

Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klär- schlamm im industriellen Massstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor

Schlussbericht UTF 387.21.11./ IDM 2006.2423.222

Finanzierung: BAFU-Technologieförderung

Industriepartner: AVA-CO2 Schweiz AG

Oktober 2013

Projektleitung: R. Krebs

Projektbearbeitung ZHAW: U. Baier, A. Deller, M. Escala, J. Floris, G. Gerner, F. Hartmann, B. Hölzl, C. Kohler, M. Kühni, M. Stucki, R. Wanner

Zusammenfassung

Klärschlamm muss in der Schweiz seit 2006 verbrannt werden. Die dabei vorgängig notwendige Trocknung des Klärschlammes erfolgt bis heute thermisch und benötigt sehr viel Energie. In diesem Projekt wird die hydrothermale Karbonisierung (HTC) als alternative Methode zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlamm im industriellen Massstab untersucht. Schwerpunkte in diesem angewandten Forschungsprojekt waren die Behandlung des anfallenden Prozesswassers, die mechanische Entwässerbarkeit, die energetischen Verwertungsmöglichkeiten von HTC-Kohle, die Rückgewinnbarkeit von Phosphor und Schwermetallen und eine Gesamtbeurteilung der Umweltauswirkungen des HTC Verfahrens im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren.

Bei der Prozesswasserbehandlung wurde das Prozesswasser und das mit einem Membranverfahren vorbehandelte Permeat bezüglich biologischer Abbaubarkeit untersucht. Sowohl aerob wie auch anaerob zeigt sich eine mittlere bis sehr gute biologische Abbaubarkeit der organischen Fracht des HTC-Prozesswassers und des HTC-Permeats im Batchversuch. Im aeroben kontinuierlich betriebenen Laborreaktor wurde für HTC Prozesswasser und HTC-Permeat bei Raumbelastungen im Bereich 5 – 10 kg CSB / (m³ * d) noch gute CSB-Abbauwerte im Bereich 70 – 75 % erreicht. Die im Rahmen der Ausschreibung für eine HTC-Anlage auf der Kläranlage Oftringen geforderte maximale DOC-Konzentrationserhöhung im Auslauf der ARA von 3 mg/l, hervorgerufen durch die Einleitung des HTC-Permeats in die Hochlaststufe der ARA, kann durch eine optimierte Membranfiltration für die meisten Fälle ohne weitere Behandlung erreicht werden.

Bei der jura cement in Wildegg/ CH und der Schlammverbrennungsanlage (SVA) Winterthur wurden erfolgreich industrielle Versuche zur Mit- bzw. Monoverbrennung von HTC-Kohle durchgeführt. Bei der SVA konnte zeitweise eine vollständige Substitution der Zusatzbrennstoffe erreicht werden. Weitere grosstechnische Brennversuche mit Industriefirmen und Zementwerken sind geplant. Es wurden keine Hinweise einer verminderten Phosphor- und Schwermetallrückgewinnbarkeit in der Klärschlammmasche nach HTC gefunden.

Der Vorteil der HTC für eine verbesserte Fest-Flüssigtrennung wurde im grosstechnischen Versuch mit einem Filterpresssystem nachgewiesen. Im Vergleich zur thermischen Klärschlamm-trocknung reduzieren sich bei der Klärschlamm-entwässerung mit dem HTC-Verfahren der Wärmebedarf um bis zu 62 % und der Elektrizitätsbedarf um bis zu 69 %. Eine detaillierte Ökobilanz zeigt relativ geringe Unterschiede im Vergleich zur thermischen Klärschlamm-trocknung mit Abwärme. An Standorten jedoch, wo Klärschlamm unter Einsatz von fossilen Energieträgern getrocknet wird, weist das HTC-Verfahren bedeutende Umweltvorteile auf. Aus Umweltsicht positiv schneidet das HTC-Verfahren auch dann ab, wenn optimierende Massnahmen wie zum Beispiel die Reduktion der Stickstoff- und Phosphorfracht im HTC-Prozesswasser, die Rückgewinnung des Phosphors und der Einsatz von Abwärme oder biogener Energieträger wie Klärgas oder Holzschnitzel und Ökostrom an geeigneten Standorten umgesetzt werden und die produzierte HTC-Kohle als Ersatz von fossilen Energieträgern zum Beispiel in Zementwerken oder Braunkohlekraftwerken eingesetzt wird.

Aktuell wird von der AVA-CO2 sowie einem anderen HTC-Anbieter eine technische Machbarkeitsstudie zur Erstellung der ersten industriellen HTC Anlage für den Ersatz einer thermischen Trocknungsanlage in der Schweiz bei der ARA Oftringen erarbeitet.

Abstract

In Switzerland, sewage sludge has to be burned since 2006. So far the necessary drying was done by thermal methods with high inputs of energy. In this project we investigate hydrothermal carbonisation (HTC) as CO₂ saving and cost efficient alternative to dry sewage sludge on industrial scale. The focus in this applied research project is on the process water treatment, the mechanical dewatering, the potential use of HTC coal, the recycling of phosphorus and heavy metals and an assessment of environmental effects of HTC compared to current treatments.

The potential for biological decomposition was investigated in HTC process water and permeate, which was gained by membrane filtration of HTC process water. A medium to high decomposition rate was shown for organic matter in HTC process water and permeate by aerobic and anaerobic processes in batch experiments. In a continuous aerobic laboratory reactor the HTC process water and permeate showed decomposition rates of 70-75% for chemical oxygen demand (COD) at a specific load of 5-10 kg COD/(m³ reactor volume*d). In the competition for a HTC-stage at the Oftringen waste water treatment plant (WWTP) an increase of dissolved organic carbon (DOC) due to the addition of HTC-permeate is limited to 3 mg/l in the effluent of the WWTP. This value can be reached by an optimised membrane filtration with no further treatment for most cases.

Advantages of HTC for the mechanical dewatering were shown with a filter press on industrial scale. HTC coal was successfully burned in mono- and mixed combustion plants on industrial scale, for example at Jura Cement in Wildeggen or the sludge combustion plant (SVA) in Winterthur. At SVA additional fossil fuels could be temporarily fully substituted by HTC coal. Additional experiments on industrial scale are planned. No evidence of decreased recycling capability of phosphorus or heavy metals after carbonisation was found.

Compared to the currently applied sewage sludge drying process the waste heat could be reduced by up to 62% and the electricity demand by up to 69% with HTC. A detailed life cycle assessment showed little differences of HTC compared to the thermal drying process with waste heat but significant advantages compared to the thermal process of drying with fossil fuels. HTC is most promising concerning minimal environmental effects if optimizing measures are applied such as the reduction of phosphorus and nitrogen in the HTC process water, the recycling of phosphorus and the use of lost heat, renewable energy sources such as sewage gas, wood chips, green electricity on adequate sites and if the produced HTC coal is used as substitute of fossil fuels, for example in cement industry or brown coal power plants.

Currently a detailed technical study is prepared by AVA-CO₂ and another competitor for the first industrial HTC plant in Switzerland to dry sewage sludge at the WWTP Oftringen.

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
2.	Behandlung von HTC Prozesswasser und Permeat aus Klärschlamm.....	2
2.1.	Kohlenstoffabbau in aeroben und anaeroben Batch- und kontinuierlichen Versuchen 2	
2.1.1.	Randbedingungen der HTC-Prozesswasser-Behandlung.....	2
2.1.2.	Versuche zum anaeroben Kohlenstoff (C)-Abbau	5
2.1.3.	Versuche zum aeroben C-Abbau.....	8
2.1.4.	Schlussfolgerungen.....	12
2.2.	Aerober Kohlenstoffabbau im Hinblick auf die Anforderungen der ARA Oftringen 13	
2.2.1.	Einleitung und Zielsetzung.....	13
2.2.2.	Material und Methoden	13
2.2.3.	Resultate und Diskussion.....	19
2.2.4.	Fazit und Empfehlung	30
2.3.	Aerober Kohlenstoffabbau im Hinblick auf die Anforderungen der ARA Oftringen mit Permeaten der 96-er Membranfiltration	33
2.3.1.	Einleitung und Zielsetzung.....	33
2.3.2.	Material und Methoden	33
2.3.3.	Resultate und Diskussion.....	34
2.3.4.	Fazit	39
2.4.	Schlussfolgerungen	40
2.5.	Literatur.....	41
3.	Mechanische und thermische Trocknungsverfahren nach der Karbonisierung.....	42
3.1.	Ziel	42
3.2.	Vorgehen	42
3.3.	Vorversuch mit Bucherpresse TRM.....	43
3.4.	Pilotversuche mit Bucherpresse HP14	45
3.5.	Pilotversuche mit Bucherpresse HPS207	47
3.6.	Ausblick	50
3.7.	Literatur.....	50
4.	Möglichkeiten zur energetischen Verwertung der HTC-Kohle	51
4.1.	Einleitung	51

4.2.	Diskussion verschiedene Verfahren	52
4.2.1.	Schlammverbrennungsanlagen (SVA)	53
4.2.2.	Mitverbrennung bei der Zementproduktion	53
4.2.3.	Mitverbrennung in KVA und Kohlekraftwerken	53
4.3.	Produktion der benötigten Mengen an HTC-Kohle	54
4.4.	Verbrennungsversuche im Labormassstab	54
4.4.1.	Laborversuche bei der Jura Cement	54
4.5.	Verbrennungsversuche auf Industrieanlagen	55
4.5.1.	Jura Cement	55
4.5.2.	Schlammverbrennungsanlage Winterthur (SVA).....	56
4.6.	Literatur	70
5.	Rückgewinnung von Phosphor und Schwermetalle	71
5.1.	Einleitung	71
5.2.	Extraktionsmethode für Phosphor und Schwermetalle	71
5.2.1.	Material und Methode	71
5.2.2.	Resultate	72
5.2.3.	Diskussion	73
5.3.	Alkalinitätsbestimmung der Ascheprodukte	74
5.3.1.	Material und Methode	75
5.3.2.	Resultate	75
5.3.3.	Diskussion: Alkalinität	75
5.4.	Massenbilanz mittels Schwefelsäure-Extraktion	76
5.4.1.	Material und Methode	76
5.4.2.	Resultate	77
5.4.3.	Diskussion: Massenbilanz	81
5.5.	Fazit: Phosphor und Schwermetall Rückgewinnung	82
5.6.	Literatur	82
6.	Ökobilanzierung (inkl. Energie- und CO ₂ -Bilanz).....	83
6.1.	Dank	83
6.2.	Einleitung	83
6.3.	Ziel und Untersuchungsrahmen	83
6.3.1.	Ziel der Ökobilanz	83
6.3.2.	Funktionelle Einheit und Systemgrenze	84
6.3.3.	Bewertungsmethoden	85
6.3.4.	Datenquellen	86

6.4.	Sachbilanz	86
6.4.1.	HTC-Verfahren.....	86
6.4.2.	HTC-Infrastruktur.....	88
6.4.3.	Klärschlamm Entsorgung mit HTC.....	89
6.4.4.	Vergleichssysteme	89
6.4.5.	Gutschriften	91
6.5.	Resultate	92
6.5.1.	Analyse HTC-Verfahren.....	92
6.5.2.	Vergleich Energieverbrauch HTC versus Klärschlamm Trocknung	94
6.5.3.	Vergleich verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege	95
6.6.	Diskussion	105
6.6.1.	Unsicherheiten	106
6.6.2.	Empfehlung	107
6.7.	Literatur.....	108

1. Einleitung

In den kommunalen Abwasserreinigungsanlagen der Schweiz fallen jährlich etwa 4 Millionen Tonnen flüssiger Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt (TS) von rund 5% an, was rund 200'000 Tonnen TS entspricht. In der Schweiz wurde die Ausbringung von Klärschlamm in die Landwirtschaft seit 2003 schrittweise verboten und ist seit 1. Oktober 2006 generell verboten. Aufgrund der Beendigung der Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft muss Klärschlamm in geeigneten Anlagen verbrannt oder dann mit anderen thermischen Verfahren umweltverträglich behandelt werden. Mit herkömmlichen Schlammentwässerungsverfahren werden auch heute noch häufig TS-Gehalte unter 30% erreicht. Die Verbrennung in einer KVA oder in einer Monoverbrennungsanlage erfordert einen zusätzlichen thermischen Trocknungsschritt, der sehr viel Energie benötigt.

In Zukunft wird es bei der Entsorgung von Klärschlamm neben optimierter Entwässerung insbesondere auch um die Rückgewinnung von im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffen wie Phosphor gehen. Der in der Schweiz jährlich anfallende Klärschlamm enthält schätzungsweise rund 5'000 Tonnen dieses essentiellen und weltweit immer knapper werdenden Elements. Phosphor kann grundsätzlich aus dem Abwasser, dem Klärschlamm oder der Klärschlamm-Asche rezykliert werden (Laupe & Vonplon, 2004).

Die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) bezeichnet einen Prozess, bei dem Biomasse zu einem braunkohleähnlichen Produkt, der HTC-Biokohle, umgesetzt wird. Mit diesem Ziel wird eine Suspension von Biomasse in Wasser bis 180-200 °C aufgeheizt und unter Sättigungsdruck gehalten. Unter diesen Bedingungen findet eine thermochemische Umwandlung der Biomasse statt. Die Produkte des HTC Prozesses sind primär Kohle und Prozesswasser. Im Gegensatz zur natürlichen Verkohlung dauert die in einem Druckreaktor durchgeführte HTC nur wenige Stunden. Die Kohle kann man als Brennstoff nutzen, da diese nach der Karbonisierung normalerweise einen ähnlichen Brennwert wie Braunkohle hat. Das Prozesswasser ist normalerweise wesentlich mit organischen Verbindungen angereichert. Da kaum Literatur über die Zusammensetzung des HTC-Prozesswassers vorhanden ist, wird die Verwertung als Düngemittel wie auch ihre mögliche Einleitung in die ARA derzeit noch erforscht.

Für die HTC sind insbesondere Biomassen mit hohem Wassergehalten geeignet. In der Machbarkeitsstudie (Escala et al. 2010) wurde nachgewiesen, dass nach der HTC die Trockensubstanz einfacher von der Wasserphase getrennt werden kann als vor der HTC. Ein weiterer Vorteil der HTC stellt die Hygienisierung der Biomassesuspension während des Hochtemperaturprozesses dar. Dank diesen Voraussetzungen bietet sich die HTC als Lösung für „problematische“ Biomasse wie industrielle Nebenprodukte oder Klärschlamm an.

In diesem angewandten Forschungsprojekt wird die HTC als alternative Methode zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlamm im industriellen Massstab untersucht. Schwerpunkte sind dabei die Behandlung des anfallenden Prozesswassers, die mechanische Entwässerbarkeit, die energetischen Verwertungsmöglichkeiten von HTC-Kohle, die Rückgewinnbarkeit von Phosphor und Schwermetallen und eine Gesamtbeurteilung der Umweltauswirkungen des HTC Verfahrens im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren.

Das Projekt wurde im Oktober 2011 gestartet und durch die BAFU Technologieförderung finanziert. Die Projektpartner sind das Institut für Umwelt und Natürliche Ressourcen der ZHAW und die AVA-CO₂ Schweiz AG. Die vorliegende Arbeit fasst die Arbeiten und Resultate der bis im Oktober 2013 an der ZHAW sowie bei der AVA-CO₂ durchgeführten Versuche zusammen und macht einen Ausblick auf die weitere Entwicklung von HTC als Ersatz der thermischen Klärschlamm-trocknung in der Schweiz.

2. Behandlung von HTC Prozesswasser und Permeat aus Klärschlamm

2.1. Kohlenstoffabbau in aeroben und anaeroben Batch- und kontinuierlichen Versuchen

2.1.1. Randbedingungen der HTC-Prozesswasser-Behandlung

Prozesswassermenge und -zusammensetzung

Die zu behandelnde Menge an HTC-Prozesswasser hängt spezifisch von der Grösse der Kläranlage und damit von der zur Anwendung kommenden HTC-Anlage ab und ist für die vorliegende Projektphase weder bekannt noch relevant. Es gilt, dass rund 60 % des zu behandelnden Klärschlammvolumens (entwässerter Schlamm) als Prozesswasser anfallen.

Die Resultate der Prozesswasser sowie Permeat-Analysen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die gemessenen Werte liegen ausser beim CSB tiefer als sie zu Projektbeginn angenommenen wurden (Kühni, 2012). Der gemessene CSB liegt im Mittel ungefähr im Bereich der ursprünglichen Annahme.

Tabelle 1: Zusammensetzung des in den Versuchen zur Prozesswasserbehandlung verwendeten HTC-Prozesswassers. Die Spalte „K3“ bezieht sich auf das K3-Prozesswasser von Ende Februar 2012 (Kapitel 2.1). Die Werte entsprechen Mittelwerten aus 2 – 4 Messungen zwischen dem 06. und 29.03.2012. Die Spalte „HTC-0-PW“ beschreibt das HTC-0-Prozesswasser vom Juli 2012 (Kapitel 2.1). Die Spalte „HTC-0-P“ beschreibt das HTC-0-Permeat vom Juli 2012. Die Werte entsprechen jeweils den Mittelwerten aus 2 Messungen vom 03. und 07.08.2012 (einige Werte nur 07.08.2012).

Analyseparameter	Einheit	Wert		
		K3	HTC-0-PW	HTC-0-P
CSB gesamt	mg/l	23040	41365	14123
CSB gelöst	mg/l	22760	40518	14023
TOC	mg/l	8710	15500	5700
DOC	mg/l	8300	14350	4640
N gesamt	mg/l	3320	4930	1702
N gelöst	mg/l	3360	4840	1701
Ammonium	mgN/l	1540	951	976
Nitrit	mgN/l	0.38	0.24	0.35
Nitrat	mgN/l	60	86	44
P gesamt	mg/l	129	172	24
P gelöst	mg/l	141	141	22
Orthophosphat (PO ₄)	mgP/l	99	134	15
Phenol gesamt	mg/l	303	452	116
Phenol gelöst	mg/l	283	413	121
TS	g/l	17.5	35	3.9
OTS	% von TS	90	92	80
pH		5.6	5.6	4.7
Leitfähigkeit	mS/cm	10.6	17.4	7.8
Temperatur	°C	20.5	22.5	22.4

Da während der gesamten jeweiligen Versuchsphasen mit demselben Prozesswasser / Permeat gearbeitet wurde, erfolgte diese Grundanalytik jeweils nur zu Beginn der entsprechenden Phasen. Andererseits muss aus versuchstechnischen Gründen bekannt sein, wie stark sich die Zusammensetzung des Wassers in Abhängigkeit der Lagerungsart des Wassers verändert, dies umso mehr, als in unseren Labors nicht die Möglichkeit besteht, grössere Mengen an Prozesswasser respektive Permeat gekühlt zu lagern.

Zur Überprüfung der Stabilität wurden Langzeitversuche angesetzt, welche einmal pro Monat auf die Parameter CSB, TOC, N, Phenol sowie pH und Leitfähigkeit analysiert wurden. Tabelle 2 zeigt die Analysenparameter für das HTC-Prozesswasser K3.

Tabelle 2: Resultate der Analysen zur Lagerung von K3 HTC-Prozesswasser. (Bezeichnung: RT = Raumtemperatur, KS = Kühlschrank)

Analyseparameter	Einheit	Datum:		Datum:		Datum:	
		07.06.2012		03.09.2012		18.12.2012	
		RT	KS	RT	KS	RT	KS
CSB gesamt	mg/l	23295	23575	23495	23820	23090	21675
CSB gelöst	mg/l	23080	22780	21775	23255	22195	20765
TOC	mg/l	8350	8560	8600	9870	7620	8360
DOC	mg/l	8520	8670	6880	6610	7650	8360
N gesamt	mg/l	4200	3960	3160	3180	2640	2960
N gelöst	mg/l	3460	3080	2680	2860	2700	3160
Phenol gesamt	mg/l	274	284	278	312	258	261
Phenol gelöst	mg/l	281	295	205	201	241	268
pH		5.6	5.6	6.2	5.8	6.6	5.8
Leitfähigkeit	mS/cm	10.5	10.4	12.3	10.5	12.4	10.2
Temperatur	°C	23.1	19.6	25.7	20.1	21	19.7

Abbildung 1 stellt die Messdaten zur Lagerung vom K3 Prozesswasser graphisch dar. Die Resultate bestätigen die bisherige Annahme, dass HTC-Prozesswasser (K3) ohne nennenswerte Veränderung der Zusammensetzung ungekühlt gelagert werden darf.

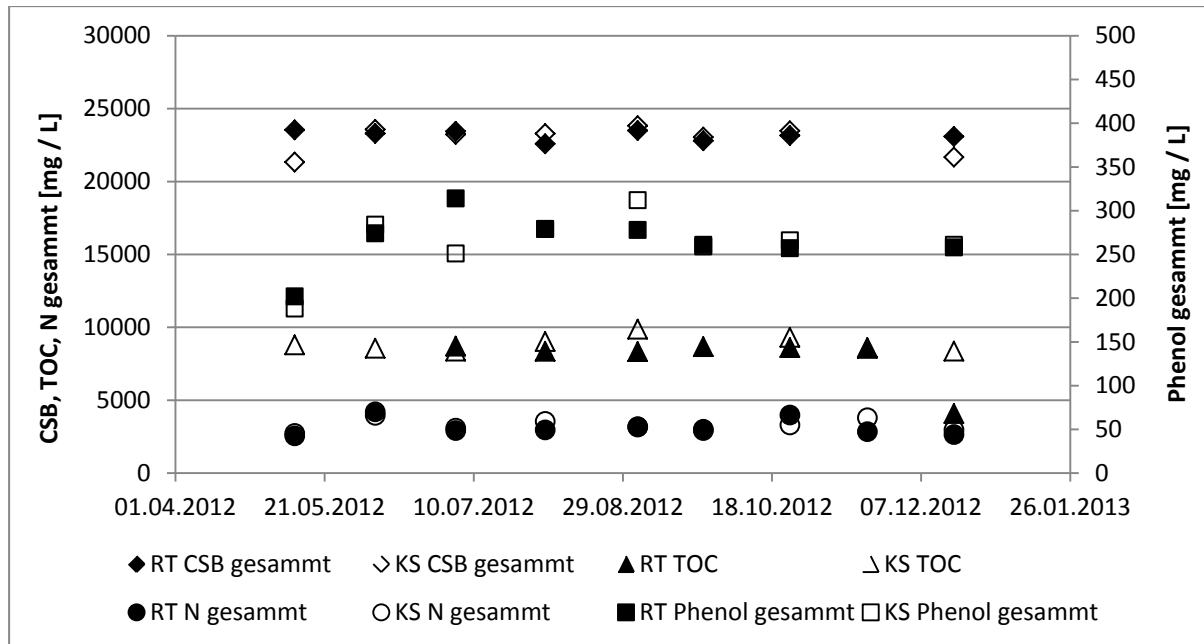


Abbildung 1: Resultate der Analysen zur Lagerung von HTC-Prozesswasser (K3) in graphischer Darstellung. (Bezeichnung: RT = Raumtemperatur, KS = Kühlschrank)

Eine optische Veränderung (Aufhellung) durch die Lagerung bei Raumtemperatur konnte beim HTC-Permeat festgestellt werden. Zudem zeigte sich eine geringe Schlammabildung am Boden, welche jedoch leicht resuspendiert werden konnte. Anhand der Analyseparameter des HTC-Permeat (HTC-0-P) konnte wie beim Presswasser keine messbare Veränderung festgestellt werden (Abbildung 2).

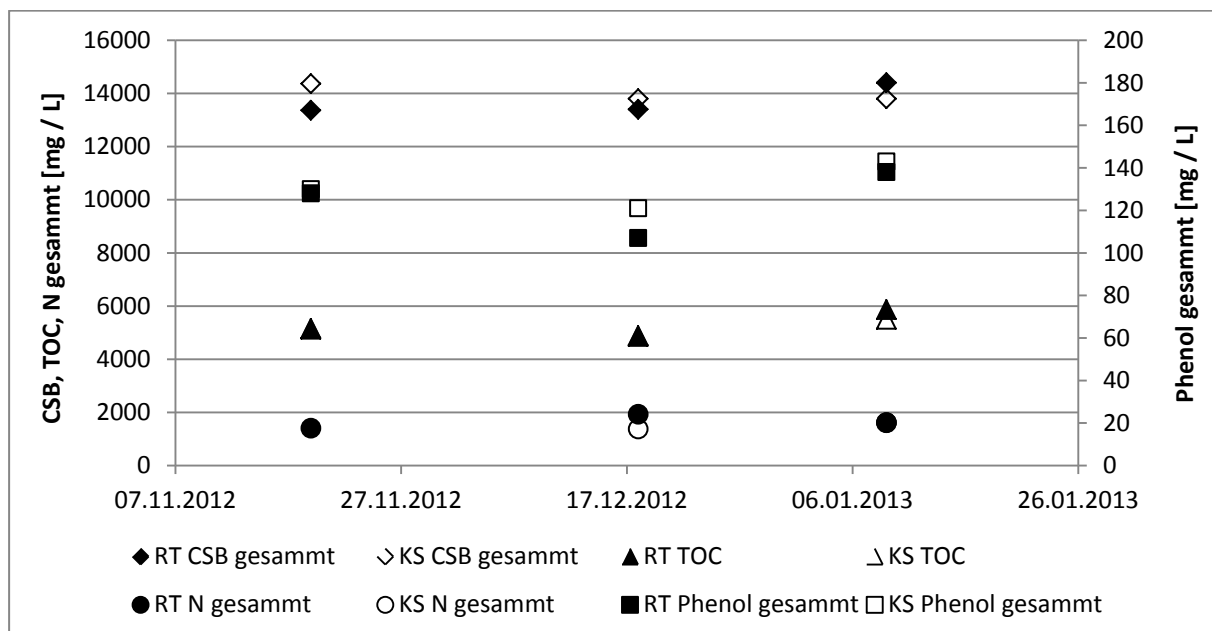


Abbildung 2: Resultate der Analysen zur Lagerung von HTC-Permeat (HTC-0-P) in graphischer Darstellung. (Bezeichnung: RT = Raumtemperatur, KS = Kühlschrank)

Behandlungsziel

Das Ziel der Behandlung ist die Aufbereitung des HTC-Prozesswassers zu einer Qualität, die das Einleiten fallweise in die öffentliche Kanalisation oder in die biologische Stufe der Abwasserreinigungsanlage (ARA) erlaubt. Weder für die Einleitung in die Kanalisation (Anhang 3 der Schweizerischen Gewässerschutzverordnung GSchV) noch für die Einleitung in die Biologie einer ARA existieren Einleitbedingungen für gesamte Kohlenstoff- oder Stickstoffgrößen. In Kühni (2012) sind die Ziele für die Zugabe des gereinigten Prozesswassers in die Biologie etwas genauer umschrieben, wobei die Angabe eines Zahlen(grenz)werts für die meisten Inhaltsstoffe in der Regel keinen Sinn ergibt. Vielmehr soll sich das Behandlungsziel an der technischen und wirtschaftlichen Machbarkeit orientieren. Weiter ist klar, dass das Behandlungsziel mit einem Minimum an Reaktorvolumen und anderen baulichen und maschinellen Aufwendungen und einem Minimum an Energieverbrauch erreicht werden soll. Diese Anmerkungen sind hier festgehalten, weil sie die Basis zur Diskussion der bisherigen und weiteren Versuche darstellen.

2.1.2. Versuche zum anaeroben Kohlenstoff (C)-Abbau

Batchversuch zum Methan-Bildungspotenzial (GB21)

Zum anaeroben Abbau der organischen Fracht im HTC-Prozesswasser wurden standardisierte Batchtests durchgeführt (GB21). In diesen Tests wird das Gasbildungspotenzial eines Substrats über eine Dauer von 21 Tagen gemessen. Die Messung erfasst das kumulierte anaerob produzierte Biogas- oder Methanvolumen während den 21 Tagen. Die Angabe des Resultats erfolgt in Normlitern Biogas oder Methan pro kg Substrat-oTS. Im Fall des HTC-Prozesswassers wurde das Methanvolumen gemessen. Da der Test auch die momentane Gasbildungsrate erfasst, sind kinetische Aussagen möglich. Unterschiedliche Anfangskonzentrationen des eingesetzten Substrats erlauben die Bestimmung von toxischen resp. hemmenden Einflüssen des Substrats auf den Abbau (Eigentoxizität/-hemmung).

GB21 mit HTC-Prozesswasser (HTC-0-PW)

Die Abbildung 3 zeigt den anaeroben Batchversuch vom 13.08.2012. Die Gasproduktion im Probenansatz, welcher unverdünntes Prozesswasser enthielt, war nach 21 Tagen nicht abgeschlossen. Aus diesem Grund wurde der Versuch auf 70 Tage verlängert.

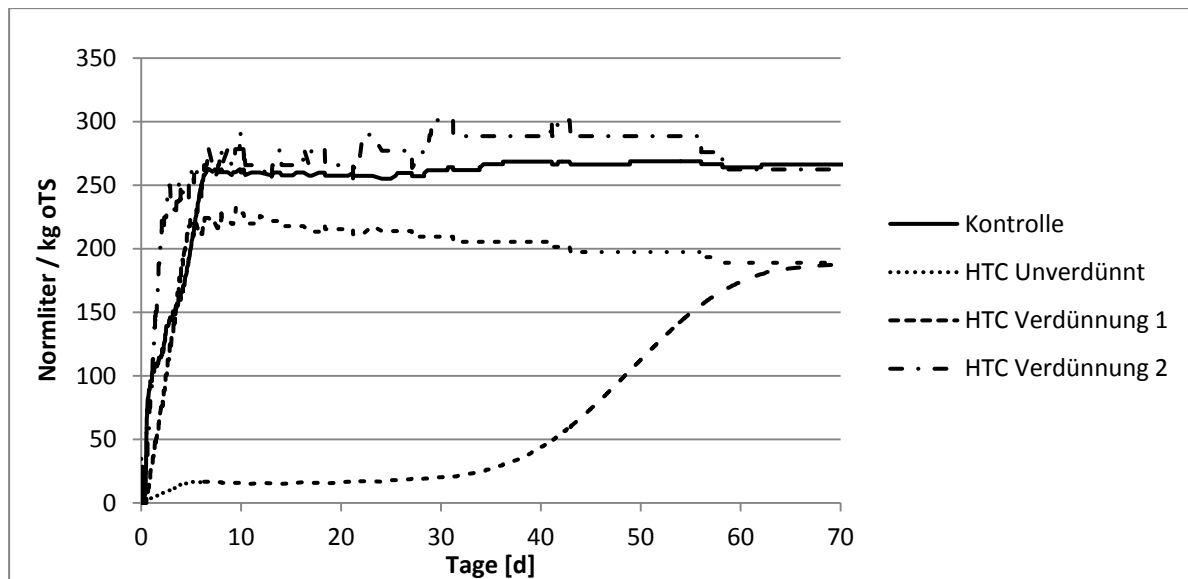


Abbildung 3: GB21-Batchversuch vom 13.08.2012 zum Methanbildungspotenzial von HTC-0-Prozesswasser über 70 Tage.

Der Ansatz mit dem höchstverdünnten Prozesswasser (Verdünnung 2 = 30-fach verdünnt) ergab mit rund 270 NI Methan (CH_4) / kg oTS die höchste CH_4 -Produktion der 3 Ansätze. Der Kontrollansatz, welcher das vollständig umsetzbare Substrat Glucose enthielt, ergab einen Wert in der gleichen Größenordnung. Dieser Wert bestätigt den ordnungsgemäss verlaufenen Versuch. Die CH_4 -Produktion des meistverdünnten Ansatzes über 70 Tage betrug somit rund 100 % der Produktion der vollständig abbaubaren Glucose, was einer vollständigen anaeroben Abbaubarkeit der HTC-Prozesswasser-Inhaltsstoffe entspricht.

Der Kurvenverlauf des 10-fach verdünnten Prozesswasser (Verdünnung 1) zeigt demgegenüber eine spezifische Methanproduktion im Bereich von rund 230 NI CH_4 / kg oTS, welche einer Abbaubarkeit gegenüber der Glucose von 93 % entspricht.

Zu erwähnen ist, dass der Abbau des Prozesswassers in beiden Verdünnungsstufen nach einer Woche abgeschlossen war (genauso wie bei der Glucose) und dass keine sichtbare Adaptationsphase zu diesem Abbau notwendig war. Dazu ist zu sagen, dass der verwendete Impfschlamm zuvor noch nie mit HTC-Wasser in Kontakt kam.

Das unverdünnte HTC-Wasser produzierte die ersten ca. 35 Tage fast kein Methan. Hier war(en) offensichtlich eine oder mehrere stark hemmende/blockierende Komponente(n) im Spiel, die aber im späteren Verlauf des Experiments zum Teil durch Adaptation der Kultur abgebaut oder sonst unwirksam gemacht wurde(n). Phenole oder Zwischenprodukte des Abbaus, die nach rund 5 Tagen den Abbau blockierten, kommen in Frage. Die Gasentwicklung war in diesem Fall nach 70 Tagen nahezu beendet. Mit einer Methanproduktion von 200 NI CH_4 / kg oTS entspricht das einer Abbaubarkeit gegenüber der Glucose von rund 80 %.

Die kleinere Methanentwicklung resp. Abbaubarkeit beim konzentrierteren Abwasser könnte auf hemmende Inhaltsstoffe zurückzuführen sein, an welche sich die abbauende Population zumindest innerhalb von 70 Tagen nicht adaptieren konnte, Stoffe, welche aber bei grösseren Verdünnungen keine Wirkung mehr zeigen.

Zu erwähnen ist noch, dass Kurvenabschnitte mit sinkenden kumulativen Methanerträgen (was infolge der online Gasmengenmessung über Gaswippen nicht möglich ist) dadurch zustande kommen könnten, dass bei den aufgetragenen Werten die Eigen-Gasproduktion des Impfschlammes bereits subtrahiert wurde. Da letztere im Versuchsansatz mit Impfschlamm

allein (Blank-Probe) nicht genau derjenigen in den anderen Ansätzen entsprechen muss, können fallende Kurvenverläufe in der Darstellung entstehen.

GB21 mit HTC-Permeat (HTC-0-P)

Abbildung 4 zeigt den anaeroben Batchversuch vom 19.03.2013 mit HTC-0-Permeat. Wie auch beim anaeroben Batchversuch mit Presswasser war die Gasbildung nach 21 Tagen nicht abgeschlossen. Somit wurde auch dieser Batchversuch verlängert.

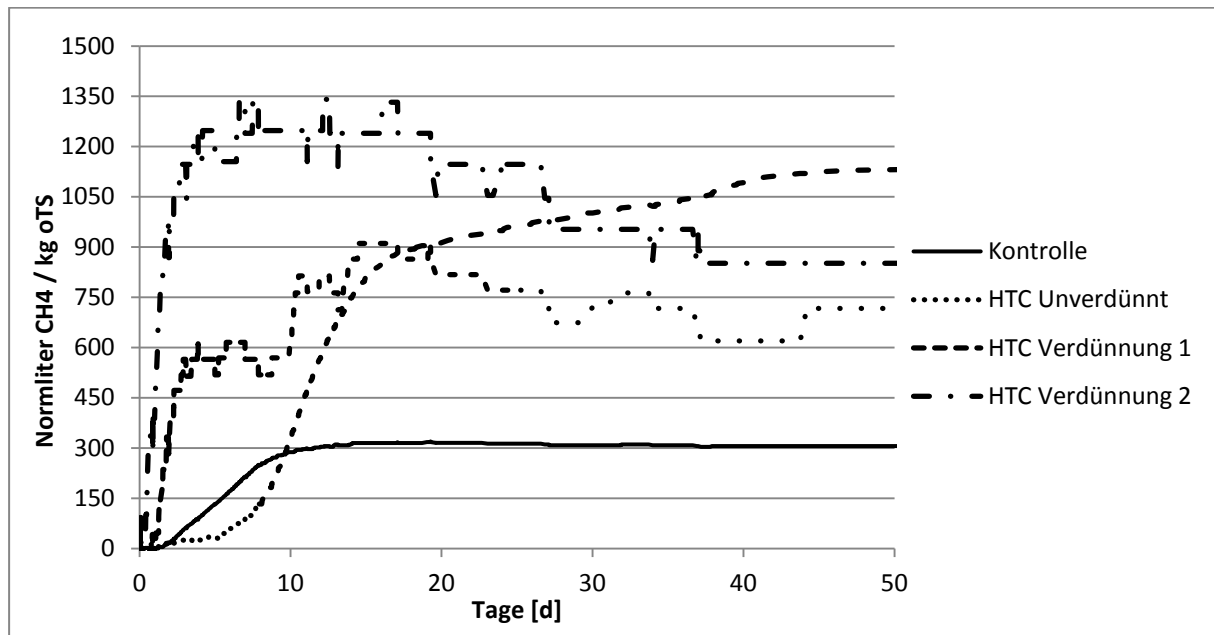


Abbildung 4: GB21-Batchversuch vom 19.03.2013 zum Methanbildungspotenzial von HTC-0-Permeat über 50 Tage.

Der Ansatz mit dem höchstverdünnten Prozesswasser (Verdünnung 2 = 20-fach verdünnt) ergab mit rund 1250 NI Methan (CH_4) / kg oTS die höchste CH_4 -Produktion der 3 Ansätze. Der unverdünnte Ansatz mit reinem Permeat gab eine Methanproduktion von 1130 NI (CH_4) / kg oTS, was verglichen mit dem Kontrollansatz mit 310 NI Methan (CH_4) / kg oTS einer 3.5 Fach höheren Konzentration von Methan entspricht. Der Kontrollansatz bestätigt den ordnungsgemässen Verlauf des Versuches. Zudem kann gesagt werden, dass ein vollständig anaerober Abbau des HTC-Permeats stattgefunden hat.

Der Kurvenverlauf des 10-fach verdünnten Permeats (Verdünnung 1) zeigt die tiefste Methanproduktion von rund 910 NI Methan (CH_4) / kg oTS. Dies entspricht immer noch knapp einer 3 Fach höheren Methanproduktion verglichen mit dem Kontrollansatz.

Wie auch beim Presswasser ist der Abbau der höchsten Verdünnung nach gut einer Woche abgeschlossen. Interessant ist, dass bei der 10-fach Verdünnung eine kurze Adaptionphase anhand der Graphik vermutet werden kann. Die Methanproduktion ist dann jedoch auch innerhalb gut einer Woche abgeschlossen. Zu erwähnen ist wieder, dass der verwendete Impfschlamm direkt von einer Kläranlage verwendet wurde, und somit noch nie mit HTC-Permeat in Kontakt war.

Beim unverdünnten Ansatz ist die Adaptionzeit offensichtlich. Methan wurde erst nach gut einer Woche produziert. Wie beim Versuchsansatz mit Presswasser kann aufgrund der Hem-

mung gesagt werden, dass ein oder mehrere hemmende Komponente(n) auf die Mikroorganismen einwirkten, und so zu Beginn des Messansatzes nur wenig Methan produziert werden konnte. Die hemmenden Stoffe (Phenole oder andere Zwischenprodukte) wurden jedoch im Vergleich zum Ansatz mit Presswasser entweder schneller abgebaut, oder waren weniger konzentriert im Permeat vorhanden.

Versuche zum anaeroben C-Abbau im kontinuierlichen UASB-Reaktor

Der anaerobe Abbau von HTC-0-Prozesswasser im kontinuierlichen UASB-Laborreaktor ergab bei einer Raumbelastung von $2 \text{ kg CSB} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ Abbauwerte der organischen Fracht im Bereich von 31 – 55 % gemessen als CSB (Hess 2013; Abbildung 5). Verglichen mit dem CSB-Abbau im kontinuierlichen aeroben Laborreaktor (Tabelle 3) liegt der anaerobe CSB-Abbau um rund 40 % tiefer (80 %-iger CSB-Abbau im aeroben Reaktor).

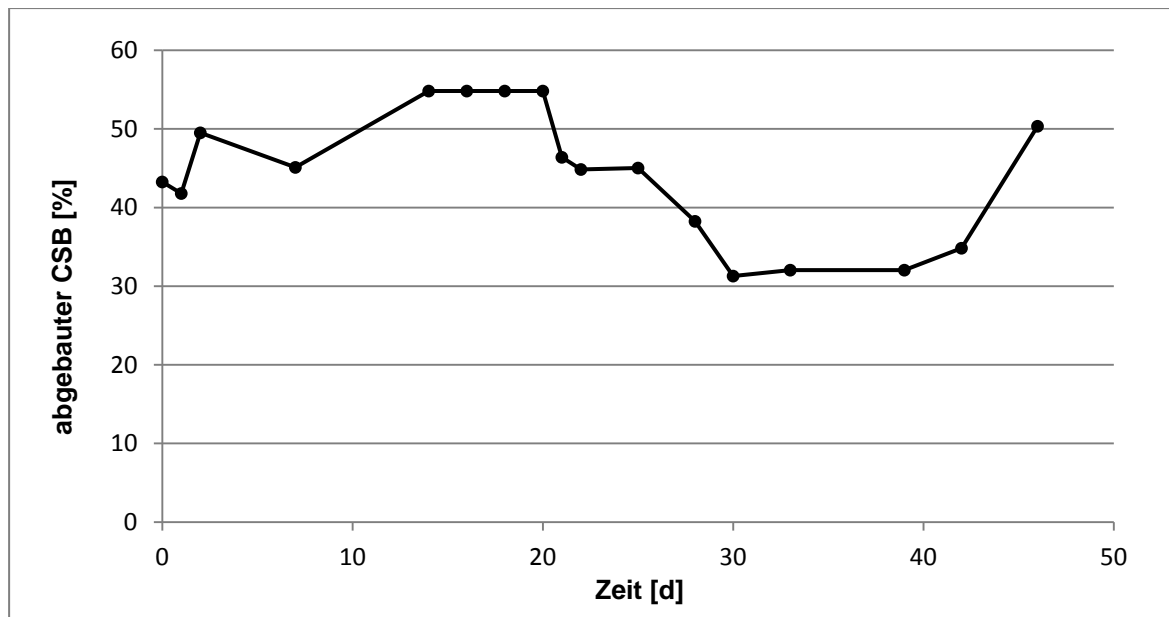


Abbildung 5: Anaeroben CSB-Abbau von HTC-0-Prozesswasser im kontinuierlichen UASB-Laborreaktor über 46 Tage bei einer Raumbelastung von $2 \text{ kg CSB} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$. (Hess M., 2013)

2.1.3. Versuche zum aeroben C-Abbau

Batchversuch zur Respirometrie (BSB₅)

Die aerobe Abbaubarkeit der organischen Inhaltsstoffe des HTC-Prozesswassers wurde mit einem standardisierten Versuch zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB₅) untersucht. Die verwendete Apparatur erlaubt die kontinuierliche Aufzeichnung des kumulativen Sauerstoff (O₂)-Verbrauchs der Mess-Biomasse zum Abbau der Inhaltsstoffe. Deshalb sind neben den BSB-Werten (Endpunkte nach bestimmten Zeitintervallen) auch kinetische Aussagen möglich, z.B. über Adaptationsvorgänge, Toxizitäten und Hemmungen. So können durch unterschiedliche Startkonzentrationen Informationen zur Eigentoxizität resp. – Hemmung durch die Substrate gewonnen werden. Standardisiert ist die Methode zur Bestimmung des BSB über 5 Tage (BSB₅).

BSB₅ mit HTC-Prozesswasser (HTC-0-PW)

Die Abbildung 6 zeigt die aeroben Batchversuche zum Abbau von verdünntem HTC-Prozesswasser mit Impfschlamm, der an HTC-Wasser adaptiert ist („HTC“, Schlamm aus der mit HTC-Wasser betriebenen ZHAW-Laboranlage) resp. nicht adaptiert ist („ARA“, Faulschlamm der ARA Rietliu, Wädenswil). Es handelt sich um Versuchsansätze vom 05.11.2012 (HTC-0-Presswasser Batch). Da aus den Messkurven ersichtlich wurde, dass die Substratveratmung nach 5 Tagen keinesfalls abgeschlossen war, wurde die Messzeit auf 45 Tage erweitert (BSB₄₅).

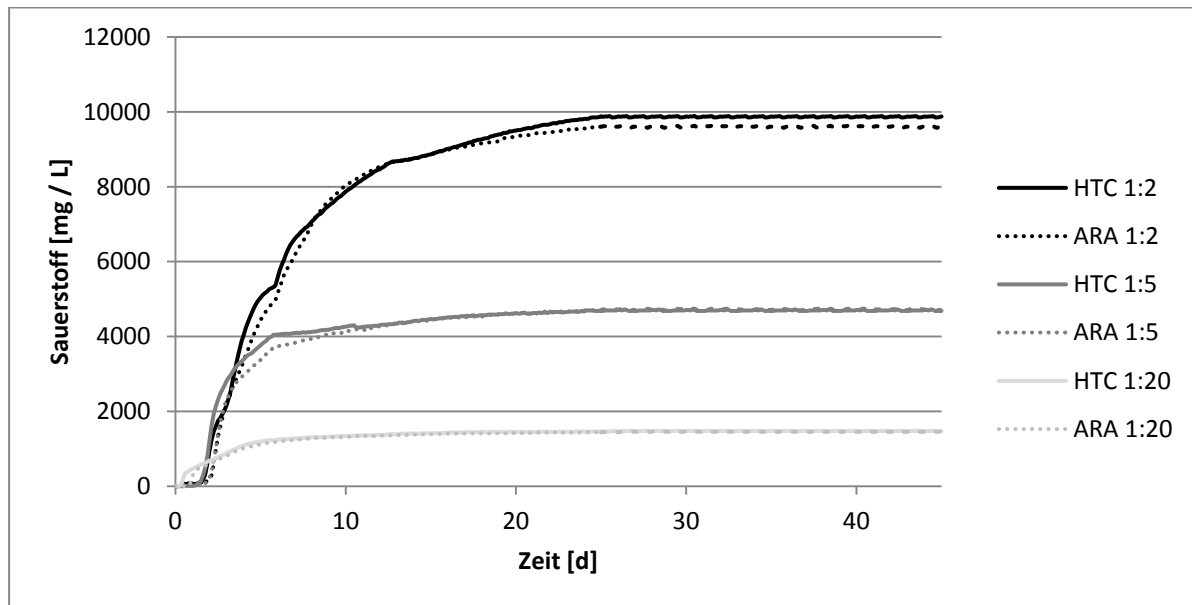


Abbildung 6: Batchversuch vom 05.11.2012 zum aeroben Abbau von HTC-0-Prozesswasser über 45 Tage (BSB₅). Gezeigt sind die Verdünnungen von 1:2, 1:5 und 1:20 mit adaptiertem Impfschlamm (=HTC) und nicht adaptiertem Impfschlamm (=ARA).

Der Messansatz bei einer Verdünnung von 1:2 ergab nach 45 Tagen eine kumulierte O₂-Zehrung von rund 9800 mg O₂/l. Die 2-fache Verdünnung mitberücksichtigt zeigte sich somit ein während 45 Tagen abbaubarer Anteil des CSB gesamt (Tabelle 1, Spalte „HTC-0-PW“) von 48 %, was knapp einer mittleren Abbaubarkeit entspricht.

Der Messansatz bei einer Verdünnung von 1:5 und 1:20 ergab nach 45 Tagen eine kumulierte O₂-Zehrung von rund 4700 mg O₂/l respektive 1400 mg O₂/l. Die 5-fache Verdünnung mitberücksichtigt zeigte sich für diesen Fall ein während 45 Tagen abbaubarer Anteil des CSB gesamt (Tabelle 1, Spalte „HTC-0-PW“) von 58 %, was einer mittleren Abbaubarkeit entspricht. Die 20-fache Verdünnung mitberücksichtigt zeigte sich im entsprechenden Fall ein während 45 Tagen abbaubarer Anteil des CSB gesamt (Tabelle 1, Spalte „HTC-0-PW“) von 72 %, was einer guten Abbaubarkeit entspricht.

Ein Unterschied in der Aufsummierten Gesamt-O₂-Zehrung beim Einsatz des adaptierten Impfschlammes gegenüber dem Einsatz des nicht adaptierten Impfschlammes konnte nicht festgestellt werden. Jedoch lässt sich anhand der Abbildung 6 vermuten, dass der adaptierte Impfschlamm tatsächlich zu einer verkürzten Verzögerungs- resp. Adaptationszeit führt. Vergleicht man die Kurvenverläufe miteinander, scheint die Verdünnungsstufe einen Einfluss auf die Adaptationszeit zu haben. Je höher die Verdünnungsstufe, desto früher startet die O₂-

Zehrung. In beiden Versuchen ist ausserdem gut ersichtlich, wie die standardmässige Messdauer von nur 5 Tagen keinen brauchbaren BSB-Wert geliefert hätte.

BSB₅ mit HTC-Permeat (HTC-0-P)

Die Abbildung 7 zeigt der aerobe Batchversuche zum Abbau von HTC-Permeat mit Impfschlamm, der an HTC-Wasser adaptiert ist („HTC“, Schlamm aus der mit HTC-Wasser betriebenen ZHAW-Laboranlage) resp. nicht adaptiert ist („ARA“, Faulschlamm der ARA Rietliu, Wädenswil). Es handelt sich um Versuchsansätze vom 14.01.2013 (HTC-0-Permeat Batch). Im Vergleich zum BSB mit Presswasser zeigte sich ein schnellerer Abbau. Bereits nach 5 Tagen war sämtliches Substrat veratmet. Die Ansätze wurden somit nach 20 Tagen abgeschlossen.

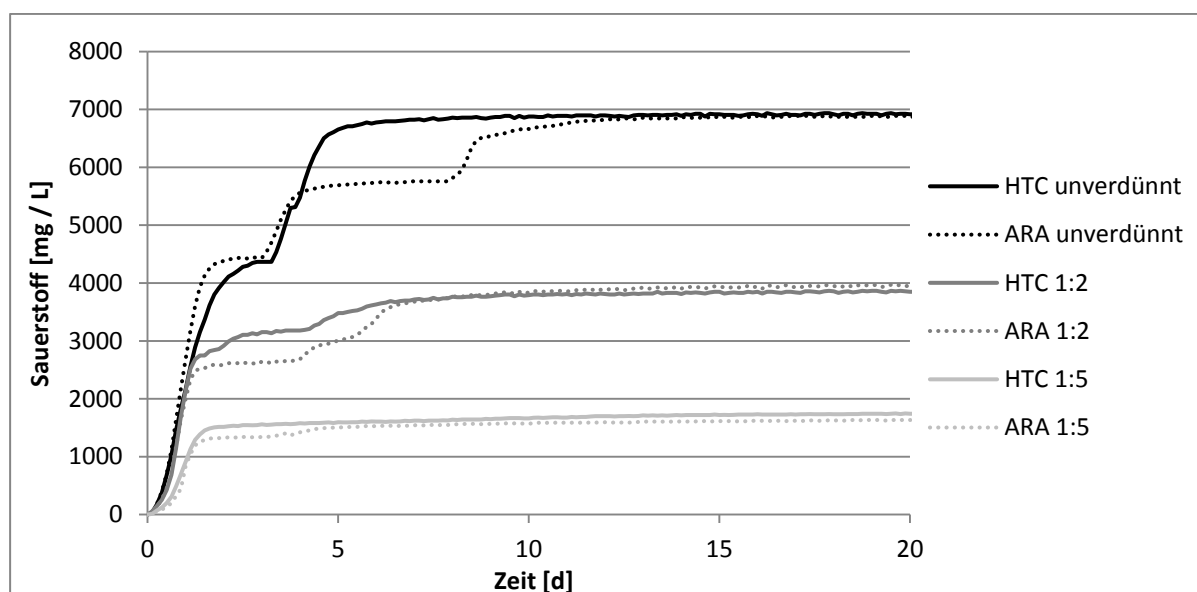


Abbildung 7: Batchversuch vom 14.01.2013 zum aeroben Abbau von HTC-0-Permeat über 20 Tage (BSB₅). Gezeigt sind der unverdünnte Ansatz sowie die Verdünnungen von 1:2 und 1:5 mit adaptiertem Impfschlamm (=HTC) und nicht adaptiertem Impfschlamm (=ARA).

Der unverdünnte Messansatz ergab eine kumulierte O₂-Zehrung von 6900 mg O₂ / l, was einem abbaubaren Anteil des CSB gesamt (Tabelle 1, Spalte „HTC-0-P“) von 49 % und somit einer knapp mittleren Abbaubarkeit entspricht.

Der Messansatz bei einer Verdünnung von 1:2 und ergab nach Abschluss der Substratveratmung eine kumulierte O₂-Zehrung von rund 3900 mg O₂ / l. Die 2-fach Verdünnung mitberücksichtigt zeigt sich ein abbaubarer Anteil des CSB gesamt (Tabelle 1, Spalte „HTC-0-P“) von 56 %, was einer mittleren Abbaubarkeit entspricht.

Der Messansatz bei einer Verdünnung von 1:5 und ergab eine kumulierte O₂-Zehrung von rund 1600 mg O₂ / l. Die 5-fach Verdünnung mitberücksichtigt zeigt sich ein abbaubarer Anteil des CSB gesamt (Tabelle 1, Spalte „HTC-0-P“) von 54 %, was einer mittleren Abbaubarkeit entspricht.

Im Vergleich zu den BSB Ansätzen mit Presswasser kann keine Verzögerungs- resp. Adaptionszeit festgestellt werden. Die O₂-Zehrung startet bereits am ersten Tag bei allen Ansätzen. Zudem zeigt sich kein Unterschied in der aufsummierten Gesamt-O₂-Zehrung durch den Ein-

satz des adaptieren Impfschlammes gegenüber des nicht adaptierten Impfschlammes. Interessant sind die Kurvenverläufe der unverdünnten sowie der 1:2 verdünnten Ansätze. Es scheint, dass die O₂-Zehrung Stufenweise ablief. Dies zeigte sich in beiden Wiederholungen des BSB₅ mit HTC-0-Permeat. Eine Erklärung könnten toxische Inhaltsstoffe sein, welche hemmend auf die Mikroorganismen wirkten. Der Kurvenverlauf wäre in diesem Fall beispielsweise durch die Bildung eines toxischen Zwischenprodukts (anfänglich nicht vorhanden), welches nach Adaptation eines Abbauweges wieder eliminiert würde (erneutes Verschwinden der Hemmung) erklärbar.

Versuche im kontinuierlichen Aerobreaktor

Ausgehend von Belebtschlamm einer kommunalen ARA wird eine aerobe Labor-Belebtschlamm-Anlage, welche ausschliesslich mit HTC-Prozesswasser resp. –Permeat gespeisen wird, betrieben. Der Schlamm war somit anfänglich nicht an HTC-Wasser adaptiert. Die Anlage ist war insgesamt 10 Monate in Betrieb.

Tabelle 3: Betriebsparameter und Resultate des Betriebs der aeroben kontinuierlichen Labor-Kläranlage mit HTC-Prozesswasser und -Permeat. Die Spalten „K3“ beziehen sich auf das K3-Prozesswasser, die Spalten „HTC-0-PW“ auf das HTC-0-Prozesswasser und die Spalten „HTC-0-P“ auf das HTC-0-Permeat.

Grösse	Einheit	Werte								
		unverdünnter Zulauf (diese Betriebsart nicht gefahren)			verdünnter Zulauf: Verdünnung					
		K3	HTC- 0-PW	HTC- 0-P	K3				HTC- 0-PW 1:5	HTC-0-P 1:5
					1:100	1:50	1:20	1:15		
Reaktorvolumen	l	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Zulauf Wassermenge	l / h	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
hydraulische Aufenthaltszeit	h	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67
HTC-Wasser- Fracht	g CSB / h	16.59	29.79	10.17	0.17	0.33	0.83	1.11	5.96	2.03
TS Belebtschlamm	g TS / l	6.0	8.3	5.1	6.0	6.0	6.0	6.0	8.3	5.1
Raumbelastung	kg CSB / (m ³ * d)	82.9	148.9	50.8	0.8	1.7	4.1	5.5	29.8	10.2
Schlammbelastung	kg CSB / (kg TS * d)	13.8	18.0	9.9	0.1	0.3	0.7	0.9	3.6	2.0
Konz. CSB gelöst Ablauf	mg / l				4660	472	514	575	18200	4220
CSB-Elimination	%				80	80	78	75	56	70

Im Betrieb mit HTC-Prozesswasser wurde die Fracht zur Anlage in 5 Stufen von 0.17 auf 5.96 g HTC-Wasser-CSB / h erhöht (Tabelle 3). Durch die Entnahme von Überschuss-schlamm (soweit notwendig) wurde die Schlammkonzentration im Reaktor auf rund 6 – 8.3 g TS / l gehalten. Die höchste Raumbelastung beträgt demnach 29.8 kg CSB / (m³ * d) und die Schlammbelastung 3.6 kg CSB / (kg TS * d). Diese Raumbelastung liegt rund 30 Mal höher und die Schlammbelastung etwa 15 Mal höher als im Fall einer kommunalen Kläranlage. Dementsprechend fällt der zugehörige CSB-Eliminationswert von rund 56 % tiefer aus als bei den vergleichsweise kleinen zuvor getesteten Belastungszuständen. Unter Berücksichtigung

aller untersuchten Verdünnungsstufen kann von einer guten aeroben Abbaubarkeit des HTC-Prozesswassers gesprochen werden.

Ebenfalls vergleichsweise hoch sind sowohl die Raum- wie auch die Schlammbelastung im Betrieb der Laboranlage mit HTC-Permeat (Tabelle 3). Daher belegt auch hier der erzielte CSB-Eliminationswert von 70 % eine gute aerobe Abbaubarkeit des Permeats. Ein Unterschied bezüglich der Abbaubarkeit zwischen Prozesswasser und Permeat kann aus dieser Datengrundlage nicht ermittelt werden. Der Unterschied wäre, falls überhaupt vorhanden, sehr klein.

Zu bemerken ist, dass die CSB-Elimination der kontinuierlichen Laboranlage im Mittel etwas höher liegt als die aerobe Abbaubarkeit im Batchversuch. Das dürfte daher kommen, dass die CSB-Elimination im Fall der kontinuierlichen Anlage die CSB-Entfernung über den produzierten Schlamm (Biomasse) wie auch über die Adsorption von organischen Inhaltsstoffen an den entnommenen Überschussschlamm einschliesst. Im Fall des Batchtests wird dagegen die reine Veratmung des organischen Materials erfasst.

Was den Betrieb der Laboranlage erschwert, ist die massive Schaumbildung im Reaktor, welcher nur durch eine ständige Zudosierung von Entschäumungsmittel (Fluka, Antifoam A) begegnet werden kann. Im Hinblick auf das Upscaling der Anlage ist dieser Problematik grosse Beachtung zu schenken. Die Tendenz zur Schaumbildung steigt mit wachsender Belastung der Anlage an.

2.1.4. Schlussfolgerungen

Aus den Resultaten können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Sowohl aerob wie auch anaerob zeigt sich eine mittlere bis sehr gute biologische Abbaubarkeit der organischen Fracht des HTC-Prozesswassers im Batchversuch, wobei der erreichbare Abbaugrad leicht von der Anfangskonzentration des HTC-Prozesswassers abhängt. Die zur Erreichung dieser Abbaugrade erforderlichen Reaktionszeiten hängen demgegenüber sehr stark von der Anfangskonzentration des HTC-Prozesswassers ab. Die bisher durchgeführten Batchversuche mit HTC-Permeat zeigen aerob eine mittlere Abbaubarkeit der organischen Fracht. Die entsprechende anaerobe Abbaubarkeit ist bei 10-fach verdünntem Permeat sehr gut.
- Die CSB Elimination im aeroben kontinuierlich betriebenen Laborreaktor hängt wie erwartet sehr stark von der vorgegebenen Raum- und Schlammbelastung ab. Raumbelastungen im Bereich 5 – 10 kg CSB / (m³ * d) ergeben noch gute CSB-Abbauwerte im Bereich 70 – 75 %. Ein Unterschied zwischen der Behandlung von Prozesswasser und Permeat konnte bis jetzt nicht festgestellt werden.
- Zum Erreichen des Behandlungsziels dürfte sowohl für den anaeroben wie auch für den aeroben Fall eine 2-stufige Anlage notwendig sein.

2.2. Aerober Kohlenstoffabbau im Hinblick auf die Anforderungen der ARA Oftringen

2.2.1. Einleitung und Zielsetzung

Im Rahmen ihres Angebots für eine grosstechnische Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von Klärschlamm auf der Kläranlage (ARA) Oftringen hatte die Firma AVA-CO2 den Nachweis zu erbringen, dass die Rückbelastung der Abwasserstrassen der Kläranlage durch das Abwasser der HTC-Anlage eine Erhöhung der DOC-Konzentration im ARA-Auslauf von höchstens 3 mg DOC/l bei der 10%-ARA-Wassermenge zur Folge hat (Holinger 2012, Holinger 2013, AVA-CO2 2013). Das anfallende Abwasser ist das aus einer HTC-Anlagen-internen Membranfiltration stammende Permeat mit einem TOC-Gehalt im Bereich von rund 7'000 – 8'000 mg/l und soll als Rücklauf in die Biologie der ARA eingeleitet werden (Stand Mai 2013). Die anfallende HTC-Permeatmenge beträgt 5'400 l/h (AVA-CO2 2013), was eine minimale Verdünnung mit dem ARA-Abwasser (10%-Wassermenge) von rund 100-fach ergibt.

2.2.2. Material und Methoden

Aerobe Batchversuche mit Realabwasser

Die durchgeführten Laborversuche umfassten zur Hauptsache Batchversuche in belüfteten Glasgefässen mit realem Abwasser und realem Belebtschlamm der ARA Oftringen (Abbildung 8). Dadurch konnte eine möglichst getreue Abbildung der Verhältnisse auf der ARA Oftringen bei relativ kurzen Versuchszeiten simuliert werden. Das Abwasser (Zulauf Biologiestufe 1 und 2) und der Belebtschlamm (Biologiestufe 1 und 2) wurden direkt aus Oftringen angeliefert.

Die Probenentnahme erfolgte über einen längeren Zeitraum, analysiert wurden die Proben unter Verwendung von Dr. Lange Test-Kits. Bei der Analyse der Proben wurde das Hauptaugenmerk auf den gelösten und den gesamten CSB, den TOC und den DOC gesetzt. Für die Bestimmung des DOC und des CSB der gelösten Stoffe wurden die Proben zuerst 5 min bei 9000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde danach mit einem C-armen Membranfilter mit Porengrösse 0.45 µm filtriert und das Filtrat diente dann als Analyseprobe. Zur Messung des gesamten CSB der jeweiligen Proben wurden diese beim ersten wie auch beim zweiten Durchgang mit einem Mixer gemixt, um möglichst eine homogene Flüssigkeit zu erhalten.

Die Versuchsanlage im Labor bestand aus acht 5 l Glasgefässen, wobei jeweils vier für die Hochlaststufe (ARA Oftringen Bio 1) und vier für die Schwachlaststufe (ARA Oftringen Bio 2) vorgesehen waren. Jedes Glasgefäss konnte individuell belüftet werden.



Abbildung 8.: Gläser 5 bis 8 der Schwachlaststufe (simulieren ARA Oftringen Bio 2) während des zweiten Experiment-Durchgangs.

Der erste Durchgang erfolgte mit einem HTC-Permeat auf der Basis von Essigsäure, welches bei AVA-CO₂ mit einem Transmembrandruck von 5 – 20 bar filtriert wurde.

Pro Glas wurden 4 l Belebtschlamm eingefüllt. Nachdem sich der Schlamm am Boden des Gefäßes abgesetzt hatte, wurde das überstehende Wasser bis auf die 2 Liter Marke abgesogen um dann die fehlenden 2 l Flüssigkeit mit dem Abwasser aufzufüllen. Die Gläser 1 und 5 dienten dabei als Referenz ohne Zugabe von HTC-Permeat. Die Gläser 2 und 6 wurden derart mit Permeat ergänzt, dass sich im halben Versuchsvolumen (2 l) eine Permeatverdünnung von 1:100 einstellte. Dieses widerspiegelte die minimale in der ARA Oftringen auftretende Verdünnung unter der Annahme der Abbildung der ARA-Biologie als SBR¹⁾ mit einem Austauschvolumen von 50%. Die Permeatzugabe in die Gläser 3 und 7 schliesslich repräsentierte eine erhöhte Permeatdosierung, mit dem Ziel, weniger streuende Ergebnisse zu erhalten (wenn auch realitätsfernere).

¹⁾ SBR = Sequencing Batch Reactor

Die Probenentnahme erfolgte jeweils nach 0h, 2h, 6h, 24.8h, 47.3h, 54h, 119.3h und 166.7h. Zum Zeitpunkt Null wurden der gesamte CSB, der gelöste CSB, TOC, DOC, der Ammoniumgehalt und der Phosphatgehalt gemessen. Bei allen weiteren Proben wurden lediglich noch der gesamte und gelöste CSB und der DOC gemessen.

Batch 1-4 (Hochlaststufe):

- Glas 1: 2 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 1
 2 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 1
- Glas 2: 2 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 1
 2 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 1
 HTC-Permeat im Verhältnis 1:100 bezüglich des halben Totalvolumens
 (siehe oben)

- Glas 3: 2 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 1
2l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 1
HTC-Permeat im Verhältnis 1:33 bezüglich des halben Totalvolumens
(siehe oben)
- Glas 4: wurde in diesem Durchgang noch nicht verwendet

Batch 5-8 (Schwachlaststufe):

- Glas 5: 2 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2
2 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 2
- Glas 6: 2 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2
2 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 2
HTC-Permeat im Verhältnis 1:100 bezüglich des halben Totalvolumens
(siehe oben)
- Glas 7: 2 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2
2 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 2
HTC-Permeat im Verhältnis 1:33 bezüglich des halben Totalvolumens
(siehe oben)
- Glas 8: wurde in diesem Durchgang noch nicht verwendet

Der zweite Durchgang erfolgte mit einem neuen HTC-Permeat, ebenfalls auf der Basis von Essigsäure aber aus der Membranfiltration bei einem Transmembrandruck von 40 bar. Laut AVA-CO₂ sollte dieses Permeat gegenüber dem bei kleinerem Druck filtrierten eine bessere biologische Abbaubarkeit aufweisen.

Es wurden jeweils 3 l Belebtschlamm pro Glasgefäß eingefüllt. Nachdem sich der Schlamm am Boden des Gefäßes gesammelt hatte, wurde das überstehende Wasser bis auf die 1.5 Liter Marke abgesogen um dann die fehlenden 1.5 l Flüssigkeit mit dem Abwasser aufzufüllen. Anschliessend wurden die Gläser nach dem gleichen Schema wie im ersten Durchgang mit Permeat ergänzt.

Die Probenentnahme erfolgte nach jeweils 0h, 2h, 6h, 27h, 45h, 99.5h und 147h. Im Falle der Nullprobe wurde der gesamte CSB, der gelöste CSB, TOC und DOC in Duplikaten gemessen. Bei allen weiteren Proben wurden der gesamte und der gelöste CSB, sowie der DOC in Einfachbestimmung gemessen.

Batch 1-4 (Hochlaststufe):

- Glas 1: 1.5 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 1
1.5 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 1
- Glas 2: 1.5 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 1
1.5 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 1
HTC-Permeat im Verhältnis 1:100 bezüglich des halben Totalvolumens
(siehe oben)
- Glas 3: 1.5 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 1
1.5 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 1
HTC-Permeat im Verhältnis 1:33 bezüglich des halben Totalvolumens
(siehe oben)

Glas 4: 3 l Leitungswasser zur Überprüfung des verdunstungsbedingten Flüssigkeitsverlustes

Batch 5-8 (Schwachlaststufe):

- Glas 5: 1.5 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2
1.5 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 2
- Glas 6: 1.5 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2
1.5 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 2
HTC-Permeat im Verhältnis 1:100 bezüglich des halben Totalvolumens (siehe oben)
- Glas 7: 1.5 l Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2
1.5 l Abwasser aus dem Zulauf der Biologiestufe 2
HTC-Permeat im Verhältnis 1:33 bezüglich des halben Totalvolumens (siehe oben)
- Glas 8: 3 l Leitungswasser zur Überprüfung des verdunstungsbedingten Flüssigkeitsverlustes

Aerobe Batchversuche ohne Realabwasser

In einem dritten Durchgang wurde ein aerober Abbauersuch unter Verwendung von Leitungswasser anstelle von Abwasser durchgeführt. Der Grund dafür lag in der Annahme, dass der Wegfall des starken Einflusses des Realabwassers auf die DOC-Konzentration die Streuung in den Zielwerten für das HTC-Permeat verkleinern sollte (siehe Kapitel „Auswertung“). Als Nachteil wurde dadurch natürlich eine realitätsfernere Versuchsführung in Kauf genommen. Zusätzlich wurde ausschliesslich Belebtschlamm aus der Biologiestufe 2 (Schwachlast) verwendet, da dieser Schlamm in den ersten beiden Durchgängen die höhere Abbauleistung als der Schlamm aus der Hochlaststufe zeigte (siehe unten).

Die einzelnen Versuchsansätze für dieses Experiment gestalteten sich ähnlich wie bereits bei den Abbauersuchen mit realem Abwasser. Die 6 Glasgefässe wurden mit je 1.5 l Belebtschlamm gefüllt und mit verschiedenen Konzentrationen von HTC-Permeat versetzt. Wie im zweiten Durchgang wurde das 40 bar-HTC-Permeat verwendet, welches im dritten Durchgang aber aus einer späteren Anlieferung stammte und somit gemäss AVA-CO₂ den entsprechenden Filtrationsbetrieb besser charakterisieren sollte. Die Konzentrationen des HTC-Permeats nach der Zudosierung deckten in diesem Durchgang gegenüber den anderen beiden Läufen einen grösseren Bereich ab. Der Grund dafür war einerseits die bessere Simulation der tatsächlich erwarteten Raum- und Schlammbelastung durch das Permeat (Glas 2, über eine hydraulische Aufenthaltszeit abgeschätzt), obschon dann die Startkonzentration unrealistisch höher wurde. Andererseits sollte der Abbau bei höheren Raum- und Schlammbelastungen durch das Permeat, wie sie im Fall einer biologischen Direktbehandlung vor der Einleitung in die Biologie der ARA (Vorbehandlung) auftreten könnten, getestet werden (Gläser 3, 5 und 6). Zur Verkleinerung der Ungenauigkeiten wurden ausserdem 2 Ansätze zur Bestimmung der Hintergrundaktivität verwendet (Gläser 1 und 4).

Die Probenahme erfolgte nach 0h, 2h, 3.5h, 19h und 25.5h.

Batch 1-6 (Schwachlaststufe):

- Glas 1: 1.5 l Belebtschlamm der Biologiestufe 2
Hintergrund 1

Glas 2 :	1.485 l Belebtschlamm der Biologiestufe 2 0.015 l HTC-Permeat Verdünnung: 1:100 bezüglich des Totalvolumens (siehe oben)
Glas 3:	1.47 l Belebtschlamm der Biologiestufe 2 0.03 l HTC-Permeat Verdünnung: 1:50 bezüglich des Totalvolumens (siehe oben)
Glas 4:	1.5 l Belebtschlamm der Biologiestufe 2 Hintergrund 2
Glas 5:	1.35 l Belebtschlamm der Biologiestufe 2 0.15 l HTC-Permeat Verdünnung: 1:10 bezüglich des Totalvolumens (siehe oben)
Glas 6:	1.2 l Belebtschlamm der Biologiestufe 2 0.3 l HTC-Permeat Verdünnung: 1:5 bezüglich des Totalvolumens (siehe oben)

Kontinuierliche aerobe Laborkläranlage mit künstlichem Abwasser

In Ergänzung zu den Batchexperimenten wurde eine kontinuierliche 4 l Labor-Belebtschlammanlage als Hochlastbiologie in Betrieb genommen. Der Betrieb erfolgte exakt mit denselben (massstäblichen) Betriebsparametern wie die Hochlastbiologie (Bio 1) der ARA Oftringen. Das Ziel war die gegenüber den Batchversuchen in einem höheren Mass realitätsnahe Laborsimulation der Realanlage. Als Abwasserzulauf wurde ein künstliches Abwasser verwendet (Baumann et al. 2000). Dies war neben dem nicht machbaren Aufwand zur Beschaffung der entsprechenden Mengen an Realabwasser dadurch bedingt, dass die Anlage zuerst mit einer Referenzphase ohne HTC-Permeatdosierung betrieben werden sollte, auf die eine Phase mit Dosierung folgen sollte. Aus der Differenz sollte die Leistung in Bezug auf die Permeatelimination bestimmt werden. Das ist beim Betrieb mit Realabwasser aufgrund der Variabilität des realen Abwassers nicht möglich. Da zusätzlich zur beschriebenen Hochlastanlage eine weitere Laboranlage als Schwachlastanlage in Betrieb genommen werden sollte (siehe unten), standen für einen Parallelbetrieb nicht genügend Laboranlagen zur Verfügung.

Mit dem Auslaufwasser der Labor-Hochlastbiologie sollte in der Folge eine 3 l- Labor-Belebtschlammanlage als Schwachlaststufe in Betrieb genommen werden. Die Betriebsparameter sollten exakt denjenigen der Stufe Bio 2 auf der ARA Oftringen entsprechen. Der Ablauf dieser Anlage wäre schliesslich eine für den Labormassstab maximal realitätsnahe Simulation des Oftringer Ablaufs, zuerst ohne, dann mit HTC-Permeatbelastung.

Das geforderte Zeitbudget bis zum Vorliegen von Resultaten liess ein Abwarten von Stationärzuständen in Bezug auf die Schlammeigenschaften für alle Versuchsphasen nicht zu. Deshalb wurde beabsichtigt, nur die hydraulischen Stationärzustände abzuwarten (ca. 3 hydraulische Aufenthaltszeiten entsprechend ca. 30 h für die Hochlastsimulation resp. ca. 60 h für die Schwachlastsimulation). Der Stationärzustand bezüglich der Schlammeigenschaften hätte die Konstanz der Belebtschlammkonzentration sowie die Konstanz der Populationszusammensetzung des Schlammes bedeutet. Sämtliche Batchversuche mit den gemäss diesem Bericht eingesetzten Schlämmen können die Anpassung der Schlämme an die Versuchsbedingungen natürlich nicht berücksichtigen.

Auswertung

Im Zentrum des Interesses standen gemäss der Zielsetzung dieses Berichts primär die erreichten Ablauf- resp. nach gewissen Laufzeiten gemessenen (Batchversuche) Konzentrationen des DOC sowie die zugehörigen TOC resp. DOC-Eliminationswerte. Dementsprechend beschränkt sich die Darstellung der Resultate (Kapitel 2.2.3.) auf diese beiden Zielgrössen.

Der CSB wurde ausschliesslich als verglichen mit dem DOC sicherer zu messenden Kontrollparameter mitbestimmt. Die Messung des Nährstoffangebots zu Beginn und am Schluss der Versuche sollte sicherstellen, dass allfällige Nährstofflimitierungen erkannt würden. Die Belüftung in den Batch- und kontinuierlichen Versuchen wurde derart gewählt, dass die Sauerstoffkonzentration in keinem Zeitpunkt limitierend war.

Formel für die TOC-Elimination:

$$\text{TOC-Elimination} = (\text{TOC}_{\text{Zulauf}} - \text{DOC}_{\text{Ablauf}}) / \text{TOC}_{\text{Zulauf}}$$

Sie gilt über einen bestimmten Zeitabschnitt. Sind die Zu- und Ablaufwassermengen identisch, können die Werte als Konzentrationen eingesetzt werden. Da die Elimination ausschliesslich für das HTC-Permeat von Interesse ist, sind die Grössen in der Formel generell als Differenzen zwischen den Versuchsansätzen mit HTC-Permeat und denjenigen ohne Permeat (Referenz oder Hintergrund) zu berechnen. Die Resultate entstehen damit aus der Verrechnung einer grösseren Anzahl von Analysenresultaten. Eingeschlossen sind insbesondere Differenzen grosser Zahlenwerte. Das ergibt einige Probleme mit der Genauigkeit resp. der Streuung der Resultate. Letzteres gilt bereits für die Berechnung der DOC-Ablaufwerte (nicht nur für die Elimination).

Der korrekte Ausgangspunkt zur Berechnung der TOC-Elimination aus den Batchversuchen ist die Anfangs-TOC-Konzentration des HTC-Permeats. Diese lässt sich aus der Zugabe an Permeat in das Wasservolumen des Batchs berechnen. Alternativ sollte sich diese Konzentration aus den ersten TOC-Analysen (Zeit $t = 0$) bestimmen lassen (Voraussetzung: Kein Ausstrippen von HTC-Komponenten durch die Belüftung unmittelbar nach der Permeatzugabe). Die Differenz beider Bestimmungen wäre dann gegebenenfalls eine Möglichkeit, den ausgestripten Permeat-TOC zu bestimmen.

Um die Ungenauigkeiten resp. Streuungen der Resultate zu verkleinern (Kapitel 2.2.3.), wurde zusätzlich zur Permeat-TOC-Elimination auch die im Prinzip inkorrekte DOC-Elimination berechnet (indem der $\text{DOC}_{\text{Zulauf}}$ anstelle des $\text{TOC}_{\text{Zulauf}}$ eingesetzt wurde). Durch dieses Vorgehen wird der sehr grosse „TOC-Hintergrund“ des Schlammes und je nach Versuchsansatz auch derjenige des Realabwassers aus dem Berechnungsgang eliminiert. Da sich die DOC-Konzentration im Permeat von der TOC-Konzentration nicht so stark unterscheidet, ist der Fehler bei dieser Vorgehensweise ohne rechnerische Abschätzung gering.

Weiter stellt der Vergleich der TOC-Analysen zur Zeit $t = 0$ (resp. der aus den Permeatzugaben berechneten TOC-Werten) mit den entsprechenden DOC-Analysen in den Batchansätzen eine Möglichkeit dar, die Adsorption von HTC-Permeat-TOC an den Schlamm zu bestimmen.

Für den Batchversuch als Labormodell der Grossanlage gilt, dass der analysierte DOC-Wert (wie auch Werte für die weiteren gelösten Stoffe) nach einer Versuchszeit entsprechend der realen hydraulischen Aufenthaltszeit etwa dem realen Auslaufwert entspricht. Für die Realanlage bedeutet das den Verbleib eines Wasserpakets im Mittel während 2 Zyklen in der Anlage, falls das Rücklaufverhältnis = 1 ist (kontinuierliche Anlage), resp. das Austauschvolumen = 0.5 ist (SBR). Die realen hydraulischen Aufenthaltszeiten betragen rund 10 h für die Hoch-

laststufe Bio 1 und rund 20 h für die Schwachlaststufe Bio 2, je bei der 10%-Wassermenge (Holinger 2012).

2.2.3. Resultate und Diskussion

Der Vergleich der Resultate für die TOC-Anfangskonzentrationen in den Batchversuchen entsprechend der beiden Möglichkeiten der Bestimmung über die Zugabe resp. aus den Anfangsanalysen ergab sehr grosse Abweichungen und Streuungen, häufig auch nicht durch Strippen erklärbar (siehe Kapitel „Auswertung“). Neben den im Kapitel „Auswertung“ erwähnten auswertungsbedingten Problemen ist der Grund für diese Abweichungen unbekannt. Ein Hauptproblem dürften (kleine) Unterschiede in den Schlammkonzentrationen zwischen Referenz- resp. Hintergrundansätzen und Messansätzen sein. Diese Unterschiede dürften in der Folge zu relativ sehr grossen Fehlern in den berechneten TOC-Differenzen geführt haben. Angesichts der festgestellten Streuungen ist ein Rückschluss auf allenfalls ausgestrippte Permeatanteile nicht möglich (siehe Kapitel „Auswertung“).

Infolge der Datenstreuungen konnte ausserdem nicht auf die Adsorption von HTC-Permeat-TOC an den Schlamm (gemäss Kapitel „Auswertung“) geschlossen werden.

Die beschriebenen Probleme zur Bestimmung der TOC-Anfangskonzentrationen pflanzen sich auf die Berechnung der TOC-Eliminationen fort. In vielen Batch-Versuchsansätzen muss deshalb auf die Darstellung der DOC-Eliminationen ausgewichen werden (siehe Kapitel „Auswertung“).

Die folgenden Kapitel enthalten eine Auswahl von Darstellungen der Resultate.

Aerobe Batchversuche mit Realabwasser

Die gemessene DOC-Konzentration nach 20 h im Referenzbatch Batch 5 (Abbildung 9) entspricht gut den Ablaufwerten, wie sie auf der ARA Oftringen gemessen werden (Holinger 2013). Das bestätigt das gute Übereinstimmen der Resultate der Laborsimulation mit der Grossanlage (soweit es diese Daten betrifft und ausgehend von der ermittelten Datenmenge).

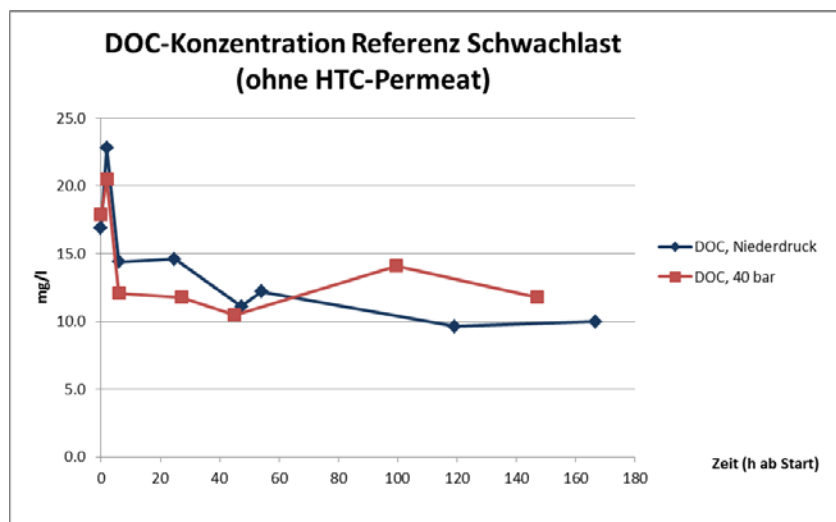


Abbildung 9: Verlauf der DOC-Konzentration in Funktion der Versuchszeit in Batch 5. Im Experiment wurde reales Abwasser aber kein HTC-Permeat eingesetzt (Referenz-Batch). Der Wert zum Zeitpunkt 20 h simuliert die reale Abflusskonzentration der Schwachlastanlage Bio 2 auf der Kläranlage Oftringen zum heutigen Zeitpunkt (ohne HTC-Anlage).

Die Abbildung 10 zeigt die zu erwartenden Erhöhung der DOC-Abflusskonzentrationen der Hochlaststufe Bio 1 der ARA Oftringen infolge der Zudosierung von 1/100 der Abwassermenge an HTC-Permeat. Dazu ist der Punkt nach 10 h Versuchszeit zu berücksichtigen. Der negative 3. Messpunkt der Kurve mit dem Niederdruck-Permeat stellt mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Ausreisser dar. Der Anstieg der HTC DOC-Konzentration nach längerer Versuchszeit dürfte auf die Rücklösung von adsorbiertem DOC, die Hydrolyse von adsorbiertem partikulärem DOC sowie die Zellyse des Schlammes zurückzuführen sein (jeweils nur Anteile, welche durch das Permeat verursacht werden).

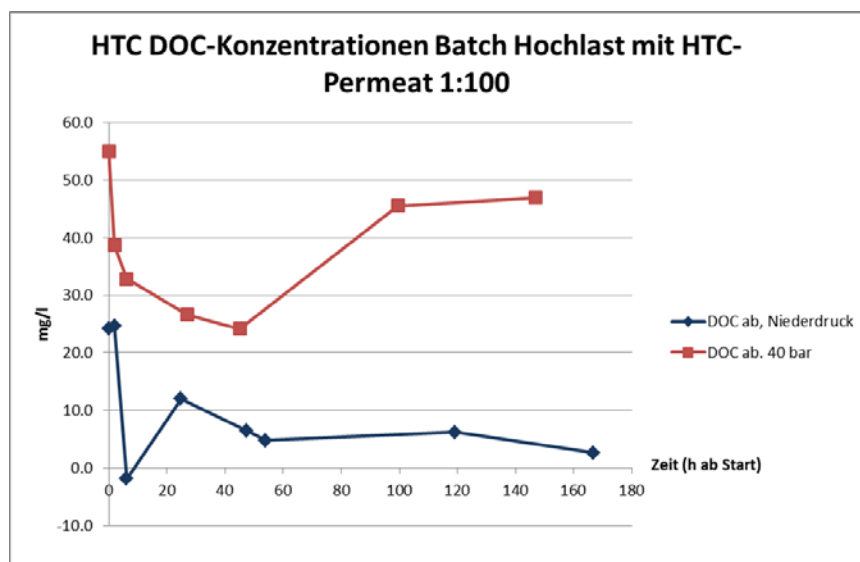


Abbildung 10: Verlauf der durch HTC-Permeat verursachten DOC-Konzentration in Funktion der Versuchszeit in Batch 2. Im Experiment wurde reales Abwasser und HTC-Permeat im Verhältnis 100:1 eingesetzt. Der Wert zum Zeitpunkt 10 h simuliert die reale Erhöhung der DOC-Konzentration infolge des Permeats für den Abfluss der Hochlastanlage Bio 1 auf der Kläranlage Oftringen, falls 1/100 der Abwassermenge an HTC-Permeat zudosiert wird.

Die zu den Daten in Abbildung 10 gehörigen HTC TOC-Eliminationswerte sind in der Abbildung 11 dargestellt. Wiederum dürfte der 3. Wert der Niederdruck-Permeat-Kurve den Ausreisser markieren. Die Elimination der Hochlaststufe der ARA Oftringen bezüglich des HTC-Permeats käme somit auf rund 50% zu liegen (Wert bei 10 h).

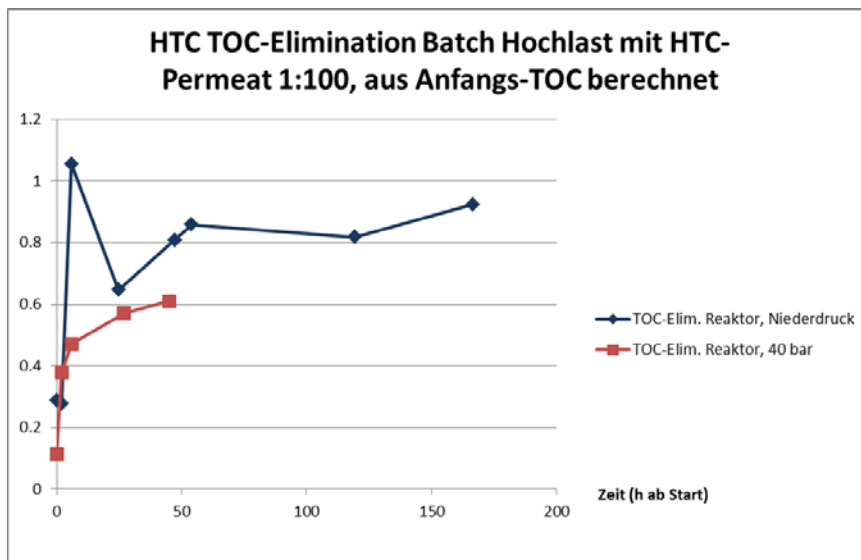


Abbildung 11: Verlauf der Elimination des durch HTC-Permeat verursachten TOCs in Funktion der Versuchszeit in Batch 2. Im Experiment wurde reales Abwasser und HTC-Permeat im Verhältnis 100:1 eingesetzt. Der Wert zum Zeitpunkt 10 h simuliert die reale Erhöhung der DOC-Konzentration infolge des Permeats für den Abfluss der Hochlastanlage Bio 1 auf der Kläranlage Oftringen, falls 1/100 der Abwassermenge an HTC-Permeat zudosiert wird.

Die erwartete HTC DOC-Elimination (aus den Anfangs-DOC-Konzentrationen berechnet) der Hochlaststufe beträgt bei erhöhter Zudosierung von HTC-Permeat im Verhältnis 1:33 im Mittel der beiden untersuchten Permeatqualitäten rund 40% (10 h-Werte in der Abbildung 12). Trotz der 3-fachen Zugabe von Permeat verringert sich die entsprechende Elimination also nur relativ geringfügig.

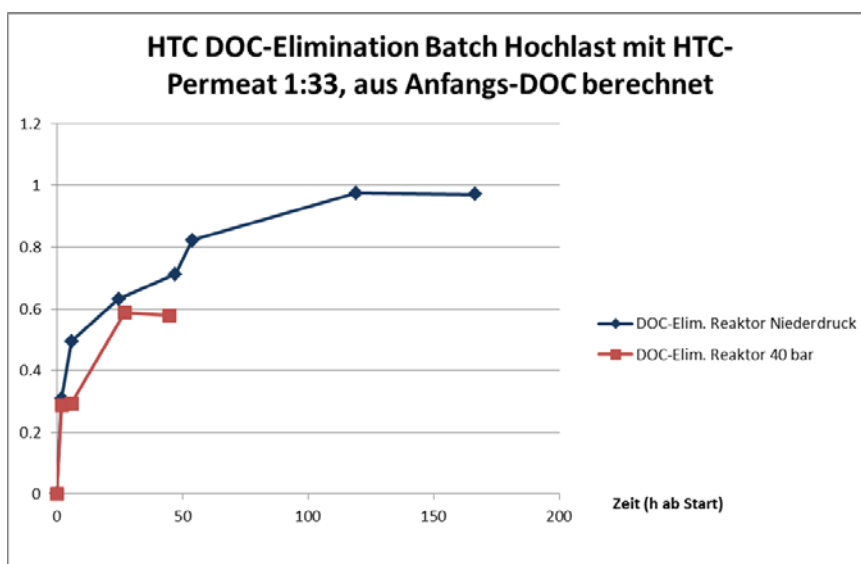


Abbildung 12: Verlauf der Elimination des durch HTC-Permeat verursachten DOCs in Funktion der Versuchszeit in Batch 3. Im Experiment wurde reales Abwasser und HTC-Permeat im Verhältnis 33:1 eingesetzt. Der Wert zum Zeitpunkt 10 h simuliert die reale Erhöhung der DOC-Konzentration infolge des Permeats für den Abfluss der Hochlastanlage Bio 1 auf der Kläranlage Oftringen, falls 1/33 der Abwassermenge an HTC-Permeat zudosiert würde.

Interessant ist die zu erwartende Erhöhung des Ablaufwerts der Schwachlaststufe Bio2 infolge der Zudosierung von HTC-Permeat im Verhältnis 1:100 zum kommunalen Abwasser. Die Simulation dieser Situation im Batchversuch ist in der Abbildung 13 wiedergegeben. Der Ablauf der Schwachlaststufe entspricht dem Gesamtauslauf der ARA Oftringen, für den die einzuhaltende DOC-Bedingung gilt (Kapitel 2.2.1). Allerdings ist zu sagen, dass der Zulauf zur Stufe Bio 2 natürlich nicht dem in den Batchversuchen eingesetzten Permeat entspricht, sondern das Permeat in Realität bereits die Hochlaststufe Bio 1 durchflossen hat (alles im angenommenen Szenarium für die HTC-Anlage). Betrachtet man in den Batchexperimenten für Bio 2 die Werte bei 30 h, dürfte eine einigermaßen realitätsnahe Simulation für die 2-stufige Anlage vorliegen (10 h Aufenthaltszeit in Bio 1 + 20 h in Bio 2).

Die geforderte maximale DOC-Konzentrationserhöhung im Abfluss der Schwachlaststufe wird gemäss dem Laborversuch (Wert bei 30 h in Abbildung 13) mit einem Wert von rund 4 mg/l nur knapp verfehlt. Dieses gilt für die Einleitung von Niederdruck-Permeat. Die Einleitung von 40 bar-Permeat dürfte gemäss dem Versuch ein schlechteres Ergebnis liefern. Wie aus weiteren Resultaten ebenfalls ersichtlich (z.B. Abbildung 12), scheint auch hier das Niederdruck-Permeat eine höhere Elimination zu erfahren (nach den kürzeren Versuchszeiten), wobei hier der Startwert die Aussage etwas in Frage stellt.

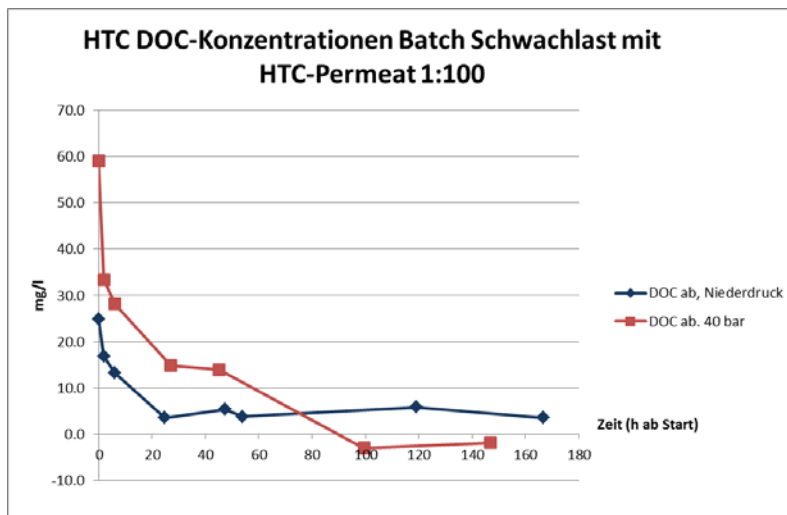


Abbildung 13: Verlauf der durch HTC-Permeat verursachten DOC-Konzentration in Funktion der Versuchszeit in Batch 6. Im Experiment wurde reales Abwasser und HTC-Permeat im Verhältnis 100:1 eingesetzt. Der Wert zum Zeitpunkt 30 h simuliert die reale Erhöhung der DOC-Konzentration infolge des Permeats für den Abfluss der Schwachlastanlage Bio 2 auf der Kläranlage Oftringen, falls 1/100 der Abwassermenge an HTC-Permeat der Stufe Bio 1 zudosiert wird.

Die zu den Verhältnissen in Abbildung 13 gehörigen Eliminationsverläufe zeigen für den interessierenden Zeitpunkt 30 h eine Elimination des zusätzlichen HTC-DOCs von knapp 85% für die Dosierung von Niederdruck-Permeat (Abbildung 14). Für das 40 bar-Permeat ist die Elimination kleiner.

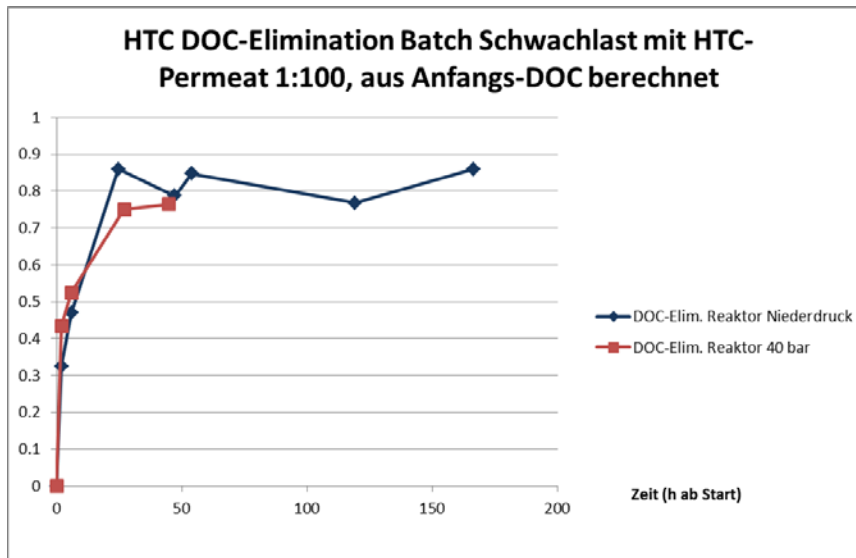


Abbildung 14: Verlauf der Elimination des durch HTC-Permeat verursachten DOCs in Funktion der Versuchszeit in Batch 6. Im Experiment wurde reales Abwasser und HTC-Permeat im Verhältnis 100:1 eingesetzt. Der Wert zum Zeitpunkt 30 h simuliert die reale Erhöhung der DOC-Konzentration infolge des Permeats für den Abfluss der Schwachlastanlage Bio 2 auf der Kläranlage Oftringen, falls 1/100 der Abwassermenge an HTC-Permeat der Stufe Bio 1 zudosiert würde.

Wird die HTC-Permeat-Belastung um den Faktor 3 erhöht, reduziert sich die Elimination des HTC-DOCs gegenüber der 1:100-Zugabe von rund 85% auf rund 70% (30 h-Wert, Abbildung 15). Ein Unterschied zwischen den beiden Permeatqualitäten ist hier nicht feststellbar.

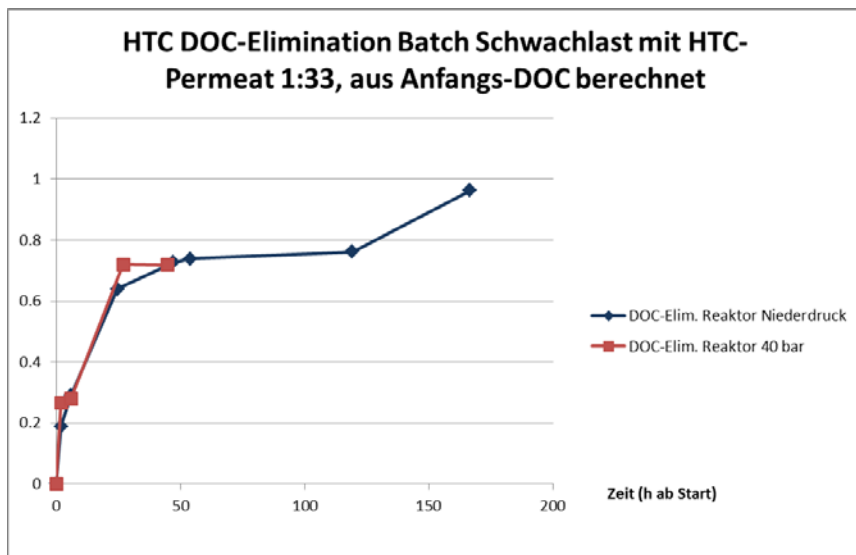


Abbildung 15: Verlauf der Elimination des durch HTC-Permeat verursachten DOCs in Funktion der Versuchszeit in Batch 7. Im Experiment wurde reales Abwasser und HTC-Permeat im Verhältnis 33:1 eingesetzt. Der Wert zum Zeitpunkt 30 h simuliert die reale Erhöhung der DOC-Konzentration infolge des Permeats für den Abfluss der Schwachlastanlage Bio 2 auf der Kläranlage Oftringen, falls 1/33 der Abwassermenge an HTC-Permeat der Stufe Bio 1 zudosiert würde.

Wie aus den Batchexperimenten mit dem Bio 1- und dem Bio 2-Schlamm ersichtlich wird, ist der Schwachlastschlamm (aus Bio 2) bezüglich der Elimination von HTC-Permeat-TOC resp. -DOC im Allgemeinen leistungsfähiger als der Hochlastschlamm (aus Bio 1).

Aerobe Batchversuche ohne Realabwasser

Erster Durchgang

Die Resultate für die HTC-DOC-Ablaufkonzentrationen und -Eliminationen auf dem Leitungswasserhintergrund ergaben im Gegensatz zur Annahme im Kapitel „Aerobe Batchversuche ohne Realabwasser“ keine wesentlichen Verbesserungen bezüglich der Ungenauigkeiten und Streuungen gegenüber den Resultaten auf dem realen Abwasserhintergrund.

Weil der Schwachlastschlamm bezüglich der Elimination von HTC-Permeat TOC resp. -DOC dem Hochlastschlamm im Allgemeinen überlegen ist (siehe Kapitel „Aerobe Batchversuche mit Realabwasser“) wurden die Batchexperimente auf dem Leitungswasserhintergrund ausschliesslich mit Schwachlastschlamm (aus Bio 2) durchgeführt. Gegenüber den Versuchen im Kapitel „Aerobe Batchversuche mit Realabwasser“ wurden hier aber auch grössere Raum- und Schlammbelastungen bezüglich dem HTC-Permeat gewählt. Damit sollten zusätzlich zu den Aussagen über das Verhalten des Permeat-TOCs resp. -DOCs in der ARA Oftringen Abschätzungen zu einer allfälligen separaten biologischen Vorbehandlung des Permeats vor der Einleitung in die Biologie der ARA gemacht werden (Abschätzungen in Bezug auf Dimensionierungs- und Betriebsparameter). Die eingesetzten Permeatmengen und die entsprechende Qualität gehen aus dem Kapitel „Aerobe Batchversuche ohne Realabwasser“ hervor.

Die Resultate der Versuchsreihe fielen deutlich schlechter aus als diejenigen der Versuche im Kapitel „Aerobe Batchversuche mit Realabwasser“. Da eine grafische Darstellung erst beim Vorliegen der letzten Analysenwerte (noch ausstehend) resp. gegebenenfalls erst nach dem Wiederholen der gesamten Versuchsserie sinnvoll ist, werden im Folgenden nur die Eliminationswerte über eine Versuchszeit von 20 h gegeben:

- Zugabe 1:100 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination knapp 25%.
- Zugabe 1:50 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination gut 12%.
- Zugabe 1:50 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination gut 30%.
- Zugabe 1:10 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination gut 35%.
- Zugabe 1:10 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination gut 50%.
- Zugabe 1:5 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination rund 30%.
- Zugabe 1:5 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination gut 50%.

Es ist unvorstellbar, dass die im Mittel höheren Belastungswerte dieser Versuchsreihe für die schlechteren Ergebnisse verantwortlich sind (zumal sich die Belastungsbereiche hier und im Kapitel „Aerobe Batchversuche mit Realabwasser“ überschneiden). Die Ergebnisse bei den höheren Belastungszuständen sind andererseits nicht undenkbar. Weiter hat der Leitungswasserhintergrund gegenüber dem Abwasserhintergrund gemäss Kapitel „Aerobe Batchversuche

mit Realabwasser“ kaum solche Einflüsse auf die Ergebnisse. Möglicherweise hat der Belebtschlamm während der Lagerung im Kühlraum mehr an Aktivität verloren als der Erfahrung entspricht. Immerhin zeigt die Versuchsreihe, dass hohe Startkonzentrationen an HTC-Permeat den Abbau nicht zu hemmen scheinen. Gesamthaft sind diese Resultate nicht genügend eindeutig und vertrauenswürdig, so dass die Versuchsserie wiederholt werden sollte.

Zweiter Durchgang (Wiederholung)

Aufgrund der Vermutung, dass der relativ lange gelagerte Belebtschlamm infolge stark verminderter Aktivität zu den schlechten Ergebnissen im 1. Durchgang geführt hatte, wurde die Serie unter Verwendung von frischem Belebtschlamm aus der Schwachlaststufe der ARA Oftringen wiederholt. Die Ergebnisse lagen nun im gleichen Bereich wie bei den Versuchen auf dem realen Abwasserhintergrund und bestätigten somit die obige Vermutung des „zu alten“ Schlammes.

Die Resultate für die TOC- resp. DOC-Eliminationen im 40 bar Permeat mit frischem Schlamm Bio 2 der ARA Oftringen und alleinigem Leitungswasserhintergrund lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Zugabe 1:100 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der zudosierten TOC-Menge: 87%.
- Zugabe 1:100 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen TOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: 68%. Diese Berechnungsweise zeigt allgemein eine sehr grosse Streuung.
- Zugabe 1:100 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen DOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: 74%.
- Zugabe 1:50 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der zudosierten TOC-Menge: 86%.
- Zugabe 1:50 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen TOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: Negativer %-Wert (unbrauchbar). Diese Berechnungsweise zeigt allgemein eine sehr grosse Streuung.
- Zugabe 1:50 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen DOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: 76%.
- Zugabe 1:10 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der zudosierten TOC-Menge: 85%.
- Zugabe 1:10 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen TOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: 56%. Diese Berechnungsweise zeigt allgemein eine sehr grosse Streuung.
- Zugabe 1:10 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen DOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: 74%.
- Zugabe 1:5 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der zudosierten TOC-Menge: 85%.
- Zugabe 1:5 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC TOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen TOC-Konzentration im Reaktor zum

Startzeitpunkt: 95%. Zur Berechnung wurde eine Annahme verwendet: Kein Vertrauen in den Wert des Ergebnisses.

- Zugabe 1:5 HTC-Permeat bezüglich des Gesamt-Batchvolumens: HTC DOC Elimination innerhalb 2 d, berechnet aus der gemessenen DOC-Konzentration im Reaktor zum Startzeitpunkt: 72%.

Die Resultate sind mit denjenigen auf dem realen Abwasserhintergrund gut vergleichbar, streuen aber viel weniger (mit Ausnahme der TOC-Eliminationswerte basierend auf der Messung der TOC-Reaktorkonzentrationen zu Beginn der Versuche). Die folgenden Abbildungen 16 – 23 zeigen die Zeitreihen der TOC- resp. DOC-Eliminationen ausgehend von der TOC-Zugabemenge resp. der DOC-Reaktorkonzentration zu Beginn der Versuche (siehe oben).

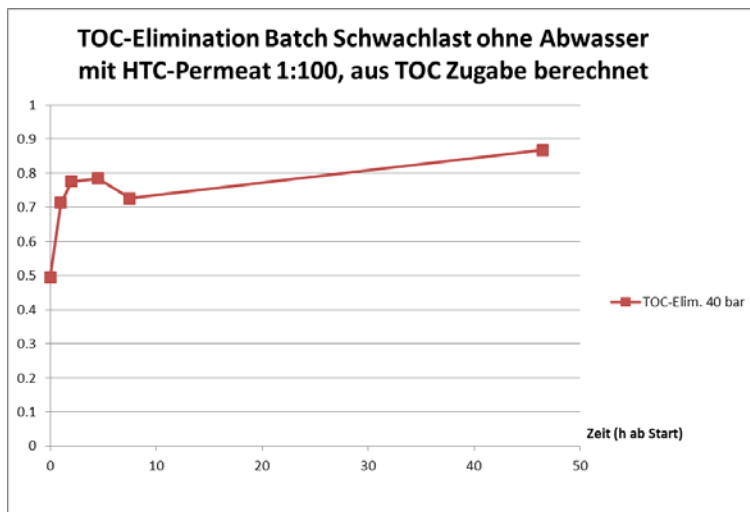


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-TOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 100-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

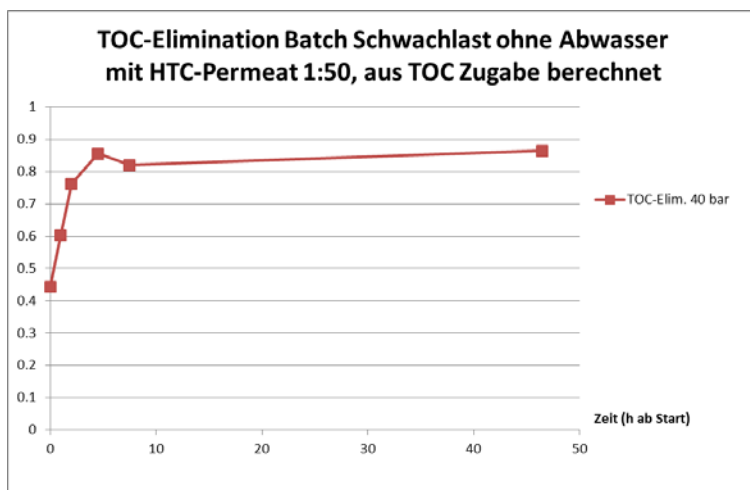


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-TOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 50-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

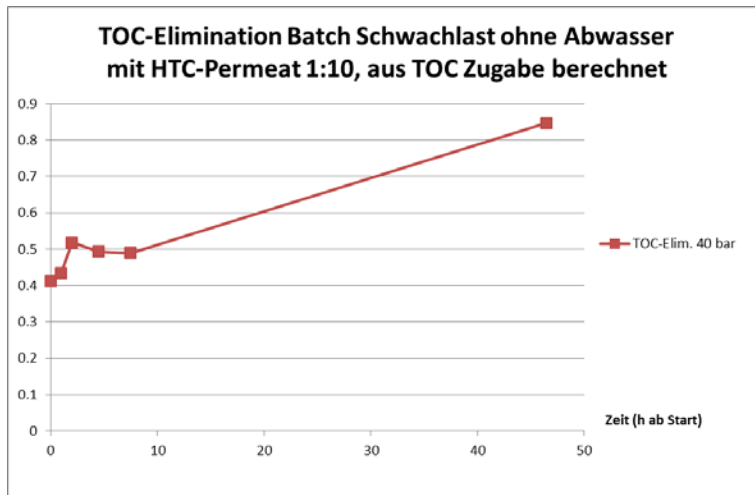


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-TOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 10-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

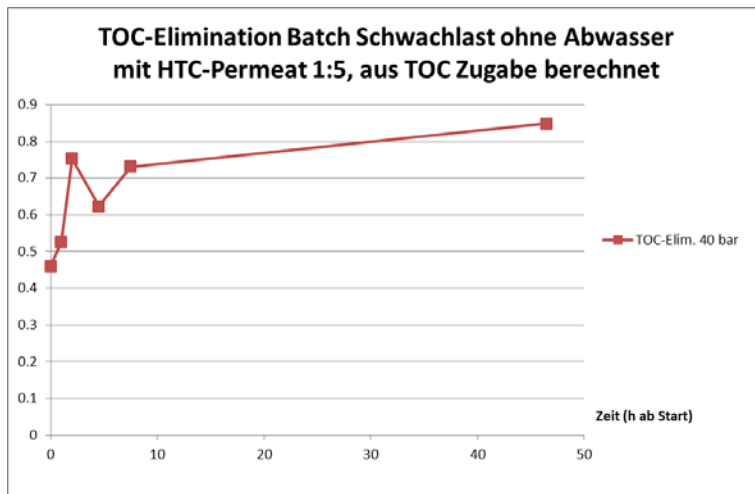


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-TOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 5-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

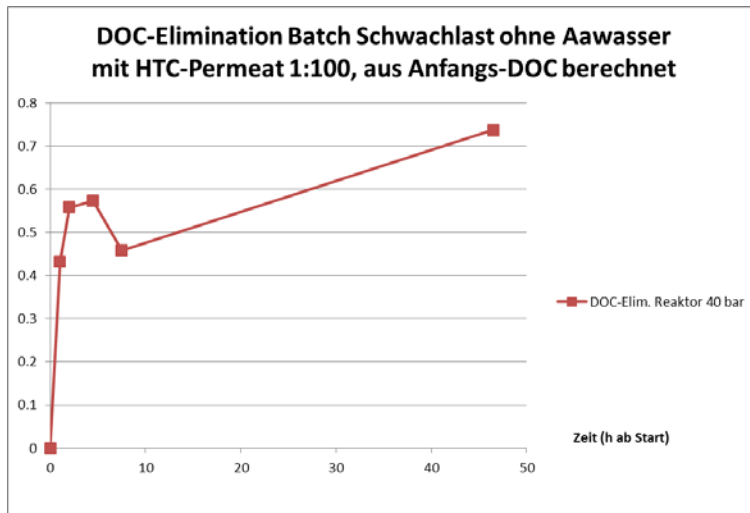


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 100-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

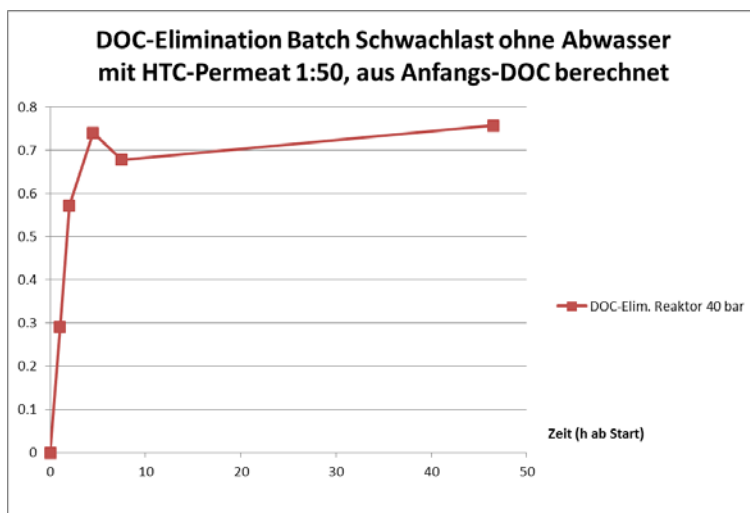


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 50-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

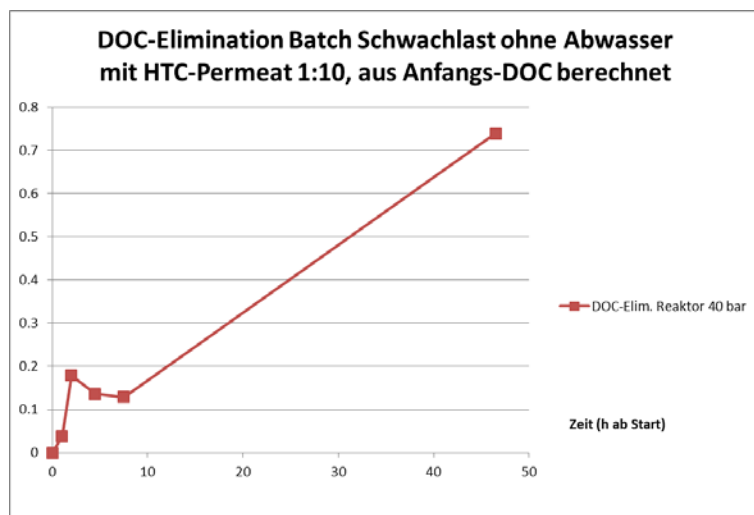


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 10-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

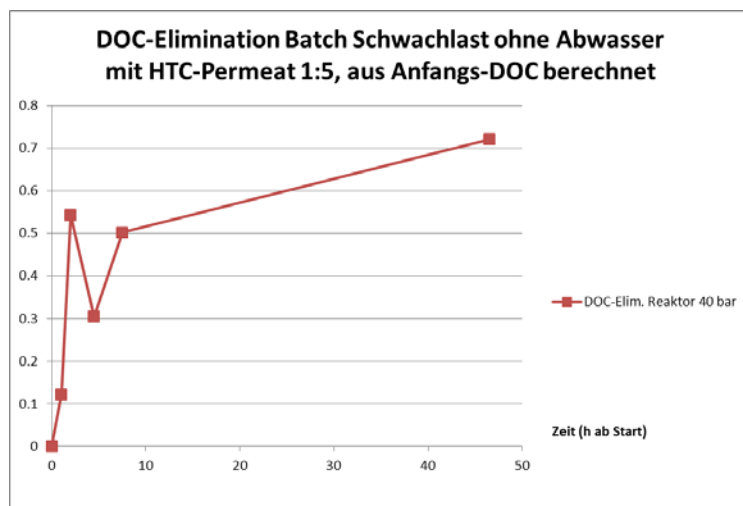


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über 2 d für das 40 bar-Permeat mit 5-facher Anfangsverdünnung. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen und auf Leitungswasser als Hintergrund (kein reales Abwasser) durchgeführt.

Kontinuierliche aerobe Laborkläranlage mit künstlichem Abwasser

Aus Zeitgründen wurde die Länge der ersten Betriebsphase (Hochlastbetrieb) ohne Zudosierung von HTC-Permeat auf nur etwa 1.5 d beschränkt. Dies erwies sich als massiv zu kurz. Die Überschussschlammernahme konnte nicht so gezielt und gleichmässig erfolgen, dass die Schlammkonzentration diejenige Konstanz aufwies, welche zum Erreichen einer genügend konstanten Ablaufkonzentration an DOC (z.B.) notwendig gewesen wäre. Soll der Einfluss einer HTC-Permeatdosierung von 1/100 der Abwassermenge genügend genau aufgelöst werden können, sind längere Betriebsphasen mit konstanten Ausseneinflüssen unumgänglich. Die soll allenfalls im Rahmen einer Projektverlängerung weiterverfolgt werden. Dazu kommt, dass zur Beurteilung des Ablaufs der ARA Oftringen zusätzlich die Schwachlaststufe mit einer weiteren Laboranlage simuliert werden müsste.

2.2.4. Fazit und Empfehlung

Die geforderte maximale DOC-Konzentrationserhöhung im Auslauf der ARA Oftringen von 3 mg/l, hervorgerufen durch die Einleitung des HTC-Permeats in die Hochlaststufe der ARA, wird gemäss den in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen nicht erreicht. Ein einziger Versuch kommt der Bedingung mit 4 mg DOC/l recht nahe (Abbildung 13). Zu bedenken ist bei allen Versuchen, dass sie bei rund 25°C durchgeführt wurden (keine Thermostatisierungsmöglichkeit). Diese Temperatur liegt wesentlich über der durchschnittlichen Wassertemperatur in der ARA Oftringen, so dass in der Realität noch mit ungünstigeren Verhältnissen gerechnet werden muss.

Die Kohlenstoff Raumbelastung der ARA Oftringen wird durch die Zudosierung des HTC-Permeats um 50 – 100% erhöht (Grobschätzung). Eine entsprechende Mehrproduktion an Schlamm wird die Folge sein. Es muss ein Kompromiss zwischen Erhöhung der Schlammkonzentrationen und Verkleinerung der Schlammalter eingegangen werden.

Im Hinblick auf eine eventuelle biologische Vorbehandlung des HTC-Permeats vor der Einleitung in die Biologie der ARA Oftringen folgen hier einige Grobschätzungen, entstanden aus den bereits durchgeführten Versuchen, aber extrapoliert in Bezug auf eine Vorbehandlung des Permeats. Im Fall des rund 100 x verdünnten HTC-Permeats führt eine hydraulische Aufenthaltszeit von mehr als 30 bis maximal 50 h zu keiner weiteren Verbesserung der Eliminationsleistung, solange die Schlammkonzentration nicht unter die in den Versuchen verwendeten Konzentration (entsprechend der ARA Oftringen) zu liegen kommt. Wird das Permeat konzentrierter zugegeben (bis zur Originalkonzentration), was grundsätzlich sinnvoll ist, soll die hydraulische Aufenthaltszeit entsprechend erhöht werden, um die Raum- und Schlammbelastung nicht zu erhöhen. Das hohe Schlammalter von 40 d (entsprechend Bio 2) dürfte sinnvoll sein (Bio 1 ergibt schlechtere Werte), wobei hier evtl. zugunsten eines kleineren Bauvolumens noch eine Reduktion gemacht werden dürfte. Die alleinige Behandlung von HTC-Permeat mit gleicher Raumbelastung wie sie die ARA Oftringen heute hat (entspricht etwa den Verhältnissen in Abbildung 15) ergäbe bei einem Schlammalter von 40 d (entsprechend Bio 2) grob geschätzt eine etwas höhere Schlammkonzentration als die heute in Bio 2 vorhandenen rund 3 kg TS/m³. Die maximale Eliminationsleistung lag unter allen diesen Bedingungen immer im Bereich von rund 80 - 90% (Ausnahme Abbildung 12). Etwas weniger als 10'000 m³ Volumen wären zur Behandlung des gesamten Permeats notwendig. Könnte die Schlammkonzentration auf 6 kg TS/m³ erhöht werden (MBR), würde bei gleicher Schlammbelastung ein Volumen von etwas weniger als 5'000 m³ resultieren. Durch Verkleinern des Schlammalters könnte das Volumen allenfalls noch verringert werden (siehe oben). Das benötigte Volumen wäre dennoch für eine Vorbehandlung sehr gross. Alle diese Grobschätzungen sind aber durch Direktversuche mit den entsprechenden Parameterwerten zu bestätigen resp. zu korrigieren. Dabei sind zusätzlich höhere Raum- und Schlammbelastungen zu testen.

Das Experiment gemäss Abbildung 15 lässt weiter erkennen, dass nach einer allfälligen biologischen Vorbehandlung des HTC-Permeats mit einer Elimination von beispielsweise 80% bezüglich des TOCs und einer hydraulischen Aufenthaltszeit von z.B. 40 h die DOC-Restelimination in der ARA Oftringen mit ca. 30 h hydraulischer Gesamtaufenthaltszeit keinesfalls überbewertet werden darf. Die Gesamtelimination nach 70 h ist nur unwesentlich höher als nach 40 h. Der DOC, welcher der Vorbehandlung abfließt, gilt für die Abwasserstrasse der ARA Oftringen als praktisch refraktär. Weitere Versuche haben das zu verifizieren, falls die Variante der biologischen Vorbehandlung weiter in Betracht gezogen werden soll. Werden nach der biologischen Vorbehandlung physikalisch-chemische Prozesse zur weiteren TOC- / DOC-Elimination ins Auge gefasst, könnte das geforderte Eliminationsziel

wahrscheinlich besser erreicht werden (Adsorption an den Belebtschlamm, Flockungen, Adsorption an Aktivkohle, Oxidation mit Ozon).

Angesichts der äusserst schwierig zu erfüllenden Bedingung eines über 90%-igen Abbaus des Permeat-TOC über die ARA Oftringen (wäre zum Einhalten der maximal 3 mg Permeat-DOC/l notwendig), empfehlen wir die Prüfung der folgenden Möglichkeiten:

- Flockung von DOC im Auslauf der ARA Oftringen unter Verzicht auf eine biologische Vorbehandlung. Dabei wird die rund 80%ige Eliminationsleistung der ARA (ohne Kosten für eine Vorbehandlung) genutzt. Im Fall einer Vorbehandlung würde die ARA mit grosser Wahrscheinlichkeit praktisch nichts mehr zur Elimination beitragen. Im „schlimmsten Fall“ wären bei der Variante „Flockung“ rund 80% des Permeat-Rest-DOCs im ARA-Auslauf zu eliminieren, was einer Reduktion von rund 15 auf 3 mg DOC/l entspricht. Unter Einbezug des von der ARA gelieferten Rest-DOCs von ca. 10 – 15 mg/l wären also durch die Flockungsstufe eine Reduktion von rund 25 – 30 mg DOC/l um 12 mg/l auf 13 mg/l durchzuführen.
- Als Alternative zu Flockungsprozessen sind die Adsorption von DOC an Aktivkohle (AK) sowie die Oxidation von DOC mit Ozon (O₃) in Betracht zu ziehen (evtl. auch eine Kombination der unterschiedlichen Prozesse). Die AK-Behandlung könnte den Nachteil haben, dass Abwasserbestandteile, die die HTC-Kohle nicht binden konnte, allenfalls relativ schlecht durch AK adsorbierbar wären. Dazu ist allerdings zu erwähnen, dass es nur um den insgesamt reduzierten DOC geht und nicht genau um diejenigen Komponenten des HTC-Permeats. Weiter würden vor allem die Prozesse AK-Adsorption und Oxidation mit O₃ eine wohl optimale Synergie mit anderen ARA-Aufgaben (Spurenstoff-Elimination) ermöglichen.
- separate biologische Vorbehandlung des HTC-Permeats vor der Einleitung in die Biologie der ARA. Näher betrachtet werden sollte die aerobe biologische Vorbehandlung mit den Verfahrensvarianten "Belebtschlammssystem mit klassischer Nachklärung", "Belebtschlammssystem mit Membranabtrennung der Biomasse" oder "Biofilmsystem". Ein Biofilmreaktor (Wirbelbett oder Festbett) dürfte gegenüber dem Membranverfahren (MBR) den Vorteil aufweisen, dass eine Röhrenreaktor-(plug flow-) Charakteristik, welche zum Abbau von Inhaltsstoffen auf kleine Endkonzentrationen vorteilhaft ist, möglich wäre. Ausserdem könnten leistungsfähige „Spezialistenbiomassen“ etabliert werden und der benötigte Sauerstoffeintrag bei höherer Temperatur könnte sehr wahrscheinlich besser realisiert werden. Die erreichbare Biomassekonzentration ist nicht oder nur unwesentlich kleiner als beim MBR. Nachteilig bei den Biofilmverfahren ist der Umstand, dass auf die hocheffiziente Partikelabscheidung des MBR verzichtet werden muss. Dies dürfte aber im Fall des HTC-Permeats kein wesentlicher Nachteil sein (bereits membranfiltriertes Abwasser).

Die Bestvariante der biologischen Verfahren sowie die entsprechenden Dimensionierungswerte sind zu bestimmen. Optionen dabei sind ausserdem die folgenden (je nach Verfahren):

- Betrieb mit möglichst kleinem Schlammalter mit dem Ziel, die notwendige Belüftungsenergie minimal zu halten und einen möglichst grossen Anteil der im Permeat gebundenen chemischen Energie in den produzierten Schlamm zu übertragen. In allen Varianten gelangt der produzierte Schlamm zurück in die HTC-Anlage.
- Abklärung der Möglichkeit der gleichzeitigen Nutzung der Vorbehandlungsanlage zur Stickstoffbehandlung im Permeat und allenfalls in anderen Rückläufen. Die Nitrifikation oder Nitritation in der aeroben Zone und die Denitrifikation oder Denitritation in einer mit Permeat gespeisten anoxischen Zone könnten dazu evaluiert werden. Vor allem die Nitrifikation wäre ein Vorteil für die ARA (unabhängig vom HTC-Projekt), da die Biologie entsprechend entlastet würde (Bio2).

Eine separate biologische Vorbehandlung des HTC-Permeats könnte gegenüber der ARA-Abwasserstrasse bei wesentlich höheren Temperaturen erfolgen, was die Leistung positiv beeinflussen würde.

- DOC-Elimination durch Flockung, AK-Adsorption oder Oxidation mit O₃ (siehe oben) nach einer biologischen Vorbehandlung, falls die biologische Vorbehandlung zusammen mit der nachfolgenden ARA die geforderte Bedingung für den DOC nicht erfüllen kann. Die Prozesse sind an dieser Stelle nur im Zusammenhang mit der biologischen Vorbehandlung sinnvoll. Die Abscheidung allfälliger Produkte (Flockungsprodukte) könnte evtl. ohne Mehraufwand in der ARA erfolgen (Einleitung des HTC-Abwassers in den Zulauf zur Vorklärung). Alternativ könnten auch in diesem Fall die erwähnten physikalisch-chemischen Verfahren im Auslauf der ARA realisiert werden (analog zum Fall ohne biologische Vorbehandlung). Ein gewisser Nachteil dabei wäre die kleinere DOC-Konzentration in den entsprechenden Behandlungsstufen (Verdünnung durch das ARA-Abwasser).
- Unabhängig vom HTC-Projekt könnte sich die ARA gegebenenfalls im Rahmen ihrer ohnehin kritischen Situation in Bezug auf den Ablauf-DOC an diesen Verfahrensschritten mitbeteiligen.
- Eine Möglichkeit, deren Wirksamkeit allerdings noch in Pilotversuchen abgeklärt werden müsste, wäre das Inkubieren des unverdünnten HTC-Permeats mit dem Überschussschlamm aus der Zwischenklärung (Schlamm aus Bio1) oder allenfalls dem Primärschlamm in einem Kontaktbecken. Das Ziel wäre die Nutzung des Adsorptionsvermögens des Schlamms gegenüber dem TOC / DOC im Permeat.

2.3. Aerober Kohlenstoffabbau im Hinblick auf die Anforderungen der ARA Oftringen mit Permeaten der modifizierten Membranfiltration

2.3.1. Einleitung und Zielsetzung

Die Zielvorgabe für die Einleitung des behandelten HTC-Permeats in die Abwasserstrasse der ARA Oftringen konnten mit den im Kapitel 2.2 beschriebenen Massnahmen nicht erreicht werden. Empfehlungen für Versuche zu einer weitergehenden Behandlung des Permeats, mit dem Ziel, die Einleitbedingung zu erreichen, werden im Kapitel 2.2.4 gegeben. Ein alternativer Weg besteht im Bestreben, mit Hilfe einer modifizierten Membranfiltration innerhalb des HTC-Verfahrens zu einer weniger belasteten Permeatqualität zu gelangen, welche in der nachfolgenden biologischen Behandlung auf die Zielvorgabe gebracht werden kann. Im Idealfall wäre vor der Einleitung allenfalls gar keine Permeatbehandlung mehr notwendig. Natürlich müssten in allen diesen Fällen zu gegebener Zeit Umwelt-, energetische und wirtschaftliche Überlegungen einbezogen. Mit der modifizierten Membranfiltration konnte die erwähnte Bedingung für das HTC-Permeat erreicht werden. Die AVA-CO2 lieferte nach betriebsinternen Filtrationsversuchen in der Folge Permeatproben mit den geänderten Qualitäten an die ZHAW und beauftragte diese mit der Durchführung aerober Abbauversuche.

2.3.2. Material und Methoden

Die Batchversuche dieser Phase wurden gemäss Kapitel 2.2.1 durchgeführt. Als Biomasse diente Belebtschlamm aus der Schwachlaststufe der ARA Oftringen (Bio 2). Als Hintergrund wurden sowohl Realabwasser aus dem Zulauf zur Stufe Bio 1 der ARA Oftringen wie auch Leitungswasser verwendet. Die gewählten Verdünnungen der HTC-Permeate waren 1:100 sowie 1:50 (Startzeitpunkte der Versuche). Die Permeatproben waren wie folgt gekennzeichnet:

- 1-HTC-0.1: AZV spez. (ohne Polymere) E (AVA-CO2 HTC-Batch vom 21.05.2013)
- 1-HTC-0.1: Murg P&E (AVA-CO2 HTC-Batch vom 20.06.2013)
- 1-HTC-0.1: AZV normal P&S&E (AVA-CO2 HTC-Batch vom 27.06.2013)
- 1-HTC-0.1: AZV normal S&E (AVA-CO2 HTC-Batch vom 04.07.2013)

Die Permeate wiesen die folgenden DOC-Konzentrationen auf:

- AZV spez.: 2'200 mg/l
- Murg: 2'400 mg/l
- AZV normal S&E: 1'400 mg/l
- AZV normal P&S&E: 1'400 mg/l

Eine weitere Probe bestand aus dem Ablauf eines aeroben Membran-Bioreaktors (MBR), der im Auftrag von AVA-CO2 durch die Firma Enviro Chemie gestellt und betrieben wurde. Der MBR-Pilot hatte ein Volumen von 2.5 m³ und wurde mit einer Beschickung von 0.5 m³/d betrieben. Die Permeate wurden mit der modifizierten Membranfiltration aus den Prozesswässern aus einer Reihe von hydrothermal carbonisierten Klärschlämmen hergestellt. Ein Pilotversuch dieser Beschickung war eine Anforderung in der Ausschreibung zum Wettbewerb ARA Oftringen. Die stationäre DOC-Auslaufkonzentration lag bei 340 mg/l.

2.3.3. Resultate und Diskussion

Die folgenden Abbildungen 24 – 28 zeigen die Resultate der Versuchsreihe. Dargestellt sind jeweils die kumulativen DOC-Eliminationswerte über die rund 2 d Versuchsdauer von den produzierten Permeaten aus den unterschiedlichen Prozesswässern. Ausgangspunkt zur Berechnung der Eliminationswerte war die Erhöhung der DOC Konzentration infolge der Zugabe der Probe im Batchreaktor zum Zeitpunkt des Versuchsstarts.

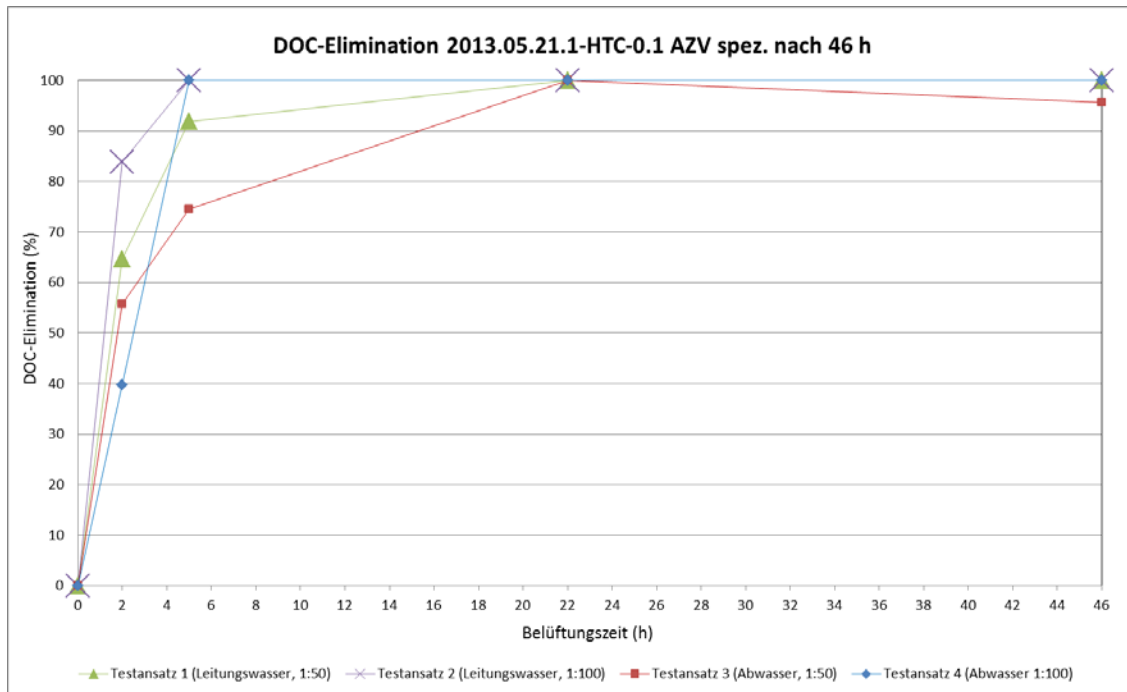


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über rund 2 d für das im Abbildungstitel erwähnte „modifizierte Permeat“. Die Anfangsverdünnung war 100- resp.50-fach. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen durchgeführt. Weiter kam reales Abwasser aus dem Zulauf zur Stufe Bio 1 der ARA Oftringen resp. Leitungswasser als Hintergrund zur Anwendung.

Bereits nach rund 22 h erreicht das 50-fach verdünnte Permeat AZV spez in Abbildung 24 eine 100%-ige Elimination der zudosierten DOC-Menge. Bei der 100-fach verdünnten Probe wird die 100%-ige Elimination sogar bereits nach rund 5 h erreicht. Für den Fall der Einleitung dieses Permeats in die Abwasserstrasse der ARA Oftringen unter den Bedingungen der Wettbewerbsausschreibung ist die geforderte Erhöhung der DOC-Ablaufkonzentration der ARA von höchstens 3 mg/l (Kapitel 2.2) problemlos erreichbar. Zur Berechnung der Erhöhung der DOC-Konzentration im Ablauf der ARA Oftringen wird von einer DOC-Konzentration im Permeat von 2‘200 mg/l ausgegangen. Weiter werden die „Bedingungen der Wettbewerbsausschreibung“ (siehe oben) verwendet, das heisst eine 100-fache Verdünnung durch das Zulaufwasser der ARA sowie eine gesamte Abwasser Aufenthaltszeit der ARA Oftringen von rund 30 h. Eine 100%-ige DOC-Elimination, wie sie die Versuche auswiesen, ist natürlich nicht realistisch. Es wird angenommen, dass diese oder gar wesentlich höhere Eliminationswerte (die Verläufe in den Abbildungen wurden jeweils bei 100% abgelesen) die Folge des Zusammenspiels von biologischem DOC-Abbau, DOC-Adsorption und –Rücklösung am Schlamm sowie DOC-Freisetzung bei der Schlamm-Lyse sind, welche in den Referenz- und HTC-Ansätzen unterschiedlich schnell ablaufen. Eliminationszahlen von 100% und mehr könnten somit folgendermassen zustande gekommen sein (zwei Hypothesen):

- Die Zelllyse des Schlammes wird bei Anwesenheit von Substrat (Permeat-DOC) verkleinert, der Schlamm muss gewissermassen „nicht mehr hungern“. Die Folge wäre, dass weniger DOC aus der Lyse und weniger an den Schlamm adsorbierten DOC freigesetzt würde.
- Die Zelllyse bleibt unverändert, aber es entsteht bei Anwesenheit von Permeat-DOC überproportional mehr neuer Schlamm durch Wachstum, welcher wiederum freien DOC adsorbieren könnte.

Für die ARA Oftringen reicht eine effektive DOC-Elimination von 90% aus, um den DOC-Gehalt des „modifizierten Permeats“ auf 2.2 mg/l im ARA-Auslauf zu reduzieren. Deshalb kann aus den Resultaten der Laborversuche mit dem „modifizierten Permeat“ AZV spez. geschlossen werden, dass die Bedingung der DOC-Erhöhung von maximal 3 mg/l mit grosser Wahrscheinlichkeit eingehalten werden kann.

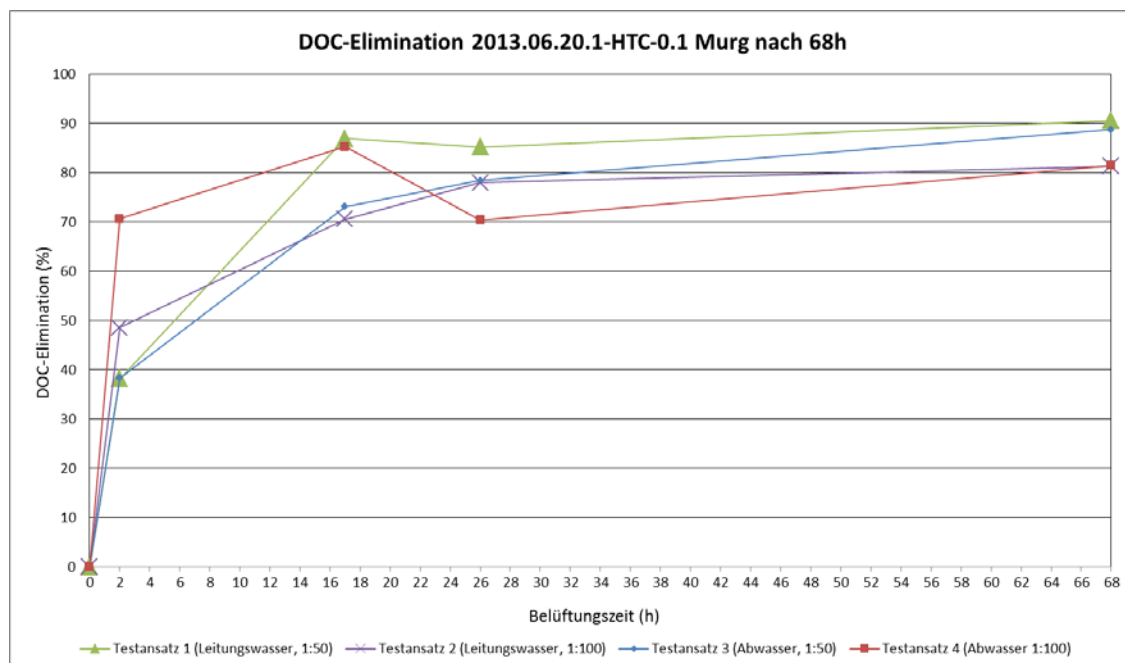


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über rund 2.5 d für das im Abbildungstitel erwähnte „modifiziertes Permeat“. Die Anfangsverdünnung war 100- resp.50-fach. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen durchgeführt. Weiter kam reales Abwasser aus dem Zulauf zur Stufe Bio 1 der ARA Oftringen resp. Leitungswasser als Hintergrund zur Anwendung.

Das Permeat Murg gemäss Abbildung 25 erreicht sowohl in der 50- wie auch in der 100-fachen Anfangsverdünnung das Eliminationsresultat des Permeats AZVspez. (Abbildung 24) nicht. Für das Permeat Murg ist mit einer Elimination von rund 80% über 30 h das Erreichen der DOC-Einleitbedingung gemäss der Ausschreibung Oftringen nicht möglich oder sehr kritisch. Die hydrothermale Carbonisierung von Klärschlämmen mit einer vergleichbaren Zusammensetzung wie der Klärschlamm „Murg“ erfordert somit eine zusätzliche Aufbereitungsstufe nach der modifizierten Membranfiltration.

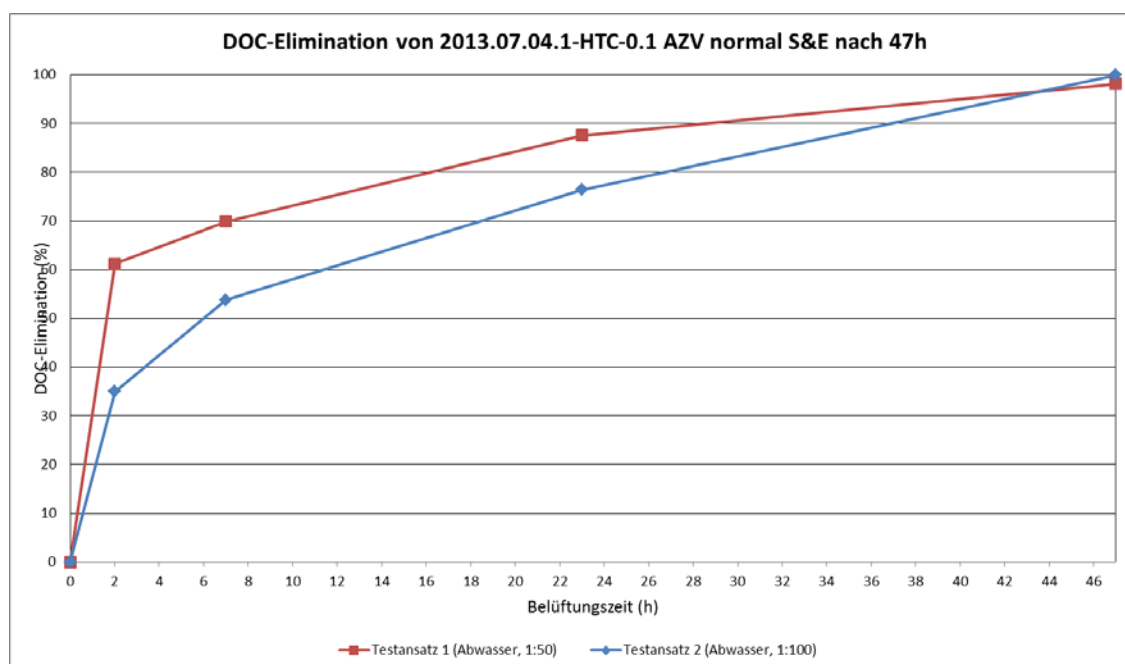


Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über rund 2 d für das im Abbildungstitel erwähnte „modifizierte Permeat“. Die Anfangsverdünnung war 100- resp. 50-fach. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen durchgeführt. Weiter kam reales Abwasser aus dem Zulauf zur Stufe Bio 1 der ARA Oftringen als Hintergrund zur Anwendung.

Mit knapp 90%-iger DOC-Elimination über 30 h liegt das Permeat „AZV normal S&E“ (Abbildung 26) zwischen den Permeaten der Abbildungen 24 und 25. Das Erreichen der entsprechenden Einleitbedingung für die ARA Oftringen sollte damit möglich sein. Interessanterweise zeigt das höher verdünnte Permeat den langsameren Abbau als das weniger verdünnte. Daraus kann geschlossen werden, dass für die Kinetik der DOC-Elimination unter den Bedingungen des Versuchs die Substratkonzentration und nicht etwa toxische Inhaltsstoffe bestimmend sein dürfte(n).

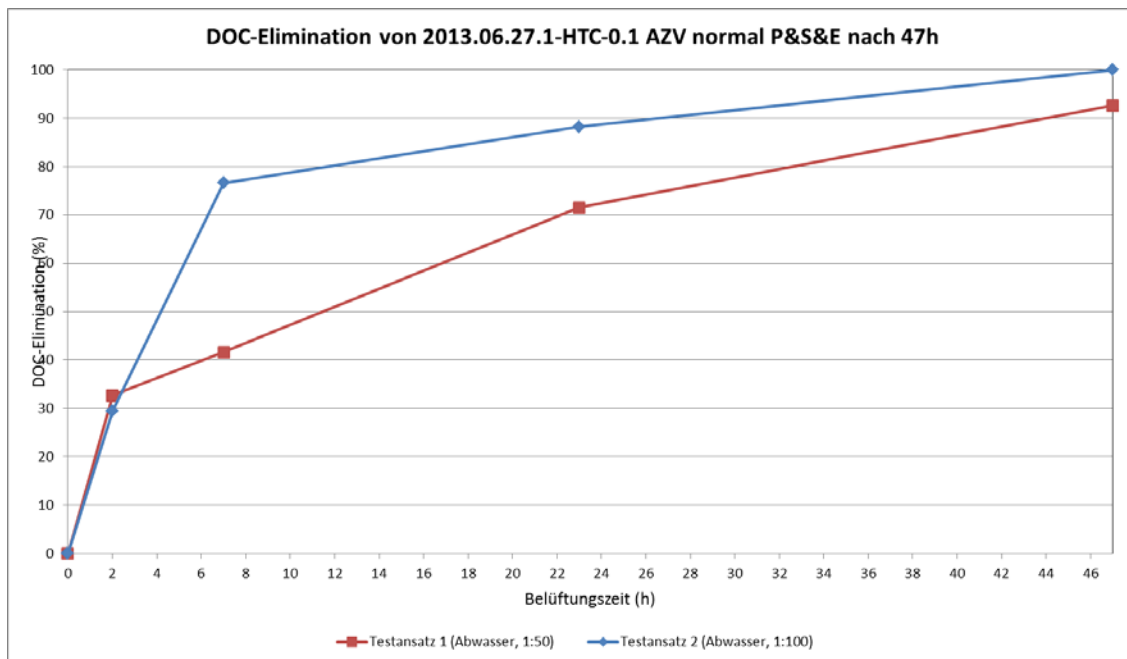


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf der kumulativen Elimination des HTC-Permeat-DOCs über rund 2 d für das im Abbildungstitel erwähnte „modifizierte Permeat“. Die Anfangsverdünnung war 100- resp.50-fach. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen durchgeführt. Weiter kam reales Abwasser aus dem Zulauf zur Stufe Bio 1 der ARA Oftringen als Hintergrund zur Anwendung.

Das Permeat „AZV normal P&S&E“ in der Abbildung 27 zeigt im Batchversuch eine DOC-Elimination von rund 85% über 30 h. Der Wert liegt leicht unterhalb desjenigen im Permeat AZV normal S&E (Abbildung 26). Das Einhalten der geforderten Bedingung für den DOC sollte dennoch möglich sein.

Die „modifizierte Membran“ verringert die DOC-Konzentration im gewonnenen Permeat gegenüber der weniger separierenden Membran gemäss Kapitel 2.2 um 75% (Mittelwert DOC-Konzentration Membran = 7'400 mg/l, Mittelwert „modifizierte Membran“ = 1'850 mg/l). Aus den Resultaten in den Abbildungen 24 – 27 sowie im Kapitel 2.2 kann geschlossen werden, dass die Eliminierbarkeit des Permeat-DOCs aus der „modifizierten Membran“ grösser oder schätzungsweise gleich wie diejenige des DOCs aus der Membran gemäss Kapitel 2.2 ist (mittlere DOC-Elimination nach 30 h bei den 1:50 verdünnten „modifizierten Permeaten“ rund 88%, mittlere DOC-Elimination nach 30 h beim 1:100 verdünnten Permeat gemäss Kapitel 2.2 ca. 72%, die Werte bei unterschiedlicher Verdünnung kompensieren teilweise die tieferen Konzentrationen in den „modifizierten Permeaten“). Aus den Versuchen kann also gefolgert werden, dass die „modifizierte Membran“ gegenüber der Membran im Kapitel 2.2 die Abbaubarkeit oder zumindest Eliminierbarkeit der Permeate bezüglich des DOCs wahrscheinlich verbessert oder zumindest nicht verändert. „Zumindest nicht verändert“ steht hier, weil in den Batchversuchen zu beiden Membransystemen nicht die gleichen Konzentrationen untersucht wurden (Einflüsse hemmender Inhaltsstoffe).

Es muss ausdrücklich betont werden, dass sich die gesamte Diskussion der Ergebnisse in den Abbildungen 24 – 27 in Bezug auf die Erreichbarkeit der geforderten Einleitbedingung für die ARA Oftringen auf das Szenarium der Direkteinleitung des HTC-Permeats in die Abwasserstrasse der ARA bezieht. Es findet also in diesem Szenarium keine Vorbehandlung des Permeats vor der Einleitung in die ARA statt. Demgegenüber betrachtet der Versuch gemäss

Abbildung 28 die Einleitung eines durch die MBR-Stufe vorbehandelten „Permeats mit der modifizierten Membran“ in die Abwasserstrasse der ARA.

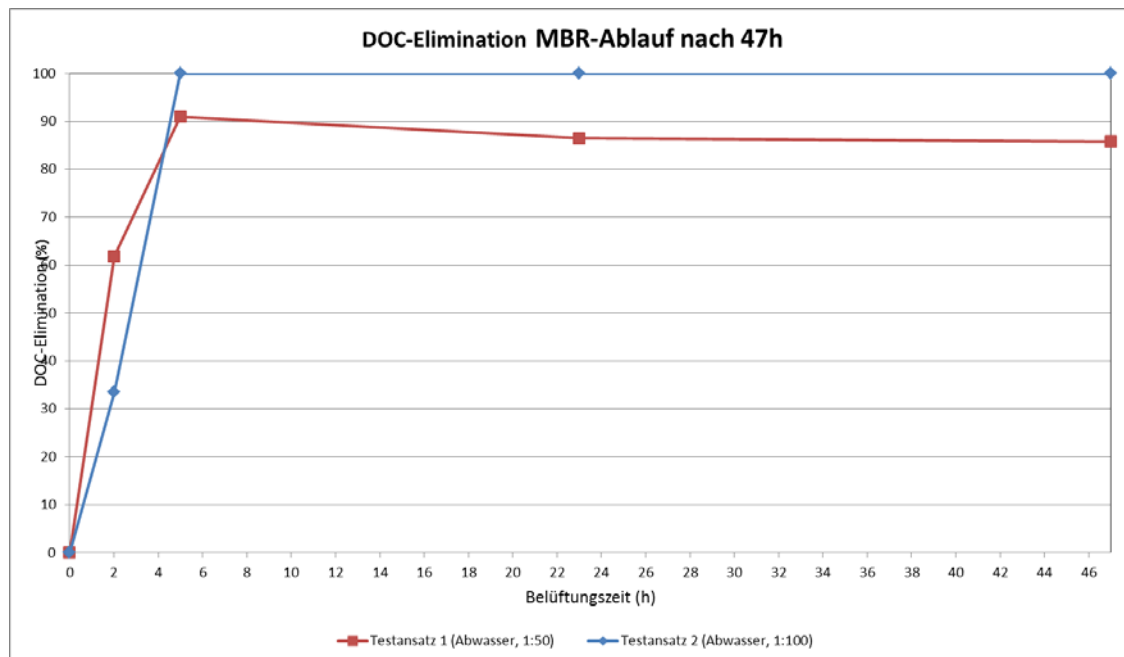


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der kumulativen DOC-Elimination in der Auslaufprobe der Enviro Chemie MBR-Pilotanlage (Membranbioreaktor) über rund 2 d. Die MBR-Anlage wurde mit einem „modifiziertes Permeat betrieben.“. Die Anfangsverdünnung in den ZHAW-Versuchen war 100- resp.50-fach. Die Versuche wurden mit Belebtschlamm der Schwachlaststufe (Bio 2) der ARA Oftringen durchgeführt. Weiter kam reales Abwasser aus dem Zulauf zur Stufe Bio 1 der ARA Oftringen als Hintergrund zur Anwendung. Daten der Enviro Chemie-Pilotanlage: Volumen 2.5 m^3 , Beschickung $0.5 \text{ m}^3/\text{d}$.

Der MBR reduzierte die DOC-Konzentration im Permeat von rund $2'200 \text{ mg/l}$ auf ca. 340 mg/l (Kapitel 2.3.1). Die DOC-Eliminationsleistung des MBR betrug damit rund 85%. Somit ist aus der Abbildung 28 ersichtlich, dass dieser Rest-DOC in der ARA Oftringen bereits nach etwa 5 h vollständig eliminiert sein dürfte (Verdünnung 1:100). Das Vertrauen in eine in den Versuchen ausgewiesene Eliminationsrate von 100% oder mehr wurde im Text zur Abbildung 24 diskutiert. Bei einem Eliminationsgrad von 90% würde die DOC-Konzentration im Ablauf der ARA Oftringen um 0.34 mg/l und bei einer Elimination von 85% um 0.51 mg/l ansteigen. Alle diese Werte erfüllen die Einleitbedingung für den DOC gemäss den Anforderungen im Wettbewerbsprojekt bei Weitem. Unter der Voraussetzung, dass der MBR das „Permeat Murg“ oder „AZV spez.“ dürfte die DOC-Einleitbedingung auch für das „Permeat Murg“ als das kritischste aller betrachteten „modifizierten Permeate“ erfüllbar sein (berechnete Erhöhung der ARA-Ablaufkonzentration = 0.72 mg/l DOC).

Warum durch eine biologische Behandlung eines Abwassers, welches bereits eine biologische Behandlung durchlaufen hat, ein derart schneller und weitgehender Abbau wie in der Abbildung 28 ausgewiesen wird, erreicht werden sollte, ist unbekannt. Das Resultat erstaunt sehr, insbesondere weil hier die DOC-Elimination betrachtet wurde und somit der partikuläre OC, der durch das Abwasser in den Batch-Versuch gelangte, gar nicht erfasst wurde. Aber selbst im Falle der Betrachtung der TOC-Elimination dürfte das Resultat nicht wesentlich anders ausgesehen haben, da die Vorbehandlung in einem MBR einen praktisch partikelfreien Auslauf liefert. Eine Erklärung für das unerwartete Ergebnis könnten höchstens toxische Permeat-Inhaltsstoffe sein, welche im MBR den Abbau eingeschränkt haben könnten und durch die 100-fache Ausverdünnung in der nächsten Stufe nicht mehr (wesentlich) wirksam gewesen

wären. Die Möglichkeit, dass der grösste Teil des eliminierten DOC in den Laborversuchen nicht durch biologischen Abbau, sondern durch Adsorption an den Belebtschlamm eliminiert wurde, ist wohl zu verwerfen, da der dazu erforderliche Schlammzuwachs wohl viel zu klein war. Wenn eine Adsorption in dieser Höhe in den Batchversuchen stattgefunden hätte, dürfte das Ergebnis jedenfalls nicht auf die Realität der ARA Oftringen übertragen werden.

In etlichen Zeitreihen der aeroben wie auch der anaeroben Batchversuche sind „unerwartete“ Abschnitte und Sprünge etc. zu erkennen. Sicher findet man immer Hypothesen zur Erklärung solcher Kurvenverläufe (wie Hemmstoffe usw.). Aus Gründen der statistischen Signifikanz resp. Reproduzierbarkeit sollte dabei nicht „überinterpretiert“ werden. Alle Versuche müssten zur Verbesserung der Aussagekraft wiederholt werden und statistische Betrachtungen müssten dazu kommen.

2.3.4. Fazit

Die Bedingung der maximalen Erhöhung der DOC-Auslaufkonzentration der ARA Oftringen von 3 mg/l infolge des Einleitens von HTC- Permeat dürfte für alle untersuchten Permeatqualitäten der „modifizierten Membran“ mit Ausnahme des Permeats „Murg“ ohne weitere Permeatbehandlung erfüllt werden können.

Bei ähnlichen Klärschlammtypen wie im Beispiel „Murg“ entstehenden Permeatqualitäten könnten die Einleitbedingung nach einer Vorbehandlung entsprechend dem Enviro Chemie Pilotversuch (MBR) mit grosser Wahrscheinlichkeit ebenfalls erfüllt werden.

Die „modifizierte Membran“ reduziert die Permeat DOC-Konzentration gegenüber der zuvor eingesetzten Membran um rund 75% und generiert ein Permeat, das bezüglich des DOCs besser oder gleich gut abbaubar resp. eliminierbar sein dürfte.

Obige Aussagen können gemacht werden, obwohl verschiedene Prozesse der DOC-Elimination und –Freisetzung in den Labor-Batchversuchen gleichzeitig abliefen und zumindest mit dem in diesem Bericht beschriebenen experimentellen Setup nicht auseinandergehalten werden konnten. Diese Aspekte erschweren das Ziehen verbindlicherer Schlüsse. Ausserdem müsste die statistische Sicherheit der Aussagen durch Versuchswiederholungen verbessert werden.

Das Auslaufwasser der MBR-Pilotanlage (Enviro Chemie) erreichte in den Laborversuchen eine sehr hohe Rest-DOC-Elimination von 85% und mehr.

Die Abbauergebnisse haben gezeigt, dass die HTC-Prozesswasserbehandlung mit dem Einsatz modifizierter Membranen gegenüber „normalem Permeat“ resp. Prozesswasser deutlich bessere Eliminationsraten erreichte. Die AVA-CO₂ versucht, diese Technologie zu optimieren.

2.4. Schlussfolgerungen

Sowohl aerob wie auch anaerob zeigt sich eine mittlere bis sehr gute biologische Abbaubarkeit der organischen Fracht des HTC-Prozesswassers im Batchversuch, wobei der erreichbare Abbaugrad leicht von der Anfangskonzentration des HTC-Prozesswassers abhängt. Die zur Erreichung dieser Abbaugrade erforderlichen Reaktionszeiten hängen demgegenüber sehr stark von der Anfangskonzentration des HTC-Prozesswassers ab.

Die ersten durchgeführten Batchversuche mit HTC-Permeat zeigen aerob eine mittlere Abbaubarkeit der organischen Fracht. Die entsprechende anaerobe Abbaubarkeit ist bei 10-fach verdünntem Permeat sehr gut.

Die CSB Elimination im aeroben kontinuierlich betriebenen Laborreaktor hängt wie erwartet sehr stark von der vorgegebenen Raum- und Schlammbelastung ab. Raumbelastungen im Bereich 5 – 10 kg CSB / (m³ * d) ergeben noch gute CSB-Abbauwerte im Bereich 70 – 75 %. Ein Unterschied zwischen der Behandlung von Prozesswasser und Permeat konnte nicht festgestellt werden.

Zum Erreichen des projektintern formulierten Behandlungsziels dürfte sowohl für den anaeroben wie auch für den aeroben Fall eine 2-stufige Anlage notwendig sein.

Die im Rahmen der Ausschreibung für eine HTC-Anlage auf der Kläranlage Oftringen geforderte maximale DOC-Konzentrationserhöhung im Auslauf der ARA von 3 mg/l, hervorgerufen durch die Einleitung des HTC-Prozesswassers resp. -Permeats in die Hochlaststufe der ARA (DOC-Einleitbedingung), kann bei Verwendung der ersten von AVA-CO₂ vorgesehenen Membran zur Produktion des Permeats nicht erfüllt werden.

Im Hinblick auf eine eventuelle biologische Vorbehandlung des oben erwähnten HTC-Permeats vor der Einleitung in die Biologie der ARA ergibt eine Grobschätzungen aufgrund der Versuchsergebnisse ein sehr grosses erforderliches Volumen eines Membranbioreaktors (MBR) von knapp 5'000 m³ zur Behandlung des gesamten Permeatstroms. Dieser Zahlenwert könnte nach der Durchführung weiterer Untersuchungen zur Optimierung allenfalls nach unten korrigiert werden. Neben dem MBR-Verfahren sollten auch andere biologische Verfahren (insbesondere Biofilmverfahren) in Erwägung gezogen werden.

Nach einer allfälligen biologischen Vorbehandlung des HTC-Permeats darf der Abbau und damit auch die gesamte Elimination des Rest-DOCs in der ARA Oftringen keinesfalls überschätzt werden, da der DOC, welcher der Vorbehandlung abfließt, in der Abwasserstrasse der ARA praktisch refraktär sein dürfte. Werden anstelle der biologischen Vorbehandlung oder zusätzlich nach einer solchen physikalisch-chemische Prozesse zur TOC- / DOC-Elimination ins Auge gefasst, würde dieser Nachteil grundsätzlich wegfallen und die geforderte DOC-Einleitbedingung könnte wahrscheinlich besser erfüllt werden. Als physikalisch-chemische Verfahren empfehlen wir zu prüfen: Flockung von DOC im ARA-Auslauf unter Verzicht auf die biologische Vorbehandlung, Flockung von DOC unmittelbar nach einer biologischen Vorbehandlung, Adsorption von DOC an Aktivkohle, Oxidation von DOC mit Ozon, Adsorption von DOC an den Belebtschlamm.

Wird eine biologische Vorbehandlung ins Auge gefasst, sollte die gleichzeitige Stickstoffbehandlung abgeklärt werden. Generell sollen nach Möglichkeit die nicht die HTC-Anlage betreffenden Reinigungsziele der ARA in eine gesamthafte Lösung integriert werden.

Die DOC-Einleitbedingung dürfte bei allen untersuchten Permeatqualitäten der „modifizierten Membran“ mit Ausnahme des Permeats „Murg“ ohne weitere Permeatbehandlung erfüllt werden können.

Bei ähnlichen Klärschlammtypen wie im Beispiel „Murg“ entstehenden Permeatqualitäten könnten die Einleitbedingung nach einer Vorbehandlung entsprechend dem Enviro Chemie Pilotversuch (MBR) mit grosser Wahrscheinlichkeit ebenfalls erfüllt werden.

Die modifizierte Membran reduziert die Permeat DOC-Konzentration gegenüber der zuvor eingesetzten Membran um rund 75% und generiert ein Permeat, das bezüglich des DOCs besser oder gleich gut abbaubar resp. eliminierbar sein dürfte.

Obige Aussagen können gemacht werden, obwohl verschiedene Prozesse der DOC-Elimination und –Freisetzung in den Labor-Batchversuchen gleichzeitig abliefen und zumindest mit dem in diesem Bericht beschriebenen experimentellen Setup nicht auseinandergelassen werden konnten. Diese Aspekte erschweren das Ziehen verbindlicherer Schlüsse. Ausserdem müsste die statistische Sicherheit der Aussagen durch Versuchswiederholungen verbessert werden.

Das Auslaufwasser der MBR-Pilotanlage (Enviro Chemie) erreichte in den Laborversuchen eine Rest-DOC-Elimination von 85% und mehr.

Die Abbauergebnisse haben gezeigt, dass die HTC-Prozesswasserbehandlung mit dem Einsatz modifizierter Membranen gegenüber „normalem Permeat“ resp. Prozesswasser deutlich bessere Eliminationsraten erreichte. Die AVA-CO₂ versucht, diese Technologie zu optimieren.

2.5. Literatur

AVA-CO₂ (2013). Herr Kläusli, AVA-CO₂, mündliche Mitteilung.

Baumann U., Benz A. und Pletscher E. (2000). Anmerkungen zum Kläranlagensimulationstest (OECD 303 A). Gibt es einfache Alternativen? gwa 80, Nr. 4, S. 287 – 291.

Hess M. (2013). Anaerobe Behandlung von phenolhaltigen Abwässern aus der Hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von Klärschlamm. Semesterarbeit am Institut für Biotechnologie, Fachstelle Umweltbiotechnologie, ZHAW, Wädenswil, 5. Semester Bachelorstudiengang Biotechnologie 2010.

Holinger (2012). Submission ARA Oftringen – HTC. Nachtrag Aufbereitung HTC-Abwasser. Holinger AG, Luzern, 21.12.2012.

Holinger (2013). Herr Büchler, Holinger AG, mündliche Mitteilung.

Kühni M. (2012). Behandlung von Prozessabwasser aus der Hydrothermalen Karbonisierung (HTC) auf der Kläranlage Bern. Entwurf eines Projektvorschlags. ZHAW Wädenswil, 3. November 2011.

3. Mechanische und thermische Trocknungsverfahren nach der Karbonisierung

Während der hydrothermalen Karbonisierung finden eine chemische und eine physikalische Dehydratation der Biomasse statt. Die chemische Dehydratation erfolgt mit der Abspaltung von Wassermolekülen aus Hydroxylgruppen, während die physikalische Dehydratation (Entwässerung) durch die tiefere Viskosität des Wassers, die Zersetzung von Kolloiden und die Abnahme von hydrophilen funktionellen Gruppen gefördert wird (Funke und Ziegler, 2010). Diese Phänomene lassen auf eine einfachere und verbesserte Entwässerbarkeit der HTC-Kohle im Vergleich zu frischer Biomasse schliessen.

Die Laborversuche, welche die ZHAW im Rahmen einer Machbarkeitsstudie für die Karbonisierung von Klärschlamm durchgeführt hat, zeigen, dass die Trocknung durch die Karbonisierung des Schlammes erleichtert wird (Escala et al., 2010). Zusammengefasst kam die Machbarkeitsstudie zu folgenden Ergebnissen: Die Pressung mit einer hydraulischen Laborpresse (maximal 125 bar) von ausgefaultem Klärschlamm (ursprünglicher TR 20%) resultierte in einem Trockenrückstand von $37\% \pm 0.5\%$ (Mittelwert ± 1 Standardabweichung). Zum Vergleich: Nach der Karbonisierung und Pressung dieses Klärschlammes wurde ein höherer TR von $52\% \pm 5.5\%$ erreicht. Bei unstabiliertem Klärschlamm (ursprünglicher TR 9%) war der erreichte TR bei direkter Pressung $30\% \pm 1.4\%$ und mit Karbonisierung und anschliessender Pressung $70\% \pm 8.0\%$.

Da die obengenannten Versuche im Labormassstab durchgeführt wurden, stellt sich die Frage, ob die gleichen TR Werte für HTC-Slurry auch im industriellen Massstab möglich wären. Ausserdem ist es für eine wirtschaftliche und ökologisch sinnvolle Trocknung der HTC Kohle erforderlich, eine Technologie auszuwählen, die hohe TR Werte mit tiefem Energie- und Kostenaufwand ermöglicht.

3.1. Ziel

Die Untersuchungen im Bereich Trocknungsverfahren nach der Karbonisierung zielten auf die folgenden Punkte hin:

- Innovative Technologien für die mechanische Entwässerung mit HTC-Slurry zu testen. In diesem Zusammenhang wurde die Filterpressung als potenzielle Technologie identifiziert und angegangen (in diesem Dokument beschrieben).
- Die herkömmlichen und neuen Technologien für die mechanische und thermische Entwässerung (von Klärschlamm) auf Sicht der Trocknung von HTC-Slurry technisch zu vergleichen. Schwerpunkt ist der maximal erreichbare TR (in Vorbereitung).
- Eine Zusammenstellung der Kosten und des Energieaufwands für die zu vergleichenden Verfahren zu erstellen (in Vorbereitung).

3.2. Vorgehen

Der Versuchsplan ist in der Abbildung 16 schematisch dargestellt. Die Kammerfilterpressung der Firma BUCHER wurde in Absprache mit AVA-CO2 als mögliche Technologie für die mechanische Entwässerung ausgewählt. Die Eigenschaft dieser Technologie liegt darin, dass

die Pressung in Zyklen geschieht, wobei jeder Zyklus eine Pressung und eine Auflockerung des Presskuchens beinhaltet. Durch die Auflockerung wird der Presskuchen teilweise homogenisiert, was die Entwässerbarkeit für den nächsten Zyklus verbessert. Erfahrungsgemäss bringt dieses System mit dem gleichen Schlamm aufgrund des Lockerungsverhaltens einen 4-5% höheren TR-Gehalt als herkömmliche Kammerfilterpressen (Bucher Unipektin, 2012).

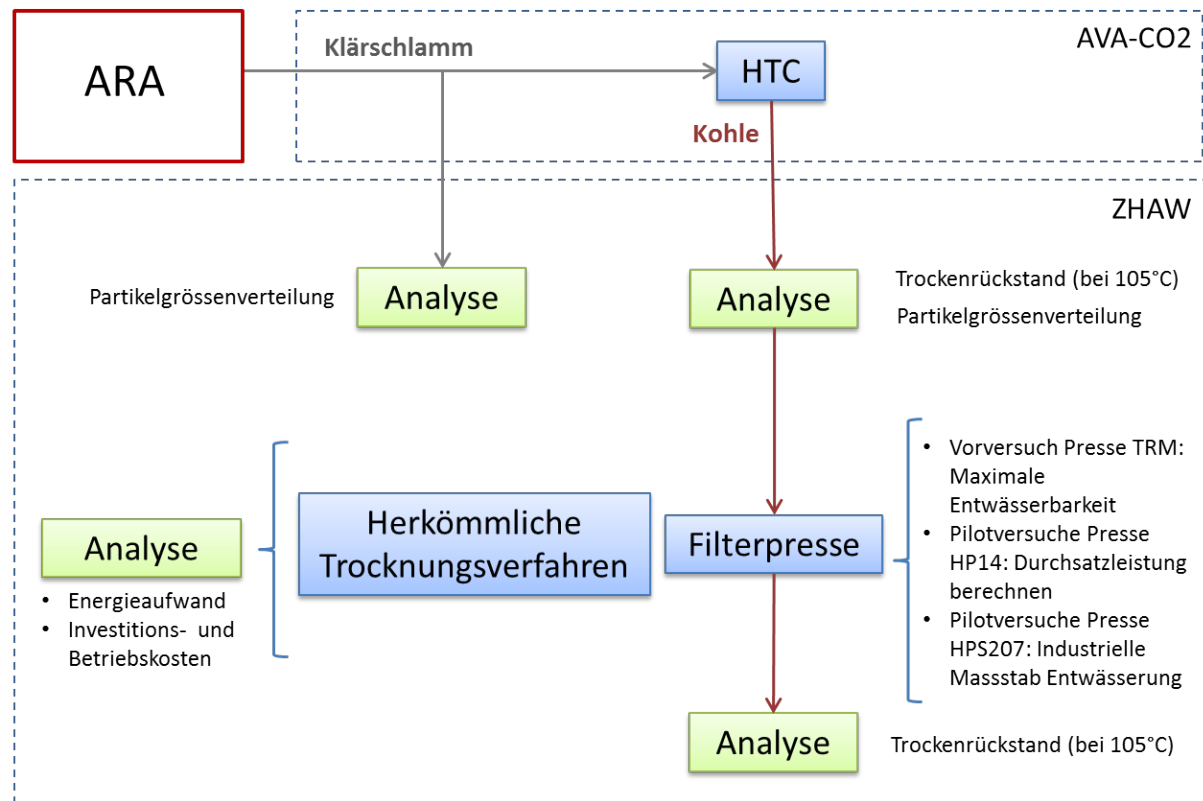


Abbildung 29: Versuchsplan bei der Evaluation verschiedener mechanischer und thermischer Trocknungsverfahren nach der Karbonisierung.

3.3. Vorversuch mit Bucherpresse TRM

Als Vorversuch wurde eine Labor-Kammerfilterpresse TRM bei Bucher Unipektin (Niederweningen, CH, März 2012) verwendet. Diese Presse wird üblicherweise eingesetzt, um die maximale mechanische Entwässerbarkeit festzustellen. Erfahrungsgemäss können die Resultate um bis zu 10% höher ausfallen als bei Versuchen mit Pressen nach industriellem Massstab wie der HPS207 (207 L Volumen) (Bucher Unipektin, 2012). Die TRM kann mit einem minimalen Volumen von 0.5 L Slurry mit TR ~3 % arbeiten. Der maximale Druck ist 64 bar und die Entwässerbarkeit des Presskuchens kann mit einer Genauigkeit von 3 % bestimmt werden.



Von Bucher Unipektin waren Herr T. Lenggenhager und Herr

Abbildung 30: TRM Presse (Bucher Unipektin, 2012).

D. Stucki an den Pressungen beteiligt. Für diesen Vorversuch wurde HTC-Slurry aus einem 200 L-Batchversuch zur HTC von Klärschlamm am AVA-CO₂-Werk in Karlsruhe von Ende Februar 2012 verwendet. Der Klärschlamm stammte aus einem Klärwerk im Raum Karlsruhe und war anaerob stabilisiert (Schlammfäulung). Der TR des HTC-Slurrys wurde vor dem Versuch mit einer Infrarotwaage bei 105°C auf 5.5% bestimmt.

Es wurde zuerst ein Filtrationstest mit einem Filtergewebe M31 durchgeführt. Dieses Filtergewebe, welches für Versuchsanlagen und industrielle Kammerfilterpressen von Bucher eingesetzt wird, besteht aus einem Drainagekern aus Polyurethan. Das Gewebe besteht aus Polypropylen und ist als Körperbindung 2x2 gewoben (siehe Abbildung 18). M31 weist eine Luftdurchlässigkeit von $570 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ auf bei einem Vordruck von 20 mbar (mündliche Mitteilung, W.Krauss, Bucher Unipektin).

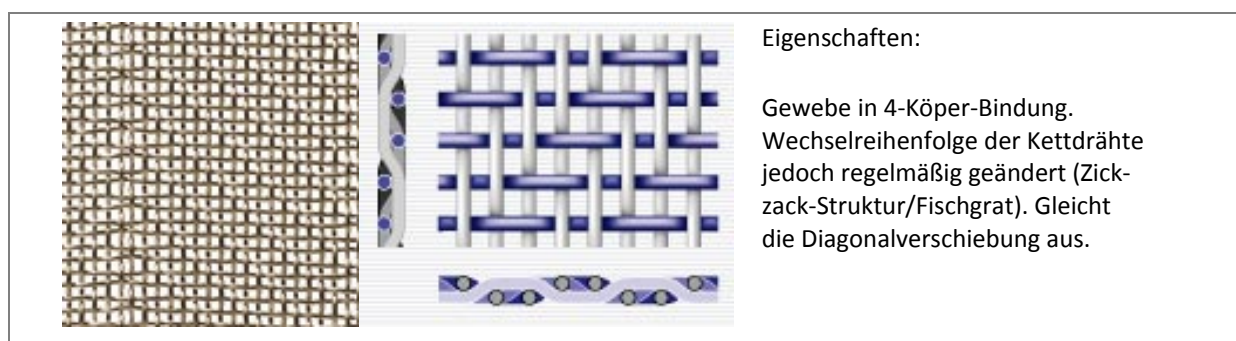


Abbildung 31: Detail der 2-2 Bindung für das in Bucherpresse eingesetzten Filtergewebe M31. (www.siebfabrik.de/pages/D_gewebestand_bind.html).

Der Test mit dem Filtergewebe M31 zeigte, dass der Slurry-Presskuchen schmierig war und das Trennverhalten und die Fliesseigenschaften schlecht waren (Mitteilung D. Stucki, Bucher Unipektin). Deshalb wurde der Einsatz eines Flockungsmittels beschlossen.

Da der TR des HTC-Slurrys sehr gering war, wurde zuerst das Überstandwasser des Slurrys abgesaugt. Anschliessend wurde das Slurry mit dem Polymer Typ T2000 als Flockungsmittel gemischt. Das Mischverhältnis war 300 g Slurry mit 17 mL einer Lösung 0.5 %WS des Polymers T2000 (entspricht 5.1 kgWS/tTR)¹. Die TRM wurde dann gefüllt und der Druck in 5 Minuten schrittweise auf 65 bar erhöht und während 10 Minuten auf diesem gehalten.

Die Pressung resultierte in einem klaren, gelblichen Filtrat und einem Filterkuchen mit 100 mm Durchmesser und 2.8 mm Dicke. Mittels Infrarotwaage wurde der TR auf 69.6 % bestimmt.

Dieser Vorversuch zeigte, dass die maximale mechanische Entwässerbarkeit des HTC-Slurrys bei einer Temperatur von 20 °C ca. 70 % entspricht und dass mit industriellen Pressen wie der HPS 207 (207 L Volumen) ein TR von ca. 60 % erreichbar wäre.

¹ kgWS/tTR entspricht Kilogramm *wet solids* Flockungsmittel pro Tonne Trockenrückstand Slurry.

3.4. Pilotversuche mit Bucherpresse HP14

Für den ersten Schritt zur Hochskalierung wurde eine Kammerfilterpresse HP14 (14 L) bei Bucher Unipektin (Niederweningen, CH) verwendet (März 2012). Die Grösse dieser Presse erlaubt der Test von Filterelementen, die für industrielle Pressen verwendet werden. Abbildung 19 zeigt eine Detailansicht der Filterelemente.

Von Bucher Unipektin waren Herr T. Lenggenhager und Herr D. Stucki an den Pressungen beteiligt. Für diese Versuche wurde das gleiche HTC-Slurry wie für den Vorversuch mit der TRM Presse verwendet (Slurry aus einem 200 L-Batchversuch zur HTC von ausgefautem Klärschlamm am AVA-CO₂-Werk in Karlsruhe). Der TR des HTC-Slurrys vor der Pressung wurde mit einer Infrarotwaage bei 105°C auf 4.6% bestimmt.

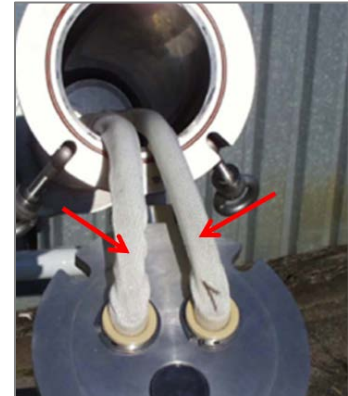


Abbildung 32: Vorderansicht der Filterpresse HP14 mit den 2 M31 Filterelemente (rote Pfeilen).

Die Eigenschaften der Presse HP14 sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Leistung mit Pressgut:	5-10 kg/h	
Pressraumvolumen:	14 Liter	
Filterelemente:	2 x M31 Filtergewebe	
Gewicht:	225 kg	
Abmessungen (L x B x H in mm) :	2100 x 800 x 2000	
Anschlussleistung:	1.5 kW	

Tabelle 4: Eigenschaften der Presse HP14 (www.bucherunipektin.com/html/de/6022.html)

Dem Slurry wurden für zwei der Versuche zuerst das Überstandwasser abgesaugt. Danach wurde es mit dem Polymer Typ T2000 als Flockungsmittel mit einer Ratio 5.1 kgWS/tTR gemischt.

Die Mischung von Slurry und Flockungsmittel wurde in mehreren Durchläufen vollständig in die HP14 eingefüllt. Während dem mehrfachen Auflockern, Einfüllen und Pressen wurde der Druck stetig bis zu einem maximalen Druck von 5 bzw. 10 bar erhöht. Durch die Auflockerungen wurde der Presskuchen ständig wieder neu durchmischt, um eine homogenere Pressung des Materials zu ermöglichen. Die Auflockerung erfolgte von Hand.

Die behandelten Mengen Material und die erreichten TR sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Abbildung 20 zeigt die Bilder des geflockten HTC-Slurrys sowie der erhaltenen Kohle.

Versuch HP14 Nr.	HTC- Slurry	Abgesaugtes Wasser	HP14 Charge Slurry	TR Char- ge Slurry	Maximaler Druck	Press- dauer	Filtrat	Rück- stand (HTC- Kohle)	TR HTC-Kohle	TS zurück- gewon- nen
	kg	kg	kg	%	bar	min	kg	kg	%	%
1	52.6	0	52.6	4.6	5	16 5	47.3	3.8	39.8	62.6
2	40.2	20	20.2	9.1	10	90	15.7	3.3	38.1	68.3
3	55.6	27	28.6	8.9	10	60	22.2	5.3	35.7	75.0

Tabelle 5: Zusammenfassung der Mengen und Resultate der Pressversuche von HTC-Slurry mit der Presse P14.

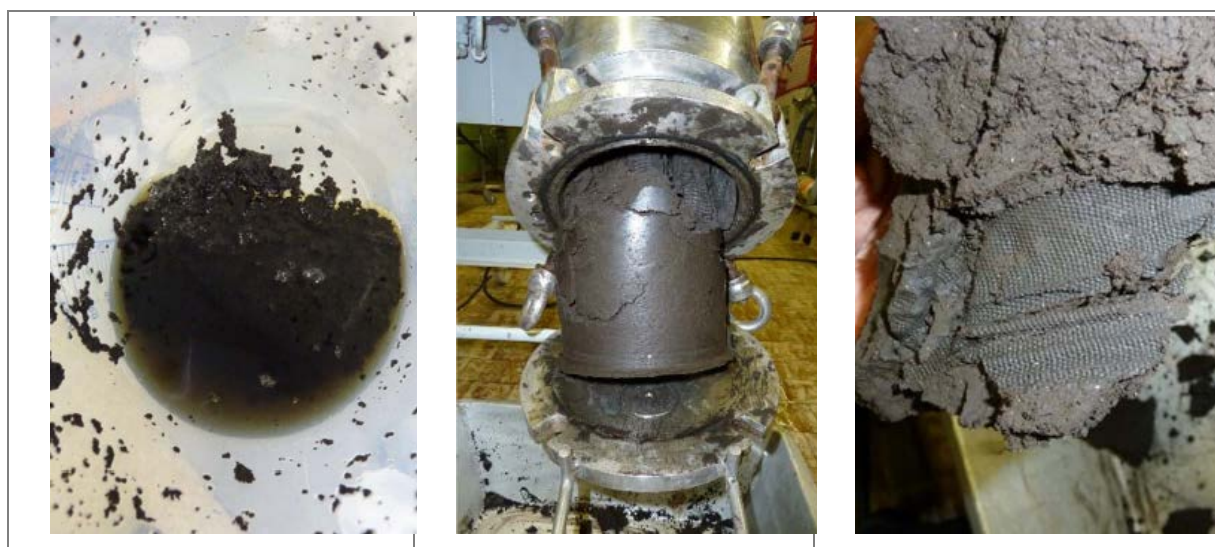


Abbildung 33: Geflockter HTC-Slurry (links); Presse HP14 beim Entleeren (Mitte); Rückstände beim Filtergewebe M31 (rechts).

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass die erreichten TR für gepresste Kohle für alle Versuche sehr ähnlich ausfallen (35.7 – 39.8%) und im Durchschnitt ca. 30% tiefer sind als die mit der TRM erreichten Werte. Dies ist naheliegend, da der maximale Druck der HP14 6-mal tiefer ist als derjenige der TRM. Trotzdem war die Pressung erfolgreich, wobei kein Verstopfen der Filtergewebe beobachtet wurde.

Die letzte Spalte von Tabelle 5 zeigt die zurückgewonnene Trockensubstanz nach der Pressung mit der HP14. Ein steigender Trend für die 3 Versuche kann beobachtet werden, wobei der Verlust von Kohlepartikeln bei dem 3. Versuch 13% kleiner war als beim 1. Versuch. Dies weist darauf hin, dass durch die steigende Abdichtung des Filtergewebes durch Kohlepartikel eine verbesserte Filtrierung geschieht. In Zusammenhang mit diesem Phänomen, stellt das Absaugen des Überstandwassers wahrscheinlich eine Verbesserung der Arbeitsleistung in Bezug auf die Menge der Trockensubstanz dar, denn mit einer höheren Konzentration von Partikeln im Slurry kann eine schnellere Abdichtung des Filtergewebes erfolgen.

Diese 3 Versuche zeigten, dass die Filterelemente M31 für die Pressung des HTC-Slurrys im industriellen Massstab geeignet sind und dass die Erhöhung der niedrigen TR des HTC-Slurrys durch das Absaugen von Überstandwasser wahrscheinlich eine verbesserte Entwässerung ermöglicht.

3.5. Pilotversuche mit Bucherpresse HPS207

Die Filterpressversuche im grosstechnischen Massstab wurden in dem AVA-CO₂-Werk in Karlsruhe Ende Mai 2012 durchgeführt. Der verwendete HTC-Slurry stammt aus der ersten 3 Batches im Reaktor HTC-0 von AVA-CO₂ (Mai 2012). Für dessen Produktion wurde ausgefallter Klärschlamm aus der Umgebung von Karlsruhe verwendet. Die Karbonisierung wurde jeweils mit 1000 kg Klärschlamm durchgeführt. Für den ersten Versuch wurde der Klärschlamm mit Leitungswasser (1.4 m³) gemischt, für den zweiten Versuch wurde der Klärschlamm mit konzentriertem Prozesswasser aus dem ersten Versuch gemischt und für den dritten Versuch wurde der Klärschlamm mit einer Mischung aus Prozesswasser und konzentriertem Prozesswasser aus dem 2. Versuch gemischt. Jeder Versuch ergab ca. 10 m³ HTC-Slurry, die in 1 m³ IBC Tanks im Areal von AVA-CO₂ aufbewahrt wurden.

Eine Presse vom Typ HPS207 von Bucher wurde in Karlsruhe aufgestellt, um das Slurry zu pressen (Abb.21). Die Pressungen fanden zwischen dem 23. Mai und dem 19. Juni 2012 statt. Mitarbeitende von AVA-CO₂, Bucher Unipektin und ZHAW waren in den Versuchen involviert.

In den IBC Tanks war eine Trennung in eine dichtere untere Schicht und einen flüssigen Überstand sichtbar. Für die Pressung wurde deshalb zuerst das Überstandwasser abgesaugt. Der untere Teil wurde danach zu einem im Container der Presse HPS207 platzierten IBC-Tank gepumpt. In diesem Tank wurde das Slurry mit einem Rührwerk homogenisiert und dann in die Presse transferiert.

Der TR des Slurrys im IBC-Tank neben der Presse wurde mit einer Infrarot Waage bestimmt. Die TR-Werte während der Filtrationszeit waren zwischen 8 und 10%. Da dieser TR-Wert im oberen Bereich der mit der HP14 durchgeführten Versuche war, wurde für die Pressung mit der HPS207 kein Flockungsmittel benutzt.

Der Ablauf der Pressversuche begann mit dem schrittweisen Befüllen der Presse. Die genauen eingefüllten Volumen pro Charge sind der Tabelle 6 zu entnehmen und bewegen sich zwischen 140 und 342 L. Die grosse Abweichung zwischen diesen Werten erklärt sich dadurch, dass die manuell eingegebenen Mengenwerte durch die interne Steuerung der HPS207 angepasst wurden, je nach erreichtem Druck und Distanz zwischen Kolben und Presswand (sogenannter „Hub“, der eigentlich der Presskuchendicke entspricht). Die Pressung fand in mehreren Zyklen von 108 Sekunden statt, wobei der Druck stufenweise erhöht wurde (siehe Abb.



Abbildung 34: Bucherpresse HPS207
(www.bucherunipektin.com)

22). Der maximale Druck (163 bar) wurde ab Presszyklus 9 und bis zum Ende der vorbestimmten Laufzeit des Programms verwendet.

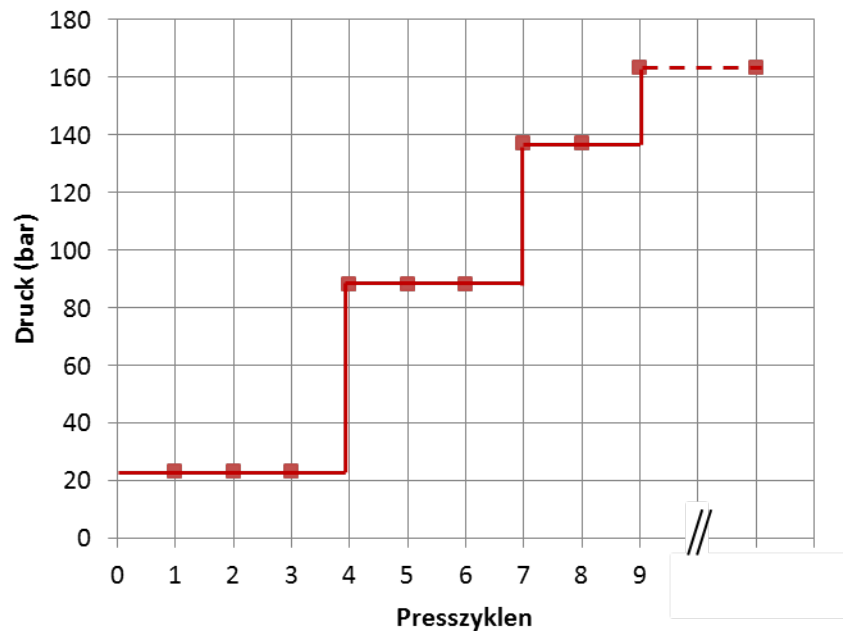


Abbildung 35: Druckablauf bei der Pressung des HTC-Slurrys mit der Presse HPS207. Der maximale Druck (163 bar) wurde ab Presszyklus 9 und bis zum Ende des Programms verwendet.

Die erste Einfüllung jeder Charge (nicht in der Tabelle 6 enthalten) ergab ein trübes Filtrat und eine Kohle mit einem hohen Wassergehalt ($TR = 13.2 \pm 1.5\%$, $n = 3$)². Für den Rest der Versuche war der durchschnittliche TR $55.1 \pm 3.9\%$ ($n = 38$), mit einem minimalen Wert von 48.1% und einem maximalen Wert von 67.8%. Der Median war 55.1%. Im Vergleich, es konnten mit einem grosstechnischen Presssystem von Bucher (Presse HPS2500) mit ausgefaultem Klärschlamm 32 bis 41% TR-Werten erreichen (Böhler et al., 2003).

Keine signifikante Abhängigkeit zwischen TR und eingefüllte Menge des HTC-Slurrys zwischen 140 und 342 L wurde beobachtet. Ebenfalls wurde kein Zusammenhang zwischen TR und Menge Kohle erhalten zwischen 20.6 und 62.7 kg.

Aus diesen Versuchen wurden 1591.2 kg frische Kohle zurückgewonnen (852.5 kg TR). In den Filterelementen M31 wurde kein Verstopfen der Filtergewebe beobachtet. Der Vorteil des Absaugens von Überstandwasser wurde in diesen grosstechnischen Pressversuchen bestätigt. Die durchschnittlichen erreichten TR-Werten für HTC Slurry sind 14 bis 23 % höher als für ausgefaultem Klärschlamm mit einer ähnliche industrielle Anlage.

Charge Nr.	Menge HTC-Slurry	Hub mm	Rückstand (Frische Kohle)	TR %
	L		kg	
20120523001	223		20.6	53.52
20120523002	299	142	39.3	
20120524001	140	120		
	+189	198	62.7	48.95
20120524002	250	153	44.3	55.11
20120524003	230	134	36.7	56.37
20120529001	230	133	33.7	55.59
20120529002	176	136	35.3	58.27
20120529003	180	143	38.2	54.44
20120529004	170	134	34.3	55.59
20120529005	170	126	30.4	54.38
20120530001	170	124	30.2	54.39
20120530002	180	120	28.7	53.52
20120531001	155	130	33.6	60.05
20120531002	155	122	30.7	67.83
20120531003	155	126	33.1	58.75
2012060101	160	125	32.4	56.81
2012060102	160	120	32.5	55.09
2012060103	180	124	32.4	57.05
2012060401	180	120	30.5	47.89
2012060402	200	180	54.5	54.57
2012060403	180	165	48.3	54.33
2012060404	170	146	41	54.23
2012060501	170	143	39.9	57.09
2012060502	170	132	35.1	58.34
2012060503	200	173	51.3	
2012060601	200	165	48.2	54.05
2012060602	200	149	42.5	52.51
2012060603	300	120	30.3	
2012061101	342	120	28.6	42.87
2012061102	160	121	31.8	58.52
2012061201	165	126	34	57.15
2012061202	165	123	32.2	59.17
2012061203	170	120	31.7	55.51
2012061204	185	123	32.4	
2012061301	200	185	49.9	55.51
2012061302	170	143	40.9	55.23
2012061401	170	142	40	52.33
2012061402	165	129	34.6	54.53
2012061403	165	124	32.6	54.93
2012061404	180	154	44.2	55.06
2012061801	170	140	39.7	48.04
2012061802	170	127	32.1	55.50
2012061803	190	131	35.8	53.21

Tabelle 6: Zusammenfassung der Mengen und Resultate der Pressversuche von HTC-Slurry mit der Presse HPS207.

3.6. Ausblick

Der Vorteil der hydrothermalen Karbonisierung für eine verbesserte Fest-Flüssigtrennung von Klärschlamm wurde im grosstechnischen Versuch mit einem Filterpresssystem nachgewiesen. Der nächste Schritt zielt auf den Vergleich von Technologien für die mechanische und thermische Entwässerung aus Sicht der Trocknung von HTC-Slurry ab. Der Fokus wird dabei auf der technische Ebene (erreichbarer Trockenrückstand), den Kosten und dem Energieaufwand für die Trocknungsverfahren liegen.

AVA-CO2 hat parallel zu den Versuchen der ZHAW im Forschungszentrum in Karlsruhe zusätzliche unterschiedliche Technologien auf ihre Eignung für die Separierung und Trocknung untersucht. Dabei konnten unter anderem durch den Einsatz einer durch eine innovative Separierungs- und Trocknungsmethode welche die Abwärme des HTC-Prozesses nutzt, TS-Gehalte in jeder beliebigen Höhe von bis zu weit über 90% erreicht werden. Weitere Informationen stehen bei der Firma AVA-CO2 auf Anfrage zur Verfügung.

3.7. Literatur

- Böhler, M., Siegrist, H., Pinnow, D., Müller, D., Krauss, W., Brauchli, H. (2003). „Neue Presstechnologie zur verbesserten Klärschlamm-entwässerung“, Schlussbericht zu den Untersuchungen auf der ARA Glarnerland (AVG). Eawag, Bucher-Guyer AG, Abwasser-verbund Glarnerland, unterstützt durch die Kommission für Technologie und Innovation (KTI) Bern.
- Bucher Unipektin (2012). „HTC Slurry karbonisierten Klärschlamm“. Schlussbericht (12pp).
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, C., Krebs, R. (2010). „Machbarkeitsstudie BAFU: Hydrothermale Karbonisierung von Klärschlamm“, Schlussbericht.
- Funke, A. and F. Ziegler (2010). "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4(2): 160-177.

4. Möglichkeiten zur energetischen Verwertung der HTC-Kohle

4.1. Einleitung

Pro Jahr fallen in der Schweiz ca. 4 Mio. Tonnen Klärschlamm an, mit einem Trockensubstanzanteil (TS) von ungefähr 5-10%. Zum Vergleich: Die im Jahr 2011 in der Schweiz anfallende Menge an Siedlungsabfällen, die verbrannt wird (ohne Importe), beträgt ungefähr 2.7 Mio. Tonnen (BAFU, 2012).

Die (Mit)verbrennung als heute klassische Entsorgungsform von Klärschlamm (seit 2006 verpflichtend) erfordert vorab eine energieaufwendige Entwässerung (und zum Teil auch Trocknung), welcher in der Regel zusätzlich ein Faulungsprozess vorangeht.

Im direkten Vergleich können mit der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) gegenüber der auf die mechanische Entwässerung folgenden Trocknung (Energieaufwand von ca. 500-600kWh zur Erreichung eines TS von ca. 90%) bei der gleichen Menge an Ausgangsklärschlamm (mit TS = 30%) bis zu 75% thermische Energie sowie bis zu 45% elektrische Energie eingespart werden (Escala et al., 2010).

Bezüglich der nutzbaren Energie des Endprodukte gilt (Abbildung 36, 37 und 38): Durchläuft der Klärschlamm vor der HTC Behandlung einen Faulungsprozess, so ist die nutzbare Energie um ca. 5% tiefer (Kohlenstoffverluste bedingt durch den HTC – Prozess) im Vergleich zur klassischen Klärschlammbehandlung (mit den Verfahrensschritten Faulung, mechanische Entwässerung und Trocknung). Wird umgekehrt der Klärschlamm ohne vorhergehende Faulung karbonisiert, liegt die Energieausbeute um 10 - 15% höher als bei der klassischen Klärschlammbehandlung (Holinger AG, 2012).

Des Weiteren sind die Emissionsgrenzwerte für die Verbrennung von Siedlungs- und Sonderabfällen, also auch für Schlämme aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (und damit in Zukunft vermutlich auch für die hier diskutierten HTC Produkte) im Kapitel 7 („Abfälle“) des Anhangs der Luftreinhalteverordnung (LRV, 2010) geregelt, die Grenzwerte konkret im Unterpunkt 714 dieser Verordnung. Die Schadstoffgehalte (z.B. bei der Einbindung in den Zementklinker) orientieren sich an der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA, 2011).

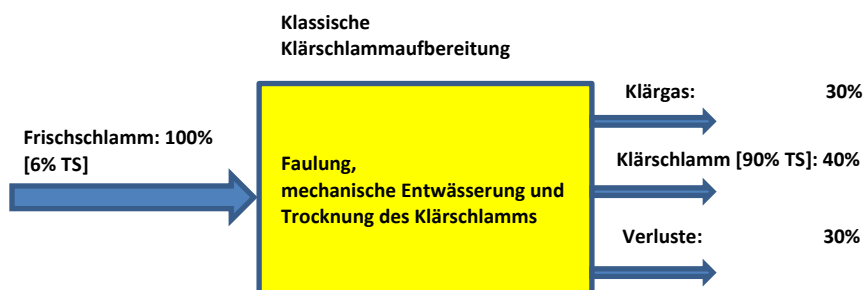


Abbildung 36: Nutzenergieanteile (ausgedrückt in Prozent des Gesamtenergieinputs) bei der klassischen Klärschlammaufbereitung in Form von Klärgas und getrocknetem Klärschlamm (Daten aus Holinger AG, 2012).

In eckiger Klammer: [Trockensubstanzanteile des betrachteten Materials].

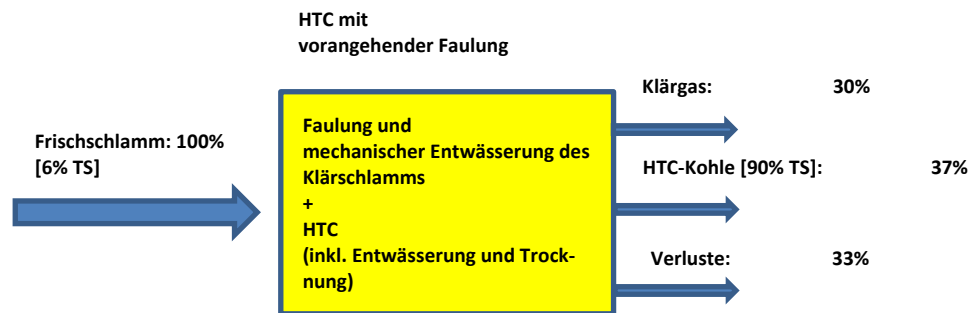


Abbildung 37: Nutzbare Energieanteile (ausgedrückt in Prozent des Gesamtenergieinputs) in Form von Klärgas und HTC-Kohle (Daten aus Holinger AG, 2012).

In eckiger Klammer: [Trockensubstanzanteile des betrachteten Materials].

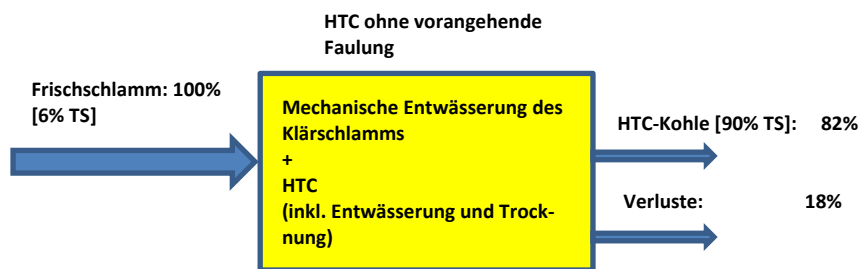


Abbildung 38: Nutzbare Energieanteile (ausgedrückt in Prozent des Gesamtenergieinputs) in Form von HTC-Kohle (Daten aus Holinger AG, 2012).

In eckiger Klammer: [Trockensubstanzanteile des betrachteten Materials].

4.2. Diskussion verschiedene Verfahren

Im Folgenden werden einige Verfahren vorgestellt, die für eine energetische Nutzung der HTC-Kohle in Frage kommen, immer auch auf dem Hintergrund der verlangten Phosphor (P) - Rückgewinnung. Eine Möglichkeit besteht in der Phosphorentfernung direkt aus der HTC-Kohle, dies besonders bei Verfahren, wo eine nachträgliche Rückgewinnung aus den (Asche) Rückständen unmöglich bzw. schwierig ist (z.B. Kehrlichtverbrennungsanlagen (KVA)). Da noch keine ausschließlich für HTC-Kohle konzipierte Verbrennungsanlage existiert und hier als Ausgangsbioasse Klärschlamm verwendet wird, werden im Folgenden u.a. verschiedene Klärschlamm(mit)verbrennungsanlagen vorgestellt und deren potenzielle Eignung für eine Mit- oder Monoverbrennung der HTC-Kohle angeführt.

4.2.1. Schlammverbrennungsanlagen (SVA)

Derzeit existieren in der Schweiz 12 Schlammverbrennungsanlagen, in denen hauptsächlich Klärschlamm verbrannt wird, eine reine Monoverbrennungsanlage für mechanisch entwässerten Klärschlamm ist im Kanton Zürich geplant. In der Regel werden zur Verbesserung der Brennbarkeit des (aus Kostengründen) mechanisch entwässerten Klärschlamm (ca. 25% TS-Gehalt) andere Abfälle (oder sogar fossile Brennstoffe, falls $TS < 30\%$) zugegeben. Da durch die Zwischenschaltung des HTC - Prozesses der Energieaufwand massiv reduziert werden kann, sind solche Monoverbrennungsanlagen nicht zuletzt auch wegen der Möglichkeit der P - Rückgewinnung potenzielle HTC-Kohle Verwerter. SVA-Asche enthält 10% bis 20% Phosphorpentoxid und weist somit einen ähnlich hohen Phosphorgehalt auf wie die Erze, die zur industriellen Phosphorgewinnung verwendet werden. Laut dem Abfallwirtschaftsbericht der Schweiz (Hügi et al., 2008) wird in industriellen Feuerungen (SVA und andere Anlagen) fast die Hälfte der jährlich anfallenden Klärschlammengen (bezogen auf die TS) verbrannt (meist in Wirbelschichtöfen). Im April 2013 wurden bei der SVA Winterthur, die sich direkt beim Areal der Abwasserreinigungsanlage des Stadtwerks Winterthur befindet, Versuche zur Mitverbrennung von HTC-Kohle durchgeführt. Konkret handelt es sich dabei um eine Substitution von dort zur Verbrennung des Klärschlamm benötigten, (zum Teil) fossilen Zusatzbrennstoffen. Die vorläufigen Resultate sind im Kapitel 5.6 dokumentiert. Weitere Versuche sind in Planung.

Derzeit laufen seitens unseres Industriepartners AVA-CO2 weitere Abklärungen mit diversen Schlammverbrennungsanlagenbetreibern hinsichtlich der Mit-, wie auch der ausschliesslichen Monoverbrennung von Klärschlamm basierter HTC-Kohle.

4.2.2. Mitverbrennung bei der Zementproduktion

Der getrocknete Klärschlamm ($TS > 90\%$; Heizwert ca. 3kWh/kg) wird in Drehrohröfen als Alternativbrennstoff und Rohstoffersatz der Hauptfeuerung zugegeben. Klärschlamm macht ca. 20% (bzw. 50'000 Tonnen) an den insgesamt in Schweizer Zementwerken verbrannten Alternativbrennstoffen aus (neben Tiermehl, Altöl, Lösungsmitteln, Altreifen und Kunststoffen) (Abfallwirtschaftsbericht der Schweiz, 2008). Der benötigte, hohe Trocknungs- und damit Energieaufwand bedarf zur Vorbereitung grosse Mengen an thermischer und elektrischer Energie, die durch den Einsatz der HTC - Verfahrens massiv reduziert werden kann, spricht auch hier für den Einsatz des HTC - Verfahrens. Da die entstehende Asche in den Klinker eingebunden wird, ist allerdings eine P-Rückgewinnung nur vorab aus dem Ausgangsprodukt, also dem Klärschlamm respektive der HTC-Kohle, möglich. Im September 2012 wurden bei der jura cement in Wildeggen/ CH Versuche zur Mit- bzw. Monoverbrennung von HTC-Kohle durchgeführt. Die Resultate sind in den Kapiteln 5.4 und 5.5 aufgeführt.

4.2.3. Mitverbrennung in KVA und Kohlekraftwerken

Derzeit wird der mechanisch entwässerte Klärschlamm mit dem übrigen Kehrriech verbrannt. Da eine P-Rückgewinnung und damit eine Nutzung von Phosphor nach der Verbrennung auf Grund der Inhomogenität der Ascherückstände schwierig sind, wird dieser potenzielle Verwertungsweg für HTC-Kohle hier nicht weiterverfolgt. Bei der Mitverbrennung in Kohlekraftwerken zeigen Erfahrungen aus Deutschland, dass die limitierenden Faktoren die vorgängig notwendige Faulung, die Trockenkapazität der Kohlemühlen sowie der zusätzliche Eintrag von Schwermetallen hinsichtlich der entsprechenden Emissionen sind. Damit ist die

mitverbrannte Klärschlammmenge in Kohlekraftwerken auf einen geringen Prozentsatz ($\leq 5\%$) beschränkt. Es ist anzunehmen, dass hier durch Zwischenschaltung des HTC Verfahrens Vorteile zu erwarten sind, allerdings bleibt auch hier wie bei den KVA die Frage der P – Rückgewinnung offen.

4.3. Produktion der benötigten Mengen an HTC-Kohle

Im sogenannten HTC-0 Versuch bei unserem Industriepartner AVA-CO2 in Karlsruhe wurden im Juni 2012 ca. 4.2 Tonnen HTC-Kohle produziert. Der Grossteil davon, ca. 3 Tonnen, wurde im Juli 2012 an die jura cement geliefert. 300 kg verblieben an der ZHAW, zum einen für Versuche zur Phosphorrückgewinnung, zum anderen für weitere geplante Brennversuche.

4.4. Verbrennungsversuche im Labormassstab

4.4.1. Laborversuche bei der Jura Cement

Die Firma jura cement hat einen speziellen Laborbrennversuch durchgeführt, bei welchem keine Mischung mit anderen zusätzlichen Materialien stattfand. Aus dem eigentlichen industriellen Verbrennungsprozess selber kann nämlich keine Asche entnommen werden, da dort der Brennstoff direkt ins System geblasen wird und dann mit dem Rohmehl zu Klinker gebrannt wird. Es wurden somit Laborversuche mit Asche durchgeführt, die von der jura cement selber produziert wird. Jetzt im August 2012 wurde eine thermische Zersetzung des Brennstoffes unter Luftabschluss durchgeführt. Dabei können nur Kleinmengen im Grammbereich, in diesem Fall ca. 1 Gramm, in einem Pt-Tiegel in einem Muffelofen verascht werden. Folgende Parameter wurden gemessen: Heizwert der HTC-Kohle, Hauptelemente der Asche (Al, Fe, Ca, Si) sowie Spurenelemente halbquantitativ, Schwefelgehalt der HTC-Kohle und deren Chlorgehalt. Abgasmessungen werden nicht gemacht, da diese aus prozesstechnischer Sicht keinen Sinn machen. In Tabelle 13 sind einige für eine energetische Betrachtung der HTC-Kohle wichtige Parameter wie Feuchtigkeitsgehalt, (unterer) Heizwert und Glühverlust aus Versuchen an der ZHAW bzw. bei der jura cement zum Vergleich dargestellt.

Tabelle 7: Für die energetische Betrachtung relevante, gemessene Parameter

		ZHAW	Jura Cement
Feuchtigkeitsgehalt	[Massen-%]	30	64
Unterer Heizwert Hu	[MJ/ kg]	19	2.3
Glühverlust	[Massen-%]		75

Auffällig ist vor allem der grosse Heizwertunterschied, was u.a. auf die ebenso sehr unterschiedlichen Wassergehaltsanteile zurückzuführen ist.

4.5. Verbrennungsversuche auf Industrieanlagen

4.5.1. Jura Cement

Mit einer für die Zementindustrie kleinen Menge HTC-Kohle (ca. 3 Tonnen) aus Klärschlamm wurde am 10.09.12 ein Verwertungsversuch durchgeführt. Da die Kohle eher grobstückig und feucht war, wurde als Verwertungsweg die sogenannte "Schlamm-Linie" gewählt (Abbildung 39).

Diese Art der Verwertung ist geeignet für schwierig förderbare Ware mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt, in diesem Fall 64%! Demzufolge hat die hier verwendete Kohle auch einen sehr geringen Heizwert (siehe Tabelle 14), bei gleichzeitig geringer nutzbarer Energie. In der Zementindustrie ist bekannt, dass Inputprodukte mit (zu) hohem Wassergehalt -bei für den Klinkerprozess vernünftig verwertbaren Aufgabemengen- zu Leistungseinbußen bei ebendieser Klinkerproduktion (Erfahrungswerte mit Papierfangstoffen) führen. Für eine Verwertung im industriellen Stil kann unser Industriepartner AVA-CO2 in Zukunft eine Klärschlamm-Kohle mit jedem beliebigen Feuchtigkeitsgehalt und Brennwerten von über 20 GJ/t liefern, womit HTC-Klärschlammkohle ein potenzieller Ersatz für fossile Kohle in der Zementindustrie darstellt.



Abbildung 39: Verbrennungsversuch im Zementwerk Juracement (Kläusli, 2013)

Die Ofenanlage ist zum Versuchszeitpunkt auf Vollast gefahren worden (135 t/h Ofenaufgabe). Die HTC Kohle wurde viertelstündlich aufgegeben, insgesamt 3.2 Tonnen. Die durchschnittliche Temperatur war 880°C. Zeitweise gab es kurze Dosierunterbrüche. Die Gründe waren die verhältnismässig geringen Mengen im Biomat und die damit längere Förderzeit bzw. ein teilweises Leerlaufen der Anlage. Auch gab es einen kurzen Ausfall auf Grund einer

Überbelastung des Rohrkettenförderers (Abbildung 40). Obwohl zum Teil grössere und relativ feste Kohlebrocken (bis zu 5 cm) vorhanden waren (Abbildung 41), konnte die HTC-Kohle problemlos gefördert werden. Der Gesamtprozess wurde wie erwartet nicht beeinflusst. Der 2h dauernde Versuch ist allerdings zu kurz, um langfristige Auswirkungen beurteilen zu können. Im Weiteren wurde die Aufgabemenge mit 1000 kg/h in einem mittleren Bereich gefahren und es sind somit keine Aussagen über die mögliche maximale Aufgabemenge machbar. Die Prozessdaten sind standardmässig von der der jura cement erfasst worden und können dort jederzeit im Detail abgerufen werden.

4.5.2. Schlammverbrennungsanlage Winterthur (SVA)

Für Klärschlamm muss voraussichtlich ab 2019 die Rückgewinnung von Phosphor gewährleistet sein, die Asche kann bis 2024 für eine Phosphor-Rückgewinnung gelagert werden. Um diese Ziele zu erreichen, werden aktuell Monoverbrennungen geplant. Um den Einsatz von HTC-Kohle in einer Monoverbrennung zu prüfen, wurde bei verschiedenen SVA-Anlagenbetreibern zwecks einer Durchführung von entsprechenden Versuchen angefragt. Die SVA Winterthur hat sich für solche Versuche bereit erklärt.

Im April 2013 wurden an insgesamt 2 Tagen Versuche durchgeführt. Am ersten Versuchstag (5.4.2013) wurde durch manuelle Zugabe von kleinen Mengen HTC-Kohle (total ca. 12kg) getestet, ob die Anlage für solche Versuche überhaupt geeignet ist, also nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Weiter wurde untersucht, ob durch die HTC-Kohlezudosierung Emissionen mit Überschreitungen der Luftreinhalteverordnung verursacht wurden. Am zweiten Versuchstag (18.4.2013) wurden erneut durch händische Zugabe von HTC-Kohle (ca. 300kg) über insgesamt 35 Minuten vorhin erwähnte mögliche Auswirkungen untersucht. Im Vordergrund stand dabei im Vergleich zu Versuch 1 die Untersuchung einer vollständigen Substitution von Gas.

Bei der SVA Winterthur werden stündlich ca. 2.7 Tonnen Klärschlamm verbrannt (TS Gehalt ca. 30%). Ebenso werden ca. 150 m³ Klärgas Zusatzbrennstoff pro Stunde benötigt. Dieser Zusatzbrennstoff stammt im Wesentlichen aus der internen Abwasserbehandlung (Klärgas), einen kleinen Teil machen fossile Zusatzbrennstoffe aus.

Versuch 1 vom 5. April 2013

Bei beiden Versuchen wurde HTC-Kohle im Minutentakt manuell in die KS Fördertransport-schnecke zudosiert (Abbildung 41). Insgesamt wurden bei Versuch 1 ca.12 kg HTC-Kohle über einem Zeitraum von total 9 Minuten zudosiert.



Abbildung 40: Struktur der bei der SVA Winterthur verwendeten HTC-Kohle (Kläusli, 2013)



Abbildung 41: Manuelle HTC-Kohlezudosierung bei der SVA Winterthur (Kläusli, 2013)



Abbildung 42: Förderschnecke für den Transport von Klärschlamm (zusammen mit HTC-Kohle) in den Ofen der SVA Winterthur (Kläusli, 2013)

Die Brennwerte des in der Anlage verbrannten Klärschlammes sowie der für diese Versuche verwendeten HTC-Kohle sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Auflistung der wesentlichen Versuchsparameter bei den HTC-Kohlenversuchen in der SVA Winterthur

	Brennwert in MJ/ kg (in kWh/ kg) bei TS=54% für HTC-Kohle und TS=30% für Klärschlamm	Brennwert in MJ/ kg TS (in kWh/ kg TS)
HTC-Kohle	6.8 (1.9)	12.6 (3.5)
Klärschlamm	3.3 (0.9)	11 (3.1)

Resultate Versuch 1

Keinerlei Beschädigungen der Anlage bzw. Teilen konnten während des Versuchs festgestellt werden. Dies hätte sich insbesondere durch eine massive Erhöhung der Ofentemperatur in einem kritischen Bereich geäußert. Diese maximale Temperatur (ca. 920°C; zum Vergleich: Normaltemperatur ca. 880°C) wird bei der Ofendimensionierung mit sogenannten Belastungsdiagrammen hinsichtlich der Temperatur ermittelt.

Ebenso sind keine Überschreitungen der von der Luftreinhalteverordnung (LRV) vorgegebenen Grenzwerte beobachtet worden. Die Zugabe von vorerst kleinen Mengen des zugegebe-

nen Zusatzbrennstoffes HTC-Kohle ist somit grundsätzlich möglich. Eine reine Monoverbrennung im Dauerbetrieb ist laut Anlagenbetreiber der SVA Winterthur allerdings nicht möglich, dies auf Grund des hohen Energieinhalts zusammen mit dem hohen TS-Gehalt der HTC-Kohle im Vergleich zu Klärschlamm. Bei Monoverbrennungsanlagen wird die Anlage und dort der Ofen sehr genau hinsichtlich dem verwendeten Ausgangsmaterial und damit dessen Energieinhalt dimensioniert.

Versuch 2 vom 18.4.2013

Bei einem erneuten Versuch wurde analog wie bei Versuch 1 vorgegangen. Allerdings wurde die zugegebene Menge kontinuierlich erhöht und dabei wieder die messbaren Auswirkungen untersucht. In einem dritten Versuchsdurchgang wurde die HTC-Kohle-Zudosierung verdoppelt (13 kg anstatt 6.5 kg pro Minute). Dies hatte zur Folge, dass die Anlage die automatische Zugabe des regulären Zusatzbrennstoffes automatisch auf ein Minimum heruntergeregelt hat (siehe „V3“, Abb. 35).

In einem letzten Durchgang (Versuchsdurchgang 4) wurde der reguläre Zusatzbrennstoff für die Dauer von 5 Minuten zur Gänze abgeschaltet, bei erneuter Zugabe von ca. 13kg HTC-Kohle pro Minute. Details zu Versuch 2 sind in folgender Tabelle 9 ersichtlich. In Versuchsdurchgang 4 wurde um 11:22 Uhr der reguläre Zusatzbrennstoff für 5 Minuten vollständig abgeschaltet.

Tabelle 9: Auflistung der wesentlichen Versuchsparameter bei den HTC-Kohlenversuchen in der SVA Winterthur (18.4.2013)

	Dauer der Zudosierung	Sichtbare Auswirkungen im Brennofen-Diagramm	Frequenz der HTC-Kohle-Zugabe in Liter pro halbe Minute (in Klammer: kg)	Gesamtzugabemenge an Bio-kohle in Liter (in Klammer: kg)
Versuchsdurchgang 1	9:09 - 9:19 (10 Minuten)	09:15 - 09:25	2 (1.66)	40 (33.2)
Versuchsdurchgang 2	9:45 - 9:55 (10 Minuten)	09:51 - 10:01	4 (3.32)	80 (66.4)
Versuchsdurchgang 3	10:25 - 10:35 (10 Minuten)	10:31 - 10:36	8 (6.64)	160 (132.8)
Versuchsdurchgang 4	11:15 - 11:20 (5 Minuten)	11:21 - 11:26	8 (6.64)	80 (69.7) [+ Restmenge von 4 (3.32)]

Bei einem effektive Klärschlammumsatz bei der SVA Winterthur von 44kg pro Minute (mit TS=30%) und bei einer im Versuch 2 maximalen HTC-Kohlenzudosierung von ca. 13 kg pro Minute ergibt dies einen HTC-Kohlenanteil von 30% an der pro Minute verbrannten Gesamtmenge im Rahmen der hier durchgeführten Versuche.

Energetisch betrachtet bedeutet dies einen Anteil von ca. 38% Energie aus HTC-Kohle bezüglich dem gesamten Energieinhalt von Klärschlamm und HTC-Kohle zusammen, bezogen auf die Trockensubstanz.

Resultate Versuch 2

Die folgenden 3 Abbildungen zeigen, dass mit einer Verzögerung von etwa 6 Minuten die Ofentemperatur (Abbildung 43), die gemessenen Emissionskomponenten (Abbildung 44) sowie die benötigte Zusatzbrennstoffmenge (Abbildung 45) entsprechend reagieren. Die Verzögerung ergibt sich aus der Zeitdauer, die benötigt wird, bis die zudosierte HTC-Kohle in den Brennraum gelangt ist.

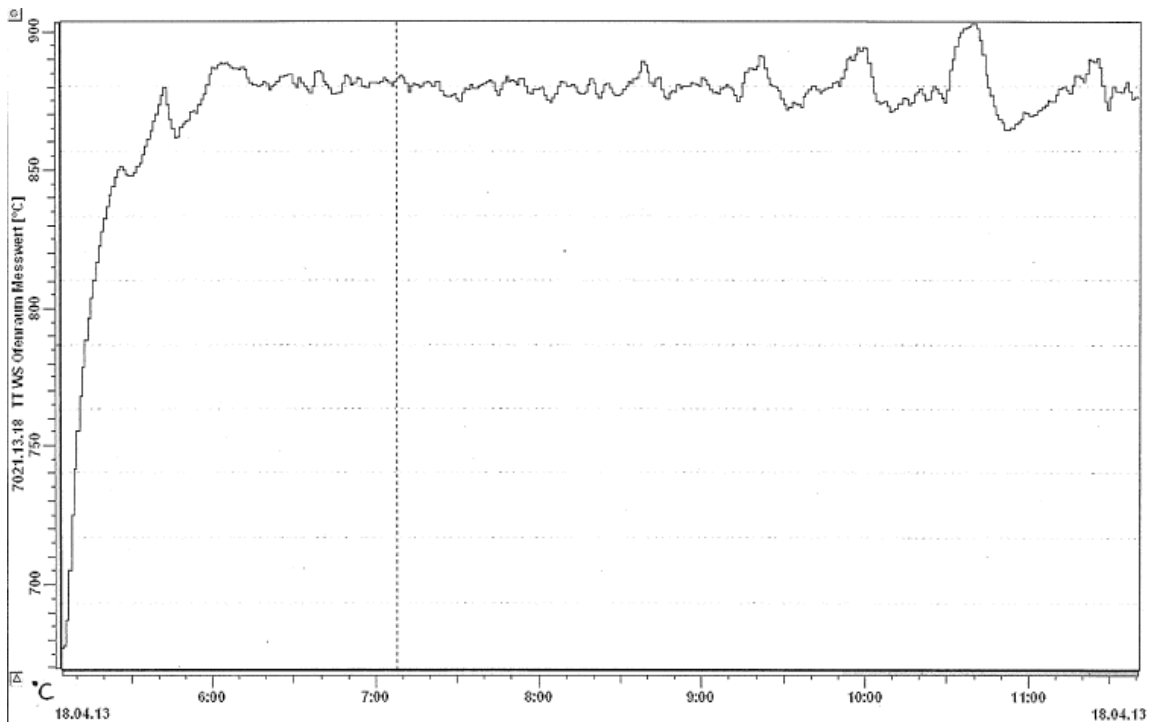


Abbildung 43: Verlauf der Ofentemperatur im Versuchszeitraum von Versuch 2 (SVA Winterthur, 2013)

Auch bei diesem 2. Versuch zeigt sich, dass sich die Ofentemperatur allmählich in Richtung jener maximalen Ofentemperatur (ca. 920°C) bewegt, bei der noch ein regulärer Betrieb aufrecht erhalten werden kann.

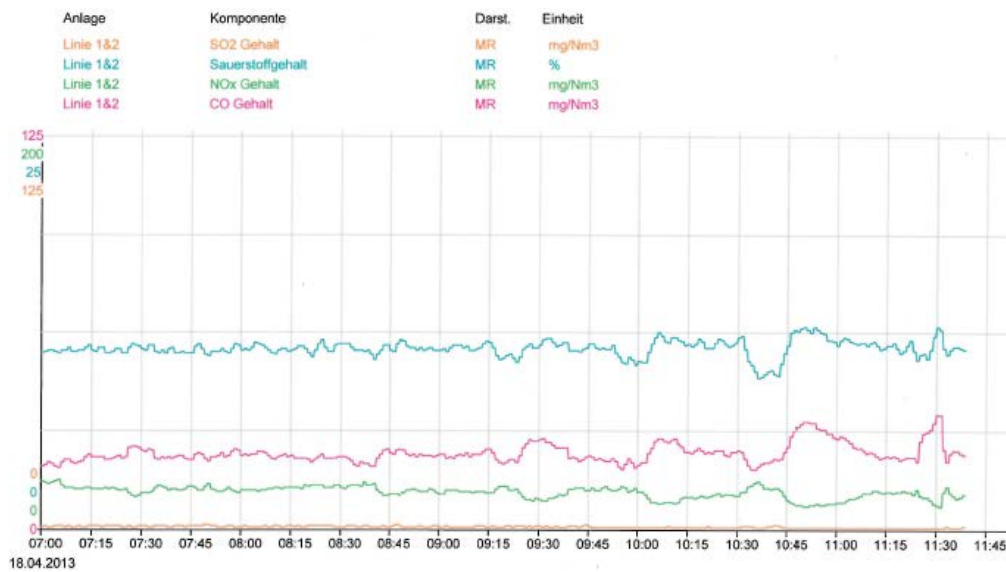


Abbildung 44: Verlauf der gemessenen Emissionskomponenten im Versuchszeitraum von Versuch 2 (SVA Winterthur, 2013)

Erneut sind auch Auswirkungen auf bei der Anlage gemessenen Emissionen ersichtlich (Abbildung 45). Diese bewegen sich innerhalb des LRV-zulässigen Grenzwertspektrums.

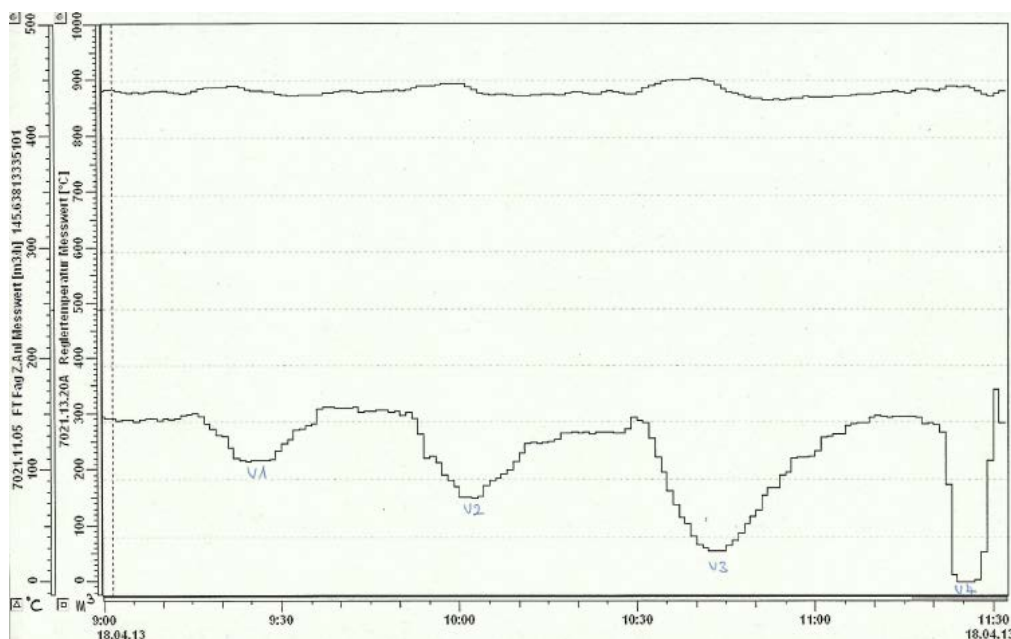


Abbildung 45: Verlauf der Ofentemperatur („obere“ Kurve; in °C) sowie der benötigten Zusatzbrennstoffmenge („untere“ Kurve; in m³) im Versuchszeitraum von Versuch 2 (SVA Winterthur, 2013)

Eine vollständige Substitution des Zusatzbrennstoffes durch HTC-Kohle scheint, wie Versuchsdurchgang 4 („V4“) in Abbildung 45 zeigt, möglich, wo im konkreten Fall um 11:22 Uhr für 5 Minuten der reguläre Zusatzbrennstoff abgeschaltet wurde.

Deshalb wird in einer weiteren Versuchsreihe, die für den Juli 2013 geplant ist, die HTC-Kohle Ausgangsmenge deutlich erhöht. Geplant ist eine manuelle Zugabe von insgesamt ca. 2

Tonnen HTC-Kohle. Dabei soll erneut geprüft werden, ob eine vollständige Substitution der derzeit verwendeten Zusatzbrennstoffe auch über einen längeren Zeitraum möglich ist.

Versuchsreihe im Oktober 2013

Im Oktober 2013 wurden an insgesamt 2 Tagen erneut manuelle Zudosierungsversuche durchgeführt. Am ersten Versuchstag (17.10.2013) wurde durch Zugabe von einer vorerst kleinen Menge HTC-Kohle (total 8 Füllgefäße („Kübel“) mit je ca 7.5kg HTC-Kohle pro Minute, Abbildung 46) wie bereits bei den Versuchen im April getestet, ob die Anlage für solche Versuche überhaupt geeignet ist, also nicht in Mitleidenschaft gezogen wird. Ebenso wurde untersucht, ob durch die HTC-Kohle Zudosierung veränderte, die Luftreinhalteverordnung überschreitende Emissionen beobachtet werden konnten. Am gleichen und auch an einem weiteren, zweiten Versuchstag (24.10.2013) wurden erneut durch händische Zugabe von HTC-Kohle über jeweils längere Zeiträume vorhin erwähnte mögliche Auswirkungen untersucht. Im Vordergrund stand dabei im Vergleich zu Versuch 1 die Untersuchung einer vollständigen Substitution der zugegebenen Zusatzbrennstoffe.



Abbildung 46: Verwendete Füllbehälter sowie Struktur der bei der SVA Winterthur verwendeten HTC-Kohle (Kläusli, Oktober 2013)

Versuch 1 vom 17. Oktober 2013

Bei diesen Versuchen wurde HTC-Kohle im Minutentakt erneut manuell in die Klärschlamm-Fördertransportschnecke zudosiert (Abbildung 47). In Abbildung 47 ist auch bereits die plattenförmige Struktur der HTC-Kohle ersichtlich, welche sich aus der vorgängigen mechanischen Trockenpressung ergibt. Hier handelt es sich überdies bereits durch vorab manuell zerkleinerte HTC-Kohleteile, durchgeführt direkt vor Ort bei der SVA-Winterthur im Rahmen dieser Versuche.

Insgesamt wurden bei diesem ersten Versuch vom 17. Oktober 3 Versuchsdurchgänge über die Zeiträume von 8, 49 und 113 Minuten durchgeführt, bei einer Dosierung von ca. 7.5kg HTC-Kohle pro Minute. Die Brennwerte des in der Anlage verbrannten Klärschlammes sowie der für diese Versuche verwendeten HTC-Kohle sind in Tabelle 10 aufgelistet. Weitere Angaben zu Versuch 1 sind in Tabelle 11 ersichtlich. In den Versuchsdurchgängen 2 und 3 wurde um 13:33 Uhr und um 15.23 Uhr der reguläre Zusatzbrennstoff für die gesamte Dauer der HTC-Kohlezugabe vollständig abgeschaltet.

Tabelle 10: Auflistung der wesentlichen Versuchsparameter bei den HTC-Kohlenversuchen in der SVA Winterthur am 17.10. 2013

	Brennwert in MJ/ kg (in kWh/ kg) bei ca. TS=85% für HTC-Kohle und TS=30% für Klär- schlamm	Brennwert in MJ/ kg TS (in kWh/ kg TS)
HTC-Kohle	12.5 (3.5)	14.7 (4.1)
Klärschlamm	3.3 (0.9)	11 (3.1)

Tabelle 11: Auflistung der wesentlichen Versuchsparameter bei den HTC-Kohlenversuchen in der SVA Winterthur vom 17.10.2013

	Dauer der Zudosierung	Sichtbare Auswirkun- gen im Brennofen- Diagramm	Frequenz der HTC-Kohle- Zugabe in Liter pro Minute (in Klammer: kg)	Gesamt Zugabemenge an HTC-Kohle in Liter (in Klammer: kg)
Versuchs- durchgang 1	12:55 - 13:02 (8 Minuten)	Test- durchgang	12 (7.5)	96 (60)
Versuchs- durchgang 2	13:15 - 14:03 (49 Minuten)	13:20 - 14:15	12 (7.5)	588 (367.5)
Versuchs- durchgang 3	15:10 - 17:02 (113 Minuten)	15:15 - 17:15	12 (7.5)	1356 (847.5)

Resultate Versuch 1 vom 17. Oktober 2013

Erneut wurden keinerlei Beschädigungen der Anlage bzw. Teilen während des Versuchs festgestellt wurden, obwohl der Brennwert wie auch die Trockensubstanz der hier verbrannten HTC-Kohle deutlich höher ist (Tab. 10) als jener HTC-Kohle bei den Versuchen im April. Dies hätte sich insbesondere auch durch eine massive Erhöhung der Ofentemperatur in einem kritischen Bereich geäußert (Abbildung 47), was nicht der Fall ist.

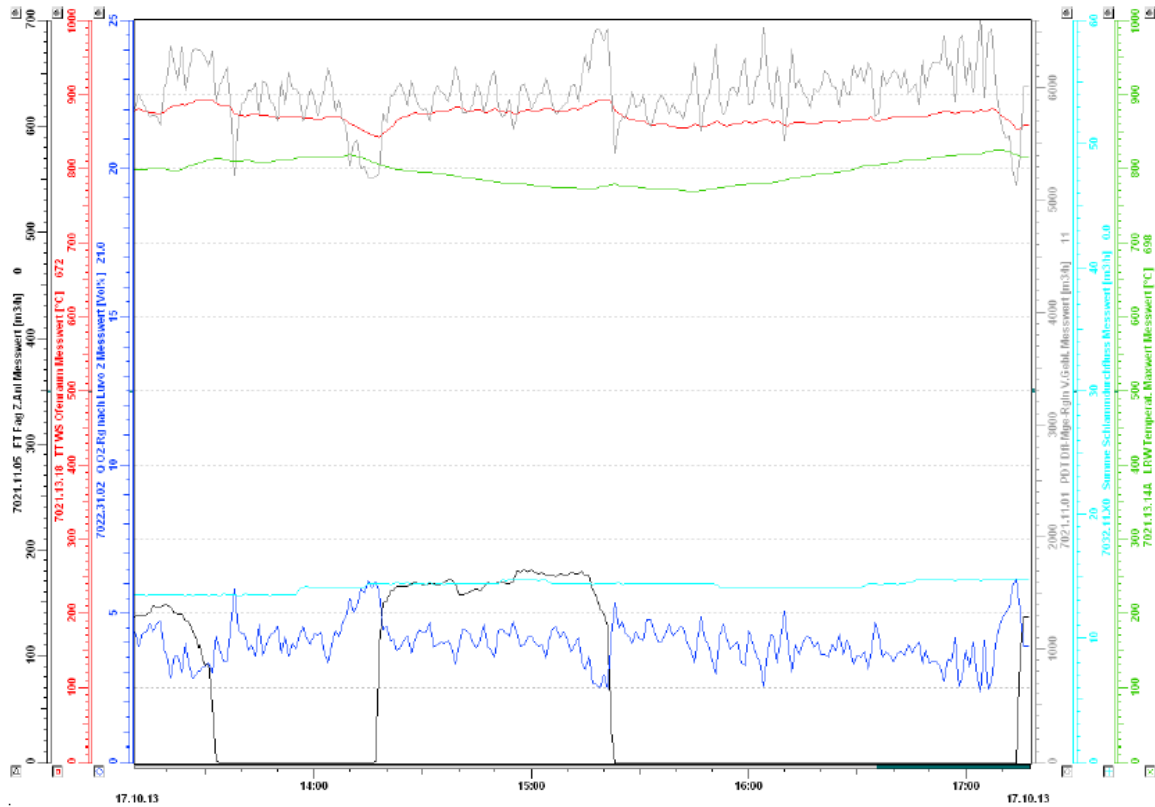


Abbildung 47: Verlauf der Ofentemperatur („rote“ Kurve; in °C) sowie der benötigten Zusatzbrennstoffmenge („schwarze“ Kurve; in m³/h) im Versuchszeitraum von Versuch 1 (SVA Winterthur, 17.10.2013)

Auch sind erneut keine Überschreitungen der von der Luftreinhalteverordnung (LRV) vorgegebenen Grenzwerte hinsichtlich der hier permanent überwachten Emissionen beobachtet worden (Abbildung 48).

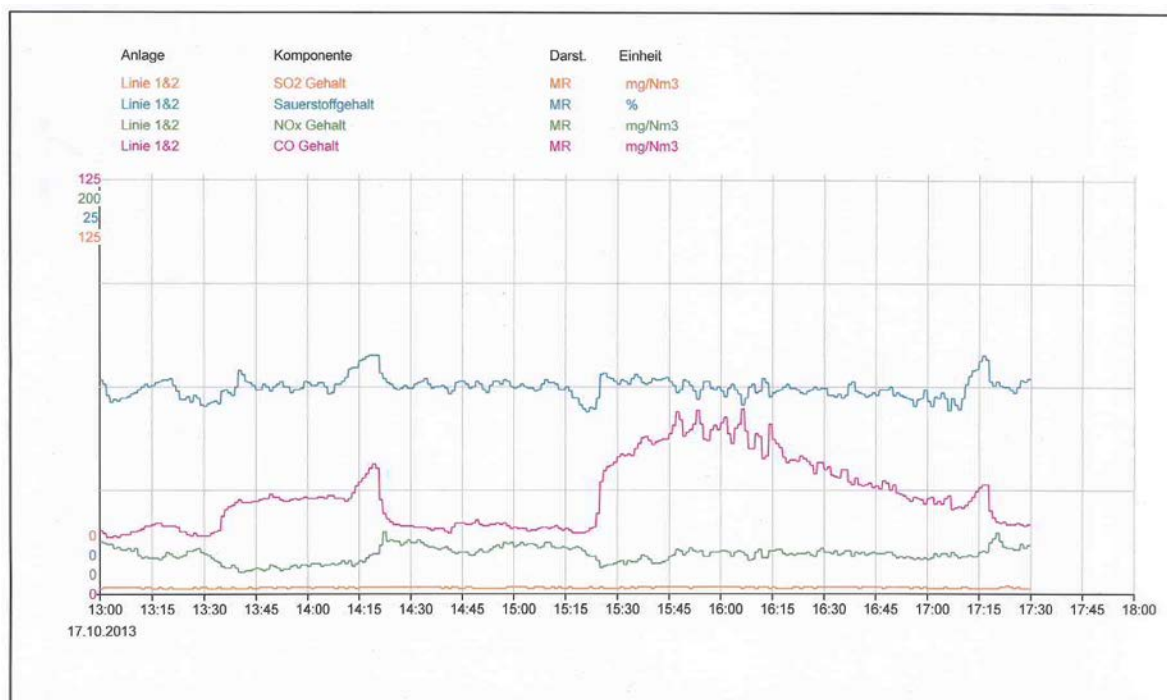


Abbildung 48: Verlauf der gemessenen Emissionskomponenten im Versuchszeitraum von Versuch 1 (SVA Winterthur, 17. Oktober 2013)

In Versuch 1 wurde wie bereits im April der reguläre Zusatzbrennstoff zuerst für die Dauer von ca. 45 Minuten (Versuchsdurchgang 1, Tabelle 11) und dann sogar für die Dauer von fast 2 Stunden zur Gänze abgeschaltet.

Eine vergleichsweise massiv erhöhte Zudosierung von HTC – Kohle mit zusätzlich deutlich höherem Energieinhalt ist also anlagentechnisch wie auch emissionsseitig im Rahmen der hier beschriebenen Versuchszeiträume möglich.

Versuch 2 vom 24. Oktober 2013

Insgesamt wurden bei diesem zweiten Versuch vom 24. Oktober 2 Versuchsdurchgänge über die Zeiträume von 31 und 53 Minuten durchgeführt, bei einer Dosierung von erneut ca. 7.5kg HTC-Kohle und einer zusätzlichen HTC – Kohlefraktion von 11kg (im Folgenden als „nasse“ HTC – Kohle bezeichnet) pro Minute bzw. innerhalb der ersten 12 Minuten bei Versuchsdurchgang 2 im 1.5 Minutentakt.

Die Brennwerte des in der Anlage verbrannten Klärschlammes sowie der für diese Versuche verwendeten, in diesem Fall 2 verschiedenen HTC-Kohlen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Konkret handelt es sich zum einen um die dieselbe HTC – Kohle wie beim vorher beschriebenen Versuch 1 vom 17.10.13, zum anderen um ein HTC- Kohle mit ungefähr denselben Parametern wie jene aus den Versuchen im April. Details zu Versuch 2 sind in den Tabelle 12 und 13 ersichtlich. Anmerkung zu den Versuchsdurchgängen 1 und 2: Ab ca. 15.30 wurde der reguläre Zusatzbrennstoff für die gesamte Dauer der HTC-Kohlezugabe zur Gänze abgeschaltet.

Tabelle 12: Auflistung der wesentlichen Versuchsparameter bei den HTC-Kohlenversuchen in der SVA Winterthur am 24.10. 2013

	Brennwert in MJ/ kg (in kWh/ kg) bei ca. TS=85% für HTC-Kohle und TS=30% für Klärschlamm	Brennwert in MJ/ kg (in kWh/ kg) bei TS=54% für „nasse HTC-Kohle“ und TS=30% für Klärschlamm	Brennwert in MJ/ kg TS (in kWh/ kg TS)	Brennwert „nasse HTC-Kohle“ in MJ/ kg TS (in kWh/ kg TS)
HTC-Kohle	12.5 (3.5)	6.8 (1.9)	14.7 (4.1)	12.6 (3.5)
Klärschlamm	3.3 (0.9)	3.3 (0.9)	11 (3.1)	11 (3.1)

Tabelle 13: Auflistung der wesentlichen Versuchsparameter bei den HTC-Kohlenversuchen in der SVA Winterthur vom 24.10.2013

	Dauer der Zudosierung	Sichtbare Auswirkungen im Brennofen-Diagramm	Frequenz der HTC-Kohle-Zugabe in Liter pro Minute (in Klammer: kg)	Gesamt -Zugabemenge an HTC-Kohle in Liter (in Klammer: kg)
Versuchsdurchgang 1	14:00 - 14:30 (31 Minuten)	14:10 - 14:45	12 (11) (1.5 Minuten-Dosierung über 12 Minuten)	312 (286)
Versuchsdurchgang 2	15:05 - 15:57 (53 Minuten)	15:10 - 16:05	12 (7.5)	636 (397.5)

Resultate Versuch 2 vom 24.Oktober 2013

Die Ofentemperatur verläuft auch bei Versuch 2 wie in bisher allen Versuchen in einem akzeptablen Spektrum (Abbildung 49). In Versuch 2 wurde auch hier wieder der reguläre Zusatzbrennstoff für die Dauer von ca. 20 Minuten (Versuchsdurchgang 2, Abbildung 49) zur Gänze abgeschaltet. Da es sich bei Versuchsdurchgang 1 um eine HTC-Kohle mit deutlich niedrigerem Brennwert wie auch massiv höherem Wassergehalt handelt (Tabelle 12), wird der Zusatzbrennstoff für die Dauer des Versuchsdurchgangs zwar automatisch gedrosselt, allerdings ist eine vollständige Substitution in diesem Fall nicht möglich.



Abbildung 49: Verlauf der Ofentemperatur („rote“ Kurve; in °C) sowie der benötigten Zusatzbrennstoffmenge („schwarze“ Kurve; in m^3/h) im Versuchszeitraum von Versuch 2 (SVA Winterthur, 24. Oktober 2013)

Auch in Versuch 2 sind keine Überschreitungen der von der Luftreinhalteverordnung (LRV) vorgegebenen Grenzwerte hinsichtlich der hier permanent überwachten Emissionen beobachtet worden (Abbildung 50).

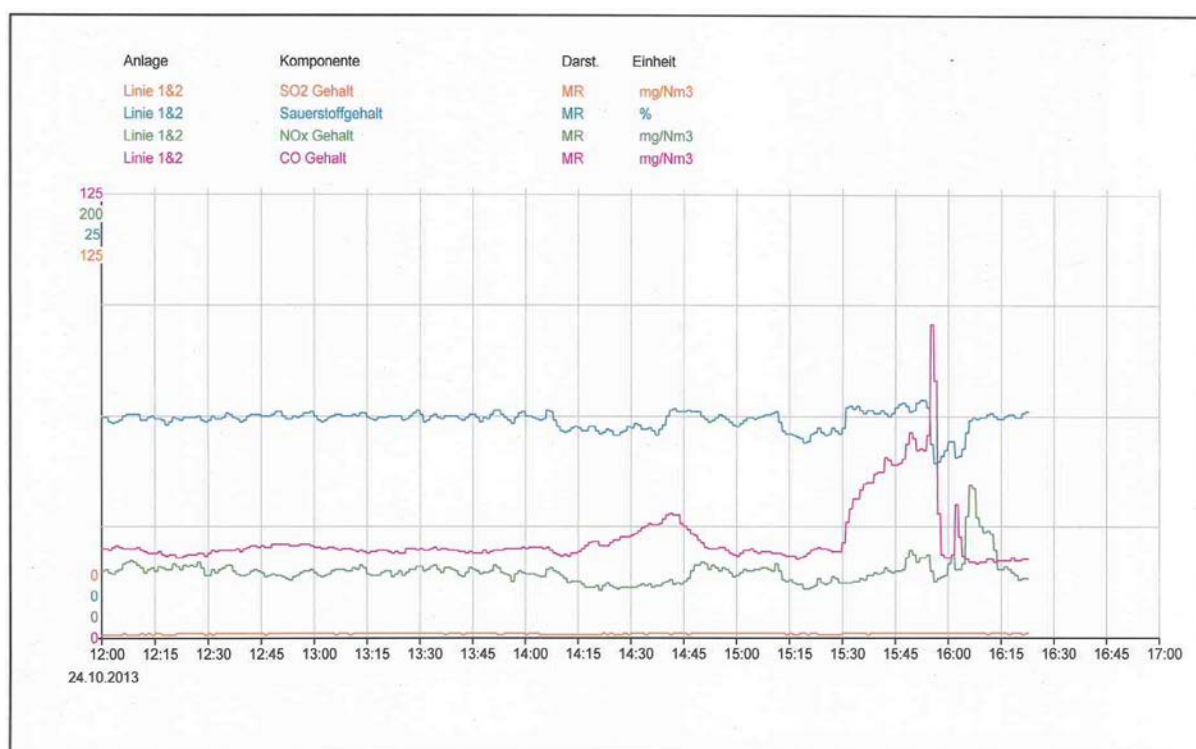


Abbildung 50: Verlauf der gemessenen Emissionskomponenten im Versuchszeitraum von Versuch 2 (SVA Winterthur, 24. Oktober 2013)

Zusammenfassung und Folgerungen aus den Brennversuchen bei der SVA Winterthur:

- Eine kontinuierliche Zudosierung von HTC – Kohle mit relativ hohem Energieinhalt (Brennwert 14.7 MJ/ kg TS) und einem TS von ca. 85% ist auch über einen längeren Zeitraum von fast 2 Stunden möglich. Konkret kommt es dabei weder zu Schädigungen der Anlage noch zu Überschreitungen der hier permanent überwachten Emissionen hinsichtlich der in der Luftreinhalteverordnung (LRV) vorgegebenen Grenzwerte.
- Für einen länger dauernden Einsatz als Stützbrennstoff besteht Optimierungspotential in Bezug auf den Abbrandort im Ofen - die Ofenbetttemperaturen waren eher etwas hoch und die Ofenkopftemperaturen etwas zu tief. Durch geeignete Konfektionierung liesse sich das Temperaturprofil vermutlich verbessern.
- Könnte in der SVA Winterthur irgendwann in der Zukunft rein rechnerisch alles Gas eingespart werden - das sind 600'000 Nm³/a, mit ca. 3'660'000 kWh Energieinhalt - könnte man 32 % in nutzbringende elektrische Energie umwandeln. Dies ergäbe erneut theoretisch Einsparungen im Wert von ca. 140'000 CHF/a (die Wärmeenergie ist dabei nicht in relevanten Mengen verwertbar).

Für eine dauerhafte und professionell praxistaugliche Anwendung wären allerdings umfangreiche Investitionen in Logistik, Dosierung und Sicherheitstechnik zu tätigen.

4.6. Literatur

- Bundesamt für Umwelt (BAFU) (2012). Abfallmengen und Recycling 2011 im Überblick. <http://www.bafu.admin.ch/abfall/01517/01519/12200/index.html?lang=de>.
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, C., Krebs, R. (2010). „Machbarkeitsstudie BAFU: Hydrothermale Carbonisierung von Klärschlamm“, Schlussbericht.
- Holinger AG (2012). Hydrothermale Carbonisierung. Neue Wege in der Klärschlammaufbereitung. AQUA & GAS, N°4.
- Hügi M., Gerber P. et al. (2008). Abfallwirtschaftsbericht 2008. Zahlen und Entwicklungen der schweizerischen Abfallwirtschaft 2005–2007. Umwelt-Zustand Nr. 0830. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern. 119 S.
- Kläusli, T., AVA-CO2 (2012). Persönliche Fotos im Rahmen von Versuchen im Zementwerk jura cement am 10.9.2012.
- Kläusli, T., AVA-CO2 (2013). Persönliche Fotos im Rahmen von Versuchen auf der Schlammverbrennungsanlage Winterthur am 18.4.2013, 17.10.2013 und 24.10.2013.
- Luftreinhalte-Verordnung (LRV). (16. Dezember 1985). 814.318.142.1 (Stand am 15. Juli 2010).
- Schlammverbrennungsanlage (SVA) Winterthur (2013). Computerausdrucke von Ergebnissen im Rahmen von Versuchen auf der Schlammverbrennungsanlage Winterthur am 18.4.2013.
- Technische Verordnung über Abfälle (TVA). (10. Dezember 1990). 814.600 (Stand am 1. Juli 2011).

5. Rückgewinnung von Phosphor und Schwermetalle

5.1. Einleitung

Die Phosphorreserven werden immer limitierter und der Preis für Phosphor steigt stetig. Phosphor wird in der Landwirtschaft als Düngemittel gebraucht und es werden verschiedene Wege gesucht, um die Phosphorreserven zu schonen und Phosphor zurückzugewinnen.

Klärschlamm darf in der Schweiz nicht mehr auf landwirtschaftliche Felder ausgebracht werden, da dieser mit Schwermetallen und allfälligen Krankheitserregern kontaminiert ist. Eine thermische Verwertung von Klärschlamm ist in der Schweiz gesetzlich vorgeschrieben. Allerdings enthält Klärschlamm viel Phosphor und es wird nach Möglichkeiten gesucht, Phosphor zurückzugewinnen. Es stellt sich nun die Frage, ob die Rückgewinnung von Phosphor und Schwermetallen aus Klärschlamm durch den HTC Prozess behindert wird. Diese Frage steht im Zentrum der Untersuchungen dieses Teilprojekts.

In einem ersten Schritt wird die Möglichkeit der Phosphor- und Schwermetallrückgewinnung aus verschiedenen Produkten der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) in Laborversuchen untersucht. In einem zweiten Schritt wird ein in der Praxis angewandtes Säureextraktionsverfahren für die Rückgewinnung von Phosphor und Schwermetallen vergleichsweise auf die Asche eines thermisch getrockneten Klärschlammes und der Asche von HTC Kohle aus demselben Ausgangsmaterial angewendet.

Parallel zu den Versuchen der ZHAW führt die AVA-CO₂ derzeit an ihrem Forschungsstandort in Karlsruhe Versuche durch, um insbesondere Phosphor direkt aus dem HTC-Prozess zu extrahieren. Zudem wird untersucht, ob durch Anpassung des HTC-Prozesses der Phosphoranteil im Prozesswasser verfügbar gemacht werden kann. Beide Varianten hätten den Vorteil, dass mit dem HTC-Prozess eine phosphorfreie HTC-Kohle aus Klärschlamm hergestellt werden könnte. Zum Zeitpunkt der Abgabe dieses Schlussberichtes liegen jedoch noch keine abschliessenden Ergebnisse zur Machbarkeit dieser alternativen Verfahren vor.

5.2. Extraktionsmethode für Phosphor und Schwermetalle

Die Extrahierbarkeit von Phosphor und Schwermetallen aus Klärschlamm, HTC slurry und HTC-Kohle und HTC-Asche wird bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Mittels verschiedener Säurezugaben werden in den erwähnten Produkten unterschiedliche pH-Werte eingestellt und dann die gelösten Phosphor und Schwermetalle quantifiziert.

5.2.1. Material und Methode

Die Substrate (Klärschlamm, HTC-Slurry, HTC-Kohle) wurden aus den Lieferbehältern in 250 ml PP-Flaschen gefüllt und im Kühlschrank bei 2 °C aufbewahrt. Es wurde darauf geachtet, dass repräsentative Proben entnommen wurden.

Die Substrate wurden über Nacht bei 55 °C bis zur Gewichtskonstanten getrocknet. Anschliessend wurden Klärschlamm (KS) und HTC-Slurry in der Schwingmühle fein gemahlen. Für Röntgenfluoreszenz (XRF)-Messungen wurde zu je 4.00 g Substrat 0.90 g Paraffin beige-mengt, das Gemisch wurde homogenisiert und bei etwa 12 bar zu Tabletten gepresst und mittels XRF (Spectro XEPOS) analysiert.

Für die Herstellung von HTC-Asche wurde HTC-Kohle in Ethanol getränkt und vorverbrannt (entweichen leichtflüchtiger Stoffe). Die Kohle wurde anschliessend im Muffelofen unter

langsamer Wärmezufuhr auf 550 °C erhitzt und 45 min unter gelegentlichem Rühren zu Asche verbrannt. Die Asche wurde anschliessend mit der Schwingmühle gemahlen.

Für KS, HTC-Slurry und HTC-Asche wurden je 4 Samples hergestellt. Dafür wurden 25 mg der Substanz in 25 ml Reinstwasser suspendiert. Die Gemische wurden 1 h mit dem Magnetrührer gerührt und danach 30 min ruhen gelassen (ungelöste Anteile setzten sich). Dadurch konnte sichergestellt werden, dass sich die pH-Werte der Suspensionen equilibrieren und keine Messfehler durch Partikel an der pH-Sonde (HQ11d, Hach) auftreten. Die pH-Werte der Suspensionen hielten sich zwischen 6.9 und 7.4. Für jedes Ausgangsmaterial wurde mit einigen Tropfen 98 %, 9.8 %, 0.98 % Schwefelsäure (H₂SO₄) und mit 50 %, 10 % und 1 % Natronlauge (NaOH) die pH-Werte 1, 5, 9 und 12 eingestellt. Die Samples wurden anschliessend über Nacht auf einem Schüttler (IKA-Vibrax-VXR, electronic) homogenisiert und über Glasfilterfritten N°4 unter Wasserstrahlvakuum in Corning-Tubes filtriert. Die Eluate (Filtrate) wurden vor der IC-Messung (883 Basic IC plus, Metrohm) durch 0.45 µm Spritzenfiltern in Messtubes filtriert.

Von den Ausgangssubstraten wurden XRF-Analysen (3-fach Bestimmung) und TS-Bestimmungen durchgeführt. Die Eluate wurden ionenchromatographisch (IC-Messung) getrennt und die Analyten mittels elektrischer Leitfähigkeit detektiert, wobei eine 5 Punkt Kalibration mit definierter Dikaliumhydrogenphosphat (K₂HPO₄⁻)-Lösung der Quantifizierung diente.

Die IC-Messungen zeigten Dihydrogenphosphat (K₂HPO₄⁻)-Retentionszeiten von 2.6 min. Die Banden wurden integriert und in Konzentrationen umgerechnet. Die Chromatographie-Säule beinhaltete ein Anionen-Austauscherharz mit R-NH₄⁺ als funktionelle Gruppen. Als Eluent diente eine Phthalsäure Lösung in einem Aceton/Wasser-Gemisch (nach Metrohm Monographie).

5.2.2. Resultate

XRF-Analysen zeigen, dass in der Prozesskette von KS zu HTC-Asche Phosphor angereichert wird. In Klärschlamm wurden 3.0 % P-Gesamt und in HTC Asche 8.7% P in Asche nachgewiesen (Tabelle 14). Dies kommt durch die schrittweise Entfernung von löslichen und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen zustande. Bei der Verbrennung der HTC-Kohle wird zudem ein grosser Anteil der in der Kohle vorhandenen Kohlenstoffverbindungen zu CO₂ oxidiert, was zu einer Reduzierung der Masse führt, wobei P mengenmässig konstant in der Asche bleibt.

Tabelle 14: Trockensubstanzanteile, Schwermetall- und P-Gehalte in Klärschlamm, HTC slurry, HTC-Kohle und HTC-Asche.

	KS	HTC-Slurry	HTC-Kohle	HTC-Asche
TS-Gehalt (%)	27.5	13.8	51.5	100
P-Gesamt (%)	2.98	3.84	4.26	8.66
Cu-Gesamt (mg/kg TS)	400	500	560	n.a.
Zn-Gesamt (mg/kg TS)	1490	1890	2110	n.a.
pH bei 25 mg TS/25 ml H ₂ O	7.20	6.90	n.a.	7.30

Je nach eingestelltem pH Wert unterscheiden sich die P-Gehalte im Eluat deutlich. Die Elutionsausbeute von Phosphor in Klärschlamm war bei pH 1 maximal, bei $\text{pH} \approx 12$ etwas geringer und am kleinsten bei pH-Wert 9 (Tabelle 15).

Tabelle 15: Phosphorgehalte im Eluat von Klärschlamm in Abhängigkeit des pH-Wertes umgerechnet auf Massenanteile Trockensubstanz

Klärschlamm	pH 12	pH 9	pH 5	pH 1
P (% TS)	3.6	1.4	2.9	4.8

Bei $\text{pH} < 2$ ging bei allen Substraten P vollständig in Lösung und konnte abfiltriert werden. Im Vergleich von Klärschlamm und HTC-Slurry ergeben sich keine Hinweise, dass durch den zwischengeschalteten HTC Prozess eine Verminderung bezüglich der P-Rückgewinnbarkeit bei $\text{pH} \approx 1$ verursacht wird (Abbildung 51). Die Untersuchungen zeigen allerdings eine mehr als 100% Rücklösung von P in die Eluate. Dies ist vermutlich den Messunsicherheiten der gewählten unterschiedlichen Messmethoden zuzuschreiben, insbesondere die verwendete XRF Methode lässt bezüglich P nur halbquantitative Aussagen zu. Eine Massenbilanz ist deshalb nur bedingt möglich.

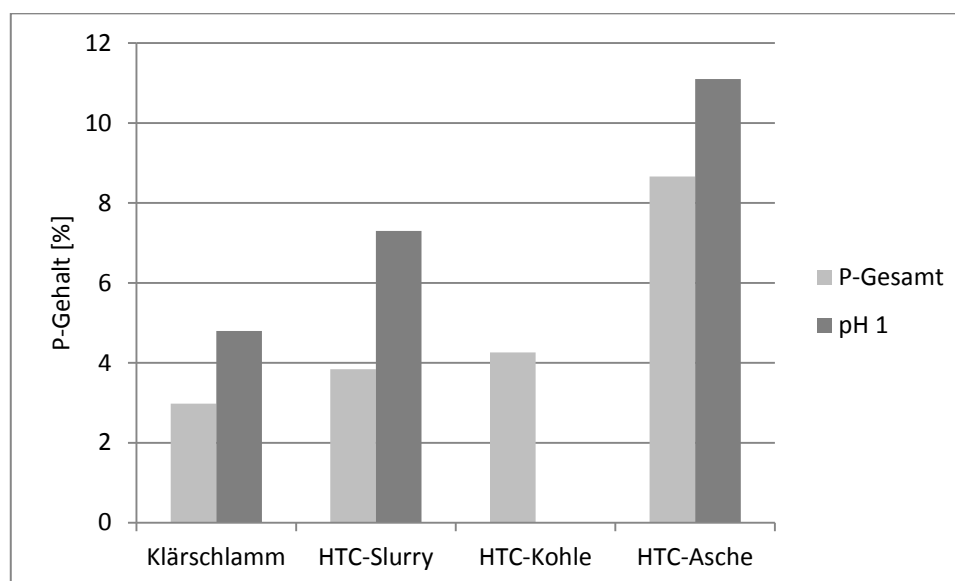


Abbildung 51: Vergleich der auf Massenanteile Trockensubstanz umgerechneten P-Konzentrationen im Eluat bei pH 1 (IC-Messung) und Gesamtphosphor in TS Festphase (XRF-Bestimmung).

5.2.3. Diskussion

Extraktion von Phosphor und Schwermetallen aus Asche

Es ist möglich, Phosphor vollständig aus den Substraten in die flüssige Phase zu transferieren und abzutrennen. Die Behandlung der Substrate bei $\text{pH} < 2$ liefert die besten P-Ausbeuten. Die höchste P-Ausbeute wurde bei HTC-Asche erreicht, da sich das P während der HTC-

Prozesskette anreichert. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Phosphate während dem HTC-Prozess nicht in unlösliche Verbindungen umwandeln, resp. alle Verbindungen bei pH 1 wasserlöslich sind.

Petzet et al (2012) beschreiben ähnliche Versuche mit Klärschlammasche, welche mit Salzsäure anstatt Schwefelsäure ähnlich hohen Ausbeuten erreichten. Die hier verwendeten TS / H₂O Ansätze (1:1000) waren aus messtechnischen Gründen notwendig, in der Literatur wurde ein fest / flüssig Verhältnis von 1:10 verwendet. Es wurde nicht untersucht, ob die erhöhte Temperatur des HTC slurry nach dem HTC-Prozess einen Einfluss auf die Rückgewinnbarkeit hat.

Ein weiteres in diesen Untersuchungen nicht berücksichtigtes Verfahren ist die thermochemische SM-Elimination aus Asche (Adam, 2011). Dies würde eine ganzheitliche Alternative für die SM-Entfernung darstellen und ist laut Betreiber problemlos für HTC-Asche anpassbar.

Hydromechanische Phosphorrückgewinnung aus dem HTC-Prozess

Die AVA-CO₂ Schweiz AG untersucht derzeit das Potential einer alternativen Phosphor-Rückgewinnung direkt aus dem HTC-Prozess. Diese Variante ergibt sich aus dem Zusammenspiel der thermo-chemischen Reaktionsmechanismen während der Hydrothermalen Karbonisierung und den Eigenschaften der vorliegenden Phosphorverbindungen.

Erste Untersuchungen der AVA-CO₂ hinsichtlich Komposition als auch Qualität und Quantität der abgetrennten Phosphorverbindungen sind vielversprechend und scheinen bereits heute eine wirtschaftlich interessante Rückgewinnung von Phosphor zu erlauben – dies im Gegensatz zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche welche heute wirtschaftlich noch nicht darstellbar ist. Ein weiterer Vorteil des AVA-CO₂ Verfahrens ist der Umstand, dass eine Phosphorfreie HTC-Kohle vorliegend würde, welche auch weiterhin in Zementwerken oder anderen bestehenden Heizkraftwerken verwendet werden könnte und somit nicht auf Monoverbrennungsanlagen angewiesen wäre. Abschliessende Ergebnisse der Phosphor-Rückgewinnung aus dem HTC-Prozess werden jedoch erst nach Abgabe dieses Schlussberichtes vorliegen.

Zusätzlich untersucht AVA-CO₂ derzeit auch die Möglichkeit den Phosphor durch Anpassungen der Karbonisierungsparameter im Prozesswasser verfügbar zu machen. Dadurch würde sich eine Extraktion aus der Festphase erübrigen. Es wäre zu prüfen, ob das AVA-CO₂ HTC-Prozesswasser unter Umständen als Flüssigdünger verwendet werden könnte.

5.3. Alkalinitätsbestimmung der Ascheprodukte

Die Alkalinität beschreibt das Säurebindungsvermögen, also die Menge basisch wirkender Kationen (z.B. Natrium, Calcium, Magnesium etc.) oder anderer säurebindender gelöster Stoffe (z.B. Phosphate oder Silikate). Aus der alkalischen Eigenschaft ergibt sich die Fähigkeit einer Verbindung mit Wasserstoffionen zu reagieren. Die Alkalinität des Wassers ist hauptsächlich eine Funktion der Hydrogencarbonat- (HCO₃⁻), Carbonat- (CO₃²⁻) und Hydroxid- (OH⁻) Konzentrationen (<http://www.geodz.com/deu/d/Alkalinit%C3%A4t>, <http://www.aqion.de/site/141>)

Die Alkalinität wird mittels Titration bestimmt, wobei einer Lösung solange Salzsäure (HCl) zugesetzt wird, bis das Kohlensäure-Gleichgewicht zu über 99 % auf Seiten des CO₂ liegt.

Damit soll die HCO_3^- und im CO_3^{2-} gebundene Kohlensäure erfasst werden. Näherungsweise ist das bei einem pH-Wert von 4,3 der Fall (<http://www.aqion.de/site/141>).

5.3.1. Material und Methode

Der KS sowie die HTC-Kohle wurden von der AVA-CO2 an die ZHAW geliefert. Die Ausgangssubstrate (KS und HTC-Kohle) wurden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und eine Fraktion wurde anschliessend bei 550 °C im Muffelofen verascht. Die so gewonnenen Ascheproben sowie der getrocknete KS wurden mit der Kugelmühle gemahlen, um ein möglichst feines Substrat zu erhalten.

In dreifacher Bestimmung wurde jeweils 5 g Probe (KS, KS-Asche, HTC-Asche) mit 250 ml Reinstwasser bei Raumtemperatur für 60 min gemischt und anschliessend mittels Säuretitration (1 M HCl) auf den pH-Wert von 4,3 titriert.

Die Menge an zugegebener Salzsäure in ml wurde festgehalten. Der ermittelte Zahlenwert entspricht der Säurekapazität in $\text{molHCO}_3^- / \text{l}$.

$$\text{Alkalinität} = \frac{V_{\text{HCl}} * c_{(\text{HCl})}}{V_{\text{Probe}}} = \frac{X\text{ml} * 1\text{mol/l}}{250\text{ml}}$$

5.3.2. Resultate

Der pH-Wert des KS- sowie der KS-Asche-Lösung war zu Beginn der Titration bei ca. 7.5. Bei der Lösung mit HTC-Asche sank der pH bereits auf 6.7.

Bei der anschliessenden Titration wurde beim KS-Gemisch ca. 7.5 ml HCL verbraucht bis zum pH von 4.3. Beim KS-Asche-Gemisch wurde 6.5 ml und HTC-Asche-Gemisch nur 4.5 ml 1M HCl verbraucht um einen pH-Wert von 4.3 zu erreichen.

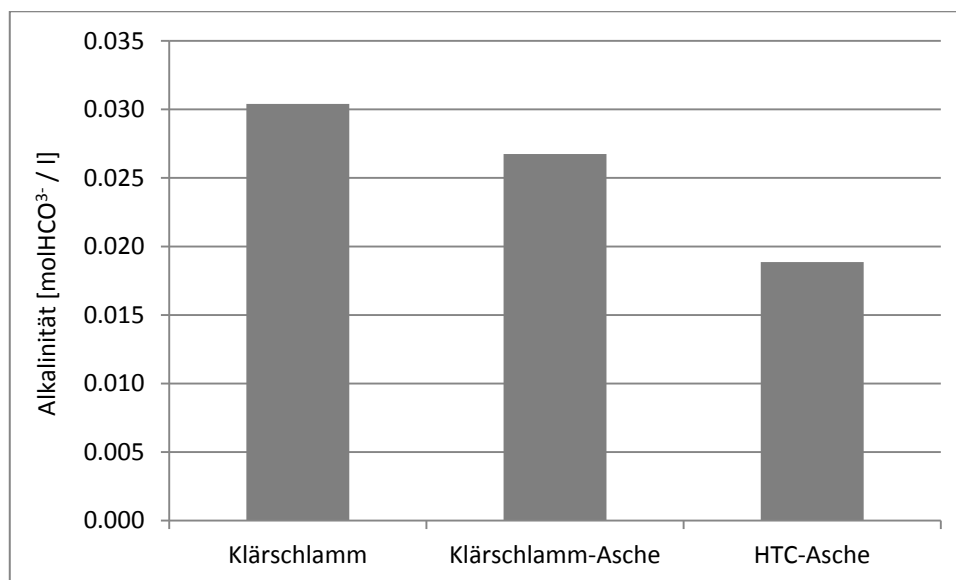


Abbildung 52: Alkalinitätsbestimmung von Klärschlamm, Klärschlamm-Asche und HTC-Asche mit 1M HCl.

5.3.3. Diskussion: Alkalinität

Die Alkalinitätsbestimmung zeigt deutlich, dass beim gelösten Klärschlamm am meisten Ionen in Lösung gingen und somit die Pufferkapazität am Grössten war. Die Klärschlamm-

Asche zeigte ein ähnliches Verhalten, wobei 1 ml weniger Säure verwendet wurde, um den pH-Wert von 4.3 zu erreichen.

Bei der Durchmischung der HTC-Asche mit Wasser sinkt der pH-Wert direkt auf 6.7. Dies deutet direkt auf die in der HTC-Asche vorliegenden sauren Bestandteile hin. Bei der Titration von HTC-Asche wird deutlich weniger Säure benötigt, um den pH-Wert von 4.3 zu erreichen. Zudem fällt auf, dass bei der Zugabe von Säure der pH-Wert vom HTC-Asche gelöst in Wasser am schnellsten absinkt.

Beim HTC-Prozess wird dem Substrat oft Säure beigemischt, um eine optimale Karbonisierung zu erzielen, der pH-Wert liegt meistens zwischen 5 – 7. Zusätzlich entstehen während der Karbonisierung organische Säuren, welche den pH-Wert der entstehenden HTC-Kohle weiter senken. Dies erklärt auch den tieferen pH-Wert der Mischung von HTC-Asche mit Wasser. Der tiefere Ausgangs- pH-Werte begründet die tiefere Alkalinität der HTC-Kohle verglichen mit Klärschlamm-Asche.

Bei der Rückgewinnung von Phosphor und Schwermetallen mittels Säureextraktionen kann bei HTC Asche im Vergleich zur KS-Asche aufgrund der tieferen Alkalinität Säure eingespart werden.

5.4. Massenbilanz mittels Schwefelsäure-Extraktion

Um eine Bilanzierung von Phosphor und den Schwermetallen (SM) Blei (Pb), Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Nickel (Ni) zu erstellen, wurde KS-Asche sowie HTC-Asche mittels Schwefelsäure behandelt, um P und SM zu extrahieren. Die Filterkuchen sowie die Ausgangs-Aschen wurden anschliessend mit Salzsäure aufgeschlossen und die gelösten Elemente quantitativ bestimmt, um die Bilanzierung zu erstellen. Aufgrund der Massenbilanz können Rückschlüsse auf die Extrahierbarkeit von P und den SM aus der KS-Asche sowie der HTC-Asche gezogen werden.

5.4.1. Material und Methode

Die Ausgangssubstrate KS und HTC-Kohle wurden zuerst bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschliessend wurde je ein Teil im Muffelofen bei 550 °C verbrannt um KS-Asche sowie HTC-Asche zu gewinnen. Die beiden Substrate wurden anschliessend mit der Kugelmühle fein gemahlen um eine optimale Suspension sicher zu stellen.

Für die H₂SO₄-Extraktion von P und SM aus der KS-Asche sowie der HTC-Asche wurde auf ein in der Praxis angewendetes Verfahren zurückgegriffen (BSH, 2012) Um den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration auf die Extrahierbarkeit auf den P sowie die SM zu untersuchen, wurde mit den H₂SO₄-Konzentrationen von 3, 6, 9 und 12 % extrahiert, wobei mit einem Verhältnis von 1 zu 5 gearbeitet wurde.

Es wurde jeweils 5 g KS-Asche resp. HTC-Asche zu 40 ml H₂SO₄-Lösung zugegeben und mittels eines Magnetrührers während 40 min bei Zimmertemperatur gemischt. Anschliessend wurde mittels Vakuumfiltration filtriert. Der Filterkuchen wurden 3 Mal mit 10 ml Reinstwasser gewaschen um möglichst alle gelösten Partikel aus dem Filterkuchen zu waschen. Das Extrakt wurde mit einem Faltenfilter (5 µm) sowie einem Spritzenfilter (0.45 µm) filtriert.

Die Filterkuchen wurden im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet und anschliessend wurde der Säureaufschluss gemäss ART verwendet, um P und SM aus dem Filterkuchen zu lösen. Es wurde 2 g gemörserter, getrockneter Filterkuchen während 3 h bei 550 °C verascht und mit 5 ml 6 M Salzsäure im Messkolben gemischt. Nach der Reaktion wurde ca. 20 ml Reinstwasser

zugegeben und unter ständigem Rühren während 3 min. zum Sieden gebracht. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde der Messkolben auf 50 ml mit Reinstwasser eingestellt und anschliessend über einen Faltenfilter (5 µm) sowie einen Spritzenfilter (0.45 µm) filtriert.

Die Ausgangssubstrate KS-Asche und HTC-Asche wurden zusätzlich mittels des Säureaufschlusses (gemäss ART) extrahiert, um die Massenbilanz erstellen zu können.

Die Bestimmung von P wurde in einem Externen Labor in Auftrag gegeben (NIUTECH; Industrie und Umwelt, Winterthur). Die Analysen der SM wurden mit Atom-Absorptions-Spektrometer (AAS) in der Chemie-Abteilung an der ZHAW Wädenswil durchgeführt.

5.4.2. Resultate

Phosphor (P)

Die Ausgangssubstrate KS-Asche resp. HTC-Asche enthielten 102.7 g / kg respektive 96.4 g / kg Phosphor. Die Schwefelsäureextrakte der HTC-Asche zeigen jeweils eine höhere Phosphorausbeute als die KS-Asche Extrakte (Abbildung 53).

Die Wiederfindungsrate war sehr gut und lag bei 105 % für KS-Asche beziehungsweise bei 104 % bei HTC-Asche.

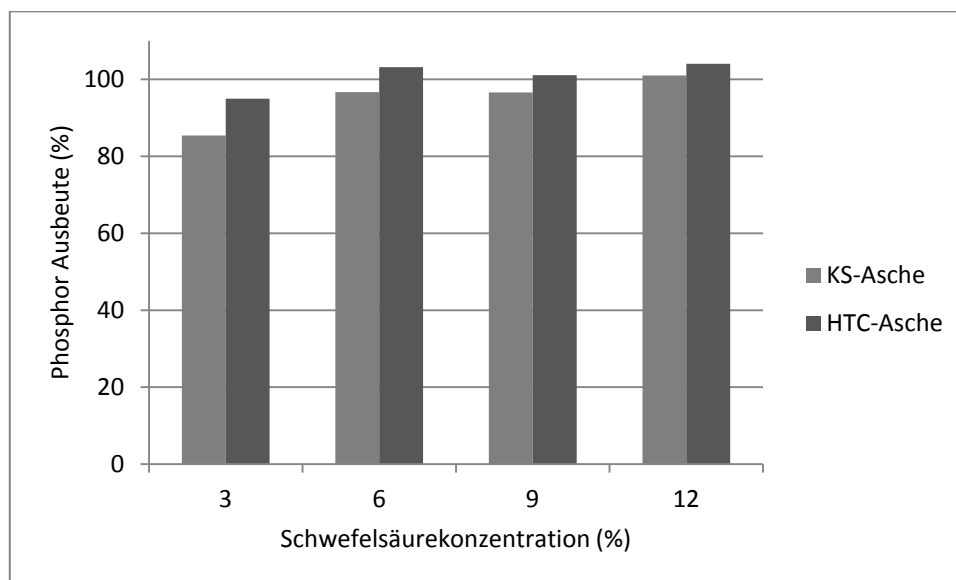


Abbildung 53: Phosphor Ausbeute der Säureextraktion in % bezogen auf die Ausgangssubstrate KS-Asche sowie HTC-Asche.

Blei (Pb)

Die Ausgangssubstrate KS-Asche und HTC-Asche enthielten 164 mg / kg respektive 188 mg / kg Blei. Abbildung 54 zeigt die Blei Ausbeute der Schwefelsäureextrakte sowie der Bleiextrakte aus den Filterkuchen. Die Wiederfindungsrate lag bei guten 99 % für KS-Asche und bei 95 % für HTC-Asche.

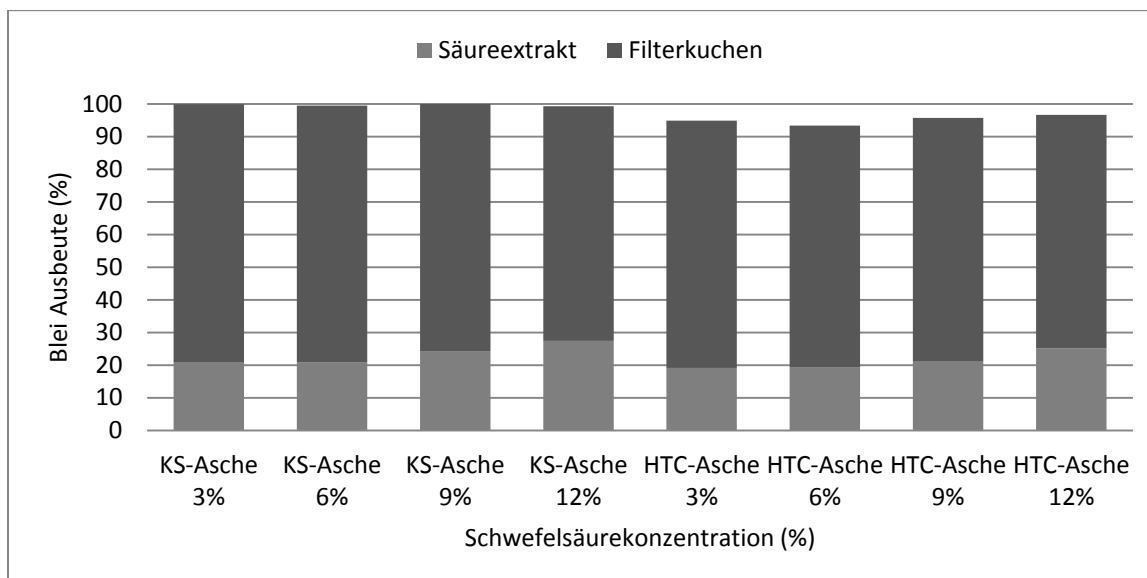


Abbildung 54: Blei Ausbeute der Säureextraktion der Extrakte sowie der Filterkuchen in % bezogen auf die Ausgangssubstrate KS-Asche sowie HTC-Asche.

Nur ein kleiner Teil des Bleis aus den Aschen konnte mittels der Schwefelsäure extrahiert werden. Zum grossen Teil (> 70 %) verblieb das Blei im Filterrückstand zurück (Abbildung 54).

Eine leichte Zunahme der Extrahierbarkeit von Blei bei steigender Säurekonzentration konnte nachgewiesen werden. Nur minimale Unterschiede zwischen der Extrahierbarkeit von Blei zwischen KS-Asche und HTC-Asche sind erkennbar.

Cadmium (Cd)

Die Ausgangssubstrate KS-Asche resp. HTC-Asche enthielten 5 mg / kg resp. 5.1 mg / kg Cadmium. Abbildung 55 zeigt die Cadmium Ausbeute der Säureextraktion. Die Wiederfindungsrate lag bei guten 97 % für KS-Asche und bei 95 % für HTC-Asche.

In den KS-Asche Extrakten wurde jedoch nur knapp die Hälfte des Cadmiums gelöst. Der restliche Anteil wurde im Filterkuchen wiedergefunden. Bei der HTC-Asche wurde ein grösserer Anteil des Cadmiums während der Extraktion gelöst, jedoch wurde auch durchschnittlich 30 % vom Gesamtgehalt im Filterkuchen wiedergefunden.

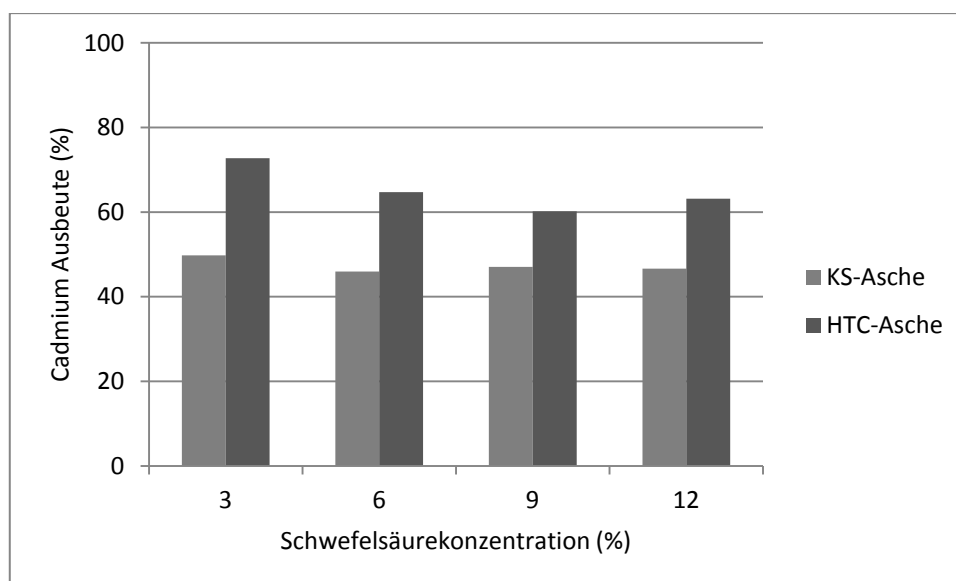


Abbildung 55: Cadmium Ausbeute der Säureextraktion in % bezogen auf die Ausgangssubstrate KS-Asche sowie HTC-Asche.

Die unterschiedlichen Säurekonzentration hatten keinen wesentlichen Einfluss auf die Menge an Extrahiertem Cadmium bei der KS-Asche (Abbildung 55). Bei der HTC-Asche war der Cadmium-Gehalt bei der 3 % Schwefelsäure am höchsten und nahm mit zunehmender Säurekonzentration ab. Dieses Phänomen ist nur beim Schwermetall Cadmium feststellbar.

Kupfer (Cu)

Die Ausgangssubstrate KS-Asche / HTC-Asche enthielten 836 mg / kg resp. 864 mg / kg Kupfer. Abbildung 56 zeigt die Kupfer Ausbeute der Säureextraktion in Prozent berechnet auf die Ausgangssubstrate KS-Asche / HTC-Asche. Die Wiederfindungsrate bei HTC-Asche war sehr gut und lag bei 104 %. Beim der Säureextraktion von KS-Asche mit 3 prozentiger Schwefelsäure lag die Wiederfindungsrate bei 120 %. Bei den Aufschlüssen von KS-Asche mit 6, 9 und 12 % Säure bei 111 %.

Die HTC-Asche weist leicht bessere Ausbeuten von Kupfer als Klärschlammasche auf (Abb. 56). Interessant ist auch, dass wie auch beim Blei eine Erhöhung der Ausbeute von tiefer zu hoher Schwefelsäurekonzentration feststellbar ist.

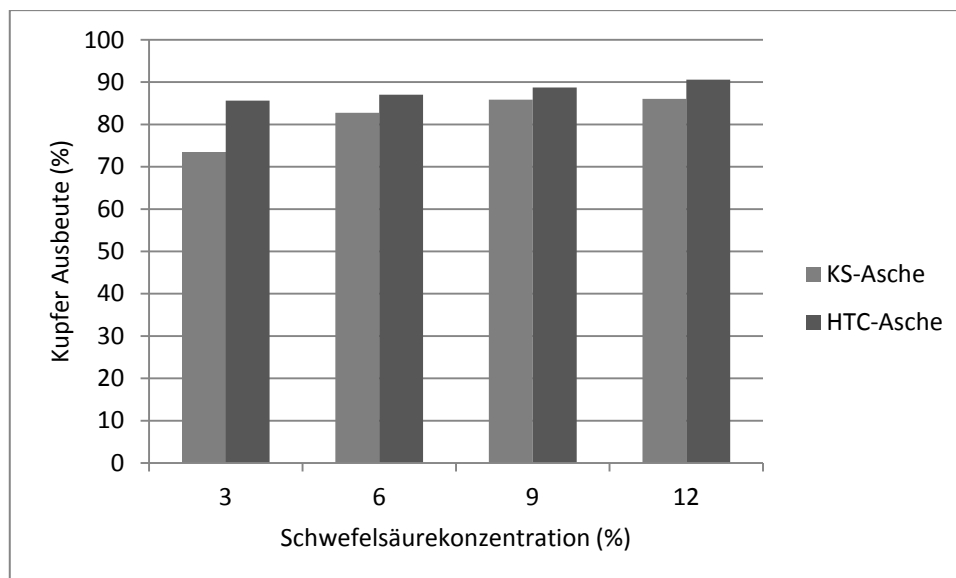


Abbildung 56: Kupfer Ausbeute der Säureextraktion in % bezogen auf die Ausgangssubstrate KS-Asche sowie HTC-Asche.

Zink (Zn)

Die Ausgangssubstrate KS-Asche resp. HTC-Asche enthielten 4,5 g / kg resp. 4,9 g / kg Zink. Abbildung 57 zeigt die Zink Ausbeute der Säureextraktion. Die Wiederfindungsrate lag in einem sehr guten Bereich von 108 % für KS-Asche und bei nahezu 100 % bei HTC-Asche.

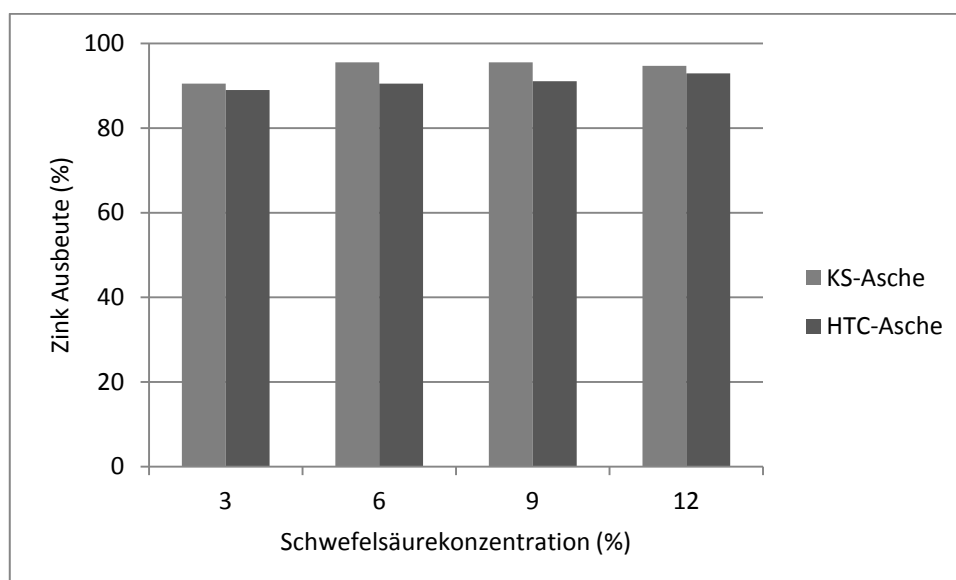


Abbildung 57: Zink Ausbeute der Säureextraktion in % bezogen auf die Ausgangssubstrate KS-Asche sowie HTC-Asche.

Zink ist mittels Schwefelsäure besser aus der KS-Asche extrahierbar als aus HTC-Asche (Abb. 57). Die Unterschiede der Ausbeuten bei verschiedenen Säurekonzentrationen sind minimal. Einzig bei der Konzentration von 3 % ist die Ausbeute leicht geringer.

Nickel (Ni)

Die Ausgangssubstrate KS-Asche resp. HTC-Asche enthielten 92 mg / kg resp. 88 mg / kg Nickel. Abbildung 58 zeigt die Nickel Ausbeute der Schwefelsäureextrakte sowie der Bleiextrakte aus den Filterkuchen. Die Wiederfindungsrate lag bei guten 103 % für KS-Asche und bei 101 % für HTC-Asche.

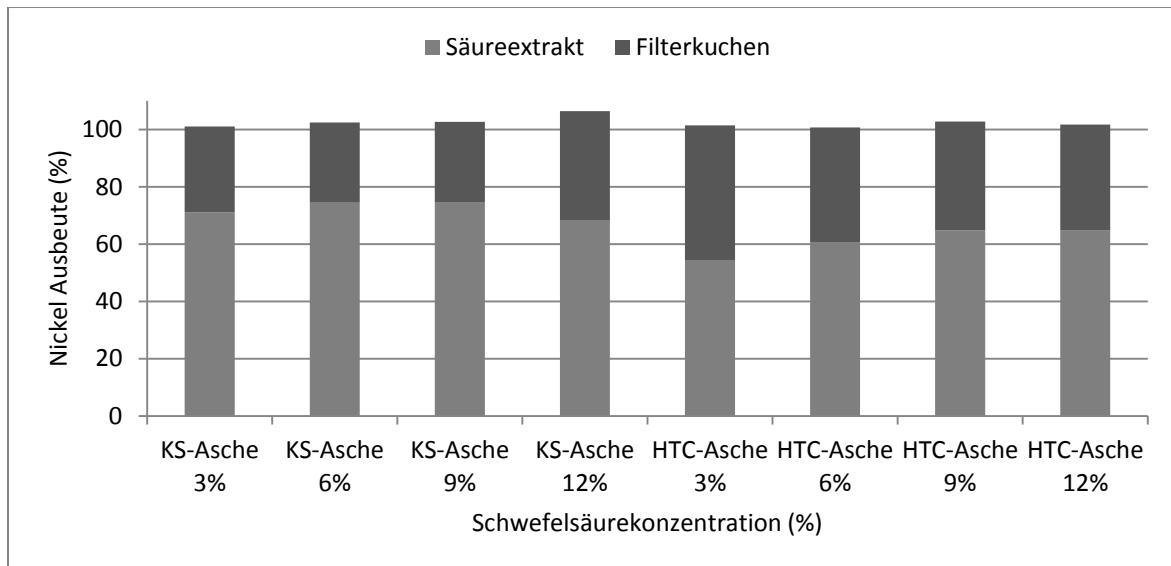


Abbildung 58: Nickel Ausbeute der Säureextraktion der Extrakte sowie der Filterkuchen in % bezogen auf die Ausgangssubstrate KS-Asche sowie HTC-Asche.

Mittels Schwefelsäure wurde meist mehr Nickel aus der KS-Asche extrahiert als aus HTC-Asche. Bei höheren Schwefelsäurekonzentration geht mehr Nickel in Lösung, wobei zwischen den Asche-Extrakten (KS-Asche wie auch HTC-Asche) mit 9 resp. 12 % Schwefelsäure kein wesentlicher Unterschied mehr festgestellt werden kann.

5.4.3. Diskussion: Massenbilanz

Die Ergebnisse bestätigen die Aussage, dass sich Phosphor in sauren Lösungen sehr gut aus Asche extrahieren lässt. Die P-Ausbeute der Extraktion mit Schwefelsäure betrug zwischen 80 bis nahezu 100 %. Es konnten keine Unterschiede in der Extrahierbarkeit von P aus KS-Asche und HTC-Asche nachgewiesen werden.

Wie auch Phosphor lassen sich die Schwermetalle im sauren Milieu relativ gut extrahieren. Kupfer und Zink sind mit über 80 % sehr gut extrahierbar. Bei beiden Elementen nimmt die Extrahierbarkeit mit steigender Säurekonzentration zu. Die HTC-Asche Extrakte wiesen eine leicht höhere Extrahierbarkeit von Kupfer verglichen mit den KS-Asche Extrakte aus. Jedoch konnte leicht mehr Zink in den KS-Asche Extrakten nachgewiesen werden.

Nickel wies eine Extrahierbarkeit von 60 – 70 % auf, mit einer leicht höheren Ausbeute aus KS-Asche. Anhand der Massenbilanz von Nickel kann vermutet werden, dass wie auch beim Phosphor eine Säurekonzentration von 6 – 9 % ausreicht. Durch eine Erhöhung der Säurekonzentration kann keine bessere Ausbeute erzielt werden. Dazu müsste ev. mit einer anderen Säure oder dann mit physikalischen Parametern (Temperatur, Druck, etc...) gearbeitet werden.

Bei Cadmium lag die Extrahierbarkeit in KS-Asche bei ca. 40 %, wobei kein wesentlicher Unterschied zwischen den unterschiedlichen Säurekonzentrationen feststellbar war. Bei den HTC-Asche Extrakten lag der Gehalt von extrahierbarem Cadmium bei ungefähr 60 %, wobei interessanterweise ein Abfall der Extrahierbarkeit mit steigender Säurekonzentration anhand der Graphik (siehe Abbildung 53) vermutet werden kann.

Beim Blei wurde nur knapp 20 % mittels der Schwefelsäure extrahiert. Dies ohne Unterschied zwischen KS-Asche zu HTC-Asche. Einzig die Säurekonzentration hatte einen minimalen Einfluss auf die Extrahierbarkeit, wobei wie bei Kupfer und Zink mit steigenden Schwefelsäurekonzentration mehr Blei extrahiert wurde.

5.5. Fazit: Phosphor und Schwermetall Rückgewinnung

Praktisch alle analysierten Elemente weisen eine gute bis sehr gute Extrahierbarkeit mittels Säure auf. Die tiefere Alkalinität der HTC-Asche verglichen zur KS-Asche erleichtert die Rückgewinnung von Schwermetallen und P. Die Ergebnisse der Massenbilanz zeigen keine negativen Einfluss des HTC-Prozesses auf die Extrahierbarkeit von P und SM aus Asche.

Die Ansäuerung des Substrates (KS) zur hydrothermalen Karbonisierung kommt der anschließenden Säureextraktion zugute, da in diesem Schritt Säure eingespart werden kann. Zur Phosphor-Rückgewinnung würde sich die Extraktion mit Schwefelsäure anbieten, da sehr hohe Extraktionsraten erzielt werden können. Die meisten der getesteten Schwermetalle lassen sich auch relativ einfach mit Schwefelsäure extrahieren.

Zur Optimierung der Extrahierbarkeit von Blei und Cadmium könnte mittels einer anderen Säure (oder eines Säuregemisches) oder durch Beeinflussung physikalischer Parameter gearbeitet werden. Zur Verifizierung der Phosphor-Rückgewinnung könnte ggf. die Extraktion mit Schwefelsäure wiederholt werden, wobei die Säurekonzentrationen zwischen 5 – 20 % getestet werden sollte.

Durch die von AVA-CO₂ verfolgte Variante der hydromechanischen Klassierung (Abscheidung im HTC-Prozess) von Phosphor könnte der Einsatz von Säuren stark reduziert werden. Bei der Variante Flüssigdünger (Phosphor liegt in der Flüssigphase im Prozesswasser vor) würde der Einsatz von Säuren sogar komplett wegfallen. Beide Varianten sind vielversprechende Alternativen zur heute bekannten, aber wirtschaftlich nicht darstellbaren Rückgewinnung aus der Asche.

5.6. Literatur

Petzet, S., Peplinski, B., Cornel, P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Research*, 46, S. 3769 – 3780

Adam, C. V. (2011, 45). Heavy Metal Removal from Sewage Sludge Ash by Thermochemical Treatment with Gaseous Hydrochloric acid. *Environmental Science & Technology*, pp. 7445–7450.

<http://www.geodsz.com/deu/d/Alkalinit%C3%A4t> , 27.01.2013

<http://www. www.aqion.de/site/141>, 20.08.2013

BSH Sursee, Mündliche Überlieferung vom 14.12.2012

6. Ökobilanzierung (inkl. Energie- und CO₂-Bilanz)

6.1. Dank

Die Autoren bedanken sich bei Sybille Büsser Knöpfel von treeze Ltd. für die Zurverfügungstellung der Sachbilanzdaten aus der Studie von Bättig et al. (2011) sowie für Ideen und Anmerkungen zu dieser Ökobilanzstudie.

6.2. Einleitung

In der Schweiz ist die Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft verboten. Klärschlamm muss somit über andere Entsorgungswege verwertet werden. Bättig et al. (2011) verglichen mittels einer Multikriterienanalyse 15 verschiedene Verfahren der Klärschlammensorgung. In der Multikriterienanalyse werden wirtschaftliche, soziale und umweltbezogene Dimensionen betrachtet, wobei den umweltbezogenen Indikatoren eine Ökobilanz zugrunde liegt. In diesen Vergleich miteinbezogen wurden die Monoverbrennung, die Mitverbrennung in einem Heizkraftwerk, die Verbrennung in einer KVA, die Entsorgung in der Zementindustrie, die Schlammvergasung, die Nassoxidation, die Vergärung und die Ausbringung in der Landwirtschaft. Das HTC-Verfahren wurde bei diesem Vergleich nicht berücksichtigt. Mittels einer Ökobilanz sollen die Umweltauswirkungen des HTC-Verfahrens umfassend beurteilt und mit weiteren Klärschlammensorgungsverfahren verglichen werden.

6.3. Ziel und Untersuchungsrahmen

6.3.1. Ziel der Ökobilanz

Die Ökobilanz verfolgt zwei Ziele:

1. Identifikation der wichtigsten Beiträge zu den Umweltauswirkungen des HTC-Prozesses und Erarbeitung von Empfehlungen für eine Umweltoptimierung des HTC-Verfahrens.
2. Vergleich des HTC-Prozesses mit weiteren Verfahren der Klärschlammensorgung aus Umweltsicht.

Für die Erreichung des ersten Ziels wird eine detaillierte Sachbilanz des HTC-Prozesses erarbeitet und ausgewertet.

Für die Erreichung des zweiten Ziels werden Klärschlammensorgungswege, welche einen HTC-Prozess beinhalten mit Klärschlammensorgungswegen ohne HTC-Prozess verglichen. Für diesen Vergleich werden Daten aus Bättig et al. (2011) für fünf Entsorgungswege drei Entsorgungsvarianten mit HTC-Prozess gegenübergestellt. Diese sind:

- HTC-Verfahren und Verbrennung der HTC-Kohle in Zementindustrie
- HTC-Verfahren und Verbrennung der HTC-Kohle in Braunkohlekraftwerk
- HTC-Verfahren und Monoverbrennung der HTC-Kohle mit Phosphorrückgewinnung

6.3.2. Funktionelle Einheit und Systemgrenze

Für die Erreichung des ersten Ziels lautet die funktionelle Einheit **„Verarbeitung von 1 kg ausgefaultem Klärschlamm mit einem TS von 21.3 % zu HTC-Kohle mit einem TS von 70 % und einem Brennwert von 14 MJ/kg“**. Die entsprechende Systemgrenze umfasst das gesamte HTC-Verfahren inklusive Energieverbrauch für den HTC-Prozess, die erforderliche Infrastruktur und die Entsorgung des Prozesswassers. Die Bereitstellung des Klärschlamminputs und die Verbrennung der HTC-Kohle werden in diesem Teil nicht einbezogen. Beim untersuchten System wird keine Sandabscheidung durchgeführt. Mit Sandabscheidung kann HTC-Kohle mit einem Brennwert von über 20 MJ/kg produziert werden. Ein Systembild des HTC-Verfahrens ist in Abbildung 59 dargestellt.

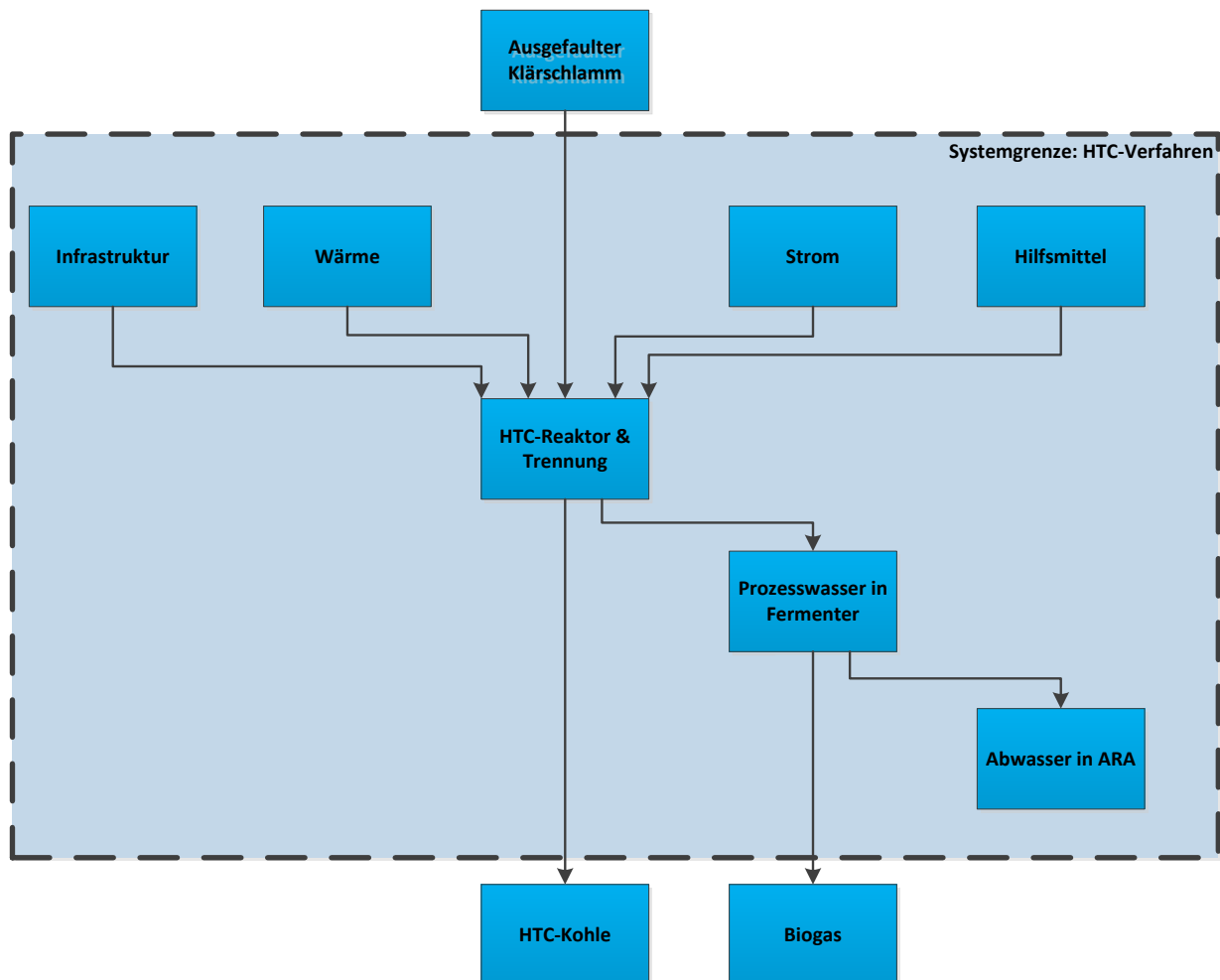


Abbildung 59: Systemgrenze des HTC-Verfahrens

Die Modelle von Bättig et al. (2011) beziehen sich auf den Standort der Recycling Entsorgung Abwasser Luzern (REAL) in Emmen. Im Einklang mit dieser Studie lautet die funktionelle Einheit für die Erreichung des zweiten Ziels **„Entsorgung von einem Einwohnerwert (EW) Klärschlamm im Einzugsgebiet REAL, was einer jährlichen Klärschlammfracht mit einem Trockensubstanzgehalt von 27.5 kg TS entspricht.“** Ein EW umfasst jährlich 62 m^3 kommunales Abwasser mit einem Sauerstoffbedarf von 29.2 kg CSB^3 . Die ARA REAL ist auf 240'000 EW ausgelegt und verarbeitete im Jahr 2009 ca. 230'000 Einwohnerwerte. (Bättig et al., 2011)

³

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf

Die Systemgrenze in diesem Teil umfasst die gesamte Abwasserbehandlung inklusive der benötigten Hilfsenergie und Hilfsmaterialien, der Aufwendungen der Kläranlage, der Transport zur Klärschlammverwertungsanlage, die Verwertung selbst, und abhängig von der Variante die Phosphorrückgewinnung, und die Düngerausbringung. Die Produkte der Entsorgungswege (Biogas, Phosphordünger etc.) werden mit Gutschriften bewertet. Die Infrastruktur wird in diesem Vergleich nicht mitberücksichtigt. Ein entsprechendes Systembild ist in Abbildung 60 dargestellt.

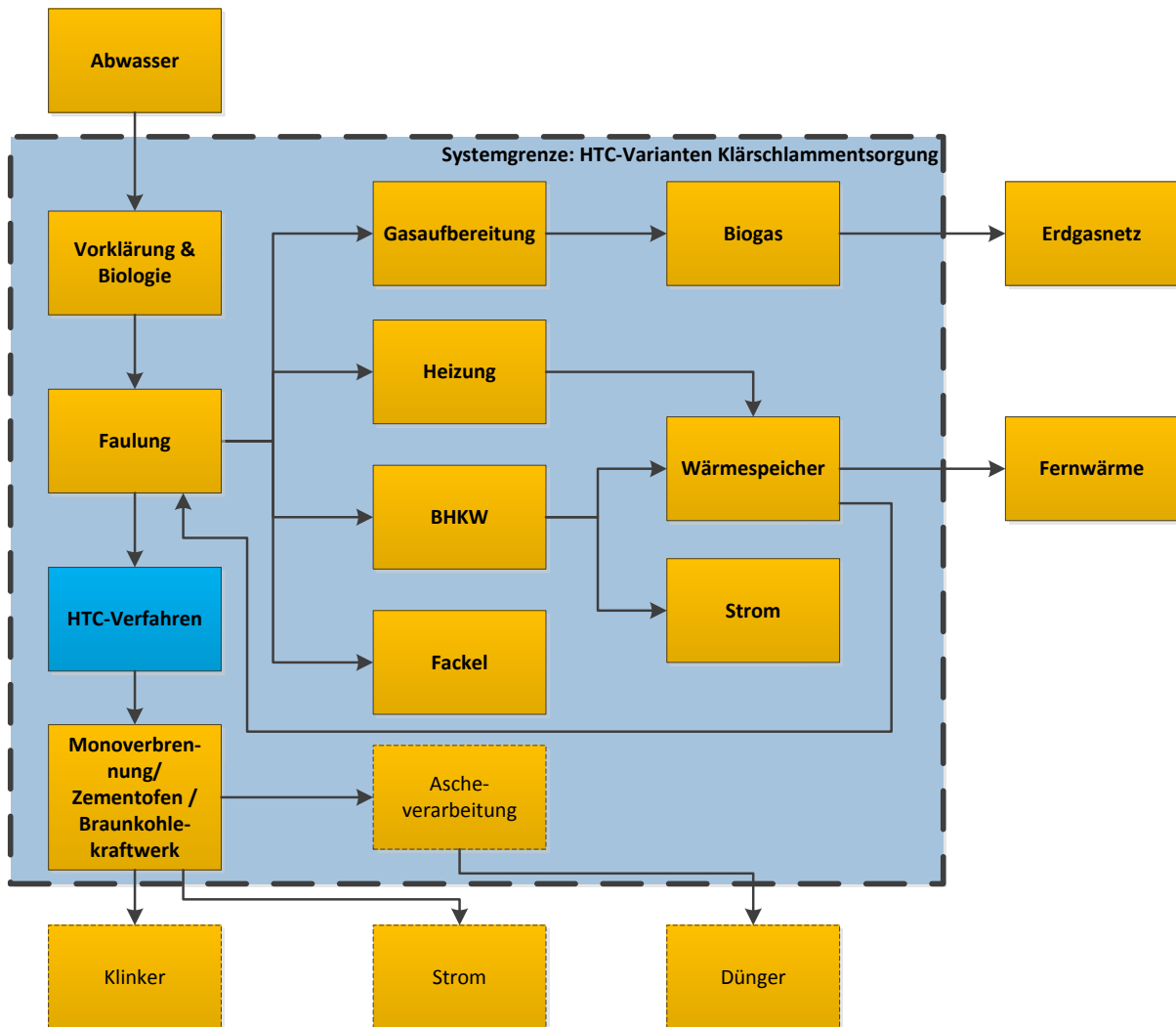


Abbildung 60: Systemgrenze der HTC-Varianten für Klärschlammbehandlung. Die Entsorgungswege ohne HTC-Verfahren sind analog aufgebaut. Gutschriften sind ausserhalb der Systemgrenze gezeichnet. Gepunktete Kästchen kommen je nur in einer Variante vor. Das HTC-Verfahren in blau entspricht dem System aus Abbildung 59 ohne Infrastruktur.

6.3.3. Bewertungsmethoden

Die angewendeten Methoden der Wirkungsabschätzung sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die ersten sechs aufgeführten Indikatoren basieren auf Midpoint-Methoden, welche jeweils ein spezifisches Umweltproblem charakterisieren. Die hochradioaktiven Abfälle sind ein Sachbilanzresultat, welches als Indikator für die mit der Atomenergie verbundenen Umweltrisiken ausgewählt wurde. Die Methode der ökologischen Knappheit 2006 (Frisknecht et al., 2008) ist eine Endpoint-Bewertungsmethode, welche verschiedene Umweltprobleme basierend auf der Schweizerischen Gesetzgebung aggregiert.

Tabelle 16: Verwendete Methoden der Wirkungsabschätzung

Kriterium	Indikator	Einheit	Quelle
Schonung nicht erneuerbarer Energieträger	Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger	MJ-eq.	Hischier et al. (2010)
Schonung nicht erneuerbarer Ressourcen	Kumulierter Exergieaufwand von Metallen und Mineralien	MJ-eq.	Boesch et al. (2007)
Klimawandel	Treibhauspotenzial	kg CO ₂ -eq.	IPCC (2007)
Eutrophierung	Überdüngungspotenzial	kg PO ₄ -eq.	Guinée et al. (2001)
Humantoxizität	Humantoxizitätspotenzial	kg 1,4-DCB-eq.	Guinée et al. (2001)
Ökotoxizität	Aquatisches Ökotoxizitätspotenzial Terrestrisches Ökotoxizitätspotenzial	kg 1,4-DCB-eq.	Guinée et al. (2001)
Hochradioaktive Abfälle	Volumen	m ³	
Methode der ökologischen Knappheit 2006	Umweltbelastungspunkte	UBP 06	Frischknecht et al. (2008)

Langzeit-Emissionen welche später als 100 Jahre in der Zukunft auftreten, wie zum Beispiel Stoffe welche nur sehr langsam aus der Asche herausgewaschen werden, werden nur bei der Anwendung der Methode der ökologischen Knappheit 2006 berücksichtigt.

Zusätzlich zu den Auswertungen mit den hier beschriebenen Bewertungsmethoden, wird der direkte Energieverbrauch (MJ/kgTS) des HTC-Prozesses mit demjenigen der konventionellen Klärschlamm-trocknung verglichen.

6.3.4. Datenquellen

Die Daten zum Verbrauch von Energie und Material sowie zur Nutzung von Infrastruktur für das HTC-Verfahren wurden von der AVA-CO₂ Schweiz AG mittels eines ausgefüllten Fragebogens zur Verfügung gestellt. Die Informationen über die Prozesswasserzusammensetzung wurden ebenfalls von der AVA-CO₂ Schweiz AG erhoben. Diese Vordergrunddaten zum HTC-Verfahren wurden mit Hintergrunddaten der ecoinvent v2.2 Datenbank verknüpft (ecoinvent Centre, 2010).

Die Sachbilanzdaten zu den weiteren Entsorgungswegen von Klärschlamm stammen aus der Studie von Bättig et al. (2011). Sie wurden freundlicherweise für diese Studie zur Verfügung gestellt.⁴

6.4. Sachbilanz

6.4.1. HTC-Verfahren

Damit das HTC-Verfahren mit anderen Entsorgungswegen für Klärschlamm verglichen werden kann (siehe Kapitel 6.4.3), wird davon ausgegangen, dass der Klärschlamminput für das Verfahren ausgefauter Schlamm mit einem TS von 21.3 % ist. Aus diesem Schlamm wird mittels des HTC-Verfahrens HTC-Kohle mit einem TS von 70 % und einem Brennwert von 14 MJ/kg HTC-Kohle hergestellt.

⁴ Persönliche Mitteilung, Sybille Büsser, treeze Ltd. Dezember 2012

Die Sachbilanzdaten für das HTC-Verfahren sind in Tabelle 17 aufgeführt und umfassen Betriebsmaterialien, Energieverbrauch, Abfälle und Emissionen. Die Angaben von AVA-CO2 zum Strom- und Wärmebedarf können durch eine aktuelle Veröffentlichung der Firma Terra-Nova Energy (2013) mit beinahe identischen Angaben (14 kWh Strom und 259 MJ Wärme pro Tonne Klärschlamm) bestätigt werden.

Für den Einbezug der HTC-Infrastruktur gemäss Kapitel 6.4.2 wird von einer jährlichen Klärschlammverwertung von 33'800 Tonnen Klärschlamm über eine Lebensdauer von 40 Jahre ausgegangen.

Tabelle 17: Sachbilanzdaten des HTC-Verfahrens

	Name	Einheit	Menge
Betriebsmaterialien	Kesselspeisewasser Dampfgenerator	[kg/t KS]	240
	Enthärter Salz	[kg/t KS]	0.5
	Schwefelsäure	[kg/t KS]	0.5
	Kalk	[kg/t KS]	0.2
Energie	Strom	[kWh/t KS]	18
	Wärme (Biogas)	[MJ/t KS]	571
Abfälle	Prozesswasser in Klär- anlage	[m ³ /t KS]	0.2
	Direkteinleitung von Wasser	[m ³ /t KS]	0.8
	biogenes CO ₂	[kg/t KS]	8
Emissionen			

Tabelle 18 zeigt die Zusammensetzung des Prozesswassers nach der Vorklärung. Die Aufwendungen für die Vorklärung sind in den Sachbilanzdaten in Tabelle 17 enthalten. Die Sachbilanz der Entsorgung des vorgeklärten Prozesswassers in einer Abwasserreinigungsanlage der Grössenklasse 5 wird mit dem ecoinvent v2.1 Calculation Tool for Municipal Wastewater Treatment Plant WWTP von Gabor Doka (2008) modelliert.

Tabelle 18: Zusammensetzung des Prozesswassers nach Vorklärung

Substanz	[g/m ³]
BOD	7600
DOC	2200
TOC	Nicht gemessen
PAK	0
Phosphat	PGES: 46
Nitrat	<0.1
Nitrit	Nicht gemessen
AOX	Nicht gemessen
Ammonium	930
Arsen	Nicht gemessen
Blei	Unter Nachweisgrenze
Cadmium	Unter Nachweisgrenze
Chrom	0.006
Kupfer	0.034
Nickel	0.044
Quecksilber	0.001
Zink	0.16
Zinn	0.42
Phenol	1.4

6.4.2. HTC-Infrastruktur

Die verschiedenen Infrastruktur-Komponenten für das HTC-Verfahren sowie deren Materialzusammensetzung sind in Tabelle 19 dargestellt. Auf 40 Jahre bezogen ergibt dies 369 Tonnen niedriglegierter Stahl, 13 Tonnen Chromstahl und 1'200 Tonnen Stahlbeton. Der Stahlbeton enthält 180 Tonnen Armierungsstahl und 1'020 Tonnen Beton. Die Betonmenge wird mit einer Dichte von 2'385 kg/m³ auf Volumen umgerechnet. Die Herstellung der Stahlrohre wird mit einem entsprechenden Datensatz für Stahlrohr-Ziehen berücksichtigt.

Die Dimensionen der HTC-Infrastruktur betragen 9 m² * 52 m². Entsprechend wird eine Industriehalle von 468 m² Fläche miteinbezogen und die Landnutzung berücksichtigt.

Tabelle 19: Materialisierung der HTC-Infrastruktur

Name	Anzahl	Gewicht pro Einheit	Materialzusammensetzung (Legierungsgrad des Stahls)	Lebensdauer	Material auf 40 Jahre
		[t]		Jahre	[t]
Mixing Tank	1	3.8	265 GH	15	10
Reaktor	3	9.4	265 GH	15	75
Flash Tank High	1	12.2	265 GH	15	33
Flash Tank Low	1	12.2	265 GH	15	33
Verrohrung Inkl. Ventile		10	265 GH	9	0
Stahlbau	1	40	265 GH	20	80
Fundamente	1	500	Stahlbeton (75t Fe)	20	1000
Filterpressen	1	8	265 GH	10	32
Pumpen	3	1		5	24
Aufbereitung	1	4	316	12	13
Kohle Silo	1	22	265 GH	20	44
Tanks	2	2	265 GH	20	8
KS-Bunker (optional)	1	200	Stahlbeton (30t Fe)	40	200
Fermenter (optional)	1	5	265 GH	20	10

6.4.3. Klärschlamm Entsorgung mit HTC

Damit ein sinnvoller Vergleich des HTC-Verfahrens mit anderen Entsorgungswegen für Klärschlamm möglich ist, ist eine konsistente Sachbilanzmodellierung der verschiedenen Entsorgungswege nötig. Bätting et al. (2011) verglichen mittels einer Multikriterienanalyse 15 verschiedene Verfahren der Klärschlamm Entsorgung, wobei das HTC-Verfahren nicht untersucht wurde. Die Sachbilanzdaten gemäss Bätting et al. (2011) wurden freundlicherweise für diese Studie zur Verfügung gestellt.

6.4.4. Vergleichssysteme

Für einen Vergleich mit dem HTC-Verfahren wurden folgende Varianten ausgewählt:

- Faulung, Monoverbrennung und Phosphorrückgewinnung auf dem Gelände der ARA
- Keine Faulung, Monoverbrennung und Phosphorrückgewinnung auf dem Gelände der ARA
- Entsorgung des Schlammes in einer Kehrichtverbrennungsanlage
- Schlamm Entsorgung in der Zementindustrie, Trocknung auf ARA
- Schlamm Entsorgung in der Zementindustrie, Trocknung im Zementwerk

Für folgende Varianten mit dem HTC-Verfahren wurden Sachbilanzdaten zusammengestellt:

- HTC-Verfahren und Verbrennung der HTC-Kohle in Zementindustrie
- HTC-Verfahren und Verbrennung der HTC-Kohle in Braunkohlekraftwerk
- HTC-Verfahren und Monoverbrennung der HTC-Kohle mit Phosphorrückgewinnung

Das System umfasst die Aufwendungen und Emissionen für die Vorklärung und Biologie, die Faulung, die Verbrennung von Klärgas in einem Blockheizkraftwerk (BHKW), die Aufbereitung von Klärgas für die Einspeisung ins Erdgasnetz, die Klärgasfackel sowie die Klärschlammwässerung, -trocknung und -entsorgung durch Verbrennung in einer Schlammverbrennungsanlage (SVA), einer Kehrichtverbrennungsanlage (KVA) oder einem Zementwerk.

Bei den Varianten mit dem HTC-Verfahren werden dieselben Prozesse einbezogen. Zusätzlich werden die Aufwendungen und Emissionen aus dem HTC-Prozess gemäss Kapitel 6.4.1 miteinbezogen. Je nach Variante wird die HTC-Kohle in einer Monoverbrennungsanlage, einem Zementwerk, oder einem Braunkohlekraftwerk verbrannt.

Aus der Vergärung des Prozesswassers des HTC Verfahrens entstehen 96 MJ (ca. 4.3 Nm³) Klärgas pro Tonne Klärschlamm. Bezogen auf einen EW ergibt dies 0.34 MJ zusätzliches Klärgas, welches aufbereitet und ins Erdgasnetz eingespeist wird.

Die Sachbilanzdaten der Klärschlamm Entsorgungsvarianten mit HTC-Verfahren sind in Tabelle 20 dargestellt. Dabei wird die Verbrennung von HTC-Kohle in einer Monoverbrennungsanlage, in einem Zementwerk und in einem Braunkohlekraftwerk betrachtet. Bei der Monoverbrennung der Kohle fällt kein Klärschlammtransport an. Bei der Verbrennung im Zementwerk, wird ein LKW-Transport über 70 km gerechnet. Und beim Einsatz in einem Braunkohlekraftwerk wird ein Transport mit der Deutschen Bahn über 200 km Distanz bis ins deutsche Ruhrgebiet berücksichtigt.

Tabelle 20: Sachbilanz der Klärschlammbehandlungsvarianten mit HTC-Verfahren pro Einwohnerwert (EW)

	Name	Location	Infrastructure-Process	Unit	HTC utilisation, sewage sludge, per EW, case mono-burning	HTC utilisation, sewage sludge, per EW, case cement plant	HTC utilisation, sewage sludge, per EW, case lignite substitute
					CH	CH	CH
					0	0	0
					P	P	P
Technosphere	sewage sludge, at primary and secondary treatment, case 1.2	CH	0	kg		2.75E+1	2.75E+1
	sewage sludge, at primary and secondary treatment, szenario	CH	0	kg			
	treatment, sewage sludge, in digestion plant	CH	0	kg	2.75E+1	2.75E+1	2.75E+1
	biogas, burned in CHP for heat and electricity production	CH	0	m3	5.10E+0	5.78E+0	5.78E+0
	biogas, in gas treatment	CH	0	m3	2.98E+0	3.91E+0	3.91E+0
	biogas, burned in flare	CH	0	m3	1.26E-1	1.26E-1	1.26E-1
	biogas, in heating system	CH	0	m3	8.35E-1	8.35E-1	8.35E-1
	dehydrating, sewage sludge after digestion from 3% TS to 20% TS	CH	0	kg	1.72E+1	1.72E+1	1.72E+1
	clinker, sewage sludge fuel, at cement plant	CH	0	kg		1.59E+2	
	general expenditures, ARA Luzern, per PCE	CH	0	p	1.00E+0	1.00E+0	1.00E+0
	transport, lorry >28t, fleet average	CH	0	tkm		1.31E+0	
	transport, freight, rail/DE U	CH	0	tkm			1.04E+1
	credit, heat	CH	0	MJ	1.22E+1	1.22E+1	1.22E+1
	credit, clinker	CH	0	kg		1.59E+2	
	credit, operation, passenger car	CH	0	km	2.35E+1	2.85E+1	2.85E+1
	operation, HTC, per kg input	CH	0	kg	7.88E+1	7.88E+1	7.88E+1
	Operation, HTC, per kg input_Szenario	CH	0	kg			
	sewage sludge, at primary and secondary treatment, case 3	CH	0	kg			
	HTC coal, burned in lignite power plant	DE	0	MJ			1.75E+2
	credit, lignite burning/kg	DE	0	MJ			1.75E+2
	sewage sludge, at primary and secondary treatment	CH	0	kg	2.75E+1		
	treatment, sewage sludge, in monoburning with RGR	CH	0	kg	1.68E+1		
	use, P2O5-fertilizer from AshDec, Luzern	CH	0	kg	1.28E+0		
	credit, phosphorous as P2O5	CH	0	kg	1.28E+0		

In den bereitgestellten Datensätzen aus Bättig et al. (2011) wird davon ausgegangen, dass bei einem Einsatz im Zementwerk, der Klärschlamm auf 92 % TS getrocknet wird. Die HTC-Kohle aus dem HTC-Prozess erreicht einen Wert von 70 % TS. Die für den HTC-Prozess nötige Wärme wird durch das BHKW bereitgestellt und in der Variante ohne Faulung durch die Monoverbrennungsanlage. Die weitere Trocknung auf 92 % kann mit der Abwärme des HTC-Prozesses durchgeführt werden, sodass keine weiteren Umweltauswirkungen anfallen.

6.4.5. Gutschriften

Die verschiedenen erneuerbaren Produkte aus den Systemen wie Biogas, Wärme, HTC-Kohle etc. können konventionelle Produkte substituieren. Entsprechend wird in den Modellen mit Gutschriften gerechnet. Für die Einspeisung von Wärme ins Fernwärmenetz wird mit einer Gutschrift für die substituierte Verbrennung von Erdgas gerechnet. Das ins Netz gespeiste Biogas ersetzt Erdgas, welches in einem Personenwagen verbrannt wird. Mit dem Biogas aus der HTC-Prozesswasseraufbereitung kann ein Personenwagen 4.3 km/EW fahren. Für die ARA Luzern bestehen Lieferverträge und Kapazitätsgrenzen für die Einspeisung von Biogas ins Erdgasnetz und die Fernwärmelieferung (siehe Bättig et al 2011). Um die Varianten vergleichbar zu machen, werden für die HTC Varianten dieselben Limitierungen angenommen.

Aus der Asche der Monoverbrennung kann Phosphor rückgewonnen und zu einem Dünger verarbeitet werden, welcher Triplesuperphosphat in der Landwirtschaft ersetzt. Mit dem Einsatz von getrocknetem Klärschlamm oder HTC-Kohle in einem Zementwerk können einer-

seits fossile Brennstoffe ersetzt werden. Andererseits wird der mineralische Anteil der HTC-Kohle im Klinker eingebunden und dient somit als Rohmaterialersatz. Bei der Verwendung in einem Braunkohlekraftwerk reduziert HTC-Kohle den Einsatz von fossiler Braunkohle. Gemäss den Daten der Holinger AG (2012) enthält ausgegorener und getrockneter Klärschlamm 40 % der nutzbaren Energie aus dem Frischschlamm. HTC-Kohle aus ausgegorenem Klärschlamm enthält 37 % der nutzbaren Energie aus Klärschlamm. Entsprechend reduziert sich die Klinker-Gutschrift bei der HTC-Variante um 7.5 %. Ausser beim Energiegehalt wird davon ausgegangen, dass sich die Zusammensetzung der HTC-Kohle nicht von derjenigen von getrocknetem Klärschlamm unterscheidet.

Die Gutschrift für die Produktion von HTC-Strom in einem Braunkohlekraftwerk berechnet sich folgendermassen: Pro EW gehen 78.8 kg Klärschlamm mit einem TS von 21.3 % in den HTC-Prozess. Ohne Sandabscheidung wird daraus 13.4 kg TS HTC-Kohle mit einem Heizwert H_u von 13.1 MJ/kg produziert (Brennwert $H_o=14$ MJ/kg). Da deutsche Braunkohle einen Heizwert von durchschnittlich 8.7 MJ/kg hat, kann pro Kilogramm Klärschlamminput in den HTC-Prozess 0.26 kg Braunkohle ersetzt werden ($(0.17 \text{ kg HTC-Kohle/kg Klärschlamm}) \cdot (13.1 \text{ MJ/kg}) / (8.7 \text{ MJ/kg})$). Durch die Substitution von Braunkohle durch HTC-Kohle können fossile Kohlendioxidemissionen vermieden werden, da mit einer Braunkohlestrom-Gutschrift für die produzierte Menge Strom aus der HTC-Verbrennung gerechnet. Es wird angenommen, dass die anderen Verbrennungsemissionen (z.B. Schwermetalle, Feinstaub etc.) sich bei HTC-Kohle nicht von denjenigen bei Braunkohle unterscheiden.

6.5. Resultate

6.5.1. Analyse HTC-Verfahren

Die HTC-Verkohlung von 1 kg ausgefaultem Klärschlamm mit einem TS von 21.3 % zu HTC-Kohle mit einem TS von 70 % und einem Heizwert H_u von 13.1 MJ/kg (Brennwert $H_o=14$ MJ/kg) verursacht 13.9 g CO_2 -eq. Treibhausgase und verbraucht 0.39 MJ nicht erneuerbare Energie.

In Abbildung 61 ist dargestellt, wie die verschiedenen Aspekte des HTC-Verfahrens zu den Resultaten für die verschiedenen Indikatoren beitragen. Der Stromverbrauch für den Betrieb der HTC-Anlage sowie der Energieverbrauch für den Betrieb der Biogasanlage dominieren die Resultate für den Verbrauch nicht erneuerbarer Energie und für den Klimawandel (CO_2). Die Biogasnutzung hat auch relativ wichtige Beiträge am Resultat für Humantoxizität (PAK-Emissionen).

Der Stromverbrauch ist verantwortlich für die radioaktiven Abfälle und trägt durch indirekte Schwermetallemissionen zu Ökotoxizität und Humantoxizität bei. Die Prozesswasserbehandlung dominiert die Eutrophierung aufgrund von Nitrat-, Ammonium- und Phosphatemissionen. Dies widerspiegelt sich auch im Beitrag zu den Umweltbelastungspunkten gemäss der Methode der ökologischen Knappheit 2006. Die HTC-Infrastruktur spielt eine wichtige Rolle beim Verbrauch von Metallen und Mineralien und trägt über die Emissionen bei der Stahlherstellung zu Human- und Ökotoxizität bei. Die Beiträge der Verbrauchsmaterialien (Enthärter-salz, Schwefelsäure und Kalk) und des Wasserverbrauchs sind für alle Indikatoren mit Ausnahme von „Metalle & Mineralien“ von geringer Bedeutung.

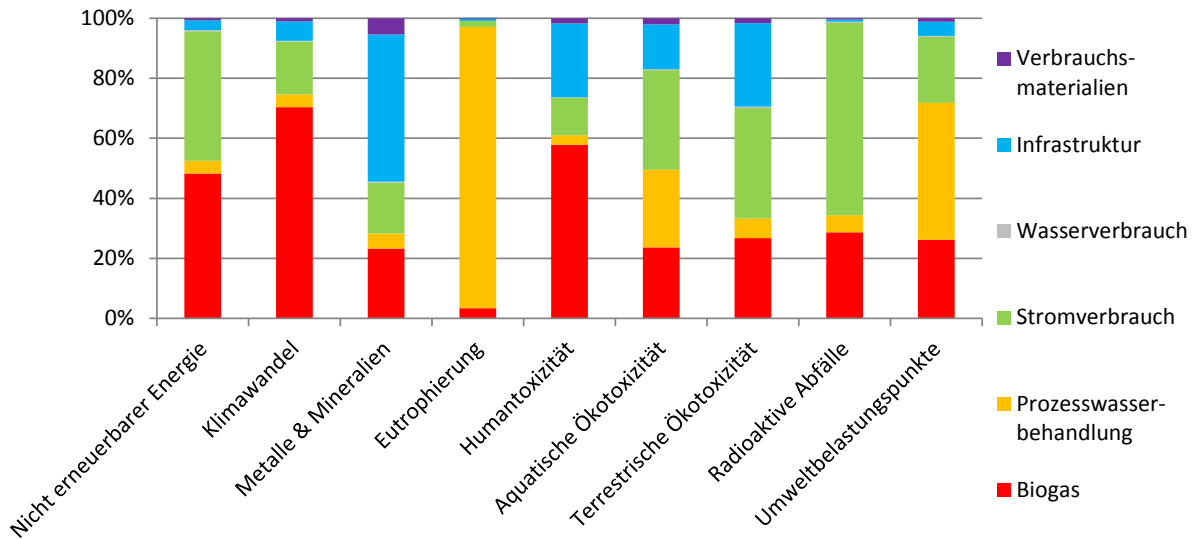


Abbildung 61: Beitragsanalyse der Anwendung des HTC-Verfahrens auf Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von 21.3 % für das Indikatoren-Set

Abbildung 62 stellt dar, wie sich die Treibhausgasemissionen des HTC-Verfahrens verändern, wenn anstelle von Biogas andere Energieträger eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Holzschnitzel oder Abwärme können die Treibhausgasemissionen um bis zu 70 % vermindert werden. Durch den Einsatz von Erdgas würden sich die Treibhausgasemissionen verdreifachen.

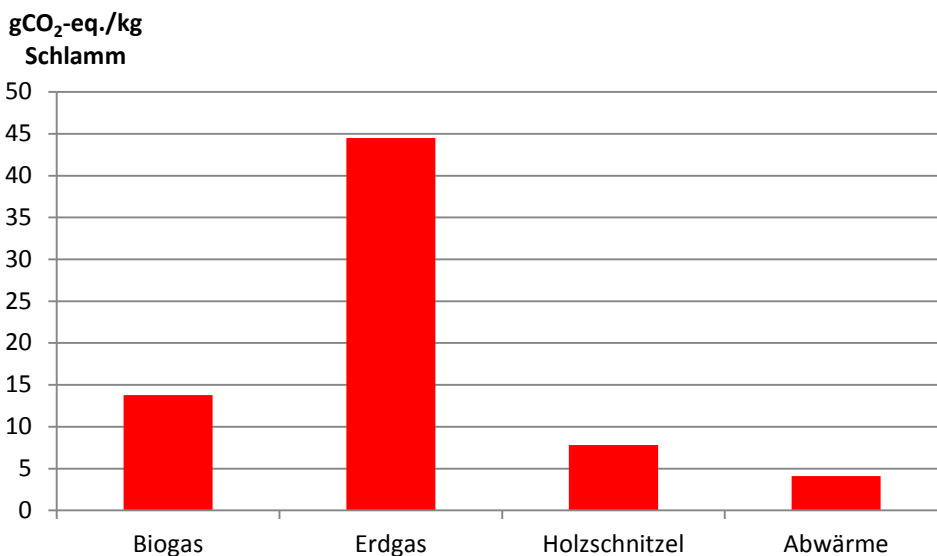


Abbildung 62: Vergleich der Treibhausgasemissionen beim Einsatz verschiedener Energieträger im HTC-Verfahren

Abbildung 63 zeigt den Vergleich mit dem Einsatz verschiedener Energieträger ausgewertet mit der Methode der ökologischen Knappheit 2006. Die Verbrennung von Erdgas verursacht höhere Umweltbelastungen als die Biogasverbrennung durch die ausgestossenen fossilen Kohlendioxidemissionen. Die Verbrennung von Holzschnitzel erreicht ein höheres Resultat als die Verbrennung von Biogas, aufgrund der Feinstaub- und Stickoxidemissionen der Holz-

feuerung und der Emissionen der Ascheentsorgung. Die tiefsten Umweltauswirkungen werden erreicht, wenn der HTC-Prozess mit Abwärme betrieben wird.

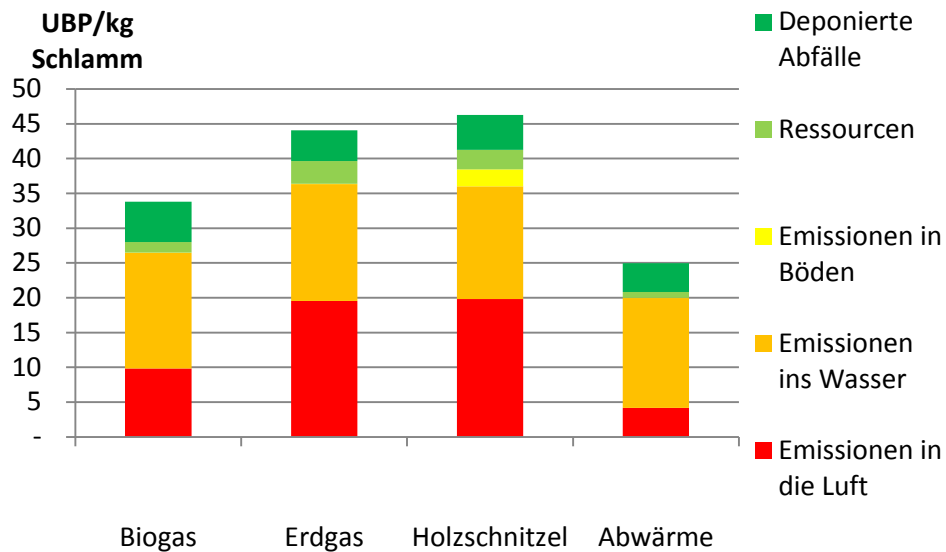


Abbildung 63: Vergleich der Umweltbelastungspunkte gemäss der Methode der ökologischen Knappheit 2006 beim Einsatz verschiedener Energieträger im HTC-Verfahren

6.5.2. Vergleich Energieverbrauch HTC versus Klärschlamm Trocknung

Damit Klärschlamm in einem Zementwerk verbrannt werden kann, muss er auf TS92 % getrocknet werden. Für die Klärschlamm Trocknung von TS20 % auf TS92 % werden 6.8 MJ/kgTS Wärme und 0.26 kWh/kgTS Strom benötigt (Bättig et al., 2011). Für den HTC-Prozess beträgt der Energieverbrauch 2.6 MJ/kgTS Wärme und 0.08 kWh/kgTS Strom. Die HTC-Kohle weist einen TS-Gehalt von 70 % auf. Bei einer anschliessenden Trocknung auf TS-Gehalt von 92 % müssten noch 0.34 l/kgTS Wasser verdampft werden. In der Studie von Bättig et al. (2011) wird für die Verdampfung von einem Liter Wasser 1.7 MJ Wärme und 0.066 kWh Strom benötigt. Diese Werte unterscheiden sich von den Angaben von Vetter & Burger (2006), welche 2.9 MJ/l Wärme und 0.054 kWh/l Strom betragen. Um die Konsistenz mit den Auswertungen von Bättig et al. (2011) zu gewährleisten, werden deren Angaben verwendet. HTC-Kohle hat einen um 7.5 % tieferen nutzbaren Energiegehalt als getrockneter Klärschlamm aus derselben Menge Frischschlamm (siehe Abschnitt 4.4.5), was in diese Beurteilung nicht miteinfliesst, da nur der direkte Energieverbrauch verglichen wird.

Abbildung 64 vergleicht den Wärmebedarf für die Klärschlamm Trocknung und für das HTC-Verfahren (inkl. Trocknung der Kohle von 70% auf 92%). Die Resultate zeigen einen deutlich verminderten Energiebedarf bei der Anwendung des HTC-Verfahrens. Mittels HTC-Verfahren kann der Wärmebedarf um 53 % reduziert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die HTC-Kohle aus dem HTC-Prozess mit einem TS-Gehalt von 70 % mit Abwärme aus dem HTC-Prozess getrocknet werden kann. In diesem Fall reduziert sich der effektive Wärmebedarf sogar um 62 %. Diese Resultate bestätigen die Berechnungen von Escala et al. (2013), welche ein Wärmereduktionspotential von 61 % ermittelten.

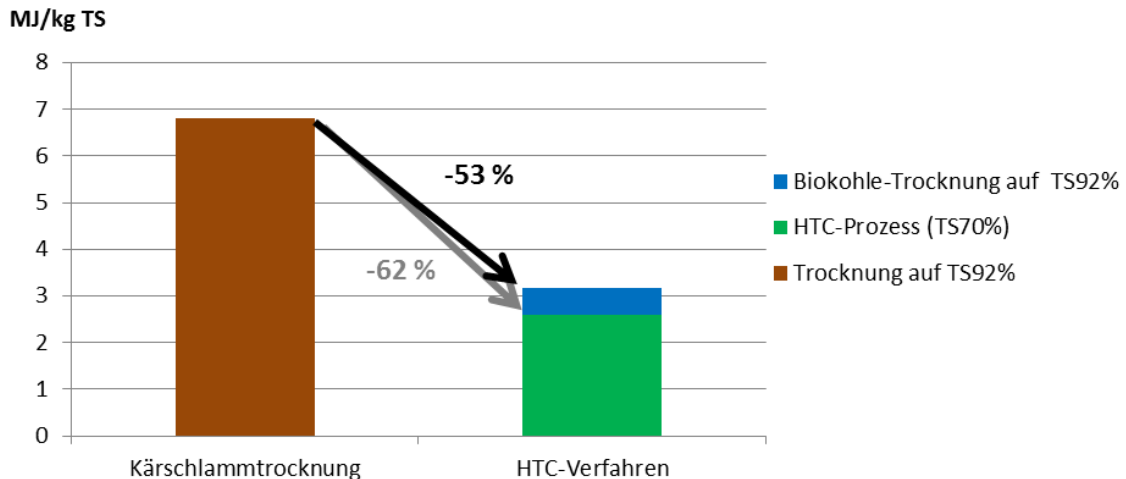


Abbildung 64: Vergleich des Wärmebedarfs der Klärschlamm-trocknung und des HTC-Verfahrens für die Trocknung von Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von 21.3 % auf einen TS-Gehalt von 92 %

Der Elektrizitätsbedarf für die Trocknung von Klärschlamm auf einen TS-Gehalt von 92 % mit den beiden Varianten ist in Abbildung 65 dargestellt. Ähnlich wie beim Wärmebedarf, kann durch das HTC-Verfahren auch der Verbrauch von Elektrizität reduziert werden.

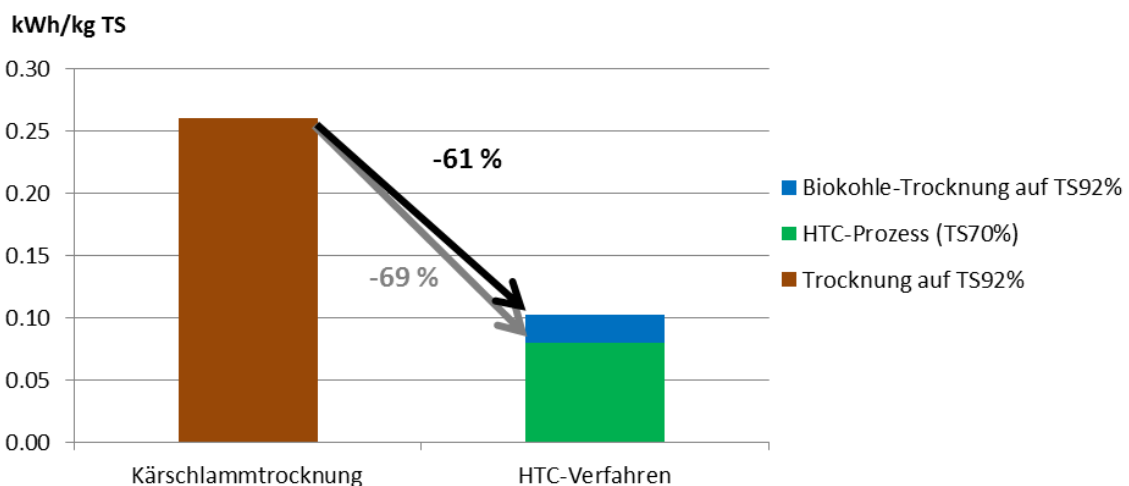


Abbildung 65: Vergleich des Elektrizitätsbedarfs der Klärschlamm-trocknung und des HTC-Verfahrens für die Trocknung von Klärschlamm mit einem TS-Gehalt von 21.3 % auf einen TS-Gehalt von 92 %

In den nachfolgenden Kapiteln wird mit HTC-Kohle mit einem HS-Gehalt von 70 % gerechnet. Falls eine weitere Trocknung auf einen TS-Gehalt von 92 % durchgeführt werden müsste, kann dies mit der Abwärme des HTC-Prozesses durchgeführt werden, sodass keine zusätzlichen Umweltauswirkungen anfallen.

6.5.3. Vergleich verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege

Tabelle 21 zeigt die Netto-Umweltauswirkungen verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege nach den in Abschnitt 6.3.3 ausgewählten Indikatoren. Die Ergebnisse beziehen sich jeweils auf die Klärschlammmenge von einem Einwohnerwert (EW) und die Gutschriften für Produkte sind mit den Umweltauswirkungen der Entsorgung verrechnet. Wenn die Gutschriften grösser als die Umweltauswirkungen der Entsorgung sind, ergeben sich negative Werte.

Tabelle 21: Netto-Ökobilanzresultate verschiedener Klärschlammbehandlungswege pro Einwohnerwert (EW) bei Verrechnung der Gutschriften für Produkte mit den Umweltauswirkungen der Entsorgung

		KVA	Monoverbrennung			Zementofen			Braunkohlekraftwerk
		mit Faulung	mit Faulung	ohne Faulung	mit Faulung und HTC*	Trocknung @ ARA	Trocknung @ Zementwerk	HTC-Trocknung*	Faulung & HTC*
		EW	EW	EW	EW	EW	EW	EW	EW
Nicht erneuerbare Energie	MJ	130.5	214.5	339.8	227.7	26.6	-64.7	-60.8	-125.4
Treibhausgasemissionen	kg CO ₂ eq	8.3	5.4	8.5	5.6	-13.6	-16.0	-14.7	-17.7
Mineralien (Exergie)	MJ	2.0	-2.9	-2.9	-2.9	-1.7	-1.9	-1.7	0.6
Eutrophierung	kg PO ₄ ³⁻ eq	0.014	-0.047	-0.047	-0.041	0.000	0.000	0.006	-0.006
Humantoxizität	kg 1,4-DB eq	7.7	2.7	3.0	3.1	0.9	0.1	0.5	0.8
Aquatische Ökotoxizität	kg 1,4-DB eq	0.28	2.76	2.78	2.76	0.02	0.00	0.00	-0.02
Terrestrische Ökotoxizität	kg 1,4-DB eq	0.07	0.29	0.30	0.29	0.15	0.14	0.13	0.06
Hochradioaktive Abfälle	cm ³	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Methode der Ökologischen Knappheit 2006	UBP 06	77'100	-10'700	-7'100	-8'800	3'900	500	1'800	1'400

In Abbildung 66 bis Abbildung 73 werden die Umweltauswirkungen der verschiedenen Klärschlammbehandlungswege detailliert beurteilt und verglichen. Den Umweltbelastungen durch die Entsorgungswege (positive Werte in den Grafiken) werden Gutschriften für die bereitgestellten Produkte (negative Werte in den Grafiken) gegenübergestellt. Die Entsorgungswege, welche einen HTC-Prozess enthalten, sind mit einem „*“ markiert. Die Bereitstellung von Wärme mittels Biogas für den HTC-Prozess beziehungsweise die Klärschlamm-trocknung ist jeweils in einer separaten Kategorie ausgeführt („Biogasverfeuerung“) und nicht in den Kategorien „HTC“ und „Entwässerung & Trocknung“ enthalten.

Abbildung 30 vergleicht den Verbrauch nicht erneuerbarer Primärenergie der verschiedenen Entsorgungswege. Dies umfasst sowohl fossile wie auch nukleare Energieressourcen. Der grösste Beitrag bei allen Verfahren ist der Elektrizitätsbedarf der Klärschlammbehandlung in der ARA mit einem Anteil Kernenergie. Wenn der Energieverbrauch der Verfahren mit den Gutschriften für die Produkte verrechnet wird, dann erreicht die Verbrennung von HTC-Kohle in einem Braunkohlekraftwerk das beste Resultat gefolgt von der Klärschlamm-trocknung mit Abwärme und Verbrennung im Zementwerk, sowie der Verbrennung von HTC-Kohle im Zementwerk. Bei diesen Verfahren können fossile Brennstoffe (z.B. Kohle) ersetzt werden.

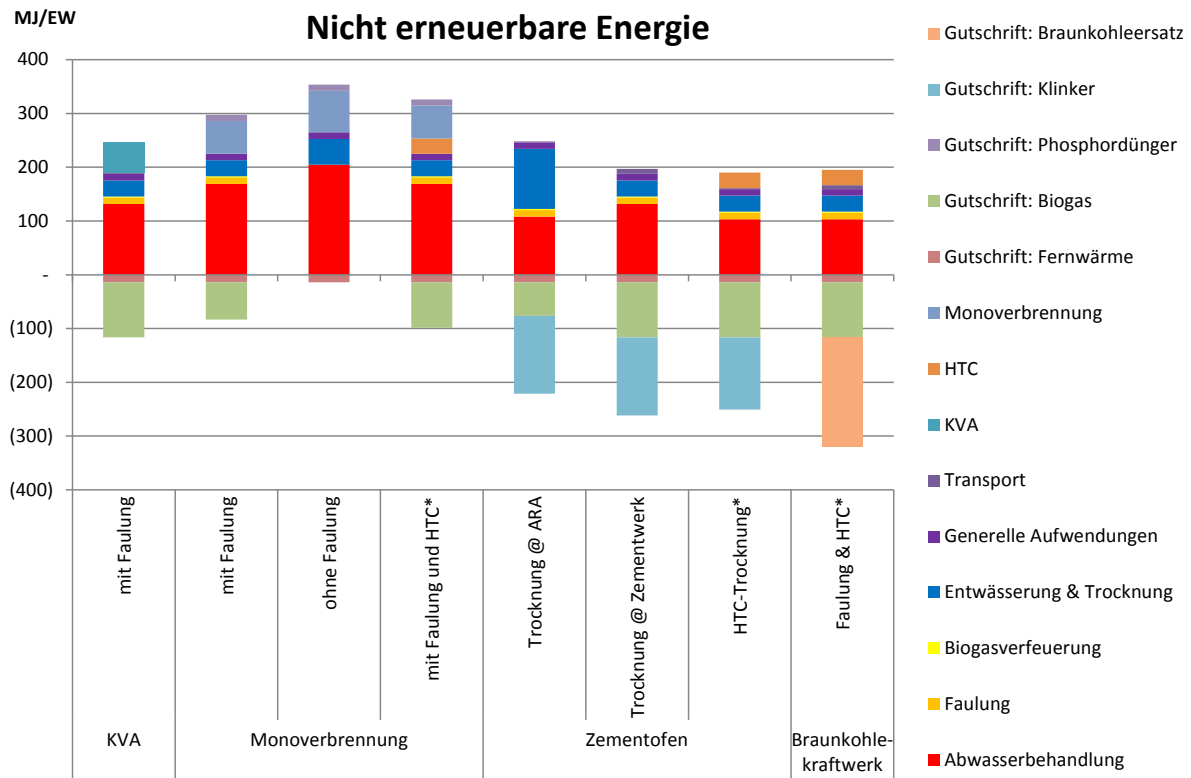


Abbildung 66: Vergleich des Verbrauchs von nicht erneuerbarer Energie verschiedener Klärschlamm-Entsorgungsweg. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

In Abbildung 67 werden die Treibhausgasemissionen der verschiedenen Verfahren verglichen. Wie auch beim Verbrauch nicht erneuerbarer Energie spielen die Gutschriften für den Ersatz fossiler Brennstoffe eine wichtige Rolle und führen dazu, dass Verbrennung von HTC-Kohle bzw. getrocknetem Klärschlamm in einem Braunkohlekraftwerk oder einem Zementwerk die geringsten Auswirkungen aufs Klima haben.

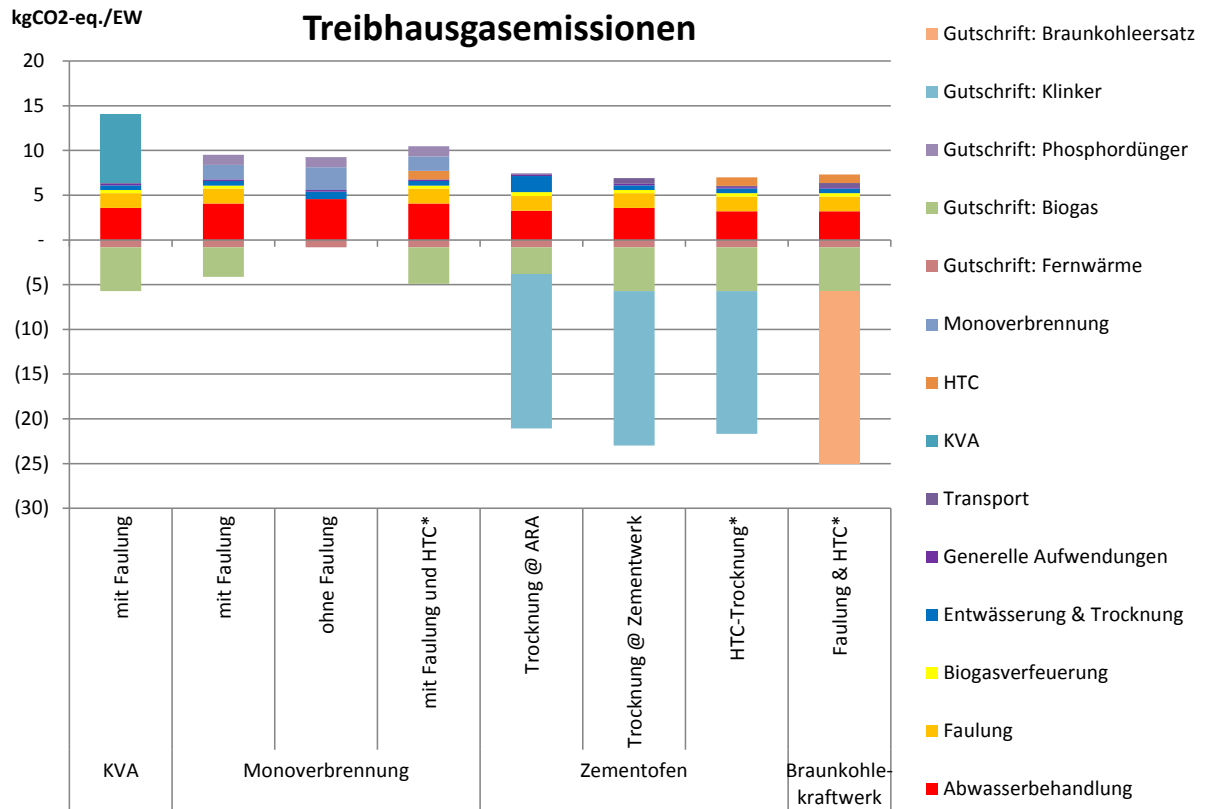


Abbildung 67: Vergleich der Treibhausgasemissionen verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

Abbildung 68 stellt den Verbrauch von Metallen und Mineralien der verschiedenen Entsorgungswege dar. Verantwortlich für den wichtigen Beitrag der Klärschlammbehandlung ist das eingesetzte Fällungsmittel. Das beste Resultat bei diesem Indikator erreicht die Monoverbrennung von getrocknetem Klärschlamm und HTC-Kohle aufgrund der Gutschrift für den Rückgewonnenen Phosphor, welcher als Dünger eingesetzt werden kann (Ersatz von abgebautem Phosphaterz).

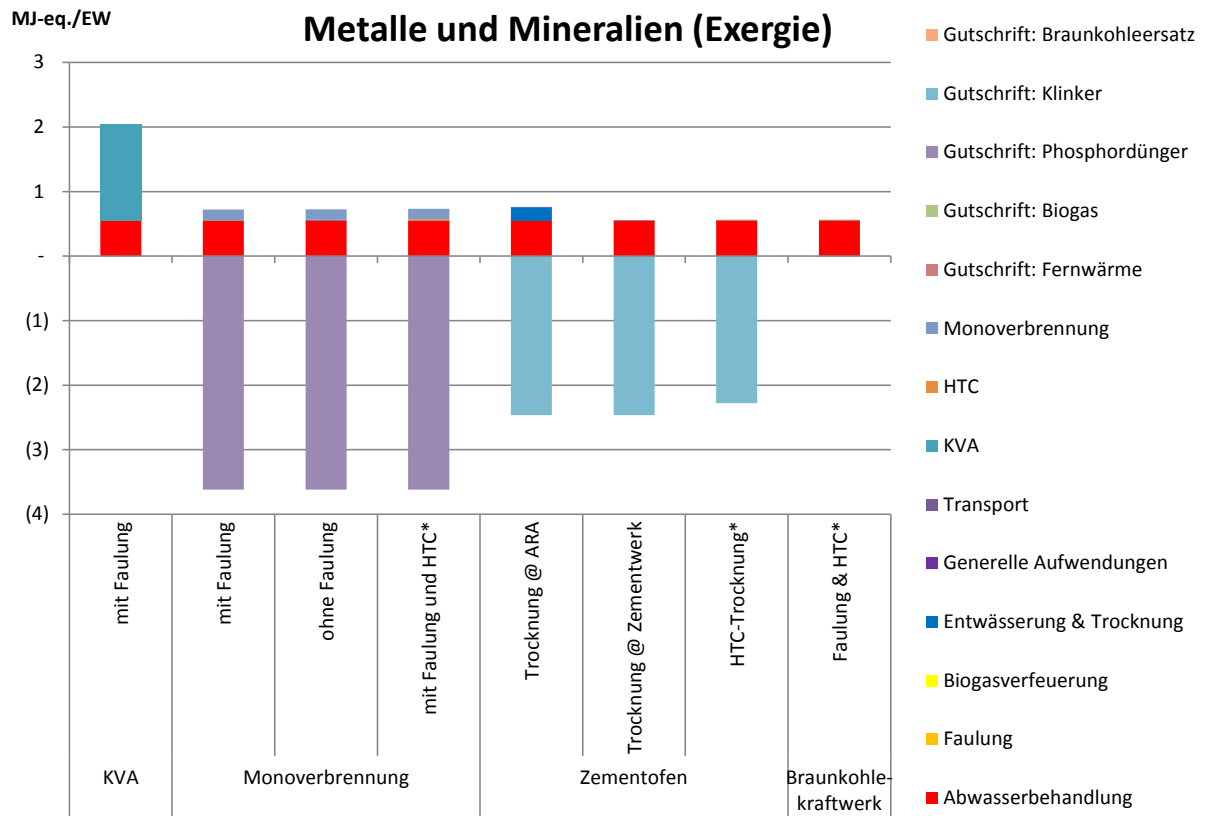


Abbildung 68: Vergleich des Verbrauchs von Metallen und Mineralien (Exergie nicht erneuerbarer Ressourcen) verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

Die Beiträge zur Eutrophierung sind in Abbildung 69 dargestellt. Die besten Resultate erreicht die Monoverbrennung von mit Abwärme getrocknetem Klärschlamm aufgrund der Phosphordünger-Gutschrift, da durch diese Verfahren Phosphat-Emissionen bei der konventionellen Phosphat-Düngerherstellung vermieden werden können. An zweiter Stelle folgt die Monoverbrennung von HTC-Kohle mit derselben Gutschrift, welche jedoch etwas höhere Beiträge zur Eutrophierung aufweist aufgrund der Nitrat- und Ammonium-Emissionen aus dem HTC-Prozesswasser.

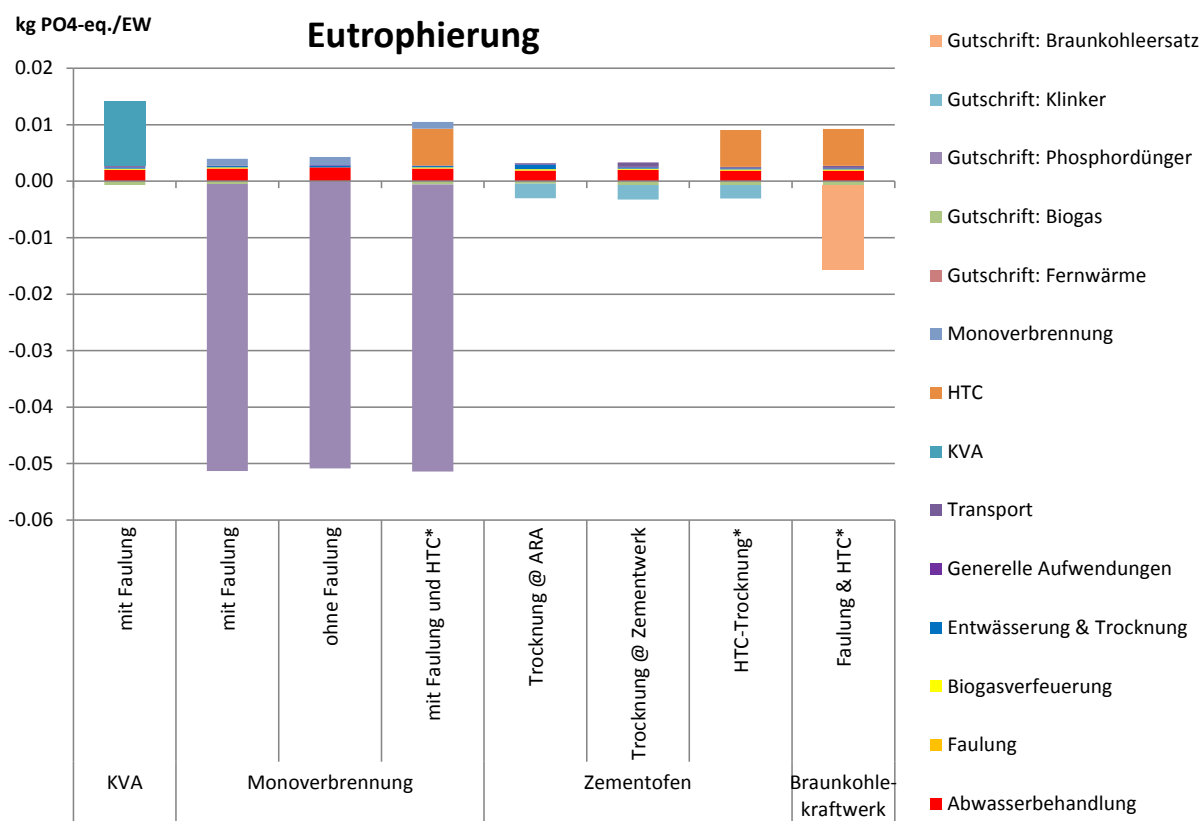


Abbildung 69: Vergleich der Eutrophierung verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

Bezüglich Humantoxizität ergeben sich die grössten Auswirkungen aus der Verbrennung von Klärschlamm in einer KVA. Dieses Resultat wird durch die Schwermetallemissionen aus der KVA-Asche und die Dioxinmissionen aus dem KVA-Verbrennungsprozess dominiert. Der Beitrag der Klärschlammbehandlung kann durch die Schwermetall- und PAK-Emissionen in der Herstellungskette des Fällungsmittels erklärt werden. Bei der Monoverbrennung dominieren die Schwermetallemissionen aus der Ausbringung des Phosphordüngers (aus Phosphorrückgewinnung), welche höher sind als diejenigen der Ausbringung von konventionellem Phosphordünger (violette „Gutschrift“). Die tiefsten humantoxischen Emissionen erreicht die Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm oder HTC-Kohle im Zementwerk oder Braunkohlekraftwerk.

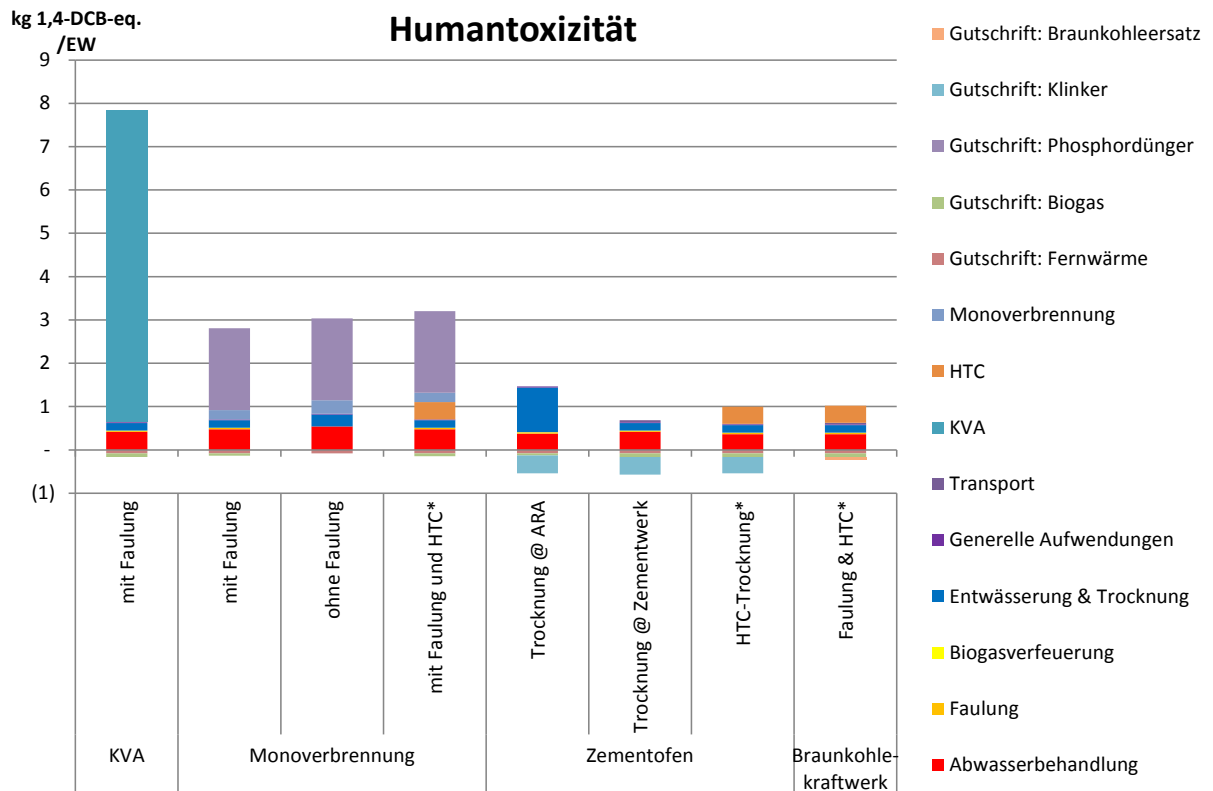


Abbildung 70: Vergleich der humantoxischen Emissionen verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

Die Resultate für die Ökotoxizitäts-Indikatoren sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 abgebildet. Bei diesen Indikatoren schneidet die Monoverbrennung deutlich schlechter ab als die anderen Verfahren, da die Anwendung von Recycling-Phosphat-Dünger höhere Schwermetallemissionen in landwirtschaftliche Böden verursacht als die Anwendung von konventionellem Phosphat-Dünger.

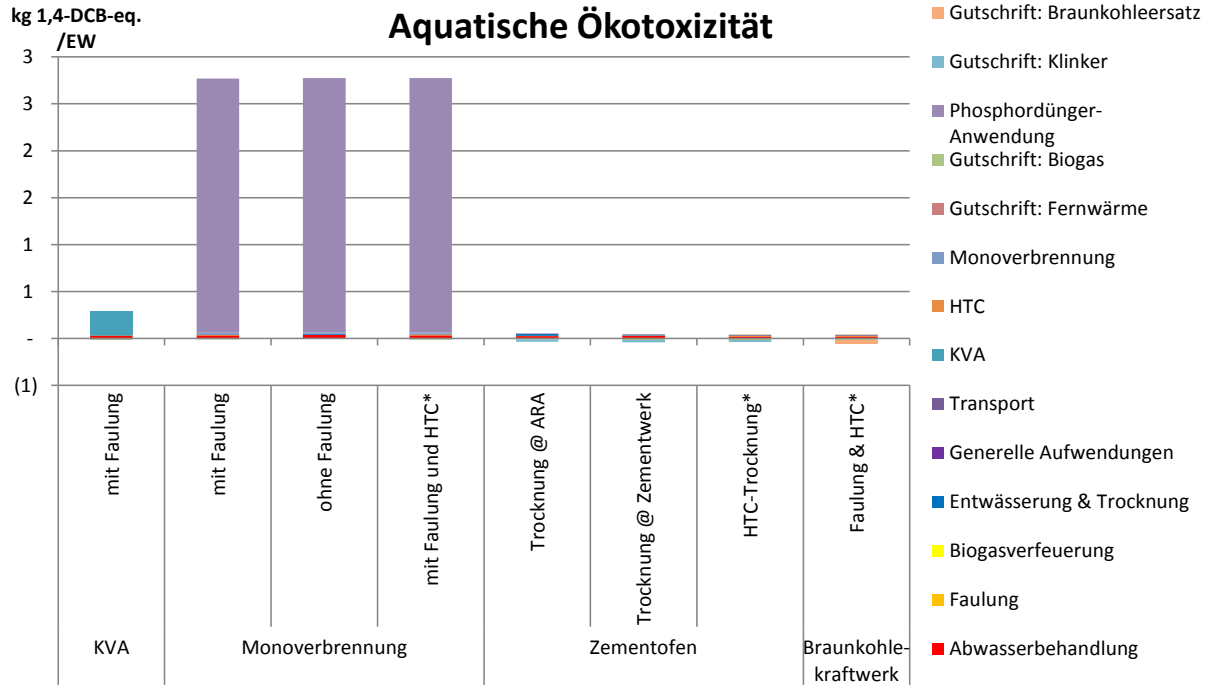


Abbildung 71: Vergleich der toxischen Emissionen in Gewässer verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

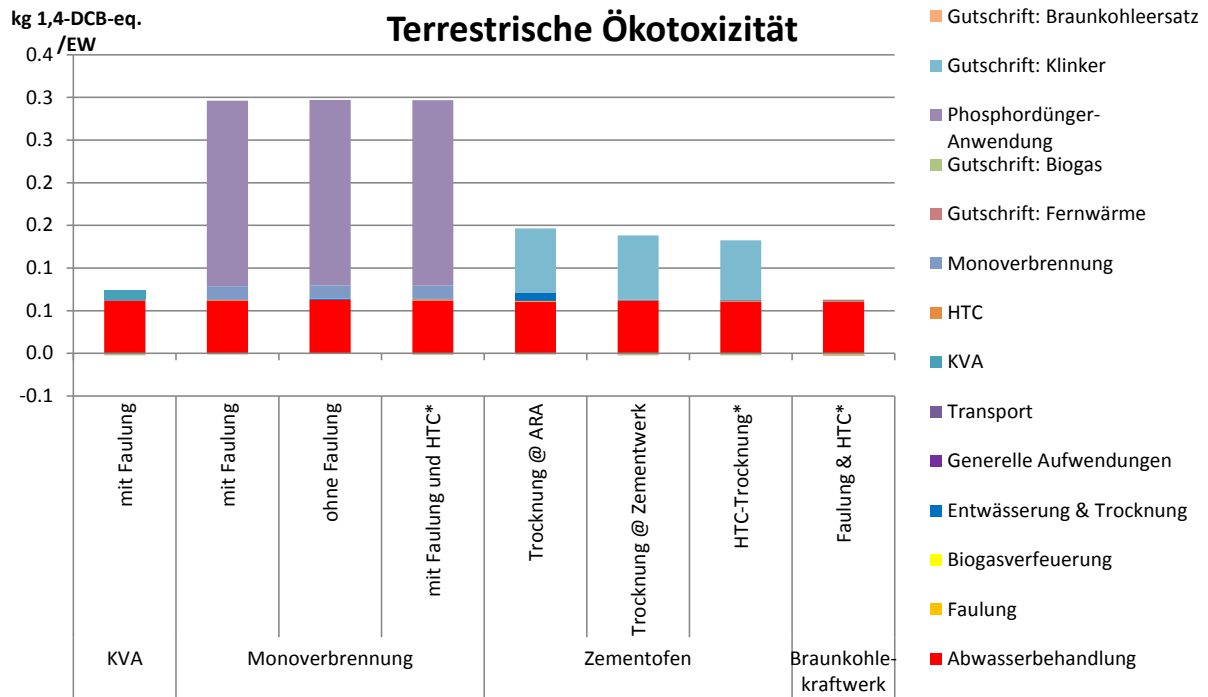


Abbildung 72: Vergleich der toxischen Emissionen in den Boden verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

Die hydrothermale Karbonisierung von Klärschlamm und die anschließende Verbrennung der HTC-Kohle in einem Zementwerk oder Braunkohlekraftwerk verursacht am wenigsten radioaktive Abfälle, da in diesem Entsorgungsweg am wenigsten Elektrizität ab Netz verbraucht wird (Abbildung 73). Die Monoverbrennung und die konventionelle Trocknung verbrauchen mehr Elektrizität als der HTC-Prozess und die Verbrennung im Zement- oder Braunkohlekraftwerk und verursachen daher mehr radioaktive Abfälle.

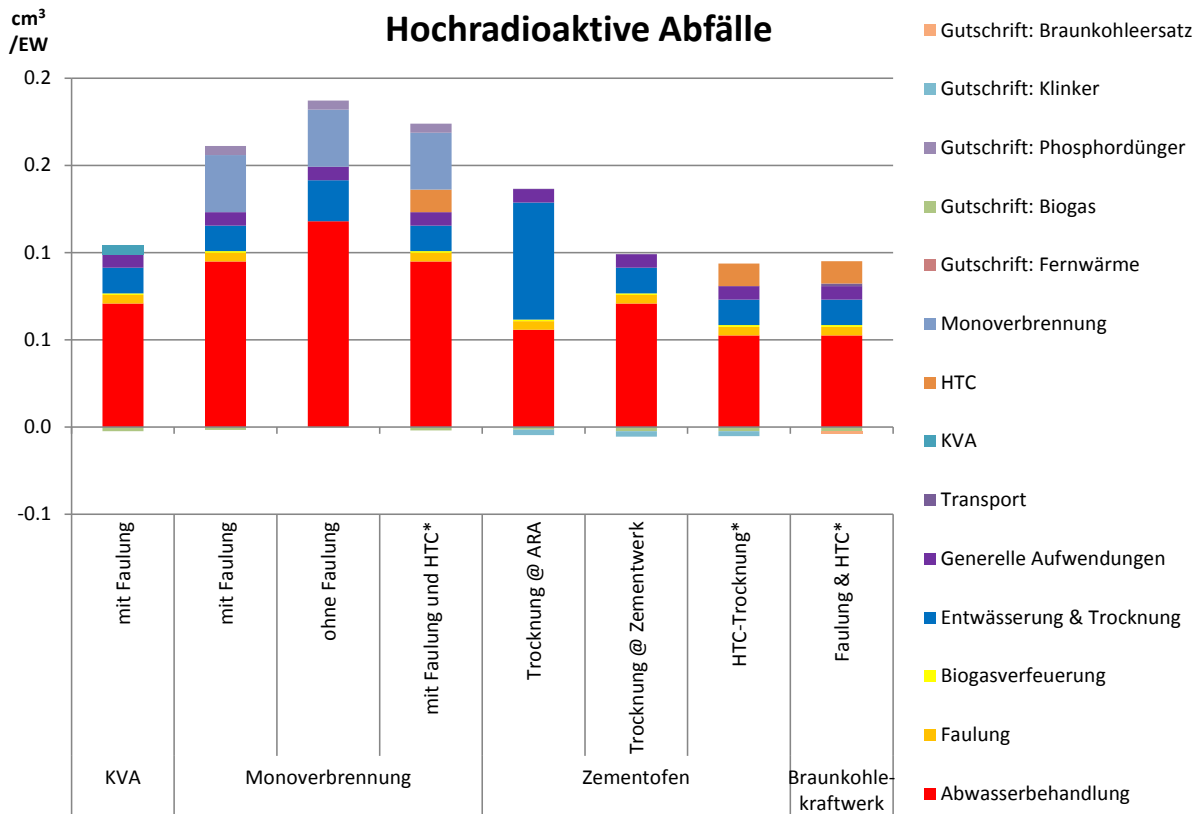


Abbildung 73: Vergleich der radioaktiven Abfälle verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

Abbildung 74 vergleicht die Umweltbelastung der verschiedenen Klärschlamm-Entsorgungswege gemäss der Methode der ökologischen Knappheit. Bei dieser Methode wird eine Vielzahl verschiedener Umweltauswirkungen berücksichtigt. Die Verbrennung von Klärschlamm in der KVA verursacht die höchsten Umweltauswirkungen aufgrund der Dioxin-Emissionen der KVA. Das beste Resultat erreicht die Monoverbrennung von getrocknetem Klärschlamm oder HTC-Kohle aufgrund der Gutschrift für die Phosphorrückgewinnung. Die Herstellung von konventionellem Phosphatdünger verursacht Phosphatmissionen in Gewässer und die Anwendung Cadmium-Emissionen in den Boden, welche durch die Anwendung von Recycling-Phosphat-Dünger vermindert werden können.

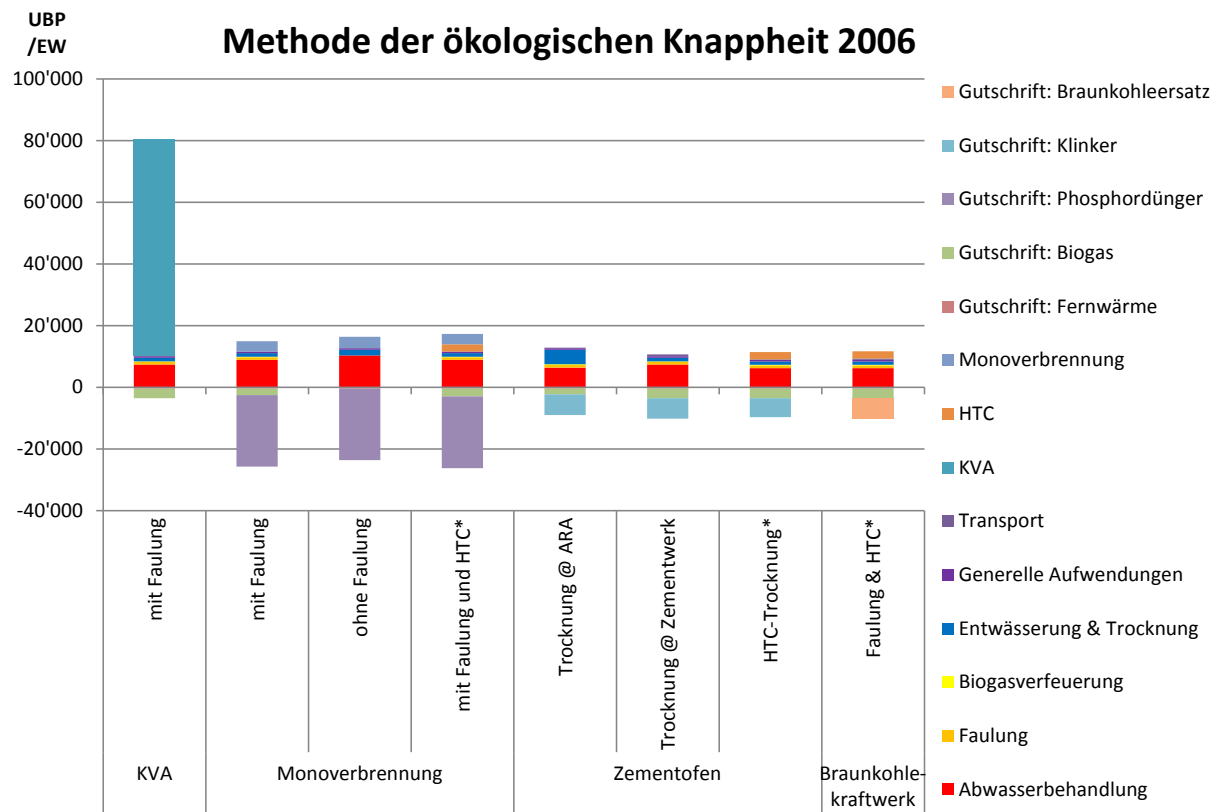


Abbildung 74: Vergleich der Umweltbelastung verschiedener Klärschlamm-Entsorgungswege gemäss der Methode der ökologischen Knappheit 2006. Die Auswirkungen der Schlammverbrennung im Zementwerk bzw. Braunkohlekraftwerk sind mit den entsprechenden Gutschriften für Klinker bzw. Strom verrechnet.

6.6. Diskussion

Die Verbrennung von Klärschlamm in einer KVA verursacht die höchsten Umweltauswirkungen bezüglich Metalle & Mineralien, Eutrophierung, Humantoxizität und der Methode der ökologischen Knappheit 2006. Die Monoverbrennung von getrocknetem Klärschlamm oder HTC-Kohle verursacht einen relativ hohen Verbrauch nicht erneuerbarer Energie, relativ hohe radioaktive Abfälle, Treibhausgasemissionen, sowie humantoxische und ökotoxische Emissionen, doch bezüglich Metalle und Mineralien, Eutrophierung sowie der Methode der ökologischen Knappheit schneidet sie aufgrund der Gutschriften für den rückgewonnenen Phosphor am besten ab. Die Verbrennung von getrocknetem Klärschlamm oder HTC-Kohle in einem Zementwerk schneidet besonders positiv ab in Bezug auf den Verbrauch von nicht erneuerbarer Energie, den Treibhausgasemissionen (Klimawandel), Eutrophierung, Human- & Ökotoxizität und radioaktiven Abfällen.

Die Unterschiede zwischen den Verfahren mit konventioneller Trocknung und der Entwässerung unter Anwendung des HTC-Verfahrens sind für die meisten Indikatoren gering. Bei der Monoverbrennung schneidet die HTC-Variante für einige Indikatoren leicht schlechter ab als die konventionelle Trocknung mit Abwärme. Im Modell Monoverbrennung von konventionell getrocknetem Klärschlamm wird der Klärschlamm mittels Abwärme aus der Monoverbrennung und dem Blockheizkraftwerk getrocknet, sodass keine fossilen Energieträger verfeuert werden müssen (ausser Heizöl bei der Aufheizphase der Verbrennungsanlage). Falls für die Trocknung Energieträger wie Erdgas oder Heizöl eingesetzt werden, ist davon auszugehen, dass die HTC-Variante für die meisten Indikatoren besser abschneidet.

In Bezug auf Treibhausgasemissionen, Metalle & Mineralien, Humantoxizität und der Methode der ökologischen Knappheit 2006 schneidet die Verbrennung von HTC-Kohle im Zementwerk etwas besser ab als die Verbrennung von Klärschlamm, welcher in der ARA getrocknet wird, jedoch etwas schlechter als die Verbrennung von Klärschlamm, welcher mit Abwärme aus dem Zementwerk getrocknet wird.

Die Verbrennung von HTC-Kohle in einem Braunkohlekraftwerk eignet sich besonders zur Reduktion von Treibhausgasemissionen, Ökotoxizität und radioaktiven Abfällen.

Der Ersatz von fossilen Brennstoffen durch HTC-Kohle und die damit verbundenen Reduktion von Treibhausgasemissionen wird auch in einer aktuellen Studie von Vogt & Fehrenbach (2012) untersucht. Sie identifizieren ein grosses Klimaschutzpotential beim Ersatz von Heizöl durch HTC-Kohle in der Stützfeuerung von Schlammverbrennungsanlagen im Bundesland Berlin. Im Rahmen dieser Studie konnte das Potential von HTC-Kohle, die Stützfeuerung von Schlammverbrennungsanlagen zu ersetzen am Beispiel der SVA Winterthur ebenfalls nachgewiesen werden (siehe Kap. 4.5.2).

Neuste Versuche zeigen, dass wenn das HTC-Verfahren mit einer Sandabscheidung durchgeführt wird, wie das beim AVA-CO₂ Prozess möglich ist, sich ein signifikanter Teil des Phosphors mit den abgeschiedenen Partikeln rückgewinnen lässt.⁵ Weil detaillierte Sachbilanzdaten zu dieser Phosphorrückgewinnung noch nicht zur Verfügung stehen, konnte in dieser Ökobilanz kein entsprechendes Szenario berechnet werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich mit einer Phosphorrückgewinnung und anschliessender energetischer Nutzung der HTC-Kohle die Umweltvorteile der Varianten mit Phosphordünger-Gutschrift und der Varianten mit energetischer Klärschlammnutzung und Ersatz von fossilen Energieträgern (zum Beispiel in Zementwerken) kombinieren lassen, um aus Umweltsicht ein optimales Resultat zu erreichen.

6.6.1. Unsicherheiten

Die Modelle zu den verschiedenen Klärschlamm-Entsorgungswegen basieren auf der Studie von Bättig et al. (2011) für den Standort der ARA REAL in Emmen. Bei der Klärschlamm-entsorgung an anderen Standorten können sich grosse Unterschiede ergeben. Die Daten, welche nicht direkt bei den in Emmen installierten Anlagen gemessen werden konnten, basieren auf theoretischen Berechnungen und Literaturangaben und sind somit mit höheren Unsicherheiten behaftet.

Die erzeugten Produkte (wie Biogas, Strom, Wärme, Phosphordünger) werden durch eine Gutschriften-Betrachtung in der Bewertung berücksichtigt. Beim Einsatz von HTC-Kohle in einem Braunkohlekraftwerk wird mit einer Gutschrift für Braunkohlestrom gerechnet. Wenn stattdessen mit einer Strom-Gutschrift aus anderen Stromtechnologien wie beispielsweise einem modernen Erdgaskraftwerk gerechnet wird, reduziert sich diese Gutschrift deutlich und

⁵ Persönliche Mitteilung, Thomas Kläusli, AVA-CO₂, Oktober 2013

die Variante der HTC-Nutzung in einem Braunkohlekraftwerk schneidet aus Umweltsicht weniger günstig ab.

Im Modell wird vereinfacht angenommen, dass die Schwermetallemissionen von der Verbrennung von HTC-Kohle sich nicht von denjenigen aus der Verbrennung von Braunkohle unterscheiden. Die Gültigkeit dieser Annahme konnte nicht überprüft werden. Jedoch zeigte eine Überprüfung der Ökobilanzresultate, dass die Schwermetallemissionen aus der Kohleverbrennung für die in dieser Studie gewählten Indikatoren nur eine untergeordnete Rolle spielen und daher die gewählte Vereinfachung gerechtfertigt ist.

Die untersuchten Verwertungswege weisen einen unterschiedlichen Grad an technischer Reife und Vollkommenheit auf. Dementsprechend ist auch die Datenqualität unterschiedlich und ein direkter Vergleich benötigt eine angemessene Berücksichtigung der unterschiedlichen Entwicklungen. Die Datenqualität von etablierten Technologien wie KVA und Zementwerk ist relativ gut, wobei die Daten von neueren Verfahren (HTC-Verfahren, HTC-Kohle Verbrennung in SVA, Braunkohlekraftwerk und Zementwerk, Klärschlamm Trocknung auf Zementwerk) auf ersten Pilotanlagen oder Konzeptstudien bestehen und die Datenqualität entsprechend tiefer ist. Die technische Machbarkeit der Verbrennung von HTC-Kohle in einem Braunkohlekraftwerk wurde nicht überprüft.

Versuche in der Schlammverbrennungsanlage Winterthur zeigen, dass beim Einsatz von HTC-Kohle in einer Monoverbrennungsanlage zumindest teilweise oder sogar vollständig auf die Verbrennung von zusätzlichen Energieträgern (Biogas) verzichtet werden kann (Kapitel 4.5.2). Dadurch reduziert sich die Umweltauswirkungen der Variante „HTC-Verfahren und Monoverbrennung der HTC-Kohle mit Phosphorrückgewinnung“ noch etwas, was zu einer noch besseren Bewertung der HTC-Technologie im Vergleich zu alternativen Technologien führen würde. Dieser Vorteil wird in der vorliegenden Ökobilanz nicht berücksichtigt.

6.6.2. Empfehlung

Durch die Anwendung des HTC-Verfahrens kann der Energieverbrauch für die Trocknung von Klärschlamm reduziert werden. Das HTC-Verfahren ist aus Umweltsicht besonders dann positiv zu bewerten, wenn folgende Massnahmen durchgeführt werden:

- Falls verfügbar, Verwendung von Abwärme für den HTC-Prozess, sonst Verwendung von biogenen Energieträgern wie Klärgas oder Holzschnittel. Die AVA-CO₂ Schweiz AG verwendet wann immer möglich Abfalldampf aus der Industrie für den HTC-Prozess. Der Einsatz von fossilen Energieträgern sollte möglichst vermieden werden.
- Reduktion der Stickstoff- und Phosphorfracht im HTC-Prozesswasser. Die Fracht wird bereits jetzt durch Nitrifikation und Denitrifikation beträchtlich vermindert.
- Einsatz von Ökostrom im HTC-Prozess. Solcher Ökostrom kann beispielsweise Vorort durch Verbrennung von Faulgas in einem BHKW produziert werden.
- Einsatz von HTC-Kohle als Ersatz von fossilen Energieträgern zum Beispiel in Zementwerken oder Braunkohlekraftwerken. Dieses Ziel wird auch von der AVA-CO₂ Schweiz AG verfolgt und aktuell werden dazu Gespräche mit führenden Zementherstellern geführt.
- Einsatz des HTC-Verfahrens in Situationen, wo durch die höhere Energieeffizienz des HTC-Verfahrens im Vergleich zur konventionellen Schlamm Trocknung der Einsatz von fossilen Energieträgern vermindert werden kann.

Falls diese Massnahmen an einem geeigneten Standort umgesetzt werden, weist das HTC-Verfahren bedeutende Umweltvorteile im Vergleich zur konventionellen Klärschlamm-trocknung auf.

6.7. Literatur

- Bättig, M., Klingler, G., Büsser, S., Frischknecht, R., Schulthess, R. v., & Küttel, P. (2011). Vergleich verschiedener Entsorgungswege des Klärschlammes aus der Region Luzern mittels Multikriterienanalyse und Ökobilanzen. (). Zürich, Uster, Luzern, Schweiz: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Kanton Luzern, Dienststelle Umwelt und Energie (uwe), Recycling Entsorgung Abwasser Luzern (REAL).
- Boesch, M. E., Hellweg, S., Huijbregts, M. A. J., & Frischknecht, R. (2007). Applying Cumulative Exergy Demand (CExD) Indicators to the ecoinvent Database. *Int J LCA*, 12(3), 181-190.
- ecoinvent Centre. (2010). ecoinvent data v2.2, ecoinvent reports No. 1-25. (CD-ROM). Dübendorf, Switzerland: Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- Escala, M., Zumbühl, T., Koller, C., Junge, R., & Krebs, R. (2013). Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale. *Energy Fuels*, 27(1), 454-460. doi: 10.1021/ef3015266
- Frischknecht, R., Steiner, R., & Jungbluth, N. (2008). Methode der ökologischen Knappheit - Ökofaktoren 2006. (No. Umwelt-Wissen Nr. 0906). Bern: Bundesamt für Umwelt (BAFU).
- Guinée, J. B., (final editor), Gorrae, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., de Koning, A., Weidema, B. P. (2001). Life cycle assessment; An operational guide to the ISO standards; Part 3: Scientific Background. (). Den Haag and Leiden, The Netherlands: Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment (VROM) and Centre of Environmental Science (CML).
- Hischier, R., Weidema, B., Althaus, H., Bauer, C., Frischknecht, R., Doka, G., . . . Nemecek, T. (2010). Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods. (CD-ROM No. ecoinvent report No. 3, v2.2). Dübendorf, CH: Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- IPCC. (2007). The IPCC fourth Assessment Report. (). Cambridge: Cambridge University Press.
- TerraNova Energy. (2013). Ultra-Entwässerung von Klärschlamm mit integrierter Nährstoff-Rückgewinnung. (). Berlin:
- Vetter, H., & Burger, S. (2006). Energetische Optimierung der Klärschlammaufbereitung. (). Bern: Bundesamt für Energie, Forschungsprogramm Elektrizität.
- Vogt, R., & Fehrenbach, H. (2012). Maßnahmenplan zur Umsetzung einer vorbildhaften klimafreundlichen Abfallentsorgung im Land Berlin. (). Heidelberg, Deutschland: Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt.