



FOCUS ON

Hydrothermale Prozesse

Veredlung wasserreicher, biogener Stoffströme



FOKUSHEFT

Energetische Biomassenutzung

Inhalt



Über die Erfahrungen beim Errichten einer HTC-Demonstrationsanlage in Halle-Lochau lesen Sie ab Seite 13



Die hydrothermale Carbonisierung bietet die Möglichkeit, biogene Reststoffe in einen homogenen Brennstoff umzuwandeln. Im Forschungsprojekt FLUHKE wurde die Weiterverwendung mittels Flugstromvergasung untersucht. ab Seite 26



Am Beispiel von Biobrennstoffen aus hydrothormaler Carbonisierung (HTC) werden die Regelungen zum Ende der Abfalleigenschaft im geltenden Kreislaufwirtschaftsrecht vorgestellt... ab Seite 68

Grußwort	3
Hydrothermale Prozesse – Veredlung und Wertschöpfung wasserreicher biogener Stoffströme M. Klemm, R. Glowacki	4
Wasser – Eine magische Zutat A. Kruse	8
Vom Labor zur Demonstration R. Blümel	13
HTC - eine wirtschaftliche Erfolgsgeschichte Interview mit M. Buttman	16
Reststoffpotenziale für hydrothermale Prozesse A. Brosowski	19
Verringern, Verwerten, Entsorgen B. Wirth, J. Mumme	22
Flugstromvergasung von Biokohlen aus der HTC L. Briesemeister, D. Siemon, S. Fendt, H. Spliethoff	26
HTC-Kohle in Kleinfeuerungsanlagen T. Zeng, J. Khalsa, V. Lenz	31
Klimaneutraler Brennstoff für Kraftwerke J. Köchermann	36
Kraftstoffkomponenten aus hydrothermalen Verfahren A. Martin, U. Armbruster, K. Andersen, M. Windt, D. Meier	38
Wunderkind hydrothormaler Prozess T. M. Kläusli	42
Holzaufschluss für die Chemikalienproduktion M. Leschinsky, M. Buchmann	45
Plattformchemikalien aus Lignocellulose J. Köchermann, R. Nitzsche, A. Gröngroft	51
Konversion zu flüssigen Energieträgern und Chemikalien M. Kröger, N. Wilde	56
HTP-Produkte als Funktionskohlenstoff C. Rodriguez Correa, A. Kruse	60
Hydrothormaler Schadstoffabbau B. Weiner, G. Riedel, R. Köhler, J. Pörschmann, F.-D. Kopinke	64
Ressourceneffizienz in der Bioökonomie E. Gawel, G. Ludwig, N. Pannicke	68
Zum Ende der Abfalleigenschaft M. Arndt	71
Impressum	74

Grußwort

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.

In dem von Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) initiierten Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“ wurden wichtige Grundlagen für die Weiterentwicklung und marktgängigen Anwendung hydrothormaler Prozesse gelegt. Ein Beispiel ist die Strategie für kommunale Biomasse, die die Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft versucht hat, mit ihrer integrierten Verwertungsanlage im Demomaßstab umzusetzen. Das ambitionierte Vorhaben macht einmal mehr deutlich, dass sowohl Optimierungen in der Anlagentechnik wie auch in den flankierenden rechtlichen Rahmenbedingungen notwendig sind.

Das Fokusheft „Hydrothermale Prozesse“ vereint Artikel zu Anwendungen im Bereich Energieträger, wie beispielsweise in der Flugstromvergasung, sowie in Bereich der Chemikalienproduktion oder der Umsetzung von biogenen Reststoffen zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Ziel ist es, das Wissen über die hydrothermalen Prozesse zu bündeln und den vielen Unwägbarkeiten bei der Markteinführung der neuen Technologie gemeinsam zu begegnen.

Wir bedanken uns bei den Autoren für Ihr engagiertes Einbringen in die Entwicklung hydrothormaler Prozesse, die einen zukunftsreichen Ansatz für eine stoffliche und energetische Wertschöpfung aus Biomasse bieten.

Ich wünsche Ihnen eine spannende und erkenntnisreiche Lektüre!



Dr. Ing. Marco Klemm
AG-Leiter Chemische
Biomasseveredelungsverfahren,
DBFZ

Hydrothermale Prozesse

Veredlung und Wertschöpfung wasserreicher, biogener Stoffströme

Marco Klemm, Romann Glowacki (DBFZ)

© DBFZ

Hydrothermale Prozesse zeichnen sich durch eine große Anwendungsbreite zur Veredelung nasser biogener Stoffströme in feste, flüssige oder gasförmige Kohlenstoffträger aus. Das Spektrum der nutzbaren Rest- und Abfallstoffe ist groß: So können Gülle und Gärreste ebenso eingesetzt werden wie Klärschlamm oder kommunale Bioabfälle oder auch Straßenbegleitgrün. (Übersicht auf S. 18)

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.

Ziel anwendungsorientierter Forschung ist es, durch ein innovatives Verfahren neue Produkte oder Dienstleistungen zu kreieren und den Zugang zum Markt vorzubereiten. Den Grundstein für das Upscaling vom Labor in die industrielle Anwendung haben u. a. auch Projekte aus dem BMWi-Förderprogramm "Energetische Biomassenutzung" gelegt. In einem 2015 initiierten Netzwerkprozess im Rahmen des BMBF-Innovationsforums „Hydrothermale Prozesse“ wurden vier Anwendungsfelder benannt und die Einsatzgebiete von Produkten aus hydrothermalen Prozessen spezifiziert (Tab. 1).

- Energieträger und Brennstoffe,
- Chemie und Kraftstoffe,
- Werkstoffliche Anwendungen,
- Klärschlammverwertung und organische Reststoffe.

Die „Hydrothermale Carbonisierung (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 Veredlungsschritt verstanden, aus biogenen Reststoffen im Sinne einer Kreislaufwirtschaft neue Produkte zu gewinnen.

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. Braunkohle hat

Tabelle 1: Anwendungsfelder hydrothermalen Prozesse

Anwendungsfeld	Spezifizierung der Wertschöpfungskette
Energieträger und Brennstoffe	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ersatzbrennstoffe in der Zementindustrie (stofflich-energetische Nutzung) 2. CO₂-neutraler Brennstoff in Stahl- und Gießereiindustrie <ol style="list-style-type: none"> a) Einblaskohle (PCI) b) Hüttenkoks c) Spezialkohlen: Abdeck- und Schaumkohlen 3. Brennstoff in Großkraftwerken (Mitverbrennung) 4. Ersatzbrennstoffe für industrielle Feuerungen 5. Brennstoff in Kleinanlagen 6. Brennstoff für Anlagen nach EEG
Klärschlammverwertung und organische Abfälle	<ol style="list-style-type: none"> 7. Klärschlammverwertung mit dem Ziel stofflicher Nutzung (Düngemittel, insbes. Phosphordünger) und energetischer Nutzung (aschereiche Brennstoffe) <ol style="list-style-type: none"> a) Düngemittel auf Phosphorbasis b) Brennstoff in der Zement-, Ziegel-, Grobkeramik- oder Energieindustrie 8. Einsatz in der Asphalt-Herstellung
Chemie und Kraftstoffe	<ol style="list-style-type: none"> 9. Kraftstoffherzeugung mittels hydrothermalen Verflüssigung aus Reststoffen von Bioraffineriestandorten 10. Herstellung von Chemikalien auf Basis von Hydrolysaten zuckerreicher Fraktionen oder Holz
Werkstoffliche Anwendungen	<ol style="list-style-type: none"> 11. Einsatz von hydrothermal modifizierten Partikeln als Füllstoff oder Faser zur Verwendung im Außenbereich 12. Hydrothermal erzeugte Partikel im 3D-Druck. 13. Hydrothermale Carbonisate als Katalysatorträger, z. B. im Bereich der Aktivkohlefilter

dagegen einen Brennwert von 18 bis 20 MJ/kg. Für die HTC-Kohle gibt es aber derzeit noch keine Zulassung als Regelbrennstoff. Diese kann HTC-Kohle nur erhalten, wenn sie ihren Abfallstatus verliert (siehe Beitrag auf S. 67).

HTC-Kohle ist attraktiv für Abnehmer, die ihre Treibhausgasemissionen reduzieren müssen. Die Nachfrage 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

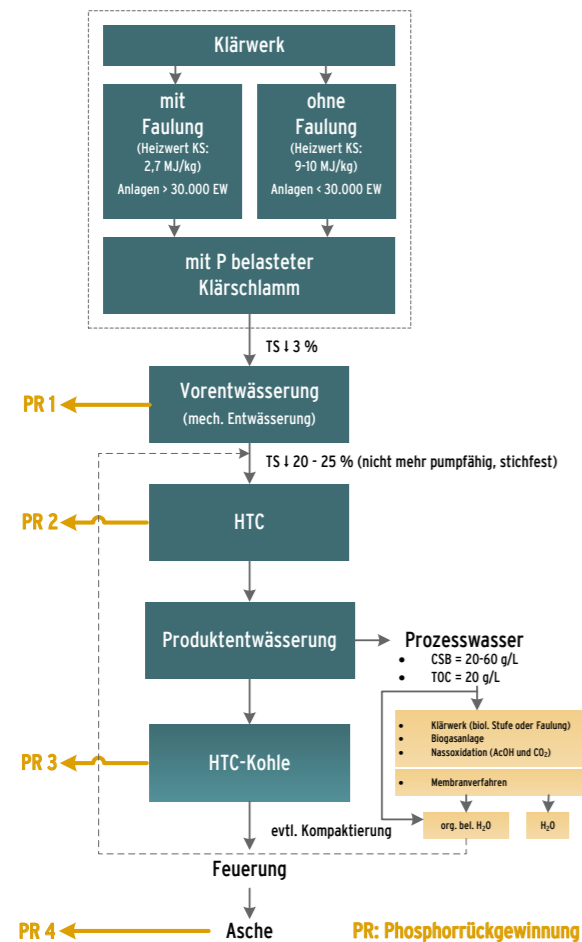


Abbildung 1: Wertschöpfungskette am Beispiel von Klärschlamm

Besonderer Innovationsdruck lastet auf den Klärschlammverwertern. 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, Aussage LAV 2015). Der Energieerzeuger Vattenfall schätzt die notwendige Kapazitätserweiterung auf 50 % (Aussage F. Mielke, Vattenfall 2015). 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 hydrothermale Prozesse. Darüber hinaus ist in Klärschlämmen Phosphor enthalten, ein begrenzt verfügbares Element und wichtiger Nährstoff, bei dem Deutschland zu nahezu 100 % importabhängig ist.

Klärschlämme fallen dezentral in Kläranlagen 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.

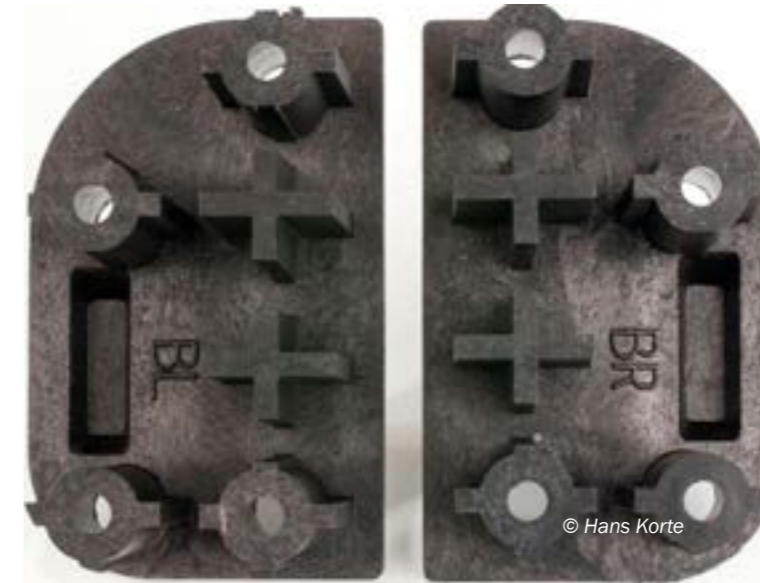
Die Idee einer Klärschlammbioraffinerie

Für eine angestrebte Vollverwertung von Klärschlamm wird der (belastete) Klärschlamm hydrothermal carbonisiert. Nach oder besser noch während des Prozesses kann simultan Phosphor extrahiert (Abb. 1) und in ein Düngemittelprodukt überführt werden. 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



Produktmuster kohlegefüllter Kunststoffe, hier: Palettenfüße

nehmen. Dabei 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 Vereinfachung von Begrifflichkeiten ist in der Branche 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. 47). 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, 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 Katalysatoren. 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, 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 sowie Modell- und Prototypenherstellung angesiedelt werden.



Wasser - Eine magische Zutat

Pflanzen enthalten Wasser. Dieser Bestandteil hilft, Biomasse umzuwandeln sowie unterschiedliche Produkte herzustellen.

Andrea Kruse (Universität Hohenheim)

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 Lösungsmittel 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 makro-

skopisch 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 Upgrading“ 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, abhängig 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

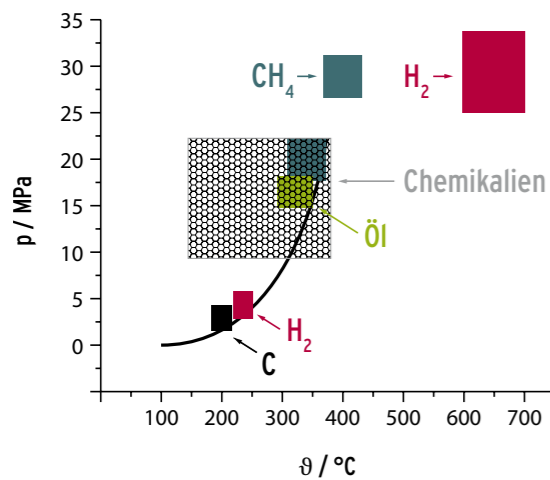
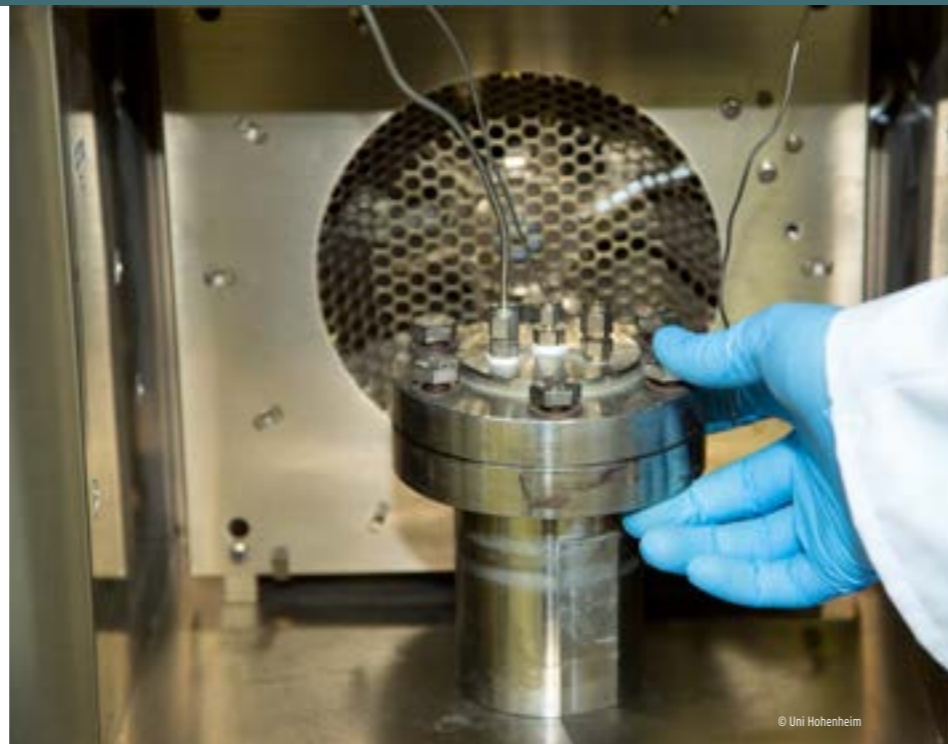


Abbildung 1: Übersicht über hydrothermale Verfahren (ähnlich in [Kruse & Dahmen 2014]).



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).

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. Die besondere Eigenschaft des Wassers besteht auch aus einem erhöhtem Ionenprodukt, das für eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit durch Katalyse verantwortlich ist. (Kruse & Dinius 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).

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

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



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.; DANIUS, 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, 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 Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Verbundprojektes am Beispiel der Umwandlung biogener Reststoffe in einen Biobrennstoff untersucht. Mit Hilfe eines Laborautoklaven 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 Engagement 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 Verwertungsstrategie 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 Standortuntersuchung“, 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 Deponiegasver-

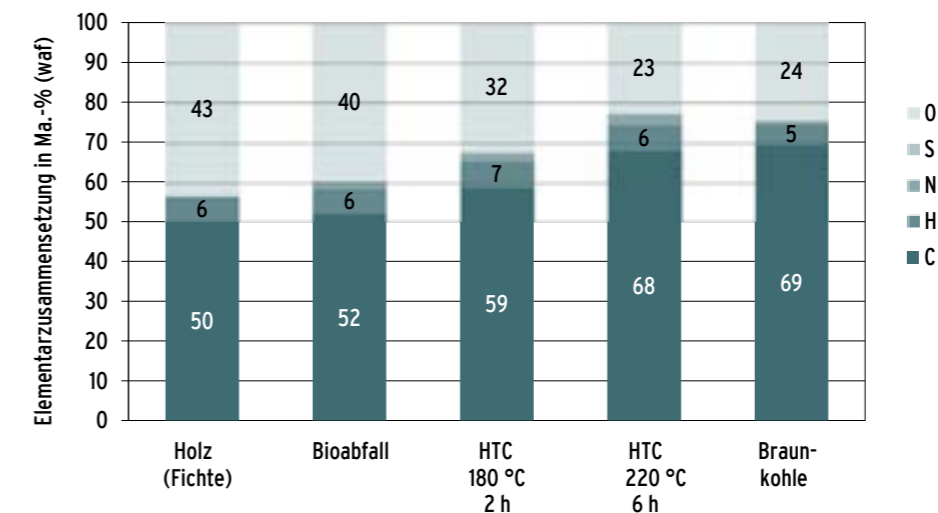


Abbildung 1: Elementarzusammensetzung der HTC-Kohle; wasser- und aschefrei (Clemens et al. 2013)

wertungsanlage entstanden. Die dort aus den BHKWs anfallende Wärmeenergie wird mittels Abgaswärmetauschern und eines Thermalölkreislaufes 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 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 2015 erfolgte vor Ort eine erfolgreiche TÜV-Abnahme der HTC-Anlage Art.coal 3000k.

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 m² 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).

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.

PROJEKT 03KB049
HTC - Integrierte Verwertungsanlage
und Strategie für Kommunale Biomasse



Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH
Andreas Clemens
E-Mail: andreas.clemens@dbfz.de

Hallesche Wasser und Stadtwirtschaft GmbH
Falko Kietzmann
E-Mail: falko.kietzmann@hws-halle.de

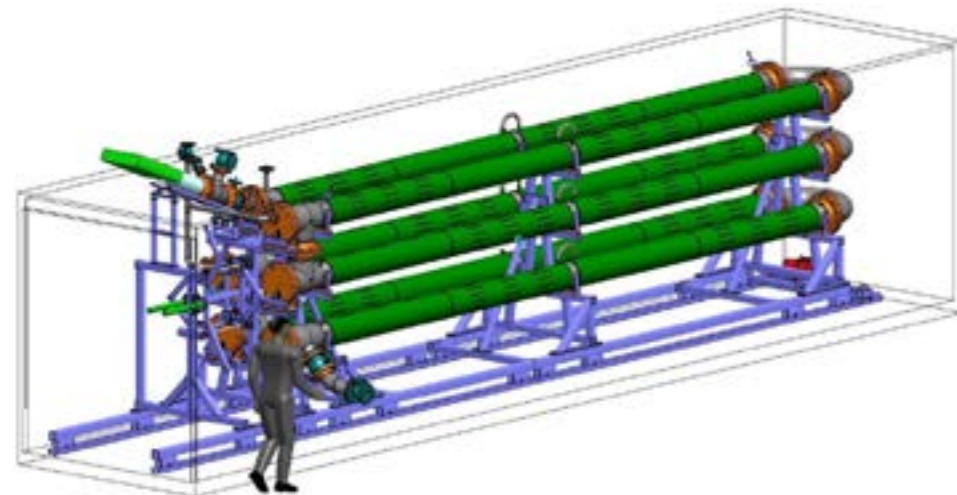
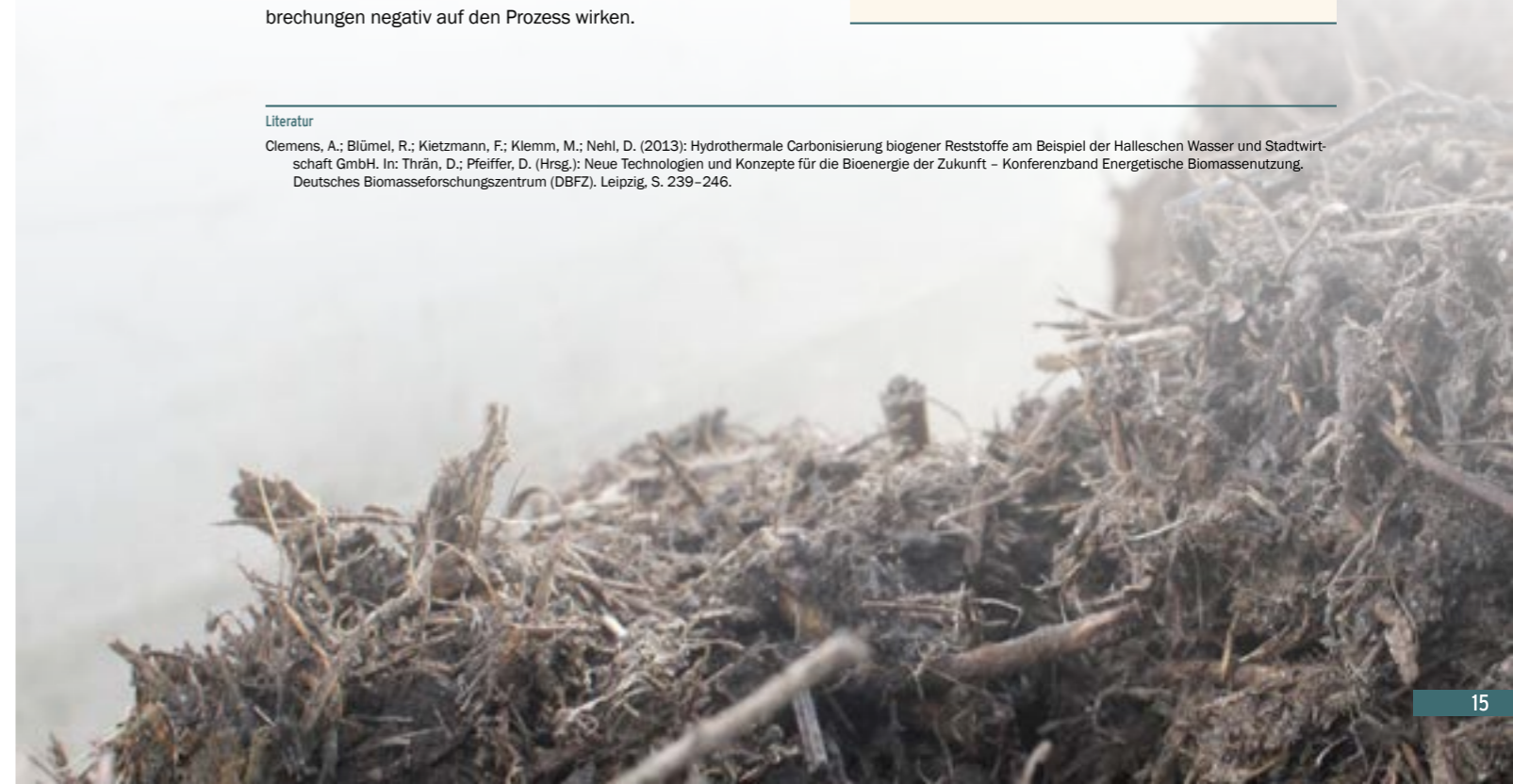


Abbildung 2: Skizze des Rohrreaktors der HTC-Anlage

Literatur

Clemens, A.; Blümel, R.; Kietzmann, F.; Klemm, M.; Nehl, D. (2013): Hydrothermale Carbonisierung biogener Reststoffe am Beispiel der Halleschen Wasser und Stadtwirtschaft GmbH. In: Thrän, D.; Pfeiffer, D. (Hrsg.): Neue Technologien und Konzepte für die Bioenergie der Zukunft – Konferenzband Energetische Biomassenutzung, Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), Leipzig, S. 239–246.



HTC - eine wirtschaftliche Erfolgsgeschichte

Die sichere Entsorgung von Klärschlamm ist ein weltweit drängendes Problem, das aufgrund wachsender Umweltaforderungen mit stetig steigenden Kosten verbunden ist. Gleichzeitig bietet Klärschlamm ein enormes Potenzial zur Erzeugung erneuerbarer Energie und zur Rückgewinnung wertvoller Nährstoffe zur Pflanzendüngung.



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

Herr Buttmann, 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. Buttmann: 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. Buttmann: 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. Buttmann: 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. Buttmann: 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. Buttmann: In vielen Ländern wird zukünftig die traditionelle Entsorgung des Klärschlamms 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. Buttmann: 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 Klärschlammfaulung 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.

Können Sie schon Klärwerksbetreiber oder -entsorger von Ihrer Technologie überzeugen?

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



© TerraNova Energy GmbH

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 & Pfeiffer 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

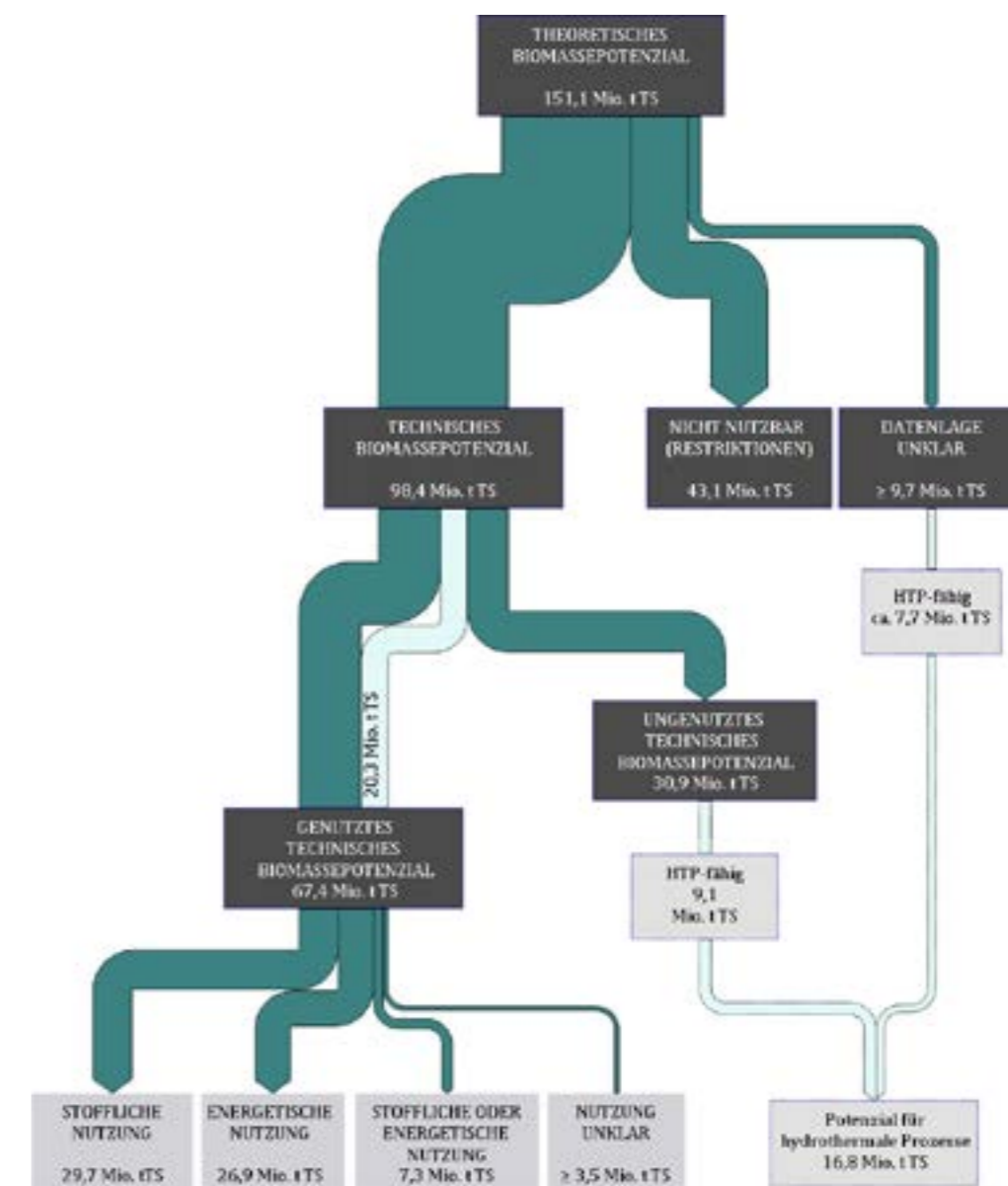


Abbildung 1: Stoffstrom von 93 Einzelbiomassen aus dem Bereich Rest- und Abfallstoffe (nach Brosowski et al. 2015)

Tabelle 1: Berücksichtigte Einzelbiomassen

Biomasse	HTP-fähig	Biomasse	HTP-fähig	
Landwirtschaftliche Nebenprodukte	Winterzwischenfrucht	keine Potenzialdaten	Bioabfall (braune Tonne)	ja
	Sommerzwischenfrucht	keine Potenzialdaten	Biogener Anteil Hausmüll	ja
	Reststoffe Gemüsebau	ja	Grünabfall	ja
	Rübenblätter	ja	Alltextilien	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	Alt Speiseöl 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	Nassschnitzel (Zuckerproduktion)	ja
	Waldrestholz (Laub)	nein	Tabakreste	ja
	Rinde	nein	Kaffee- und Teereststoffe	ja
	Sägenebenprodukte	nein	Reststoffe aus Brennereien	ja
	Hobelspäne	nein	Beifang & Fischreste	ja
	Schwarzlauge	nein	Trockenschnitzel (Zuckerproduktion)	ja
	Sonstiges Industrierestholz	nein	Rübenkleinteile (Zuckerproduktion)	ja
	Altholz	nein	Gemüsereste	ja
			Obstreste	ja
Reststoffe von sonstigen Flächen	Halmgut Grünanlagen	ja	Kartoffelschalen	ja
	Holz Grünanlagen	nein	Reststoffe Süßwarenproduktion	ja
	Halmgut Friedhofsflächen	ja	Reststoffe Mischfutterproduktion	ja
	Holz Friedhofsflächen	nein	Reststoffe Chemie-, Pharma-, Hefeindustrie	ja
	Halmgut Heideflächen	ja	Malzkeime etc.	ja
	Holz Heideflächen	nein	Reststoffe Wein & Sekt	ja
	Halmgut Obstplantagen	ja	Reststoffe Fertigerichtproduktion	nein
	Holz Obstplantagen	nein	Glycerin Biodieselproduktion	nein
	Halmgut Weinbauflächen	ja	Reststoffe Stärkeproduktion	ja
	Holz Weinbauflächen	nein	Pressschnitzel (Zuckerproduktion)	ja
	Halmgut Moorflächen	ja	Biertreber & Hefereste	ja
	Holz Moorflächen	nein	Reststoffe Tierverarbeitung	nein
	Straßenbegleitgrün	ja	Rückbrot	ja
	Straßenbegleitholz	nein	Reststoffe Bioethanolproduktion	ja
	Uferbegleitgrün	keine Potenzialdaten	Melasse (Zuckerproduktion)	nein
	Uferbegleitholz	nein	Reststoffe Milchverarbeitung	nein
	Bahnbegleitgrün	ja	Melasseschnitzel (Zuckerproduktion)	ja
	Bahnbegleitholz	nein	Reststoffe Mehlproduktion	ja
	Treibsel & Schwemmholz	nein	Reststoffe Ölmühlen	ja
	Wasserpflanzen	keine Potenzialdaten		
	LPM (Holz)	nein		



Tierische Exkremente sind für hydrothermale Prozesse geeignet und derzeit nicht vollständig in anderen Stoffströmen gebunden.

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 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.

LITERATUR

AGEB, A.E. (2015): Primärenergieverbrauch. Abgerufen am 07.09.2015 von <http://www.ag-energiebilanzen.de/6-0-Primaerenergieverbrauch.html>

BATIOZIRAI, B.; SWEETS, E. M. W.; FAUJ, 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.; THÄN, 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.; MAIER, 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.

SCHEFTELWITZ, M.; DANIEL-GROMKE, J.; RENSBERG, N.; DENISENKO, 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.

THÄN, D.; PREIFFER, D. (Hrsg.) (2013): Methodenhandbuch. Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte. Leipzig.

VIS, M.W.; VAN DEN BERG, D.; ANTILA, 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.

Verringern, Verwerten, Entsorgen



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 hydrothermalen und anaerober Prozesse gipfelt in einer vielversprechenden Synergie im Kontext kommunaler Abwasseraufbereitungsanlagen.

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

Behandlung von HTC-Abwässern in Kläranlagen und im Biogasprozess

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.

Erwünschte Nebenprodukte

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.

Herausforderungen beim Abwasser

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.

Verschiebung chemischer Gleichgewichte

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

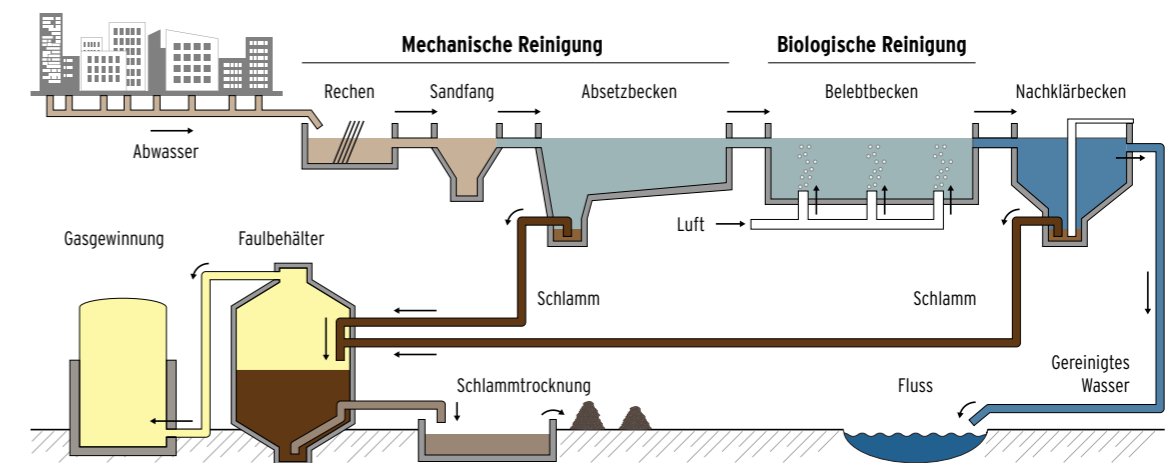


Abbildung 1: Reinigungsstufen und Biogaserzeugung einer konventionellen Kläranlage

gasförmigen, gelösten oder festen Zielprodukte aus dem Reaktionsgemisch. Weitere Faktoren wie die Rezyklierung des Prozesswassers führen darüber hinaus zur Verschiebung chemischer Gleichgewichtskonzentrationen. Durch Kondensationsprozesse sowie Wasch- und Spülvorgänge können weitere, sekundäre Abwässer entstehen. Diese können sich in ihrer Zusammensetzung stark vom primären Abwasser unterscheiden.

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.

Verringern, Verwerten, Entsorgen

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 handels-

Konventionelle Verfahren

Die etablierten biologischen, chemischen und physikalischen Verfahren der Abwasserreinigung (Abbildung 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



fähigen 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 Abbildung 2).

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.

Forschungsaufgaben

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.

Passgenau für die mehrstufige Abwasserreinigung

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 (Klärschlamm) und weitere Synergien (u. a. Hygienisierung). Jedoch gilt es zu prüfen, inwiefern erzeugte refraktäre organische Bestandteile zu Rückbelastungen der Abwasseranfertigungsanlage führen können. Es ist zu erwarten, dass sich der fortschreitende Stand der Erkenntnisse

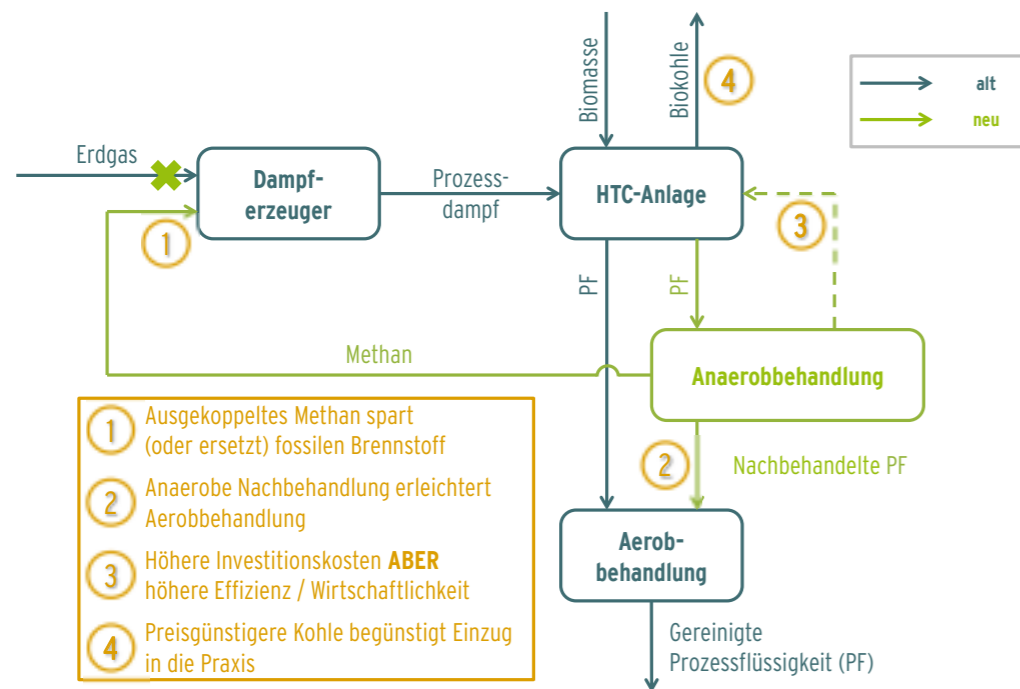


Abbildung 2: Darstellung möglicher Vorteile und Synergien einer anaeroben Behandlung von HTC-Prozessflüssigkeit (PF) als erster Schritt der Reinigungskaskade.

LITERATUR
 FETTING, J.; AUSTERMANN-HALUN, U.; LIEBE, H.; MEIER, J.F.; WICHERN, M. (2015): Ein Konzept zur Behandlung von Prozesswässern aus der Hydrothermalen 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.; FETTING, 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.

Flugstromvergasung von Biokohlen aus der HTC



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.

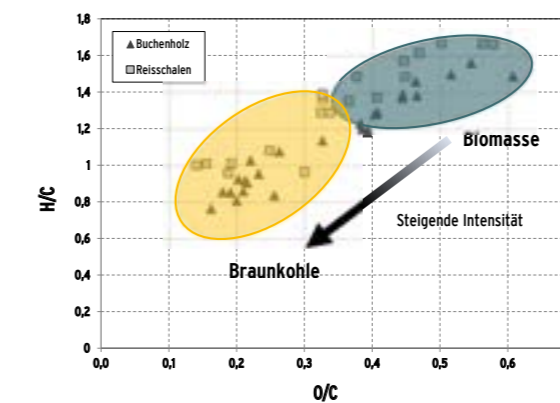
Die hydrothermale Carbonisierung – Upgrade von Biomasse

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 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 µm benötigt werden. Die Vorgänge während der Umwandlung lassen sich in Abbildung 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.

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 dem ökonomischen Faktor kann durch die zu entwickelnde Anlagentechnik der CO₂-Ausstoß im Vergleich zur Erzeugung mit Erdgas um über 80 % reduziert werden.

Ludwig Briesemeister (TU München), Dominik Siemon (SunCoal), Sebastian Fendt (TU München), Hartmut Spliethoff (TU München)



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).

Die mit der HTC-Anlage der Firma SunCoal (Abbildung 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, inhomogene 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 °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) an der Technischen Universität München wurde daher ein Flugstromvergaser im Technikumsmaßstab aufgebaut, mit dem Versuche unter industriennahen Bedingungen, jedoch in kleiner Leistungsgröße durchgeführt werden können (Kremling et al. 2015). Abbildung 3 zeigt eine Prinzipskizze des am LES entwickelten Flugstromvergasers.

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 (Abbildung 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 Förderereigenschaften 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 Bedingungen 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 CO₂-Einsparung bei der Strom- und Wärmebereitstellung erreicht werden. So können die CO₂-Emissionen im Vergleich zur Erzeugung mit Erdgas um über 80 % reduziert werden. Rechnerische CO₂-Vermeidungskosten liegen hierdurch deutlich unter 100 EUR/t CO₂ und sind damit deutlich kostengünstiger als viele geförderte Technologien aus dem Bereich der erneuerbaren Energien.



Abbildung 2: HTC-Anlage der Firma SunCoal Industries GmbH

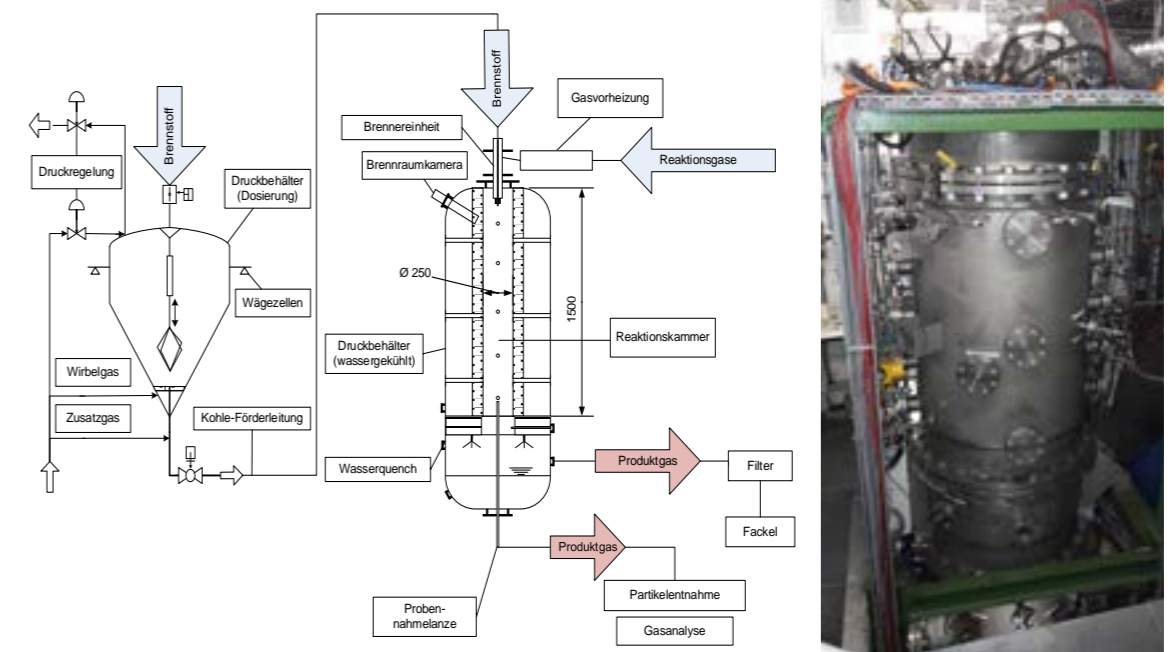


Abbildung 3: Prinzipskizze des neu entwickelten Flugstromvergasers (links), Flugstromvergaser im Technikum des LES (rechts)

HTC-Kohle in Kleinf Feuerungsanlagen

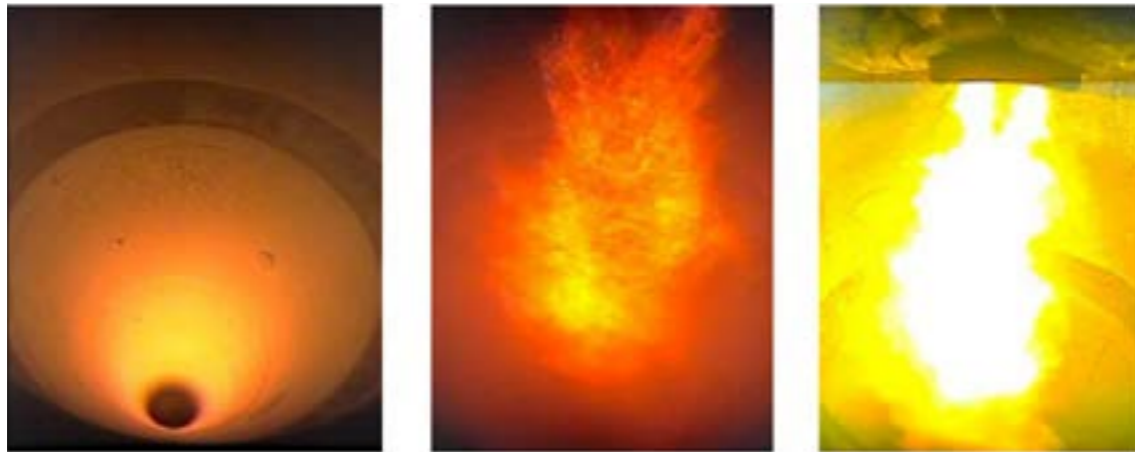


Abbildung 4: Bilder der Feuerraumkamera im Flammenbereich (links), bei Luftvergasung (Mitte) und Sauerstoffvergasung (rechts).

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.

PROJEKT 03KB074

FLUHKE - Flugstromvergasung mit Biokohlen aus der hydrothermalen Karbonisierung zur dezentralen Energiebereitstellung von Strom- und Wärme mit einem Motor-BHKW

TU München - Lehrstuhl für Energiesysteme
Ludwig Briesemeister
E-Mail: ludwig.briesemeister@tum.de

SCI SunCoal Industries GmbH
Dr.-Ing. Tobias Wittmann
E-Mail: wittmann@suncoal.com

Dominik Siemon
E-Mail: siemon@suncoal.com

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: Renewes Spezia.

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 derzeit 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 (2010) und TA Luft 2002.

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

¹ Grenzwerte bei der Typprüfung; ² Zulassung derzeit noch unklar; ³ 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 hochoxischer 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 Kleinf Feuerungsanlagen 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. 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.

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 Kleinf Feuerungsanlagen bereits sehr hoch war. Zur Herstellung der Laubpellets wurde das Roh-

material 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 (Schleuderer 2014).

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



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

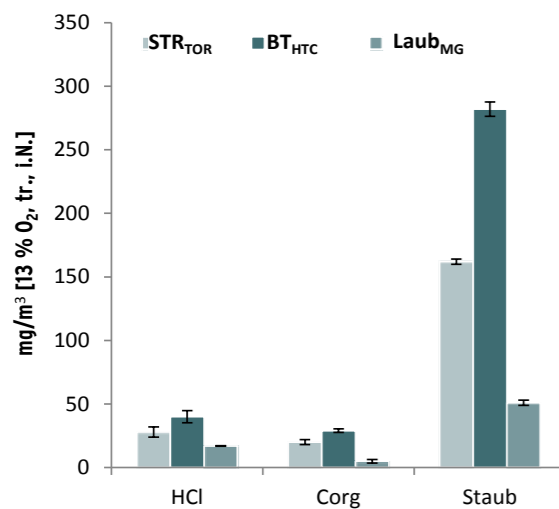
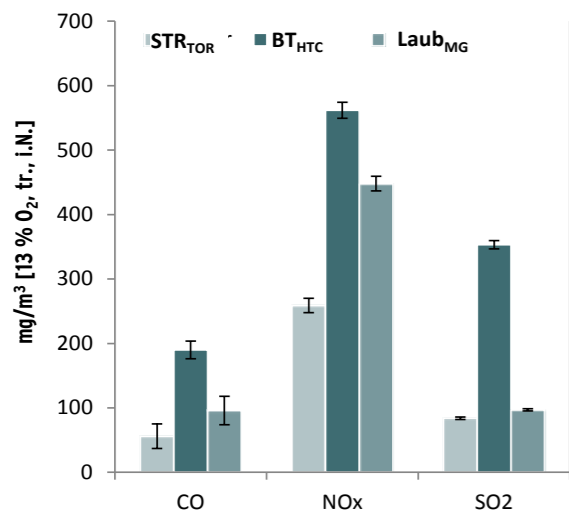


Abbildung 2: Verschlackungen in der Feuerraumasche während der Verbrennung von torrefizierten Strohpellets (STR_{TOR}), hydrothermal carbonisiertem Biertreber (BT_{HTC}) und mechanisch gewaschenen Laubpellets (Laub_{MG}).

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 _v	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	-	-

höchsten N- und S-Gehalte auf. Der S-Gehalt in Laub_{MG} (reduziert um 36 % durch den Vorbehandlungsschritt, Daten nicht in Tabelle 2) war geringfügig niedriger im Vergleich zu STR_{TOR}. Chlor und Kalium konnte nicht in BT_{HTC} nachgewiesen werden. Im Unterschied dazu wies STR_{TOR} die höchsten Gehalte an Chlor und Kalium auf. Für Laub_{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 Volllast verbrannt. BT_{HTC} und Laub_{MG} wurden in einer speziell für den Einsatz von Getreide und Holzpellets ausgelegten Rostfeuerung mit einer Nennwärmeleistung von 30 kW verbrannt. STR_{TOR} wurde in einem Multifuel-Kessel (50 kW) mit einer wassergekühlten Brennmulde und automatischen Ascheschieber eingesetzt. Bei der Verbrennung von BT_{HTC} und Laub_{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 STR_{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 CO, NO_x und SO₂ kann anhand der eingesetzten Brennstoffe BT_{HTC} > Laub_{MG} > STR_{TOR} eingeordnet werden. Die Emissionen liegen für CO zwischen 56 und 190 mg/m³, für NO_x zwischen 259 und 448 mg/m³ und für SO₂ zwischen 84 und 353 mg/m³. Bezüglich HCl, C_{org} und Gesamtstaub kann das Emissionsniveau entsprechend des eingesetzten Brennstoffes BT_{HTC} > STR_{TOR} > Laub_{MG} eingeordnet werden. Hierbei liegen die Emissionen für HCl zwischen 17 und 40 mg/m³, für C_{org} zwischen 5 und 20 mg/m³ sowie für Gesamtstaub zwischen 51 und 282 mg/m³ (Abbildung 3).

Abbildung 3: Mittelwerte und Standardabweichung der CO-, NO_x- und SO₂-Emissionen (oben) sowie der HCl-, C_{org}- und Gesamtstaub-Emissionen (unten) bei der Verbrennung von torrefizierten Strohpellets (STR_{TOR}), hydrothermal karbonisierten Biertreber (BT_{HTC}) und mechanisch gewaschenen Laubpellets (Laub_{MG}).

Dabei steigen mit höheren Anteilen an N und S im Brennstoff die Emissionen an NO_x und SO₂. Die höchsten Emissionen wurden bei der Verbrennung von BT_{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 BT_{HTC} im Vergleich zu Laub_{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-Bio- kohle 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 BT_{HTC} im Vergleich zu anderen modifizierten Brennstoffen (hier STR_{TOR} und Laub_{MG}) störungsfrei und gleichmäßig einer thermischen Verwertung zugeführt werden kann, die Grenzwerte der 4. BImSchV jedoch zum Teil überschritten werden. Daher kann geschlussfolgert werden, dass BT_{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
Thomas Zeng
E-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.; Oberberger, I.; Kanizian, 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 (EFB) 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.
- Schliederer, 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.

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

„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 CO₂-Zertifikatspreise ergeben.“



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

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.

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 Emissionshandels-gesetz. Für die Kraftwerksbetreiber lassen sich Zusatzerlöse 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. Auch ist ein Einsatz in der Hütten- und Gießereindustrie denkbar.

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.

Kraftstoffkomponenten aus hydrothermalen Verfahren

Hydrothermale Deoxygenierung von Pyrolyseöl in nahekritischem Wasser



© TI - Johann Heinrich von Thünen-Institut

Das Verbundvorhaben „BioKW - Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser“ hat untersucht, ob Pyrolyseöle effizient deoxygeniert werden können.

Andreas Martin (LIKAT Rostock), Udo Armbruster (LIKAT Rostock), Kjeld Andersen (CLC Mehlbeck), Michael Windt (Thünen-Institut Hamburg), Dietrich Meier (Thünen-Institut Hamburg)

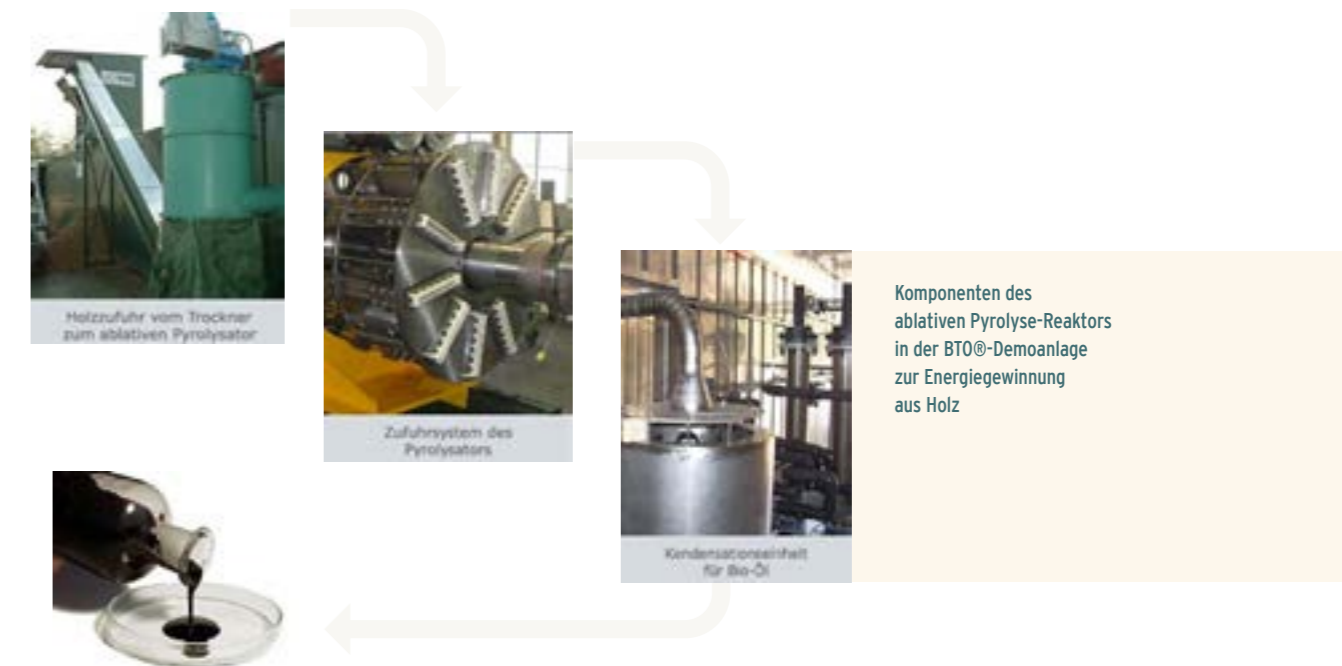
Die Verknappung von fossilen Energieträgern wie Erdöl oder Erdgas erfordert die Erschließung neuer Ressourcen für die Gewinnung von erneuerbaren Energieträgern und Rohstoffen für die Stoffwirtschaft. Hier sind insbesondere die Bemühungen zur Nutzung biogener Rohstoffe für die Bereitstellung von Kraftstoffen, trotz aller bislang zu verzeichnenden Schwierigkeiten und Nachteile, zu nennen.

Biomasse enthält bei einer formalen Zusammensetzung von $CH_{1.4}O_{0.6}$ üblicherweise 40–44 Gew.-% Sauerstoff in der Trockenmasse. Im Forschungsprojekt „BioKW - Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser“ wurde der Frage nach einer effektiven Entfernung dieses hohen Sauerstoffanteils (Deoxygenierung) nachgegangen, um Komponenten für flüssige Kraftstoffe bereitzustellen. Stand der Technik ist einerseits die Mitverarbeitung von Pflanzenöl und/oder Biodiesel als Biokraftstoffe der ersten Generation in Raffinerien (Mitraffination, co-refining [FNR 2010]),

diverse Großversuche haben bereits stattgefunden. Die finnische Neste Oil geht andererseits den direkten Weg der hydrierenden Entfernung von Sauerstoff aus Pflanzenöl zu sogenanntem „Hydrogenated Vegetable Oil“ (HVO) (Neste 2014). Alle diese Verfahren dienen der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, allerdings meist unter Einsatz von zusätzlichem Wasserstoff. Dieser wird heutzutage fast ausschließlich aus Erdgas oder schweren Rückständen aus der Erdöldestillation über das Dampfreformieren (steam reforming) und die nachfolgende Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGS) unter hohem Primärenergieaufwand gewonnen. Das letztendlich freierdende CO_2 belastet unsere Klimabilanz zusätzlich.

Sauerstoff ausschleusen

Das in heißem Hochdruckwasser ablaufende hydrothermale CLC-Verfahren (Catalytic Liquid phase Conversion) liefert nachweislich Kohlenwasserstoffe im Kraftstoffbereich ohne starke Koks- und Teerbildung neben einer



Pyrolyseöle bestehen aus einer Vielzahl (ca. 220 identifiziert) organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Carbonsäuren, Aldehyde, Alkohole, Ketone, Phenole, Lactone, Pyrane, Furane etc. sowie ligninstämmige oligomere Moleküle.



Pilotanlage zur hydrothermalen Deoxygenierung von Pyrolyseöl

geringeren Menge von CO₂ als vergleichbare Verfahren. Die Besonderheit des Verfahrens liegt darin, dass der Sauerstoff im Einsatzmaterial mittels in situ generierten Wasserstoffs und Wasserbildung ausgeschleust wird. Kohlenwasserstoffhaltige Produktgemische mit niedrigen Sauerstoffgehalten werden erhalten. Die Beimischung fester Biomasse (z. B. Lignin oder Baumrinde) bietet neben dem heißen Hochdruckwasser eine zusätzliche Wasserstoffquelle für die Deoxygenierung. Das CLC-Verfahren stellt eine innovative Lösung zur hydrothermalen Umwandlung schwerer Öle, organischer Reststoffe jeglicher Art und Biomassen dar. Das Verfahren ist sehr robust gegenüber wechselnden Einsatzstoffen und hocheffizient hinsichtlich der erzielbaren Deoxygenierungsgrade (Andersen 1989). Die Zielsetzung unserer Arbeiten bestand in der Untersuchung der hydrothermalen Deoxygenierung von sogenanntem Bioöl aus der Pyrolyse von Holzabfällen (Pyrolyseöl) in nahekritischem Wasser (IEA 2011).

Effiziente Alkalisierung

In dem „BioKW“-Verbund-Forschungsvorhaben (2011-2014) wurden deshalb gemeinsam von akademischen Einrichtungen und verschiedenen KMU Untersuchungen zur Möglichkeit der wasserstoff-unabhängigen Deoxygenierung zur Veredelung von Bioöl aus der Pyrolyse von Holz durchgeführt. Die hierfür gebaute kontinuierliche Technikumsanlage (IEA 2011) basiert auf dem CLC-Prinzip. Der Druckreaktor (1 Liter Volumen) ist mit tablettiertem Zirkonoxid gefüllt (ca. 3×3 mm) und wird mit dem mit Kaliumcarbonat alkalisierten wässrigen Pyrolyseöl (3,3 Gew.-%) beschickt. Die Alkalisierung ist eine sehr effiziente Methode zur Neutralisation der zumeist stark sauren Pyrolyseöle und vermeidet die typischen Korrosionsprobleme von Prozessen mit nahekritischem Wasser. Die Edukte werden mittels einer Hochdruckpumpe in den Prozess eingebracht und vorgeheizt. Anschließend wird über eine zweite Pumpe ein zusätzlicher interner

Kreislaufstrom bei den Prozesstemperaturen bis ca. 360 °C erzeugt („hot recycle“). In diesen Kreislauf wird das Ausgangsmaterial eingebracht und gleichzeitig wird ein Teilstrom mit Produkt ausgeschleust. Damit ist eine extrem schnelle Durchmischung und Aufheizung aller Reaktanden möglich. Gleichzeitig können die Reaktionszeiten pro Reaktordurchgang aber auch sehr variabel eingestellt werden (IEA 2011). Dies erlaubt eine verbesserte Prozesssteuerung und Kontrolle der Produktverteilung. Die Reaktionstemperaturen und -drücke liegen bei 340 bis 360 °C und 210 bis 230 bar. Die Testanlage war für eine Kapazität von 0,2 bis 2 kg/h ausgelegt und wurde auch erfolgreich unter diesen Bedingungen betrieben. Der Reaktionsverlauf wurde durch Probenahme aus dem Produktstrom in regelmäßigen Intervallen verfolgt.

Technische Machbarkeit nachgewiesen

Erste Ergebnisse unter Nutzung eines Pyrolyseöls aus der Pyrolyse von Nadelholz zeigen, dass den aufgenommenen Kernspinresonanzspektren (NMR) zufolge der Anteil an deoxygenierten Produkten (Alkane) signifikant zunimmt und der von Oxygenaten wie Estern, Aldehyden und Ethern deutlich zurückgeht. Bemerkenswert ist, dass das gebildete Gas nahezu ausschließlich CO₂ neben wenig Methan und Spuren an weiteren Kohlenwasserstoffen enthält. Mehr als 75 % des wiedergefundenen Kohlenstoffs entfallen auf den organischen gebundenen Anteil (TOC). Diese Ergebnisse deuten auf eine effektive



Ein 400 MHz-Kernspinresonanzspektrometer am LIKAT

Deoxygenierung hin. In verschiedenen Versuchen konnten Deoxygenierungsraten von 40–65 % erreicht werden, d. h. die technische Machbarkeit ist nachgewiesen.

Bleibende Forschungsfragen

Neben den oben genannten positiven Ergebnissen bleiben noch einige Fragen und Probleme zu klären, wie z.B. die weitere Verbesserung der Produktdanalytik, der Betrieb der Anlage über einen längeren Zeitraum sowie die Variation der durchzusetzenden Stoffströme. Daneben ist auch zu prüfen, inwieweit die Produktqualität den Anforderungen einer Mitraffination genügt, da eine vollständige Deoxygenierung nur schwer erreichbar ist.

PROJEKT 03KB062

BioKW - Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser



Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock
PD Dr. Andreas Martin
E-Mail: andreas.martin@catalysis.de

Partner:
PYTEC GmbH, Lüneburg
PHÖNIX Umwelttechnische Anlagen, Geesthacht
TI - Johann Heinrich von Thünen-Institut, Hamburg

Literatur

Andersen, K. (1989): Gasification process, DE 3806732 A1. EMINENT2: TREN/06/FP6/EN/S07.56209/019886, FP6 Co-financed project
FNR (2010): Fachtagung Neue Biokraftstoffe, Berlin, 2010. URL: www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_432-index.htm (Stand: 12.01.2016)
IEA (2011): IEA Bioenergy Agreement Task 34 Newsletter — PyNe 30 (2011), S. 36–37.
Hammerschmidt A.; Boukis, N.; Hauer, E.; Galla, U.; Dinjus, E.; Hitzmann, B.; Larsen, T.; Nygaard, S. D. (2011): Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment. In: Fuel, 90 (2011) S. 555–562.

Wunderkind hydrothermaler Prozess



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)

© AVA-CO2

Die Anwendungsarten hydrothermaler 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 energetische 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.

Wässrige Inkohlung

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.

Einfache Entwässerbarkeit

Aufgrund der hydrophoben Natur der so entstehenden HTC-Kohle kann durch eine einfache mechanische Entwässerung mit Filterpressen ein Trockensubstanzgehalt 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,

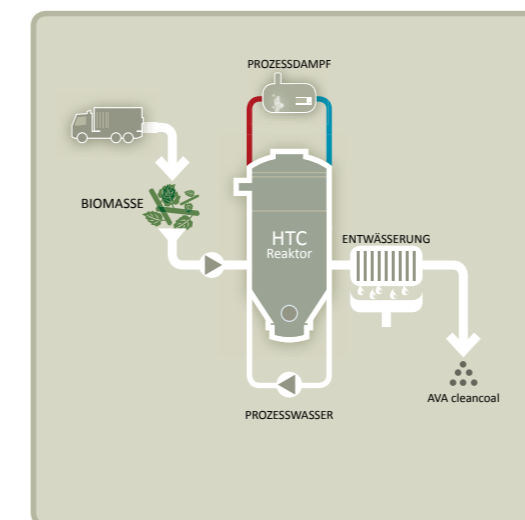


Abbildung 1: AVA-CO2 HTC-Prinzip

dass die HTC auf Grund dieses Umstandes gegenüber der thermischen Trocknung über 60 % an thermischer und elektrischer Energie einsparen kann (Krebs et al. 2013).

Durch die in der hydrothermalen Carbonisierung entstehende Energieverdichtung kann aus Klärschlamm eine HTC-Kohle mit bis zu 18 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 Aussage hat nichts an Aktualität verloren. Denn Phosphor ist Bestandteil der Erbsubstanz. Es steckt in Adenosin-triphosphat (ATP), das für die Energieversorgung auf Zelle-

bene 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 keine Technologie welche die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm

Der Heizwert im Vergleich

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

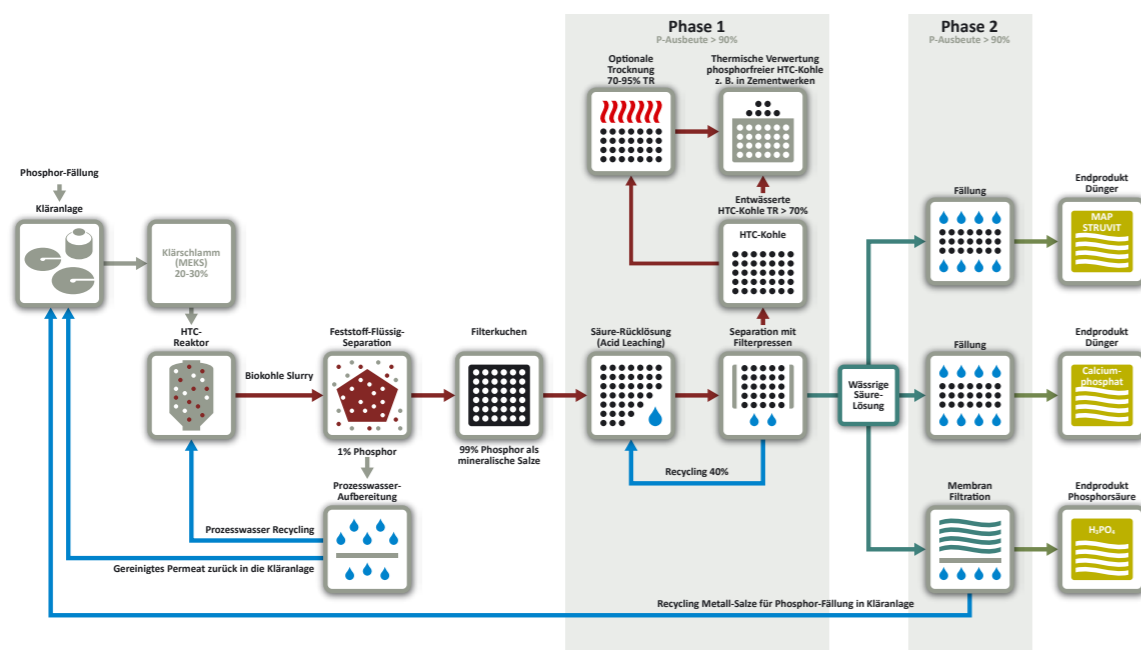


Abbildung 2: AVA cleanphos Prozess

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 CO₂-Einsparungen führt. Zum anderen ist die Rückgewinnung mittels Säurerücklösung im Vergleich zur Rückgewinnung aus Klärschlamm-Asche deutlich 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.

- 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.
- Über den Verfahrensschritt der Zudosierung von Calciumhydroxidlösung kann als Alternative pflanzenverfügbares Calciumphosphat ausgefällt werden. Kürzlich durchgeführte Versuchsreihen an der FH Nordwestschweiz in Basel bestätigten 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 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, kosteneffizienter 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,

Holzaufschluss für die Chemikalienproduktion

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)

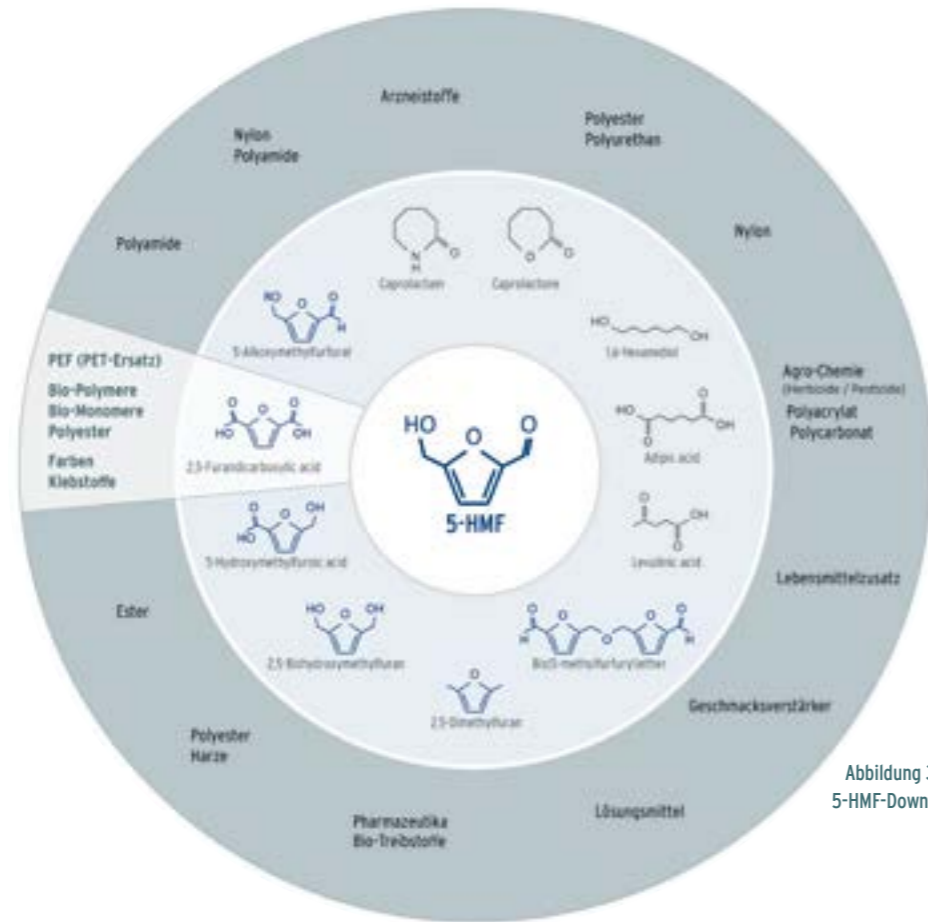


Abbildung 3:
5-HMF-Downstream-Chemie

gewonnen durch die Dehydratisierung von bestimmten Zuckern (Hexosen, C6) und kann technisch und ökonomisch sinnvoll nur aus Biomasse hergestellt 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 erdöl-basiertes 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

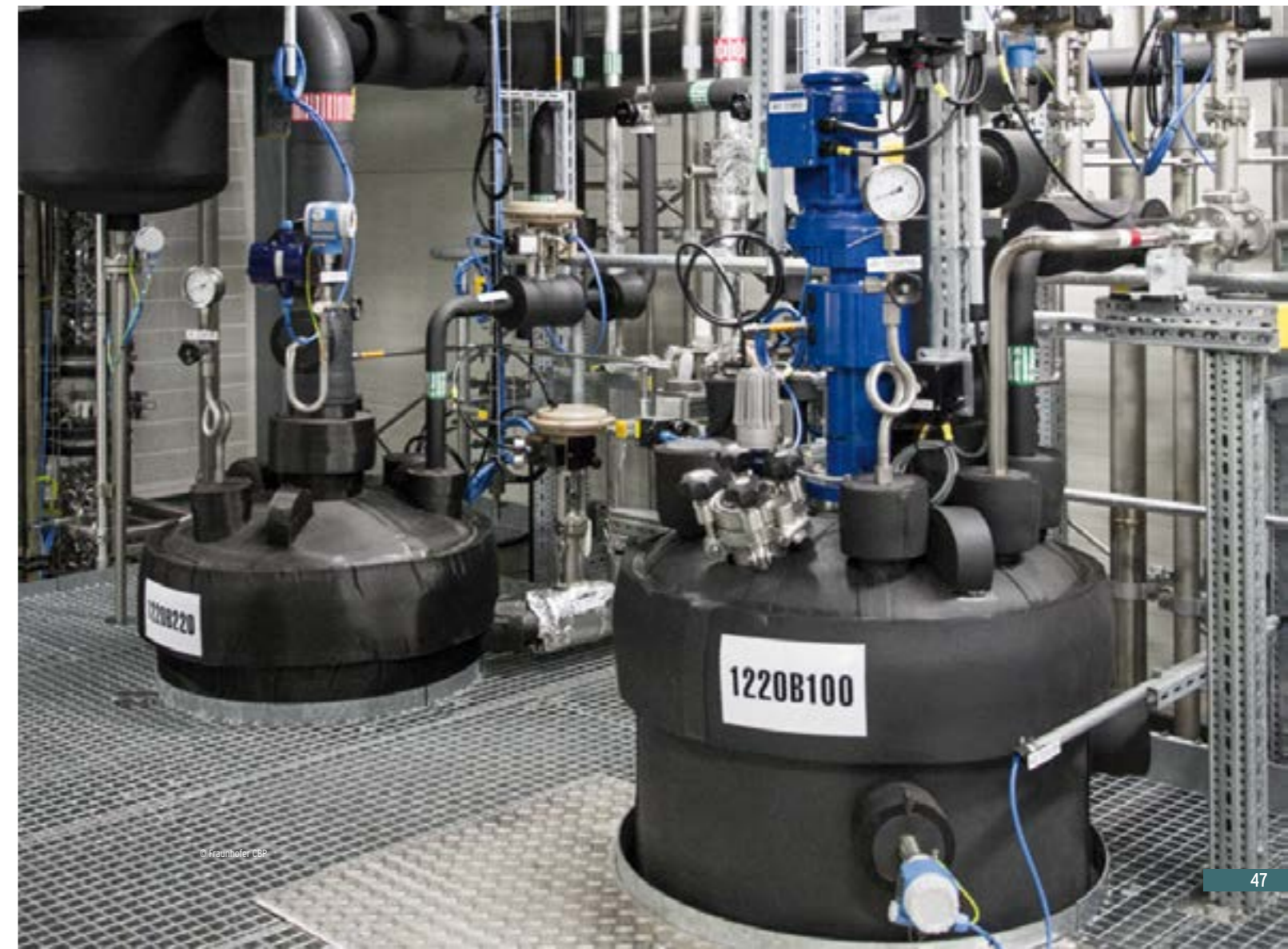
von Phenol-Novolak-Harzen (Phenoplasten) und Melaminharzen (Aminoplasten) bestätigt. Durch einen neuartigen, skalierbaren hydrothermalen Produktionsprozess kann 5-HMF in Zukunft in industriellen Mengen zu kompetitiven Preisen hergestellt werden. Bei hydrothermalen Prozessen verläuft die Reaktion in Wasser 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 KALWENBERGH, 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 CO₂-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. Beitrag vom 6. September 2013.
- WIECHMANN, B.; DIENEMANN, C.; KABBE, C.; BRANDT, S.; VOGEL, I.; ROSKOSH, A. (2012): Klärschlammsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umwelt Bundesamt.



© Fraunhofer CBP

Steigende Rohstoffpreise und knapper werdende Erdöressourcen 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 (Abbildung 1). 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 (Abbildung 2) aufgeschlossen wird, wobei sich Lignin und Hemicellulosen im Ethanol-Wasser-Gemisch lösen. Die zusätzlichen Tanks und 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



Abbildung 1: Pilotanlage in Leuna

Ethanol 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 Aufschlusses 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 durch-

spielten, 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 jährlichen Durchsatz von 280.000 t Trockenmasse Buchenholz angenommen und als Engineering-Studie durch die Linde Engineering Division Dresden 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. Die-

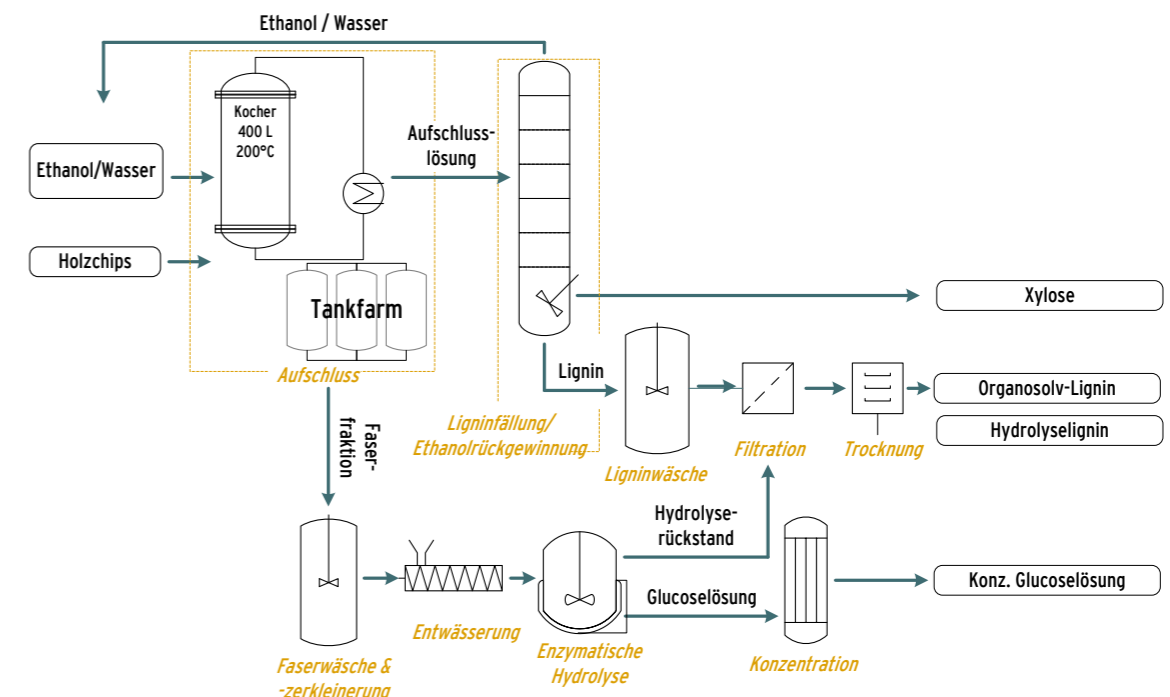


Abbildung 2: Vereinfachtes Blockflussdiagramm der Organosolv-Anlage in Leuna

Plattformchemikalien aus Lignocellulose

ser Ansatz ermöglicht eine flexible Anlagenkonfiguration, die an spätere reale Standorte angepasst werden kann, anstatt jeweils eine völlig neue Konzeption vorzunehmen.

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 % ermittelt, 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 mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ 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 Chemiezellstoff oder anderer Zelluloseprodukte in Kombination mit Lignin und Hemicellulose kann dagegen wirtschaftlich hochinteressant sein.

Fazit

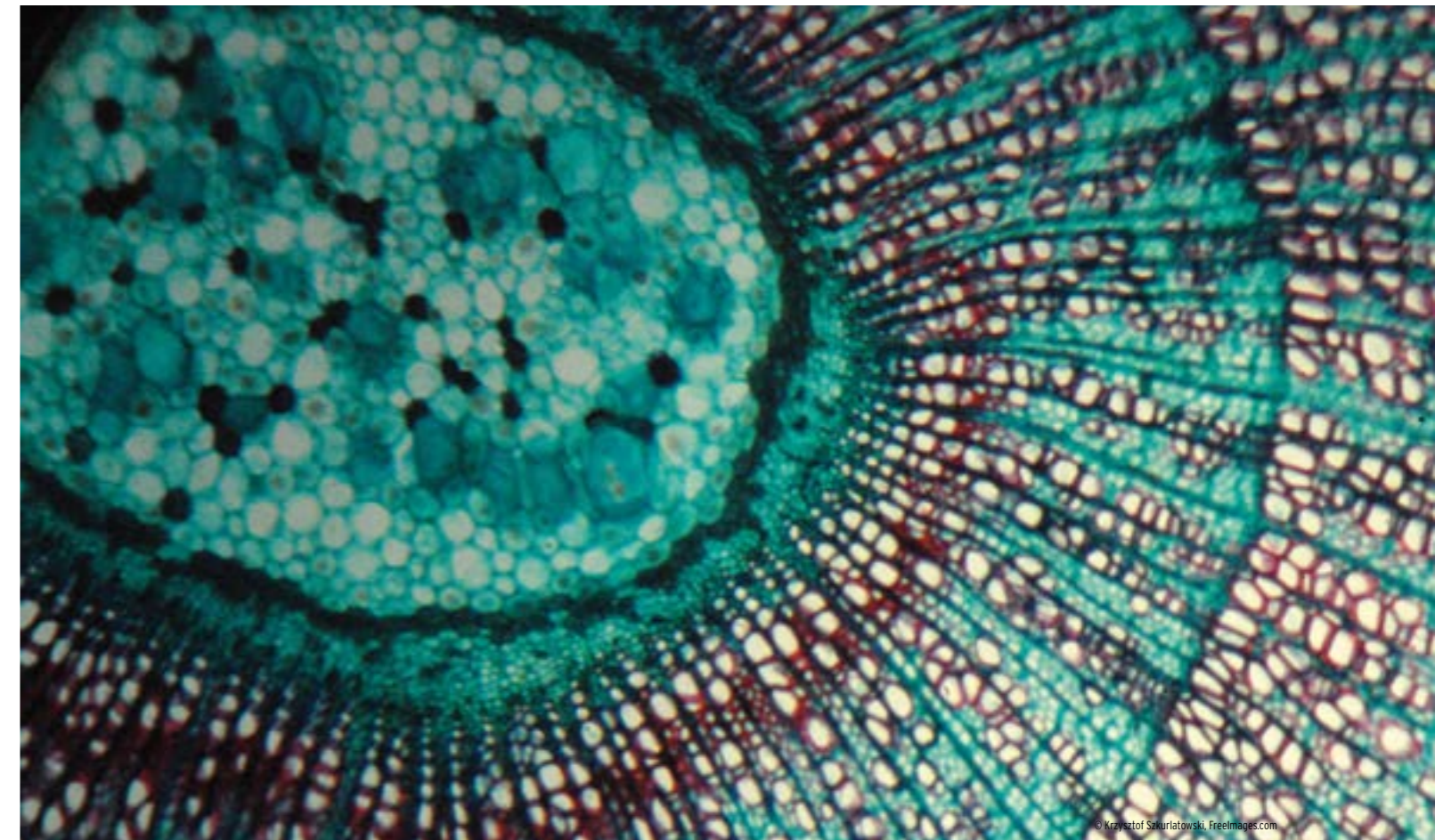
Der Betrieb der Pilotanlage in Leuna liefert skalierbare Ergebnisse von hoher Qualität und Mustermengen der wichtigsten Produkte des Organosolv-Verfahrens im Kilogramm-Maßstab. Dies ist entscheidend für die Weiterentwicklung von Wertschöpfungsketten für die Bioraffinerieprodukte. Auf Basis der akkuraten 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. 8.000 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.



Im Rahmen des Demonstrationsvorhabens KomBiChem^{Pro} werden Ergebnisse aus den verschiedenen anwendungsorientierten Entwicklungsarbeiten der Verbundpartner zur stofflichen Nutzung von Lignocellulosen zusammengeführt und in integrierten Bioraffineriekonzepten demonstriert. Dabei können sowohl die Herstellung von Zuckern und/oder Faserstoffen, als auch die von Grund- und Feinchemikalien wirtschaftliche Optionen der hydrothermalen Verfahren sein.

Jakob Köchermann (DBFZ), Roy Nitzsche (DBFZ), Arne Gröngroft (DBFZ), Gerd Unkelbach (Fraunhofer CBP)

Die stoffliche Nutzung organischer Rest- und Abfallstoffe, insbesondere lignocellulosehaltiger Materialien, wurde in den letzten Jahren durch verschiedene Forschungsinitiativen der deutschen Bundesregierung in Richtung biobasierte Wirtschaft vorangetrieben. Ein wesentlicher Fokus liegt dabei auf der Entwicklung von effizienten und integrierten Prozessketten, sogenannten Bioraffinerien. Sie bieten einen integrierten Verwertungsansatz verschiedener Prozesse, um möglichst alle Komponenten der Lignocellulose nutzbar machen zu können und gegenüber der petrochemischen Industrie konkurrenzfähig zu sein.

Das Demonstrationsvorhaben KomBiChem^{PM} widmet sich der stofflichen Nutzung von Restholz und kombinierte neue Ansätze aus der Forschung in integrierten Bioraffineriekonzepten.

Lignocellulose

Cellulose	40-60 %
Hemicellulose	20-40 %
Lignin	10-25 %

Zielten vorangehende Fragestellungen zumeist auf die Konversion von C6-Zuckern zu Folgeprodukten oder von Lignin zu biobasierten Aromaten wird jetzt auch die Hemicellulose-Fraktion in den Blick genommen. Für die mit 20-40 % in Lignocellulose vorkommende Hemicellulose sind noch keine Prozesspfade erschlossen, welche eine hochwertige stoffliche Nutzung und kommerzielle Verwertung dieser Komponente ermöglichen. Grund genug, sich mit umweltfreundlichen Konversionsprozessen und Aufreinigungsverfahren zu beschäftigen, durch die aus einer Mischung von hemicellulosestämmigen C5-C6-Zuckern organische Säuren und Furanen hergestellt werden können. Bei der Verwertung der Cellulose aus dem Organosolv-Verfahren rückt, neben der dem bisherigen Fokus, Glukose als Fermentationsrohstoff zu gewinnen, nun auch die Gewinnung von Faserstoffen und Zellstoff in den Mittelpunkt der Forschung. Zudem wird die hydrothermale Behandlung von Ligninfraktionen aus dem Aufschluss zur Herstellung von Phenolen untersucht.

Aufschluss der Holz-Biomasse

Ausgangspunkt für die stoffliche Nutzung organischer Rest- und Abfallstoffe ist die Fraktionierung der Lignocellulose Ausgangsmaterialien in die Bestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin mit Hilfe von Aufschlussverfahren. Ein Verfahren, welches bereits im Pilotmaßstab am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP) realisiert und untersucht wurde, ist das Organosolv-Verfahren (siehe Beitrag S. 47). Hierbei wird die Lignocellulose mittels eines Ethanol/Wasser-Gemisches aufgeschlossen und fraktioniert. Während die Verarbeitung von Cellulose zu Zuckern und Fasern bereits weit entwickelt ist, gibt es für die Hemicellulose- und Ligninfraktion noch erheblichen Entwicklungsbedarf.

Als Rohstoff für die Entwicklung des Organosolv-Verfahrens zum Biomasseaufschluss wird zunächst Buchenholz eingesetzt. Die Technologie lässt sich jedoch auch für andere Rest- und Abfallstoffe einsetzen und soll so eine breite und nachhaltige Rohstoffbasis für die Produktion von Plattformchemikalien ermöglichen.



Jakob Köchermann, Doktorand am DBFZ: „Hydrothermale Prozesse stellen eine interessante und zugleich umweltschonende Möglichkeit dar, Hemicellulosefraktionen aus Lignocellulose-Aufschlussverfahren zu Monozuckern, Furfural und 5-HMF umzuwandeln.“

Zucker aus Hemicellulose

Innerhalb des Projektes soll am DBFZ die Möglichkeit der hydrothermalen Umwandlung der Hemicellulosefraktion untersucht und anschließend im Pilotmaßstab am Fraunhofer CBP demonstriert werden. Hydrothermale Verfahren eignen sich hervorragend für die Umwandlung solcher wässrigen Fraktionen, da Wasser für derlei Prozesse als Reaktionsmedium benötigt wird. Hemicellulose ist neben Cellulose und Lignin eines der am häufigsten vorkommenden Biopolymere von Lignocellulose-Biomasse, welche überwiegend aus verknüpften C5-Zucker-Einheiten (Pentosen) und teilweise aus C6-Zuckern (Hexosen) aufgebaut

ist. Hydrothermale Verfahren sind zum einen in der Lage diese C5- und C6-Zucker-Ketten zu spalten und anschließend in Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) umzuwandeln. Zum anderen werden umweltbelastende Abfallströme durch die Vermeidung von mineralischen Säuren wie Salz- und Schwefelsäure vermieden. Furfural und 5-HMF gelten gemeinhin als Basischemikalien für eine Vielzahl hochwertiger biobasierter Chemikalien wie bspw. Kunstharze oder Polyethylenfuranat (PEF) als PET-Ersatz.

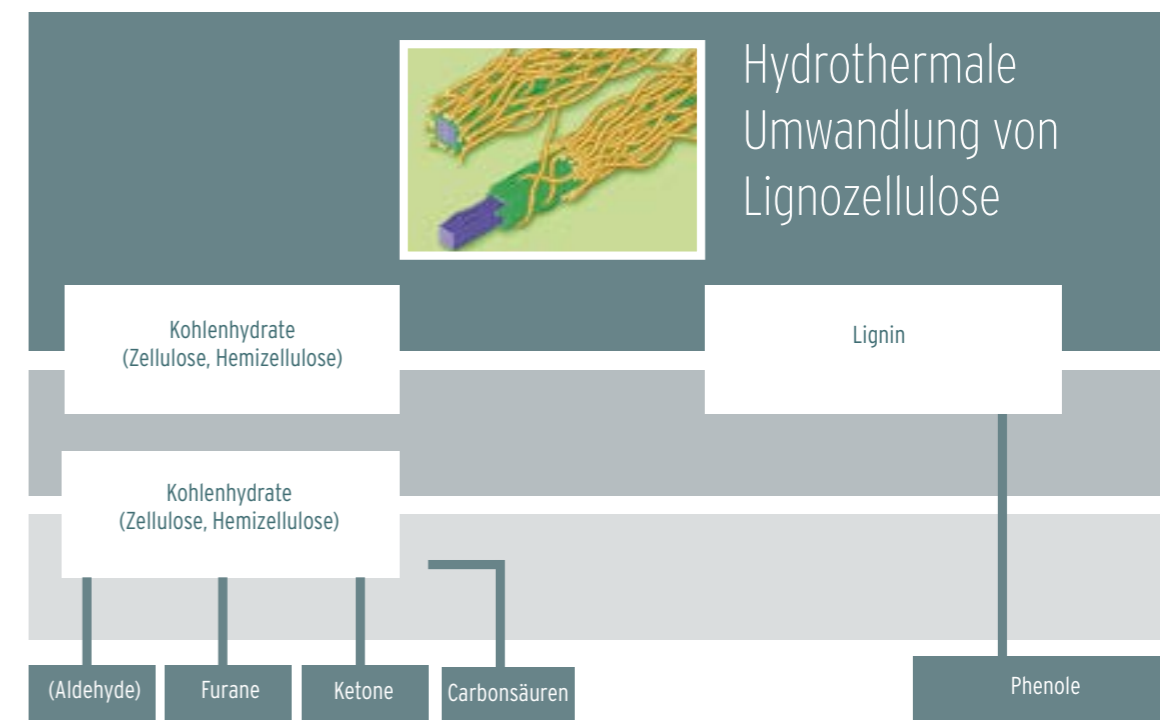


Abbildung 1: Hydrothermale Umwandlung von Lignocellulose, Bild verändert, nach: US DOE. 2005. Genomics: GTL Roadmap, DOE/SC-0090, U.S. Department of Energy Office of Science. (p. 204)

Die optimalen Prozessparameter finden

Ziel des aktuellen Forschungsvorhabens ist es, ein hydrothermales Verfahren zur Umsetzung von Hemicelluloselösung aus dem Organosolv-Prozess zu hochwertigen Ausgangsstoffen wie Monozucker (Glucose/Xylose), Furfural und 5-HMF mit hohen Produktausbeuten, hoher Selektivität, geringem Abproduktanfall und geringem Hilfsstoffverbrauch zu entwickeln. Hierzu werden an einem Rohrreaktor unter Variation der Betriebsparameter optimale Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Ausbeute von Zuckermolekülen, Furfural oder 5-HMF ermittelt. Wird zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes der pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktion ein Batch-Reaktor mit integrierter pH-Messsonde und Säure/Basen-Dosierung eingesetzt, mit dessen Hilfe ein konstanter pH-Wert über den gesamten Reaktionsverlauf eingestellt werden kann.

Veredelung der Zwischenprodukte

Die aufgereinigten Zwischenprodukte wie monomere Zucker, Furfural oder 5-HMF werden im Anschluss der hydrothermalen Umwandlung weiter veredelt. Das Fraunhofer CBP untersucht die dazu notwendigen Konversionsverfahren. Dabei werden biotechnologische Verfahren eingesetzt, um die Produkte Xylonsäure, Äpfelsäure oder Furanicarbonsäure zu erhalten. Bei diesen Prozessen ist es notwendig, im Vorfeld die Fermentation störende Inhibitoren zu entfernen, damit die Mikroorganismen eine möglichst hohe Produktivität erreichen können. Weitere Produkte wie Furfurylalkohol und THF werden durch den Einsatz chemischer Konversionsverfahren aus Furfural produziert.

Ziel der weiteren Konversion, die vom Fraunhofer CBP vorangetrieben wird, ist die Demonstration der gesamten Wertschöpfungskette vom Rohstoff bis zum hochwertigen

Chemieprodukt. Zur Skalierung und Ermittlung industrierelevanter Daten, sowie zur Herstellung von Produktmustern stehen dazu Versuchsanlagen vom Labor- bis Technikumsmaßstab zur Verfügung.

Trennverfahren

Neben der hydrothermalen Umsetzung der Hemicellulose-Lösung und deren weitere Prozessierung ist auch die Aufbereitung der Biomassekomponenten und Produktlösungen ein wesentlicher Bestandteil des Projektvorhabens. Am DBFZ werden die Einsatzmöglichkeiten von Membranfiltration und präparativer Chromatographie untersucht. Mittels Membranfiltration können die verschiedenen Stoffgruppen, wie Zucker, organische Säuren, Furane und Phenole, auf Grund ihrer unterschiedlichen Teilchengrößen separiert werden. Dadurch besteht im Vergleich zu klassischen Trennverfahren ein hohes Potenzial an Energieeinsparung. Kritische Punkte, an denen die Forscher noch Optimierungsbedarf sehen, sind jedoch ein Fouling der Membran und eine Effizienzsteigerung des Durchsatzes. Für die Untersuchungen steht ein Membranmodul für den Technikumsbetrieb am DBFZ zur Verfügung.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF und dem Projektträger Jülich für die Förderung des Projektes „KomBiChemPro - Fein- und Plattformchemikalien aus Holz durch kombinierte chemisch-biotechnologische Prozesse“

Roy Nitzsche, Projektmitarbeiter am DBFZ: „Erst durch die Aufbereitung der Produktlösung in die einzelnen Bestandteile erhalten wir hochwertige Chemikalien aus den hydrothermalen Prozessen. Die Nutzung von Membrantechnologien zur Isolation, Fraktionierung, Konzentration und Aufreinigung von Hemicellulose, Zuckern, organischen Säuren, Furanen und Phenolen ist dazu eine vielversprechende Verfahrensoption.“



Ganzheitliche Bilanzierung

Um hochwertige Substanzen in besonders hoher Reinheit zu gewinnen werden weiterhin Verfahren zur präparativen Chromatographie entwickelt. Die Chromatographie ist ein Trennverfahren, welches die Aufreinigung von Stoffgemischen auf Grund der unterschiedlichen Verteilung der einzelnen Komponenten zwischen einer stationären und mobilen Phase realisiert. Im Gegensatz zu der analytischen Hochleistungsflüssigkeitschromatographie („high performance liquid chromatography“), die sich mit der Analyse von Probeninhalten und deren mengenmäßiger Bestimmung beschäftigt, liegt der Schwerpunkt der präparativen HPLC auf der Gewinnung von Reinsubstanzen. Das Ziel der präparativen HPLC ist es, maximale Mengen in gewünschter Reinheit mit wenig Zeitaufwand zu isolieren. Es werden maximale Beladung, minimaler Lösemittelverbrauch und optimale Fraktionierung (keine Peaküberlagerung) bei geringem Einsatz von Eluent und Prozessenergie gefordert. Eigens für das Projekt kommt ein präparatives Batch-HPLC-System zum Einsatz, um die spezifischen Produktklassen der organischen Säuren sowie Furan- und Phenolderivate aufzutrennen.

Bei der Verarbeitung von Lignocellulose muss das gesamte Wertschöpfungsnetzwerk ganzheitlich betrachtet werden, um die günstigsten Verfahren zu identifizieren. Dabei können Entscheidungen die bereits während der Konzeptionsphase getroffen werden einen Einfluss auf bis zu 80 % der nachfolgenden Kosten und damit auch auf die Nachhaltigkeit im späteren Betrieb haben. Ein

wichtiges Werkzeug für die Bestimmung der geeigneten Verfahren und Verfahrensketten ist die Bilanzierung und Dimensionierung der Material- und Energieströme mittels Prozesssimulation. Dabei können schon in einem frühen Stadium der Prozessentwicklung technische Analysen durchgeführt und Upscaling-Effekte bestimmt werden. Dazu eignen sich besonders Prozessbilanzierungen und darauf aufbauende Nachhaltigkeitsbewertungen, welche ökonomische und ökologische Kriterien der Verfahrensoptionen berücksichtigen.

KONTAKT

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH
Jakob Köchermann
E-Mail: jakob.koechermann@dbfz.de
www.dbfz.de

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Gerd Unkelbach
E-Mail: gerd.unkelbach@igb.fraunhofer.de
www.cbp.fraunhofer.de

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@H₂O 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 thermo-chemische 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.

Aufgrund der heterogenen Zusammensetzung von Biomasse wurde das zu entwickelnde Verfahren in mehrere Schritte unterteilt. Als Einsatzstoff sollte ein Biomasse-schlurry 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.



Abbildung 1: Verfahrenskonzept

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 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 (Na_2CO_3 , K_2CO_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.

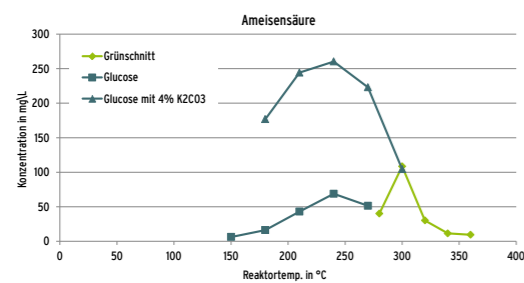


Abbildung 2: Ertrag von Ameisensäure bei verschiedenen Temperaturen, Konzentration von Grünschnitt 1 % TM, Glucose umgerechnet auf 1 % TM, Versuchsdurchführung im Rohrreaktor

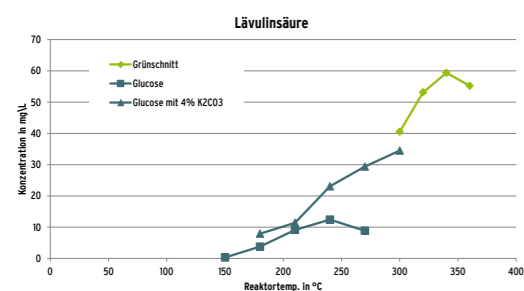


Abbildung 3: Ertrag von Lävulinsäure bei verschiedenen Temperaturen, Konzentration von Grünschnitt 1 % TM, Glucose umgerechnet auf 1 % TM, Versuchsdurchführung im Rohrreaktor

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 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 Fünf-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 Fünf-Stoff-Gemisches systematisch variiert und die Katalysatoren nach erfolgter Reaktion eingehend physikalisch-chemisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Bildung der Polymere insbesondere auf Konsekutivreaktionen von 5-HMF und Furfural zurückzuführen sind. Wie in Abbildung 5 gezeigt,



Abbildung 4: Zusammenstellung eines Produktgemisches aus der ersten Stufe

werden beide Substanzen im zweiten Prozessschritt zu Lävulinsäure umgesetzt. Das aus der Hydrierung von Lävulinsäure resultierende Produkt γ -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 katalysierte in-situ Hydrierung von Lävulinsäure zu GVL gelang nahezu quantitativ, wobei GVL beispielsweise an Pt-Co/ γ - Al_2O_3 bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C mit einer Aus-



Abbildung 5: In Stufe eins und zwei ablaufende Reaktion

beute 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 Modellsubstanz 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 Modellsubstanzen 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 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.

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 Kristallisationsgrad 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 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 Anwen-

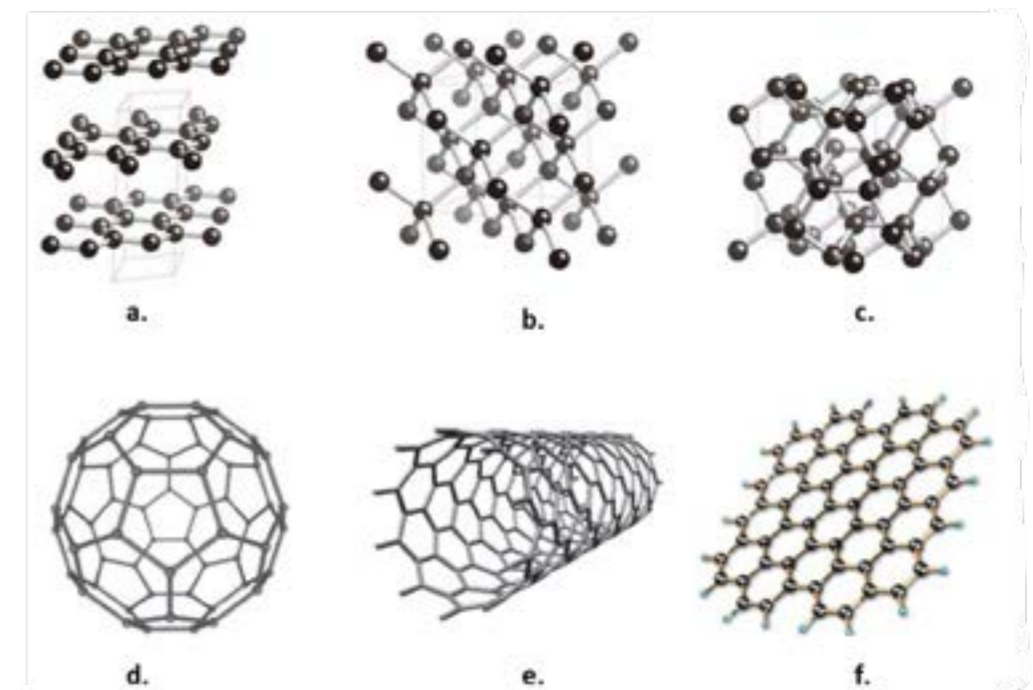


Abbildung 1: Kohlenstoffallotrope. a. Graphit, b. Diamant, c. BC80, d. C60 Fulleren, e. Kohlenstoff Nanorohr, f. Graphen. (mit freundlicher Genehmigung von der Mineralogical Society of America aus Quelle: Oganov et al. 2013).

dungsbereiche 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.

Aktivkohle ist ein kohlenstoffreiches und hydrophobes Adsorbens mit einer porösen Struktur und inneren Oberflächen zwischen 300–3.000 m²/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 Carbonisierung der Biomasse, die durch Wasserdampf bzw. CO₂ (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 CO₂ 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 Carbonisierungs- sowie den Aktivierungsschritt bedingt. Darüber hinaus bestimmen diese Eigenschaften den Einsatzbereich von

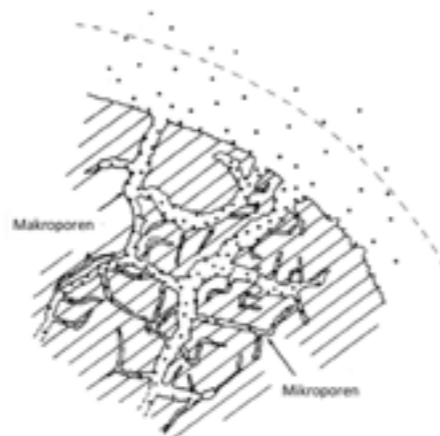


Abbildung 2: vereinfachtes Model von Aktivkohle (mit freundlicher Genehmigung vom Wiley-Vorlag aus Quelle: Henning et al. 2010)

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 800–1.200 m²/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 1.000 m²/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 che-

misch mit KOH aktiviert und ihre Adsorptionsfähigkeiten sowie Mikroporosität wurden mit Methylenblau (Hinweis von der Adsorptionsfähigkeit von großen Molekülen) und Iodzahl (Hinweis von der Adsorptionsfähigkeit von kleinen Molekülen) dementsprechend charakterisiert. Die Iodzahl von Pinienrinde (1053 mg_{I₂}/g_{AK}) war erheblich höher als die von Weizenstroh (653 mg_{I₂}/g_{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 Methylenblau nicht so stark differenziert: 0,33 g_{MB}/g_{AK} für Weizenstroh und 0,53 g_{MB}/g_{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 Methylenblau	Iodzahl
Weizenstroh	0,33 g _{MB} /g _{AK}	653 mg _{I₂} /g _{AK}
Pinienrinde	0,53 g _{MB} /g _{AK}	1053 mg _{I₂} /g _{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 Oberflä-

chen oberhalb von 1.500 m²/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).

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 (LiC₆) 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_x (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 Modellsubstanzen 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
Catalina Rodriguez Correa
E-Mail: c.rodriguez@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_x/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.; MAYER, R. T.; DAI, S. (2011): Carbon materials for chemical capacitive energy storage. In: *Advanced materials*. Nr. 23-42, S. 4828-4850.

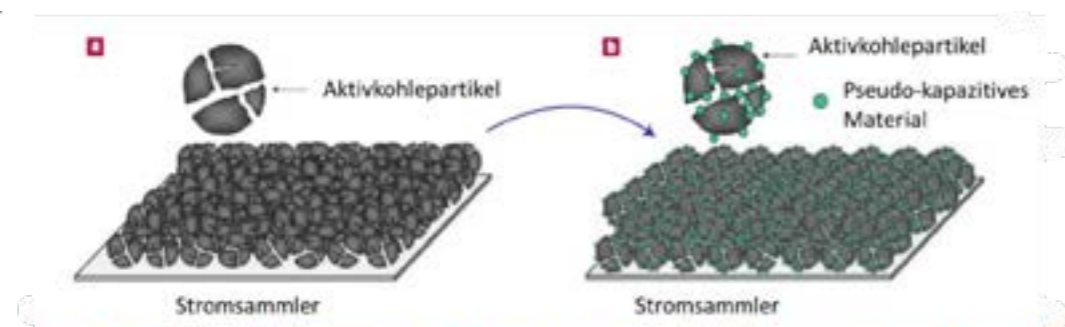
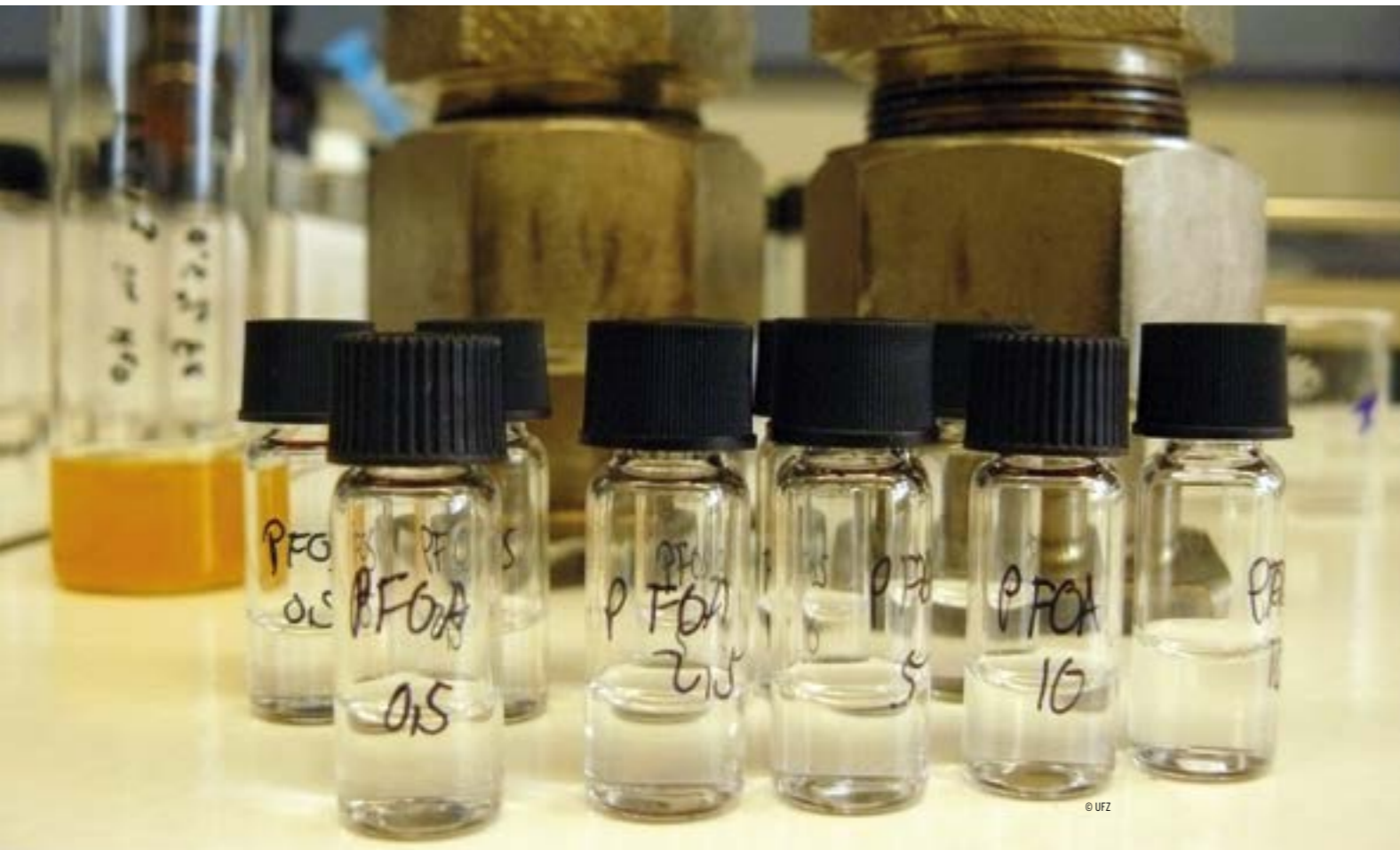


Abbildung 3: Schematische Darstellung von Aktivkohle als Elektrodenmaterial in einem Superkondensator (mit freundlicher Genehmigung vom Nature-Verlag aus Quelle: Simon 2008).

Hydrothermaler Schadstoffabbau

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 β -Hexachlorcyclohexan (β -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 Tetrabu-

tylzinn, 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 rezalzitran 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, 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 Chloridfreisetzung 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

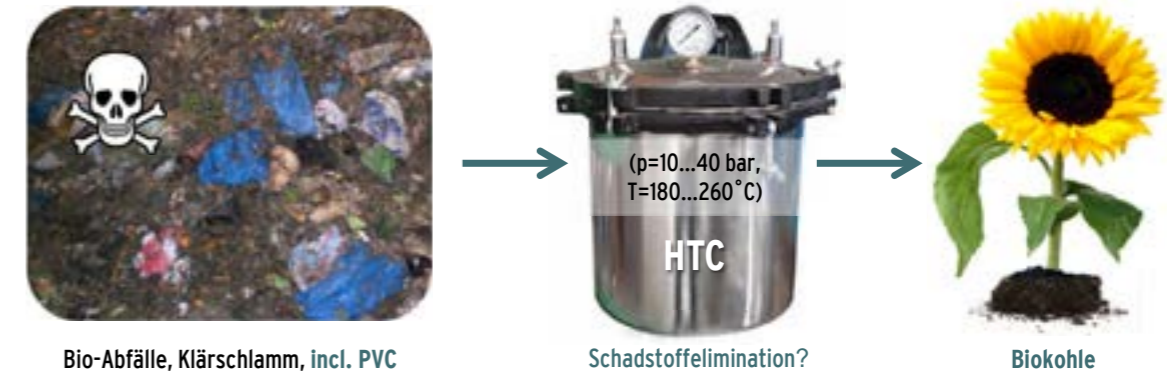


Abbildung 2: Die HTC-Technologie hat das Potenzial, zur Aufarbeitung von kontaminierten Biomassen eingesetzt zu werden.

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 rekalcitrant 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 rekalcitranten 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
 Dr. Barbara Weiner
 E-Mail: barbara.weiner@ufz.de
 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.; TITRICI, 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.; WOSZILO, 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.; BREULLMANN, 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.

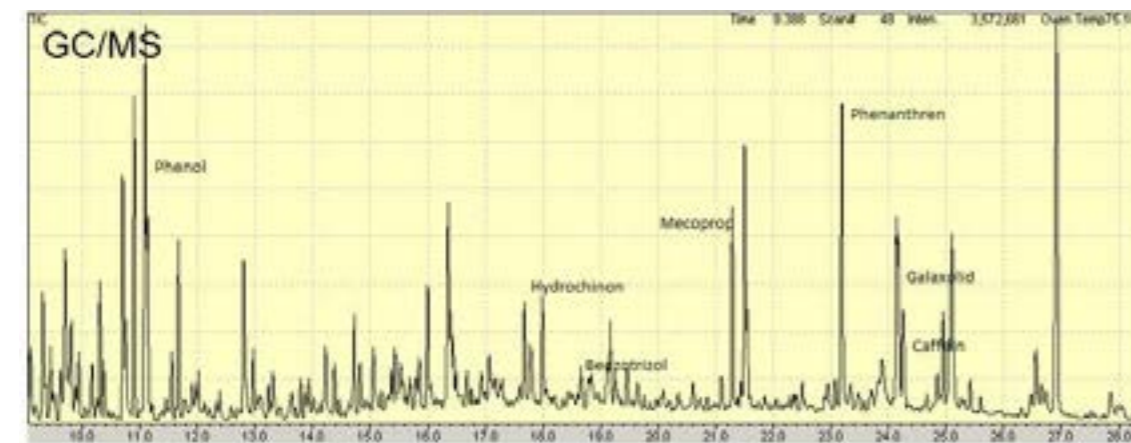


Abbildung 1: GC-MS-Chromatogramm des mit Chloroform extrahierten Prozesswassers der HTC von Klärschlamm in Gegenwart von zugesetzten organischen Schadstoffen, Scan-Modus im Bereich von m/z 33-500 amu. Die Abbildung verdeutlicht die Komplexität der organischen Hintergrundmatrix.

Ressourceneffizienz in der Bioökonomie



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.

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 Carbonisierung 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 Carbonisierung 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.

Zum Ende der Abfalleigenschaft

Übersicht zu den rechtlichen Aspekten

Matthias Arndt (Rechtsanwalt)

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

Die Regelung des § 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.

KONTAKT

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ
Department Umwelt und Planungsrecht
Dr. Grit Ludwig
E-Mail: grit.ludwig@ufz.de
www.ufz.de



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 substituierenden 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 indiziert 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): Pappentumpen (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).

Von an der Entwicklung hydrothormaler Prozesse beteiligter Firmen 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 10
04105 Leipzig
dr.matthias.arndt@t-online.de

Impressum

Herausgeber:

Daniela Thrän, Diana Pfeiffer, Marco Klemm

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“
Torgauer Str. 116
Germany, 04347 Leipzig
www.energetische-biomassenutzung.de

Geschäftsführung:

Wissenschaftlicher Geschäftsführer: Prof. Dr. mont. Michael Nelles
Administrativer Geschäftsführer: Dipl.-Kfm. (FH) LL.M. Daniel Mayer

Redaktion:

Angela Gröber

Focus on: Hydrothermale Prozesse
Leipzig: DBFZ, 2016
ISBN: 978-3-9817707-9-7
Fokusheft Energetische Biomassenutzung
ISSN: 2192-1156 (Print)
Herunterzuladen als kostenfreies PDF unter www.energetische-biomassenutzung.de

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikationen in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter www.dnb.de abrufbar.

Bilder:

DBFZ bzw. am Bild verzeichnet

Layout:

Steffen Kronberg
Angela Gröber

Druck:

se druck

Förderung:

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

© 2016 DBFZ gGmbH

Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf anderen digitalen Datenträgern. Alle Rechte vorbehalten.

ISSN: 2192-1156

ISBN: 978-3-9817707-9-7

Gefördert vom:
Supported by:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projektträger:
Project management:



Programmbegleitung:
Programme support:

