich ist, da der Mengendurchsatz  $< 10 \text{ Mg/d}$  nicht überschreitet und damit die Schwelle zur Genehmigungsbedürftigkeit nach BImSchG nicht erreicht wird.

Die Anlage war damit nach Baurecht zu genehmigen. Davon ausgenommen ist der Einbau der beiden Abgaswärmetauscher in den Abgastrakt des bestehenden

Deponiegas-BHKW. Hierzu erfolgte eine entsprechende Anzeige beim Landesverwaltungsamt Sachsen-Anhalt. Es wurde ein Bescheid über die ordnungsgemäße Anzeige erlassen und entschieden, dass die angezeigte Änderung keiner Genehmigung nach BImSchG bedarf. Im Mai dieses Jahres erfolgte vor Ort eine erfolgreiche TÜV-Abnahme der HTC-Anlage Art.coal 3000k.

### Die Erfahrungen mit der Demonstrationsanlage

Die HTC-Demonstrationsanlage ist modular aus drei Containereinheiten aufgebaut. Unter Berücksichtigung der Logistik für die Einbringung des Inputmaterials und für den Abtransport der HTC-Kohle wurde eine Fläche von ca.  $1.600 \text{ m}^2$  mit entsprechenden Baumaßnahmen hergerichtet. In einem Container ist der HTC-Reaktor so eingebaut, dass er bei erforderlichen Wartungs- und Reparaturarbeiten ausgefahren werden kann. In einem weiteren Container ist die Entwässerungs- und Trocknungseinheit eingebaut. Der dritte Container beinhaltet die erforderliche Anlagenperipherie. Zusätzlich umfasst die Demonstrationsanlage eine Zerkleinerungseinheit zur Aufbereitung der Biomasse, zwei RENERGIE-Container, eine Entwicklung der Artec Biotechnologie GmbH für die kontinuierliche Materialzuführung zur Zerkleinerungseinheit und die bereits genannten Abgaswärmetauscher. Die Zerkleinerungseinheit hat eine Umhausung, die den Befüllzylinder in den HTC-Reaktor mit einschließt (Abb. 2).

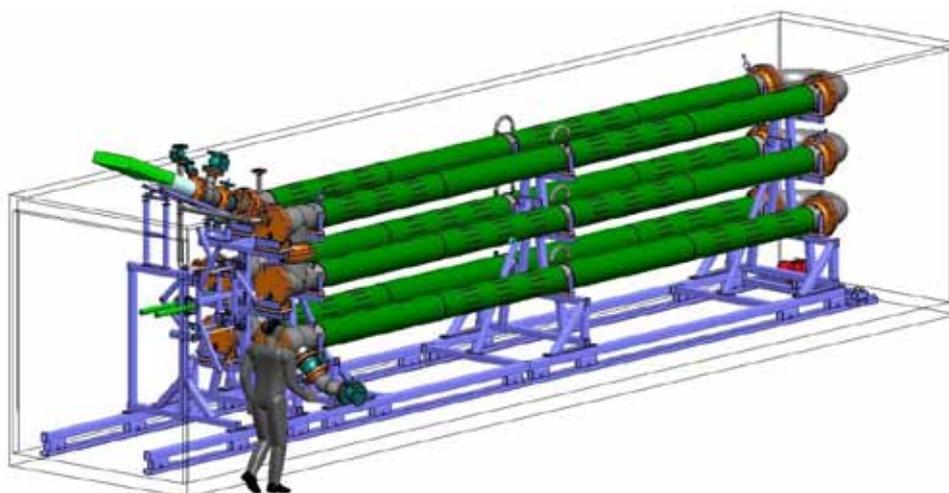


Abbildung 2: Skizze des Rohrreaktors der HTC-Anlage

Für die Auslegung der Vorzerkleinerung der Biomasse wurden im Vorfeld beim Hersteller dieser Baugruppe Versuche mit Substratproben der HWS durchgeführt, wodurch die Baugruppe entsprechend spezifiziert werden konnte.

### Die Inbetriebnahme

Die Aufstellung der Anlage, deren vollständige Verrohrung sowie die Verbindungen zum Peripheriecontainer waren Ende August 2013 abgeschlossen. Bei der ersten Warminbetriebnahme des Thermoölkreislaufes kam es zu einem Schadensfall an den Abgaswärmetauschern, dessen Ursache während der gesamten Projektlaufzeit nicht eindeutig geklärt werden konnte. Dieser Schadensfall war die Ursache dafür, dass trotz aller Bemühungen erst im Januar 2014 die Voraussetzungen wieder geschaffen waren, um die Inbetriebnahme der Anlage fortzusetzen.

Der weitere Verlauf der Inbetriebnahme machte deutlich, dass ein Tausch der Sicherheitsarmaturen des HTC-Reaktors erforderlich wurde. Die dort verwendeten Berstscheiben wurden in Abstimmung mit dem die Anlage betreuenden TÜV gegen Sicherheitsventile ausgetauscht. Der Grund dafür sind Kavitationsprozesse, die sich bei großen Temperaturunterschieden im Reaktor ergeben und in deren Folge sich kurze Druckstöße bilden, die die Berstscheibe immer wieder zerstört haben.

Eine weitere Erfahrung wurde dahingehend gemacht, dass die Anlagentechnik außerordentlich großen Belastungen durch mineralische Bestandteile im Substrat ausgesetzt ist. Dies führte zu Undichtigkeiten, z. B. des Befüllzylinders, aber auch zu Ablagerungen im Reaktor selbst, die das Fördersystem belastet haben. Es wurden bereits Überlegungen angestellt, die Aufbereitung des Inputs weiter zu optimieren – etwa durch mechanische

Absiebung. Konsens besteht darüber, dass Grün- und Strauchschnitt, wie er bei der HWS anfällt und in der Anlage verarbeitet werden soll, stets mineralische Anhaftungen aufweisen wird.

Während der Inbetriebnahmephase der Anlage konnte diese immer wieder die erforderlichen Betriebsparameter erreichen und ihre Leistungsfähigkeit bei der Herstellung von HTC-Kohle in kleineren Mengen unter Beweis stellen. Alle Anstrengungen der Projektpartner und der Artec Biotechnologie GmbH laufen darauf hinaus, einen stabilen Betrieb der Anlage zu sichern und damit auch Faktoren auszuschalten, die durch die wiederholten Betriebsunterbrechungen negativ auf den Prozess wirken.

Im Wissen darum, dass mit dieser Anlage prozess- und anlagentechnisches Neuland beschritten wurde, sind die Vertragspartner immer wieder Kompromisse eingegangen, verbunden mit hohem personellen und finanziellen Engagement. Es wird möglich sein, den Nachweis zu erbringen, dass das HTC-Verfahren in einer kontinuierlich arbeitenden technischen Anlage außerhalb des Labormaßstabes umgesetzt werden kann. Dies bedeutet dann letztendlich technische Innovation zum Anfassen.

„Es gibt nichts Gutes, außer man tut es“, formulierte Erich Kästner und betont damit für uns alle die Notwendigkeit des Handelns, wenn man etwas Gutes – und hier sei die Ergänzung erlaubt : etwas Neues – erreichen will.



# Interview

Mit der HTC-Technologie überzeugte die TerraNova Energy GmbH als „Start-up-Unternehmen“ beim Innovationspreis der Deutschen Wirtschaft

19



*Marc Buttman (3 v. li.) ist Geschäftsführer der TerraNova Energy GmbH und hat mit seiner Firma 2015 den Innovationspreis der Deutschen Wirtschaft gewonnen.*

**Herr Buttman, Sie haben in diesem Jahr den Innovationspreis der Deutschen Wirtschaft gewonnen. Wie lange verfolgen Sie und Ihr Team schon die Idee, aus biogenen Reststoffen und anderen Biomassen Hydrokohle herzustellen?**

M. Buttman: Wir haben mit unseren Forschungsarbeiten bereits 2007 begonnen. Seit 2008 konzentrieren wir uns dabei vorrangig auf die Carbonisierung von Klärschlamm. Damit waren wir Anfang 2010 die erste europäische Firma, die eine großtechnische HTC-Anlage zur Carbonisierung von Klärschlamm in Betrieb nahm – auf der Kläranlage Kaiserslautern. Wir haben Untersuchungen zu etwa 80 anderen Eingangsstoffen im Labormaßstab durchgeführt. Technisch war dies durchaus erfolgreich. Dennoch betrachten wir die Anwendung für Klärschlamm als am kommerziell interessantesten.

**Hat der Preis es Ihnen leichter gemacht, neue Kunden zu gewinnen?**

M. Buttman: Ja, der Innovationspreis hatte insbesondere außerhalb der Fachkreise für gute Resonanz gesorgt. Sogar in unseren Auslandsaktivitäten werden wir daraufhin angesprochen.

**Welche Märkte sind für TerraNova interessant?**

M. Buttman: Der kommunale Abwassermarkt ist unser Fokus, da wir hier das weltweit drängende Problem der Klärschlamm Entsorgung intelligent lösen können. Es zeigt sich jedoch, dass dieser Markt auch seine Besonderheiten hat, so etwa die regulatorischen Unterschiede und die langfristigen Entscheidungsprozesse.

**Welche Erfahrungen haben Sie bei Ihren bereits realisierten Projekten gemacht?**

M. Buttman: In der Praxis zeigt sich, dass die HTC ein sehr robustes Verfahren ist. Obwohl wir bereits auf vier verschiedenen europäischen Kläranlagen mit mehr als 15 verschiedenen Klärschlämmen unser Verfahren im Langzeitbetrieb erprobt haben, ergaben sich in den Prozessparametern und Produktqualitäten kaum Abweichungen zu den Erwartungswerten.

**Noch einmal zum Thema Klärschlamm. Haben Sie sich bei der Entwicklung Ihrer Anlage von Anfang an auf Klärschlamm als Inputmaterial für die HTC konzentriert? Warum?**

M. Buttman: In vielen Ländern wird zukünftig die traditionelle Entsorgung des Klärschlammes in Deponien oder in der Landwirtschaft eingeschränkt werden. Dadurch verbleiben bislang nur teure und ökologisch fragwürdige Entsorgungspfade. Die HTC bietet hier eine sehr attraktive Alternative – sowohl kommerziell als auch zur Energie- und Ressourcenschonung.

**Welche Vorteile bringt eine hydrothermale Carbonisierung mit sich im Vergleich zu konventionellen Verfahren?**

M. Buttman: Die HTC von Klärschlamm nach dem TerraNova@Ultra-Verfahren benötigt 70 - 80 % weniger Energie als konventionelle Verfahren und erzielt dadurch einen signifikanten Energieüberschuss in der Klärschlammbehandlung. Zudem wird die Eigenenergieerzeugung auf der Kläranlage erhöht, da der Klärschlammfäulung ein energiereiches Co-Substrat zur Verfügung gestellt wird. Noch wichtiger ist allerdings die Möglichkeit, mehr als die Hälfte des im Klärschlamm vorhandenen Phosphors in Form von pflanzenverfügbarem Struvit als Nebenprodukt des HTC-Verfahrens zurückzugewinnen – und das zu im Vergleich mit anderen Verfahren sehr viel geringeren Kosten.

**Konnten Sie schon Klärwerksbetreiber oder -entsorger von Ihrer Technologie überzeugen?**

M. Buttman: Wir sind exklusiver Partner der französischen Suez Gruppe, einem der weltweit führenden Unternehmen der Umweltbranche, deren Anlagen mehr als 1 Milliarde Menschen mit Wasser- und Abwasserdienstleistungen versorgen. In China bereiten wir mit einem chinesischen Partner den Bau einer ersten TerraNova@Ultra-Anlage für 500.000 Einwohner vor. Der erste Bauabschnitt für 150.000 Einwohner soll nächstes Jahr in Betrieb gehen. Auch in Deutschland planen wir mit Privatinvestoren ein Projekt in einer großen Stadt in Nordrhein-Westfalen, denn insbesondere hier kann man die Klärwerksbetreiber nur durch Referenzanlagen überzeugen.



**Welche Investitionen kämen auf einen Klärwerksbetreiber zu, wenn er sich für eine Terra Nova-Anlage entscheidet?**

M. Buttman: Die Investitionskosten einer TerraNova@Ultra-Anlage sind mit denen einer Klärschlamm-Trocknungsanlage vergleichbar – allerdings mit wesentlich geringeren Betriebskosten. Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit sind aber die spezifischen Vollkosten pro Tonne Klärschlamm. Da liegen wir mit unter 50 EUR pro Tonne heute schon unterhalb der üblichen Entsorgungskosten. Wenn uns eine Gemeinde die zukünftig geplanten Entsorgungskosten für einen längeren Zeitraum als Einnahmen zusichert, übernehmen wir oder unsere Partner gerne die Investition. Die Gemeinde hat dann einen wesentlichen Beitrag zum Umweltschutz geleistet und wir können durch die Einnahmen den Anlagenbetrieb finanzieren. Am Ende profitieren alle.

**Wie sollten aus Ihrer Sicht die politischen Rahmenbedingungen angepasst werden, um die HTC-Technologie leichter in Anwendung zu bringen?**

M. Buttman: Der Beschluss der Regierungskoalition, die landwirtschaftliche Ausbringung von Klärschlamm zu beenden, muss schneller umgesetzt werden, als sich bislang abzeichnet. Weiterhin müssen die Vorgaben des Umweltministeriums zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm beschleunigt werden. Bei den bislang geplanten Übergangszeiten von 10 Jahren oder mehr wird sich sonst noch einige Jahre lang nichts tun und innovative Verfahren, in denen Deutschland Weltmarktführer sein könnte, verstauben in der Schublade.

**Woran forschen Sie aktuell?**

M. Buttman: Unser Schwerpunkt in der Forschung liegt in der weiteren Erhöhung der Rückgewinnungsquote von Phosphor, aber auch in der Anwendung der HTC auf andere Inputstoffe.

# Reststoffpotenziale für hydrothermale Prozesse



Für hydrothermale Prozesse stehen in Deutschland nach aktuellem Kenntnisstand rund 16,8 Mio. t TS Reststoffe zur Verfügung.

*André Brosowski (DBFZ)*

Im Spannungsfeld von Ressourcenangebot und -nutzung existieren zahlreiche Studien und Ergebnisse. Während die Ressourcennutzung (z. B. Holzrohstoffmonitoring [Mantau 2012], EEG-Monitoring [Scheftelowitz et al. 2014]) vergleichsweise gut dokumentiert ist, wird das Angebot i. d. R. nur schlaglichtartig untersucht. Die Ergebnisse von Biomassepotenzialstudien lassen sich aufgrund nicht-standardisierter Berechnungsmethoden nur selten studienübergreifend vergleichen (Batidzirai et al. 2012; Brosowski & Majer 2014; Thrän & Pfefer 2013; Vis et al. 2010). Mit dem Fokus auf Rest- und Abfallstoffen konnte zuletzt das vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) geförderte Projekt **„Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen – Status quo in Deutschland“** (Brosowski et al. 2015) den aktuellen Stand zum Ressourcenangebot und dessen Nutzung für insgesamt 93 Einzelbiomassen präsentieren. Die Projektergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt. Darüber hinaus ist in der Abbildung auch das Aufkommen hervorgehoben, welches grundsätzlich für den Einsatz in hydrothermalen Prozessen geeignet ist. Die im Detail berücksichtigten Einzelbiomassen sind in Tabelle 1 enthalten.

Auf Basis der vorliegenden Projektergebnisse können 151,1 Mio. t TS als theoretisches Biomassereststoffpotenzial identifiziert werden. Abzüglich des nicht nutzbaren Anteils (43,1 Mio. t TS) aufgrund von Restriktionen und dem Anteil einer unklaren Datenlage (ca. 9,7 Mio. t TS) ergibt sich ein technisches Potenzial von 98,4 Mio. t TS. Nicht alle der betrachteten Biomassen sind jedoch für den Einsatz in hydrothermalen Prozessen geeignet oder sinnvoll (Tabelle 1). Vom technischen Potenzial können 29,4 Mio. t TS als geeignet beschrieben werden. Derzeit sind davon rund 20,3 Mio. t TS in anderen Stoffströmen gebunden und stehen momentan nicht zur Verfügung (Abbildung 1). Das bisher ungenutzte Potenzial beträgt insgesamt 30,9 Mio. t TS, wovon 9,1 Mio. t TS tierische Exkremente für hydrothermale Prozesse geeignet wären. Die restlichen Mengen setzen sich aus Waldrestholz, Getreidestroh und Landschaftspflegeholz zusammen. Aufgrund der in Deutschland geltenden Verwertungs- und Entsorgungspflicht (KRWG 2012) stehen im Bereich der Siedlungsabfälle und industriellen Reststoffe

derzeit keine ungenutzten Potenziale zur Verfügung. Ein zusätzliches, signifikantes Potenzial für hydrothermale Prozesse liegt im Bereich der kommunalen und industriellen Klärschlämme sowie der halmgutartigen Landschaftspflegematerialien (LPM). Die Datenlage für die derzeitige Nutzung von Klärschlämmen und für das Aufkommen sowie die Nutzung von LPM ist vergleichsweise unsicher. Insgesamt liegt das Potenzial bei schätzungsweise 7,7 Mio. t TS (Abb. 1).

Die zukünftige Nutzung des bisher ungenutzten Potenzials ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Hierzu gehören z. B. die regionale Verfügbarkeit der Reststoffe, effiziente und verfügbare Technologien sowie tragfähige Wirtschaftlichkeitskonzepte. Theoretisch und unabhängig von wirtschaftlichen Rahmenbedingungen stünden für den Einsatz in hydrothermalen Prozessen derzeit die folgenden Substrate zur Verfügung:

- 9,1 Mio. t TS tierische Exkremente,
- 5,7 Mio. t TS kommunaler und industrieller Klärschlamm,
- bis zu 2,0 Mio. t TS halmgutartige Landschaftspflegematerialien (LPM).

Zusammengefasst beläuft sich das derzeit bekannte in Frage kommende Potenzial auf bis zu 16,8 Mio. t TS. Würde diese Menge ausschließlich hydrothermalen Prozessen zugeführt werden, würde sich ein überschlägiger Primärenergiebeitrag in Höhe von 141 PJ<sup>1</sup> ergeben. Daraus könnte ca. 1,1 % des deutschen Primärenergieverbrauchs (13.077 PJ) in 2014 [AGEB 2015]) gedeckt werden. Weiterhin könnten auch bereits etablierte Stoffströme um hydrothermale Kaskaden erweitert werden. Welche Möglichkeiten und Auswirkungen damit verbunden sind, kann zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht ausreichend bewertet werden. Weitere erhebliche Potenziale sind auch auf internationaler Ebene zu erwarten. Hierzu ist weitere Forschung und vor allem eine intensive Zusammenarbeit zwischen Industrie, Politik und Wissenschaft erforderlich.

<sup>1</sup> Annahmen Output: 80 % der Trockenmasse, 70 % der Input-Energie, 15 GJ/t TS

Tabelle 1: Berücksichtigte Einzelbiomassen

Biomasse		HTP-fähig	Biomasse		HTP-fähig
Landwirtschaftliche Nebenprodukte	Winterzwischenfrucht	keine Potenzialdaten	Siedlungsabfälle	Bioabfall (braune Tonne)	ja
	Sommerzwischenfrucht	keine Potenzialdaten		Biogener Anteil Hausmüll	ja
	Reststoffe Gemüsebau	ja		Grünabfall	ja
	Rübenblätter	ja		Alttextilien	nein
	Getreidestroh	ja, aber nicht sinnvoll		Gemischte Verpackungen	nein
	Rapsstroh	ja		Küchen- und Kantinenabfälle	ja
	Körnermaisstroh	keine Potenzialdaten		Marktabfälle	ja
	Sonnenblumenstroh	keine Potenzialdaten		Gewerbliche Speisereste	ja
	Körnerleguminosenstroh	keine Potenzialdaten		Altspeseöl Siedlungsabfall	nein
	Rinder-Flüssigmist	ja		Öle aus Abscheidern	nein
	Schweine-Flüssigmist	ja		Fäkalschlamm	ja
	Hühner-Flüssigmist	ja		Klärschlamm, Kanalreinigung	nein
	Rinder-Festmist	ja		Klärschlamm, Nahrungsmittelindustrie	ja
	Schweine-Festmist	ja		Klärschlamm, Zellstoff etc.	ja
	Hühner-Festmist	ja		Klärschlamm, Sonstige	nein
	Pferdemist	keine Potenzialdaten		Klärschlamm, Kläranlagen	ja
	Schafs- und Ziegenmist	keine Potenzialdaten		Klärschlamm, Wasseraufbereitung	ja
	Geflügelmist (sonstiger)	keine Potenzialdaten		Nusschalen	keine Potenzialdaten
	Holz- und forstwirtschaftliche Reststoffe	Waldrestholz (Nadel)		nein	Nassschnittel (Zuckerproduktion)
Waldrestholz (Laub)		nein	Tabakreste	ja	
Rinde		nein	Kaffee- und Teereststoffe	ja	
Sägenebenprodukte		nein	Reststoffe aus Brennerereien	ja	
Hobelspäne		nein	Beifang & Fischreste	ja	
Schwarzlauge		nein	Trockenschnittel (Zuckerproduktion)	ja	
Sonstiges Industrierestholz		nein	Rübenkleinteile (Zuckerproduktion)	ja	
Altholz		nein	Gemüsereste	ja	
Reststoffe von sonstigen Flächen		Halmgut Grünanlagen	ja	Industrielle Reststoffe	Obstreste
	Holz Grünanlagen	nein	Kartoffelschalen		ja
	Halmgut Friedhofsflächen	ja	Reststoffe Süßwarenproduktion		ja
	Holz Friedhofsflächen	nein	Reststoffe Mischfutterproduktion		ja
	Halmgut Heideflächen	ja	Reststoffe Chemie-, Pharma-, Hefeindustrie		ja
	Holz Heideflächen	nein	Malzkeime etc.		ja
	Halmgut Obstplantagen	ja	Reststoffe Wein & Sekt		ja
	Holz Obstplantagen	nein	Reststoffe Fertiggerichteherstellung		nein
	Halmgut Weinbauflächen	ja	Glycerin Biodieselproduktion		nein
	Holz Weinbauflächen	nein	Reststoffe Stärkeproduktion		ja
	Halmgut Moorflächen	ja	Pressschnittel (Zuckerproduktion)		ja
	Holz Moorflächen	nein	Biertreber & Hefereste		ja
	Straßenbegleitgrün	ja	Reststoffe Tierverarbeitung		nein
	Straßenbegleitholz	nein	Rückbrot		ja
	Uferbegleitgrün	keine Potenzialdaten	Reststoffe Bioethanolproduktion		ja
	Uferbegleitholz	nein	Melasse (Zuckerproduktion)		nein
	Bahnbegleitgrün	ja	Reststoffe Milchverarbeitung		nein
	Bahnbegleitholz	nein	Melasseschnittel (Zuckerproduktion)		ja
	Treibsel & Schwemholz	nein	Reststoffe Mehlproduktion		ja
	Wasserpflanzen	keine Potenzialdaten	Reststoffe Ölmühlen		ja
	LPM (Holz)	nein			

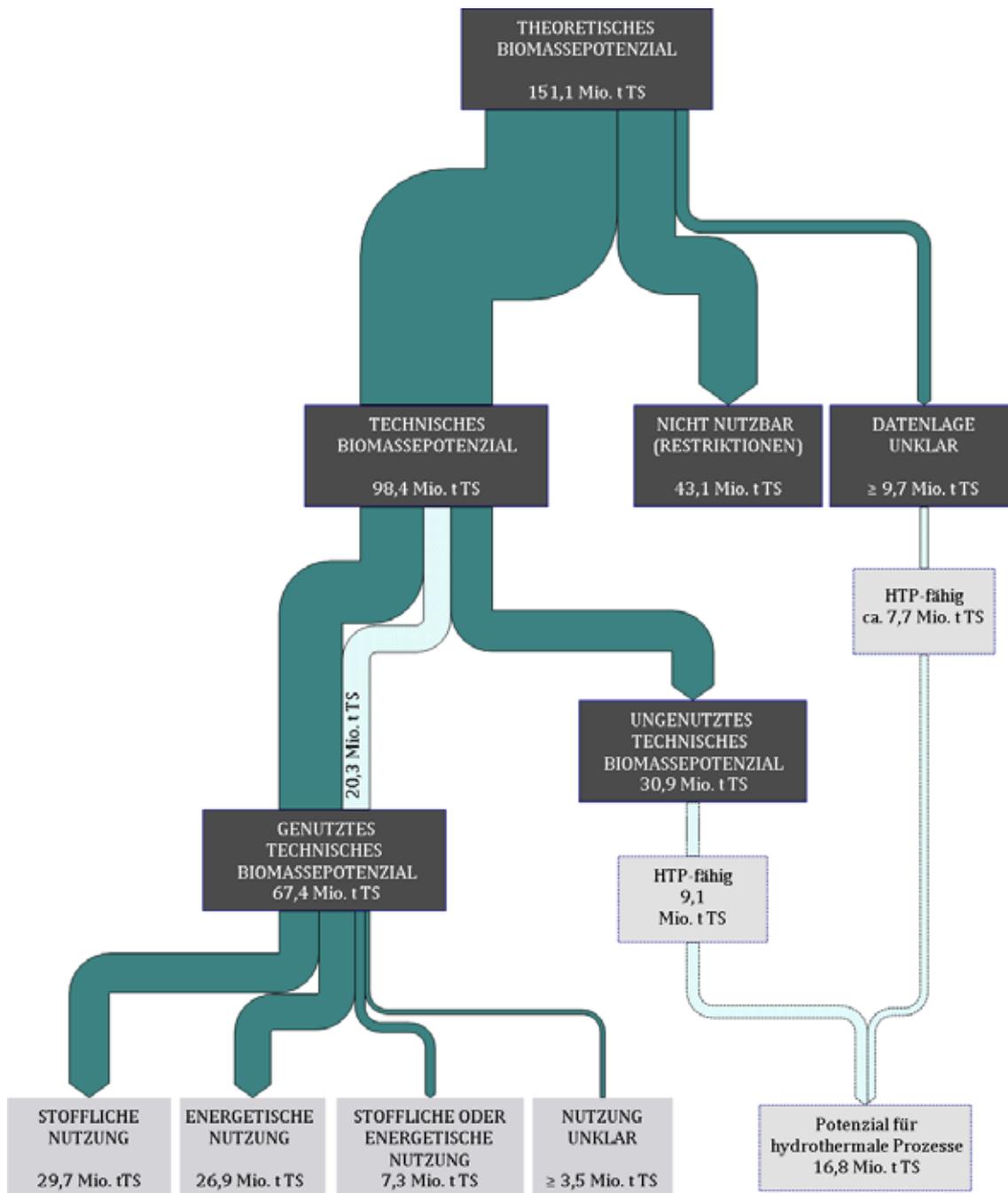


Abbildung 1: Stoffstrom von 93 Einzelbiomassen aus dem Bereich Rest- und Abfallstoffe (nach Brosowski et al. 2015)

#### LITERATUR

- AGEB, A.E. (2015): Primärenergieverbrauch. Abgerufen am 07.09.2015 von <http://www.ag-energiebilanzen.de/6-0-Primaerenergieverbrauch.html>
- BATIDZIRAI, B.; SMEETS, E. M. W.; FAJJI, A. P. C. (2012): Harmonising bioenergy resource potentials—Methodological lessons from review of state of the art bioenergy potential assessments. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 16 (Nr. 9), S. 6598–6630. doi: 10.1016/j.rser.2012.09.002.
- BROSOWSKI, A.; ADLER, P.; ERDMANN, G.; STINNER, W.; THRÄN, D.; MANTAU, U.; BLANKE, C.; MAHRO, B.; HERING, T.; REINHOLDT, G. (2015): Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen – Status quo in Deutschland, DBFZ, Leipzig.
- BROSOWSKI, A.; MAJER, S. (2014): Biomassepotenziale und zukünftige Anforderungen an die Rohstoffbereitstellung. In: *Tagungsband zur DBFZ-Jahrestagung Bioenergie. Vielseitig, sicher, wirtschaftlich, sauber?! DBFZ, Leipzig*, S. 69–78.
- KRWG (2012): Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG) vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212). Abgerufen am 19.03.2015 von <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/krwg/gesamt.pdf>
- MANTAU, U. (2012): Holzrohstoffbilanz Deutschland, Entwicklungen und Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung 1987 bis 2015. final report. University of Hamburg, Centre of Wood Science.
- SCHEFTELOWITZ, M.; DANIEL-GROMKE, J.; RENSBURG, N.; DENYSENKO, V.; HILLEBRAND, K.; NAUMANN, K.; ZIEGLER, D.; WITT, J.; BEIL, M.; BEYRICH, W. (2014): Stromerzeugung aus Biomasse (Vorhaben Ila Biomasse). Zwischenbericht Juni 2014. DBFZ, Leipzig.
- THRÄN, D.; PFEIFFER, D. (Hrsg.) (2013): *Methodenhandbuch. Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte*. Leipzig.
- VIS, M.W.; VAN DEN BERG, D.; ANTTILA, M.P.; BÖTTCHER, H.; DEES, M.; DOMAC, J.; ELEFThERiADIS, I.; GECEVSKA, V. (2010): *Best Practices and Methods Handbook*. Nr. D 5.3. Harmonization of biomass resource assessments.

# Interview

## Aktuelle Anforderungen in der Klärschlammverwertung durch kommunale Klärwerksbetreiber



*Guido Kerklies ist Leiter des Unternehmensbereichs Werke bei der Kommunale Wasserwerke Leipzig GmbH (KWL), die die Menschen der Region Leipzig mit Trinkwasser versorgt und das kommunale Abwasser entsorgt.*

### **Welche Mengen Klärschlamm fallen bei Ihnen an?**

G. Kerklies: Die Kommunalen Wasserwerke Leipzig verzeichnen 33.000 bis 36.000 Tonnen Klärschlamm pro Jahr.

### **Wie entsorgen Sie aktuell ihren anfallenden Klärschlamm?**

G. Kerklies: Seit Beginn 2015 gehen wir mit Ausnahme der Schlämme einiger unserer Nebenkärwerke zu nahezu 100 Prozent in die Verbrennung.

### **Welche Kosten entstehen?**

G. Kerklies: Wir zahlen einen marktüblichen Preis. Entsprechende Vertragslaufzeiten gewährleisten die notwendige Entsorgungssicherheit.

### **Welcher Prozess ist am energieaufwändigsten?**

G. Kerklies: Da die Verbrennung bei externen Dienstleistern erfolgt, das heißt, keine Trocknung oder andere Vorbehandlung in den Werken der KWL erfolgen, entstehen hier nur Energieaufwendungen in der Faulung und Eindickung mittels Zentrifuge.

### **Die neue Düngemittel-Verordnung, welche ab 2017 in Kraft tritt, wird die Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen erschweren. Wie gehen Sie damit um und wie sehr sind Sie davon betroffen?**

G. Kerklies: Der Preis für die Verbrennung der Schlämme ist deutlich höher als der für die bislang überwiegend praktizierte landwirtschaftliche bzw. landbauliche Verwertung. Neben den im Klärschlamm enthaltenen Schwermetallen, welche uns dazu zwingen, den Schlamm des Klärwerks Rosental seit 2015 zu verbrennen, kommt ab 2017 das Ausbringungsverbot für mit Polymeren behandelte Schlämme hinzu. Hierdurch steigt der Druck auf die vorhandenen Verbrennungskapazitäten, was dazu führt, dass sich die Preise insgesamt weiter nach oben bewegen werden.

### **Wann käme für Sie die Errichtung einer HTC-Anlage in Frage?**

G. Kerklies: Wenn die Kosten bedeutend niedriger als bei der Verbrennung wären.

### **Was müsste eine HTC-Anlage leisten, sodass sie für Sie interessant wird?**

G. Kerklies: Sie müsste verkaufbare Kohle produzieren. Die HTC-Kohle müsste als Brennstoff anerkannt sein, nicht als Abfall.



*Im Klärwerk Rosental werden täglich 110.000 m<sup>3</sup> Wasser umweltgerecht behandelt.*

# Klärschlamm und organische Reststoffe

26



In deutschen Kläranlagen fallen jährlich etwa zwei Millionen Tonnen Klärschlamm Trockensubstanz an. In der Regel wird der Klärschlamm getrocknet und verbrannt oder auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht. Hydrothermale Verfahren eignen sich zur energieeffizienten Trocknung wie auch zur Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm.

*Anett Schindler (LAV Markranstädt GmbH)*

© LAV Markranstädt GmbH

Klärschlamm besteht zum größten Teil aus organischen Substanzen. Er kann neben Pflanzennährstoffen, wie Stickstoff und Phosphor, auch organische Schadstoffe, z. B. Arzneimittelrückstände, PAKs oder Schwermetalle enthalten, die bei einer direkten landwirtschaftlichen Verwertung in den natürlichen Kreislauf gelangen würden. Daher hat der Gesetzgeber ab 2015 das direkte Ausbringen kommunalen Klärschlammes auf landwirtschaftlich genutzten Flächen stark eingeschränkt. Die Entsorger kommen aber auch bei einer thermischen Verwertung an Kapazitätsgrenzen.

Kapazität der thermischen Versorgung (z. B. Monoverbrennung, Mitverbrennung in Abfallverbrennungsanlagen und Kraftwerken)	Tonnen Trocken- masse pro Jahr t TM/a
Genehmigte Kapazität	1.710.130
Aktuelle Verfügbarkeit	1.389.190

Bevor der Klärschlamm verbrannt werden kann, muss er in einem energieaufwändigen Verfahrensschritt entwässert und getrocknet werden. Das macht die Entsorgung teuer. Mittels hydrothermaler Verfahren könnte ein alternativer Weg beschritten werden, denn man schlägt mehrere Fliegen mit einer Klappe:

- energieeffiziente Trocknung (Energie-Einsparung von HTC gegenüber konventionellen Verfahren 50 - 60 %),
- ein Großteil von Schadstoffen wird während des HTC-Prozesses eliminiert (Artikel, S. 87),
- Phosphor-Rückgewinnung innerhalb des HTC-Prozesses.

Die Entsorgungswirtschaft steht vor der Herausforderung, die Schadstoffe aus dem Kreislauf zu entfernen und gleichzeitig die Nährstoffe zu erhalten.

## Aufkommen an organischen Massendüngern

In Deutschland werden jährlich über 260 Millionen Tonnen (Frischmasse) organische Düngemittel auf landwirtschaftlichen Flächen verwertet. Einerseits handelt es sich um Reststoffe aus der landwirtschaftlichen Produktion (Wirtschaftsdünger), wie Gülle, Jauche, NawaRo-Gärprodukte, Stallmist und andererseits um organische Dünger aus der stofflichen Verwertung organischer Abfälle, wie Bioabfallkompost, Gärprodukte aus bzw. mit Bioabfall und Klärschlamm. Den mengenmäßig bedeutendsten Anteil nimmt hierbei Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft (einschließlich NawaRo-Gärprodukte) mit rund 255 Millionen Tonnen ein. Lediglich 12 Millionen Tonnen organischer Dünger werden aus Klärschlamm und Bioabfällen eingesetzt (vgl. Tabelle 1 [H&K aktuell 2013]).

Diese Rest- und Abfallstoffe enthalten wichtige Nährstoffe, die durch Aufbringung auf die landwirtschaftlichen Flächen mit positiven Effekten auf den Ressourcenschutz durch Einsparungen bei der mineralischen Ergänzungsdüngung dem Düngekreislauf zurückgeführt werden.

Tabelle 1: Jährliches Aufkommen an organischen Massedüngern in Deutschland, die auf landwirtschaftlichen Flächen verwertet werden

Organische Düngemittel	Mio. Tonnen Frischmasse
<b>Wirtschaftsdünger</b>	
Gülle, Jauche	161,7
NawaRo-Gärprodukte	66,0
Stallmist	25,7
Hühnertrockenkot (HTK)	1,7
<b>Dünger aus der stofflichen Verwertung organischer Abfälle</b>	
Kompost aus Bioabfall	2,2
Gärprodukte aus bzw. mit Bioabfall	7,5
Klärschlamm	2,3
Gesamt	267,1

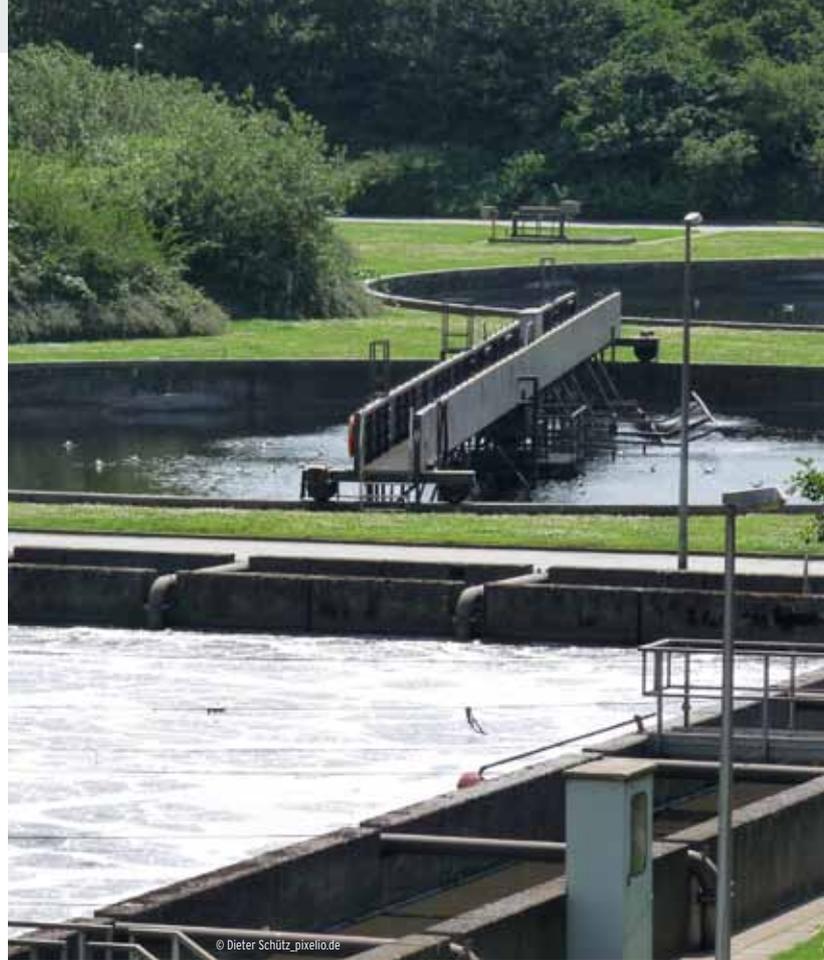
## Nährstoffüberschuss und -rückgewinnung

In einigen Gebieten kommt es aufgrund übermäßigen Anfalls an organischen Massedüngern zu einer massiven Überdüngung mit negativen Umweltwirkungen besonders auf das Grundwasser. Ursache dafür ist die intensive Tierhaltung in Verbindung mit den begrenzt zur Verfügung stehenden Flächen sowie die vergleichsweise geringe Transportwürdigkeit organischer Massendünger.

Den Pflanzennährstoffen Stickstoff und Phosphat kommt hinsichtlich dieser Problemlage eine besondere Beachtung zu. Insofern sind nicht die absoluten Mengen an organischen Düngern zu betrachten, sondern vielmehr die mit ihnen verbundenen Mengen an Stickstoff und Phosphat.

Nach Aussagen der Bundesgütegemeinschaft Kompost (BGK) unterscheiden sich die Nährstoffmengen in den Wirtschaftsdüngern von den Düngern aus der Abfallwirtschaft um ein Vielfaches (vgl. Abbildung 1). Demnach beträgt die jährliche Stickstofffracht von Wirtschaftsdüngern tierischer Herkunft 970.000 Tonnen Stickstoff und 540.000 Tonnen Phosphat. Bei Klärschlamm dagegen liegt die jährliche Fracht bei 28.700 Tonnen Stickstoff und 37.500 Tonnen Phosphat.

Aktuell wird in Deutschland als auch europa- und weltweit der Rechtsrahmen zur Ausbringung von Düngemitteln verschärft. Der Schutz der Wasserqualität bildet einen Eckpfeiler der europäischen Umweltpolitik (vgl. EU-Nitratrichtlinie 91/676/EWG). Ziel der Richtlinie ist der Schutz vor Verunreinigung durch Nitrate aus der Landwirtschaft durch eine Reihe von Maßnahmen, für deren Umsetzung die Mitgliedsstaaten zuständig sind. Diese Maßnahmen betreffen die Überwachung



des Oberflächenwassers und des Grundwassers, die Ausweisung gefährdeter Gebiete, die Aufstellung von Regeln der guten fachlichen Praxis in der Landwirtschaft, die Annahme von Aktionsprogrammen und die Bewertung der umgesetzten Maßnahmen (EU-Nitratrichtlinie).

Die bestehende Problematik für Deutschland ist bislang, die Nichteinhaltung des Grenzwertes von 50 mg/L Nitrat im Grundwasser und die damit einhergehende Aufforderung der EU-Kommission gegenüber Deutschland, Maßnahmen einzuleiten (EU-Kommission 2014).

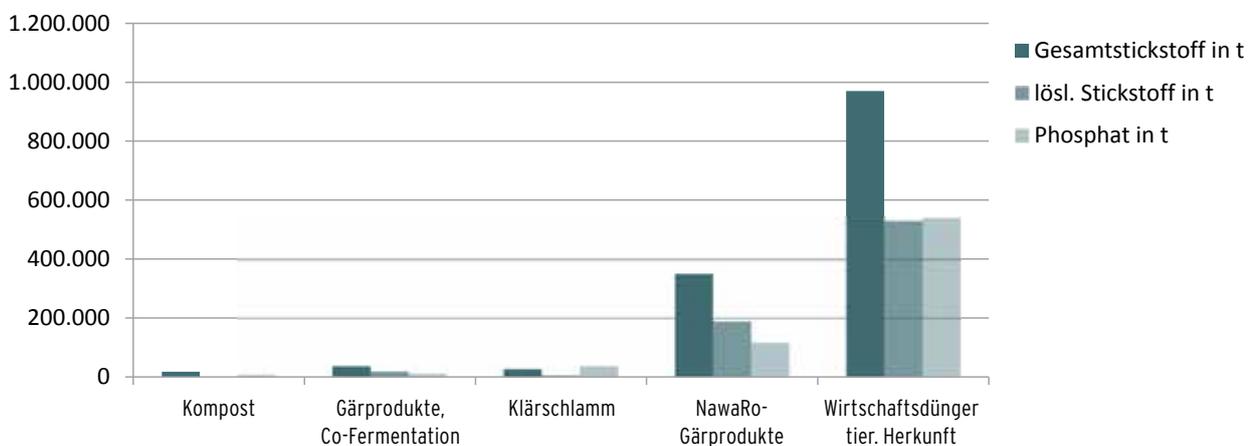


Abbildung 1: Jährliches Aufkommen an Pflanzennährstoffen Stickstoff und Phosphat in Wirtschaftsdüngern, die auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht werden, Quelle: H&K aktuell 12/2013 (BGK e.V.)

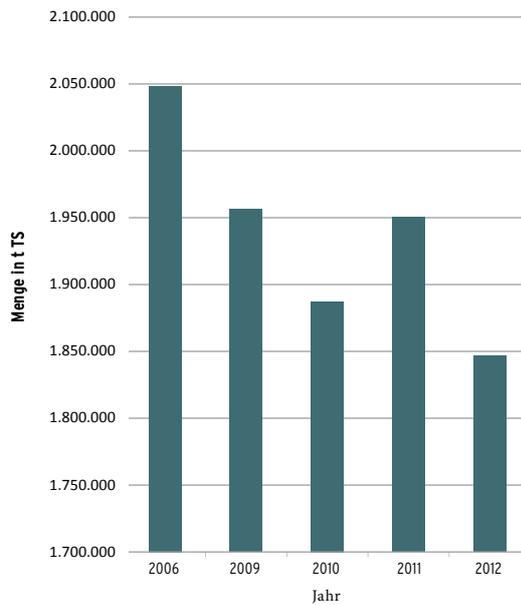


Abbildung 2: Klärschlammanfall in Deutschland, Quelle: Destatis, Eigene Darstellung

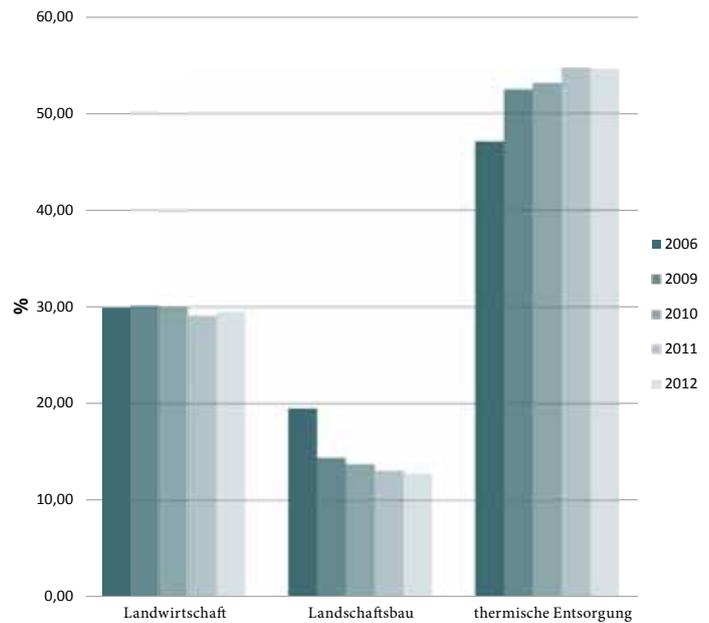


Abbildung 3: Klärschlammensorgungswege in Deutschland, Quelle: Destatis, Eigene Darstellung

## Deutschland reagiert mit einer Novelle der Düngeverordnung (DüV)

In Deutschland ist die DüV das nationale Aktionsprogramm zur Umsetzung der EU-Nitratrictlinie. Die DüV definiert die gute fachliche Praxis, nach der Düngemittel, Bodenhilfsstoffe, Kultursubstrate und Pflanzenhilfsmittel auf landwirtschaftlichen Flächen anzuwenden sind.

Zentrale Elemente der Verordnung sind die Düngebedarfsermittlung und der Nährstoffvergleich. Die DüV setzt Obergrenzen für den Einsatz von Wirtschaftsdüngern tierischer Herkunft sowie für Phosphat- und Stickstoffüberschüsse. Sie definiert ferner u. a. Anwendungsbeschränkungen und -verbote.

In diesem Zusammenhang wurde der Entwurf der Novelle der DüV Ende 2014 mit einer Reihe von Maßnahmen eingeleitet, deren Umsetzung zu einer Verringerung der Stickstoff-Überschüsse in der nationalen (Hof-) Bilanz führen soll. Dazu gehören beispielsweise erweiterte Regelungen zu Sperrfristen, zur Lagerdauer, zur Ausbringungstechnik und Einarbeitung sowie zu Ausbringungsobergrenzen (H&K aktuell 05/2014).

Es herrscht eine Konkurrenzsituation, bei der die organischen Dünger der Abfallwirtschaft (z. B. Klärschlamm) in Konkurrenz zu den Wirtschaftsdüngern tierischer Herkunft stehen. Fachexperten rechnen, dass die geplanten Einschränkungen kurzfristig einen

Rückgang der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung um mind. 10 % der bisher verwerteten Menge bewirken werden (Langenohl 2015). Die anstehenden Verschärfungen werden ganz klar Auswirkungen auf die Entsorgungssicherheit von Klärschlamm mit sich bringen.

## Klärschlamm

In Deutschland fiel im Jahr 2012 eine Klärschlammmenge von etwa 1,85 Millionen Tonnen TS an. Abbildung 2 zeigt die Entwicklung des Klärschlammaufkommens seit 2006. Insgesamt ist eine Senkung des Klärschlammaufkommens in diesem Zeitraum zu verzeichnen. Als Ursache werden hierfür unter anderem Änderungen in der Abwasserbehandlung genannt (Statistisches Bundesamt und DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.2 „Statistik“ 2015).

Abbildung 3 zeigt die Entsorgungswege von Klärschlamm im Zeitraum von 2006 bis 2012. Mehr als die Hälfte vom Gesamtaufkommen wurde einer thermischen Behandlung zugeführt. Etwa 45 % wurden stofflich in der Landwirtschaft als auch bei landschaftsbaulichen Maßnahmen (Rekultivierung, Kompostierung) verwertet.

**Klärschlamm** wird mit Hilfe von Flockungsmitteln erst pressbar gemacht. Die Korngröße der Schlamm-Partikel wird künstlich vergrößert durch Einmischung chemischer Hilfsmittel in den Schlamm. Bei der Polymerflockung werden die Partikel durch Makromoleküle wie mit (klebrigen) Fäden untereinander vernetzt.

Festzuhalten bleibt, dass sich die rechtlichen Regelungen für die Ausbringung von organischen Reststoffen weiter verschärfen werden. In Deutschland gelten beispielsweise ab 01.01.2015 auch für Klärschlamm die strengeren Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV) bezüglich der Schwermetalle. Für Cadmium liegt der neue Grenzwert bei 1,5 mg/kg TS, im Vergleich dazu lautete der frühere Grenzwert 10 mg/kg TS. Für Quecksilber wurde der Grenzwert von 8 mg/kg TS auf 1 mg/kg TS herabgesetzt. Vor allem diese beiden Parameter können von vielen Klärschlämmen nicht eingehalten werden. Fachexperten schätzen diesbezüglich, dass seit dem 01.01.2015 etwa 30 % aller Klärschlämme nicht mehr einer stofflichen Verwertung zugeführt werden können, sondern zur Gewährleistung der Entsorgungssicherheit thermisch entsorgt werden müssen (Langenohl 2015).

Zudem hat sich die Bundesregierung in der Koalitionsvereinbarung von 2013 dahingehend verständigt, die Klärschlammausbringung zu Dünge Zwecken zu beenden und Phosphor und andere Nährstoffe zurückzugewinnen. Die Pflicht zum Phosphor- und Nährstoffrecycling wird zukünftig in entsprechenden Verordnungen verankert werden, sodass bei Überschreitung bestimmter Phosphor-Gehalte im Klärschlamm keine Mitverbrennung mehr möglich sein wird. Aufgrund dieser Vereinbarung schätzen Experten mittelfristig mit einem Rückgang der stofflichen Verwertung der noch verbleibenden Menge um ca. 40 % (Langenohl 2015).

### Die Problematik Klärschlamm Entsorgung - Eine gesellschaftliche Herausforderung?

Aktuell beläuft sich die tatsächliche Verbrennungskapazität auf nur 1.389.190 t TS/a. Hinzu kommt, dass die bestehenden Monoverbrennungskapazitäten für phosphorreiche Schlämme zu 90 % genutzt sind, die Kapazitäten für Abfallverbrennungsanlagen zu 95 % ausgeschöpft sind. Zwar sind in Kraftwerken freie Verbrennungskapazitäten verfügbar, jedoch sind diese aufgrund technischer und räumlicher Grenzen beispielsweise für die Klärschlammannahme und die Mitverbrennung tatsächlich nicht vorhanden. Ohne Zubau weiterer Verbrennungskapazitäten kann die Entsorgungssicherheit für Klärschlamm nicht gewährleistet werden (Langenohl 2015).

Aber auch beim Nährstoffrecycling drückt der Schuh. Obwohl intensiv geforscht wird, ist in den nächsten Jahren keine flächendeckende Anwendung von Phosphorrückgewinnungsverfahren zu erwarten. Diese Ver-

fahren sind i. d. R. im Labormaßstab bzw. im halbtechnischen Maßstab steckengeblieben. Insbesondere für Klärschlamm-Aschen konnte bisher wegen fehlender Wirtschaftlichkeit keines der entwickelten Verfahren am Markt etabliert werden. Haupthindernisse sind fehlende Prozesssicherheit, hohe Kosten für Einsatzchemikalien und die fehlende Bearbeitbarkeit schwermetallbelasteter Klärschlammaschen (UBA 2012).

### Nährstoffrecycling ist zentrales Zukunftsthema

Das Nährstoffrecycling aus Klärschlamm und organischen Reststoffen wird ein zentrales Zukunftsthema werden. Hierfür werden Technologien wie Trocknung und Faulung sowie Kooperationen und regionale Lösungen immer bedeutsamer. Zudem wird die Errichtung von weiteren Monoverbrennungsanlagen unabdingbar. Alternative Verfahren, wie hydrothermale Prozesse, Vergasung und Pyrolyse werden an Bedeutung gewinnen.

Die Herausforderung der Entsorgungswirtschaft ist es, die Schadstoffe aus dem Kreislauf zu entfernen und gleichzeitig die Nährstoffe zu erhalten. Thermisch entsorgt wird Klärschlamm zum Beispiel in Monoklärschlammverbrennungsanlagen, Zement- und Kohlekraftwerken.

Die Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft stagniert in den letzten Jahren (2006 - 2010) mit einem Anteil von rd. 30 %, was an den steigenden Qualitätsanforderungen an die Klärschlämme liegt.

Die Bedeutung von Klärschlamm als Rohstoffquelle wird dennoch zunehmen. Nicht zuletzt, weil darin größere Vorkommen an Phosphor stecken.

Ziel dieser Broschüre ist es, diese Potenziale von Klärschlamm aufzuzeigen und Möglichkeiten einer nachhaltigen Verwertung für die Zukunft darzulegen. Außerdem stellt sie den Stand der Entsorgung kommunaler Klärschlämme in der Bundesrepublik Deutschland dar. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Fragestellung, inwieweit sich die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung reduzieren lässt, ohne auf die im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe (insbesondere Phosphor) verzichten zu müssen. Die Herausforderung für Deutschland besteht in den nächsten 10-20 Jahren darin, aus der landwirtschaftlichen Klärschlamm Entsorgung auszusteigen und gleichzeitig das Potenzial des Klärschlammes zur kostengünstigen Düngung effizient zu nutzen.

#### LITERATUR

- EU-Kommission (2014): Nitratbelastung im Grundwasser: Kommission fordert Deutschland zum Handeln auf. [http://ec.europa.eu/deutschland/press/pr\\_releases/12542\\_de.htm](http://ec.europa.eu/deutschland/press/pr_releases/12542_de.htm)
- EU-Nitratrichtlinie (91/676/EWG) (1991): Richtlinie zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen. ABl. EG Nr. L 375, 31.12.1991.
- H&K aktuell 05/2014: Novelle der Düngeverordnung (DüV) voraussichtlich in diesem Jahr, S.4-6, (BGK e.V.).
- H&K aktuell 12/2013: Organische Dünger in der Landwirtschaft, S. 1-3, (BGK e.V.).
- Langenohl, T. (2015): Auswirkungen der sich verändernden Rahmenbedingungen auf die Entsorgungssicherheit von Klärschlamm. In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall (62), S.249-255.
- Statistisches Bundesamt und DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.2 „Statistik“ (2015): Abwasser und Klärschlamm in Deutschland – statistische Betrachtungen. Teil 2: Klärschlamm, Klärgas, Rechen- und Sandfanggut. In: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall (62), S. 46-53.
- UBA (2012): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Phosphorrückgewinnung, S. 39-45.

# Möglichkeiten des Nährstoffrecyclings

Durch ein intelligentes Nährstoffrecycling können Überschussregionen entlastet und Mangelregionen besser versorgt werden. *Burkhardt Faßauer (Fraunhofer IKTS)*

Weltweit ist der Einsatz von mineralischen Düngern Grundvoraussetzung für die Erzielung hoher Erträge in der Landwirtschaft. Sie führen den Böden Nährstoffe wie Stickstoff (N), Phosphor (P) und Kalium (K) zu und gleichen die durch Ernten entstehenden Verluste aus. Die Hälfte der Menschheit kann schon heute nur ernährt werden, weil mineralische Dünger im großen Maßstab herstellbar sind (Industrieverband Agrar 2014). Nach Schätzungen der „Food and Agriculture Organization“ FAO muss die Nahrungsmittelproduktion in den nächsten zwei Jahrzehnten um weitere 60 % erhöht werden, auch die Nachfrage nach Düngern wird deshalb beträchtlich steigen.

Dabei gibt es schon heute erhebliche Disbalancen in der Nährstoffverteilung auf lokaler, regionaler, nationaler und globaler Ebene (Abbildung 1). Ins Extreme verstärkt wird die Ungleichverteilung durch den exponentiell wachsenden Einsatz von synthetischen Mineraldüngern seit Erfindung des Haber-Bosch-Verfahrens zur Ammoniakherstellung 1908.

Zusammen mit den seither vergleichsweise leicht gewinnbaren Stickstoffprodukten werden infolge der Düngerproduktion gleichzeitig riesige Mengen an Phosphor mobilisiert, sodass bei unveränderten Nutzungsszenarien die Endlichkeit der globalen Phosphorreserven bereits absehbar ist.

Quelle: MacDonald et al. (2011)

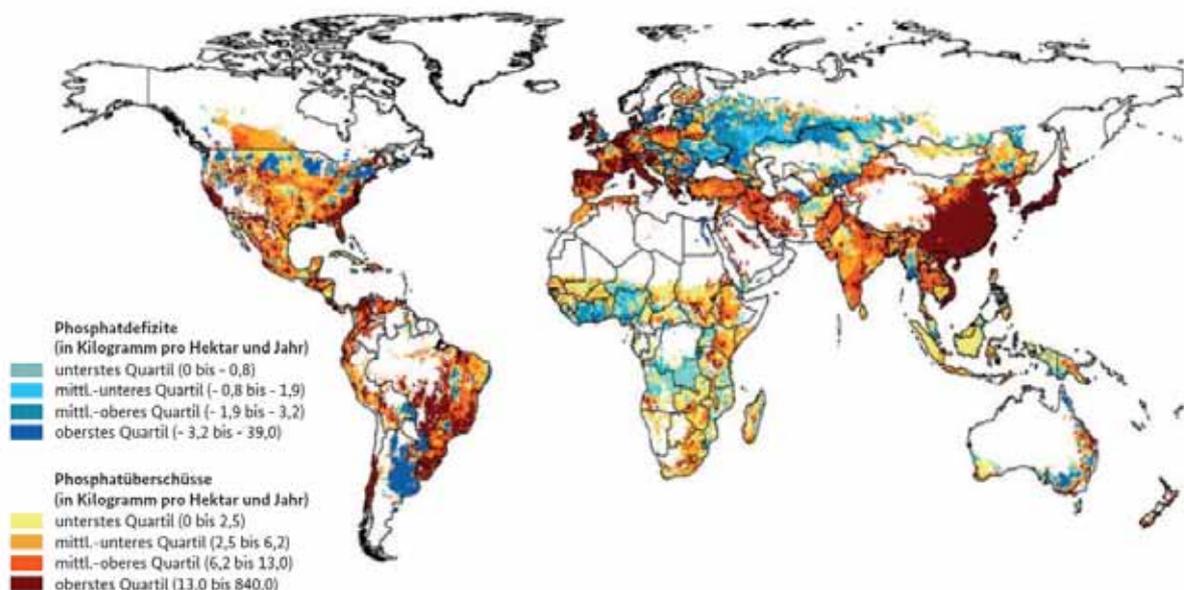


Abbildung 1: Nährstoffüberschuss- und -mangelgebiete weltweit am Beispiel Phosphor für das Jahr 2000, aus BMZ-Veröffentlichung „Phosphat - Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit“ (Killiches 2013)

Mineralische Düngemittel sind „mobil“: Sie werden auf Grund ihrer hohen Transportwürdigkeit (Nährstoffkonzentration, Lagerstabilität, Applizierbarkeit) und Verfügbarkeit im überregionalen und globalen Maßstab gehandelt. Die hohe Verfügbarkeit der mineralischen Dünger führt zur Überverwendung in prosperierenden, wohlhabenden Regionen, während in Gebieten mit Nährstoffunterversorgung oft die finanziellen Möglichkeiten fehlen, um eine ausreichende Zufuhr von Nährstoffen zu gewährleisten. In Nährstoffüberschussregionen ist die Qualität von Böden und Gewässern dadurch mittel- und langfristig gefährdet (UBA 2011), in landwirtschaftlich genutzten Nährstoffmangelgebieten verarmen die ohnehin ertragsschwachen Böden. In beiden Fällen sind die Entwicklungen inhaltlich gegensätzlich, jedoch jeweils keineswegs weniger negativ zu sehen. Im Gegensatz zu synthetischen mineralischen Düngern sind organische Reststoffe mit Düngewert wie Klärschlamm, Wirtschaftsdünger oder Gärreste aufgrund ihrer geringen Transportwürdigkeit „immobil“ und verbleiben in der Region des Anfalls. Eine Auskreisung dieser Stoffströme aus der Region ist aus wirtschaftlichen (niedriger Konzentrationsgrad, geringer Erlös, hohe Transportkosten), technischen (Lagerstabilität, Ausbringungsfähigkeit) oder rechtlichen Gründen bisher kaum möglich.

Das führt weltweit in Gebieten mit Nährstoffüberversorgung, die i. d. R. durch hochintensivierte Vieh- und Pflanzenwirtschaft zum Teil in Kombination mit Bioenergiegewinnung durch Vergärungsanlagen geprägt sind, zu großen Schwierigkeiten: Die anfallenden Mengen an Wirtschaftsdüngern und Gärresten können auf der begrenzten Ackerfläche weder sinnvoll noch schadlos aufgebracht werden. Futtermittelimporte für die Tierernährung und Substratimporte für Biogasanlagen verschärfen den regionalen Nährstoffüberschuss zusätzlich.

Eine Rückkehr zu einem landwirtschaftlichen Bewirtschaftungsmodell mit regional relativ ausgeglichenen Nährstoffkreisläufen ist in absehbarer Zukunft nicht zu erwarten: Infolge der wachsenden Weltbevölkerung und der stetig steigenden Nachfrage nach Fleisch wird die Zahl der hochintensiven Bewirtschaftungsformen mit den damit verbundenen regionalen Problemen der unerwünschten Nährstoffüberschüsse und Flächenübernutzung weiter steigen (Abbildung 2). Vor diesem Hintergrund kann eine Entlastung in den betroffenen Regionen nur dadurch erreicht werden, dass anfallende Nährstoffquellen wie Wirtschaftsdünger und Gärreste, kommunale Klärschlämme und organische Reststoffe zu Nährstoffprodukten mit hoher Transportwürdigkeit

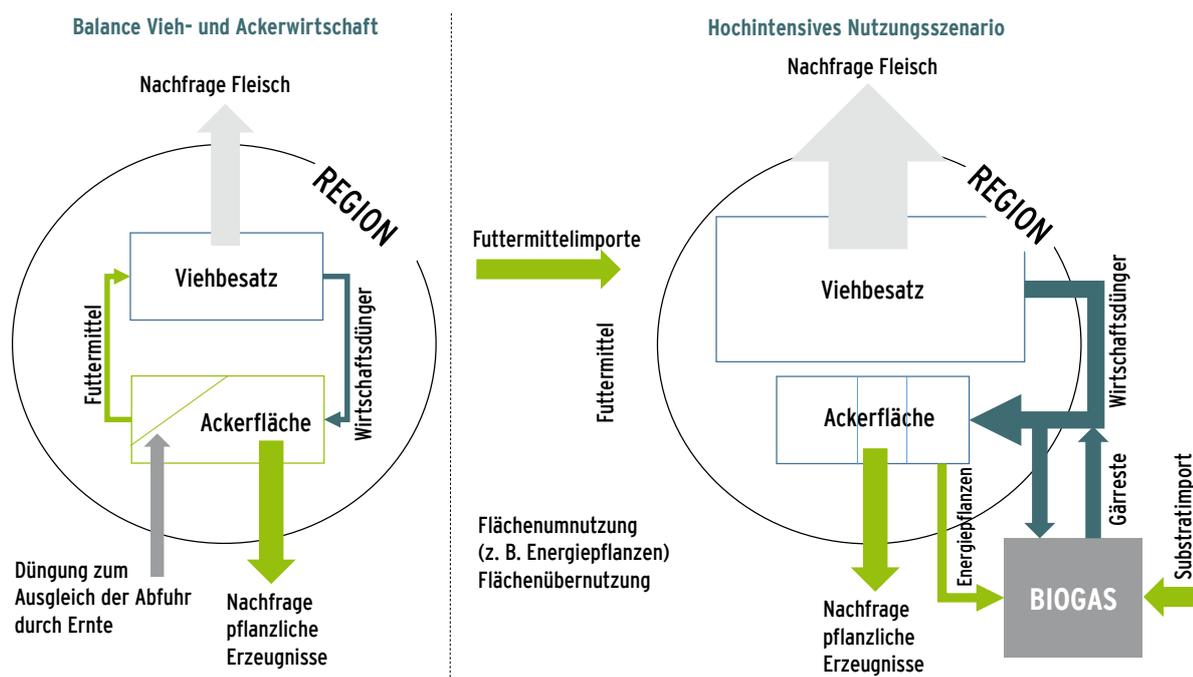


Abbildung 2: Szenario eines ausgeglichenen regionalen Nährstoffkreislaufes bei ausbalanciertem Verhältnis von verfügbaren Ackerflächen und Viehbesatz gegenüber heutigem hochintensivem Nutzungsszenario

aufbereitet werden, die aus der Region mit Gewinn ausgeschleust werden können – es bedarf eines Nährstoffrecyclings.

### Thesen und Ansatzpunkte für ein Nährstoffrecycling

- Der Bedarf an Düngemitteln steigt weltweit weiter an. Synthetische mineralische Dünger werden global in großem Stil gehandelt, Ort der Produktion und Ort der Nutzung sind im Prinzip völlig unabhängig voneinander, sie sind mobil. Organische Düngemittel können bislang dagegen nur in der Nähe des Ortes der Erzeugung genutzt werden, wodurch lokal und regional erhebliche Probleme entstehen. Durch Transformation in verkehrsfähige und kommerziell verwertbare Nährstoffprodukte (Nährstoffrecycling) werden diese Stoffströme mobilisiert, Überschussregionen entlastet, Mangelregionen besser versorgt und nachhaltige Wertschöpfung generiert.
- Während Stickstoff nahezu unbegrenzt zur Verfügung steht, sind die heute bekannten Vorkommen an Phosphor begrenzt und auf wenige Länder verteilt. Phosphor muss deshalb wo immer möglich recycelt werden.
- Die für ein solches Nährstoffrecycling notwendigen Verfahren und geschlossenen Technologie- und Logistikketten sowie Handelsstrukturen sind jedoch heute weltweit nicht oder nur ansatzweise verfügbar, sie müssen gezielt entwickelt werden.

### Potenziale

Die Notwendigkeit, Nährstoffrecycling zu betreiben, wächst stetig: Einerseits werden die rechtlichen Regelungen für die Ausbringung von organischen Reststoffen weiter verschärft. In Deutschland gelten bspw. ab 01.01.2015 für Klärschlamm die strengeren Grenzwerte der Düngemittelverordnung bezüglich Schwermetalle, dies bedeutet perspektivisch den Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Nutzung. Deutschland plant zudem eine Phosphatrückgewinnungsverordnung, die für die thermische Behandlung von Klärschlamm Quoten für die Phosphatrückgewinnung festlegt. Da auch für Wirtschaftsdünger und Gärreste strengere Ausbringungsverordnungen gelten, entsteht für die in Deutsch-

land jährlich als Frischmasse anfallenden ca. 10 Mio. t entwässerter Klärschlamm (UBA 2013), 220 Mio. t Wirtschaftsdünger und 66 Mio. t Gärreste (Statistisches Bundesamt 2011) aus Biogasanlagen ein enormer Entsorgungs- und Verwertungsdruck, der nur durch entsprechende Technologieentwicklungen entspannt werden kann. Diese Technologien werden in vielen Nährstoffüberschussgebieten weltweit benötigt, sodass sich ein erhebliches wirtschaftliches Verwertungspotenzial für entsprechende Know-How-Träger ergibt. Hinzu kommt, dass die Preise für mineralische Dünger stetig steigen und eine Abhängigkeit von den Produzenten besteht. Europäische Landwirte geben jährlich 15,5 Mrd. Euro für mineralische Düngemittel aus und setzen dazu 1,27 Mrd. t Gülle mit einem Nährstoffpotenzialwert von 10,7 Mrd. Euro ein (EU-Projekt „ManureEcoMine“). Entfällt dieses Potenzial infolge von Ausbringverboten oder -einschränkungen, ist mit erheblichen Preissteigerungen bei Mineraldüngern zu rechnen. Global wird der Produktionsumfang des mineralischen Düngers für die drei Hauptnährstoffe (Stickstoff, Phosphor und Kalium) auf 191 Mio. t jährlich geschätzt (Industrieverband Agrar 2014). Der Gesamtumsatz der im Industrieverband IVA zusammengeschlossenen Unternehmen der deutschen Düngemittelindustrie betrug 2013 ca. 3 Mrd. Euro bei einer Handelsmenge von insgesamt 2,42 Mio. t mineralischem Dünger. Von dieser Menge könnten 10 % allein durch konsequente Erschließung und Nutzung des Phosphates im Klärschlamm substituiert werden. Die ca. 66 Mio. t Gärreste aus Biogasanlagen der Bundesrepublik bilden ein noch größeres Potenzial: Bei mittleren Konzentrationen des Feststoffgehaltes von 6,7 % liegen die Nährstoffgehalte mit i. M.  $5,5 \text{ kg/m}^3 \text{ N}_{\text{ges}}$ ,  $2,5 \text{ kg/m}^3 \text{ P}_2\text{O}_5$  und  $5,5 \text{ kg/m}^3 \text{ K}_2\text{O}$  in einem technologisch und wirtschaftlich sehr attraktiven Bereich.

Neben den Faktoren „Preis für mineralische Dünger“ und „Entsorgungsdruck“ führt auch die wachsende Nachfrage nach Bio-Produkten zu Wachstumsdruck auf den Markt für nachhaltige Dünger aus regionalen Quellen: Mineralische Dünger, die Blei, Cadmium, Nickel, Quecksilber, Arsen und Uran enthalten, sind in der stetig wachsenden Ökolandbaubranche nicht einsetzbar. Auch die erheblich bessere  $\text{CO}_2$ -Bilanz durch Nutzung

regionaler Rohstoffquellen und dadurch reduzierter Transporte ist ein wichtiges Argument für Nährstoffrecycling. Die wachsende Nachfrage nach nachhaltigen Düngeprodukten aus organischen Reststoffen erzeugt einen erheblichen Entwicklungsdruck im zugehörigen Technologiemarkt für Nährstoffrecycling. Die Aufbereitungstechnologien müssen sich den schwierigen Eigenschaften der Klärschlämme, Wirtschaftsdünger und Gärreste stellen. Dabei sind „nasse“ und „trockene“ Wege zu unterscheiden. Ströme mit höherem Feststoffgehalt (ab 25 %) und Heizwert können nach mechanischer Separation und Trocknung verbrannt oder anderweitig thermochemisch behandelt werden. Dabei entsteht eine Asche, in der nicht flüchtige Nährstoffe wie Phosphor, Calcium und anteilig Kalium hoch konzentriert sind, welche in sich anschließenden chemisch-

physikalischen Verfahren von Problemstoffen getrennt und in eine pflanzenverfügbare Form überführt werden müssen. Flüchtige Nährstoffe wie Stickstoff gehen dabei verloren. Ströme mit hohem Wassergehalt müssen hingegen direkt physikalisch, chemisch oder biologisch behandelt werden. Dies kann mittels Verdampfung und Strippung (Stickstoff), Fällung (N, P, Ca, anteilig K) und Membrantrenntechnik (gelöste Salze) erfolgen. Alle Verfahren erfordern oft sehr spezifische Randbedingungen (z. B. Membrantechnik), die zunächst geschaffen werden müssen. Einige Technologien, die im Bereich Nährstoffrecycling eingeordnet werden können und bereits im Pilot- oder großtechnischen Maßstab erprobt wurden, sind in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt.

Inputmaterial	Technologien
Gärrest, Wirtschaftsdünger	Mechanische Separation: Trennung von fest und flüssig (Pressen, Dekanter, Siebe); Anbieter: FAN, GEA, Ponndorf, Bauer, Klein, Kemira
	Verdampfung: Dampfbehandlung zur Vermeidung von Emissionen erforderlich; Anbieter: Biowend
	Mikro- oder Ultrafiltration und Umkehrosiose: Trennung von Störstoffen; Anbieter: A3, IMB Frings, VP-Kasag
	Ammoniak-Strippung: einfaches und betriebssicheres Verfahren Anbieter: GNS (ANAStrip), A&U, Poll, VAPORA
	Fällung mit Metallionen: einfaches Verfahren; Anbieter: A3, A&U, GNS
	Hydrothermale Prozesse: in der Entwicklung; Anbieter: CarboSolutions, TerraNova
Klärschlamm (Original)	Nassoxidation mit anschließender P-Fällung / Kristallisation: Fällung mit Hilfe von Metallionen (Mg, Ca, Al); Verfahren: AIRPREX, P-ROC, DHV-Crystalactor®
	Thermische Hydrolyse mit anschließender Fällung; Nasschemischer Aufschluss mit anschließender thermischer Hydrolyse; Verfahren: KREPRO-Prozess
Klärschlamm (entwässert, getrocknet)	Thermische Verwertung: Metallurgisches Phosphorrecycling unter reduzierenden Bedingungen (MEPHREC); Anbieter: Ingitec
	Saurer Aufschluss mit anschließender Fällung mit Metallionen: Getrennte Fällung von Schwermetallen und P; Verfahren: Seaborn, SESAL-PHOS, Al-P-Verfahren, BIOCON
Klärschlamm (Aschen)	Saurer oder basischer Aufschluss mit anschließender Fällung mit Metallionen: Fällung des gelösten P mit Metallionen; Verfahren: Seaborn, SESAL-PHOS, Al-P-Verfahren, BIOCON, SEPHOS, PHOXNAN
	Saurer Aufschluss mit anschließender Pelletierung: Umwandlung von Phosphat in pflanzenverfügbare Phosphate; Verfahren: RecoPhos
	Thermochemische Behandlung: Reduzierung der Schwermetallgehalte durch Verdampfung; Verfahren/Anbieter: ASH-DEC, IKTS

#### LITERATUR

- BMU (2007): Nachhaltige Ressourcennutzung durch Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. EU-Projekt „ManureEcoMine“; [www.manureecomine.ugent.be/node/21](http://www.manureecomine.ugent.be/node/21)
- Industrieverband Agrar (2014): Wichtige Zahlen Düngemittel, Produktion, Markt, Landwirtschaft, 2013/2014
- Killiches, F. (2013): Phosphat. Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. hrsg. v. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) im Auftrag des BMZ, Berlin.
- Statistisches Bundesamt (2011): Land- und Forstwirtschaft, Fischerei – Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft in landwirtschaftlichen Betrieben – Erhebung zur Wirtschaftsdüngerausbringung. Wiesbaden.
- UBA (2011): Stickstoff – Zuviel des Guten? URL: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>
- UBA (2013): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland.

# Phosphor – ein Baustein des Lebens

Phosphor (P) ist ein essenzieller, nicht substituierbarer Rohstoff für alle Organismen, der sowohl für den Energiestoffwechsel und für die Photosynthese als auch für den Aufbau von RNA und DNA sowie für den Zellaufbau bedeutend ist. Weiterhin zählt Phosphor neben Stickstoff und Kalium zu den lebensnotwendigen Hauptnährstoffen der Pflanzen und ist somit zur Sicherung hoher landwirtschaftlicher Erträge unabdingbar.

*Jennifer Grünes, Michael Nelles (Universität Rostock)*

95 % des auf der Erde vorhandenen Phosphors ist in Apatiten ( $\text{Ca}_5[\text{F,Cl,OH/PO}_4\text{]}_3$ ) gebunden (Elsner 2008). Weiterhin kommen Aluminium- und Eisenphosphate wie Vivianit und Wavellit sowie Seltenerd-Phosphate, z. B. Monazit, in geringen Mengen in der Natur vor (Hollemann et al. 1995).

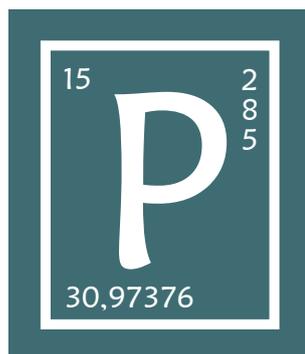
Phosphor ist eine begrenzte Ressource. Vor allem die Verfügbarkeit von Phosphaterzen mit niedrigen Schadstoffgehalten ist limitiert. Die natürlichen P-Vorkommen konzentrieren sich auf wenige Länder und sind je nach Herkunft unterschiedlich stark mit Schwermetallen belastet. Ökonomisch bedeutsame Vorkommen lagern hauptsächlich in Marokko und in China, sowie im Mittleren Osten, in Russland und in den USA.

Die Haupteinsatzgebiete der abgebauten Phosphate sind die Dünge- und Lebensmittelindustrie sowie die Herstellung von Futtermitteln. In Deutschland werden ca. 60 % der importierten Mineralphosphate als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt. Weitere 20 % werden zur Herstellung von Futtermitteln verwandt (Umweltbundesamt 2011).

Die Nutzung von sekundären P-Quellen durch die Kreislaufführung und das Recycling von Phosphaten aus phosphorreichen Abfällen und Reststoffen ist zwingend notwendig, denn die Ausweitung des P-Recyclings kann zur Stärkung der Versorgungssicherheit beitragen.

Folgende sekundäre P-Quellen können zur Substitution von Gesteinsphosphaten herangezogen werden:

- Abwasser, Klärschlamm, Klärschlammasche,
- Tier- und Fleischknochenmehle,
- Wirtschaftsdünger,
- Gärrückstände,
- Komposte,
- Biomasseaschen.



Die höchsten Phosphatgehalte und auch die größten theoretischen P-Potenziale weisen neben Tier- und Fleischknochenmehlen insbesondere die Stoffströme Klärschlamm sowie Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung auf (Tab. 1). Im Vergleich mit dem Inlandabsatz an phosphathaltigen Düngemitteln von ca. 124.000 t P im Wirtschaftsjahr 2013/2014 lässt sich ein hohes Substitutionspotenzial erkennen (Statistisches Bundesamt 2015).

Von den im Jahr 2013 in Deutschland angefallenen 1,8 Mio. t TS Klärschlamm wurden ca. 27 % landwirtschaftlich verwertet (Montag et al. 2013). Mehr als 50 % der Klärschlämme werden aktuell verbrannt, dabei beträgt der Anteil der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlekraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen und Zementwerken mehr als 50 % (Montag et al. 2013). Des Weiteren werden die in Deutschland in Monoverbrennungsanlagen erzeugten Klärschlammaschen zu ca. 7 % in der Landwirtschaft verwertet (Statistisches Bundesamt 2015).

**Tabelle 1: Anfall und P-Potenzial von Abfällen mit relevanten Phosphatgehalten (nach Krüger & Adam 2013)**

Abfälle mit relevanten P-Gehalten	Anfall pro Jahr in 1.000 t	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Gehalt [%]	Theoretisches P-Potenzial in 1.000 t P
Klärschlamm (TS)	1.890	4 - 7	33 - 58
davon als Aschen aus der Monoverbrennung	250	6 - 10	7 -11
Kompost (FM)	4.037	0,66	12
Gärprodukte (FM)	2.942	1,6 - 5,8	21 - 74
Tiermehl (TS)	400	7	12
Fleischknochenmehl (TS)	160	14	10
Holzasche (naturbelassen) (TS)	210	1,5 - 4	1 - 4
Gesamtmenge P-Dünger aus Recyclingprozessen	9.639	1,5 - 14	96 - 181

Im Bereich des P-Recyclings wurden bereits verschiedenste Technologien für unterschiedliche Einsatzstellen (u. a. Abwasser, Klärschlamm, Klärschlammmasche) entwickelt, die sich im Wesentlichen hinsichtlich ihrer Komplexität, Wirtschaftlichkeit, Effektivität und Praxisreife unterscheiden. Viele dieser Verfahren werden derzeit im Labor- oder im halbtechnischen Maßstab betrieben und müssen sich erst noch in der Großtechnik bewähren.

Die Verfahren zur P-Rückgewinnung aus dem Abwasser zeichnen sich durch eine vergleichsweise einfache Verfahrenstechnik, einen geringen Chemikalienverbrauch und eine hohe Produktqualität, insbesondere durch eine gute Pflanzenverfügbarkeit der Recyclate, aus (von Horn et al. 2010). Diese Verfahren lassen sich kurzfristig und dezentral umsetzen, dafür kann aber im Vergleich zu den Verfahren zur P-Rückgewinnung aus dem Klärschlamm und aus der Klärschlammmasche nur eine geringe Menge an Phosphor zurückgewonnen werden. Insgesamt können aktuell bis zu 45 % P bezogen auf den Kläranlagenzulauf mit Hilfe der Rückgewinnungsverfahren aus den Prozesswässern der Schlammwässerung recycelt werden (LAGA Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall 2012).

Auf Kläranlagen, die über eine chemisch-physikalische oder vermehrte biologische P-Elimination verfügen, werden mehr als 90 % der P-Zulaufmenge im Schlamm gebunden (Pinnekamp et al. 2013). Für die P-Rückgewinnung aus dem Klärschlamm ist es zunächst notwendig, den chemisch und/oder biologisch gebundenen

P zu lösen und anschließend aus der flüssigen Phase zu separieren. Die technische P-Rückgewinnung aus Klärschlamm kann sowohl mit als auch ohne Laugung erfolgen, wobei die nasschemischen Verfahren auch immer eine Rücklösung von Schwermetallen beinhalten. Diese häufig komplexen Verfahren, insbesondere die nasschemischen Verfahren, zeichnen sich durch ein höheres Rückgewinnungspotenzial aus, welches mit dem erhöhten Chemikalieneinsatz einhergeht (von Horn et al. 2010). Durch die Verfahren ohne Laugung können max. 40 % der P-Zulaufmenge zurückgewonnen werden (Cornel et al. 2002), während die Verfahren mit Laugung nach aktuellem Erkenntnisstand durch P-Rückgewinnungsquoten von bis zu 70 % P gekennzeichnet sind (LAGA Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall 2012).

Abwasser und Prozesswasser	Kristallisations- und Fällungsverfahren		
	Phostrip	Nishihara	Ebara
	DHV Crystalactor®	NuReBas	MAP Kristallisation Treviso
	Ostara PEARL®	NuReSys	CSIR Wirbelschichtreaktor
	Unitika Phosnix®	Kurita Festbettreaktor	Sydney Waterboard Reaktor
	REPHOS®	P-RoC	
	Ionenaustauschverfahren		
	REM NUT®	PHOSIEDI	
	Kombinations- und Sonderverfahren		
	RECYPHOS	Magnetseparator	

**Abbildung 1: Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwasser (Montag 2008)**

Klärschlamm	Kristallisationsverfahren		
	AirPrex	PECO	PRISA
	Adsorptionsverfahren		
	FIX Phos		
	Säureaufschluss		
	Stuttgarter Verfahren	Seaborne-Verfahren	Gifhorner Verfahren
	Hydrothermaler Aufschluss/ Oxidation		
	Cambi-Prozess	Kemira KREPRO®	Aqua-Reci
	LOPROX-Verfahren (mit Nanofiltration)	AVA cleanphos	
	Thermochemischer Aufschluss		
Mephrec®	ATZ-Eisenbadreaktor	RecoPhos	

**Abbildung 2: Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm, angepasst nach (Montag 2008)**

Die P-Rückgewinnung aus Klärschlamm kann auch mit Hilfe eines hydrothermalen Aufschlusses und anschließender Phosphatfällung aus der flüssigen Phase oder P-Rücklösung aus der Festphase erfolgen. Weiterhin wurden Hybridverfahren in Form einer Niederdruck-Nassoxidation mit anschließender Nanofiltration zum P-Recycling entwickelt.

Die Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm- asche unterteilen sich in nasschemische und thermochemische Verfahren. Generell ist die P-Rückgewinnung aus Klärschlamm- asche nur sinnvoll, wenn diese in einer Monoverbrennungsanlage erzeugt wurde, da nur so die erforderlichen hohen P-Konzentrationen erreicht werden können. Nach der Verbrennung sind die Klärschlamm- aschen nahezu frei von organischer Substanz und enthalten neben bedeutenden Nährstoffen (P, Ca, Mg, K) und Spurenelementen aber auch Schwermetalle in Konzentrationen, welche häufig einer landwirtschaftlichen Verwertung gemäß Düngemittelverordnung (DüMV) entgegenstehen. Weiterhin liegt P in den Aschen auch nur in einer bedingt pflanzenverfügbaren Form vor.

Klärschlamm- asche	<b>Nasschemischer Aufschluss</b>		
	RÜPA-/PASCH	LEACHPHOS	BioCon
	SESAL-PHOS	Eberhard Verfahren	(erweitertes) SEPHOS-Verfahren
	<b>Thermochemischer Aufschluss</b>		
	AshDec	ATZ-Eisenbadreaktor	Mephrec®
	RecoPhos		
	<b>Elektrokinese</b>	<b>Bioleaching</b>	
	EPHOS	Inocre	

Abbildung 3: Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm- asche (Montag 2008)

Die Verfahren zum P-Recycling aus Klärschlamm- asche sind verfahrenstechnisch sehr aufwändig, mit hohem Betriebsaufwand verbunden, sehr kostenintensiv und nur zentral einsetzbar (von Horn et al. 2010). Gleichzeitig zeichnen sich diese Verfahren durch eine hohe P-Ausbeute aus. So können aktuell mit Hilfe der Verfahren zum P-Recycling aus Klärschlamm- asche P-Rückgewinnungsquoten von bis zu 80 % der Zulauf- fracht erzielt werden (LAGA 2012).

Die Kosten der verschiedenen Technologien können häufig aufgrund fehlender Marktreife nicht sicher abgeschätzt werden, wobei aktuell jedoch kein Verfah- ren mit dem derzeitigen Weltmarktpreis für Phosphat- düngemittel aus Rohphosphat konkurrieren kann. Im Fokus der Weiterentwicklung von Technologien zur P-Rückgewinnung sollte in erster Linie die Effizienz der Verfahren stehen sowie die Produktqualität, d. h. bei einer direkten Verwertung als Düngemittel die Pflan- zenverfügbarkeit und geringe Schadstoffgehalte. Wei- terhin ist es wichtig, Recyclate zu erzeugen, für die es auch einen Absatzmarkt gibt. Zusätzlich müssen viele Recyclate für die Vermarktung erst noch als Düngemit- tel und nach REACH zugelassen werden (Kabbe & Kraus 2015).

Infolge der weiter steigenden Weltbevölkerung wird auch der Phosphatverbrauch weiter zunehmen, dem- entsprechend kann die weitgehende Schließung der P-Kreisläufe zur Sicherung einer leistungsfähigen Land- wirtschaft beitragen und generell der Rohstoffverknapp- ung entgegenwirken. Aber nicht nur die konsequente Nutzung von sekundären P-Quellen ist entscheidend zur Verringerung der Abhängigkeit von den Exportna- tionen, sondern auch die Ressourceneffizienz und die Suffizienz. Denn die Effizienz der Ressource Phosphor vom Abbau in den Phosphatminen bis zum Nahrungs- mittel beträgt weltweit lediglich 20 % (Schröder et al. 2015).

#### LITERATUR

- CORNEL, P. (2002): Prinzipielle Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlämmen und Klärschlamm- aschen. In: Verein zur Förderung des Instituts WAR (Hrsg.): Schriftenreihe WAR, Bd. 147, Darmstadt, S. 55-69 - ISBN 3-932518-43-8
- ELSNER, H. (2008): Stand der Phosphat-Reserven weltweit. Braunschweiger Nährstofftage 2008, Braun- schweig, 10.-11. November 2008.
- EMSLEY, J. (2000): Phosphor – ein Element auf Leben und Tod. WILEY-VCH Verlag GmbH, ISBN 3-527-30421-5, Weinheim 2001.
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.; WIBERG, N. (1995): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter & Co, 101. Auflage, 1995 Berlin.
- VON HORN, J.; SARTORIUS, S.; TETTENBORN, F. (2010): Technologievorausschau für Phosphorrecyclingtechnologien (Arbeitspaket 6). Projekt „Phosphorrecycling – Ökolo- gische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland“ (PhoBe), im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, Fkz 02WA0807, Karlsruhe.
- KABBE, C.; KRAUS, F. (2015): P-Rückgewinnung und Recycling in Europa – Schlussfolgerungen aus dem Projekt P-REX. Kongress „Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik“, Stuttgart, 24.-25. Juni 2015.
- KRÜGER, O.; ADAM, C. (2013): Monitoring von Klärschlamm- aschen. Tagung Phosphorrückgewinnung – Aktueller Stand von Technologien – Einsatzmöglichkeiten und Kosten, Bonn, 9. Oktober 2013.
- LAGA BUND/LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL (2012): Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven, Stand 30. Januar 2012.
- MONTAG, D. M. (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. Dissertation an der RWTH Aachen.
- MONTAG, D.; PLUTA, H.-J.; ROSKOSCH, A.; STEFFENS, D.; KABBE, C.; SEVERIN, K.; REIFENSTUHL, R.; LEIFERT, I.; KEHRES, B.; WAIDA, C.; HECK, A. (2013): Düngemittel mit Recycling-P. Themenpapier P-Recycling, AG P-Recycling, Oktober 2013.
- PINNEKAMP, J.; MONTAG, D.; EVERDING, W. (2013): P-Rückgewinnung: Technisch möglich – wirtschaftlich sinnvoll? Tagung Phosphorrückgewinnung – Aktueller Stand von Technologien – Einsatzmöglichkeiten und Kosten, Bonn, 9. Oktober 2013.
- SCHRÖDER, J. J.; CORDELL, D.; SMIT, A. L.; ROSMARIN, A. (2010): Sustainable use of phosphorus. Report 357, Plant Research International, Part of Wageningen University and Research Centre.
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2015): Düngemittelversorgung Wirtschaftsjahr 2013/2014, Fachserie 4 Reihe 8.2, Wiesbaden.
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2015): Klärschlamm- entsorgung aus der biologischen Abwasserbehandlung 2013, Tabelle Wasserwirtschaft, Wiesbaden, 2015.
- UMWELTBUNDESAMT (2011): Abschätzung der prozentualen Verteilung der Phosphor-Einsatzmengen in Deutschland. Schätzung des Umweltbundesamtes nach Angaben der verschiedenen Branchen und Verbände, Stand Juli 2011.

# HTP - Schlüsseltechnologie für Landwirtschaft und Gartenbau?

38

Um die Ernährung von 9 Milliarden Menschen im Jahr 2050 zu sichern, bedarf es einem grundlegenden Umdenken im Umgang mit unseren Böden und vorhandenen Biomassen. Welche Rolle dabei hydrothermale Prozesse in der Landwirtschaft und im Gartenbau spielen können, verdeutlicht der folgende Artikel.

*Katja Wiedner (Universität Halle-Wittenberg)*

*Feldversuch mit thermochemisch behandelter Biomasse kombiniert mit unterschiedlich landwirtschaftlich relevanten Düngern (Foto: K. Wiedner)*

Das Jahr 2015 ist das Internationale Jahr des Bodens! Die Vereinten Nationen stellen damit den katastrophalen Umgang mit unseren Böden in der Vordergrund, die eine essenzielle Grundlage für die weltweite Ernährungssicherheit und den Wohlstand unserer Gesellschaft sind.

Böden sind eine endliche Ressource und wir befinden uns bereits mitten in einer „globalen Bodenkrise“ (Koch et al. 2003). Bodenerosion und -verdichtung, Flächenversiegelung, Überdüngung sowie Schadstoffeinträge sind neben der globalen Erwärmung und deren Folgen zunehmende Herausforderungen für die Landwirtschaft. Stickstoff, produziert mit fossilen Energieträgern, aber auch Phosphat aus geologischen Lagerstätten können in naher Zukunft zu knappen und damit sehr teuren Ressourcen werden, was u. a. wirtschaftliches und infolge dessen auch politisches Konfliktpotenzial birgt (Amundson et al. 2015).

Die immer häufiger auftretenden Extremwetterereignisse wie z. B. Dürreperioden oder Starkniederschläge zwingen die Landwirtschaft zum Umdenken und zum Handeln.

Unsere Böden sollen auf immer weniger Fläche immer mehr Ertrag bringen. Standen im Jahr 1960 noch 7.000 Quadratmeter Agrarfläche pro Kopf in den Industrieländern und 3.350 Quadratmeter im Rest der Welt zur Verfügung, so waren es 2008 nur noch 4.620 bzw. 1.860 Quadratmeter Agrarfläche pro Kopf. Schätzungen zufolge werden diese Zahlen bis zum Jahr 2050 noch weiter zurückgehen (Bodenatlas 2015). Ob die Erträge aus diesen geringen Flächen im Jahr 2050 die Weltbevölkerung (die bis dahin auf 9 Mrd. Menschen angestiegen sein wird) ernähren kann, steht offen. Zudem konkurrieren die ohnehin knappen Landwirtschaftsflächen um den Anbau von Lebensmitteln, Futtermitteln und Bioenergiepflanzen.

Auch der Gartenbau steht vor Herausforderungen, wie bspw. Torfersatzstoffe zu finden, um somit die Moore und infolgedessen das Klima zu schützen.

In den vergangenen Jahren sind zahlreiche Methoden in den Fokus der Forschung gerückt, die zum Erhalt oder zur Steigerung der Bodenfruchtbarkeit dienen sollen.



Die thermochemische Veränderung von Biomasse und die nachfolgende Einarbeitung in den Boden scheint eine vielversprechende Möglichkeit, Biomasse im Sinne einer Kaskadennutzung effizient nutzen. Dass thermochemisch veränderte Biomasse sich nachhaltig positiv auf Böden auswirken kann, zeigen nicht nur die archäologischen Terra-Preta-Böden im tropischen Brasilien (Glaser & Birk 2012). In vielen weiteren Klimazonen der Erde lassen sich unzählige Beispiele archäologischer Böden finden, die belegen, dass verkohlte Biomasse bereits seit Anbeginn des Ackerbaus gezielt in den Boden eingetragen wurde (Wiedner & Glaser 2015a). Untersuchungen zeigen, dass einige dieser Böden bis heute ihre günstigen Eigenschaften im Vergleich zu den umliegenden Böden beibehalten haben (Wiedner et al. 2015a und 2015b, Downie et al. 2011).

Die thermochemische Veränderung von Biomasse ist durch unterschiedliche Prozesse möglich. Zwei der bekanntesten sind die Pyrolyse, die zur Herstellung von Pyrokohle führt (auch als Biochar, Biokohle, Pflanzenkohle bezeichnet), oder die hydrothermalen Prozesse. Bei den hydrothermalen Prozessen entsteht die sogenannte Hydrokohle, die sich aufgrund ihrer Eigenschaften grundlegend von denen der Pyrokohlen unterscheidet (Wiedner et al. 2013a, Wiedner et al. 2013b, Schimmelpfennig & Glaser 2012). Die unterschiedlichen Eigenschaften, wie z. B. der pH Wert, der Anteil an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (Kationenaustauschkapazität) oder die hocharomatischen Kohlenstoffverbindungen (Black Carbon), sind wesentliche Kriterien, die über den gezielten Einsatz in Landwirtschaft und im Gartenbau entscheiden. Neben der Technologie zur Herstellung von thermochemisch veränderter Biomasse für landwirtschaftliche und gartenbauliche Zwecke entscheiden auch die Prozessbedingungen innerhalb einer Technologie (z. B. Temperatur, Verweilzeit, Druck) als auch die verwendete Biomasse über die späteren Eigenschaften und deren Interaktion mit Boden und Pflanze.

Ein herausragender Vorteil von hydrothermalen Prozessen ist, dass nichtkonventionelle Biomassen wie tierische oder landwirtschaftliche Abfälle, Klärschlämme

oder Lebensmittelreste mit einem hohen Feuchtegrad ohne eine energieaufwendige Vortrocknung eingesetzt werden können. Speziell die in der Landwirtschaft anfallenden, feuchten Abfälle könnten in dezentralen Anlagen hydrothermal carbonisiert werden. Aber auch die Getrennterfassung von Bioabfällen in Haushalten birgt zusätzliches Potenzial. Derzeit erfassen lediglich 50 % der Haushalte in Deutschland ihre Bioabfälle getrennt, obwohl in § 11 im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) vorgegeben wird, dass überlassungspflichtige Bioabfälle ab dem 01.01.2015 getrennt zu erfassen sind. Zudem sieht der § 8 des KrWG vor, dass eine „mehrfache, hintereinander geschaltete stoffliche und anschließende energetische“ Verwertungsmaßnahme (Kaskadennutzung) durch Rechtsverordnung bestimmt werden kann. Würden allerdings alle Bioabfälle bundesweit flächendeckend erfasst werden, so stünden nicht genügend Behandlungskapazitäten für die Bioabfälle zur Verfügung. Hinzu kommt, dass die Entsorgungswege von Gärresten und Komposten aus Bioabfällen durch die Novellierung der Düngemittelverordnung nur begrenzt möglich ist. Es zeigt sich also die Notwendigkeit, dass neue Technologien eingesetzt werden müssen, um die Behandlungskapazitäten von Bioabfällen nicht nur zu steigern, sondern auch zu optimieren, um diese wieder sinnvoll in den Kreislauf einbringen zu können.

### Sinnvolle Kaskadennutzung

Ein weiterer Schritt in Richtung sinnvolle Kaskadennutzung von Biomasse ist die Zugabe von Hydrokohlen (und möglicherweise auch des Prozesswassers) in Vergärungsprozesse zur Biogaserzeugung. Erste Studien zeigen, dass die Zugabe von Hydrokohle (allerdings aus ligninreicher Biomasse) in die anaerobe Vergärung das Potenzial hat, die Gasausbeute signifikant zu steigern

(Mumme et al. 2014). Eine interessante Frage ist auch, ob die Zugabe von Hydrokohle zur Vergärung und die nachfolgende Ausbringung der Biogasgülle auf den Boden zu einer höheren Humusreproduktionsleistung führt. Leider wird in entsprechenden Fachkreisen die humusdezimierende Wirkung von reiner Biogasgülle im Boden verleugnet (FNR 2005). Daher sind Maßnahmen, die die Biogasgülle „veredeln“, dringend notwendig und Studien zu den Auswirkungen der Gärrest-Hydrokohle-Mischung auf Boden und Pflanze wünschenswert. Eine Nachbehandlung (z. B. Kompostierung oder Vergärung) von frischen Hydrokohlen ist ohnehin häufig erforderlich, da einige Hydrokohlen toxische Effekte bezüglich des Pflanzenwachstums aufweisen (Busch et al. 2013). Busch et al. (2013) konnte jedoch nachweisen, dass Hydrokohlen durch die Zugabe zum Kompostierungsprozess ihr toxisches Potenzial gänzlich verlieren. Ein ähnlicher Effekt könnte auch während der Biogasvergärung eintreten, zudem hier auch die Weiterverwendung des Prozesswassers denkbar wäre.

Hinsichtlich des Ziels, die Nitratauswaschung aus landwirtschaftlich genutzten Flächen signifikant zu reduzieren, ist der Einsatz von thermochemisch veränderter Biomasse, demnach auch Hydrokohle, sehr vielversprechend. In neueren Studien wird die Nährstoffhaltekapazität von Hydrokohlen allerdings kontrovers diskutiert. Ein grundsätzliches Unterscheidungsmerkmal zwischen Hydrokohlen und Pyrokohlen ist, dass Hydrokohlen reich an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sind, während Pyrokohlen relativ inert sind und erst beispielweise durch Co-Kompostierung aktiviert werden müssen (Wiedner et al. 2015b; Abb. 1). Eine aktuelle Studie von Gronwald et al. (2015) beschreibt allerdings, dass die Stickstoff- und Ammoniumadsorption von Hydrokohlen (und Pyro-

kohlen) aus Gärrückständen und Holzhackschnitzeln innerhalb einer siebenmonatigen Inkubationszeit in unterschiedlichen Böden (sandiger Lehm und schluffiger Lehm) um bis zu 80 % gesunken ist. Im Gegensatz dazu beschreibt Ro et al. (2015) in einer zweimonatigen Studie, dass die Zugabe von Hydrokohle aus Schweinemist zu einem sandigen Boden die Auswaschung von Phosphat, Kalium und Stickstoff im Vergleich zu Pyrokohlen aus Schweinemist und Schweinemistkompost signifikant reduzierte. Sie zeigte allerdings auch, dass die Nährstoffe nicht (wie vermutet) direkt an der Oberfläche gebunden wurden. Der verantwortliche Prozess, der zur reduzierten Nährstoffauswaschung geführt hat, konnte in dieser Studie nicht geklärt werden. Das Ergebnis der Studie von Gronwald et al. (2015) ist verwunderlich, denn in einer Studie von Wiedner et al. (2015b) wurden bis zu 2000 Jahre alte Kohlen aus den originalen Terra-Preta-Böden Brasiliens, aber auch wenige hundert Jahre alte Kohlen aus alten Kohlemeilerflächen in Norditalien mittels REM-EDX und FT-IR untersucht. Wiedner et al. (2015b) konnten darlegen, dass die historischen Kohlen einen sehr hohen Anteil an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen besitzen, was eine Erklärung für die hohe Kationenaustauschkapazität (KAK) der Terra-Preta-Böden ist. Sollte es also kurzfristig zu einem Verlust der Nährstoffhaltekapazität der Kohlen kommen, so scheint dies ein kurzfristiger Effekt zu sein. Eine weitere Untersuchung von

Wiedner et al. (2015c) in einem sandigen Boden in der Wendlandregion (Niedersachsen) zeigt, dass die KAK eines etwa 1000 Jahre alten historischen Bodens um ein Vielfaches höher ist (bis zu  $145,2 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) als bei den umliegenden Böden (max.  $3,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Wiedner et al. (2015c) konnten nachweisen, dass der historische Boden im Vergleich zum umliegenden Boden einen sehr hohen Anteil an thermochemisch veränderter Biomasse hat, was die hohen KAK-Werte erklären kann.

### Stabilität im Boden

Neben der Nährstoffhaltekapazität steht die Stabilität von Hydrokohlen im Boden im Fokus zahlreicher Studien. Es ist daher bekannt, dass Hydrokohlen im Vergleich zu Pyrokohlen prozessbedingt einen wesentlich geringeren Black-Carbon-Anteil besitzen und daher weniger resistent beispielsweise gegen mikrobiellen Abbau im Boden sind. Schätzungen zufolge liegt die Verweildauer von Hydrokohlen, je nach Umweltbedingungen im Boden, bei wenigen Dekaden (Naisse et al. 2013). Auch wenn Hydrokohlen nur wenige Jahrzehnte im Boden stabil sind, so überdauert die hydrothermal carbonisierte Biomasse jedoch um einiges länger als die unbehandelte Biomasse. Zudem werden während der hydrothermalen Prozesse Keime, Medikamente oder Hormone zerstört, wie es durch eine reine Vergärung oder Kompostierung nicht möglich wäre.

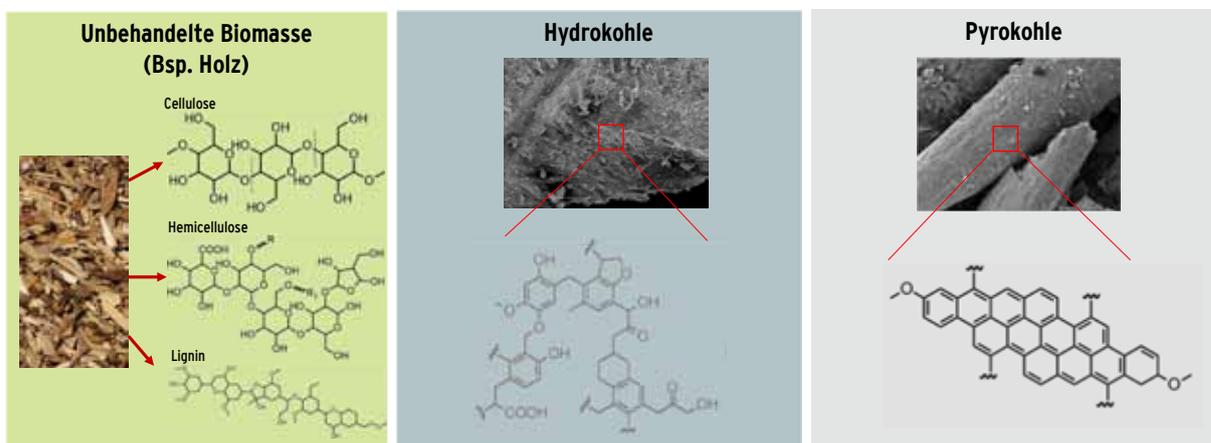


Abbildung 1. Unbehandelte Biomasse (Bsp. Holz) ist reich an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (z. B.  $-OH$  und  $-COOH$ ). Durch den Verlust von  $CH_4$ ,  $CO_2$  und  $O_2$  während einer thermochemischen Behandlung verringert sich der Anteil an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Im Vergleich ist der Anteil an funktionellen Gruppen der Hydrokohle wesentlich höher als bei Pyrokohlen (Wiedner et al. 2015b).



## Rechtliche Situation

Ein Überblick zur rechtlichen Situation der Anwendung von Biokohle (Pyrokohle) in der Landwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland haben Vogel et al. (2015) zusammengestellt. Laut Vogel et al. (2015) sind Argumente gegen den Einsatz von Hydrokohlen die toxischen Effekte auf Pflanzen und Bodenfauna. Leider wurden die oben genannten vielversprechenden Ergebnisse von Busch et al. (2013) nicht erwähnt. Eine weitere Kritik ist die geringe Rekalzitranz von Hydrokohlen im Boden. Daher sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass sich Hydrokohlen prozessbedingt grundlegend von Pyrokohlen unterscheiden und das Ziel des Einsatzes von Hydrokohlen in der Landwirtschaft als auch im Gartenbau ein anderes ist, als der Einsatz von Pyrokohlen. Hydrokohlen sind durchaus weniger resistent gegen mikrobiellen Abbau und daher nicht für eine Langzeitkohlenstoffspeicherung im Boden gedacht (Kompost allerdings auch nicht). Jedoch besitzen die hydrothermale Carbonisierung und deren Erzeugnis (Hydrokohlen) in der gesamten Verwendungskette andere Potenziale (begonnen bei den feuchten Ausgangsmaterialien bis hin zu den chemischen Eigenschaften), die nicht von Pyrokohlen ausgehen. Der Einsatz von Hydro- oder Pyrokohle sollte also nach den Bedürfnissen und Zielen entschieden werden. Außerdem

sollte ein Umdenken dahingehend angeregt werden, ob nicht sogar ein kombinierter Einsatz von Hydro- und Pyrokohlen denkbar wäre. Erste Untersuchungen einer kombinierten Anwendung beider Kohletypen in einer unveröffentlichten Studie im Rahmen einer Masterarbeit zur Nährstoffauswaschung (Stickstoff und Phosphat) haben gezeigt, dass die geringste Auswaschung von Nährstoffen in einem sandigen Boden nicht bei der alleinigen Anwendung von Hydro- oder Pyrokohle stattgefunden hat, sondern bei einer kombinierten Anwendung beider Kohlen (Winter 2013 unveröff.).

## Die Zertifizierung anstoßen

Wichtige Grundlage für die „legale“ Nutzung von thermochemisch veränderter Biomasse in der Landwirtschaft und im Gartenbau sind

- 1) die Festlegung verbindlicher Definitionen,
- 2) die Charakterisierung der Kohle und
- 3) die Einhaltung von schadstoffseitigen Anforderungen nach Düngemittelverordnung (DüMV), Bioabfallverordnung (BioAbfVO) und der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).

Für Kohlen aus der Pyrolyse wurde durch das Europäische Pflanzenkohlezertifikat (EPZ) eine gute Grundlage

geschaffen. Hydrokohlen sind im EPZ nicht berücksichtigt und sollten auch aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften im Unterschied zu Pyrokohle gesondert betrachtet werden. Die zahlreichen Studien zur Charakterisierung verschiedenster Hydrokohlen (Wiedner et al. 2013a, Wiedner et al. 2013b), publiziert in internationalen Journals, bieten eine gute Grundlage für die Erstellung eines Zertifikats nach Vorbild des EPZ. Die Forschung um den Einsatz von Hydrokohlen in der Landwirtschaft und im Gartenbau hinkt der der Pyrokohleforschung weit hinterher, was an der Anzahl an publizierten Studien deutlich zu sehen ist. Pilotpro-

jekte sind daher unabdingbar, um ökonomische sowie ökologische Bewertungen durchführen zu können. Die Verwendung von thermochemisch veränderter Biomasse in der Landwirtschaft und im Gartenbau birgt ein großes Potential zur ressourcenschonenderen Lebensmittel- bzw. Biomasseerzeugung. Ein „Allround-Heilmittel“ stellt aber keine der im Artikel diskutierten thermochemischen Verfahren dar. Vielmehr muss der Nutzen von thermochemisch veränderter Biomasse in der Landwirtschaft und im Gartenbau standortspezifisch und durch qualifizierte Fachleute beurteilt werden.

#### LITERATUR

- AMUNDSON, R., BERHE, A.A., HOPMANS, J.W., OLSON, C., SZTEIN, A.E., SPARKS, D.L. (2015): Soil and human security in the 21st century, In: *Science*, Bd. 8, S. 647.
- BUNDES-BODENSCHUTZ- UND ALTLASTENVERORDNUNG (BBodSchV), Stand 12.07.1999, URL: [www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bbodschv/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bbodschv/gesamt.pdf), abgerufen am 17.09.2015.
- BUSCH, D., STARK, A., KAMMANN, C. I., GLASER, B. (2013): Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. In: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Bd. 97, S. 59-66.
- BODENATLAS: Daten und Fakten über Acker, Land und Erde, Heinrich-Böll-Stiftung, IASS, BUND, Le Monde diplomatique, (2015), URL: [www.boell.de/sites/default/files/bodenatlas2015.pdf](http://www.boell.de/sites/default/files/bodenatlas2015.pdf), abgerufen am 17.09.2015
- DÜNGEMITTELVERORDNUNG (DüMV), Stand 05.12.2012: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenschutzmitteln [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d\\_mv\\_2012/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/d_mv_2012/gesamt.pdf), abgerufen am 17.09.2015.
- FNR (2015): Biokraftstoffe. Pflanzen, Rohstoffe, Produkte. Gülzow.
- GLASER, B., BIRK, J.J. (2012): State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 82, S. 39-51.
- GRONWALD, M., DON, A., TIEMEYER, B., HELFRICH, M. (2015): Effects of fresh and aged chars from pyrolysis and hydrothermal carbonization on nutrient sorption in agricultural soils. In: *Soil*, Bd. 1, S. 475-489.
- DOWNIE, A. E., VAN ZWIETEN, L., SMERNIK, R. J., MORRIS, S. AND MUNROE, P. R. (2011): Terra Preta Australis: Reassessing the carbon storage capacity of temperate soils'. In: *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Bd. 140, S. 137-147.
- KOCH, A., MCBRATNEY, A., ADAMS, M., FIELD, D., HILL, R., CRAWFORD, J., MINASNY, B., LAL, R., ABBOTT, L., O'DONNELL, A., ANGERS, D., BALDOCK, J., BARBIER, E., BINKLEY, D., PARTON, W., WALL, D. H., BIRD, M., BOUMA, J., CHENU, C., FLORA, C. B., GOULDING, K., GRUNWALD, S., HEMPEL, J., JASTROW, J., LEHMANN, J., LORENZ, K., MORGAN, C. L., RICE, C. W., WHITEHEAD, D., YOUNG, I. AND ZIMMERMANN, M. (2013): Soil Security: Solving the Global Soil Crisis. In: *Global Policy*, Bd. 4, S. 434-441.
- KREISLAUFWIRTSCHAFTSGESETZ (KrWG), Stand 24.02.2012: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen <http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/krwg/gesamt.pdf>, abgerufen am 17.09.2015.
- MUMME, J., SROCKE, F., HEEG, K., WERNER, M. (2014): Use of biochars in anaerobic digestion. In: *Bioresource Technology*. Bd. 164, S. 189-197.
- NAISSE, C., ALEXIS, M., PLANTE, A., WIEDNER, K., GLASER, B., POZZI, A., CARCAILLET, C., CRISCUOLI, RUMPEL, C. (2013): Can biochar and hydrochar stability be assessed with chemical methods? In: *Organic Geochemistry*, Bd. 60, S. 40-44.
- RO, K.S., NOVAK, J.M., JOHNSON, M.G., SZOGI, A.A., LIBRA, J.A., SPOKAS, K.A., BAE, S. (2015): Leachate water quality of soils amended with different swine manure-based amendments. In: *Chemosphere*, im Druck.
- SCHIMMELPFENNIG, S., GLASER, B. (2012): One step forward toward characterization: Some important material properties to distinguish biochars. In: *Journal of Environmental Quality*, Bd. 4, S. 1001-1013.
- WIEDNER, K., NAISSÉ, C., RUMPEL, C., WIEZCZOREK, P., GLASER, B. (2013a): Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - What makes the difference, temperature or feedstock? In: *Organic Geochemistry*, 54, S. 91-100.
- WIEDNER, K., RUMPEL, C., STEINER, C., POZZI, A., MAAS, R., GLASER, B. (2013b): Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. In: *Biomass and Bioenergy*, Bd. 59, S. 264-278.
- WIEDNER, K. AND GLASER, B. (2015a): Traditional use of biochar. In: *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation/Application*, Second Edition; Editors: Johannes Lehmann and Stephen Joseph. Earthscan, London, S. 15-37.
- WIEDNER, K., FISCHER, D., WALTHER, S., CRISCUOLI, L., FAVILLI, F., NELLE, O., GLASER, B. (2015b): Acceleration of biochar surface oxidation during composting? In: *Agricultural and food chemistry*, Bd. 63, S. 3830-3837.
- WIEDNER, K., SCHNEEWEISS, J., DIPPOLD, M., GLASER, B. (2015c): Anthropogenic Dark Earth in Northern Germany - The Nordic Analogue to Terra Preta de Índio in Amazonia? In: *Catena*, Bd. 132, S. 114-125.

# Phosphat-Dünger und Kohle aus Klärschlamm

44

Über die hydrothermale Carbonisierung gelingt es, Phosphat als Struvit, einem zugelassenen Dünger, aus Klärschlamm zu gewinnen.

*Gero C. Becker, Andrea Kruse (Universität Hohenheim)*



Die Verfügbarkeit von Phosphaten, die als Dünger für die Versorgung mit Lebensmitteln unverzichtbar sind, wird zunehmend schlechter. Zwar reichen die Reserven in naher Zukunft noch aus, es wird von einer Reichweite von 50 bis 100 Jahren (Steen 1998) bzw. 300 bis 400 Jahren (IFDC 2010) ausgegangen. Die Qualität nimmt allerdings ab, insbesondere steigt der Schwermetallgehalt (Sabiha et al. 2009). Die Kontamination mit Schwermetallen ist auch bei der Düngung mit Klärschlamm, dem verfügbaren biogenen Material mit dem höchsten Phosphatanteil in Deutschland (Fricke & Bidlingmayer 2003), problematisch. Erschwert wird die Verfügbarkeit von mineralischen Phosphaten dadurch, dass abbauwürdige Phosphatvorkommen in nur wenigen Ländern, vor allem Marokko und einigen arabischen Ländern vorhanden sind (Röhling 2012). In diesen Ländern treten starke gesundheitliche Schäden bei den Arbeitern aufgrund der Abbaubedingungen auf

(Mennig 2015). Diesen Umständen wurde im Mai 2014 Rechnung getragen, als Phosphor von der Europäischen Kommission in die Liste der „kritischen Rohstoffe“ aufgenommen wurde. Mit der kommenden Novelle der AbfKlärV in Deutschland wird zusätzlich ein regionaler Phosphorkreislauf unterbrochen. Die Düngung mit Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen wird beendet und die Notwendigkeit geeigneter Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor ist höher als je zuvor (EUWID 2015)

## Methode

Um Phosphate aus Klärschlamm zu gewinnen, wird der Klärschlamm zunächst hydrothermal carbonisiert. Bei diesem Verfahren wird aus Biomasse ein brauner bis schwarzer Feststoff mit dem Brennwert von Torf bzw. Braunkohle erzeugt. Bei der Reaktion wird chemisch

gebundenes Wasser abgespalten (Kruse et al. 2012), was zu einer Erhöhung des Kohlenstoffanteils und damit vom Brennwert führt. Für Klärschlamm ergibt sich daraus der besondere Vorteil, dass sich die HTC-Kohle aus Klärschlamm wesentlich leichter und besser entwässern lässt als der ursprüngliche Klärschlamm (Buttmann 2011). Eine Besonderheit der hydrothermalen Carbonisierung ist, dass Biomasse zum großen Teil aufgespalten, chemisch verändert und aufgelöst wird (Kruse et al. 2013, Kruse & Dahmen 2015). Dabei werden auch die eingeschlossenen Phosphate freigesetzt. Ein großer Anteil der gelösten organischen Zwischenprodukte polymerisiert anschließend zu der eigentlichen HTC-Kohle (Abb. 1). Gleichzeitig fallen die Phosphate aus, werden aber nicht vom Polymerisat umschlossen. Anschließend wird die HTC-Kohle durch Abpressung vom Wasser getrennt.

In einem zweiten Schritt werden diese Phosphate mit Säuren, z. B. Zitronensäure oder Schwefelsäure, herausgelöst. Dieses Verfahren wurde schon bei Klärschlamm sowie Klärschlammaschen angewendet. Der Vorteil der HTC-Kohle besteht gegenüber Asche in dem geringen Säureverbrauch, um Phosphor herauszulösen (BAFU 2013) und gegenüber Klärschlamm in der deutlich verbesserten Entwässerbarkeit auch nach Säurehydrolyse (Weideler 2010). Es verbleibt die HTC-Kohle, die von der wässrigen Lösung getrennt wird. Sie kann verbrannt oder zu einem anderen Produkt wie Aktivkohle weiterverarbeitet werden. Das überschüssige HTC-



Abbildung 1: HTC-Autoklav mit nasser HTC-Kohle

Prozesswasser, das aufgrund seines hohen Nährstoffgehalts, insbesondere Ammonium, vermehrt auch als wertvolles Nebenprodukt der HTC bzw. hydrothermalen Umwandlungen (Billier et al. 2012) angesehen wird, wird in dem vorgestellten Prozess weiter verwendet. Die beiden wässrigen Lösungen aus der Herstellung der HTC-Kohle und dem Herauslösungsprozess werden nun in einem dritten Schritt vereinigt und mit NaOH auf einen pH-Wert von ca. 9 gebracht. Bei Zusatz von  $MgCl_2$  fällt nun unter Rühren Magnesium-Ammonium-Phosphat ( $MgNH_4PO_4$ ), MAP oder Struvit genannt, aus (Abb. 2).

### Ergebnis

Durch die Weiterverwendung von HTC-Prozesswasser stammen nicht nur das Phosphat, sondern auch das

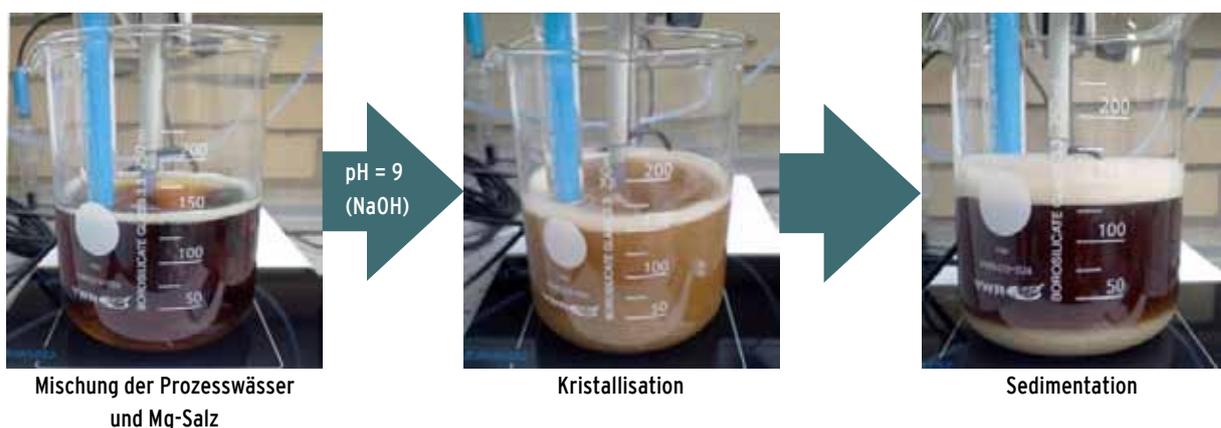


Abbildung 2: Ausfällung von Struvit

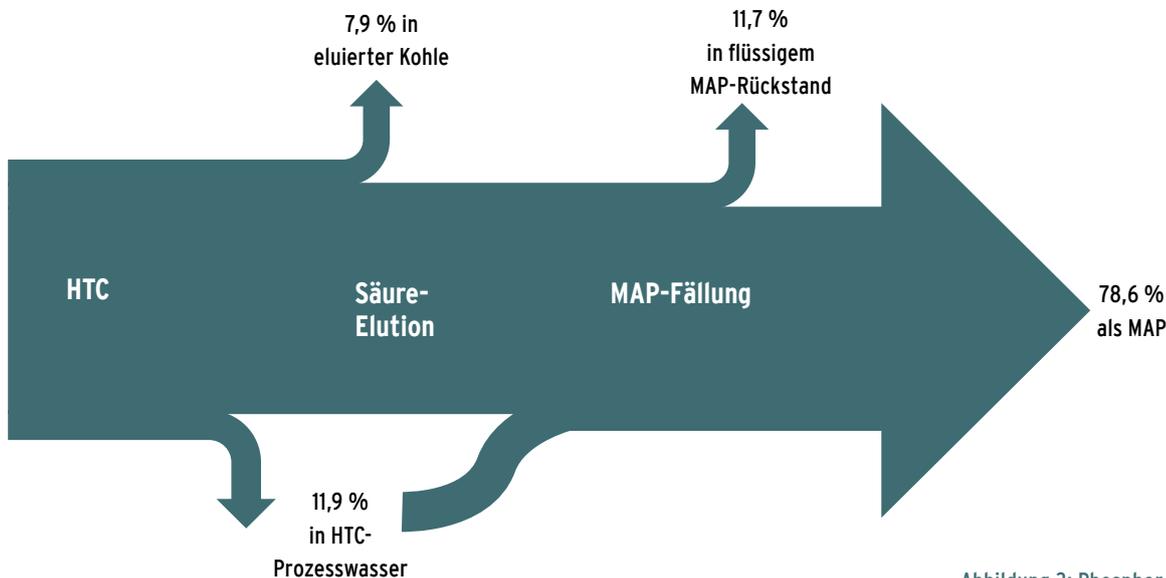


Abbildung 3: Phosphor-Bilanz

Ammonium im Struvit aus dem ursprünglichen Klärschlamm. Durch die Umwandlung von Klärschlamm zu HTC-Kohle ist es möglich, fast 80 % des enthaltenen Phosphates im Klärschlamm als Dünger zu gewinnen (Abb. 3).

### Schlussfolgerung

Mit der Aussicht eines generellen Verbotes der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlamm über die Novelle der AbfklärV ist eine Phosphorrückgewinnung geboten. Mit dem hier vorgestellten Verfahren wird Klärschlamm mit hoher Effizienz zu Kohle und Dünger umgewandelt und eine Rückführung von Phosphor in die Landwirtschaft ermöglicht. Eine Monoverbrennung

ist zur Gewinnung von Phosphaten nicht mehr notwendig, was deutlich Kosten spart und den Handlungsspielraum der Kläranlagen-Betreiber in Sachen Phosphorrückgewinnung erhöht. Wird die HTC-Kohle verbrannt, ist sie ein deutlich hochwertigerer Brennstoff als der Klärschlamm, da der Heizwert höher und die Kohle leichter zu entwässern ist.

#### KONTAKT

Universität Hohenheim - Institut für Agrartechnik  
 Prof. Dr. Andrea Kruse  
 Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart  
 Mail: [Andrea\\_Kruse@uni-hohenheim.de](mailto:Andrea_Kruse@uni-hohenheim.de)  
[www.uni-hohenheim.de](http://www.uni-hohenheim.de)

#### LITERATUR

- BUNDESAMT FÜR UMWELT (BAFU) (2013): Jahrbuch Wald und Holz 2013. Waldressourcen, Holznutzung, Holzverarbeitung, Handel. Bern.
- BILLER, P.; ROSS, A.B.; SKILL, S.C.; LEA-LANGTON, A.; BALASUNDARAM, B.; HALL, C.; RILEY, R.; LLEWELLYN, C.A. (2012): Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process. In: Algal Research, Bd. 1, S. 70-76.
- BUTTMANN, M. (2011): Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse. Climate Friendly Coal from Hydrothermal Carbonization of Biomass. In: Chemie Ingenieur Technik, Bd. 83, S. 1890-1896.
- ESCALA, M.; ZUMBÜHL, T.; KOLLER, CH.; JUNGE, R.; KREBS, R. (2013): Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. In: Energy Fuels Bd. 27, S. 454-460.
- EUWID (2015): Klärschlammnovelle: Referentenentwurf liegt vor, Text-Nr.: 050 Ausgabe: RE37/2015 Ersch.-Dat.: 08.09.2015
- FRICKE, K.; BIDLINGMAYER, W. (2003): Phosphatpotenziale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser. Unter Mitarbeit von Umweltbundesamt. Hg. v. RWTH Aachen.
- INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER (IFDC) (2010): Growing food... changing lives. IFDC 2010 Annual report.
- KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M.M. (2013): Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. In: Current Opinion in Chemical Biology, Bd. 17, S. 515-521.
- KRUSE, A.; BADOUX, F.; GRANDL, R.; WÜST, D. (2012): Hydrothermale Karbonisierung: 2. Kinetik der Biertreber-Umwandlung, In: Chemie Ingenieur Technik, Bd. 84, S. 509-512.
- KRUSE, A.; DAHMEN, N. (2015): Water - A magic solvent for biomass conversion. In: The Journal of Supercritical Fluids, Bd. 96, S. 36-45.
- MENNIG, D. (2015): SRF-Bericht vom 1. September 2015. URL: [www.srf.ch/konsum/themen/umwelt-und-verkehr/schaedlicher-phosphat-abbau-arbeiter-leiden-fuer-unsere-duenger](http://www.srf.ch/konsum/themen/umwelt-und-verkehr/schaedlicher-phosphat-abbau-arbeiter-leiden-fuer-unsere-duenger)
- RÖHLING, S. (2012): Phosphatrohstoffe - Globale Verteilung und Verfügbarkeit. In: Kumpel, H.-J.; Röhlings, H.-G.; Steinbach, V. (Hrsg.): GeoHannover2012 - GeoRohstoffe für das 21. Jahrhundert. - Schriftenreihe der DGG, 80, 106. Hannover.
- SABIHA, J.; MEHMOOD, T.; CHAUDHRY, M.M.; TUFAIL, M.; IRFAN, N. (2009): Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. In: Microchemical Journal, Bd. 91, S. 94-99.
- Steen, I.; Agro, K. (1998): Phosphorus availability in 21st century. Management of a non-renewable resource. In: Phosphorus & Potassium, Issue No. 21. pp. 25-31.
- WEIDELNER, A. (2010): Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). München. (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 202).

# HTC-Abwässer in Kläranlagen und im Biogasprozess



Abwässer aus hydrothermalen Prozessen sind oft reich an organischen Verbindungen. Ihre Aufreinigung mittels anaerober Verfahren bietet die Möglichkeit, zusätzlich hochwertiges Methangas zu erzeugen. Diese Kombination hydrothormaler und anaerober Prozesse gipfelt in einer vielversprechenden Synergie im Kontext kommunaler Abwasseraufbereitungsanlagen.

*Benjamin Wirth (ATB), Jan Mumme (University of Edinburgh)*

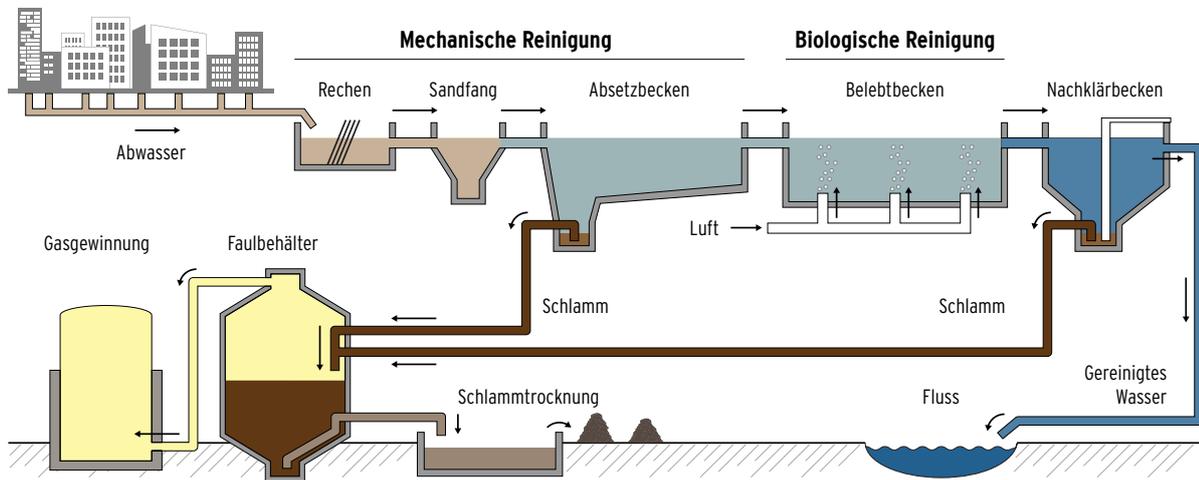


Abbildung 1: Reinigungsstufen und Biogasgewinnung einer konventionellen Kläranlage

Abwässer sind oft reich an diversen organischen Verbindungen. Sie sind daher auch als Rohstoff und nicht ausschließlich als Rest- oder Abfallstoff zu verstehen. Dies gilt auch für Abwässer aus hydrothermalen Prozessen wie der hydrothermalen Carbonisierung (HTC). Um die Rohstoffquelle „organisch-belastetes Abwasser“ gezielt nutzen zu können, bedarf es allerdings spezifischer Aufbereitungsverfahren, die nicht nur in Bezug auf Wirtschaftlichkeit, sondern auch hinsichtlich der Umweltverträglichkeit hohe Anforderungen erfüllen müssen.

Mit dem Verfahren der HTC lässt sich aus organischen Materialien eine große Bandbreite unterschiedlicher Verbindungen herstellen bzw. extrahieren – von niedermolekularen Verbindungen wie Methan, Milchsäure und der Plattformchemikalie Hydroxymethylfurfural (5-HMF) bis hin zu komplexen Stoffen wie Lignin und Hydrokohle. Wie alle thermochemischen Konversionsverfahren sind auch hydrothermale Prozesse, die stark erhitztes Wasser als Katalysator und Lösungsmittel benötigen, vergleichsweise unspezifisch: Neben dem eigentlichen Endprodukt entstehen häufig auch unerwünschte organische Nebenprodukte. Im Fall der HTC ist die Prozessflüssigkeit das unerwünschte Nebenprodukt. Diese organischen Nebenprodukte bestimmen zusammen mit den aus den Edukten stammenden mineralischen Komponenten die Eigenschaften der HTC-Abwässer - und damit deren Behandlungsbedarf, bevor diese in die Umwelt abgegeben werden können.

Typische Merkmale von Abwässern der HTC sind hohe Frachten bezüglich des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und des totalen organischen Kohlenstoffs (TOC) von bis zu mehreren Zehntausend mg/L sowie ein durch die Anwesenheit organischer Säuren bedingter niedriger pH-Wert. Die Abwässer sind in der Regel nicht lagerstabil und im unbehandelten Zustand chemischen und biologischen Prozessen ausgesetzt - einschließlich verschiedener Abbau- und Umbaureaktionen. Reaktive Komponenten wie 5-HMF polymerisieren während der Lagerung weiter, flüchtige organische Verbindungen dampfen bei Lagerung unter Umgebungsbedingungen leicht ab. Zudem ist bei gelagerten HTC-Abwässern häufig Pilzwachstum zu beobachten. In der Folge werden vor allem organische Stickstofffraktionen umgebaut, die bei der anschließenden Behandlung genauestens betrachtet werden müssen. Abwässer mit ähnlicher Beschaffenheit entstehen u. a. bei thermischen Verfahren der Röstung (z. B. Kaffee und Kakao), der Biomasse-Pyrolyse (z. B. zur Herstellung von Holz- und Biokohle) sowie der Verkokung fossiler Kohlen.

Zahlreiche Faktoren beeinflussen die Zusammensetzung des Abwassers, beginnend bei der Art und Vorbehandlung des Eduktes, über die Prozessgestaltung (Temperaturen, Aufheiz- und Abkühlraten, Reaktionsdauer, Drücke, Additive, Katalysatoren etc.) bis zur Separation der gasförmigen, gelösten oder festen Zielprodukte aus dem Reaktionsgemisch. Weitere Faktoren wie die Rezyklierung des Prozesswassers führen darüber hinaus zur Verschiebung chemischer Gleich-

gewichtskonzentrationen. Durch Kondensationsprozesse sowie Wasch- und Spülvorgänge können weitere, sekundäre Abwässer entstehen. Diese können sich in ihrer Zusammensetzung stark vom primären Abwasser unterscheiden.

Die etablierten biologischen, chemischen und physikalischen Verfahren der Abwasserreinigung (Abb. 1) lassen sich auch zur Behandlung von Abwässern der HTC gut einsetzen. Studien belegen, dass damit bereits eine biologische Abbaubarkeit der organischen Fracht von über 80 % erreicht werden kann (Wirth & Mumme 2013; Ramke et al. 2010). Dieser Abbaugrad lässt sich durch eine nachgeschaltete physikalische Behandlung, z. B. durch Adsorption an Aktivkohle, auf über 99 % steigern (Fettig et al. 2015; Ramke et al. 2010). Mineralische Stoffe treten im Zuge der konventionellen mehrstufigen Abwasserreinigung als Gas aus (insbesondere  $N_2$  durch Nitrifikation/Denitrifikation), werden im Belebtschlamm gebunden (u. a. N, P und K) oder durch Adsorptions-, Membran- oder Fällungsprozesse (z. B. MAP-Fällung) gezielt ausgekoppelt.

Um den mit der Abwasserreinigung verbundenen Aufwand und damit den Anteil an den Gesamtkosten des HTC-Verfahrens zu reduzieren (Wirth et al. 2011, 2012), empfiehlt es sich, entlang der gesamten Kette der Entstehung und Behandlung des Abwassers die bekannte Zielhierarchie „Verringern, Verwerten, Entsorgen“ anzuwenden. Nach aktuellem Stand der Erkenntnisse aus der wissenschaftlichen und kommerziellen Erprobung bieten alle drei Kategorien Potenzial für weitreichende Optimierungen. Bezogen auf die Behandlung des Abwassers bzw. einzelner Bestandteile bestehen im Rahmen der etablierten Klärwerkstechnik Verwertungschancen vor allem durch den Abbau zu Biogas, einem universell einsetzbaren Energieträger, sowie durch die Gewinnung von handelsfähigen Phosphor- und Stickstoffdüngemitteln. Bisherige Erfahrungen mit HTC-Abwasser zeigen, dass sich der Großteil des CSB-Gehalts anaerob zu Biogas wandeln lässt (Wirth & Mumme 2013; Ramke et al. 2010). Dies schließt auch bekannte Problemstoffe wie Phenol ein (Wirth et al. 2015). Der Aufwand für eine aerobe oder physikalische Nachbehandlung sinkt dadurch entsprechend (siehe Abb. 2).

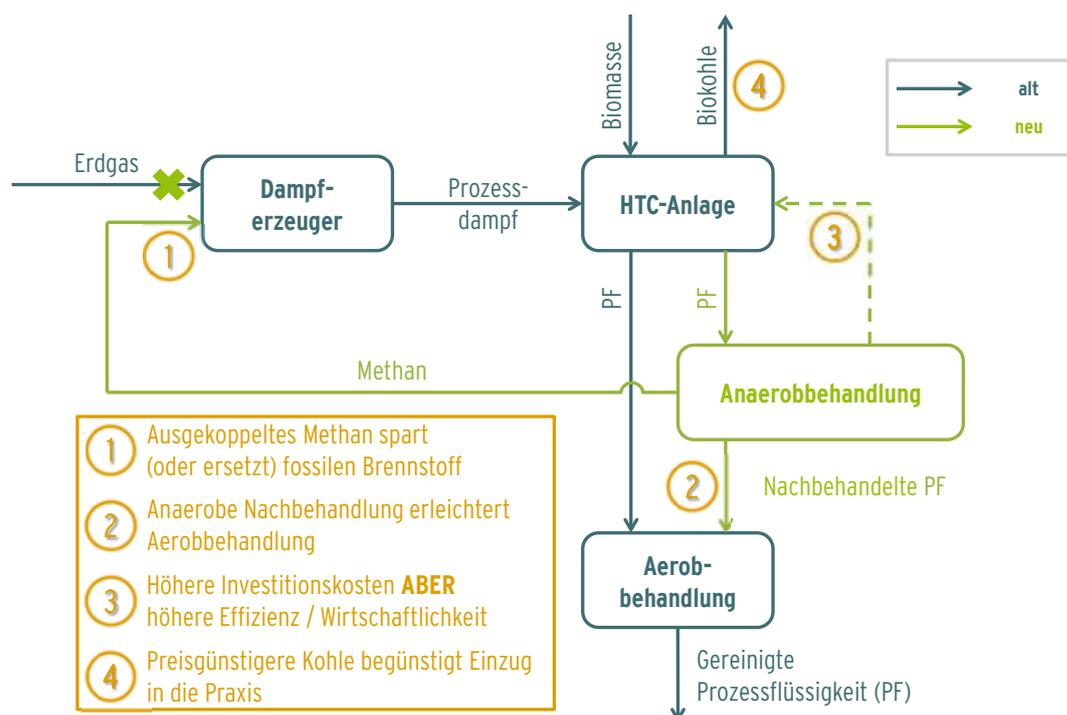


Abbildung 2: Darstellung möglicher Vorteile und Synergien einer anaeroben Behandlung von HTC-Prozessflüssigkeit (PF) als erster Schritt der Reinigungskaskade.

Abbildung 3: Eine Verfahrenskombination von mehrstufiger Abwasserreinigung mit einer HTC-Anlage gilt als technisch und ökonomisch vielversprechend.



Die gute Passfähigkeit hydrothormaler Verfahren in das etablierte Konzept der mehrstufigen Abwasserreinigung lässt diese Verfahrenskombination aus gegenwärtiger Sicht als technisch und ökonomisch besonders vielversprechend erscheinen (Remy et al. 2015). Dies gilt nicht nur für die Behandlung des HTC-Abwassers, sondern auch in Bezug auf die Verfügbarkeit von Biomasse (Klär- und Faulschlamm), die energetische Integration (Wärme und Strom) und weitere Synergien (u. a. Hygienisierung). Jedoch gilt es zu prüfen, inwiefern erzeugte refraktäre organische Bestandteile zu Rückbelastungen der Abwasseraufbereitungsanlage führen können. Es ist zu erwarten, dass sich der fortschreitende Stand der Erkenntnisse und Technologie im Bereich der Beschaffenheit und Behandlung von Abwässern mittelfristig auch auf die Kostenstruktur in anderen Einsatzfeldern hydrothormaler Prozesse, wie der Konversion von Lignocellulose-Biomassen oder der Behandlung von Gülle und Gärresten in der Landwirtschaft, positiv auswirkt.

Für die Forschung bleibt noch einiges zu tun: Noch immer ist nicht abschließend geklärt, in welchem Maße die einzelnen Stellschrauben des HTC-Prozesses im Detail Einfluss auf die Zusammensetzung des HTC-Abwassers haben. Darüber hinaus ist auch die Komplexität der Interaktionen chemischer Verbindungen untereinander und deren mögliche Hemmwirkung auf die einzelnen Abbauschritte (anaerob, aerob und physikalisch) bisher nur in Grundzügen greifbar. Dies gilt im Übrigen auch für Abwässer aus dem verwandten Verfahren der Pyrolyse, welches sich nach ersten Erkenntnissen ebenfalls für eine anaerobe biologische Behandlung eignet (Hübner & Mumme 2015).

Um Abwässer und ihre wertvollen ‚Frachten‘ in Zukunft gezielt als Rohstoffquelle nutzen zu können, sollten sich künftige Forschungsarbeiten auch den Grundlagen der Prozesswasserchemie verstärkt widmen.

#### LITERATUR

- FETTIG, J.; AUSTERMANN-HAUN, U.; LIEBE, H.; MEIER, J.F.; WICHERN, M. (2015): Ein Konzept zur Behandlung von Prozesswässern aus der Hydrothormalen Carbonisierung. In: Korrespondenz Abwasser, Nr. 6, S. 529-536.
- HÜBNER, T.; MUMME, J. (2015): Integration of pyrolysis and anaerobic digestion – use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production. In: *Bioresource Technology*, Nr. 183, S. 86-92.
- RAMKE, H.G.; BLÖHSE, D.; LEHMANN, H.J.; ANTONIETTI, M.; FETTIG, J. (2010): Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Carbonisierung. DBU, Höxter.
- REMY, E.; ISSANCHOU, S.; CHABANET, C.; NICKLAUS, S. (2013): Repeated exposure of infants at complementary feeding to a vegetable puree increases acceptance as effectively as flavor-flavor learning and more effectively than flavor-nutrient learning. In: *The Journal of Nutrition* (2013), pp. 1194–1200.
- WIRTH, B.; MUMME, J. (2013): Anaerobic digestion of waste water from hydrothermal carbonization of corn silage. In: *Applied Bioenergy*. 1 (1), S. 1-10.
- WIRTH, B.; MUMME, J.; ERLACH, B. (2012): Anaerobic Treatment of Waste Water derived from Hydrothermal Carbonization. In: *Proceedings of the 20th European Biomass Conference and Exhibition (EU BC&E)*. 20th European Biomass Conference and Exhibition. Milan, S. 683-692.
- WIRTH, B.; REZA, T.; MUMME, J. (2015): Influence of digestion temperature and organic loading rate on the continuous anaerobic treatment of process liquor from hydrothermal carbonization of sewage sludge. In: *Bioresource Technology*. (198), S. 215-222

# Klimaneutraler Brennstoff für Kraftwerke



Hydrothermal erzeugte Festbrennstoffe aus biogenen Ausgangsmaterialien sind ein klimaneutraler Brennstoff. Durch geschickte Wahl der Prozessparameter kann der Brennstoff auf die Qualitätsanforderungen der Abnehmer eingestellt werden.

*Jakob Köchermann (DBFZ)*

Die Wahl der Prozessparameter bestimmt die Eigenschaften der HTC-Brennstoffe, wie Brennwert, Wassergehalt und Aschegehalt. Nach der Trocknung haben HTC-Kohlen in Abhängigkeit vom eingesetzten Input-Stoff einen guten, mit Braunkohle vergleichbaren Brennwert von 23-27 MJ/kg (Clemens et al. 2013). Aktuell existiert jedoch vom Gesetzgeber keine Regelbrennstoffzulassung, was in der Folge bedeutet, dass hydrothermal erzeugte Brennstoffe unter Berücksichtigung der 4. und/oder 17. BImSchV verbrannt werden müssen. Während nach der 4. BImSchV die Verbrennung nur in genehmigungsbedürftigen Anlagen zulässig ist, regelt die 17. BImSchV die Verbrennung – und Mitverbrennung von Abfällen. Ein Kriterium für die Charakterisierung als Brennstoff sind die eingesetzten Roh- bzw. Reststoffe. Unterliegen diese dem Abfallrecht, was bei vielen der diskutierten nassen Reststoffströme der Fall

ist (Klärschlämme, Produktionsreste, organische Fraktion der kommunalen Abfälle u. a. m.), unterliegen auch die erzeugten Brennstoffe dem Abfallrecht, sofern das Ende der Abfalleigenschaft durch den hydrothermalen Prozess nicht hervorgerufen wird. Der HTC-Brennstoff kann daher nur in Anlagen verbrannt werden, die eine entsprechende Genehmigung und Abgasreinigung aufweisen. Dies schränkt den Einsatz eines solchen Brennstoffes insbesondere für Anlagen zur Energie- bzw. Prozesswärmebereitstellung ein, da es sich hierbei oft um Anlagen nach 4. BImSchV handelt und Brennstoffe, die als Abfall gelten, diesen nicht zugeführt werden dürfen. Anlagen, die nach 17. BImSchV in der Lage sind, Abfälle zu verbrennen, unterliegen strengen genehmigungsrechtlichen Auflagen, weshalb deren Errichtung in der Regel kostenintensiver ausfällt.

„eins energie ist ein regionaler Energieversorger mit Sitz in Chemnitz und versorgt über 400.000 Kunden im Raum Südsachsen mit Strom und Wärme. Unser Heizkraftwerk in Chemnitz erzeugt in Kraft-Wärme-Kopplung Strom und Fernwärme für 140.000 Chemnitzer Haushalte. Zwei Kraftwerksblöcke werden mit einheimischer Braunkohle betrieben, einer mit Erdgas oder Heizöl. Das Kraftwerk verfügt über eine moderne Entstaubung und Entschwefelung des Rauchgases.

Ein Einsatz von HTC-Kohle wäre für uns in der Mitverbrennung denkbar, wenn sie eine gute Transportfähigkeit aufweist, fein aufgemahlen und chlor- und schwermetallarm ist. Der Preis, den wir für HTC-Kohle zu zahlen bereit sind, wird sich aus ihrem Heizwert und dem CO<sub>2</sub>-Zertifikatspreise ergeben.“



*Andreas Schultheiß ist  
Leiter des Kraftwerks  
Chemnitz bei eins energie  
in sachsen GmbH & Co. KG*

## HTC-Kohle in EEG-Anlagen

Unter den Anwendern wird noch diskutiert, ob die Zulassung als Regelbrennstoff angestrebt werden soll. Dafür muss die HTC-Kohle den Abfallstatus verlassen. Ebenso offen ist die Frage, ob HTC-Kohlen in bestehenden EEG-Anlagen eingesetzt werden können, ohne dass deren Status verloren geht. In Analogie zu Gärresten scheint eine Verbrennung möglich, wenn der Inputstoff EEG-konform ist. Förderfähig sind alle Biomassen im Sinne der Biomasseverordnung (BiomasseV). Aus § 2 (2) der BiomasseV geht hervor, dass unter Biomassen auch vollständig aus Pflanzen oder Pflanzenbestandteilen hergestellte Energieträger gezählt werden. Die Förderung fällt erst dann weg, wenn das Endprodukt sich zu sehr vom Ausgangsstoff unterscheidet. Über die EEG-Förderfähigkeit von HTC-Kohlen existiert aktuell vom Gesetzgeber kein Vorschlag. Da HTC-Kohlen aus Pflanzen oder Pflanzenbestandteilen hergestellt werden können, ist eine EEG-Förderfähigkeit denkbar. Klärschlamm hingegen gilt nicht im Sinne der BiomasseV als Biomasse, daher besteht auch keinerlei Möglichkeit der EEG-Förderung.

## Treibhausgase reduzieren

Für Energieversorger und energieintensive Industrien sind HTC-Brennstoffe dennoch interessant, da sie die

Treibhausgasemissionen ihrer Kraftwerke reduzieren wollen. Die Nachfrage nach festen, kohleartigen Energieträgern wird aufgrund der ambitionierten Zielsetzung der Bundesregierung (bis 2050 einen Anteil von 60 % erneuerbarer Energie am gesamten Endenergieverbrauch in Deutschland zu erreichen) als sehr groß eingeschätzt.

Energiewandelnde Anlagen mit einer elektrischen Leistung größer 20 MW unterliegen dem Emissionshandelsgesetz. Für die Kraftwerksbetreiber lassen sich Zusatz Erlöse erzielen, wenn Emissionszertifikate verkauft werden können. Es wird erwartet, dass durch die geplanten klimapolitischen Interventionen im Emissionshandel eine Preiskorrektur erfolgt und so die Attraktivität klimaneutraler Brennstoffe erheblich gesteigert wird.

## Welche Märkte sind interessant?

Zunächst eröffnet sich ein Zugang zum Markt nur in Anlagen, die Abfall verbrennen dürfen. Das sind in der Regel zentrale Großfeuerungs- oder Müllverbrennungsanlagen oder Klärschlamm verbrennende Kohlekraftwerke sowie die Brennöfen der Zement- und Kalkindustrie (S. 53). Auch ist ein Einsatz in der Hütten- und Gießereiindustrie denkbar. (Lesen Sie den Artikel über Biogene Kohlen in der Metallurgie, S. 64.)

## LITERATUR

CLEMENS, A.; BLÜMEL, R.; KIETZMANN, F.; KLEMM, M.; NEHL, D. (2013): Hydrothermale Carbonisierung biogener Reststoffe. In: Thrän, D.; Pfeiffer, D. (Hrsg.): Neue Technologien und Konzepte für die Bioenergie der Zukunft – Konferenzband Energetische Biomassennutzung. Leipzig, S. 239-246.

# Brennstoff in der Zementherstellung

Die Zementherstellung verursacht etwa 6 % der globalen CO<sub>2</sub>-Emissionen. Die Nutzung alternativer Brennstoffe ist brandaktuell.

Romann Glowacki (DBFZ)

Zement wird aus Kalkstein und Ton (ggf. unter Beimisch von Quarzsand und eisenoxidhaltigen Stoffen) hergestellt. Aus dem Rohmehl entsteht bei ca. 1.450 °C der sogenannte Klinker. Das kugelförmige Material wird abgekühlt und mit Hüttensand, Flugasche, Kalkstein und Gips zum Endprodukt Zement gemahlen. Neben dem Einsatz fossiler Brennstoffe wird auch beim Kühlungsprozess CO<sub>2</sub> freigesetzt, das vorher im Kalk gebunden war.

Die Zementindustrie setzt bereits seit zwei Jahrzehnten Ersatzbrennstoffe ein (Abb. 1). Ihr erklärtes Ziel ist die Senkung von Treibhausgasemissionen und die Schonung fossiler Rohstoffe.

Hydrothermal erzeugte Brennstoffe können auf die Bedürfnisse und Qualitätsanforderungen der Zementindustrie abgestimmt werden. Sie können einen weiteren Beitrag zur Reduzierung von Treibhausgasen leisten.

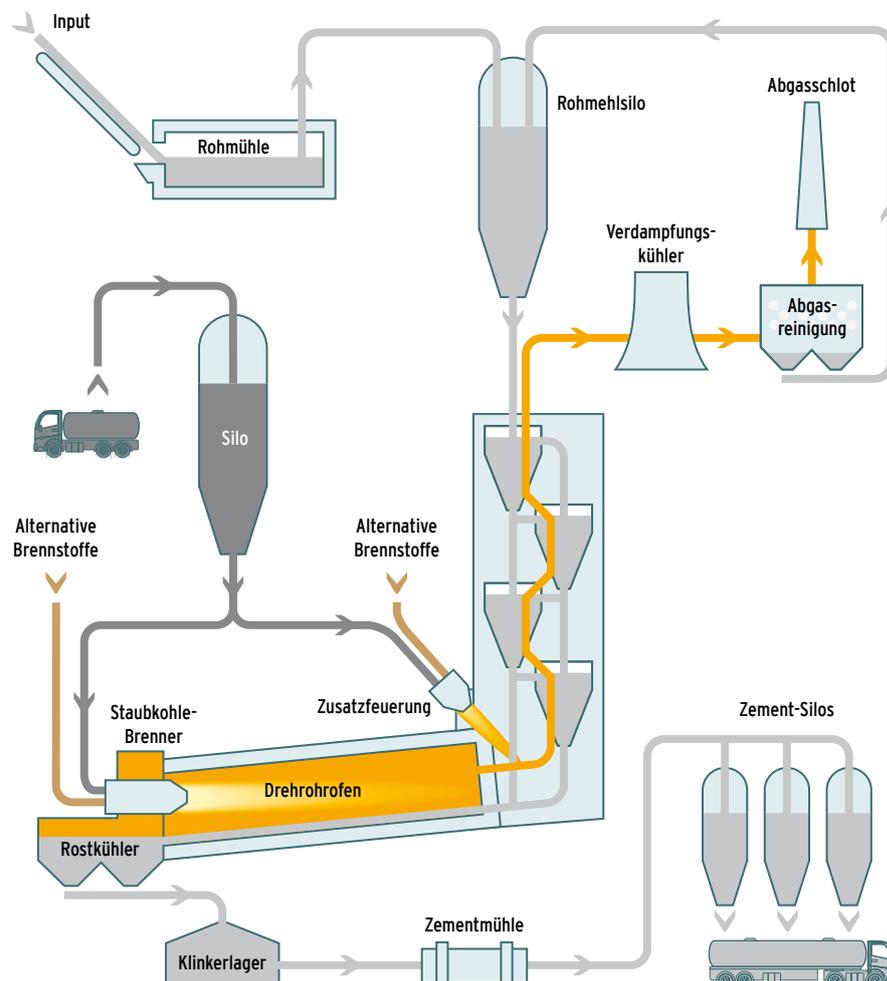


Abbildung 1: Derzeit werden in Deutschland jährlich etwa 30 Mio. t Zement, weltweit sogar 2,8 Mrd. t hergestellt. Die Verbrennung der Rohmaterialien zu Klinker ist der energieaufwändigste Prozess.

# Flugstromvergasung von Biokohlen aus der HTC

54

Der wirtschaftliche Betrieb eines Vergasungskraftwerks wird maßgeblich durch die Brennstoffkosten beeinflusst. Der Einsatz von biogenen Reststoffen in Form von Biokohle ist daher sehr attraktiv. Neben einer ökonomischen Vorteilhaftigkeit kann durch die zu entwickelnde Anlagentechnik der CO<sub>2</sub>-Ausstoß im Vergleich zur Erzeugung mit Erdgas um über 80 % reduziert werden.

*Ludwig Briesemeister (TUM), Dominik Siemon (SunCoal),  
Sebastian Fendt (TUM), Hartmut Spliethoff (TUM)*

Während viele Arten von Biomasse bereits heute zu großen Teilen genutzt werden, scheitert die energetische Verwendung von biogenen Reststoffen bisher an fehlenden Technologien. Die hydrothermale Carbonisierung bietet die Möglichkeit, diese Reststoffe in einen hochwertigen und homogenen Brennstoff umzuwandeln. Als Nutzungsoption wurde im Forschungsprojekt FLUHKE die Weiterverwendung mittels Flugstromvergasung untersucht. Hierzu wurde ein Flugstromvergaser entwickelt und in Betrieb genommen, in dem HTC-Kohlen unterschiedlicher Einsatzstoffe vergast werden, wobei die Gasqualität und Teerbelastung von zentraler Bedeutung sind.

In Deutschland hat sich der Anteil der Stromerzeugung auf der Basis von Biomasse in den letzten Jahren stark erhöht. Um eine weitere Erhöhung der Kapazität zu erreichen, ohne dabei den Nachhaltigkeitsgedanken außer Acht zu lassen, ist es notwendig, biogene Reststoffe zu erschließen. Zu biogenen Reststoffen zählen unter anderem Bio- und Grünabfälle, Stroh oder Klärschlamm. Auch Holz kann in Form von Waldrestholz, Landschaftspflegeholz oder Altholz den Reststoffen zugeordnet werden. Die Reststoffe stellen je nach Studie zwischen 47-62 % des energetischen Gesamtpotenzials heimischer Biomassen dar, wobei der bisherige Nutzungsgrad abhängig vom Einsatzstoff sehr niedrig liegt, z. B. für Bio- und Grünabfälle (5-10 %), forstwirtschaftliche Biomasse (>45 %) oder Stroh (<1 %) (Mühlenhoff 2013).

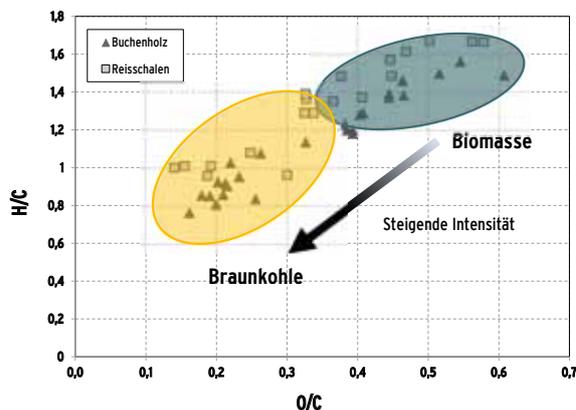
Der Haupthinderungsgrund für die geringe Nutzung sind die physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe. Problematisch sind dabei die zum Teil sehr hohen Wasseranteile, die Inhomogenität sowie die für Biomassen typische faserige Struktur. Diese Eigenschaften stellen schlechte Voraussetzungen für die energetische Nutzung mittels Verbrennung bzw. Vergasung dar, da hierfür trockene, gut mahlbare und homogene Einsatzstoffe vorteilhaft sind. Auch die mikrobielle Umwandlung (Fermentation) kommt nur bedingt als Nutzungsoption in Frage, da die Bestandteile Lignin oder Zellulose nur langsam und mit geringem Wirkungsgrad umgesetzt werden können (Karl 2006).

Um dennoch eine Nutzung zu ermöglichen, sind aktuell Vorbehandlungsmethoden in der Erforschung, die eine Verbesserung hinsichtlich der verbrennungs- und verfahrenstechnischen Eigenschaften zum Ziel haben.

### Die hydrothermale Carbonisierung - Upgrade von Biomasse

Die hydrothermale Carbonisierung ist ein Prozess, bei dem unter Einwirkung von Wärme und Druck der natürliche Inkohlungsprozess von Biomassen nachgebildet werden kann (Bergius 1913).

Durch die HTC wird die erzeugte Biokohle hydrophob und verliert ihre faserige Grundstruktur. Im Anschluss lässt sie sich besser mechanisch entwässern und einfacher mahlen. Durch die mechanische Entwässerbarkeit kann im Vergleich zur Rohbiomasse Energie bei der



T [°C]	Roh	180	200	220	240	260	280
							
C [%]	51	53	56	60	71	74	77

Abbildung 1: Änderung der chemischen Zusammensetzung der Biomasse während des HTC-Prozesses am Beispiel verschiedener Biomassen (links), graphische Darstellung der Inkohlung in Abhängigkeit der Temperatur während der HTC (rechts).

thermischen Trocknung eingespart werden, sodass sich eine gute Gesamteffizienz des Prozesses ergibt (Briesemeister et al. 2014). Die Mahlbarkeit ist speziell für Staubfeuerungen und Flugstromprozesse entscheidend, bei denen mittlere Partikelgrößen von 50-100  $\mu\text{m}$  benötigt werden. Die Vorgänge während der Umwandlung lassen sich in Abb. 1 gut erkennen. Ausgehend von der Zusammensetzung der Rohbiomasse verringern sich der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, sodass eine Elementarzusammensetzung ähnlich der von Braunkohle entsteht. Dabei sind Heizwertsteigerungen von bis zu 70 % möglich. Die mit der HTC-Anlage der Firma SunCoal (Abb. 2) erzeugten Chargen werden im Flugstromvergaser untersucht, um durch eine angepasste Verfahrensführung im HTC-Prozess gezielt Einfluss auf die Korngrößenverteilung, den Carbonisierungsgrad sowie die Schüttdichte der Biokohle zu nehmen. Ziel ist, optimale Vergasungseigenschaften zu erreichen.

### Neue Wege für die Flugstromvergasung

Bisherige Ansätze zur thermischen Biomassevergasung basieren überwiegend auf Festbett- oder Wirbelschichttechnologien. Hiermit können stückige, inho-

mogene Brennstoffe in Energie umgewandelt werden. Nachteilig ist jedoch die starke Beladung des erzeugten Produktgases mit verschiedenen Teerbestandteilen, die energetisch nicht genutzt werden und zu einem hohen Aufwand für die Reinigung des Gases führen. Bei der Flugstromvergasung werden hingegen deutlich höhere Prozesstemperaturen (bis zu 1.500  $^{\circ}\text{C}$ ) erreicht, bei denen höhere Kohlenwasserstoffverbindungen gecrackt werden und somit das erzeugte Gas weitestgehend teerfrei wird. Der Brennstoff wird dabei in den Prozess eingebracht und mit dem Vergasungsmedium mitgerissen, wobei er innerhalb weniger Sekunden vergast, was aufgrund der kleinen Partikelgröße möglich ist. Die Flugstromvergasung wird bisher hauptsächlich in großtechnischen Anwendungen mit fossiler Kohle bei Leistungsgrößen über 100 MW angewendet. Für die Anwendung im Biomassebereich kommen hingegen nur dezentrale Anlagen mit Leistungsgrößen im ein- bis zweistelligen MW-Bereich in Frage. Am Lehrstuhl für Energiesysteme (LES) wurde daher ein Flugstromvergaser im Technikumsmaßstab aufgebaut, mit dem Versuche unter industrienahen Bedingungen, jedoch in kleiner Leistungsgröße durchgeführt werden können (Kremling et al. 2015). Abb. 3 zeigt eine Prinzipskizze des am LES entwickelten Flugstromvergasers.



Abbildung 2: HTC-Anlage der Firma SunCoal Industries GmbH

Der Vergaser ist für den Betrieb bei unterschiedlichsten Betriebsbedingungen ausgelegt, um ein weites Parameterspektrum abzudecken. Die Vergasung kann sowohl unter Druck als auch atmosphärisch bei Luft und Sauerstoff als Vergasungsmedium durchgeführt werden. Hierfür wurden verschiedene Brennersysteme entwickelt, die eine stabile Flammenausbildung ermöglichen (Abb. 4). Die Brennstoffzuführung stellte sich während der Inbetriebnahme als wesentliche Komponente heraus, die den Vergasungsprozess maßgeblich beeinflusst. Es wurde eine pneumatische Dichtstromförderung installiert, eine Technik, die bei großtechnischen Anlagen ebenfalls verwendet wird. Durch die vergleichsweise kleine Dimension (ca. 20 kg/h Kohle) mussten jedoch einige konstruktive Anpassungen vorgenommen werden, zumal auch die Fördereigenschaften von HTC-Kohle von denen fossiler Kohle abweichen. Ein wichtiges erreichtes Ziel war es daher, die Aufbereitungsspezifikationen hinsichtlich Trocknung und Mahlung für die HTC-Kohle zu definieren, um eine stabile Förderung und Verwendung im Flugstrom zu ermöglichen.

Ziel der Untersuchungen ist es, die Grundlagen zur Flugstromvergasung unter realistischen Bedingun-

gen zu validieren und Erfahrungen für eine Scale-Up in einer Demonstrationsanlage zu gewinnen. Von der verfahrenstechnischen Seite stellt die HTC-Kohle einen weitestgehend unbekanntem Brennstoff dar, für dessen Untersuchung noch Forschungsbedarf besteht.

### Ökonomische und ökologische Erfolgsaussichten

Im Falle einer erfolgreichen technischen Umsetzung können durch den Einsatz von biogenen Reststoffen sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile realisiert werden. So belaufen sich die Gesteungskosten der Wärme bei Brennstoffpreisen von 45 EUR/MWh (entspricht einem Brennstoffpreis von 210 EUR/t bei 10 % Wassergehalt) auf ca. 25 EUR/MWh Wärme. Das ist im Vergleich zu fossilen Brennstoffen (Erdgas) deutlich geringer. Dadurch ergäben sich sehr attraktive Amortisationszeiten von knapp zwei bis vier Jahren je nach Anlagengröße.

Durch den gezielten Einsatz von aufbereiteten Biomassen kann außerdem eine erhebliche CO<sub>2</sub>-Einsparung bei der Strom- und Wärmebereitstellung erreicht werden. So können die CO<sub>2</sub>-Emissionen im Vergleich zur Erzeugung mit Erdgas um über 80 % reduziert werden.

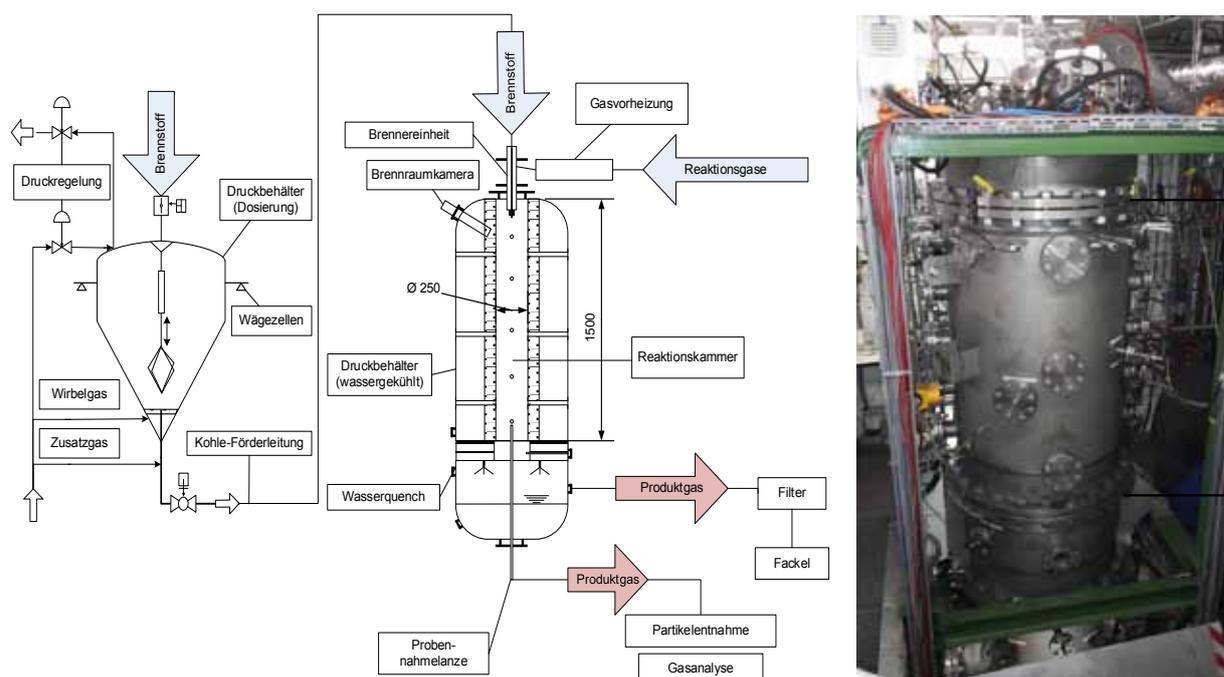


Abbildung 3: Prinzipskizze des neu entwickelten Flugstromvergasers (links), Flugstromvergasers im Technikum des LES (rechts)

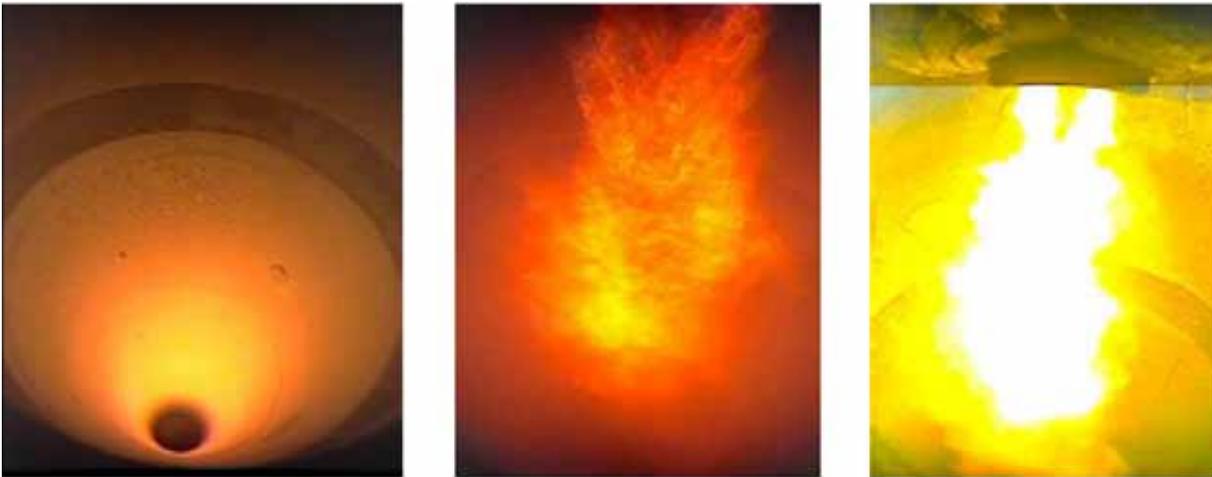


Abbildung 4: Bilder der Feuerraumkamera im Flammenbereich (links), bei Luftvergasung (Mitte) und Sauerstoffvergasung (rechts).

Rechnerische CO<sub>2</sub>-Vermeidungskosten liegen hierdurch deutlich unter 100 EUR/t CO<sub>2</sub> und sind damit deutlich kostengünstiger als viele geförderte Technologien aus dem Bereich der erneuerbaren Energien.

### Eine innovative Technologiekette mit Zukunft

Sowohl die hydrothermale Carbonisierung als auch die Flugstromvergasung im kleinen Leistungsbereich stellen Technologien dar, die bisher kommerziell kaum bis gar nicht verfügbar sind. Im Rahmen der Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass die HTC günstige Voraussetzungen für die Flugstromvergasung bietet. Die verbesserte Mahlbarkeit und die einfache Trocknung ermöglichen die Herstellung eines für die Flugstromvergasung geeigneten Brennstoffs. Zukünftig geplante Untersuchungen werden zeigen, inwiefern sich der Brennstoff während der Vergasung von fossilen Kohlen unterscheidet und welcher Aufwand für eine Gasreinigung betrieben werden muss, damit ein Gasmotor genutzt werden kann. Aufgrund der abweichenden Zusammensetzung des Gases aus der thermischen

Vergasung sind Anpassungen der BHKW-Motoren, die bisher hauptsächlich für Biomethananwendungen im Einsatz sind, notwendig. Es gibt diesbezüglich aus der Holzvergasung hinreichend Erfahrung, die für die beschriebene Anwendung genutzt werden kann. Mit diesen Erkenntnissen kann eine detaillierte Kostenaufstellung erfolgen, wobei zu erwarten ist, dass hier Vorteile gegenüber den konkurrierenden Technologien durch den verringerten Aufwand für die Gasreinigung erreicht werden. Damit stünde eine Technologiekette zur erweiterten Nutzung biogener Einsatzstoffe zur Verfügung.

#### KONTAKT

Technische Universität München  
Lehrstuhl für Energiesysteme  
Boltzmannstr. 15, 85748 Garching  
Mail: Ludwig.Briesemeister@tum.de  
www.es.mw.tum.de

#### LITERATUR

- BERGIUS, F. (1913): Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle.  
BRIESEMEISTER, L.; WITTMANN, T.; GADERER, M.; SPLIETHOFF, H. (2014): Study of a Decentralized Entrained-Flow Gasification Plant in Combination with Biomass from Hydrothermal Carbonization for CHP. In: Proceedings of the 22th European Biomass Conference and Exhibition. Hamburg.  
KARL, J. (2006): Dezentrale Energiesysteme. Oldenbourg Verlag - ISBN 978-3486577228.  
KREMLING, M.; BRIESEMEISTER, L.; SPLIETHOFF, H.; GADERER, M. (2015): Hochtemperaturvergasung von vorbehandelter Biomasse in einem Flugstromvergaser – Inbetriebnahme einer 100 kW Versuchsanlage. In: Forschungskolloquium Bioenergie. Straubing.  
MÜHLENHOFF, J. (2013): Reststoffe für Bioenergie nutzen – Potenziale, Mobilisierung und Umweltbilanz. In: Renewe Spezia.

# HTC-Kohle in Kleinf Feuerungsanlagen

Der Einsatz von HTC-Kohle als Monobrennstoff in kleinen, dezentralen Anlagen ist noch kaum erforscht. Das DBFZ hat eine Vergleichsstudie zu anderen Biomassefestbrennstoffen erstellt.

*Thomas Zeng, Jan Khalsa, Volker Lenz (DBFZ)*

Der derzeitig forcierte Weg der energetischen Nutzung von HTC-Kohle ist die Mitverbrennung. Einem werthaltigen Einsatz als Monobrennstoff in kleineren Anlagen stehen fehlende Kenntnisse über das Verhalten der HTC-Biokohle als Brennstoff, der fehlende Brennstoffmarkt und die rechtliche Unsicherheit entgegen. Die Biokohleverbrennung ist zwar vielfach erwähnt, jedoch sind kaum systematische Untersuchungen beschrieben. Daher werden im Folgenden die Möglichkeiten der Verbrennung von HTC-Biokohle in Kleinf Feuerungsanlagen im Vergleich zu anderen modifizierten Biomassefestbrennstoffen dargestellt.

## Genehmigung von Feuerungsanlagen zum Einsatz von HTC-Kohle

Der Einsatz biogener Festbrennstoffe wird durch das Bundes-Immissionsschutzgesetz und die darin enthaltenen Verordnungen – der 1. BImSchV für nicht genehmigungsbedürftige Anlagen und der 4. BImSchV für genehmigungsbedürftige Anlagen sowie der TA Luft als Verwaltungsvorschrift für zuletzt genannte Anlagen – geregelt. Die in der jeweiligen Verordnung festgelegten Leistungsgrößen und Emissionsgrenzwerte können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Emissionsgrenzwerte entsprechend 1. BImSchV und TA Luft [1], [2]

Parameter	Einheit	1. BImSchV für Brennstoffe nach § 3, Abs. 1, Nr. 13 <sup>1</sup>	TA Luft <sup>2</sup> (Nr. 5.4.1.3)	
Geltungsbereich		≥ 4 - < 100 kW <sub>NWL</sub>	0,1 - < 50 MW <sub>FWL</sub>	
Bezugssauerstoff	Vol.-%	13	11	
Staub	g/m <sup>3</sup>	0,02	< 1 MW <sub>FWL</sub>	0,05
			≥ 1 MW <sub>FWL</sub>	0,02
Kohlenstoffmonoxid	g/m <sup>3</sup>	0,4 (0,25 <sup>*</sup> )	0,25	
Org. Kohlenstoff	g/m <sup>3</sup>	-	0,05	
Stickstoffoxide	g/m <sup>3</sup>	0,5 <sup>*</sup>	< 1 MW <sub>FWL</sub>	0,5
			≥ 1 MW <sub>FWL</sub>	0,4
Schwefeloxide	g/m <sup>3</sup>	-	0,35	
Chlorwasserstoff	g/m <sup>3</sup>	-	0,03	
Dioxine/Furane	ng/m <sup>3</sup>	0,1 <sup>*</sup>	0,1 (Minimierungsgebot)	

<sup>\*</sup> Grenzwerte bei der Typprüfung; <sup>1</sup> Zulassung derzeit noch unklar; <sup>2</sup> Novellierung in Erarbeitung  
Minimierungsgebot: Nach Kapitel 5.2.7 der TA Luft sind die im Abgas enthaltenen Emissionen krebserzeugender, erbgutverändernder oder reproduktionstoxischer Stoffe oder Emissionen schwer abbaubarer, leicht anreicherbarer und hochtoxischer organischer Stoffe unter Beachtung des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit so weit wie möglich zu begrenzen.

Um die HTC-Biokohle im Geltungsbereich der 1. BImSchV zu nutzen, muss eine Einordnung in die Gruppe der sogenannten Regelbrennstoffe nach § 3 (1) Nr. 13 als „sonstige nachwachsende Rohstoffe“ erfolgen. Für den Einsatz dieser Regelbrennstoffe sind besondere Anforderungen zu erfüllen, wie z. B. Einhaltung verschärfter Emissionsgrenzwerte unter Prüfbedingungen (Typprüfung), ein Nachweis im Rahmen eines einjährigen Messprogramms, dass PCDD/F- und PAK-Emissionen nicht höher sind, als bei der Verbrennung von Holz sowie die Einhaltung genormter Brennstoffeigenschaften (1. BImSchV 2010). Bei nachwachsenden Rohstoffen, die in Kleinfeuerungsanlagen eingesetzt werden sollen, muss es sich um Pflanzen oder Pflanzenbestandteile handeln, die in landwirtschaftlichen, forstwirtschaftlichen oder gartenbaulichen Betrieben anfallen oder um Hölzer, die im Rahmen der Landschaftspflege gewonnen werden. Sie sollten keiner weiteren als der zur Ernte und zur Brennstoffbereitstellung notwendigen Aufbereitung oder Veränderung unterzogen worden sein. Hierzu gehören insbesondere Trocknung, Zerkleinerung und Pelletierung sowie

das Herauslösen von Schadstoffen mit Wasser. Nach aktuellem Diskussionsstand kann die hydrothermale Carbonisierung nicht unter diesen Aufbereitungs- oder Veränderungsprozessen eingeordnet werden. Entsprechend scheint ein Einsatz in Deutschland im Geltungsbereich der 1. BImSchV derzeit nicht möglich. Für Kesselanlagen mit einer Feuerungswärmeleistung größer als 100 kW ist eine Genehmigung entsprechend den Vorgaben der 4. BImSchV notwendig. Die anzuwendenden Grenzwerte finden sich dazu in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft 2002), (4. BImSchV 2013). Hierbei sollte geprüft werden, ob die HTC-Biokohle aufgrund des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG) als Abfall oder als Produkt (Voraussetzungen zum Ende der Abfalleigenschaft sind nach § 5 KrWG erfüllt) einzustufen ist, da das Verbrennen von Abfällen nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz nur in dafür genehmigten Anlagen (nach 17. BImSchV) zulässig ist [4]. Bei der Nutzung von HTC-Biokohle in genehmigungspflichtigen Anlagen (nach 4. BImSchV) sind die Emissionsgrenzwerte entsprechend Nr. 5.4.1.3 der TA Luft einzuhalten, Tabelle 1.

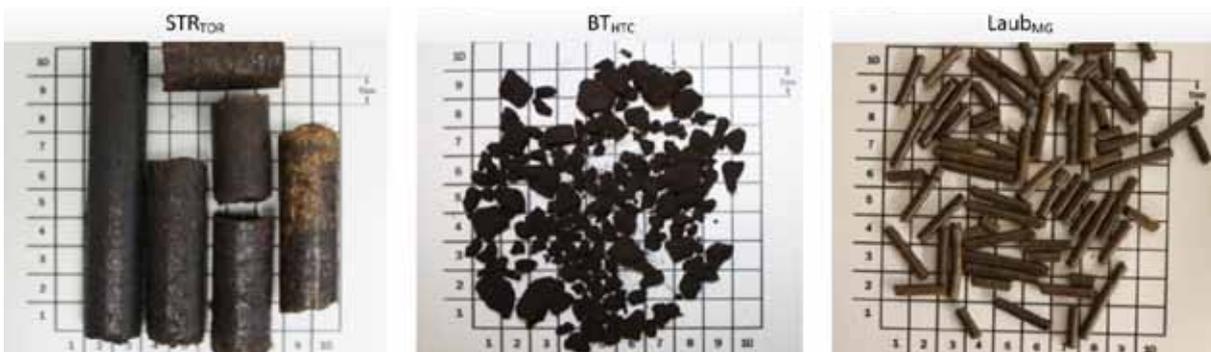


Abbildung 1: Brennstoffe ( $STR_{Tor}$ : torrefizierte Strohpellets;  $BT_{HTC}$ : Biertreber, hydrothermal carbonisiert;  $Laub_{MG}$ : Laubpellets, mechanisch gewaschen)



Abbildung 2: Verschlackungen in der Feuerraumasche während der Verbrennung von torrefizierten Strohpellets ( $STR_{Tor}$ ), hydrothermal carbonisiertem Biertreber ( $BT_{HTC}$ ) und mechanisch gewaschenen Laubpellets ( $Laub_{MG}$ ).

## Brennstoffeigenschaften von HTC-Biokohle

Untersuchungen zu den Nutzungseigenschaften wurden bisher nur in einem sehr überschaubaren Umfang durchgeführt (He et al. 2013; Muthuraman et al. 2010a, b; Lu et al. 2011; Parshetti 2014). In Abbildung 1 ist hydrothermal karbonisierter Biertreber im Vergleich zu torrefizierten Strohpellets und mechanisch gewaschenen Laubpellets dargestellt.

Die torrefizierten Strohpellets ( $STR_{TOR}$ ) mit einem Durchmesser von 20 mm wurden in einer neuartigen Anlage zur kombinierten Pelletierung und nachgeschalteten Torrefizierung hergestellt. Aufgrund des neuartigen Prozesses wiesen die torrefizierten Materialien einen inhomogenen Torrefizierungsgrad auf. Die hydrothermale Carbonisierung von Biertreber ( $BT_{HTC}$ ) erfolgte anhand eines Multi-Batch-Prozesses mit einer Kapazität von bis zu 8.000 t/a. Der somit gewonnene Brennstoff wurde anschließend auf eine Partikelgröße von 15 bis 3,5 mm gesiebt. Eine Pelletierung des Materials wurde nicht durchgeführt, weil die Energiedichte des Brennstoffes für eine Anwendung in Kleinfeuerungsanlagen bereits sehr hoch war. Zur Herstellung der Laubpellets wurde das Rohmaterial zunächst

anhand eines patentierten Prozesses in drei Schritten vorbehandelt:

- (I) Waschen und Schneiden,
- (II) Zerkleinern der feuchten Biomasse,
- (III) Mechanisches Entwässern und Zerkleinern sowie
- (IV) thermisches Trocknen [10].

Das getrocknete Material wurde anschließend mit Hilfe einer Ringmatrizenpresse pelletiert (4 mm Pellet). Die Eigenschaften der drei Brennstoffe wurden anhand geltender Normen für biogene Festbrennstoffe analysiert. Die Analysewerte sind im Vergleich zu den Anforderungen der Produktnormen DIN EN ISO 17225-2 und DIN EN ISO 17225-6 in Tabelle 2 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass  $BT_{HTC}$  aufgrund des jeweiligen Vorbehandlungsschrittes niedrigere Gehalte an flüchtigen Bestandteilen sowie einen erhöhten Heizwert im Vergleich zu  $Laub_{MG}$  aufweist. Der Aschegehalt war für  $Laub_{MG}$  am höchsten, obwohl durch den Vorbehandlungsschritt eine Reduzierung um 65 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial erzielt werden konnte (Daten nicht in Tabelle 2). Weiterhin weist  $BT_{HTC}$  aufgrund des verwendeten Ausgangsmaterials die höchsten N- und S-

Tabelle 2: Brennstoffanalyse im Vergleich zu den Anforderungen der DIN EN ISO 17225-2 und DIN EN ISO 17225-6 ( $STR_{TOR}$ : torrefizierte Strohpellets;  $BT_{HTC}$ : Biertreber, hydrothermal carbonisiert;  $Laub_{MG}$ : Laubpellets, mechanisch gewaschen; n. n.: nicht nachweisbar; wf: wasserfrei; \* bezogen auf Rohmasse)

Parameter	Einheit	$STR_{TOR}$	$BT_{HTC}$	$Laub_{MG}$	DIN EN ISO 17225-2 B	DIN EN ISO 17225-6 B
$H_u$	MJ/kg wf	18,6	27,3	18,1	> 16,5*	> 14,5*
Aschegehalt	Ma.-% wf	8,4	7,3	9,3	2,0	10
Wassergehalt	Ma.-%	2,1	6,6	10,8	10	15
Flüchtige Bestandteile	Ma.-% wf	67,4	65,3	71,1	-	-
Kohlenstoff, C	Ma.-% wf	50,8	66,9	50,0	-	-
Wasserstoff, H	Ma.-% wf	5,63	7,2	5,4	-	-
Stickstoff, N	Ma.-% wf	0,79	1,8	0,8	1,0	2,0
Sauerstoff, O	Ma.-% wf	34,6	16,6	34,3	-	-
Schwefel, S	Ma.-% wf	0,126	0,406	0,091	0,05	0,3
Chlor, Cl	Ma.-% wf	0,22	0,004	n.n.	0,03	0,3
Kalium, K	g/kg wf	12,0	n.n.	1,8	-	-
Natrium, Na	g/kg wf	0,4	0,23	0,23	-	-
Kalzium, Ca	g/kg wf	7,23	8,86	25,1	-	-
Magnesium, Mg	g/kg wf	1,40	1,03	23,2	-	-
Silizium, Si	g/kg wf	20,7	28,1	7,66	-	-

Gehalte auf. Der S-Gehalt in  $\text{Laub}_{\text{MG}}$  (reduziert um 36 % durch den Vorbehandlungsschritt, Daten nicht in Tabelle 2) war geringfügig niedriger im Vergleich zu  $\text{STR}_{\text{TOR}}$ . Chlor und Kalium konnte nicht in  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  nachgewiesen werden. Im Unterschied dazu wies  $\text{STR}_{\text{TOR}}$  die höchsten Gehalte an Chlor und Kalium auf. Für  $\text{Laub}_{\text{MG}}$  konnte eine Reduzierung des Kaliumgehaltes von 62 % auf 1,8 g/kg wf durch den Vorbehandlungsschritt erreicht werden (Daten nicht in Tabelle 2).

## Verbrennungseigenschaften

Die drei Brennstoffe wurden in zwei marktverfügbaren Kleinfeuerungsanlagen unter Vollast verbrannt.  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  und  $\text{Laub}_{\text{MG}}$  wurden in einer speziell für den Einsatz von Getreide und Holzpellets ausgelegten Rostfeuerung mit einer Nennwärmeleistung von 30 kW verbrannt.  $\text{STR}_{\text{TOR}}$  wurde in einem Multifuel-Kessel (50 kW) mit einer wassergekühlten Brennmulde und automatischen Ascheschieber eingesetzt. Bei der Verbrennung von  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  und  $\text{Laub}_{\text{MG}}$  konnten keine signifikanten Betriebsstörungen beobachtet werden. Insbesondere bei den Laubpellets kann die Reduzierung des Kaliumanteils im Brennstoff zu einer Minderung der Verschlackungen beitragen (Gilbe et al. 2008). Im Unterschied dazu war die Verbrennung von  $\text{STR}_{\text{TOR}}$  durch starke Verschlackungsneigung in der Feuerraumasche gekennzeichnet, die zu teilweise instationären Betriebsverhalten führten, Abbildung 2, da der Gehalt an kritischen Brennstoffinhaltsstoffen wie z. B. Si und K durch die Torrefizierung kaum beeinflusst werden (Biedermann et al. 2014).

Das Niveau der Abgasemissionen an  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  kann anhand der eingesetzten Brennstoffe  $\text{BT}_{\text{HTC}} > \text{Laub}_{\text{MG}} > \text{STR}_{\text{TOR}}$  eingeordnet werden. Die Emissionen liegen für  $\text{CO}$  zwischen 56 und 190  $\text{mg}/\text{m}^3$ , für  $\text{NO}_x$  zwischen 259 und 448  $\text{mg}/\text{m}^3$  und für  $\text{SO}_2$  zwischen 84 und 353  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Bezüglich HCl, Corg und Gesamtstaub kann das Emissionsniveau entsprechend des eingesetzten Brennstoffes  $\text{BT}_{\text{HTC}} > \text{STR}_{\text{TOR}} > \text{Laub}_{\text{MG}}$  eingeordnet werden. Hierbei liegen die Emissionen für HCl zwischen 17 und 40  $\text{mg}/\text{m}^3$ , für Corg zwischen 5 und 20  $\text{mg}/\text{m}^3$  sowie für Gesamtstaub zwischen 51 und 282  $\text{mg}/\text{m}^3$ , Abbildung 3.

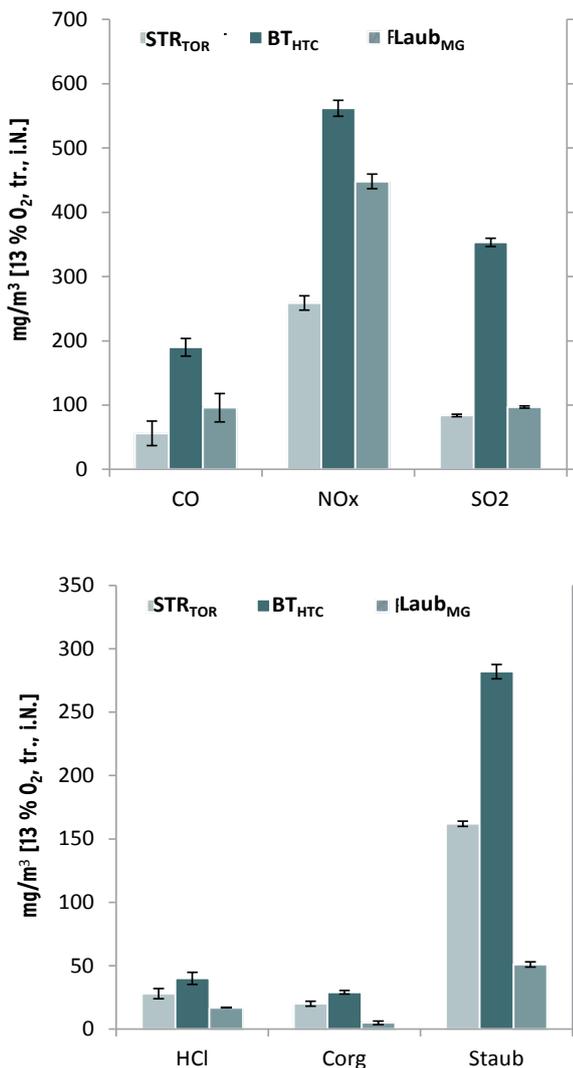


Abbildung 3: Mittelwerte und Standardabweichung der  $\text{CO}$ -,  $\text{NO}_x$ - und  $\text{SO}_2$ -Emissionen (oben) sowie der HCl-, Corg- und Gesamtstaub-Emissionen (unten) bei der Verbrennung von torrefizierten Strohpellets ( $\text{STR}_{\text{TOR}}$ ), hydrothermal karbonisierten Biotreibern ( $\text{BT}_{\text{HTC}}$ ) und mechanisch gewaschenen Laubpellets ( $\text{Laub}_{\text{MG}}$ ).

Dabei steigen mit höheren Anteilen an N und S im Brennstoff die Emissionen an  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$ . Die höchsten Emissionen wurden bei der Verbrennung von  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  gemessen, wobei die Gehalte an N und S nur teilweise durch die Vorbehandlung aus dem Biomasse-Rohmaterial herausgelöst werden können (Reza et al. 2013; Libra et al. 2011). Obwohl die Menge an Aerosolbildnern (z. B. K, Na, S, Cl) gering ist sowie eine relativ saubere Verbrennung gewährleistet werden konnte, lagen die Staubemissionen bei der Verbrennung von  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  im Vergleich zu  $\text{Laub}_{\text{MG}}$  um Faktor sechs höher. Dies muss anhand weiterer Analysen und Verbrennungsversuche bestätigt und in Einklang mit der Feinstaubbildungstheorie erklärt werden.

## Ausblick

Die genehmigungsrechtliche Einordnung der HTC-Biokohle zeigt, dass eine Nutzung im Geltungsbereich der 1. BImSchV nach derzeitigem Stand nicht möglich ist. Eine thermische Nutzung erscheint nur in genehmigungsbedürftigen Anlagen entsprechend der 4. BImSchV (bzw. 17. BImSchV) möglich. Aufbauend auf den Ergebnissen zu den Verbrennungsversuchen zeigt

sich, dass  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  im Vergleich zu anderen modifizierten Brennstoffen (hier  $\text{STR}_{\text{TOR}}$  und  $\text{Laub}_{\text{MG}}$ ) störungsfrei und gleichmäßig einer thermischen Verwertung zugeführt werden kann, die Grenzwerte der 4. BImSchV jedoch zum Teil überschritten werden. Daher kann geschlossen werden, dass  $\text{BT}_{\text{HTC}}$  in angepassten Feuerungen mit entsprechender Staubabscheidetechnik in einem Leistungsbereich von über 100 kW zum Einsatz kommen kann. Durch die Optimierung des Produktionsprozesses der HTC-Kohle (insbesondere Abscheidung inerte Bestandteile und eingesetzter Rohstoffe) oder eine Mischbrennstoffherstellung können weitere Verbesserungen erreicht werden, um einen technisch und wirtschaftlich sinnvollen Einsatz zu realisieren.

## KONTAKT

**DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH**  
Torgauer Straße 116  
04347 Leipzig  
Mail: thomas.zeng@dbfz.de  
www.dbfz.de

## LITERATUR

1. BImSchV (2010): Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen, vom 22. März 2010 (BGBl. I S. 1614).
4. BImSchV (2013): Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen, vom 2. Mai 2013 (BGBl. I S. 973, 3756).
17. BImSchV (2013): Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, BGBl. I S. 1021, 1044, 3754.
- Biedermann, F.; Brunner, T.; Mandl, C.; Obernberger, I.; Kanzian, W.; Feldmeier, S.; Schwabl, M.; Hartmann, H.; Turowski, P. (2014): Executive summary of Combustion behaviour of torrefied pellets in pellet boilers and corrosion load on chimneys and Combustion screening of three pellet boiler technologies and fuel assessment trials. URL: <https://sector-project.eu/SECTOR-deliverables.16.0.html>
- Gilbe, C.; Öhman, M.; Lindström, E.; Boström, D.; Backman, R.; Samuelsson, R.; Burvall, J. (2008): Slagging Characteristics during Residential Combustion of Biomass Pellets. In: Energy & Fuels Bd. 22, Nr. 5, S. 3536–3543.
- He, C.; Giannis, A.; Wang, J.-Y. (2013): Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. In: Applied Energy Bd. 111, S. 257–266.
- Libra, J. A.; Ro, K. S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N. D.; Neubauer, Y.; Titirici, M.-M.; Fühner, C.; Bens, O. (2011): Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. In: Biofuels Bd. 2, Nr. 1, S. 71–106.
- Lu, L.; Namioka, T.; Yoshikawa, K. (2011): Effects of hydrothermal treatment on characteristics and combustion behaviors of municipal solid wastes. In: Applied Energy Bd. 88, Nr. 11, S. 3659–3664.
- Muthuraman, M.; Namioka, T.; Yoshikawa, K. (2010a): A comparison of co-combustion characteristics of coal with wood and hydrothermally treated municipal solid waste. In: Bioresource Technology Bd. 101 Nr. 7, S. 2477–2482.
- Muthuraman, M.; Namioka, T.; Yoshikawa, K. (2010b): Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis. In: Applied Energy Bd. 87 Nr. 1, S. 141–148.
- Parshetti, G. K.; Quek, A.; Betha, R.; Balasubramanian, R. (2014): TGA-FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EPB) and coal. In: Fuel Processing Technology Bd. 118, S. 228–234.
- Reza, M. T.; Lynam, J. G.; Uddin, M. H.; Coronella, C. J. (2013): Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. In: Biomass and Bioenergy Bd. 49, S. 86–94.
- Schleuderer, S. (2014): Pre-treatment of wet biomass for fuel production – the florafuel process. In: Proceedings of the 4th Central European Biomass Conference, S. 138.
- TA-Luft (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) Vom 24. Juli 2002, Inkrafttreten am 1.10.2002, GMBI, Heft 25-29, S. 51–605.

# Biogene Kohlenstoffträger im Hochofen

64



Windkraftanlagen erzeugen Strom aus erneuerbarer Energie, aber nicht ohne die Nutzung fossiler Kohle! Jede Windkraftanlage, jede Biogasanlage und jedes Elektroauto besteht zu einem Anteil aus einem der dominierenden Werkstoffe unserer Zeit: Stahl.

*Saulo H. Freitas Seabra da Rocha, Tina Steinmetzger (Hochschule Ruhr West)*

# Biogene Kohlenstoffträger als Möglichkeit zur Minderung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes in der Metallurgie

In der öffentlichen Diskussion wird bei der Substitution von fossiler Kohle oft nur die Umwandlung in elektrische Energie durch Verbrennung und Verstromung in Kraftwerken, also die rein energetische Nutzung, berücksichtigt. Für den Übergang zu einer „Low Carbon Economy“ ist es allerdings zwingend nötig auch die stoffliche Nutzung fossiler Kohle zu berücksichtigen und dafür erneuerbare Alternativen zu finden.

Im Jahr 2013 wurden laut Gesamtverband Steinkohle e.V. (GVSt) 61 Mio. Tonnen SEK (Steinkohleeinheiten) in Deutschland verbraucht. Davon wurden 41,8 Mio. Tonnen verstromt. Der restliche Teil wurde fast komplett (17,6 Mio. Tonnen) in der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt. Das entspricht immerhin ca. 30 % des Gesamtverbrauchs. (GVSt 2014)

Neben dem Einsatz von Steinkohle und Steinkohlenkoks werden teilweise auch andere fossile Kohlenstoffträger, wie z. B. Erdgas oder Erdöl, in der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt. Dadurch werden pro Tonne erzeugtem Rohstahl (Hochofen-Konverter-Route) 1,6 Tonnen CO<sub>2</sub> frei (Neugebauer et al. 2012).

Einschließlich Juni wurden in Deutschland im Jahr 2015 ca. 14,7 Mio. Tonnen Rohstahl über diese Route erzeugt. (World Steel Association 2015) Dies entspricht einem CO<sub>2</sub>-Ausstoß von 23,5 Mio. Tonnen, bzw. hochgerechnet für das Jahr 2015 einem Ausstoß von 47 Mio. Tonnen. Geht man davon aus, dass in Deutschland pro Jahr ca. 330 Mio. Tonnen CO<sub>2</sub> durch die Stromerzeugung emittiert werden (UBA 2014), entspricht die Emission durch die Eisen- und Stahlindustrie fast 15 % davon. Damit zählt die Eisen- und Stahlindustrie zu den großen CO<sub>2</sub>-Emittenten.



## Hochofenprozess

Ca. 2/3 des in Deutschland produzierten Roheisens werden über die sogenannte Hochofen-Konverter-Route HO-LD (= Primärroute, Erzeugung von Roheisen aus Eisenerz im Hochofen und Senkung des Kohlenstoffanteils im LD-Konverter) erzeugt.

Im Hochofen wird dabei auf zwei Wegen fossiler Kohlenstoff eingesetzt. Zum einen wird von oben Hüttenkoks eingebracht. Dieser wird mit dem sogenannten Möller (= Eisenerz/Eisenerzpellets/Eisenerzsinter und Zuschlagstoffe) schichtenweise in den Hochofen eingefüllt. Dort dient er als Brennstoff, Reduktionsmittel und aufgrund seiner Thermostabilität als Stützgerüst.

Zum anderen können kohlenstoffhaltige Energieträger wie Erdgas, Erdöl oder sogenannte Einblaskohle (PCI, Pulverized Coal Injection) von unten in den Hochofen eingeblasen werden. Sie dienen als Brennstoff und substituieren einen Teil des Hüttenkokes. Durch die Senkung der benötigten Menge an Hüttenkoks pro erzeugter Tonne Roheisen wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht, da vergleichsweise teurer Hüttenkoks durch Kohle oder andere Energieträger ersetzt wird.

## KONTAKT

Hochschule Ruhr West  
Campus Bottrop  
Institut Energiesysteme und Energiewirtschaft  
Lützowstr. 5, 46236 Bottrop  
Mail: saulo.seabra@hs-ruhrwest.de,  
tina.steinmetzger@hs-ruhrwest.de  
www.hochschule-ruhr-west.de

## Entwicklung des Kohleinsatzes in der Metallurgie

Die ersten Hochöfen wurden mit Holz bzw. mit Holzkohle betrieben. Holz bzw. Holzkohle war lange Zeit der wichtigste Energieträger und das wichtigste Reduktionsmittel in der Metallurgie.

Durch die starke Nutzung von Holz, z. B. als Werkstoff im Schiffsbau und zur Eisenherstellung, waren die europäischen Wälder stark bedroht und die Nutzung von Holz in der Metallurgie wurde gesetzlich verboten. Aus diesem Grund entwickelten zunächst englische Metallurgen Hüttenkoks aus Steinkohle. Durch die Hochtemperaturfestigkeit des entwickelten Hüttenkokes war es möglich, Hochöfen mit großen Durchmessern zu bauen. Heutige Hochöfen, wie sie in Deutschland betrieben werden, haben einen Durchmesser von ca. 13 m. Kleine Hochöfen, die ausschließlich mit Holzkohle betrieben werden, haben im Gegensatz dazu einen Durchmesser von max. fünf Meter. Solche Hochöfen werden z. B. in Brasilien eingesetzt.

Für den Verkokungsprozess eignen sich nur bestimmte Steinkohlen, sogenannte verkokbare Kohlen. Diese müssen backfähig sein (= „Verschmelzen“ der einzelnen Kohlepartikel unter Erhitzung).

Momentan gibt es in Deutschland noch vier aktive Kokereien: Schwelgern/Duisburg, HKM/Duisburg, Prosper/Bottrop, Zentralkokerei Saar/Drillingen und Kokerei Salzgitter AG. Darin wird zumeist importierte Kohle verarbeitet, da in Deutschland kaum noch Kokskohle abgebaut wird. Die Importe von Kokskohle bzw. Hüttenkoks belaufen sich dabei hauptsächlich auf Australien und China.

Im Mai 2014 hat die EU Kokskohle als kritischen Rohstoff eingeordnet. Diese Zuordnung erfolgte, da der Rohstoff Kokskohle eine große wirtschaftliche Bedeutung für den Industriesektor der EU hat. Das Lieferisiko wurde zudem als hoch eingeschätzt, da eine Abhängigkeit von Importen besteht, die sich vorrangig auf die Länder China und Australien konzentrieren. Außerdem ist Kokskohle nicht rezyklierbar und es bestehen aktuell keine Substitutionsmöglichkeiten im großtechnischen Maßstab. (BGR 2014)

## Einsatzmöglichkeiten biogener Kohlen im Hochofenprozess

Der Einsatz von Biokohle in der Metallurgie bei der Eisen- und Stahlherstellung kann auf zwei Wegen geschehen: Zum einen als Substitut für Hüttenkoks mit der Chargierung von oben in den Hochofen. Zum anderen als zusätzlicher Brennstoff, indem sie von unten als Einblaskohle in den Hochofen gelangt.

Momentan wird Biokohle nur in Form von Holzkohle in der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt. In Brasilien gibt es kleine Hochöfen, in denen Holzkohle statt Hüttenkoks verwendet wird.

Bei der Holzkohleherstellung fallen ca. 25 % des Produktes als Feinstholzkohle (Moinha) an. Diese hat mit über 10 % einen wesentlich höheren Aschegehalt als Holzkohle mit einem Aschegehalt von weniger als fünf Prozent, da darin viele Verunreinigungen enthalten sind. Aufgrund der geringen Korngröße kann diese Feinstholzkohle nicht von oben in den Hochofen chargiert werden, da sie durch die Strömungsverhältnisse sofort ausgetragen werden würde. Sie kann aber von unten in den Hochofen als Einblaskohle eingesetzt werden. Außerdem wurde sie erfolgreich bis zu zwei Prozent der Kokskohle bei der Hüttenkoksherstellung beigemischt.

In Deutschland wird momentan keine Biokohle in der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt. Es wird aber ein relativ großer Teil an Feinkohle in den großen Hochöfen eingeblasen. ThyssenKrupp z. B. setzt 200 bis 450 kg Feinkohle pro Tonne Roheisen in den großen Hochöfen ein.



## Anforderungen

Für den Einsatz als Substitut für Hüttenkoks muss die Biokohle bzw. der Biokoks eine geeignete Reaktivität besitzen, damit die Wirkung als Reduktionsmittel stattfindet, ohne dass es zum sofortigen Abbrand kommt. Außerdem ist es entscheidend, dass eine ausreichende (Hochtemperatur-)Festigkeit gegeben ist, damit die Durchströmung im Hochofen gewährleistet ist. Zum Einsatz in den großen Hochöfen sollten die Eigenschaften ähnlich denen von fossilem Hüttenkoks sein. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sollte möglichst niedrig sein und der Kohlenstoffgehalt hoch, bei Hüttenkoks liegt dieser bei ca. 90 %. Um die nötige Festigkeit im Hochofenprozess zu gewährleisten, muss die Biokohle aufbereitet werden. Durch eine gezielte Agglomeration mit entsprechenden Bindern bzw. Bindersystemen soll dies erreicht werden. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass Biokohlen/Biokoks nicht die gleichen mechanischen Eigenschaften wie Hüttenkoks erreichen können. Durch weitere Entwicklungen ist allerdings eine (Teil-)Substitution möglich.

Der Einsatz als Einblaskohle scheint insbesondere für Kohlen, die durch Hydrothermale Prozesse erzeugt wurden, als interessante Möglichkeit. Die Brennstoffeignung steht hier im Vordergrund. Aschegehalte und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sind weniger kritisch. Die zurzeit als Einblaskohle eingesetzte Feinstholzkohle beispielsweise hat Aschegehalte von weniger als zehn Prozent und flüchtige Bestandteile von ca. 25 %.

Für metallurgische Zwecke ist es zudem wichtig, dass der Schwefel-, Phosphor- und Zinkgehalt niedrig ist. Ein niedriger Schwefelgehalt ist bei Biokohlen in der Regel gegeben, sodass dieser nicht als kritisch angesehen wird. Im Hochofen eingebrachte Phosphate lagern sich zu einem großen Teil als Störstoffe im Roheisen an und müssen später im Konverter daraus entfernt werden. Zink wird im Hochofen im Kreislauf geführt. Zinkoxid wird im unteren Teil des Hochofens reduziert und verdampft dort aufgrund der geringen Siedetemperatur. Dadurch steigt es wiederum im Hochofen nach oben, wird oxidiert, kondensiert und sinkt wieder nach unten. Durch diesen Kreislauf sinkt die Produktivität des Hochofens und der spezifische Hüttenkoksverbrauch pro Tonne Roheisen steigt.

Außerdem sollte der Gehalt an Natrium und Kalium möglichst niedrig sein. Diese Alkalien lagern sich an der Feuerfestauskleidung des Ofens an und können diese

beschädigen. Zudem bildet sich auch hier ein „Alkalien-Kreislauf“, der die Produktivität des Hochofens senkt.

## Schwierigkeiten/Herausforderungen

Der Hüttenkokspreis liegt momentan im Durchschnitt unter 150 € pro Tonne. Prognosen gehen davon aus, dass dieser in nächster Zeit nicht steigen wird. Wirtschaftlich gesehen ist es deshalb schwierig Biokohle in der Metallurgie einzusetzen, da diese in der Regel eine geringere Qualität hat.

Bei der Herstellung von Roheisen wird zudem Kohle in großen Dimensionen benötigt. Im größten Hochofen in Deutschland von ThyssenKrupp werden pro Tag 12.000 Tonnen Roheisen produziert. Bei einem Hüttenkoksverbrauch von ca. 400 kg pro Tonne erzeugtem Roheisen, entspricht das einem Einsatz von 4.800 Tonnen Hüttenkoks pro Tag. Die vergleichsweise geringen erzeugten Mengen an Biokohle in den meist dezentralen Anlagen sind dabei für die Betreiber von Hochöfen meist irrelevant.

## Lösungsansatz

Der größte Anreiz Biokohle in der Eisen- und Stahlherstellung einzusetzen, ist der „neutrale“ CO<sub>2</sub>-Ausstoß. Wirtschaftlich sinnvoll kann dies nur geschehen, wenn diese CO<sub>2</sub>-Neutralität politisch gefordert bzw. gefördert wird.

An der Hochschule Ruhr West wird im Moment an der Herstellung eines hochwertigen Hüttenkokssubstituts in großen Mengen aus Biorestmassen geforscht. Durch die Nutzung von Biorestmassen, die in genügend großen Mengen zur Verfügung stehen, ist eine wirtschaftliche Alternative zu fossiler Kohle möglich. Durch die Nutzung von Reststoffen können ökologische und ökonomische Ziele erreicht werden. Nebenprodukte aus der Landwirtschaft fallen beispielsweise in großen Mengen an, ohne dass dafür zusätzliche Fläche in Anspruch genommen werden muss. Zudem sind diese Stoffe in der Regel kostenfrei bzw. kostengünstig zu erhalten. Ein Beispiel dafür sind Reststoffe aus dem Zuckerrohanbau in Brasilien, von denen pro Jahr ca. 300 Mio. Tonnen anfallen [6]. Wenn die nötige Energie zur Erzeugung der Biokohle bzw. des Biokoks ebenfalls aus einem Teil der Biorestmengen bereitgestellt wird, kann durch diese Synergie ein wirtschaftliches Verfahren entwickelt werden.

## LITERATUR

- BGR (2014): Energiestudie 2014 – Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen  
 Freitas Seabra da Rocha, S.H. (2014): Potential von brasilianischen Biomasserückständen als CO<sub>2</sub>-neutrale Substitution von Hüttenkoks für die deutsche und brasilianische Stahlherstellung, Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung Konversion von Biomassen, Rotenburg a.d. Fulda, 12.-14. Mai 2014  
 GVSt (2014): Steinkohle 2014, Sept. 2014, URL: <http://www.gvst.de/>  
 Neugebauer, S., Finkbeiner, M. (2012): Ökobilanz nach ISO 14040/44 für das Multirecycling von Stahl, TU Berlin im Auftrag von Wirtschaftsvereinigung Stahl/Stahlinstitut VDEh Düsseldorf, 2012, URL: <http://www.stahl-online.de/index.php/service/publikationen/studien/>  
 UBA (2015): Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix 1990-2013 und erste Schätzungen 2014 im Vergleich zum Stromverbrauch, 2015, URL: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/energieversorgung/strom-waermeversorgung-in-zahlen>  
 World Steel Association (2015): Crude Steel Production Jan-Jun 2015, Blast Furnace Iron Production 2014 – 2015, URL: <https://www.worldsteel.org/statistics/>

# Wunderkind hydrothermaler Prozess

68



Hydrothermale Prozesse können die global in grossen Mengen verfügbaren, aber bis heute kaum genutzten, Biomassen, welche einen hohen Wassergehalt aufweisen, sowohl energetisch als auch stofflich sinnvoll und effizient nutzen. Das weltweite Potenzial ist enorm.

*Thomas M. Kläusli (AVA-CO2 Schweiz AG)*

Die Anwendungsarten hydrothormaler Prozesse reichen von der klassischen Karbonisierung (HTC) von Klärschlämmen, Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie oder landwirtschaftlichen Abfallprodukten, über die Rückgewinnung von Phosphor bis zur Herstellung von Hochleistungskohlenstoffen, wie zum Beispiel Pulveraktivkohlen oder Carbon Black. Der faszinierendste Anwendungsbereich ist aber vermutlich die Herstellung der bio-basierten Plattform-Chemikalien 5-HMF. Dieses „Wundermolekül“ ist die Basis für eine Vielzahl von Chemikalien und Polymeren aus nachwachsenden Rohstoffen. So ist 5-HMF z. B. neben dem Ersatz von Formaldehyd in Harzen auch die Basis für Furandicarbonsäure (FDCA) und somit Polyethylenfuranoat (PEF) welches in Zukunft erdölbasiertes PET ersetzen kann. Hydrothermale Prozesse stellen durch die vielfältigen Anwendungsbereiche eine innovative und wichtige Lösung bei der zukünftigen globalen Dekarbonisierung dar.

### Thermische Nutzung

Das globale Biomassepotenzial einschließlich der Rückstände, Nebenprodukte und der Abfälle beträgt zwischen 174 und 241 EJ/a (Kaltschmitt et al. 2009). Allein in Deutschland fallen jährlich rund zwei Millionen Tonnen Klärschlamm Trockensubstanz aus kommunalen Kläranlagen an (Wiechmann et al. 2012). Das Problem: Viele dieser Reststoffe wie z. B. Klärschlamm enthalten einen hohen Wasseranteil und sind daher für die ener-

getische Nutzung nur bedingt nutzbar. Die thermische Trocknung von Biomassen mit hohem Wassergehalt ist energetisch aufwändig und wirtschaftlich wenig sinnvoll. Hier bieten hydrothermale Prozesse völlig neue Möglichkeiten die global vorhandenen energetischen Potenziale nutzbar zu machen.

Die hydrothermale Carbonisierung beschreibt generell ein chemisch-physikalisches Verfahren, welches unter Druck und Temperatur wässrige organische Materialien (Biomasse) in braunkohleartige Partikel umwandelt. Diese sogenannte wässrige Inkohlung findet z. B. bei Klärschlämmen mit einem Druck von 23 bar, einer Temperatur von 210 °C und einer Verweilzeit von circa vier Stunden statt.

Während dieser Zeit laufen im Reaktor verschiedene chemische Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten – teilweise parallel – ab. Der erste Reaktionsschritt ist die Hydrolyse, also die Spaltung einer chemischen Verbindung durch die Reaktion mit Wasser. Sie stellt durch die Zerlegung der Biomasse eine große Anzahl an Reaktionspartnern im Reaktor zur Verfügung. Je nach vorgegebenen Prozessbedingungen bilden sich damit unterschiedliche chemische Verbindungen und Spaltprodukte. Die unter diesen Bedingungen gelösten Substanzen werden weiter unter Abspaltung von Wasser, Kohlenmonoxid und -dioxid umgewandelt und zersetzt. Liegen genügend gelöste, reaktive Reaktanden vor, führen Polymerisations- und Kondensationsreaktionen zu entsprechenden „Kristallisationskernen“, welche die Ausgangsbasis für die sich anschließende Karbonisierung bilden. Die Qualität der HTC-Kohle hängt in erster Linie von substrat- und prozessspezifischen Parametern ab. Zu den wichtigsten Eigenschaften der Ausgangsmaterialien gehören etwa die Aufbereitung und Zusammensetzung der Biomasse, der Wassergehalt und das Verhältnis von organischen zu anorganischen Anteilen. Zur Einordnung eines erfolgreichen Prozessverlaufes dient das Inkohlungsdiagramm oder „Van-Krevelen-Diagramm“. Hier wird das molare Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis über das molare Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis einer Biomasse aufgetragen und bewegt sich im Normalfall von rechts oben nach links unten. Die Abnahme der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte deutet auf die Bildung von Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid hin. Aufgrund der hydrophoben Natur der so entstehenden HTC-Kohle kann durch eine einfache mechanische Entwässerung mit Filterpressen ein Trockensubstanzge-

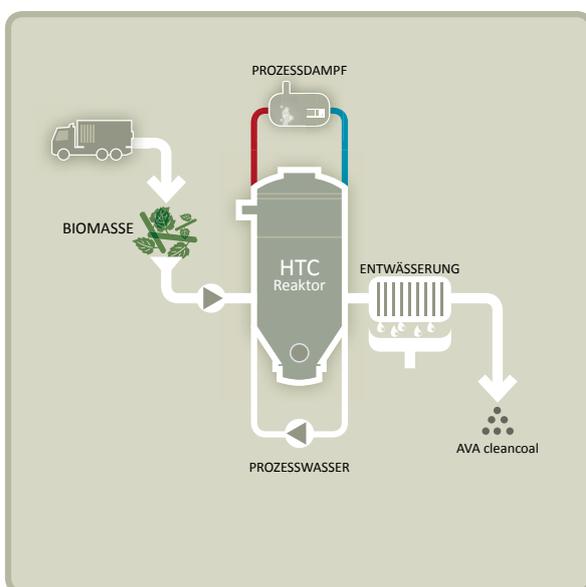


Abbildung 1: Das AVACO<sub>2</sub>-HTC-Prinzip

halt von über 70 % erreicht werden. Eine Studie, welche die Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften im Auftrag des Schweizerischen Bundesamtes für Umwelt und mit Beteiligung der AVA-CO2 Schweiz AG als Industriepartner durchgeführt hat, kam zum Ergebnis, dass die HTC auf Grund dieses Umstandes gegenüber der thermischen Trocknung über 60 % an thermischer und elektrischer Energie einsparen kann (Krebs et al. 2013).

### Der Heizwert im Vergleich

Braunkohle	18 - 20 MJ/kg
HTC-Kohle	16 - 30 MJ/kg

Durch die in der hydrothermalen Carbonisierung entstehende Energieverdichtung kann aus Klärschlamm eine HTC-Kohle mit bis zu 16 MJ/kg Heizwert hergestellt werden. Bei Einsatz hochwertiger Biomassen, wie z. B. Biertreber oder Schlempe aus der Bioethanol Produktion werden Heizwerte von über 30 MJ/kg. erreicht. Als Einsatzgebiet drängen sich gegenwärtig vor allem Zement- oder Stahlwerke, aber auch andere industrielle Feuerungsanlagen auf. Auf Grund der zurzeit noch fehlenden Regelbrennstoff Einstufung ist der Einsatz von HTC-Kohle in Kleinfeuerungsanlagen noch nicht möglich. Ein Umstand, welcher sich in den nächsten Jahren mit grosser Sicherheit ändern wird.

### Phosphor-Rückgewinnung

Phosphor ist der Flaschenhals des Lebens, schrieb der Biochemiker und Science-Fiction-Autor Isaac Asimow bereits 1959 (Laukenmann 2014). Seine damalige Aus-

sage hat nichts an Aktualität verloren. Denn Phosphor ist Bestandteil der Erbsubstanz. Es steckt in Adenosin-triphosphat (ATP), das für die Energieversorgung auf Zellebene verantwortlich ist und ist Baustein von Knochen, Zähnen und Pflanzen. Phosphor ist damit Bestandteil für alles Leben auf der Erde. Die Krux: Phosphor ist endlich. Wann genau die Phosphorreserven zur Neige gehen ist umstritten. Laut der Studie „World Phosphate Rock Reserves and Resources“ von

2010 reichen die Vorräte noch 300 bis 400 Jahre (van Kauwenbergh 2015). Andere Untersuchungen deuten jedoch an, dass die maximale Fördermenge bereits in 20 bis 25 Jahren erreicht sein könnte. Aber nicht nur die Menge an Phosphatreserven geht zurück, auch die Qualität nimmt konstant ab. Bereits heute ist der Schwermetallanteil in gewissen Phosphatminen bedrohlich hoch geworden. Die EU hat reagiert und Phosphor auf die Liste der 20 kritischen Rohmaterialien gesetzt. In der Schweiz wird in der revidierten Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm ab dem 1. Januar 2016 gesetzlich vorgeschrieben. Auch in Deutschland wird das Thema einer gesetzlichen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm derzeit intensiv diskutiert. Die novellierte Klärschlammverordnung (AbfKlärV) welche bereits 2016 in Kraft treten soll, sieht ebenfalls einen gesetzlichen Zwang zur Phosphorrückgewinnung für die Kläranlagen vor. Das Problem: Es gibt heute noch

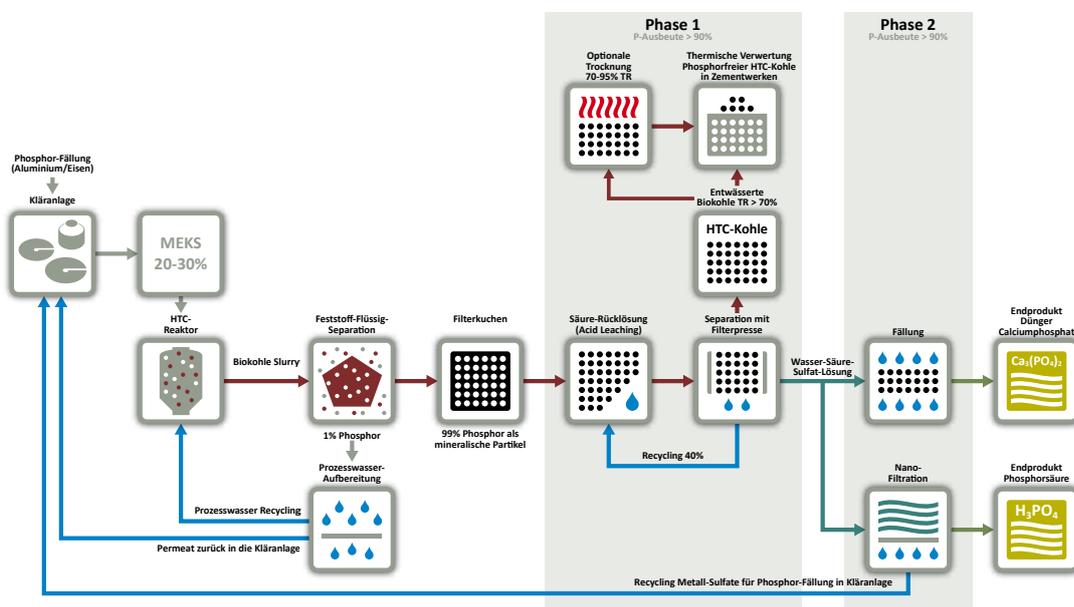


Abbildung 2: AVA cleanphos Prozess

keine Technologie welche die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm auch nur annähernd wirtschaftlich darstellen kann. Dies könnte der auf der HTC basierte AVA cleanphos-Prozess ändern. Der neuartige Prozess welcher noch dieses Jahr am Standort der AVA-CO2 Forschung GmbH in Karlsruhe im halbtechnischen Massstab pilotiert werden soll, weist einen ganz essentiellen Vorteil auf: Der Phosphor wird direkt aus der HTC-Klärschlammkohle anstatt aus der Asche nach der Monoverbrennung gewonnen. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die vom Phosphor befreite HTC-Kohle weiterhin in der Co-Verbrennung zum Ersatz fossiler Kohle eingesetzt werden kann, was zu nicht unerheblichen CO<sub>2</sub>-Einsparungen führt. Zum anderen ist die Rückgewinnung mittels Säurerücklösung im Vergleich zur Rückgewinnung aus Klärschlammasche deutliche effizienter und kostengünstiger. Den Schlüssel zu dieser Entwicklung stellt die veränderte chemische Struktur der HTC-Klärschlammkohle dar. Verschiedene Versuchsreihen zeigten, dass die sphärischen, hydrophoben Kohlepartikel zwar eine hohe Bindungsaffinität gegenüber den in der Klärschlammkohle eingelagerten Schwermetallverbindungen aufweisen, nicht aber zu den vorhandenen Phosphatverbindungen. Diese liegen lediglich schwach angelagert in „Schlierenform“ vor und lassen sich zu 95 - 99 % durch einen Säureaufschluss (Acid-Leaching) in ein Substrat (Leachwasser) überführen. Der Phosphor kann auf unterschiedlichen Wegen zu einem vermarktungsfähigen Produkt aufgearbeitet werden.

1. Über den Verfahrensschritt einer Membranfiltration lässt sich der Restanteil der Metallfraktion, die als gelöste Metallsalze vorliegen, von der Phosphorsäure abtrennen. Während die Metallsalze als Fällungsmittel in die Kläranlage zurückgeführt werden, findet die Phosphorsäure ihre Abnehmer in der Industrie. Die Qualität der Phosphorsäure, die bei diesem Prozess entsteht, ist dank der tiefen Schwermetallkonzentrationen heutiger industrieller Phosphorsäure überlegen.
2. Über den Verfahrensschritt der Zudosierung von Calciumhydroxidlösung kann als Alternative pflanzenverfügbares Calciumphosphat ausgefällt werden. Kürzlich durchgeführte Versuchsreihen an der FH Nordwestschweiz in Basel bestätigen sowohl die technische Machbarkeit als auch die positive Düngewirkung des derart gewonnenen Calciumphosphates.

## Hochleistungskohlenstoffe

Neben der thermischen Verwertung von HTC-Kohle stellen hydrothermale Prozesse auch eine vielversprechende Basis für eine ganze Reihe von Produkten dar. Für die stofflichen Anwendungen steht im Moment insbesondere die Herstellung von sogenannten Hochleistungsstoffen wie Pulveraktivkohle oder Carbon Black im Vordergrund. Erste Laborversuche beim Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) haben gezeigt, dass sich HTC-Kohle welche aus Klärschlamm hergestellt wurde, ausgezeichnet als Basis für die Produktion von Pulveraktivkohle für die Adsorption von Spurenstoffen eignet. Laut den Laborergebnissen erzielt HTC-Pulveraktivkohle bei der Adsorption ähnliche Ergebnisse wie handelsübliche Pulveraktivkohlen. Dies ist im Hinblick auf die Einführung der 4. Reinigungsstufe in Kläranlagen von großem Interesse, könnte doch so Pulveraktivkohle lokal aus Klärschlamm hergestellt werden und müsste nicht mehr über weite Distanzen aus dem Ausland importiert werden. Eine Pilotphase im Jahr 2015/2016 soll zeigen, ob die Laborergebnisse auch im halb-technischen Maßstab beim Einsatz in einer Kläranlage repliziert werden können. Die Anwendungsbereiche für HTC-Kohle sind aber noch vielfältiger. So laufen zurzeit Versuche HTC-Kohle als Carbon Black (Russ) Ersatz in verschiedenen Anwendungsbereichen einzusetzen. Auch der Einsatz von HTC-Kohle in sogenannten Superkondensatoren (Super Capacitors) ist langfristig durchaus denkbar und stellt eine interessante Alternative zur thermischen Verwertung dar.

## Biobasierte Plattform-Chemikalien

Das Interesse an biobasierten Alternativen für fossile Werkstoffe ist in den letzten Jahren stark gestiegen. Bis 2018 wird ein Wachstum von 400 % erwartet (de Bie 2014). Selbst der jüngste Rückgang der Ölpreise ändert nichts daran. In Zukunft werden biobasierte Kunststoffe und Polymere dank neuer, kosteneffizienten Produktionstechnologien erdölbasierte Alternativen verdrängen. Es ist aber auch die verbesserte Leistungsfähigkeit biobasierter Produkte, welche den Schritt von „Fossil“ zu „Bio“ beschleunigen werden. Als eine der wichtigsten und vielfältigsten Plattform-Chemikalien bildet 5-HMF die Basis für eine Vielzahl von Folgechemikalien und Polymere. 5-HMF ist eine organische Kohlenstoffverbindung, gewonnen durch die Dehydratisierung von bestimmten Zuckern (Hexosen, C6) und kann technisch und ökonomisch sinnvoll nur aus Biomasse hergestellt

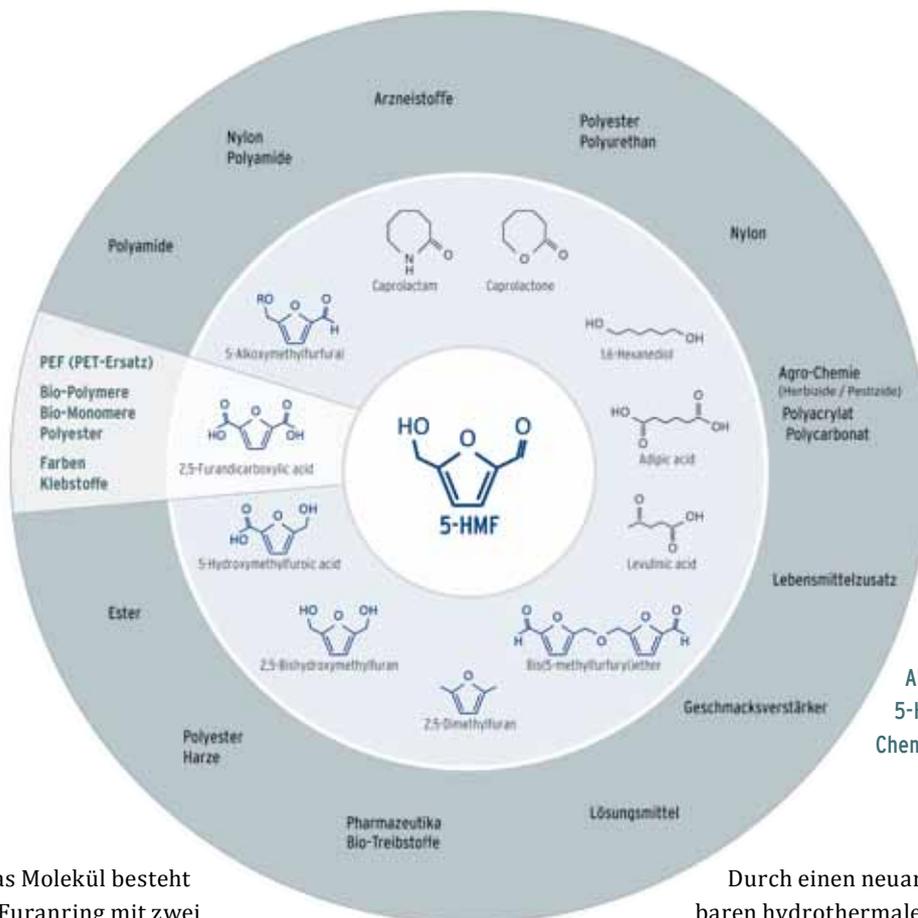


Abbildung 3:  
5-HMF-Downstream-  
Chemie

werden. Das Molekül besteht aus einem Furanring mit zwei funktionellen Seitengruppen – Aldehyd und primär Alkohol. Durch geeignete chemische Modifikationen einer oder beider funktioneller Gruppen können daher verschiedene Monomere zur Herstellung von neuen Polymeren, wie z. B. PEF, hergestellt werden. PEF ist ein neuartiger biobasierter Kunststoff mit herausragenden Eigenschaften wie z. B. verbesserten Barriereigenschaften. Er wird in Zukunft erdölbasiertes PET zumindest teilweise ersetzen. Neben den interessanten und vielfältigen Anwendungsbereichen im Kunststoffbereich bietet 5-HMF auch als Ersatz von Formaldehyd in Duroplasten eine gesundheitlich unbedenkliche, biobasierte Alternative. Die Phenol-Formaldehyd-Harz-Fertigungsindustrie steht vor einer wachsenden Herausforderung. Die Verwendung von krebserzeugendem Formaldehyd hat nachteilige Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. 5-HMF hat sich mittlerweile als potenzieller Ersatzstoff für Formaldehyd in der Synthese von Phenol-Novolak-Harzen (Phenoplasten) und Melaminharzen (Aminoplasten) bestätigt.

Durch einen neuartigen, skalierbaren hydrothermalen Produktionsprozess kann 5-HMF in Zukunft in industriellen Mengen zu kompetitiven Preisen hergestellt werden. Bei hydrothermalen Prozessen verläuft die Reaktion in Wasser als Lösemittel, was es erlaubt, 5-HMF sowohl in hochreiner kristalliner Form als auch in nicht-toxischer, wässriger Lösung herzustellen.

### Zukunftsziel Dekarbonisierung

Hydrothermale Prozesse eröffnen eine Vielzahl von Chancen und Möglichkeiten. Die Technologie erlaubt es, Biomasse effizient in einen hochwertigen Energieträger, in Hochleistungskohlenstoffe oder in biobasierte Plattform-Chemikalien umzuwandeln. Das weltweite Potenzial für den Einsatz hydrothermalen Prozesse ist enorm und die Technologie wird in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur Dekarbonisierung und somit zum Klimaschutz leisten.

### LITERATUR

- DE BIE, F. (2014): Pressemitteilung European Bioplastics, 3. Dezember 2014. URL: <http://en.european-bioplastics.org/blog/2014/12/03/pm-20141203/> abgerufen am 13.07.2015.
- KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (2009): Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin.
- VAN KAUWENBERGH, S. (2015): IFDC World Phosphate Rock Reserves and Resources. Stand 9. März 2015.
- KREBS, R.; BAIER, U.; DELLER, A.; ESCALA, M.; FLORIS, J.; GERNER, G.; HARTMANN, F.; HÖLZL, B.; KOHLER, C.; KÜHN, M.; STUCKI, M.; WANNER, R. (2013): Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO<sub>2</sub>-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlämmen im industriellen Maßstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor. Schlussbericht UTF 387.21.11, Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW).
- LAUKENMANN, J. (2013): Mit dem Klärschlamm das Überleben sichern. URL: [www.SonntagsZeitung.ch](http://www.SonntagsZeitung.ch). Beitrag vom 6. September 2013.
- WIEHMANN, B.; DIENEMANN, C.; KABBE, C.; BRANDT, S.; VOGEL, I.; ROSKOSH, A. (2012): Klärschlamm entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umwelt Bundesamt.

# Holzaufschluss für die Chemikalienproduktion

73

In den nächsten Jahrzehnten wird der Markt für biobasierte Chemikalien wachsen. Eine Pilotanlage zum Holzaufschluss ist seit 2013 am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP) in Leuna in Betrieb. Die Forscher wollen den Sprung in die industrielle Anwendung schaffen.

*Moritz Leschinsky (Fraunhofer CBP), Michael Buchmann (Linde AG)*



Steigende Rohstoffpreise und knapper werdende Erdölressourcen verstärken das Interesse an nachwachsenden Rohstoffen und an Strategien zur nachhaltigen Gewinnung spezieller Materialien, Feinchemikalien oder chemischer Vorprodukte. Angelehnt an die petrochemische Industrie sollen in Zukunft Bioraffinerien diese biobasierten Materialien zur Verfügung stellen.

### Organosolv-Fraktionierung von Buchenholz

Als heimischer Chemie-Rohstoff, der nachhaltig und ohne Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zur Verfügung steht, bieten sich heimische Laubhölzer an. Für die Umwandlung von Holz oder Lignocellulose in Plattformchemikalien für die Chemie der Zukunft muss das Holz zunächst in seine chemischen Grundbestandteile aufgeschlossen werden. Die so gewonnenen Zwischenprodukte müssen dann in die Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie integriert werden.

Aktuell wird am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP) in Leuna unter anderem an dem sogenannten Organosolv-Verfahren (Tayenthal & Kleinert 1932) geforscht. Mit Hilfe eines Ethanol-Wassergemischs ist es möglich, Holz in seine chemischen Bestandteile wie Lignin und Zucker zu zerlegen und diese zur Entwicklung neuer biobasierter Chemikalien zu verwenden. Die Erfahrungen mit der Pilotanlage helfen, ein ingenieurtechnisches Konzept für eine industrielle Anwendung zu entwickeln. Die technische Machbarkeit wurde bereits nachgewiesen.

### Unter Druck

Die Pilotanlage bildet eine Vielzahl von einzelnen Prozessschritten zur Herstellung von konzentrierten Zuckerlösungen und Ligninpulver aus Holzhackschnitzeln ab. Das Herz der Organosolv-Pilotanlage ist ein 400 L-Batch-Reaktor, groß genug, um skalierbare Ergebnisse für zukünftige Prozessoptimierungen zu erhalten. Es können täglich bis zu 70 kg Holz verarbeitet werden. Die Anlage wurde so ausgelegt, dass die Schließung von Stoff- und Energiekreisläufen abgebildet und optimiert werden kann. Auf dem vereinfachten Anlagenschema in Abbildung 1 ist ersichtlich, dass das Holz zunächst bei bis zu 200 °C aufgeschlossen wird, wobei sich Lignin und Hemicellulosen im Ethanol-Wasser-Gemisch lösen. Die zusätzlichen Tanks und



Abbildung 1: Pilotanlage in Leuna

Wärmetauscher der „Tankfarm“ ermöglichen dabei eine Verdrängungswäsche des Aufschlussgutes bei Reaktionsbedingungen und erlauben die Energierückgewinnung beim Aufschlussprozess. Aus der mit Lignin und Hemicellulosen angereicherten Aufschlusslösung wird dann das Lignin durch Zugabe von Wasser oder Destillation des Ethanols ausgefällt, abfiltriert und nach einer Wäsche getrocknet. Aus dem Filtrat wird das eingesetzte Ethanol vollständig zurückgewonnen und es verbleiben die Hemicellulose-Zucker. Der feste, faserige Rückstand des Aufchlusses wird zerkleinert und gewaschen, entwässert, mit Enzymen versetzt und dann in Rührreaktoren bei hoher Faserstoffkonzentration verzuckert. Nach einem Filtrationsschritt wird eine Glucoselösung erhalten, die noch optional zur Stabilisierung aufkonzentriert werden kann. Der Glukosesirup, der nun die Anlage verlässt, eignet sich beispielsweise für Fermentationsprozesse. Alternativ kann die gewaschene Faserfraktion als wertvoller Rohstoff für andere Produkte, wie zur Herstellung von Zellstoff verwendet werden.

Das Organosolv-Lignin kann entweder durch Verdünnung oder Destillation aus der Kochflüssigkeit gewonnen werden. Dann kann es leicht von der restlichen Kochlauge getrennt werden und verlässt die Anlage mit hoher Reinheit als 95 % Trockenpulver. Das erhaltene Organosolv-Lignin ist ideal für eine weitere chemische Umwandlung oder kann direkt als Pulver in Polymerprozesse eingebracht werden.

Nachdem das Ethanol entfernt wurde, kann die nahezu ligninfreie Hemicellulosefraktion auf bis zu 70 % Zuckergehalt aufkonzentriert werden und stellt ein weiteres Produkt der Bioraffinerie dar.



## Ergebnisse aus der Pilotanlage

Seit Inbetriebnahme der Pilotanlage in Leuna wurden im Rahmen verschiedener Projekte sowohl Produktproben für verschiedene Anwendungstests gewonnen, als auch Schritte zur Optimierung des Ethanol-Wasser-Fraktionierungsverfahrens unternommen. Die in der Pilotanlage gewonnenen Zwischenprodukte Lignin und Zucker können dann als Grundstoffe für die chemische und werkstoffliche Nutzung dienen. Die aus dem Holz gewonnenen Zucker werden von Projektpartnern als Rohstoff für Verfahren der industriellen Biotechnologie eingesetzt. Es konnten daraus chemische Grundstoffe wie Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure oder Ethanol hergestellt werden, die letztendlich für die Kunststoffherzeugung dienen. Vorteil der aus dem Holz gewonnenen Zucker ist, dass diese nicht in Konkurrenz zu Nahrungsmitteln stehen. Das Lignin konnte durch Projektpartner aufgrund seiner guten thermoplastischen Eigenschaften direkt in Compounds für die Extrusion von Formteilen eingesetzt werden oder als Alternative für das erdölbasierte Phenol in Harzen und

Polyurethanverbindungen genutzt werden. Ebenfalls werden Möglichkeiten der Ligninspaltung untersucht, um aromatische Grundbestandteile zu erzeugen. Insgesamt wurden und werden im Rahmen verschiedener Projekte mit den Zucker- und Ligninproben aus der Pilotanlage zahlreiche Verfahren und Produkte entwickelt. Dabei wurde auch die energetische Nutzung von Reststoffen gemeinsam mit dem DBFZ untersucht. Weitere Untersuchungen, die verschiedene Szenarien für eine wirtschaftliche Vermarktung von Chemikalien durchspielten, beschäftigen sich mit beispielsweise mit der Nutzung des Lignins als Rohstoff für die Kohlenstofffaserherstellung, der Nutzung der Hemicellulosen zur Gewinnung von Furanen oder der Gewinnung von Chemiezellstoff und anderen Zelluloseprodukten.

## Das Scale-up

Die Pilotanlage dient zum Forschen und Entwickeln. Die Richtung aller in Leuna zusammengetragenen Erkenntnisse zielt aber in Richtung einer industriellen Produktion. Dazu wurde eine Anlage mit einem jährli-

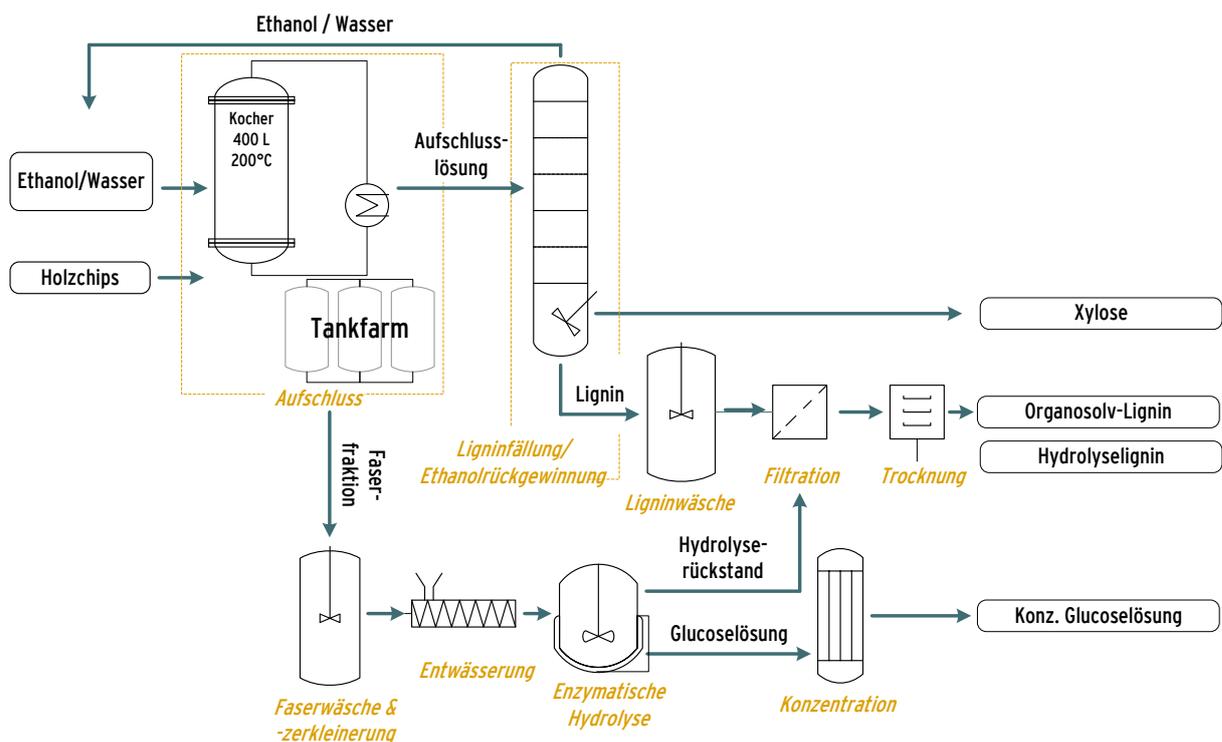


Abbildung 2: Vereinfachtes Blockflussdiagramm der Organosolv-Anlage in Leuna

chen Durchsatz von 280.000 t Trockenmasse Buchenholz angenommen und als Engineering-Studie durch die Linde Engineering Division betrachtet. Neben dem eigentlichen Kernverfahren wurden auch alle anderen für den Betrieb erforderlichen Verfahrensschritte in die Planungen einbezogen, wie die Logistik, Holzentrindung, -hackerei und -sortierung, Abwasserbehandlung und Recycling, Kühlanlagen, Kraftwerk, Verwaltung oder Werkstätten. Dabei wurde ein modulares Anlagenkonzept gewählt. Dieser Ansatz ermöglicht eine flexible Anlagenkonfiguration, die an spätere reale Standorte angepasst werden kann, anstatt jeweils eine völlig neue Konzeption vorzunehmen. Ein vereinfachtes Blockflußdiagramm der Anlage ist in Abbildung 2 dargestellt.

Aus den Ergebnissen der Pilotanlage wurden für die Großanlage Ausbeuten von 155.200 t 70-prozentigem Glukosesirup, 108.000 t 70-prozentigem C5-Zucker Hydrolysat sowie 58.700 t reinen Organosolv-Lignins mit einem Trockengehalt von 95 %, wenn 280.000 t Trockenmasse Buchenholz verarbeitet werden. Auf Basis des detaillierteren Verfahrensschemas mit kompletten Wärme- und Stoffbilanzen wurden die wichtigsten Geräte spezifiziert und angefragt, um eine zuverlässige Basis für die Kostenschätzung  $\pm 30$  % zu haben. Dies ist im Vergleich zu früheren Studien ein großer Fortschritt, da sie unter Vernachlässigung der Nebenanlagen angefertigt wurden, die allerdings einen großen Einfluss auf die tatsächlichen Kosten haben (DECHEMA 2014).

### Wirtschaftliche Bewertung

Die Berechnungen zeigen, dass die Herstellung von Glukosesirup für die Fermentation als Hauptprodukt derzeit aufgrund der niedrigen Öl- und Zuckerpreise nicht anzustreben ist. Die Produktion von Chemiezell-

stoff oder anderer Zelluloseprodukte in Kombination mit Lignin und Hemicellulose kann dagegen wirtschaftlich hochinteressant sein.

### Fazit

Der Betrieb der Pilotanlage in Leuna liefert skalierbare Ergebnisse von hoher Qualität und Mustermengen der wichtigsten Produkte des Organosolv-Verfahrens im Kilogramm-Maßstab. Dies ist entscheidend für die Weiterentwicklung von Wertschöpfungsketten für die Bioraffinerieprodukte. Auf Basis der akkuraten Daten aus der Pilotanlage war es möglich, ein modulares Konzept für eine wirtschaftlich tragfähige Großanlage zu entwickeln. Dennoch ist es erforderlich, zunächst eine Demonstrationsanlage mit einer Verarbeitungskapazität von ca. 8000 t Holz pro Jahr zu bauen und zu betreiben, um einerseits die technischen Risiken des Prozesses zu minimieren und andererseits die Vermarktung der angestrebten Zwischenprodukte abzusichern. Im Rahmen von laufenden und geplanten Projekten wird aktuell angestrebt, gemeinsam mit industriellen Partnern und Investoren ein Konsortium zum Bau einer Demonstrationsanlage aufzubauen.

### Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des Projektes „Biomasse-Aufschluss“ im Rahmen des Spitzenclusters BioEconomy unter dem Förderkennzeichen 031A070A und B sowie dem Bundesministerium Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) und der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) für die Förderung des Projekts „Lignocellulose Bioraffinerie“, Förderkennzeichen 22022109.

### Literatur

- TAYENTHAL, K.; KLEINERT, T. (1932): Process of decomposing vegetable fibrous matter for the purpose of the simultaneous recovery both of the cellulose and of the incrusting ingredients. patent US 1, 856,567, 1932.
- PAN X. J.; XIE, D.; YU, R. W.; LAM, D.; SADDLER, J. N. (2007): Pretreatment of lodgepole pine killed by mountain pine beetle using the ethanol organosolv process: Fractionation and process optimization. In: Eng Chem Res 46 (8), pp. 2609–2617.
- DECHEMA (2014): BMELV-Verbundvorhaben „Lignocellulose Bioraffinerie – Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2). (Arbeitstitel). Gemeinsamer Schlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben. In Vorbereitung.

# Konversion zu flüssigen Energieträgern und Chemikalien

In einem zweistufigen hydrothermalen Verfahren kann feuchte Biomasse zu einem flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch verarbeitet werden. Erste Ergebnisse des Forschungsvorhabens Febio@H<sub>2</sub>O zeigen die Möglichkeiten der Prozessführung und Katalysatoren.

*Michael Kröger (DBFZ), Nicole Wilde (Universität Leipzig)*

Während für die Bereitstellung von Wärme und Strom eine Reihe von zumindest gleichwertigen erneuerbaren Alternativen zur Bioenergie existiert, stellt Biomasse den einzigen erneuerbaren Kohlenstoffträger dar. Damit ist sie essenziell für die Gestaltung einer auf unerschöpflichen Rohstoffquellen aufbauenden organischen Chemie. Außerdem verlangen insbesondere mobile Anwendungen nach einem flüssigen Energieträger mit einer hohen Energiedichte.

### Biomasseverflüssigung

Bekanntere Verfahren der Biomasseverflüssigung sind jedoch entweder sehr aufwändig und kostenintensiv (z. B. Fischer-Tropsch-Synthese, Hydrotreating mit Wasserstoff) oder führen zu Produkten von vergleichsweise minderer Qualität, die nicht als Kraftstoffe oder für eine direkte Weiterverarbeitung in der Petrochemie geeignet sind (z. B. Pyrolyse, herkömmliche hydrothermale Verflüssigung).

Bei der Erzeugung von flüssigen Kohlenwasserstoffen bietet sich an, bereits vorhandene Strukturen der Biomasse zu nutzen, indem diese nur teilweise ab- und dann gezielt umgebaut werden, anstelle des Weges zu Synthesegas über einen Totalabbau.

Eine besondere Schwierigkeit dieser sogenannten Verfahren der Direktverflüssigung liegt darin, dass Biomasse stark heterogen ist und deutlich schwankende Eigenschaften mitbringt. So besteht sie nicht nur aus den drei makromolekularen Substanzen Cellulose, Hemicellulose und Lignin in verschiedenen Anteilen, sondern enthält eine Vielzahl von Begleitsubstanzen. Der Aufbau der genannten Makromoleküle unterscheidet sich dabei nicht nur für verschiedene Arten von

Biomasse, er kann selbst innerhalb einer Probe differieren. Dazu führt ein Abbau dieser Makromoleküle noch jeweils zu einer Vielzahl verschiedener Abbauprodukte. Es ist daher notwendig, ein Verfahren zu entwickeln, das zum einen robust genug ist, um die heterogene Beschaffenheit der Biomasse zu tolerieren und gleichzeitig eine möglichst hohe Produktqualität ermöglicht.

### Projektbeschreibung

Um die Möglichkeiten und die einhergehende Problematik der hydrothermalen Verarbeitung von Biomasse zu untersuchen, wird im Rahmen des Verbundprojektes „FEBio@H2O – Flüssige Energieträger aus einer integrierten hydrothermalen Umwandlung von Biomasse“ daran gearbeitet, ein neues Verfahren zur effizienten Nutzung von aktuellen, meist feuchten Restbiomassen zu entwickeln. Beteiligte Partner des Projektes sind das DBFZ, die Universität Leipzig, die TU Dresden und die Amtech GmbH (Laufzeit: Januar 2013 bis Dezember 2015, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung). Da sich hydrothermale Prozesse insbesondere für feuchte Biomasse eignen, können damit aktuell ungenutzte Potenziale für die thermochemische Biomasseverflüssigung erschlossen werden.

Ziel ist die Entwicklung eines Prozesses zur Herstellung eines Gemisches von gesättigten bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Biomasse, das als Treibstoff oder Grundstoff für die chemische Industrie genutzt werden kann. Neben der Entwicklung und Zusammenführung der kompletten Prozesskette ist ein wichtiger Baustein mit Entwicklungspotential die notwendige in-situ Hydrierung, die in der zweiten Prozessstufe stattfindet.

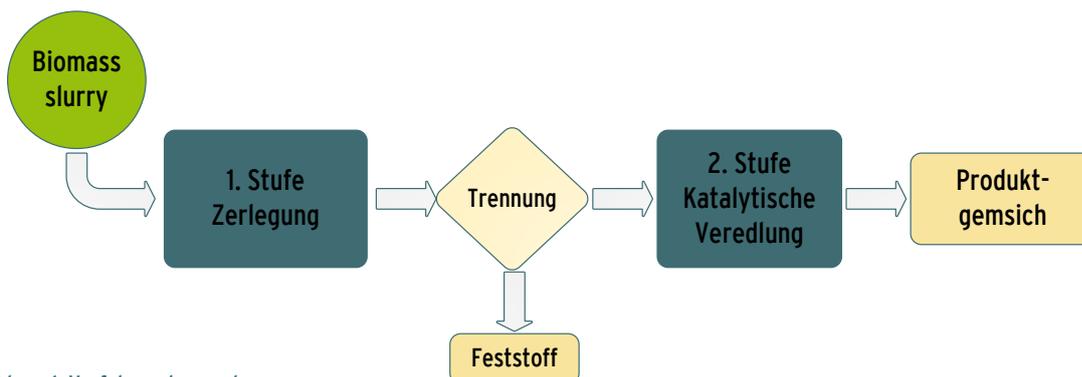


Abbildung 1: Verfahrenskonzept

Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung von Biomasse wurde das zu entwickelnde Verfahren in mehrere Schritte unterteilt. Als Einsatzstoff sollte ein Biomasselurry mit maximal 20 % Feststoff verwendet werden. Aktuell bewegen sich die Konzentrationen im Projekt bei maximal zwei Prozent Feststoff (1. Stufe), bzw. fünf Prozent (2. Stufe).

In der ersten Stufe erfolgt die Zerlegung der festen Biomasse in flüssige Produkte mit definiertem Produktspektrum. In der zweiten Stufe wird über eine heterogen katalysierte Umsetzung des Hydrolysates aus der 1. Stufe ein definiertes Produktgemisch mit einem hohen Anteil von Kohlenwasserstoffen einer bestimmten Produktgruppe angestrebt. Die besondere Herausforderung ist hierbei, den zur Veredlung notwendigen Wasserstoff nicht extern zuzuführen, sondern direkt aus den Abbauprodukten der ersten Stufe, wie etwa Ameisensäure, in-situ in der zweiten Stufe zu erzeugen und direkt auf die zu hydrierenden Biomassederivate zu übertragen.

## Erste Ergebnisse

Das DBFZ ist für die Untersuchung und Bearbeitung der ersten Stufe zuständig. Dort geht es darum, eine feuchte Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen zu zerlegen, um ein definiertes Produktgemisch für die weitere Umwandlung in der zweiten Stufe zur Verfügung zu stellen. Eine wichtige Bedingung ist, dass das Produkt aus dieser Stufe möglichst wenig feste Bestandteile enthält, da in der zweiten Stufe nur flüssige Bestandteile genutzt werden können. Versuche wurden anfangs mit

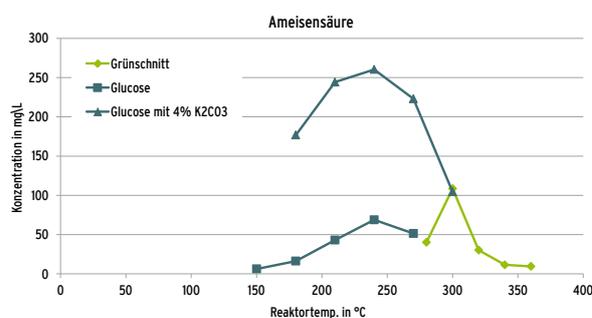


Abbildung 2: Ertrag von Ameisensäure bei verschiedenen Temperaturen, Konzentration von Grünschnitt 1 % TM, Glucose umgerechnet auf 1 % TM, Versuchsdurchführung im Rohrreaktor

Modellsubstanzen für reale Biomasse durchgeführt. Es wurden verschiedene Zucker (Glucose, Fructose), reine Cellulose, Xylan als Modell für Hemicellulose und Lignin aus einem Organosolvprozess hydrothermal umgesetzt. Dabei wurden zum Teil homogene Katalysatoren ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) eingesetzt, da die entsprechenden Alkalimetalle auch natürlich in Pflanzen vorkommen. Verschiedene Reaktorsysteme (batch und kontinuierlich) wurden genutzt, um mehr über die Variabilität des Produktspektrums bei Variation der Reaktionsparameter Temperatur und Verweilzeit zu erfahren. Im Gegensatz zu schon durchgeführten vergleichenden Experimenten, wurde am DBFZ auch das Reaktorkonzept variiert.

Die Versuche mit Modellsubstanzen für die erste Stufe haben gezeigt, dass

- bei verschiedenen Reaktorkonzepten das Produktspektrum vergleichbar ist, aber
- hohe Aufheizraten (abhängig vom Reaktorkonzept) für wenig Feststoff Voraussetzung sind.

Anschließend wurden Versuche mit Grasschnitt durchgeführt, da dieser nach der Ernte einen hohen Wassergehalt und damit die richtigen Eingangsparameter für eine hydrothermale Verarbeitung aufweist.

Für die Versuche mit Grasschnitt wurden das ganze Jahr hindurch Grasschnittproben von derselben Stelle genommen. Die Versuche wurden grundsätzlich im Rohrreaktorsystem des DBFZ durchgeführt. Grund hierfür ist die kürzere Aufheizzeit des Einsatzstoffes

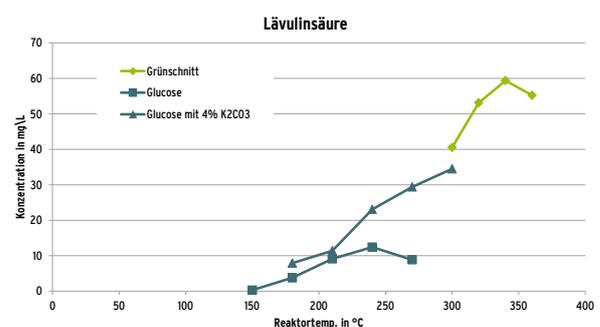


Abbildung 3: Ertrag von Lävulinsäure bei verschiedenen Temperaturen, Konzentration von Grünschnitt 1 % TM, Glucose umgerechnet auf 1 % TM, Versuchsdurchführung im Rohrreaktor

und der damit verbundene wesentlich niedrigere Feststoffanteil des Produktes.

Die Versuche wiesen genau wie die Einzel-Modellsubstanzversuche eine hohe Variabilität des Produktspektrums durch Variation von Temperatur und Verweilzeit auf. Für einzelne Produkte wie z. B. Ameisensäure und Lävulinsäure konnten interessante Zusammenhänge gefunden werden. Wie in Abbildung 2 und 3 zu sehen, gibt es für alle drei Einsatzstoffe einen Konzentrationspeak bei einer bestimmten Reaktortemperatur. Dieser ist unterschiedlich stark ausgebildet. Er besteht aber auch bei Grünschnitt, welcher erst noch eine Hydrolyse vor der Umwandlung der Zucker durchlaufen muss. Die höhere Temperatur für den Peak bei Grünschnitt hängt mit der wesentlich komplexeren Struktur im Vergleich zur Glucose zusammen. Der Ertrag an Ameisensäure lässt bei höheren Temperaturen nach, da sich daraus bereits Folgeprodukte gebildet haben. Obwohl Grünschnitt im Vergleich zu Glucose aus einem Spektrum von Grundsubstanzen besteht, war der Ertrag von Lävulinsäure bei Grünschnitt wesentlich höher.

Um eine simultane Entwicklung der Katalysatoren für die zweite Stufe zu ermöglichen, wurde ein 5-Stoff-Gemisch aus Vanillin (10 wt.-%), 5-HMF (36 wt.-%), Furfural, (8 wt.-%), Lävulinsäure (6 wt.-%) und Ameisensäure (40 wt.-%) ausgewählt (Abbildung 4).

Eine besondere Herausforderung bei der Prozessierung in wässrigen Medien unter Temperatur und Druck stellt die Katalysatorstabilität dar. Es kam zu einer raschen Desaktivierung durch die Ablagerung von hochmolekularen kohlenstoffhaltigen Verbindungen (Polymere). Zur Aufklärung der Desaktivierungsmechanismen wurden daher die Zusammensetzung des 5-Stoff-Gemisches systematisch variiert und die Katalysatoren nach erfolgter Reaktion eingehend physikalisch-chemisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Bildung der Polymere insbesondere auf Konsektivreaktionen von 5-HMF und Furfural zurückzuführen sind. Wie in Abbildung 5 gezeigt, werden beide Substanzen im zweiten Prozessschritt zu Lävulinsäure umgesetzt. Das aus der Hydrierung von Lävulinsäure resultierende Produkt  $\gamma$ -Valerolacton (GVL) stellt eine Schlüsselkomponente für die nachhaltige Produktion von Biokraftstoffen und Plattformchemikalien dar. Der erste Prozessschritt kann so gesteuert werden, dass 5-HMF gänzlich zu Lävulinsäure umgesetzt wird und die Furfuralbildung so weit wie möglich vermieden werden kann.

Hierauf basierend erfolgte die Anpassung des Einsatzstoff-Gemisches. Um die Komplexität gering zu halten wurden Lävulinsäure mit Ameisensäure als Wasserstoffdonor unter Variation der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen umgesetzt. Die heterogen ka-

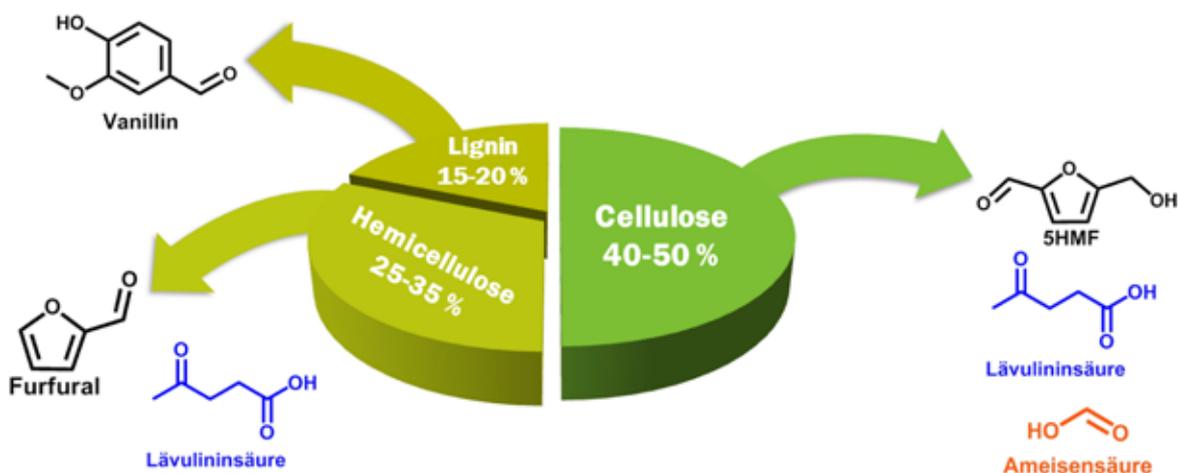


Abbildung 4: Zusammenstellung eines Produktgemisches aus der ersten Stufe

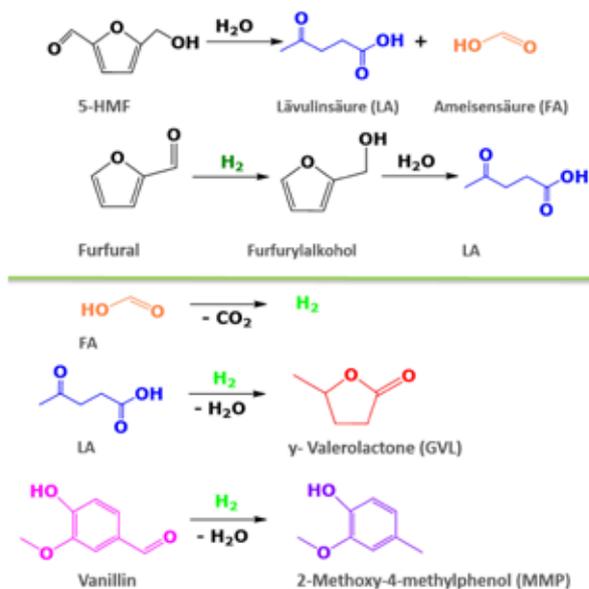


Abbildung 5: In Stufe eins und zwei ablaufende Reaktion

talysierte in-situ Hydrierung von Lävulinsäure zu GVL gelang nahezu quantitativ, wobei GVL beispielsweise an  $\text{Pt-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei einer Reaktionstemperatur von  $220\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Ausbeute von 92 % nach 14 Stunden Reaktionszeit erhalten wurde. Kohlenstoffbasierte Trägerkatalysatoren zeigten im Vergleich der Katalysatoren eine hohe Stabilität und wurden daher als Basis für die weitere Entwicklung ausgewählt. Die Komplexität des Einsatzstoffgemisches wurde im nächsten Schritt durch die Erweiterung um Vanillin als Modells substanz für Lignin gesteigert. Auch bei Umsetzung dieses Gemisches gelingt die in-situ Hydrierung von Vanillin und Lävulinsäure zu den entsprechenden Produkten 2-Methoxy-4-methylphenol (MMP) und GVL.

## Zusammenfassung

Die für die erste Stufe schon analysierten Versuchsreihen zur Verflüssigung von Biomasse haben gezeigt, dass selbst mit einem klar definierten Einsatzstoff wie Glucose bereits eine große Menge an Variationen bezüglich des Produktspektrums erreicht werden. Einfluss darauf haben sowohl Temperatur und Reaktionszeit als auch die Art der Prozessführung. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits ohne Katalysatoreinsatz eine Herstellung von definierten Substanzen wie Lävulinsäure und Ameisensäure, die als Intermediate für die stoffliche oder energetische Nutzung geeignet sind, möglich ist. Die Versuche mit Grasschnitt haben gezeigt, dass die Ergebnisse der Modells substanz auf reale Biomasse in der ersten Stufe übertragbar sind.

Bei der hydrothermalen Umsetzung des für das Projekt definierten 5-Stoff-Gemisches in der zweiten Stufe trat eine schnelle Desaktivierung der Katalysatoren ein, so dass nach systematischer Aufklärung der Deaktivierungsmechanismen eine Anpassung dieses Einsatzstoffgemisches erfolgte. Nach Anpassung des Einsatzstoffgemisches gelang mit Ameisensäure als Wasserstoffdonor die in-situ Hydrierung von Lävulinsäure zu GVL. Auch das komplexere Reaktionsgemisch Vanillin und Lävulinsäure ließ sich heterogen katalysiert in-situ zu den entsprechenden Produkten MMP und GVL hydrieren. Auch wenn die in-situ Hydrierung gelingt, ist und bleibt die Langzeitstabilität der Katalysatoren unter den typischen Reaktionsbedingungen einer hydrothermalen Umsetzung eine der größten Herausforderungen für die Wertschöpfung aus (nasser) Biomasse.

# Werkstoffliche Nutzung von HTC-Produkten

82

Während des HTP-Innovationsforums konnten verschiedene Ansätze zur werkstofflichen Nutzung von HTC-Produkten diskutiert werden. In diesen Anwendungen liegen große Chancen, ebenso groß ist aber auch der Forschungsbedarf. *Diana Klemm (Beckmann Institut)*



Die Behandlung von Biomassen durch Hydrothermale Prozesse ermöglicht die Schaffung neuer Produkte mit teils innovativen Eigenschaften. Dabei hängen die Eigenschaften entscheidend von den eingesetzten Ausgangsstoffen sowie der Prozessführung während der hydrothermalen Behandlung ab. Durch die so entstehenden Produkte können neuartige Anwendungen für behandelte Biomassen nicht nur für energetische und chemische sondern auch für werkstoffliche Nutzung erschlossen werden.

Folgend werden einige explizite Anwendungen vorgestellt.

### Adsorptionsmaterial und Trägermaterial für Katalysatoren

Ausgehend von den Erkenntnissen zur Porosität der durch HTC entstehenden Kohlen, ist eine Anwendung sowohl als Adsorptionsmaterial als auch als Trägermaterial für Katalysatoren denkbar. In beiden Fällen ist die Gestaltung der Porosität entscheidend, wobei nicht nur die Anzahl sondern auch die Größe der Poren von Bedeutung ist. Neben der Prozessführung ist vor allem der Einsatz geeigneter Ausgangsbiomasse wichtig. Um vergleichbare Eigenschaften wie bereits etablierte Adsorptionsmaterialien zu erreichen, sind zudem umfangreiche Nachbehandlungen notwendig. Hier ergibt sich für die nächsten Jahre noch ein hohes Forschungspotenzial.

Ein noch wesentlich höheres Innovationspotential besitzen die Trägermaterialien für Katalysatoren. Auch bei diesen ist die Porenverteilung wichtig. Größe, Anzahl und Struktur der Poren bedingen dabei spezifische Eigenschaften. Wesentlich entscheidender ist jedoch das Vorhandensein von funktionellen Gruppen auf dem Material. Durch die Auswahl der richtigen Ausgangsmaterialien, kann dies begünstigt werden. Zum Aufbringen funktioneller Gruppen ist die Steuerung des HTC-Prozesses wichtig. Hierbei kommt es u. a. auf die Prozesstemperatur und -dauer sowie den pH-Wert an (Titrici & Antonietti 2010).

Die Nutzung Biomassen wie Klärschlamm oder Altholz, wie es bei der Herstellung von Produkten für die energetische Verwertung möglich ist, ist ungünstig, da sonst das Einbringen von Störstoffen begünstigt wird. Diese Störstoffe wirken sich in der Regel negativ auf den Einsatz als Katalysatorträger aus. Allerdings gibt es auch Ansätze enthaltene Schwermetalle katalytisch zu nutzen.

Der Forschungsbedarf ist wie bei den Adsorptionsmaterialien noch sehr hoch, jedoch ist das Innovationspotential als wesentlich größer anzusehen, da durch den Einsatz effektiverer und kostengünstigerer Katalysatoren viele Anwendungen, wie die Herstellung von hochwertigen Chemikalien und die Abwasserreinigung, begünstigt werden.

### Fasern und Füllstoffe für Kunststoffe

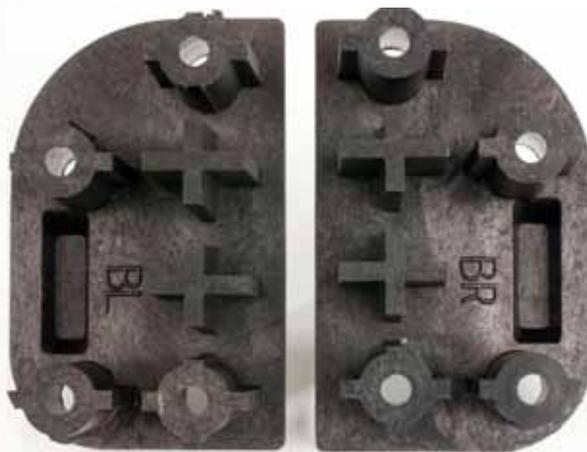
Einen weiteren möglichen Einsatz können HTC-Produkte als Füllstoff für Kunststoffe, wie zum Beispiel WPC, finden. Bei diesen, mit Naturfasern verstärkten, Kunststoffen werden 50-90% Holzfasern mit einem Thermoplast durch ein kunststoffverarbeitendes Verfahren zu einem 3-dimensionalen Bauteil geformt. Die Herstellung ist Stand der Technik und die Verwendung von WPC ist weit verbreitet. Dabei ist von Vorteil, dass durch den Einsatz von Holzmehl oder -fasern die mechanischen Eigenschaften des Bauteiles im Vergleich zu Vollkunststoff- oder Holzbauteilen wesentlich verbessert werden. Die verwendeten formgebenden Verfahren ermöglichen zudem eine große Palette an möglichen Geometrien und die Verarbeitung ist vergleichsweise kostengünstig.

Der Einsatz von WPC hat jedoch durch die große Aufnahme von Feuchtigkeit und die sich daraus ergebenden Probleme bezüglich Quellung und Pilzwachstum Grenzen. Auch ist für die Verarbeitung bei bestimmten Anwendungen die Zugabe von Hilfsstoffen notwendig, wodurch die Prozessgestaltung aufwändiger wird und die Kosten für das Produkt steigen. WPC sind bereits

weit verbreitet, die Anwendung kann jedoch noch weiter ausgebaut werden, wenn durch Änderung der Eigenschaften des Materials die Einschränkungen für bestimmte Einsatzfälle aufgehoben werden.

Durch die hydrothermale Behandlung von Pflanzenfasern oder Reststoffen ist es denkbar, Fasern und Füllstoffe herzustellen, die direkt in die Herstellung von WPC-Produkten eingesetzt werden ohne Hilfsstoffe einzubeziehen. Durch die gezielte Steuerung der Eigenschaften der HTC-Produkte kann zudem Einfluss auf die Eigenschaften des WPC-Produktes genommen werden. So ist es möglich, Fasern so zu behandeln, dass sie stabiler sind, sich besser mit den eingesetzten Kunststoffen verbinden oder gar ein

geringeres Quellvermögen aufweisen. Die Eigenschaften der Fasern oder Partikel ergeben sich wiederum durch den gewählten Ausgangsstoff, aber auch durch die Prozessbedingungen innerhalb der hydrothermalen Behandlung (Ayrilmis et al. 2011, Mohebbi et al. 2008, Pan et al. 2010).



Produktmuster kohlegefüllter Kunststoffe, Foto: H. Korte

### Fazit

Die hier exemplarisch erläuterten Beispiele stellen nur einen Teil der möglichen werkstofflichen Anwendungsfelder für hydrothermal behandelte Biomassen dar. Das Themenfeld bietet ein sehr großes Innovationspotenzial, wobei weiterhin zahlreiche offene Fragestellungen bestehen beziehungsweise sich aus der möglichen Anwendung ergeben. Die Aufgabe der Industrie und Wissenschaft

besteht darin, dieses Feld der werkstofflichen Nutzung von hydrothermal behandelten Biomassen gemeinsam weiter zu bearbeiten und die noch offenen Fragen zu beantworten.

### LITERATUR

- TITRICI, M.M.; ANTONIETTI, M. (2010): Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. In: Chem. Soc. Rev. 39, S. 103-116
- AYRILMIS, N.; JARUSOMBUTI, S.; FUEANGVIVAT, V.; BAUCHONGKOL, P. (2011): Effect of thermal-treatment of woodfibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. In: Polymehr Degradation and Stability 96, S. 818-822.
- MOHEBBY, B.; ILBEIGHI, F.; KAZEMI-NAJAFI, S. (2008): Influence of hydrothermal modification of fibres on some physical and mechanical properties of medium density fibreboard (MDF). Holz Roh Werkst. 66, S. 213-218.
- PAN, M.; ZHOU, D.; DING, T.; ZHOU, X. (2010): BioResources 5, S. 758-769.

# HTP-Produkte als Funktionskohlenstoff

Nach der Entdeckung des Fullerenes und der Kohlenstoffnanoröhren sind kohlenstoffbasierte Materialien ein heißes Thema geworden. Hydrothermal erzeugte Kohlen besitzen eine chemisch stabilere Struktur und unterschiedliche Morphologien (kugelförmig, faserförmig oder porös). Aufgrund der Umweltvorteile und günstigen Preise könnte die Herstellung von „advanced Materials“ mittels HTP als ein „schlafender Riese“ betrachtet werden.

*Catalina Rodriguez Correa, Andrea Kruse (Universität Hohenheim)*



Heutzutage ist die Abhängigkeit von kohlenstoffbasierten Materialien offensichtlich: Diese vielseitigen Materialien sind überall zu finden, jedoch werden sie üblicherweise aus fossilen Quellen hergestellt. Zum Glück sind zurzeit mehrere Möglichkeiten bekannt, Kohle aus erneuerbaren Quellen zu erzielen. Ein Beispiel dafür ist die hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Biomasse. Durch dieses Verfahren zersetzen sich die Hauptkomponenten der Biomasse unter hohen Temperaturen und Wasser als Reaktionsmedium und polymerisieren dann teilweise anschließend. Aus dieser Reaktion ergibt sich ein kohlenstoffreiches Material, das eine wichtige Rolle in der Welt der alternativen Materialien spielen kann.

### Aber warum Kohle?

Was macht das Material Kohle so interessant? Sie besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen und je höher der Carbonisierungsgrad, desto höher ist der Kohlenstoffanteil. Kohlenstoff ist das 12. Element im Periodensystem und aufgrund seiner elektronischen Konfiguration kann er verschiedene Strukturen (Allotrope) bilden (Abbildung 1). Die Eigenschaften der

Allotropen hängen stark vom Kristallisierungsgrad ab. Ein Beispiel dafür sind die großen Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit zwischen der amorphen Kohle (z. B. HTC-Kohle) und Graphit. Graphit besitzt eine geordnete (kristalline) Struktur, deshalb können die Elektronen ohne Hindernisse durch das Kristallgitter geleitet werden. Im Gegensatz dazu besitzt amorphe Kohle keine organisierte Struktur und einen relativen hohen Anteil an Sauerstoff, weshalb sie als Isolierstoff verwendet werden kann.

HTC-Kohle gehört zu der Gruppe der amorphen Kohlen. Sie besitzen sauerstoffreiche funktionelle Gruppen an der Oberfläche, aber kaum oder keine innere Porosität. Außerdem sind Kohlen stabiler als Biomasse, aber weniger stabil als Graphit. Sie können als Bodenverbesserer oder als Brennstoff genutzt werden, aber da der Grafittizierungsgrad dieser Kohlen sehr niedrig ist, ist ihre Anwendung in technologischeren Applikationen eingeschränkt. Eine Vorbehandlung mithilfe eines zusätzlichen pyrolytischen Schrittes kann jedoch diese Situation verändern. Hiermit wird die Abspaltung von Fremdatomen wie Sauerstoff und somit die Grafittizierung des Kohlenstoffs gefördert. Darüber hinaus nimmt

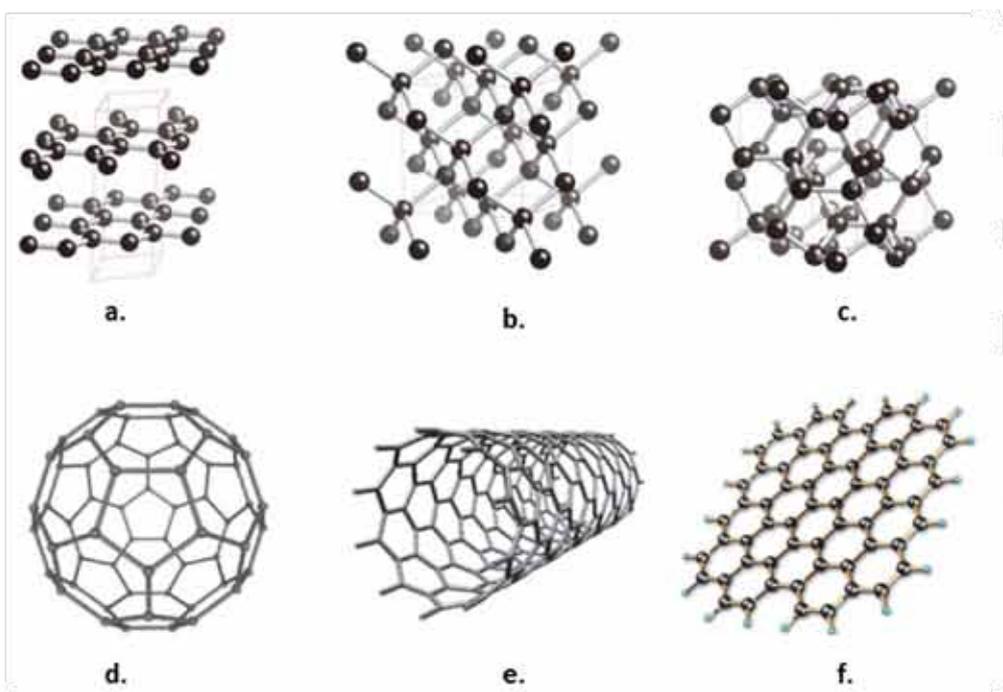
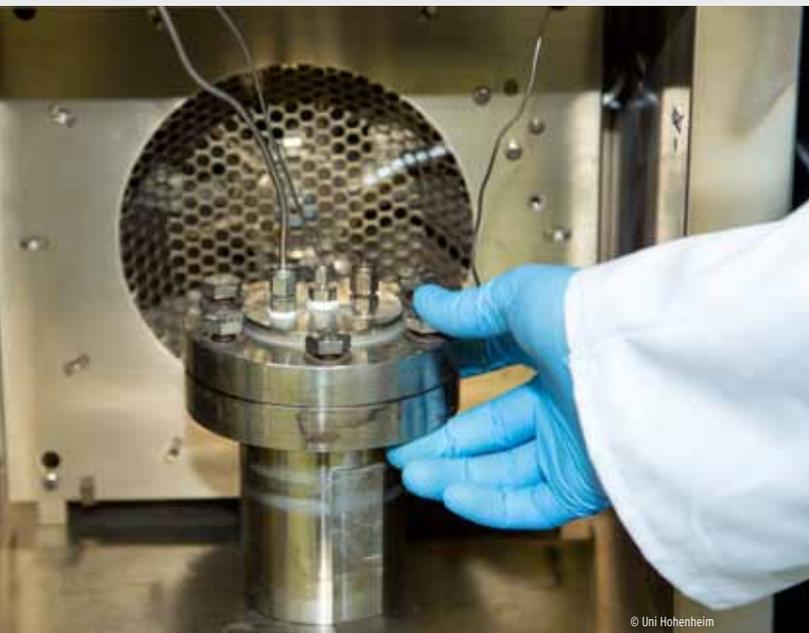


Abbildung 1: Kohlenstoffallotrope. a. Graphit, b. Diamant, c. BC80, d. C60 Fulleren, e. Kohlenstoff Nanorohr, f. Graphen. (mit freundlicher Genehmigung von der Mineralogical Society of America aus Quelle: Oganov et al. 2013).





die Stabilität der Kohle zu und es kann, wenn die Pyrolyse in Anwesenheit von einem Aktivierungsreagens durchgeführt wird, eine höhere Oberfläche gebildet werden.

Um den Anwendungsbereich definieren zu können, müssen die chemischen und strukturellen Eigenschaften wie die chemische Stabilität, elektrische Leitfähigkeit, Oberflächengröße sowie Porenverteilung betrachtet werden. Dieser Text zielt darauf ab, verschiedene Anwendungsbereiche für kohlenstoffbasierte Materialien zu präsentieren. Außerdem sollen die gewünschten Eigenschaften beschrieben werden, die die verschiedenen Anwendungen voraussetzen, damit die Kohlen eingesetzt werden können.

### Nutzung als Adsorbentien

Adsorbentien sind poröse Feststoffe, die in der Lage sind, bestimmte Stoffe aus gasförmigen oder flüssigen Medien zu entnehmen (adsorbieren). Sie werden meistens für die selektive Trennung von ungewünschten Stoffen aus Fluiden benutzt, aber sie werden auch für die Rückgewinnung von Chemikalien eingesetzt.

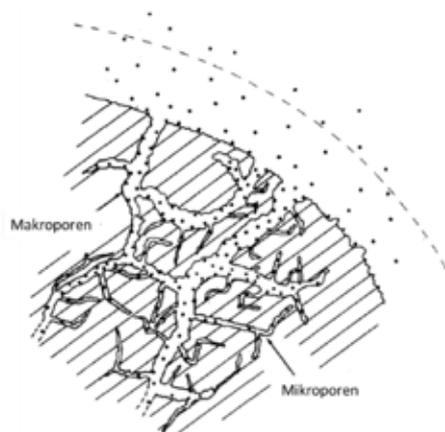


Abbildung 2: vereinfachtes Model von Aktivkohle (mit freundlicher Genehmigung vom Wiley-Vorlag aus Quelle: Henning et al. 2010)

Aktivkohle ist ein kohlenstoffreiches und hydrophobes Adsorbens mit einer porösen Struktur und inneren Oberflächen zwischen 300 – 3000 m<sup>2</sup>/g (Marsh et al. 2006). Diese Feststoffe können pulverförmig oder in der Form von Pellets, Granulaten und Fasern auftreten. Sie können sowohl aus fossilen, als auch aus regenerativen Quellen, wie Hydrokohle aus Biomasse, hergestellt werden. Der konventionelle Ansatz der Herstellung von aktivierten Kohlenstoffen aus Biomasse verläuft über eine Karbonisierung der Biomasse, die durch Wasserdampf bzw. CO<sub>2</sub> (physikalisch) oder sowohl durch basische als auch saure Zusätze (chemisch) aktiviert wird, um eine sehr hohe Oberfläche zu erhalten (Marsh et al. 2006). Ein wichtiger Vorteil der physikalischen Aktivierung ist, dass Wasserdampf und CO<sub>2</sub> wiederverwendet werden können. Im Gegensatz dazu müssen bei der chemischen Aktivierung die Aktivierungsstoffe ausgewaschen werden. Auf der anderen Seite ist die erforderliche Betriebstemperatur und somit der Energiebedarf der chemischen Aktivierung im Vergleich zur physikalischen wesentlich niedriger.

Die Porenverteilung und Oberflächengröße sind durch das Ausgangsmaterial und durch den Karbonisierungsschritt bedingt. Darüber hinaus bestimmen diese Eigenschaften den Einsatzbereich von Aktivkohlen für technische Zwecke. Ein Beispiel dazu sind die unterschiedlichen Voraussetzungen zwischen einer Aktivkohle für die Wasseraufbereitung und einer für die Gastrennung in Biogasanlagen. Die Reinigung von Trinkwasser konzentriert sich auf die Entfernung von Gerüchen, Geschmäckern und gesundheitsschädlichen Substanzen. Dafür werden Aktivkohlen benötigt, die überwiegend Mesoporen und Oberflächengrößen zwischen 800 – 1200 m<sup>2</sup>/g besitzen. Wenn es um Mikroverunreinigung geht, müssen die Aktivkohlepartikel wesentlich kleiner sein, um die Kontaktzeit mit dem Wasser zu verlängern; es müssen auch Mikroporen vorhanden sein. Für die Trennung von Methan aus Biogas werden in der Regel Kohlenstoff-Molekularsiebe verwendet. Damit Aktivkohlen als Molekularsiebe eingesetzt werden können, müssen sie eine Oberflächengröße größer als 1000 m<sup>2</sup>/g haben und hauptsächlich Mikroporen aufweisen.

Während der hydrothermalen Karbonisierung werden unterschiedliche, interessante Morphologien gebildet, aber die Porenbildung wird nicht gefördert. Aus diesem Grund müssen HTC-Kohlen nachbehandelt werden, um die Porenentwicklung zu begünstigen und so ein effektives Adsorbens zu bekommen. In unserer Arbeitsgruppe wurden HTC-Kohlen aus Weizenstroh und Pinienrinde chemisch mit KOH aktiviert und ihre Adsorptionsfähigkeiten sowie Mikroporosität wurden mit Methyleneblau (Hinweis von der Adsorptionsfähigkeit von großen Molekülen) und Iodzahl (Hinweis von der Adsorptionsfähigkeit von kleinen Molekülen) dementsprechend charakterisiert. Die Iodzahl von Pinienrinde ( $1053 \text{ mg}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{AK}}$ ) war erheblich höher als die von Weizenstroh ( $653 \text{ mg}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{AK}}$ ) aufgrund des hohen Aschegehalts von Weizenstroh und des hohen Anteils an Lignin von der Pinienrinde. Auf der anderen Seite haben sich die Adsorptionsversuche mit Methyleneblau nicht so stark differenziert:  $0.33 \text{ g}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{AK}}$  für Weizenstroh und  $0.53 \text{ g}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{AK}}$  für Pinienrinde. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Meso- und Makroporosität beider Aktivkohlen in der gleichen Größenordnung liegen.

Tabelle 1: Adsorptionseigenschaften der aus HTC Kohle hergestellten Aktivkohlen

Ausgangsmaterial	Adsorption von Methyleneblau	Iodzahl
Weizenstroh	$0.33 \text{ g}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{AK}}$	$653 \text{ mg}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{AK}}$
Pinienrinde	$0.53 \text{ g}_{\text{MB}}/\text{g}_{\text{AK}}$	$1053 \text{ mg}_{\text{I}_2}/\text{g}_{\text{AK}}$

## Energiespeicherung

Aufgrund der zahlreichen Anwendungsbereiche in der Elektrotechnik und Nanotechnologie ist die Forschung in die Richtung der kohlenstoffbasierten Materialien intensiviert worden. Ein Beispiel dazu ist die Nutzung von hochoberflächigen, kohlenstoffreichen Feststoffen (Aktivkohlen) zur elektrochemischen Energiespeicherung (Kruse et al. 2013).

Elektrochemische Energiespeicherung kann prinzipiell auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt werden: in Batterien/Akkumulatoren oder Doppelschichtkondensatoren. Batterien speichern die Energie chemisch durch gekoppelte Reduktions-/Oxidationsreaktionen. Doppelschichtkondensatoren (auch bekannt unter dem Namen Super- bzw. Ultrakondensatoren) speichern die Energie durch Adsorption von entgegengesetzt geladenen Ionen an der Grenzfläche zwischen Elektrolyten und hochoberflächigen Elektrodenmaterialien in Form elektrischer Feldenergie (Miller 2011). Als Elektrodenmaterialien werden üblicherweise aktivierte Kohlenstoffe mit Oberflächen oberhalb von  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  eingesetzt. Die Leistungs- und Energiedichte der Doppelschichtkondensatoren hängt im Wesentlichen von weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften der eingesetzten aktivierten Kohlenstoffmaterialien (z. B. Oberflächenchemie, elektrische Leitfähigkeit, chemische Stabilität, u. a.) ab (Zhai et al. 2011).

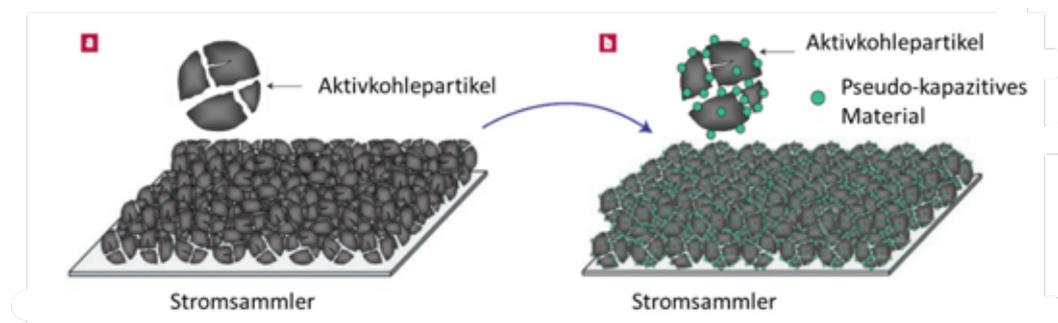


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Aktivkohle als Elektrodenmaterial in einem Superkondensator (mit freundlicher Genehmigung vom Nature-Verlag aus Quelle: Simon 2008).

Lithium-Ionen Batterien sind in fast allen Geräten, die ständig geladen werden müssen. Beispiele dafür sind Handys, Laptops und sogar E-Autos. Die Leistung der Batterien ist stark von der Mikrostruktur der Anodenmaterialien abhängig; diese beeinflusst die Kapazität, den Spannungsbereich sowie die Zyklenzahl. Die negative Elektrode besteht meistens aus Grafitsschichten mit eingeschaltetem Lithium ( $\text{LiC}_6$ ) und hat eine maximale Kapazität von 372 mAh/g. Diese Kapazität ist relativ niedrig und es wurde festgestellt, dass sie mithilfe von „harten“ (amorphen) Kohlen erhöht werden kann. Wie bereits erwähnt wurde, ist HTC-Kohle aus der Kategorie der amorphen Kohlenstoffe und ihr Einsatz als Elektrodenmaterial hat die Grafitleistung übertroffen. Kugelförmige Hydrokohle aus Zucker (Wang et al. 2001) oder Hydrokohleschichten auf Si/SiO<sub>x</sub> (Hu et al. 2013) haben zum Beispiel höhere Kapazitäten als Grafit mit 430 mAh/g und 1100 mAh/g gezeigt.

## Fazit

Die Welt der alternativen Materialien hat ein großes Potenzial, allerdings gibt es noch viele offene Fragen. Bisher haben Modellschichten vielversprechende Ergebnisse gezeigt, aber mit reiner Biomasse wurden wenige Untersuchungen gemacht. Aus diesem Grund sollen HTC-Kohlen aus Biomasse intensiv erforscht werden, um ihre Rolle als Bestandteil elektrischer Energiespeicherungssysteme, Adsorbentien usw. verstehen zu können.

## KONTAKT

Universität Hohenheim  
 Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart  
 Tel.: +49 711 459 24701  
 Mail: c.rodriquez@uni-hohenheim.de  
 www.uni-hohenheim.de

## LITERATUR

- HU, Y. S.; DEMIR-CAKAN, R.; TITIRICI, M. M.; MÜLLER, J. O.; SCHLÖGL, R.; ANTONIETTI, M.; MAIER, J. (2008): Superior Storage Performance of a Si@ SiO<sub>x</sub>/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. In: *Angewandte Chemie International Edition*. Nr. 47-9, S. 1645-1649.
- KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M.-M. (2013): Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. In: *Current opinion in chemical biology*. Nr. 17-3, S. 515-521.
- MARSH, H.; REINOSO, F. R. (2006): *Activated carbon*. Elsevier.
- MILLER, J. M. (2011): *Ultracapacitor Applications*, London, UK: IET Power and Energy Series 59.
- OGANOV, A. R.; HEMLEY, R. J.; HAZEN, R. M.; JONES, A. P. (2013): Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions. In: *Rev Mineral Geochem* 75, Nr. 1, S. 47-77.
- PEEL, R. G.; BENEDEK, A.; CROWE, C. M. (1981): A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption. In: *AIChE Journal* 27, Nr. 1, S. 26-32.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y. (2008): Materials for electrochemical capacitors. In: *Nature materials*. Nr. 7-11, S. 845-854.
- WANG, Q.; LI, H.; CHEN, L.; HUANG, X. (2001): Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. In: *Carbon*. Nr. 39-14 S. 2211-2214.
- ZHAI, Y.; DOU, Y.; ZHAO, D.; FULVIO, P. F.; MAYES, R. T.; DAI, S. (2011): Carbon materials for chemical capacitive energy storage. In: *Advanced materials*. Nr. 23-42, S. 4828-4850.

# Hydrothermaler Schadstoffabbau

90

Hydrothermale Verfahren besitzen das Potenzial, eine Reihe von organischen Schadstoffen abzubauen. Einschränkungen können durch einen Wechsel von reduzierenden hin zu oxidativen Bedingungen überwunden werden. Ebenso sind Reste von PVC-haltigen Verpackungsmaterialien unbedenklich in Bezug auf Dioxinbildung. Es wurden jedoch geringe Mengen polyzyklischer aromatischer Verbindungen (PAKs) in den Prozesswässern detektiert.

*Barbara Weiner, Gotthart Riedel, Robert Köhler, Jürgen Pörschmann, Frank-Dieter Kopinke (UFZ)*



# Hydrothermaler Schadstoffabbau unter besonderer Berücksichtigung von Medikamentenrückständen und PVC

Die hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist eine relativ neue Technologie, um feuchte Biomasse - insbesondere Abfallbiomasse - zu behandeln. Die feuchte Biomasse wird in unterkritischem Wasser bei Temperaturen von 180–260 °C und unter erhöhtem Druck in einen kohleartigen Feststoff umgewandelt. Die sogenannte HTC-Kohle kann zur Energiegewinnung verbrannt werden, aber auch als Biokohle zur Bodenverbesserung Einsatz finden (Libra et al. 2011). Als Bodendünger muss sie allerdings frei von toxischen Komponenten sein, damit diese nicht in die Umwelt freigesetzt werden.

Als Substrate für die HTC können auch Klärschlämme und organische Abfälle eingesetzt werden. Eine Verwertung dieser biogenen Abfälle ist besonders erstrebenswert, da diese nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen. In Deutschland werden organische Abfälle im Haushalt getrennt in der Biotonne entsorgt. Jedoch finden sich in den Biotonnen stets Reste von Plastikverpackungen, die u. a. aus Polyvinylchlorid (PVC) bestehen. Unter hohen Temperaturen, insbesondere bei Verbrennung und Pyrolyse, führen diese zu toxischen Emissionen bestehend aus polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, den sogenannten PAKs, und Dioxinen, den polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD und PCDF) (McCay 2002). Klärschlämme enthalten neben Schwermetallen viele organische Mikroschadstoffe, wie Pharmazeutika, Pestizide und Tenside, die in letzter Zeit große Aufmerksamkeit und Besorgnis erregt haben. Organische Verbindungen adsorbieren am Klärschlamm, sodass eine Aufbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftliche Flächen in Zukunft eingeschränkt werden wird.

Aus diesen Gründen stellt sich die Frage, ob hydrothermale Prozesse nicht nur zur Herstellung von Biokohle genutzt, sondern gleichzeitig zur Dekontamination von Abfallbiomassen eingesetzt werden können.

In unseren Untersuchungen haben wir systematisch Verhalten und Schicksal einer Reihe von organischen Schadstoffen sowie von PVC unter hydrothermalen Bedingungen betrachtet (Poerschmann et al. 2015, Weiner et al. 2013, 2015). Hierbei haben wir nicht nur untersucht, zu welchem Grad die einzelnen Verbindungen zersetzt werden, sondern auch, ob und welche toxischen Umwandlungsprodukte entstehen. Untersucht wurden eine Reihe von Schadstoffen, die unter anderem im Klärschlamm der Kläranlage Rosenthal in Leipzig gefunden wurden: Unter diesen befanden sich auch die als persistente organische Schadstoffe geregelten Pestizide DDT und  $\beta$ -Hexachlorcyclohexan ( $\beta$ -HCH), die Herbizide Atrazin, Triallat und Mecoprop P, die Pharmazeutika Ibuprofen, Diclofenac, Antipyrin und Paracetamol sowie die industriellen Chemikalien und als endokrine Disruptoren bekannten Stoffe Bisphenol A und Nonylphenole sowie Tetrabutylzinn, der Duftstoff Galaxolid, 1H-Benzotriazol, Caffein und Dinitrotoluol, ein Abbauprodukt des Sprengstoffs TNT. Als Modellkomponenten für chlorierte aromatische Verbindungen wurden Chlornaphthalin und das PCB 2, 3-Chlorbiphenyl getestet. In der Studie wurden neben der Verringerung der Schadstoffkonzentration auch die Bildung von Transformationsprodukten beobachtet. Möglicherweise können diese höhere Toxizität und Persistenz als ihre Vorläufer aufweisen.

## Abbau organischer Schadstoffe unter hydrothermalen Bedingungen

Als hydrothermale Bedingungen wurden Temperaturen im Bereich 200-250 °C, Reaktionszeiten von 4 bis 16 h und pH-Werte von 2, 4 und 7 gewählt. Die Reaktionen wurden sowohl in wässriger Lösung als auch mit Zusatz von 10 Ma-% Trockensubstanz an Biomasse (Klärschlamm oder Saccharose) durchgeführt. Nach Beenden der HTC und Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit organischem Lösungsmittel vollständig extrahiert und die Extrakte wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert.

Die Analyse der Schadstoffe per GC-MS und die Identifikation der Transformationsprodukte in Gegenwart der hydrothermal carbonisierten Matrix erwiesen sich erwartungsgemäß als Herausforderung (Abb. 1). Das Prozesswasser enthält eine Vielzahl von (größtenteils unbestimmten) organischen Komponenten, was eine Identifizierung und Zuordnung der Signale schwierig gestaltet, da unbekannt war, ob eine gegebene Komponente ein Transformationsprodukt eines zugesetzten Schadstoffes oder ein HTC-Produkt aus der Biomasse war. Dies ist der Fall für Phenol, was sowohl bei der HTC gebildet wird (Poerschmann et al. 2013) als auch durch die Umsetzung von u. a. Chlorphenolen, BPA oder Paracetamol entstehen kann.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter hydrothermalen Bedingungen sowohl in wässriger Lösung als auch mit Zucker und Klärschlamm als Biomassezusatz einige Schadstoffklassen vollständig abgebaut werden, während andere, insbesondere chlorierte Aromaten, weitgehend rekalzitran sind. Einige generelle Erkenntnisse und Regeln konnten aus diesen Experimenten abgeleitet werden:

- i) Die Anwesenheit einer Biomassematrix hat keinen negativen Einfluss auf den Schadstoffabbau im Vergleich zu reiner wässriger Lösung, mit einer Ausnahme: Caffein wurde in Gegenwart von carbonisierendem Klärschlamm kaum abgebaut. Im Gegensatz dazu war die Anwesenheit der Biomasse förderlich für den Abbau einiger Stoffe, nämlich von Galaxolid, Mecoprop P und Acetaminophen in Gegenwart von Klärschlamm bei pH 7 (Weiner et al. 2015), sowie 2,6-Dinitrotoluol, Chlornaphthalin und Chlorbiphenyl mit Zusatz von saurer Zuckerlösung (Weiner et al. 2013). Dies könnte zum einen durch einen Einbau in das Gerüst der Biokohle durch eine Vielzahl möglicher Kondensationsreaktionen geschehen. Eine weitere Möglichkeit stellt die Reaktion der Schadstoffe oder ihrer Metabolite mit gelösten organischen Verbindungen im Prozesswasser dar. Durch die Bildung von kovalenten Bedingungen zwischen Schadstoff und gelöstem organischem Material, überwiegend höhermolekulare Verbindungen,

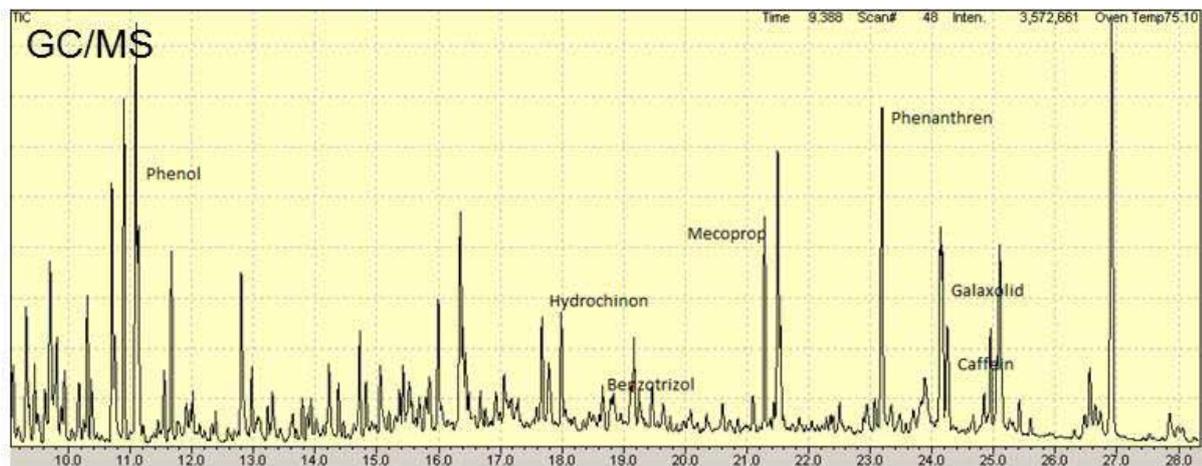


Abbildung 1: GC-MS-Chromatogramm des mit Chloroform extrahierten Prozesswassers der HTC von Klärschlamm in Gegenwart von zugesetzten organischen Schadstoffen, scan-Modus im Bereich von  $m/z$  33-500 amu. Die Abbildung verdeutlicht die Komplexität der organischen Hintergrundmatrix.

- stellen diese Schadstoffe aber keine signifikanten Umweltrisiken mehr dar (Bollag et al. 2001).
- ii) Bei harschen Reaktionsbedingungen, d. h. Temperaturen von 240-250 °C, wurden die meisten Schadstoffe umgesetzt, mit Ausnahme von Ibuprofen, Caffein und chlorierten aromatischen Verbindungen. Die Umsatzraten sind meist abhängig vom konkreten pH-Wert der Lösung.
  - iii) Tendenziell ist ein saures Milieu vorteilhaft gegenüber einem neutralen pH-Wert für eine erhöhte Schadstoffzersetzung.
  - iv) Ein wichtiger Punkt ist, dass aus Ausgangsschadstoffen, die chloriert waren, chlorierte aromatische Metabolite entstanden sind, die unter den angewandten HTC-Bedingungen stabil waren. Das war insbesondere der Fall bei der Zersetzung von HCH, DDT und Diclofenac. Die Zersetzungsprodukte sind rekalcitrant und zum Teil ebenfalls toxisch.

### Oxidative Nachbehandlung zur Aufweitung des Schadstoffspektrums

Wenn die HTC als Senke für organische Schadstoffe genutzt werden soll, sollten Nachbehandlungsschritte in Betracht gezogen werden, um chlorierte organische Verbindungen und andere rekalcitrante Stoffe vollständig abzubauen. Ein geeigneter Prozess dafür ist die Nassoxidation mit Sauerstoff, die in einem ähnlichen Temperatur- und Druckregime wie die HTC selbst stattfindet, jedoch mit dem Zusatz von Sauerstoff. Durch

die Änderung des Reaktionsmilieus von reduktiven (HTC) zu oxidativen Bedingungen wird das Spektrum an chemischen Reaktionen erweitert. Bisherige Studien konnten bereits zeigen, dass eine Dechlorierung von Aromaten durch Oxidation möglich ist (Bhargava et al. 2006).

In unseren ersten Experimenten wurden Dichlorphenol und Chlornaphthalin einer Nassoxidation unterzogen (Riedel et al. 2015). Dabei zeigte sich, dass bei Temperaturen von 200 °C für 1 h Reaktionszeit und bei 30 bar Sauerstoffpartialdruck beide Stoffe vollständig zersetzt wurden. In zukünftigen Untersuchungen gilt es, das Spektrum der untersuchten Schadstoffe zu erweitern. Die Kombination von HTC und Nassoxidation ist auch aus anderen Gesichtspunkten von Interesse: Durch die exotherme Oxidation wird Wärme freigesetzt, die dem HTC-Vorgang prozessintern zugeführt werden kann. Gleichzeitig werden der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und der gelöste organische Kohlenstoffgehalt der Prozesswässer erniedrigt, was zu geringeren Belastungen und Kosten bei der Abwasserbehandlung führt.

### HTC von PVC

PVC wurde im hydrothermalen Prozess (HTP) bei verschiedenen Temperaturen von 180-260 °C im Autoklaven für 15 h behandelt (Poerschmann et al. 2015). Die Umsetzung des PVC wurde u. a. an der Freisetzung von Chlorid in die wässrige Phase gemessen. Bei Temperaturen oberhalb von 235 °C war die Chlorid-



Abbildung 2: Die HTC-Technologie hat das Potenzial, zur Aufarbeitung von kontaminierten Biomassen eingesetzt zu werden.

freisetzung nahezu quantitativ. Ebenso enthielt der gebildete Feststoff unter diesen Bedingungen keinen messbaren Chlorgehalt, was ein wichtiger Aspekt ist für die Verwendung einer PVC-haltigen Kohle sowohl bei der Verbrennung als auch im Boden. Mit steigender Reaktionstemperatur veränderte sich der Feststoff von hellbraun zu schwarz, ein Anzeichen dafür, dass die gebildeten PVC-Kohlen zunehmend aromatischen Charakter aufweisen. Der Anteil des organischen Kohlenstoffs, der sich in der festen Phase befindet, nahm mit steigender Reaktionstemperatur ab, von 93 % bei 180 °C auf 75 % bei 250 °C. Die PVC-Kohle wies ein geringes Sorptionsvermögen für eine Reihe von organischen Verbindungen auf. Insbesondere polare organische Komponenten, wie z. B. die bei der HTC gebildeten Phenole, adsorbierten nur wenig. Dies ist von Vorteil für einen Einsatz der Biokohlen auf Agrarflächen, da somit keine zusätzlichen mobilen Schadstoffe in den Boden eingebracht werden.

Die wässrige Phase wurde mittels GC-MS detailliert untersucht. Es wurden keine Dioxine oder andere chlorierte organische Verbindungen nachgewiesen. Jedoch wurden eine Reihe von PAKs identifiziert, deren Summe bis zu 140 µg/g des eingesetzten PVCs bei Reaktionstemperaturen von 240 °C ausmachte. Zusammenfassend, bieten HTP eine Alternative zur Behandlung von trockenem PVC bei Temperaturen oberhalb von 235 °C. PVC-Restanteile in der Biotonne oder in anderen Haushaltsabfällen stellen keine Bedrohung für die Umwelt dar, wenn diese in HTC-Kohle umgewandelt werden, da die entstandene Kohle praktisch chlorfrei ist.

## Zusammenfassung

Wir konnten zeigen, dass hydrothermale Prozesse ein großes Reaktionsvermögen aufweisen, um organische Schadstoffe sowie PVC zu zerstören. Die HTC-Technologie hat somit das Potenzial, für eine Aufarbeitung von kontaminierten Biomassen eingesetzt zu werden. Grenzen werden beim Detoxifizierungspotenzial für chlorierte Stoffe erreicht, die rekalzitran sind und ebenfalls als Transformationsprodukte entstehen können. Der aus PVC erhaltene Feststoff ist frei von Chlor, ebenso wurden keine chlorhaltigen Organika im Prozesswasser identifiziert. Bei der Verwendung von PVC-haltigen Substraten sollte jedoch die Bildung von PAKs genau untersucht und beobachtet werden. Eine Veränderung des Reaktionsregimes durch eine oxidative Nachbehandlung des Prozesswassers führte zu einer Dechlorierung der rekalzitranen Stoffe. Somit wird in der Kombination HTC und Nassoxidation das Spektrum der Reaktionen für eine Detoxifizierung der Abfallstoffe deutlich erhöht.

## KONTAKT

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ  
 Department Technische Umweltchemie  
 Permoserstrasse 15, 04347 Leipzig  
 Mail: [barbara.weiner@ufz.de](mailto:barbara.weiner@ufz.de)  
[www.ufz.de](http://www.ufz.de)

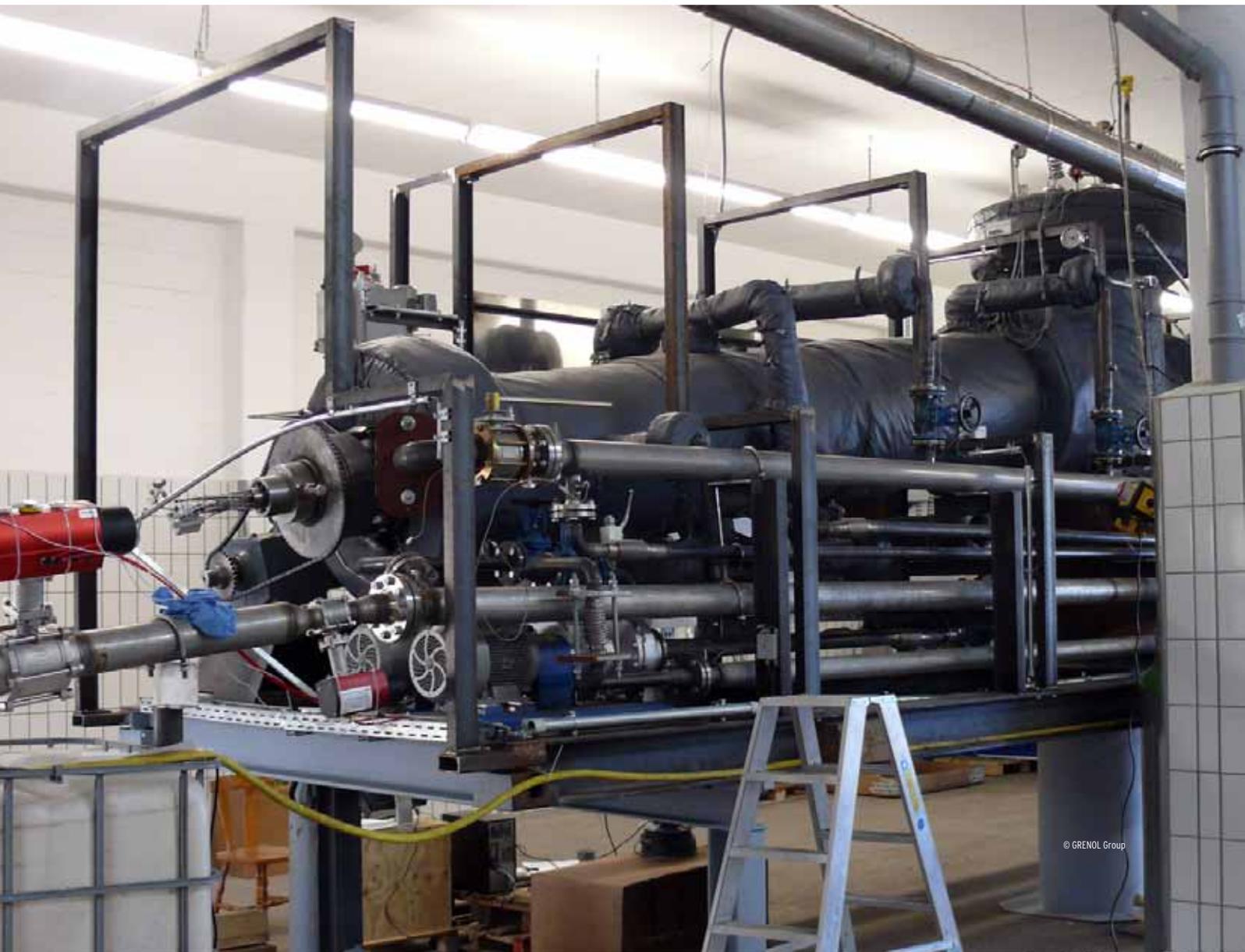
## LITERATUR:

- BHARGAVA, S.K.; TARDIO, J.; PRASAD, J.; FOLGER, K.; AKOLEKAR, D. B.; GROCOTT, S. C. (2006): Wet oxidation and catalytic wet oxidation. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* Bd. 45, S. 1221–1258.
- BOLLAG, J.-M.; DEC, J. (2001): Characterization of the interaction between xenobiotic residues and humic substances. In: Clapp, C.E. (Ed.), *Humic Substances and Chemical Contaminants*, SSSA, Madison, WI, S. 155–164.
- LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.-M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. (2011): Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. In: *Biofuels* Bd. 2, S. 91–127.
- McKAY, G. (2002): Dioxin characterization, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration. In: *Chem. Eng. J.* Bd. 86, S. 343–368.
- POERSCHMANN, J.; WEINER, B.; WOSZIDLO, S.; KOEHLER, R.; KOPINKE, F.-D. (2015): Hydrothermal carbonization of (poly)vinyl chloride. In: *Chemosphere* Bd. 119, S. 682–689.
- POERSCHMANN, J.; BASKYR, I.; WEINER, B.; KOEHLER, R.; WEDWITSCHKA, H.; KOPINKE, F.-D. (2013): Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. In: *Bioresource Technol.* Bd. 133, S. 581–588.
- RIEDEL, G.; KOEHLER, R.; POERSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-D.; WEINER, B. (2015): Combination of hydrothermal carbonization and wet oxidation of various biomasses. In: *Chem. Eng. J.* Bd. 279, S. 715–724.
- WEINER, B.; BASKYR, I.; POERSCHMANN, J.; KOPINKE, F.-D. (2013): Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. In: *Chemosphere* Bd. 92, S. 674–680.
- WEINER, B.; SÜHNHOLZ, S.; RIEDEL, G.; POERSCHMANN, J.; FÜHNER, C.; BREULMANN, M.; KOPINKE, F.-D. (2015): Hydrothermal carbonization of sewage sludge in the framework of the project CARBOWERT. In: *Proceedings of the 23rd EU BC&E Wien*, S. 1042–1047.

# Im kontinuierlichen Verfahren

Die GRENOL GmbH beschäftigt sich seit 2006 intensiv mit dem Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) oder „wässrigen Inkohlung“. Die modulare HTC-Anlage wird im kontinuierlichen Verfahren betrieben und weist eine interessante Prozesswasserbehandlung auf.

*Dr. Guido Dericks, Jörg Sammeck, Dr. Tina Guenther (GRENOL GmbH)*



# Hydrothermale Carbonisierung – das GRENOL HTC Basismodul im kontinuierlichen Verfahren

96

Die GRENOL GmbH beschäftigt sich seit 1996 intensiv mit dem HTC-Verfahren. Sie stellt mit der GRENOL-HTC-Anlage (Titelbild) im kontinuierlichen Verfahren aus verschiedenster Biomasse (z. B. Speisereste, Grünschnitt, Gärresten aus Biogasanlagen, Überlauf aus Kompostierungen, Grünschnitt, Gülle, Champost) unter Bedingungen von Druck und Temperatur in wenigen Stunden Biokohle und HTC-Prozesswasser her. Hierbei lässt sich die Biokohle nach Trocknung und Brikettierung als HTC-Biokohle vermarkten, kann aber auch für einen Holz-/Kohle-Vergaser (Abb. 1) zur Erzeugung dezentraler Energie verwendet werden. Das HTC-Prozesswasser kann aufkonzentriert und zur Herstellung von Düngemitteln verwendet werden, oder auch zur Einleitung in ein Gewächshaus mit aquatischen Pflanzen verwendet werden, welche die enthaltenen Nährstoffe für ihr Wachstum nutzen (CO<sub>2</sub>-Senke). Die dabei erzeugte zusätzliche Biomasse kann z.B. erneut dem HTC-Verfahren zugeführt werden. Das GRENOL-HTC-Basismodul im kontinuierlichen Verfahren ist für den industriellen Einsatz für 10 Tonnen Biomasse Input pro Tag konstruiert und gebaut worden. Es hat seinen Betrieb im Oktober 2013 in Kalkar aufgenommen. Die Anlage ist bewusst modular konstruiert, damit sie ohne große technische Änderungen erweitert werden kann und der Betreiber ein oder mehrere Basismodule ganzjährig wirtschaftlich nutzen kann. Das GRENOL-HTC-Basismodul ist auf einem 40-Fuß-Containerrahmen installiert, um weltweite Transporte per LKW, Bahn oder Schiff kostengünstig zu ermöglichen.

## Wässrige Inkohlung

Das HTC-Verfahren, auch „wässrige Inkohlung“ genannt, bezeichnet den Prozess, mit welchem aus organischen Abfällen pflanzlichen Ursprungs in wenigen Stunden unter Bedingungen von ca. 200-230 Grad Temperatur und 20-25 bar Druck Kohle und Wasser hergestellt wird. Die „hydrothermale Carbonisierung“ ist dabei die industrielle Nachbildung des natürlichen

Prozesses, mit welchem die Natur in Jahrtausenden aus Pflanzenresten zunächst Torf, dann fossile Braunkohle und schließlich Steinkohle hat entstehen lassen. Die HTC-Kohle aus Biomassen hat, abhängig vom Energiegehalt, dem Trockensubstanzanteil und der Schüttdichte des jeweiligen Inputmaterials, Brennwerte zwischen 4,5 kWh/kg bei Biomassen mit geringem Energiegehalt und ca. 8 kWh/kg bei Inputmaterial mit hohem Energiegehalt. Mit der erreichten Marktreife ist HTC ein energieeffizientes, kostengünstiges und praktikables Verfahren, um organische Abfälle ohne Emission von CO<sub>2</sub>, Methan (CH<sub>4</sub>) und anderen klimaschädlichen Gasen zu entsorgen und die hergestellte Energie (Kohlepuks) wirtschaftlich zu nutzen.



Abbildung 1: Holz-/ Kohle-Vergaser der Firma GRENOL zur Gewinnung von Strom und Wärme aus der produzierten Kohle.

## Erfahrungen mit dem GRENOL-HTC-Basismodul

Seit dem Herbst 2013 ist das GRENOL-HTC-Basismodul im kontinuierlichen Verfahren am Standort Kalkar in Betrieb und wurde zahlreichen Funktionstests und Betriebsprüfungen unterzogen. Kontinuierliches Verfahren bedeutet, dass der HTC-Reaktor permanent durch eine Eintragschleuse befüllt wird, das Kohle-Wasser-Gemisch nach ca. 4-6 Stunden Karbonisierungszeit kontinuierlich durch eine Austragschleuse entleert wird (Abb. 2). Befüllt wurde der HTC-Reaktor unter anderem mit faulen Kartoffeln, Zuckerrübenresten, Klärschlämmen, Nerzgülle, Grünschnitt, Gärresten aus Biogasanlagen, Champost, Überlauf aus Kompostierungen etc. Diese Funktions- und Betriebstests des Reaktors, welche der Überprüfung des Anlagenbetriebs im Allgemeinen und der Optimierung der Steuerung dienen, sind weitgehend abgeschlossen.

Derzeit wird das Energie- und Wärmemanagement des HTC-Basismoduls weiter optimiert, damit die Anlage noch wirtschaftlicher betrieben werden kann. Über das HTC-Basismodul hinaus, gehören zu einer funktionsfähigen HTC-Anlage auch die Peripheriegeräte (Abb. 3),

welche den kontinuierlichen Anlagenbetrieb, abhängig von Mengen, Zusammensetzungen und Mischungen des Inputmaterials, gewährleisten. Für den Anlagenbetrieb in der Praxis müssen sämtliche Schritte der Biomasseverarbeitung an einem Ort umgesetzt und räumlich angeordnet sein. Dazu gehören Anlieferung, Biomasse-Vorbereitung (z. B. Zerkleinerung), Biomasse-Lagerung, der Karbonisierungsprozess selbst, die Separation des Kohle-Wasser-Gemischs, die Brikettierung der HTC-Kohle und die Behandlung des HTC-Prozesswassers mittels einer Aufkonzentration des HTC-Prozesswassers oder einer Gewächshauslösung mithilfe aquatischer Pflanzen.

Auch das Zusammenwirken des HTC-Basismoduls mit den Peripheriegeräten für unterschiedliche Biomassen ist am Standort Kalkar erprobt worden. Das HTC-Basismodul wird verkaufsfertig auf einem 40-Fuß-Containerrahmen installiert. Dadurch sind Transporte per LKW, Bahn oder Schiff kostengünstig möglich. Es besteht ein weltweites Interesse zum Kauf und Betrieb des HTC-Basismoduls, welches kontinuierlich weiter ansteigt.

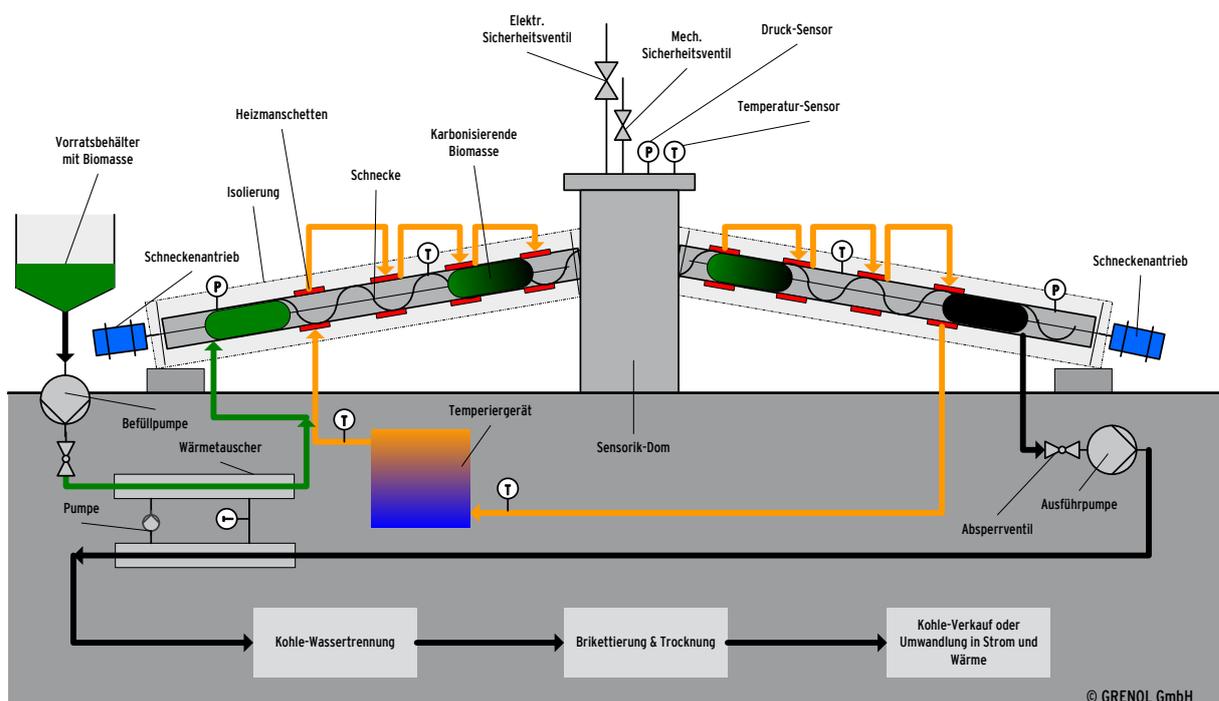


Abbildung 2: Funktionsweise des HTC-Basismoduls.

### Wasserreinigung mittels aquatischer Pflanzen

Die Firma GRENOL hat neben dem kontinuierlich arbeitenden Basismodul seit Herbst 2013 eine Prozesswasserreinigungsanlage (Abb. 4) mit aquatischen Pflanzen in einem Gewächshaus installiert. Das anfänglich als Versuchsanlage konzipierte Gewächshauskonzept hat sich im laufenden Betrieb des Basismoduls bewährt. Das Konzept stellt die Optimierung herkömmlicher Pflanzenkläranlagen dar. Diese benötigen in der Fläche viel Platz. Dieser Platz ist in Europa oft begrenzt. Daher wurden die Reinigungseinheiten gestapelt errichtet, um die Standfläche zu verringern. Das Prozesswasser wird in das oberste Becken eingeleitet und kaskadiert in das nächst untere Becken. Das Wasser durchläuft min. sechs 12 m lange Becken. Die Pflanzen nehmen die im Wasser enthaltenen Mineralien auf und transpirieren über die Spaltöffnungen ihrer Blätter eine Großteil des aufgenommenen Wassers. Das Prinzip der Reinigungsleistung wird in der Biologie unter dem Begriff Phytoremediation zusammengefasst. Es handelt sich um emerse Wasserpflanzen, die kein Substrat in den Becken benötigen. Am Ende der Kaskade ist das Prozesswasser soweit verdunstet und gereinigt, dass nur ein kleiner Teil einleitbares Wasser übrig bleibt. Ende diesen Jahres wird ein startendes DBU-Projekt wissenschaftlich die Verdunstungs- und Reinigungsleistung der eingesetzten Pflanzenarten behandeln.



Abbildung 4: Wasserpflanzen zur Prozesswasserreinigung.

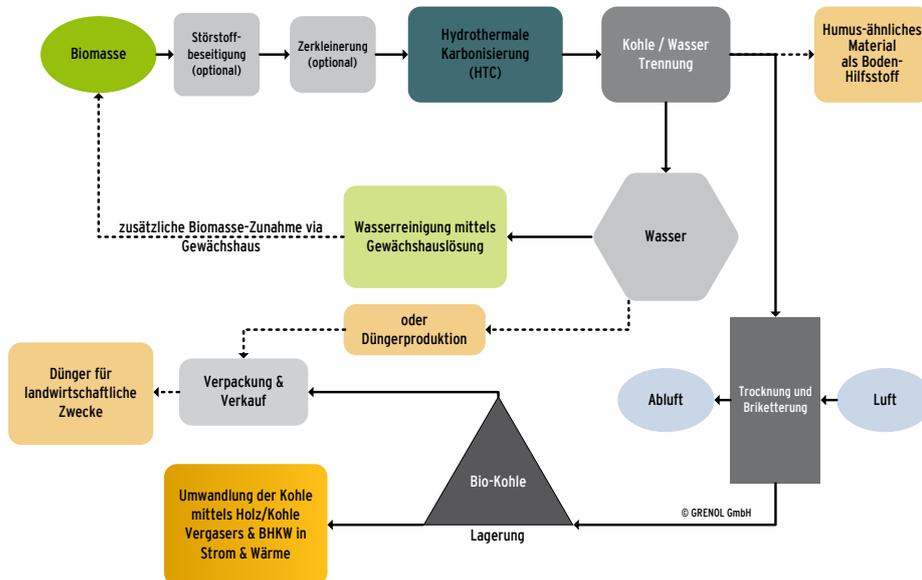


Abbildung 3: Konzept zur Biomasseverarbeitung.

# Rohstoffe aus dem Sanitärsektor

Im Forschungsprojekt CARBOWERT untersuchen Wissenschaftler die hydrothermale Carbonisierung kommunaler Klärschlämme und den Einsatz von HTC-Biokohlen im Boden.

*Christoph Fühner (UFZ), Andreas Clemens (DBFZ)*



# CARBOWERT – Nachhaltige Behandlung von Fraktionen des Sanitärsektors im Sinne eines Biochar-/Sewchar-Konzepts

Gegenstand und Ziel des vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) geförderten Verbundvorhabens CARBOWERT sind die Entwicklung integrierter Verfahren der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) von kommunalen Klärschlämmen und der bodenbezogenen Verwertung so produzierter Biokohlen im Sinne des Biochar-Konzepts. Das Biochar-Konzept sieht den Einsatz pyrolysiertes Pflanzenbiomasse zur langfristigen Kohlenstoffspeicherung und Steigerung der Fruchtbarkeit landwirtschaftlich genutzter Böden vor. In Anlehnung an dieses Konzept verfolgt CARBOWERT die HTC von Klärschlämmen und den bodenbezogenen Einsatz sogenannter Sewchars (ein Kurzwort der englischen Begriffe *Sewage* für Abwasser und *Biochar* für Biokohle).

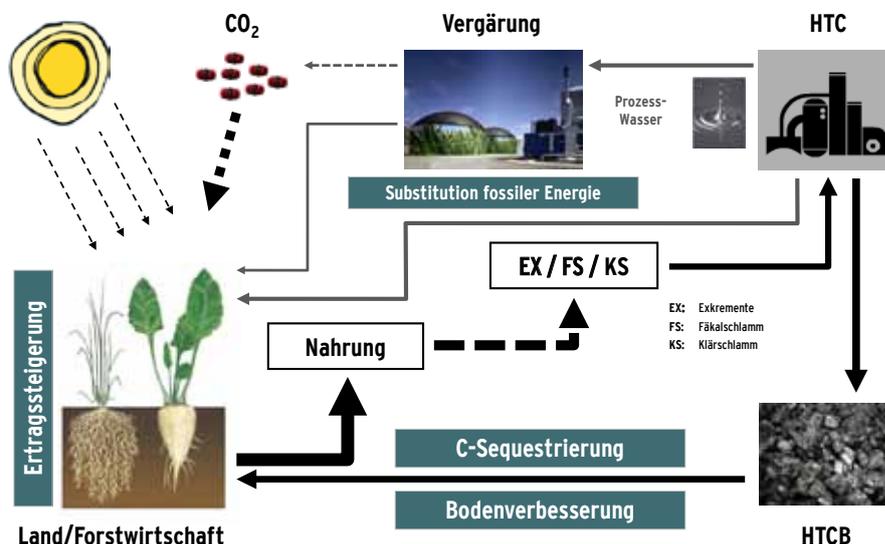
## Konzeptionelle Vorteile

Das Sewchar-Konzept verbindet den Nutzen von Biochar-Systemen für den Klimaschutz und die Steigerung landwirtschaftlicher Erträge mit den grundlegenden Vorteilen der HTC für die Behandlung von Klärschlämmen. Da der hydrothermale Konversionsprozess in Wasser stattfindet, muss der Klärschlamm anders als bei der pyrolytischen Carbonisierung im Vorfeld nicht getrocknet werden. Zielstellungen des HTC-basierten Sewchar-Konzepts sind neben der Kohlenstoffsequestrierung und Aufwertung von Böden auch die

Eliminierung oder Detoxifizierung substratspezifischer biotischer und abiotischer Kontaminanten, wie Humanpathogene, organische Schadstoffe und Schwermetalle. Außerdem kann durch den Einsatz der HTC die mechanische Entwässerbarkeit der Klärschlämme und die Biogasausbeute im Kläranlagenbetrieb erhöht und damit die Effizienz der kommunalen Abwasserbehandlung gesteigert werden. Die HTC von Klärschlämmen und der bodenbezogene Einsatz ihrer Biokohlen eröffnet schließlich die Perspektive einer nachhaltigen Kreislaufführung von Pflanzennährstoffen.

## Ressourceneffizienz und fehlende Nutzungskonkurrenzen

Eine besonders hohe Ressourceneffizienz versprechen Varianten des Sewchar-Konzepts, die eine direkte Behandlung von Humanexkrementen und Fäkalschlämmen vorsehen. Thermochemische Carbonisierungsverfahren, wie die HTC, gewährleisten eine sichere Hygienisierung und können vor allem in Ländern ohne angemessene Sanitärinfrastrukturen eine Alternative zum Aufbau abwasserbasierter Systeme mit ihrer hohen Kostenintensität und geringen stofflichen und energetischen Effizienz darstellen. Ein Vorteil aller Varianten des Sewchar-Konzepts besteht darin, dass bei der Produktion von Biokohlen aus Fraktionen des Sanitärsektors ökologische und gesellschaftliche Ziel-



konflikte vermieden werden. Hingegen sind Biochar-Systeme, die auf dem Einsatz pflanzlicher Biomasse basieren, häufig von Nutzungskonkurrenzen betroffen.

### Eignungsnachweis erbringen

Die Umsetzung HTC-basierter Sewchar-Konzepte setzt neben der ökotoxikologischen Unbedenklichkeit von HTC-Biokohlen den Nachweis ihrer Eignung für die Kohlenstoffsequestrierung und die Minderung von Treibhausgas-Emissionen voraus. Außerdem ist zu belegen, dass sie zur Bodenverbesserung beitragen können. Die diesbezüglichen Eigenschaften der HTC-Biokohlen stehen in enger Beziehung zu den Ausgangsmaterialien, Konversions- und Konditionierungsverfahren, ihre Anwendungseffekte überdies zu den bodenkundlichen und klimatischen Rahmenbedingungen sowie dem landwirtschaftlichen, forstwirtschaftlichen oder gartenbaulichen Einsatzbereich. Um die hier genannten Aspekte umfassend zu untersuchen, haben sich das Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ), das Institut für Angewandtes Stoffstrommanagement der Hochschule Trier (IfaS), die TerraNova Energy GmbH sowie das Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP) mit dem Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) zusammengeschlossen.

### Transdisziplinäre Zusammenarbeit

Ziel des CARBOWERT-Konsortiums ist es, die gesamte Prozesskette von Sewchar-Systemen, angefangen von der HTC der Klärschlämme über die Konditionierung der HTC-Biokohlen bis hin zu deren Bodeneinsatz zu untersuchen. Das Verbundvorhaben berücksichtigt dabei die spezifischen Herausforderungen der Behandlung und bodenbezogenen Verwertung von Klärschlämmen. Dies betrifft unter anderem den Verbleib der abwasserbürtigen organischen und anorganischen Schadstoffe sowie mögliche Restriktionen der Ausbildung stabiler Kohlenstoffverbindungen. Adressiert werden zudem Fragen, die sich aus den hohen Nährstoffgehalten von Klärschlämmen ergeben. HTC-basierte Sewchar-Konzepte lassen ein effektives Recycling insbesondere des pflanzenverfügbaren Phosphors und Stickstoffs erwarten, bergen auf der anderen Seite aber die Gefahr unkontrollierter Nährstoffauswaschungen und  $N_2O$ -Emissionen. In diesem Zusammenhang werden im Rahmen von CARBOWERT mögliche Vorteile einer Co-Konversion mit weniger nährstoffreichen Biomassen wie Stroh untersucht. Besondere Chancen bietet der Einsatz von HTC-Biokohlen für die Verbesserung ertragsarmer Sandböden. Das Vorhaben umfasst daher Feldversuche mit HTC-Biokohlen auf Grenzertragsstandorten in Brandenburg. Diese zielen darauf ab, die Effekte von HTC-Biokohlen auf den Boden und die Pflanzenentwicklung unter Praxisbedingungen zu untersuchen.



### Vom Konzept zur Implementierung

Das übergeordnete Ziel von CARBOWERT ist die Entwicklung innovativer, ökonomisch und ökologisch nachhaltiger Systeme der hydrothermalen Behandlung und bodenbezogenen Verwertung von kommunalen Klärschlämmen. Auf Grundlage stofflich-energetischer, ökologischer und ökonomischer Bilanzierungen soll eine qualitative und quantitative Analyse HTC-basierter Sewchar-Systeme hinsichtlich ihres möglichen Beitrags zum Ressourcen- und Klimaschutz sowie zur Steigerung der Bodenfruchtbarkeit und landwirtschaftlichen Produktion erfolgen und darüber Wege ihrer Implementierung und weiterführenden Optimierung aufgezeigt werden. Derzeit spielt die energetische Verwertung eine entscheidende Rolle bei der Klärschlammverwertung in Deutschland. Dieser Ansatz wird aller Voraussicht nach weiter an Bedeutung gewinnen. Die Klärschlammverbrennung ist das Verfahren, an dem sich alternative Konzepte messen lassen müssen. Vor diesem Hintergrund werden im Rahmen der ökologischen und ökonomischen Bewertung die Vor- und Nachteile verschiedener Sewchar-Systeme denen der energetischen Klärschlammverwertung gegenübergestellt.

#### KONTAKT

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ  
 Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum (UBZ)  
 Permoserstrasse 15, 04347 Leipzig  
 Mail: christoph.fuehner@ufz.de  
 www.ufz.de

# Wertstoffe aus Reststoff-Biomassen

102

Die HTC eignet sich ideal für die Verwertung feuchter Reststoff-Biomassen. Nährstoffrecycling, Verfahrens-Kombinationen - Vieles ist möglich!

*Michael Röhrdanz, Michael Wark (Universität Oldenburg)*

Die HTC (hydrothermale Carbonisierung) ist ein thermo-chemischer Prozess, bei dem feuchte Biomassen mit geringen Mengen an Wasser gemischt, bei Temperatur und Druck, in ein Braunkohle-ähnliches Produkt überführt werden. Die Reaktionsdauer beträgt dabei mehrere Stunden. Je nach eingesetzter Biomasse und Prozesseinstellungen, kann die Kohle an unterschiedliche Nutzungsbedürfnisse angepasst werden.

## Breites Spektrum an einsetzbaren Reststoff-Biomassen

Das Spektrum der nutzbaren Biomassen ist groß. So eignen sich Reststoff-Biomassen wie bspw. kommunale Bioabfälle, Gülle, Gärreste, Schlämme, Mahdgut von Naturschutzflächen, Straßenlaub, aber auch Walnussschalen oder Sägespäne. Da die Biomassen bei sehr hohen Temperaturen in Kohle umgewandelt werden, findet eine Hygienisierung statt. Vor allem bei Güllen, Gärresten oder auch Bioabfällen wird damit der Bioabfallverordnung (BioAbfV) entsprochen.

## Anwendungsbereiche und Forschungsbedarf der HTC

Die Anwendung von HTC-Kohle ist vielseitig. Dafür sorgt die Möglichkeit, den HTC-Prozess so einzustellen, dass die Kohlen an die Bedürfnisse der verschiedenen Nutzungen angepasst werden können. So zeigt die Abbildung 1 erste Ergebnisse zur Verwendung von HTC-Kohle (vermischt mit Kompost) als möglichen neuen Ausgangsstoff für Gartenerden im Gartenbau. Offen ist jedoch, wie das optimale Mischungsverhältnis von HTC-Kohle, Kompost und möglichen anderen Stoffen ist, um den Ansprüchen der Gartenerdenindustrie gerecht zu werden.

Auch kann die HTC angewendet werden, um Nährstoffe, vor allem Phosphor, zu recyceln. Gerade bei Reststoff-Biomassen, wie z. B. Gülle oder auch Gärresten aus Biogasanlagen, die vor allem in Niedersachsen in einigen Landkreisen in sehr großen Mengen anfallen und ein Entsorgungsproblem darstellen (u. a. durch eine Nitratbelastung des Grundwassers), bietet die HTC ein großes Potenzial. Aber auch hier muss noch genauer untersucht werden, unter welchen Prozessbedingungen und aus welchen Biomassen die Nährstoffe bestmöglich recycelt werden können und ob die Nährstoffe in der Kohle oder in der HTC-Wasserphase aufkonzentriert werden können.

Darüber hinaus ergeben sich für die HTC-Kohle noch sehr viele weitere Anwendungsbereiche; sie kann prinzipiell überall dort eingesetzt werden, wo heute synthetische Kohlen genutzt werden, d. h. z. B. als Adsorbentien in Geruchsfiltern, zur Aufreinigung von Wasser, als Füllstoffe oder sogar als Elektrodenmaterialien in Batterien oder Brennstoffzellen. Zu all diesen Anwendungsbereichen starten derzeit an vielen Orten Forschungsinitiativen. Entscheidend sind eine maßgeschneiderte Anpassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kohlen, wie z. B. die Porosität oder die Art und Anzahl der chemischen Funktionsgruppen an der inneren Oberfläche der Kohlen.

Die HTC-Wasserphase wurde bisher als größtes Hindernis gesehen. Da bei der hydrothermalen Carbonisierung organische Stoffe aus den Biomassen in der Wasserphase gelöst werden, kann die CSB-Belastung (chemischer Sauerstoffbedarf) sehr hoch werden, sodass die HTC-Wasserphase nicht ohne Weiteres ins

Abwassernetz eingeleitet werden darf. Auch hier gibt es erste vielversprechende Lösungsansätze, die alle dahingehen, dass die belastenden organischen Verbindungen oxidiert werden müssen. Möglichkeiten bieten eine Nass-Oxidation, bei der das HTC-Wasser in Anwesenheit eines Katalysators (z. B. Eisen-Ionen) bei erhöhtem Druck mit Luft oder Sauerstoff behandelt wird oder die Photokatalyse. Letztere wird in einigen Teilen der Welt in kleinen Maßstäben bereits zur Aufbereitung von Trinkwasser mittels Sonnenlicht eingesetzt, hat aber zumeist noch den Nachteil, dass die Effizienzen gering und somit die Reaktions- bzw. Verweilzeiten lang sind. Eine Verbesserung der Photokatalysatoren ist dringend geboten.

Eine weitere Option besteht darin, die HTC-Wasserphase in Biogasanlagen einzuleiten und dadurch die Biogasausbeute zu erhöhen. Gleichzeitig dienen die Gärreste aus Biogasanlagen wiederum als Ausgangsstoff für die HTC. Somit wäre eine Kopplung von HTC- und Biogasanlagen möglich. Auch unter dem energetischen Aspekt ist dies eine gute Kombination, denn Biogasanlagen haben oftmals ungenutzte Abwärme - Abwärme die eine HTC-Anlage wiederum gut verwenden könnte.

Durch die Verwendung von Abwärme anderer technischer Anlagen, können dadurch auch die Herstellungskosten von HTC-Kohle verringert werden.

Eine wirtschaftliche Anwendung der HTC ist ohne weitere Forschung derzeit nur in Einzelfällen möglich. Das wichtigste Beispiel hierfür ist die Entwässerung von Klärschlamm mittels HTC, für die genügend Kenntnisse vorhanden sind. Das wirtschaftliche Interesse generiert sich über die Entsorgungskosten, die für Klärschlamm gezahlt werden und den politischen Druck, da eine landwirtschaftliche Ausbringung nach Plänen der Bundesregierung zukünftig ggf. nicht mehr möglich sein wird.

#### KONTAKT

Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg  
Ammerländer Heerstraße 114-118, 26129 Oldenburg  
Mail: kai.michael.roehrdanz@uni-oldenburg.de  
michael.wark@uni-oldenburg.de  
[www.uni-oldenburg.de/htc](http://www.uni-oldenburg.de/htc)

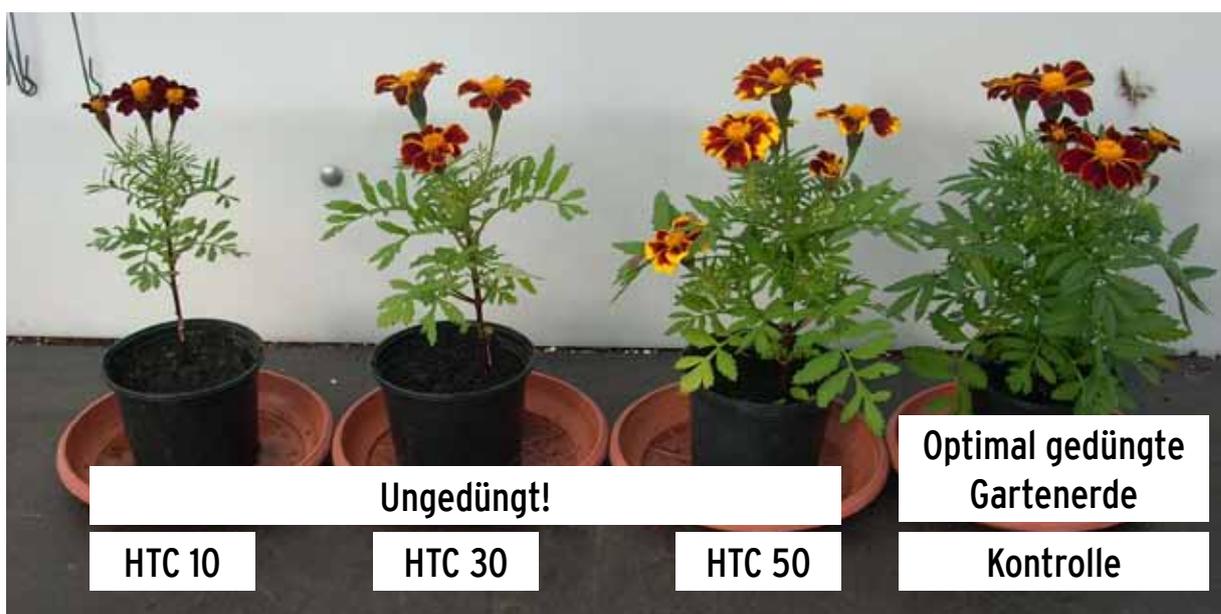


Abbildung 1: Wachstumsversuch von Studentenblumen (*Tagetes patula*) auf unterschiedlichen Kultursubstraten. Von links Richtung Mitte nimmt der HTC-Kohle-Anteil zu (von 10 auf 50 Vol.%), das Pflanzenwachstum ebenfalls. Ganz rechts ist die Kontrolle mit dem besten Pflanzenwachstum, mit optimal gedüngter Blumenerde.

# Vapothermale Carbonisierung

104



© K. Serfass

Die vapo-thermale Carbonisierung (VTC) ist ein aus der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) abgeleitetes Verfahren. Die Biomassekonversion findet in einer dampfhaltigen Atmosphäre statt. Eine Demonstrationsanlage steht in Shanghai und verarbeitet Speisereste aus einer Großküche.

*Klaus Serfass (Ingenieurbüro Serfass)*

Das Schwesterverfahren der HTC, die vapothermale Carbonisierung (VTC), erfolgt in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei 200°C bis 230°C im Sattedampfbereich. Der Carbonisierungsprozess findet ausschließlich im Batchbetrieb statt. Die Biomasse kann relativ grob sein und auch größere Fremdstoffe wie Besteckteile, Kochtöpfe, grobe Äste, in Kunststoffbeuteln verpackte Lebensmittelreste usw. enthalten.

Eine pastöse oder zu feine Biomasse ist hier nicht oder nur bedingt geeignet. Der Feuchtegehalt der Biomasse kann von trocken bis sehr feucht (> 80 %) sein. Je geringer der Feuchtegehalt ist, desto geringer ist die erforderliche Wärmezufuhr. Die Biokohle hat nach der Reaktion noch eine Restfeuchte von 30 – 40 %. Sie kann damit einer direkten Verbrennung (je nach Kesselsystem) zugeführt oder mit der Abwärme der Carbonisierung getrocknet und zu Biokohlestaub, Biokohlepellets oder Biokohlebriketts konfektioniert werden.

Durch ein intelligentes Baukastensystem können VTC-Anlagen einen sehr breiten Leistungsbereich abdecken. Sie haben liegende Reaktoren mit Durchmesser bis 2,2 m. In diese Reaktoren werden Carbonisierungsbehälter mit Volumen bis 12 m<sup>3</sup> hinein gefahren. Durch die Länge dieser Behälter (bis 5,0 m) ergeben sich die erforderlichen Reaktorlängen. So können bis zu fünf Behälter in einen Reaktor gefahren werden. Mit einer Länge von 26 m hat der Reaktor ein Batchvolumen von 60 m<sup>3</sup>. Um ein optimales Wärmemanagement realisieren zu können, sollten mind. zwei Reaktoren installiert sein. So kann mit der Wärme des abzukühlenden Reaktors die Biomasse in dem anderen Reaktor angewärmt werden.

### Auf nach China

Nach einer Demonstrationsphase soll 2016 eine VTC-Anlage in Betrieb genommen werden, die 1.000 m<sup>3</sup> Biomasse am Tag verarbeitet. Der Auftraggeber, ein chinesischer Industrieller, möchte neben seiner Produktion von Fotovoltaikpaneelen auch in die Produktion von erneuerbaren Energien durch biogene Reststoffe einsteigen. Mit der VTC-Anlage zur Verwertung von Essensresten und anderer biogener Reststoffe aus dem Großraum Shanghai, will er den Einstieg in diese Technologie wagen.



Container mit Speiseresten aus einer Großküche. Der Wassergehalt liegt hier bei ca. 80 %.



Die Speisereste nach ca. 3 h im Carbonisierungsbehälter. Die Menge ist durch die Wasserabtrennung geringer geworden. Der Brennwert liegt (waf) bei ca. 7 kWh/kg bzw. 25 MJ/kg.



Die Biokohle nach der Entleerung.

Tabelle 1: Leistungsdaten für eine VTC-Anlage 1.000 m<sup>3</sup>/d

Leistungsdaten VTC-Anlage 1.000 m <sup>3</sup> /d	Werte
Auslegungsgröße	ca. 300.000 t/a
TS-Gehalt	35 %
Aschegehalt	10 %
Organische Trockenmasse	93.000 t oTS/a
Kohlemenge (waf)	65.100 t/a
Brennwert (7kWh/kg)	455.700 MWh/a
Restfeuchte nach dem Reaktor	40 %
Restfeuchte nach der Trocknung	15 %
Biokohlemenge	88.750 t/a
Wassermenge zur Kläranlage	132.000 m <sup>3</sup> /a 380 m <sup>3</sup> /d
Richtkosten in Deutschland	ca. 9.000.000 €
Kesselleistung	ca. 55 MW
Klemmenleistung Dampfturbine	ca. 13 MW

## Prozesswasserbehandlung

Das Prozesswasser der VTC ist je nach der verarbeiteten Biomasse mehr oder weniger hoch verschmutzt. Die CSB-Belastungen können bis zu ca. 50.000 mg/l und die BSB-Belastungen bis zu 25.000 mg/l liegen. Eine Aufbereitung ist unumgänglich. Vorgesehen ist eine mehrstufige Reinigungsanlage, die in einer ersten Stufe aus einer Kammerfilterpresse besteht, die mehrfach mit dem gleichen Prozesswasser durchspült wird. Der Filterkuchen dient als Anschwemmfilter. Die

### Biokohlepellets in der Monoverbrennung in einem Wanderrostkessel

Spülzeit entspricht der Zeit eines Batches. Danach wird der gepresste Schlamm ausgeworfen und in die Carbonisierung zurückgegeben. Durch die Rückgabe werden die ausgeschleusten Kohleanteile wieder zurückgeführt und somit der Gesamtwirkungsgrad erhöht. Im verbleibenden Wasser sind im Wesentlichen nur noch gelöste Schmutzstoffe. In einer zweiten Reinigungsstufe können je nach gewünschter Reinigungsqualität verschiedene Verfahren eingesetzt werden:

- Reinigung mittels Aquapflanzen in einem Gewächshaus (aktuelles DBU-Projekt zur Reinigung von Prozesswässern aus der HTC und VTC)
- Membranfiltration
- Umkehrosmose
- Aktivkohle – Endreinigung mit Aktivkohle aus Biokohle

Ziel ist es, eine Direkteinleitung in öffentliche Gewässer, zumindest aber eine Möglichkeit der Einleitung in eine kommunale Kläranlage zu erreichen.

## Eine zukunftsweisende Technologie

Die VTC stellt eine zukunftsweisende Technologie für die Verarbeitung von biogenen Reststoffen dar. Das Verfahren ist sowohl für kleinere Mengen zur Entsorgung biogener Reststoffe aus Städten und Landkreisen, wie auch für sehr großen Mengen aus Millionenmetropolen geeignet.

Eine Anpassung auf die gesamte Spannweite der anfallenden Biomassemenen ist problemlos möglich. Diese Biokohlen können sowohl in einer Co-Verbrennung in großen Kraftwerken, wie auch in Monoverbrennungsanlagen in der Industrie eingesetzt werden.

# Hindernisse abbauen!

## Statement des Bundesverbandes

### Hydrothermale Carbonisierung e. V. *Klaus Serfass*

Der Bundesverband Hydrothermale Carbonisierung e. V. ist eine Interessenvertretung von Unternehmen, Verbänden und sonstigen Institutionen, sowie privater Personen, die sich mit der hydrothermalen Carbonisierung beschäftigen. Der Bundesverband wurde im Mai 2011 gegründet. Ein fünfköpfiger Vorstand koordiniert Aktivitäten zum Thema hydrothermale Carbonisierung (HTC) auf Bundes-, europäischer und globaler Ebene und pflegt die Verbindung zu den politischen Gremien. Ziel ist es, einen Beitrag zum Umweltschutz, der rationalen Ressourcenverwendung und der Kreislaufwirtschaft (nach dem KrWG) zu leisten.

#### Kosten und Erträge

Die Entwicklung der HTC-Technologie wurde u. a. durch die DBU seit Juni 2007 mit einem auf drei Jahre angelegten Projekt gefördert. Ab 2011 waren einige Anlagenhersteller in der Lage, HTC-Anlagen herzustellen und sicher zu betreiben. Nur die Wirtschaftlichkeit macht den Betreibern zu schaffen. Die Erträge aus der Annahme von Grünschnitt und anderen biogenen Reststoffen sind in 2011/2012 von ca. 15 €/t auf 0 €/t gesunken. Gleichzeitig sind die Verkaufspreise für die Biokohlen auch um ca. 50 % gefallen. Ein ökonomischer Betrieb kann so nicht gewährleistet werden. Lediglich die Reststoffe aus der Biotonne und andere biogene Abfälle, für die noch hohe Entsorgungskosten gezahlt wurden, standen noch zur Verfügung.

#### Genehmigungsrechtliche Einordnung von HTC-Anlagen

Die Biokohlen aus diesen Abfällen blieben aber nach der allgemeinen politischen Auslegung der Genehmigungsbehörden Abfall und konnten nach der 17. BImSchV nur in großen Verbrennungsanlagen verbrannt werden. Für diese „Ersatzbrennstoffe“ bekommt man aber nur sehr geringe oder gar keine Erlöse.

Da die Biokohlen aber vergleichbar mit Braunkohlen sind, und z. T. noch bessere Brennwerte haben, wäre eine Einstufung nach der 13. BImSchV angemessen. Viele Anträge sind aufgrund dieser Auslegungen abgelehnt oder die Genehmigungsverfahren erheblich behindert worden.

Unsere Ansicht, dass nach dem §5 Abs. 1 KrWG schon ein Abfalleigenschaft erreicht ist, wird jetzt durch eine Studie des Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH (UFZ) bestätigt (S. 90 in diesem Heft). Dieser § 5 Abs. 1 KrWG ist eine sog. selbstvollziehende Norm. Damit können normbetroffene Unternehmen das Ende der Abfalleigenschaft selbst ermitteln. Es ist aber angeraten, das Ende der Abfalleigenschaft in enger Abstimmung mit den zuständigen Behörden festzulegen, um weitere Konfrontationen zu vermeiden. Die Änderung des EEG in 2014 stellt auch für die HTC/VTC ein massives Hindernis dar. Der Einsatz CO<sub>2</sub>-neutraler Biokohle wird anstelle der herkömmlichen fossilen Energieträger wie Stein- und Braunkohle, Erdöl und Erdgas verhindert.

Unter dem Wissen der Leistungsfähigkeit der HTC-/VTC-Anlagen auch große und sehr große Biokohlemengen herstellen zu können, ist der Gesetzgeber gefragt, neue Gesetze und Verordnungen für den Einsatz der CO<sub>2</sub>-neutralen Biokohlen zu erlassen. Aus den Berechnungen des DBFZ ergibt sich ein jährliches Mengenaufkommen von Bio- und Grünabfällen in Deutschland von 8,2 Mio. t<sub>FM</sub>/a. Davon werden Störstoffgehalte, Sammelverluste und der Wasseranteil abgezogen, so dass sich 2008 ein technisches Brennstoffpotenzial von 24,7 PJ/a, entspr. 6.861.111 MWh/a errechnet. Im Jahr 2020 ergibt sich aufgrund leicht abnehmender Bevölkerung ein geringfügig kleineres Potenzial von 2,9 Mio. t<sub>TM</sub>/a bzw. 24,1 PJ/a entspr. 6.694.444 MWh/a. Aus diesem Potenzial errechnet sich eine CO<sub>2</sub>-Einsparung von ca. 7,7 Millionen t/a.

Neue Gesetze und Verordnungen lassen sich auf dieser Grundlage sehr gut darstellen und begründen! Sie sind eigentlich zwingend gegeben!

#### KONTAKT

Bundesverband Hydrothermale Carbonisierung e. V.  
Klaus Serfass  
Libnower Landstraße 1-3, 17390 Murchin-Relzow  
Mail: [info@bv-htc.de](mailto:info@bv-htc.de)  
[www.bv-htc.de](http://www.bv-htc.de)

# Ressourceneffizienz in der Bioökonomie

108



Die Verwertung von Produktionsabfällen ist ein wesentlicher Baustein bei der Schließung von Stoffkreisläufen in der Bioökonomie. Die tatsächliche Umsetzung der Kreislaufwirtschaft erfordert eine entsprechende Ausgestaltung des Rechtsrahmens. Am Beispiel von Biobrennstoffen aus hydrothormaler Carbonisierung (HTC) wird dargestellt, inwieweit die Regelungen zum Ende der Abfalleigenschaft im geltenden Kreislaufwirtschaftsrecht die Anerkennung von Produkten aus Produktionsabfällen der biobasierten Wirtschaft ermöglichen.

*Erik Gawel, Grit Ludwig, Nadine Pannicke (UFZ)*

# Rechtliche Herausforderungen am Beispiel der Verwertung von Reststoffen durch hydrothermale Carbonisierung

Die Bioökonomie kann insbesondere dann Vorteile gegenüber einer auf fossilen Rohstoffen beruhenden Wirtschaft bieten, wenn Rohstoffe möglichst weitgehend genutzt und Stoffkreisläufe auf kosteneffiziente und zugleich umweltverträgliche Weise geschlossen werden. Die Nutzung von Produktionsabfällen der biobasierten Wirtschaft zur Herstellung von Biobrennstoffen stellt eine Möglichkeit dar, die Ressourceneffizienz durch eine multiple bzw. Kaskaden-Nutzung nachwachsender Rohstoffe zu verbessern. Dabei sollte gemäß den abfallwirtschaftlichen Zielen in Deutschland und Europa die energetische Verwertung erst dann erfolgen, wenn die Optionen der stofflichen Verwertung ausgeschöpft sind.

## Energetische Nutzung von Produktionsabfällen

Durch die Nutzung von Produktionsabfällen wird die Entnahme von Primärrohstoffen gedrosselt, und es müssen zugleich weniger Abfälle entsorgt werden, was zu Kosteneinsparung und Ressourcenschonung führen kann. Diese Vorteile der Kreislaufführung gelten freilich nur bedingt: Der zur Aufbereitung von Reststoffen erforderliche Einsatz an Ressourcen und Energie sowie der Ausstoß an Emissionen sind in Effizienz- und Nachhaltigkeitsbetrachtungen mit einzubeziehen. Eine Mehrbelastung der Umwelt durch die Aufbereitung von Produktionsabfällen ist möglichst zu vermeiden.

### KONTAKT

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH UFZ

Department Umwelt und Planungsrecht

Dr. Grit Ludwig

Permoserstraße 15

04318 Leipzig

Mail: [grit.ludwig@ufz.de](mailto:grit.ludwig@ufz.de)

[www.ufz.de](http://www.ufz.de)

## Biobrennstoffe am Markt

Für eine sinnvolle weitere Verbreitung von Biobrennstoffen aus Produktionsabfällen ist neben den den am Markt sichtbaren Kosten sowie den volkswirtschaftlichen Zusatzkosten (z. B. Umweltkosten) vor allem auch die Qualität entscheidend, wobei in der Regel der Vergleich zu Primärrohstoffen ausschlaggebend ist. Eine weitere Restriktion ergibt sich aus rechtlichen Regelungen der Kreislaufwirtschaft, die im Interesse einer geordneten Verwertung von Abfällen Einschränkungen formulieren, die aber unter Umständen das Handling von Biobrennstoffen behindern.

## Biobrennstoffe aus hydrothormaler Carbonisierung

Biobrennstoffe, die aus biogenen Abfällen in hydrothormaler Karbonisierung gewonnen werden, bieten hierfür aktuelles Anschauungsmaterial. Diese Biobrennstoffe besitzen die gleichen Eigenschaften wie Braunkohle. Daher müssten die gleichen rechtlichen Anforderungen für sie anwendbar sein. Dies gilt nur dann nicht, wenn die Ausgangsstoffe schadstoffbelastet sind, wie dies z. B. bei Klärschlamm der Fall ist.

## Bedeutung des Endes der Abfalleigenschaft

Die Frage, ob aus Produktionsabfällen gewonnene Biobrennstoffe noch „Abfall“ oder schon „Produkte“ sind, hat sowohl in rechtlicher als auch in wirtschaftlicher Hinsicht Bedeutung. Vor allem entscheidet sich danach, welches Rechtsregime für die Verbrennung gilt. Abfälle dürfen nämlich nur in Abfallverbrennungs- oder -mitverbrennungsanlagen gemäß 17. BImSchV verbrannt werden. Ist die Abfalleigenschaft beendet, so sind Biobrennstoffe in Feuerungsanlagen nach Anlage 1.1 oder 1.2.1 der 4. BImSchV oder in Großfeuerungsanlagen unter Einhaltung der Grenzwerte der 13. BImSchV einsetzbar. In letzterem Fall besteht für Biobrennstoffe aus hydrothormaler Karbonisierung eine Nachfrage bzw. Zahlungsbereitschaft von energieintensiven Unternehmen. Die Abgrenzung ist auch deshalb so brisant, da eine unzutreffende Einordnung

von Stoffen oder Gegenständen als Nicht-Abfall eine Strafbarkeit nach § 326 StGB wegen unerlaubten Umgangs mit Abfällen nach sich ziehen kann.

### Ende der Abfalleigenschaft nach EU-Recht

Die EU-Abfallrahmenrichtlinie (AbfRRL) 2008 sieht in Art. 6 erstmals eine ausdrückliche gesetzliche Regelung über das Ende der Abfalleigenschaft von Stoffen und Gegenständen vor, die ein Verwertungsverfahren durchlaufen haben. Dies ist ein Schritt in die richtige Richtung zur Anerkennung der Produkteigenschaft von Recyclingprodukten und damit zur Erhöhung der Ressourceneffizienz. Art. 6 AbfRRL muss jedoch noch weiter gesetzlich konkretisiert werden, entweder durch die EU selbst (z. B. durch EU-Verordnungen) oder durch die Mitgliedstaaten.

### Noch keine Abfallende-VO für Bioabfall

Solche EU-Verordnungen wurden bereits für andere Abfallarten, namentlich Bruchglas, Schrott und Kupferschrott erlassen. Für Bioabfall liegen gegenwärtig Vorstudien für das Ende der Abfalleigenschaft in Form von Kompost und Gärresten vor. Da bisher also keine EU-Kriterien für Biobrennstoffe aus hydrothormaler Karbonisierung vorliegen, bestimmt sich das Ende der Abfalleigenschaft weiter nach nationalem Recht, d. h. nach § 5 Abs. 1 Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG).

### Keine Produktanerkennungsbescheide erforderlich

Paragraph 5 Abs. 1 KrWG ist eine sog. selbstvollziehende Norm, d. h. es sind keine Vollzugsakte der zuständigen Behörde in Form von Produktanerkennungsbescheiden und dergleichen erforderlich. Normbetroffene Unternehmen können also das Ende der Abfalleigenschaft unter Anwendung des § 5 Abs. 1 KrWG selbst ermitteln.

Aufgrund der Bedeutung der Abgrenzung von Abfall und Produkt für die Anwendbarkeit anderer Rechtsvorschriften sind die Unternehmen aber gehalten, das Ende der Abfalleigenschaft in enger Abstimmung mit den zuständigen Behörden festzulegen. Dies gilt vor allem vor dem Hintergrund der Anwendbarkeit verschiedener Immissionsgrenzwerte sowie der möglichen Strafbarkeit wegen unerlaubten Umgangs mit Abfällen.

### Abfallende für HTC-Biobrennstoffe erreicht

Die Voraussetzungen des nationalen Rechts in § 5 Abs. 1 KrWG für die Anerkennung als „Produkt“ sind aber für feste Biobrennstoffe, die aus nicht schadstoffbelasteten

Ausgangsstoffen in hydrothormaler Karbonisierung hergestellt wurden und die in Großfeuerungsanlagen oder in Feuerungsanlagen nach Nr. 1.2.1 des Anhangs 1 zur 4. BImSchV eingesetzt werden sollen, ohne Weiteres erfüllt: Diese Biobrennstoffe haben ein Verwertungsverfahren durchlaufen, denn dafür reicht es, wenn sie Primärrohstoffe ersetzen können. Sie werden üblicherweise für den Zweck der Gewinnung thermischer Energie eingesetzt, denn sie weisen die gleichen Eigenschaften wie Braunkohle auf. Vor dem Hintergrund des Klimaschutzes besteht eine Nachfrage nach solchen klimafreundlichen Brennstoffen. Und die Brennstoffe erfüllen alle für den Einsatz in Großfeuerungsanlagen und Feuerungsanlagen nach Nr. 1.2.1 des Anhangs 1 zur 4. BImSchV geltenden technischen Anforderungen und Rechtsvorschriften. Ihre Verwendung führt auch insgesamt nicht zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch oder Umwelt.

### Abbau von Unsicherheiten in der Praxis

In der Praxis dennoch bestehende Unsicherheiten, die die Nutzung behindern, sollten daher zügig ausgeräumt werden. Im Sinne des technologischen Fortschritts und der Befriedigung der Nachfrage nach klimafreundlicheren Biobrennstoffen, sollten insbesondere die Behörden bei der Festlegung des Endes der Abfalleigenschaft von Biobrennstoffen aus hydrothormaler Karbonisierung aktiv mitwirken, indem sie entsprechende Bestätigungen in Form von Produktanerkennungsbescheiden o. ä. ausstellen. Damit nehmen sie den Unternehmen die Last der Einordnung und verringern die Rechtsunsicherheit. Sie sollten für diese Bescheide aber auch keine übermäßigen Hürden aufbauen. So können sie dazu beitragen, die Ablösung der auf fossilen Rohstoffen basierenden Wirtschaft durch eine ressourceneffiziente, nachhaltige Bioökonomie voranzutreiben. Notfalls müsste der Gesetzgeber hier eine Klarstellung herbeiführen, wenn das Problem im Vollzug nicht zufriedenstellend gelöst werden kann.

### Einsatz in Kleinf Feuerungsanlagen angestrebt

Darauf hinzuweisen ist noch, dass der Einsatz von HTC-Energieträgern in großen Kohlekraftwerken nur als Übergangslösung gedacht ist. Im Sinne einer nachhaltigen biobasierten Wirtschaft und des angestrebten erneuerbaren Energiesystems müssen HTC-Reststoffe auch in dezentralen Kleinf Feuerungsanlagen verwertet werden können. Hierzu sind noch einige technische Hürden zu nehmen. In einem zweiten Schritt wäre dann die 1. BImSchV entsprechend anzupassen.

# Zum Ende der Abfalleigenschaft

111

## Übersicht zu den rechtlichen Aspekten

Matthias Arndt (Rechtsanwalt)



Das Ende der Abfalleigenschaft ist auf europäischer Ebene in Art. 6 AbfRRL (Abfallrahmenrichtlinie), in Deutschland fast wortgleich in § 5 KrWG (Kreislaufwirtschaftsgesetz) geregelt. Der europäische Gesetzgeber hat für verschiedene Bereiche Verordnungen zur Bestimmung des Endes der Abfalleigenschaft bereits erlassen (Verordnung (EU) Nr. 333/2011 des Rates vom 31.03.2011 betreffend bestimmte Arten von Schrott, Verordnung (EU) Nr. 1179/2012 der Kommission vom 10.12.2012 betreffend Bruchglas und Verordnung (EU) Nr. 715/2013 der Kommission vom 25.07.2013 betreffend bestimmte Arten von Kupferschrott). Weitere Verordnungen sollen folgen (betreffend Papier, Komposte u. a.).

### Abfallrechtliches Pflichtenverhältnis

Das Abfallende ist erst erreicht, wenn relevante Rechtspflichten erfüllt sind und damit das abfallrechtliche Pflichtenverhältnis beendet ist (Petersen, in: Jarass/Petersen (Hrsg.), Kreislaufwirtschaftsgesetz, München 2014, § 5 Rn. 10; BVerwG, Urt. v. 14.12.2006 - 7 C 4/06 (OVG Magdeburg), NVwZ 2007, 338). Das gilt auch bei der erstmaligen Gewinnung neuer Rohstoffe aus Abfällen (z. B. Biogas aus Abfällen).

Beim Recycling gemäß § 3 Abs. 25 KrWG endet die Abfallverwertung, wenn die Eigenschaften der gewonnenen Stoffe mit den Eigenschaften der zu substituieren-

den Primärrohstoffe identisch oder vergleichbar sind und ein Auftreten abfalltypischer Gefahrenlagen damit ausscheidet (Schink, in: Schink/Versteyl (Hrsg.), KrWG, Berlin 2012, § 5 Rn. 27; BVerwG, aaO.).

Nach § 5 Abs. 1 KrWG ist für das Ende der Abfalleigenschaft das Durchlaufen eines Verwertungsverfahrens erforderlich, wozu auch ein Recyclingverfahren zählen kann. Gemäß Erwägungsgrund 22 AbfRRL kann für das Erreichen des Endes der Abfalleigenschaft ein Verwertungsverfahren auch in der bloßen Sichtung des Abfalls bestehen, um nachzuweisen, dass er die Kriterien für das Ende der Abfalleigenschaft erfüllt. Es wird allerdings von Behörden die Auffassung vertreten, dass ein Verwertungsverfahren durch Sichtung nicht abgeschlossen werden kann, ohne dass abfallrechtlich konkretisierte Pflichten zuvor „aufgelöst“ sind (Änderung des Entsorgungsnachweises u. a.).

Darüber hinaus werden in § 5 Abs. 1 KrWG Anforderungen an die Verwertungsprodukte gestellt: Verwendung für bestimmte Zwecke (Nr. 1), Markt oder Nachfrage (Nr. 2), Erfüllung der technischen und rechtlichen Anforderungen für die Zweckbestimmung (Nr. 3) sowie insgesamt keine schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt (Nr. 4). Teilweise wird angenommen, die Zulässigkeit des Einsatzes solcher Verwertungsprodukte in einer nach Immissionsschutzrecht genehmigten Anlage indiziere die Erfüllung der Voraussetzungen des § 5 Abs. 1 Nrn. 3 und 4 KrWG (Schink, aaO., § 5 Rn. 38). Es sind zudem Kriterien für das Ende der Abfalleigenschaft entwickelt worden: Beseitigung des abfalltypischen Gefährdungspotentials, positiver Marktpreis, verbindliche Abnahme- und Lieferverträge u. a..

Durch § 5 KrWG soll die mögliche Vorverlagerung des Verwertungsverfahrens normativ abgesichert werden (Versteyl, in: Versteyl/Mann/Schomerus, KrWG, München 2012, § 5 Rn. 2).

Eine Vorverlagerung des Endes der Abfalleigenschaft wurde dagegen in folgenden Gerichtsentscheidungen noch verneint:

- BVerwG, Urt. v. 19.11.1998 – 7 C 31/97 (VGH Mannheim): Pappenlumpen (Alttextilien), NVwZ 1999, 1111;
- BVerwG, Urt. v. 14.12.2006 – 7 C 4/06 (OVG Magdeburg): Klärschlammkompost, NVwZ 2007, 338;
- BVerwG, Beschluss v. 14.08.2007 – 7 B 42/07 (OVG Koblenz): Frittierfette.

Nach dem Klärschlammkompost-Urteil des BVerwG liegt das Abfallende nicht schon bei der Gewinnung des Materials als vorbereitendem Verwertungsverfahren, sondern erst bei dessen Verwendung vor, d. h. beim Auf- bzw. Einbringen von Klärschlammkompost in geeignete Böden.

### Kreislaufwirtschaftsgesetz

Innerhalb des gesetzlichen Rahmens nach § 5 KrWG ist es weitgehend eine unternehmerische Entscheidung, mit Stoffen oder Gegenständen im Abfallbereich zu verbleiben, oder - gegebenenfalls verbunden mit technischen Änderungen an der Anlage - in den Produktbereich (Wirtschaftsgut) zu wechseln. Dabei ist zu bedenken, dass zwei völlig unterschiedliche Rechtsbereiche betroffen sind. Folgewirkungen in angrenzenden Rechtsbereichen sind möglich (Düngemittelrecht u. a.). In einigen Fällen erweist sich ein Wechsel in den Produktbereich als vorteilhaft, in anderen Fällen ist der Verbleib im Abfallrecht vorzuziehen.

## Die REACH-Verordnung

Im Produktbereich finden das Chemikalienrecht (REACH-VO, CLP-VO u. a.) sowie die zivilrechtliche Produkthaftung Anwendung. Im Abfallbereich sind etwa das Nachweisverfahren und die Registerpflichten, bei der grenzüberschreitenden Abfallverbringung unter Umständen das Notifizierungsverfahren von Bedeutung. Ein Wechsel des Umgangs mit Produkten oder Abfällen in der Anlage kann baurechtliche bzw. immissionsschutzrechtliche Konsequenzen haben (Genehmigungsbedürftigkeit der Anlage, Auflagen u. a.). Ein Wechsel sollte mit der für die Anlage zuständigen Behörde abgestimmt werden, um nicht das Risiko eines Bußgeld- oder Strafverfahrens einzugehen (z. B. wegen unerlaubten Umgangs mit Abfällen nach § 326 StGB).

Im Verlauf des „Innovationsforums Hydrothermale Prozesse“ wurde das Anliegen geäußert, die rechtliche Bedeutung der Zertifizierung von HTC-Kohle als Produkt zu stärken, um dadurch gerichtliche Verfahren zur Abgrenzung von Abfall und Produkt (Wirtschaftsgut) oder zur Genehmigungsbedürftigkeit von Anlagen zu vermeiden, den Marktwert der HTC-Kohle zu steigern u. a.

Abfall im Sinne der Richtlinie 2006/12/EG gilt nach Art. 2 Abs. 2 REACH-VO nicht als Stoff, Zubereitung oder Erzeugnis im Sinne des Art. 3 REACH-VO (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur usw.). Nach Durchlaufen eines abfallrechtlichen Verwertungsverfahrens entstandene Stoffe müssen

vor einer Vermarktung nach REACH gegebenenfalls registriert werden (Hofmann, in: Schmehl (Hrsg.), GK-KrWG, Köln 2013, § 5 Rn. 9). Für Sekundärstoffe entfällt eine Registrierungspflicht nur bei Identität mit den Ausgangsstoffen (Fluck, AbfallR 2007, 14, 18). Weitere Ausnahmen von der Registrierungspflicht sind in Art. 2 Abs. 7 REACH-VO genannt. So sind z. B. chemisch nicht veränderte Naturstoffe von der Registrierungspflicht ausgenommen, soweit sie bestimmte Gefahrstoffkriterien nicht erfüllen (Köck, Beiträge zur Bioökonomie, Recht und Politik, Stand 9/2014, 1).

Für Recyclingprodukte ist die Erfüllung der Anforderungen von REACH in der Regel schwieriger als für Nebenprodukte, weil die Herkunft der Abfälle und damit auch die Inhaltsstoffe schwerer identifizierbar sind (Petersen, aaO., § 5 Rn. 7). Es wird angenommen, dass die AbfRRL und die REACH-VO nicht aufeinander abgestimmt sind (Schink, aaO., § 5 Rn. 48).

Eine bessere Verzahnung der beiden Rechtsbereiche, aber auch eine verlässliche Information der in der Praxis mit der Abgrenzung zwischen Abfall und Produkt befassten Personen ist anzustreben.

### KONTAKT

Dr. Matthias Arndt  
Rechtsanwalt  
Tschaikowskistraße 6  
04105 Leipzig  
[www.kanzlei-dr-arndt.de](http://www.kanzlei-dr-arndt.de)

Diese Publikation entstand im Rahmen des Projektes  
„Innovationsforum Hydrothermale Prozesse“ gefördert durch Mittel  
des



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



**Herausgeber:**

Marco Klemm, Romann Glowacki, Michael Nelles  
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH  
Torgauer Straße 116  
04347 Leipzig  
Tel.: +49 (0)341 2434-112  
Fax: +49 (0)341 2434-133  
info@dbfz.de  
www.dbfz.de

**Redaktion:** Angela Gröber, Kati Görsch

**Bilder:** Urheberrechtsnachweis am Bild verzeichnet

**Layout/Satz:** Steffen Kronberg, Angela Gröber

**Druck:** se Druck, Leipzig

**ISBN: 978-3-9817707-3-5**

© 2015

Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Broschüre darf ohne die schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM.



Gefördert vom:

