



Universität für Bodenkultur Wien

MASTERARBEIT

Hydrothermale Karbonisierung von landwirtschaftlichen Abfall- und Reststoffen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

unter Betreuung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christoph Pfeifer

Dipl.-Ing. Denis Soldo

Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik

Institut für Verfahrens- und Energietechnik

eingereicht von

Uwe Marth, BSc.

Stud. Kennz.: H 066 427/ Matr. Nr.: 1040389

Wien, 2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die folgende Arbeit selbstständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle aus ungedruckten Quellen, gedruckter Literatur oder aus dem Internet im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt übernommenen Formulierungen und Konzepte gemäß den Richtlinien wissenschaftlicher Arbeiten zitiert bzw. mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Wien, am 2017

Unterschrift:

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich fachlich und persönlich im Laufe meines Studiums unterstützt haben. Mein größter Dank gilt meiner Familie sowie meiner Freundin Tamara, die stets zu mir standen und mich in schwierigen Phasen zum Weitermachen und Durchhalten animiert haben.

Des Weiteren danke ich meinen Freunden und Studienkollegen für ihre tatkräftige Unterstützung, vor allem um neben dem stressigen Uni-Alltag auch mal abschalten zu können.

Außerdem geht mein Dank an Herrn Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Christoph Pfeifer, da er mir es ermöglicht meine Masterarbeit zu verfassen und mich im Zuge dessen stets unterstützte. In diesem Zusammenhang geht mein großer Dank ebenfalls an Dipl. Ing. Denis Soldo, der mich während der gesamten Zeit überaus kompetent für die Masterarbeit betreut hat. Ich konnte zu jeder Zeit bezüglich fachlicher Auskünfte in sein Büro platzen und er hatte stets ein offenes Ohr für meine Anliegen. Zu guter Letzt möchte ich noch den gesamten Mitarbeitern des Instituts für Verfahrens- und Energietechnik für die guten Ratschläge sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

KURZFASSUNG

Die heutzutage praktizierte, intensive Massentierhaltung führt nicht nur zur Produktion von tierischen Lebensmitteln, sondern generiert zudem ein erhebliches Ausmaß an tierischen Abfällen. Abfälle von Schweinen mit hohem Wassergehalt werden u.a. als Schweinegülle bezeichnet. Obwohl diese Materialien zunächst als Nährstofflieferant für die Landwirtschaft von Bedeutung sind, führt eine Überdüngung zu enormen umweltschädlichen Auswirkungen – u.a. Gefahr für das Grundwasser und Eutrophierung aquatischer Umweltmedien. Ähnliche Umweltgefährdungen gehen ebenso von der Ausbringung von Biogasgülle auf landwirtschaftliche Flächen aus. Die Produktion von Biogas in den dafür verwendeten Anlagen führt ebenfalls zu Abfällen, der Biogasgülle, welche einen hohen Biomasseanteil hat und deshalb rentabel genutzt werden kann. Die hydrothermale Karbonisierung (HTC) – ein Verfahren zur Verkohlung von Biomasse mit Nährstoffanreicherung von Kohlenstoff und Phosphor im Produkt - könnte zur Lösung der Probleme beitragen, da die HTC Biomasse in ein stabiles Produkt, die Hydrokohle, transferieren kann und dadurch ein Auswaschen der Nährstoffe unterbunden wird. Die Hydrokohle bindet den Kohlenstoff und fördert ebenso das Recycling des Phosphors, welcher in der Biomasse vorhanden ist. Um den Prozess der HTC besser optimieren zu können, wurden im Zuge dieser Masterarbeit die Parameter Temperatur (200°C, 240°C) und Verweilzeit (30 Min, 60 Min, 360 Min) infolge eigenständig durchgeführter Versuche, in einem vom IVET bereitgestellten HTC-Reaktor, analysiert. Die Einsatzstoffe Biogas- und Schweinegülle wurden ebenfalls auf die Eigenschaften und etwaige Differenzen untersucht. Um die Charakteristik als möglichen Zuschlagsstoff zum Prozess zu analysieren, wurde Struvit ebenso karbonisiert. Mithilfe von extern durchgeführten Elementaranalysen von CHNSO-P konnten dadurch u.a. die Kohlenstoffrecovery, Phosphorrecovery, Stickstoffrecovery sowie die für die Verkohlung bedeutenden Verhältnisse von O/C und H/C berechnet und erforscht werden. Die Recovery beschreibt das elementare Verhältnis (z.B. Kohlenstoff) vom Produkt zum Einsatzstoff. Die Temperatur und die Verweilzeit hatten im Bezug zur Massenbilanz einen sehr großen Einfluss auf die Kohlemasse, die Feststoffrecovery sowie auf die im Prozesswasser gelöste Hydrokohle. Höhere Parameter steigerten die Kohlenstoffrecovery sowie die Stickstoffrecovery der Produkte im Verhältnis zu den Einsatzstoffen in geringem Maße. Das O/C- und das H/C- Verhältnis ging bei höheren Temperaturen und längerer Verweilzeit zurück. Die Phosphorrecovery wurde bei geringen

Temperaturen und Verweilzeiten wiederum positiv beeinflusst. Der prozentuelle Phosphoranteil am Trockengewicht erhöhte sich bei Struvit von 12% auf etwa 16%. Obwohl die Parameter bei beiden Einsatzstoffen ähnliche Effekte aufzeigen, gab es größtmäßig erhebliche Unterschiede. So ergibt sich für Biogasgülle in beinahe jeder Betrachtung der Nährstoffrecovery ein höherer Wert im Vergleich mit Schweinegülle. Je nachdem welche Eigenschaften die Hydrokohle aufweisen soll, variieren die Größen der Parameter. Längere Verweilzeiten sowie eine Temperatur von 200°C ergaben zu meist den optimalen Output.

ABSTRACT

As a consequence of the intensive livestock farming today, beside the generation of animal food, a significant extent of animal wastes are produced. In the case of wet pig wastes, they are called pig / swine slurry. Although they are initially a good fertilizer for the soils and the farming, overfertilisation leads to enormous environmental damage – eutrophication for the aquatic environment or threat for the groundwater. Same environmental damage is expected from the application of biogas on agricultural areas. The biogas production leads to the generation of biogas slurry, which has a high content of biomass and can be used profitable. Hydrothermal carbonization (HTC) – a process for coalification with nutritional supplement of carbon and phosphor in the product - can be a solution for these problems, because the carbonization transfers biomass into a stable product, the hydrochar, and can prevent the washing of nutrients to the aquatic medium. The Hydrochar is binding the carbon and furthers the recycling of phosphor from the biomass. To gain the hydrothermal carbonization process to an optimal level, this master thesis analyses the parameters temperature (200°C, 240°C) and duration (30 min, 60 min, 360 min). The experiments were autonomously implemented in a HTC-reactor at the IVET. The feeds biogas and swine slurry studied in case of their properties and eventual differences. To examine the characteristic as a possible additional substance to the process, struvite was also carbonized. Through an external examined elementary analyses of CHNSO-P, the carbon-recovery, phosphor-recovery, nitrogen-recovery and for the coalification substantial O/C and H/C ratio were analyzed. The recovery explains the elemental ratio (e.g. carbon) from the product to the feed. The temperature and the duration had, relating to the mass balance of the process, a very high influence on the coal mass, the solid recovery and the hydrochar dissolved in the process water. The parameters had also a slight positive impact on the carbon-recovery, the nitrogen-recovery such as the O/C- ratio. Lower temperature and shorter duration influenced the phosphor-recovery slightly positive. Nevertheless the percentile amount on the total weight of phosphor increased from 12% to 16% for the feed struvite. Although the parameters showed similar effects for the feedstocks, in case of size there were enormous differences. Biogas slurry had in nearly every observation of the nutrient recovery higher amounts compared with swine slurry. Depending on the properties of the hydrochar, the sizes of the parameters vary. Longer residence time together with a temperature value of 200°C followed mostly to the optimal output.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Technisch / Naturwissenschaftlich

C	Kohlenstoff
CH₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO₂	Kohlendioxid
H	Wasserstoff
H₂O	Wasser
Mg	Magnesium
NH₃	Ammoniak
NH₄-N	Ammonium-Stickstoff
N₂O	Lachgas
O	Sauerstoff
PO₄	Phosphat
CSB / COD	chemischer Sauerstoffbedarf
SCOD	löslicher chemischer Sauerstoffbedarf
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
TM	Trockenmasse
TS	totale Trockensubstanz
VS	organische Trockensubstanz
GWh	Gigawattstunde
MJ	Megajoule
MWh	Megawattstunde
HTC	hydrothermale Karbonisierung
HTG	hydrothermale Vergasung
HTL	hydrothermale Verflüssigung

Formeln

$m_{FI_C_f}$	Kohlenstoffmasse des feuchten Filtrats
m_{FI_f}	Masse des feuchten Filtrats
$m_{FI_N_f}$	Stickstoffmasse des feuchten Filtrats
$m_{FK_C_t}$	Kohlenstoffmasse des trockenen Filterkuchens
m_{FK}	Masse des feuchten Filterkuchens
m_{FK_t}	Masse des trockenen Filterkuchens
$m_{FK_H_t}$	Wasserstoffmasse des trockenen Filterkuchens
$m_{FK_N_t}$	Stickstoffmasse des trockenen Filterkuchens
$m_{FK_O_t}$	Sauerstoffmasse des trockenen Filterkuchens
$m_{FK_P_t}$	Phosphormasse des trockenen Filterkuchens
$m_{K_C_t}$	Kohlenstoffmasse der trockenen Kohle
m_K	Masse der feuchten Kohle
m_{K_t}	Masse der trockenen Kohle
$m_{K_H_t}$	Wasserstoffmasse der trockenen Kohle
$m_{K_N_t}$	Stickstoffmasse der trockenen Kohle
$m_{K_O_t}$	Sauerstoffmasse der trockenen Kohle
$m_{K_P_t}$	Phosphormasse der trockenen Kohle
$m_{PW_C_f}$	Kohlenstoffmasse des feuchten Prozesswassers
m_{PW}	Masse des feuchten Prozesswassers
m_{PW_t}	Masse der trockenen Masse im Prozesswasser
$m_{PW_N_f}$	Stickstoffmasse des feuchten Prozesswassers
M_C	atomare Masse von Kohlenstoff
M_H	atomare Masse von Wasserstoff
M_O	atomare Masse von Sauerstoff
$n_{K_C_t}$	Stoffmenge von Kohlenstoff der trockenen Kohle
$n_{K_H_t}$	Stoffmenge von Wasserstoff der trockenen Kohle

n_{K,O,t}	Stoffmenge von Sauerstoff der trockenen Kohle
w_{FI,C}	Kohlenstoffgehalt des Filtrats
w_{FK,C}	Kohlenstoffgehalt des Filterkuchens
w_{FK,N}	Stickstoffgehalt des Filterkuchens
w_{FK,P}	Phosphorgehalt des Filterkuchens
w_{K,C}	Kohlenstoffgehalt der Kohle
w_{K,N}	Stickstoffgehalt der Kohle
w_{K,P}	Phosphorgehalt der Kohle
w_{PW,C}	Kohlenstoffgehalt des Prozesswassers
w_{PW,K}	anteilmäßige Kohle im Prozesswasser
R_{K,C}	Kohlenstoffrecovery der Kohle
R_{PW,C}	Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers
R_F	Feststoffrecovery
R_{K,H}	Wasserstoffrecovery der Kohle
R_{K,N}	Stickstoffrecovery der Kohle
R_{PW,N}	Stickstoffrecovery des Prozesswassers
R_{K,O}	Sauerstoffrecovery der Kohle
R_{K,P}	Phosphorrecovery der Kohle
TMA_{FK}	Trockenmasseanteil des Filterkuchens
TMA_K	Trockenmasseanteil der Kohle
TMA_{PW}	Trockenmasseanteil des Prozesswassers

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. Situation in der HTC-Forschung	3
2.1 Anfänge der HTC	4
2.2 Umwandlungspfade der thermochemischen Behandlung	5
2.3 Vergleich von Pyrolyse und HTC	7
2.4 Zukünftige Möglichkeiten und Trade-Offs der HTC	9
3. Der HTC - Prozess	11
3.1 Hauptreaktionen der HTC	12
3.1.1 Hydrolyse	13
3.1.2 Decarboxylierung und Dehydration	14
3.1.3 Aromatisierung, Kondensation und Polymerisation	14
3.2 Hauptparameter der HTC	14
3.2.1 Temperatur	15
3.2.2 Wasseranteil im Feed	15
3.2.3 Verweilzeit	16
3.2.4 pH-Wert	17
3.2.5 Druck	17
3.2.6 Partikelgröße	18
3.3 Endprodukte	18
3.3.1 Hydrokohle	19
3.3.2 Prozesswasser	19
3.3.3 Gasfraktion	20
3.4 Energiebilanz der HTC	21
4. Einsatzstoffe der HTC	22
4.1 Verwendbare Feeds für die HTC	22
4.2 Biogasgülle	24
4.2.1 Zusammensetzung der Biogasgülle	25
4.2.2 Aufkommen an Biogasgülle	25
4.2.3 HTC - Forschung mit Biogasgülle	26
4.3 Schweinegülle	27
4.3.1 Zusammensetzung der Schweinegülle	28
4.3.2 Aufkommen an Schweinegülle	29
4.3.3 HTC - Forschung mit Schweinegülle	29
4.4 Struvit	31
4.4.1 Struvit als Düngemittel	32
4.4.2 Zukünftige Perspektiven für die Struvitnutzung	33
5. Material und Methode	34
5.1 Ziel der Versuchsdurchführung	34
5.2 Versuchsplan	34
	X

5.2.1 HTC – Prozessparameter	34
5.2.2 Beschaffung der Einsatzstoffe	35
5.2.3 Versuchsmatrix	36
5.3 Reaktoraufbau	37
5.4 Ablauf der Versuche	38
5.4.1 Trennung und Aufbewahrung der Feeds	38
5.4.2 Bestimmung der Feed - Trockenmasse und Einwaage	38
5.4.3 Ausführung der Karbonisierung	39
5.4.4 Massenbestimmung, Trennung und Bestimmung der Trockenmasse	40
5.4.5 Zerkleinern der Feeds und der Kohlen	40
5.4.6 Elementaranalyse	40
5.5 Auswertung der Kennzahlen	41
5.5.1 Masse der Kohle	41
5.5.2 Kohle im Prozesswasser	41
5.5.3 Feststoffrecovery	42
5.5.4 Kohlenstoffrecovery	42
5.5.5 Phosphorrecovery	44
5.5.6 Stickstoffrecovery	45
5.5.7 Atomares O/C- und H/C- Verhältnis	46
5.5.8 Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery	47
6. Ergebnisse	49
<hr/>	
6.1 Kohlebilanz	49
6.1.1 Masse der Kohle	50
6.1.2 Kohle im Prozesswasser	51
6.1.3 Feststoffrecovery	53
6.2 Kohlenstoff	54
6.3 Phosphor	56
6.3.1 Phosphorrecovery Kohle	56
6.3.2 Phosphor-Anteil an der Gesamtmasse	59
6.4 Stickstoff	61
6.4.1 Stickstoffrecovery Kohle	61
6.4.2 Stickstoffrecovery Prozesswasser	62
6.5 Sauerstoff und Wasserstoff	65
6.5.1 O/C- Verhältnis von Biogasgülle und Schweinegülle	65
6.5.2 H/C- Verhältnis von Biogasgülle und Schweinegülle	67
6.5.3 Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery von Struvit	68
7. Diskussion	70
<hr/>	
8. Schlussfolgerung und Ausblick	74
<hr/>	
9. Literaturverzeichnis	76
<hr/>	
10. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	81
<hr/>	
11. Anhang	82
<hr/>	

1. EINLEITUNG

Durch die intensive Massentierhaltung entsteht neben den diversen tierischen Nahrungsmitteln ein hohes Aufkommen an tierischen Abfällen. Bei den produzierten Abfällen handelt es sich vor allem um tierische Exkreme und Schlämme (Dai et al., 2015). Bei der Haltung von Schweinen werden diese feuchten Abfallstoffe als Schweinegülle bezeichnet. Aufgrund der hohen Anreicherung an Nitrat in der Gülle, dient diese der Landwirtschaft als Düngemittel, im Allgemeinen auch Wirtschaftsdünger genannt. Neben dieser zunächst wichtigen Düngefunktion für die Pflanzenwelt, zeigt die Ausbringung der Gülle auch negative Effekte auf die Umwelt. In Deutschland ist in landwirtschaftlich starken Regionen der Nitratgehalt zu hoch und dies stellt somit eine Gefahr für Bäche, Flüsse und das Grundwasser dar (Ehrenstein, 2015).

Die Ausbringung von Schweinegülle in der Landwirtschaft ist auch unter dem Aspekt des überschüssigen Phosphors im Boden und dem, wie bei Nitrat, Risiko der Wasserverschmutzung eine ökologische Besorgnis. Durch eine unausgewogene Verteilung der Nährstoffe im Boden kann, durch den Verlust des Bodenphosphors hin zur aquatischen Umwelt, die Eutrophierung von Flüssen und Seen beschleunigt werden (Szögi et al., 2015).

Um Treibhausgasemissionen aus der Biogasproduktion und der Schweinehaltung sowie die Auswaschung von Nährstoffen und organischem Material in die Umwelt zu verringern, ist es von großer Wichtigkeit, eine Kreislaufwirtschaft voranzutreiben und die anfallenden Schweinegüllemengen optimal zu recyceln (Holm-Nielsen et al., 2009).

Unter diesen Umständen und Herausforderungen wird die thermische Behandlung der tierischen Abfälle als möglicher Lösungsansatz angedacht. So zeigt sich laut Dai et al. (2015), dass nach einer thermischen Behandlung von Biomasseabfall, der Phosphor in weniger löslicher Form vorliegt, verglichen zum unbehandelten Abfall. Diese Umstände können sich ebenso bei der Düngerbehandlung zeigen. Des Weiteren können durch thermische Verfahren Pathogene zerstört, Gerüche entfernt und lösliche toxische Metalle eliminiert werden.

Die hydrothermale Karbonisierung (HTC) ist eine thermo-chemische Behandlung. Infolge dessen wird aus Biomasse mittels Temperaturen zwischen 180 bis 250°C und

Verweilzeiten von Minuten bis mehreren Stunden zu einem kohlenstoff- und phosphorreichen Produkt umgewandelt. Dass bei der HTC die Anwesenheit von Wasser erforderlich ist, stellt für einige Einsatzstoffe wie Gülle einen Vorteil dar, weil diese nicht zuvor energieintensiv getrocknet werden müssen. Die bei der hydrothermalen Karbonisierung erzeugte Hydrokohle kann unterschiedliche Verwendungszwecke erfüllen. So kann die Hydrokohle bei der CO₂-Speicherung, der Energieerzeugung und als Bodenverbesserer hilfreich sein. Die hydrothermale Karbonisierung ist somit eine geeignete Methode, um unbrauchbare Biomasse einer Verwendung zuzuführen (Dai et al., 2015).

Meine Masterarbeit behandelt in den ersten Kapiteln die theoretischen Grundlagen im Zuge der hydrothermalen Karbonisierung. Infolge einer ausführlichen Literaturrecherche wird zunächst auf die Entwicklung in der HTC-Forschung eingegangen. Unterschiede zu anderen thermischen Behandlungen wie zur Pyrolyse werden ebenso aufgezeigt wie die entscheidenden Parameter für die HTC und der Charakteristik der Produkte. Als abschließendes Kapitel der Theorie wird auf die Eigenheiten der verwendeten Einsatzstoffe Schweinegülle, Biogasgülle sowie Struvit eingegangen.

Beim praktischen Teil dieser Arbeit werden mithilfe eines Druckreaktors (Fassungsvermögen 1,5 L) Versuche mit den Einsatzstoffen Biogasgülle, Schweinegülle und Struvit durchgeführt. Die Unterschiede der Stoffe werden vor und nach der hydrothermalen Karbonisierung verglichen. Es wird davon ausgegangen, dass Biogasgülle, Schweinegülle und Struvit aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung verschiedene Verhaltensweisen aufzeigen. Eine Prozessoptimierung durch Variation der Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit wird ebenso untersucht. Nach Beendigung der Versuche wird ein Vergleich der Hydrokohle mit den Einsatzstoffen mithilfe einer Elementaranalyse durchgeführt. Auf die Kohlenstoff- und Phosphorrecovery wird dabei besonderes Augenmerk gelegt.

Resultierend daraus ergeben sich folgende Forschungsfragen:

- Welchen Einfluss haben die Parameter Temperatur und Verweilzeit auf die Kohlenstoff- und Phosphorrecovery der Hydrokohle?
- Welche Differenzen ergeben sich bei der hydrothermalen Karbonisierung bei den Einsatzstoffen Biogasgülle, Schweinegülle und Struvit?

2. Situation in der HTC-Forschung

Phosphor zählt neben Stickstoff und Kalium zu den essentiellen Hauptnährstoffen der Pflanzenwelt und ist resultierend daraus unabdingbar für landwirtschaftliche Erträge. Der vorhandene Phosphor ist zu beinahe 95% in Mineralien gebunden und erstreckt sich zum Großteil auf Gebiete in Marokko, China, Russland, USA und im mittleren Osten. Sekundäre Phosphorquellen zur Substitution von Gesteinsphosphaten sind Abwasser, Klärschlamm, Wirtschaftsdünger, Gärrückstände, Komposte und Biomasseaschen. Diese Umstände veranschaulichen die Notwendigkeit der Nutzung von phosphorreichen Reststoffen und Abfällen. Phosphorrecycling kann somit zur Stärkung der Versorgungssicherheit beitragen (DBFZ, 2015).

Um die Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen zu schützen, wurde im Jahr 2012 eine Verordnung der österreichischen Bundesregierung verabschiedet. Diese untersagt im Zeitraum vom 30. November bis 28. Februar u.a. das Ausbringen von stickstoffhaltigem Handelsdünger, Gülle, Biogasgülle, Gärrückstände sowie Klärschlämmen auf Verweilzeitgrünland und Wechselwiese. Auf den übrigen agrarischen Nutzflächen besteht ein Verbot in der Zeit von 15. Oktober bis 15. Februar (§ 2 Abs 1 Aktionsprogramm Nitrat, 2012).

Bei der hydrothermalen Karbonisierung wird die vorhandene Biomasse genutzt, um unter Luftabschluss den Kohlenstoff in der produzierten Hydrokohle zu speichern. In der Biomasse ist aufgrund der Zuckerbausteine sehr viel Energie enthalten. Der Grundgedanke dabei ist letztlich an den Prozessen der Natur orientiert. Aus Biomasse entstand über die Jahrtausende - unter Luftabschluss, Temperatur und Druck – Kohle, Erdöl und Erdgas. Bei der HTC wird dieser Verkohlungs- bzw. Inkohlungsprozess innerhalb kürzester Zeit vollzogen (Antonietti, 2006).

Neben der Düngefunktion der Hydrokohle kann das Produkt nach der HTC aufgrund des höheren Energiegehalts einen ökologischen und ökonomischen Beitrag für die zukünftige Energieerzeugung leisten. Da die Hydrokohle ein klimaneutraler Brennstoff ist, kann ein positiver Einfluss der CO₂-Anreicherung in der Atmosphäre angenommen werden. Geeignete Einsatzstoffe sind feuchte Abfallstoffe, welche ansonsten entsorgt werden müssen (Ohlert, 2015).

Feuchte Abfallstoffe werden heutzutage zumeist für die anaerobe Behandlung zur Methanproduktion verwendet. Auch wenn dieser Prozess bereits etabliert und weitestgehend erforscht ist, handelt es sich dabei um einen sehr langsamen Prozess, welcher Tage und Wochen dauert. Die hydrothermale Karbonisation findet hingegen in wenigen Minuten bzw. Stunden statt. Des Weiteren sind die entstehenden Gase, Öle und Kohlen wertvolle energiereiche Produkte. Bei der thermischen Behandlung von Schweinegülle stellt die Technologie ebenso einige Vorteile für die Anwendung bei den landwirtschaftlichen Betrieben dar. Dafür werden im Vergleich geringe technische Ressourcen benötigt, die Gülle kann gut transportiert und ohne lästigen Geruch und Verschlechterung gelagert werden (Ro et al., 2009).

Als Bodenzusatz von Hydrokohle wird nicht nur die Bodenfruchtbarkeit verbessert und die Pflanzenproduktion gesteigert, es zeigen sich auch ökologische und ökonomische Vorteile. Die Anwendung der Kohle verhindert, aufgrund ihrer Adsorptionsfähigkeit ein Auswaschen der Pestizide und Nährstoffe (Ro et al., 2009).

Außerdem sind Untersuchungen publiziert, welche sich mit der Phosphorrückgewinnung aus tierischen Abfallstoffen beschäftigen. Bei Heilmann et al. (2014) wurden Kuh- sowie Schweine- und Hühnerdünger karbonisiert um die negativen Umweltbelastungen durch Phosphor zu verringern und das Phosphat für die landwirtschaftliche Anwendung zu speichern. Dabei erreichten die Autoren Phosphorrückgewinnungsraten in einem Bereich zwischen 80 bis 90%.

Neben den Anwendungen als Bodenzusatz oder zur Energieerzeugung kann die hydrothermale Karbonisierung von Siedlungsabfällen Treibhausgase reduzieren und z.B. Aktivkohle produzieren. Trotzdem stellen Siedlungsabfälle nicht die geeignetsten Einsatzstoffe bei der HTC dar (Libra et al., 2011).

2.1 Anfänge der HTC

Die Forschung über die hydrothermale Karbonisierung begann vor ungefähr 100 Jahren. Im Jahr 1913 führte Bergius erste Experimente durch, in denen er die hydrothermale Transformation von Zellulose in ein kohleähnliches Material beschrieb. Genauere Untersuchungen wurden 1932 von Berl und Schmidt durchgeführt. Bei deren Arbeiten variierten sie die Biomasse in der Anwesenheit von Wasser. Außerdem führten sie die Experimente in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 350°C durch (Titirici et al., 2007).

Von beiden wurde herausgefunden, dass durch die Anwesenheit von Wasser Zellulose hydrolysiert wird. Durch Kondensationen und Polymerisationen werden wasserunlösliche Huminsäuren gebildet, jedoch konnte keine zeitliche Reaktionsabfolge festgestellt werden. Deswegen kann zu jedem Zeitpunkt ein Edukt, Zwischenprodukt und Produkt aufgefunden werden. Von Berl wurde außerdem angenommen, dass die Zersetzung von Zellulose der Hauptgrund für die Exothermie des Prozesses ist. Ein Temperaturanstieg beschleunigt demnach die Reaktion. Nach diesen Forschungsergebnissen blieb die hydrothermale Karbonisierung unberücksichtigt, da aufgrund des großen Vorkommens an Kohle und Erdöl kein Bedarf an CO₂-neutralen Brennstoffen bestand (Ohlert, 2015).

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde von Schuhmacher et al. (1960) der Einfluss des pH-Werts auf die HTC-Reaktion festgestellt. Beim Output wurden Differenzen in der C/H/O - Zusammensetzung identifiziert. Die Verkohlung von Biomasse unter hydrothermalen Konditionen ist ein im Großteil erforschter Prozess. Bei den meisten Untersuchungen wurde jedoch das Hauptaugenmerk auf die flüssigen und gasförmigen Produkte gelegt, die Feststoffe wurden als lästige Nebenprodukte angesehen (Titirici et al., 2007). Diese Sicht der Dinge hat sich nach aktuellem Stand in die Richtung geändert, dass die Hydrokohle das Hauptprodukt und das Prozesswasser das unerwünschte Nebenprodukt ist.

2.2 Umwandlungspfade der thermochemischen Behandlung

Der Begriff „hydrothermal“ wird in der Technik als Synonym für „heißes, flüssiges Wasser unter Druck“ verwendet. Unter dem Begriff der thermochemischen bzw. hydrothermalen Verfahren werden:

- Hydrothermale Karbonisierung (HTC)
- Hydrothermale Verflüssigung (HTL) und
- Hydrothermale Vergasung (HTG) unterschieden.

Die hydrothermale Karbonisierung findet bei Bedingungen unterhalb des kritischen Punktes statt. Hydrolysereaktionen werden durch Anwesenheit von flüssigem Wasser begünstigt, sodass als Zielprodukt ein braunkohleähnlicher Festbrennstoff hergestellt wird. HTC findet zumeist bis zu einer Maximaltemperatur von 250°C und Verweilzeiten von einer bis 72 Stunden statt. Bei der hydrothermalen Verflüssigung ist das Ziel des

Prozesses die Erzeugung eines flüssigen Energieträgers. Im Vergleich zur HTC herrschen bei der HTL deutlich höhere Drücke und der Einsatzstoff wird bei unterkritischen Bedingungen in der Nähe des kritischen Punktes behandelt. Der Temperaturbereich befindet sich zwischen 300 - 350°C und dauert ab Erreichen der Temperatur nur wenige Minuten. Hydrothermale Vergasung arbeitet bei überkritischen Bedingungen und durchläuft die Phasen der Aufheizung, pyrolytischen Zersetzung und Vergasung. Die Biomasse soll dabei möglichst vollständig in ein Produktgas umgewandelt werden (Vogel, 2016).

Theegala und Midgett (2011) untersuchten die hydrothermale Verflüssigung von Kuhdünger. Der Kuhdünger, welcher bei Temperaturen von 250 bis 350°C und einer Verweilzeit von 15 Minuten behandelt wurde, konnte erfolgreich in Bio-Öl umgewandelt werden und es wurden Energieumwandlungsraten in der Höhe von 67,8% erreicht. Außerdem wurde der chemische Sauerstoffbedarf um ca. 62% verringert.

Das Hauptziel bei den drei Umwandlungspfaden ist es, die Molekülgröße der verwendeten Biomasse zu reduzieren und den Sauerstoffgehalt im Endprodukt auf einen möglichst geringen Gehalt zu bringen. Ist der Sauerstoff- zu Kohlenstoffgehalt auf einem geringen Niveau, bedeutet dies einen erhöhten Heizwert des Produkts. Abbildung 1 veranschaulicht die Reduktion des Sauerstoffgehalts und der Molekülgröße der Biomasse bei HTC, HTL und HTG. Der Anteil an Sauerstoff nimmt von der Karbonisierung über die Verflüssigung bis hin zur Vergasung stetig ab, dies bedeutet eine Erhöhung des spezifischen Energieinhalts im Vergleich zur Biomasse am Beginn. Der horizontale Balken bei der HTG, das entstehende Gas, zeigt den Bereich vom Wasserstoff bis zum Propan (Vogel, 2016).

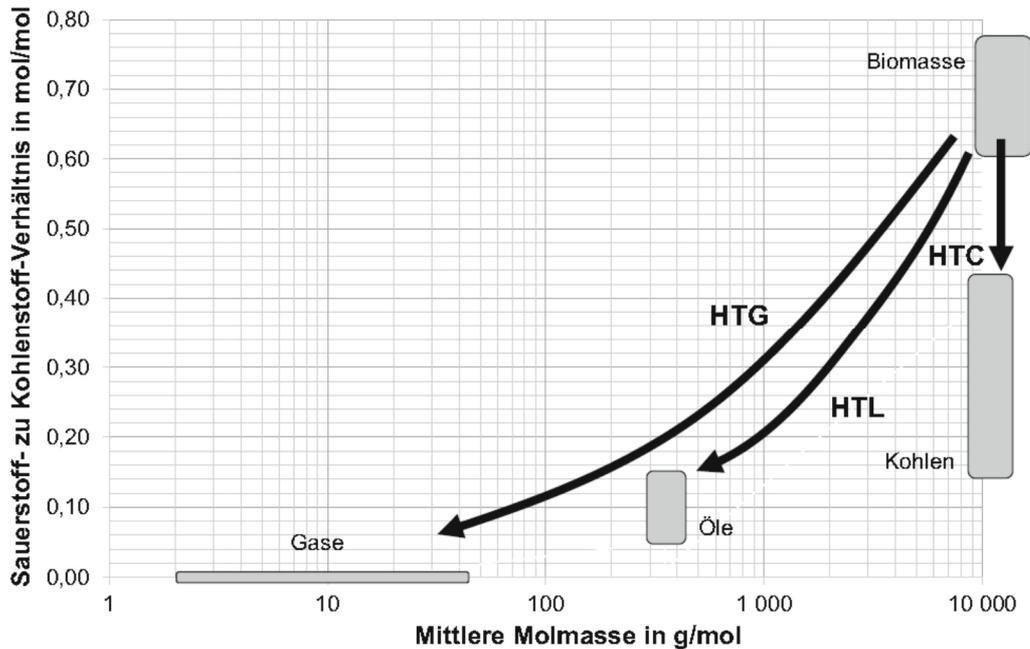


Abb. 1: Vergleich von HTC, HTL und HTG in Bezug zum O/C-Verhältnis und der mittleren Molmasse (Vogel, 2016)

2.3 Vergleich von Pyrolyse und HTC

Im folgenden Unterkapitel werden die Eigenschaften der traditionellen Pyrolyse und der HTC erläutert, um u.a. die Vorteile der HTC aufzuzeigen. Die Pyrolyse wird als trockene Pyrolyse und die HTC als nasse Pyrolyse bezeichnet. Seit langem wird die Pyrolyse von der Menschheit genutzt um Kohle zu erzeugen, weswegen diese bereits ausführlich erforscht ist. Bei der Pyrolyse wird unter Sauerstoffabwesenheit Biomasse thermochemisch abgebaut. Der Prozess wird bereits seit langer Zeit verwendet um Kohle, teer-ähnliche Substanzen, Öl sowie auch Gase herzustellen. Bei der industriellen Anwendung findet der Prozess in geschlossenen Öfen statt, diese werden über die entstehenden Gase beheizt. Das auch als trockene Destillation von Holz bekannte Verfahren indiziert zudem Methanol, Aceton, Essigsäure und andere basische Chemikalien (Libra et al., 2011).

Die Technologie der Pyrolyse kann differenziert werden durch die Reaktionszeit des Materials und der Heizmethode – elektrisch beheizt durch Mikrowellen oder Brennstoffverbrennung. Innerhalb der Reaktionszeit wird unterschieden zwischen langsamen und schnellen Pyrolyseprozessen. Die langsame Pyrolyse findet bei Temperaturen um ca. 400°C statt, das eingesetzte Material verweilt Minuten bis Tage im Reaktor.

Bei der schnellen Pyrolyse handelt es sich um wenige Sekunden bei einer typischen Temperatur von 500°C (Meyer et al., 2011).

Die hydrothermale Karbonisierung findet demgegenüber, wie in den vorigen Kapiteln bereits erwähnt, unter der Anwesenheit von Wasser statt. Der eingesetzte Stoff muss dabei die ganze Zeit unter Wasser sein, er ist zudem höheren Temperaturen und damit einhergehend höherem Druck ausgesetzt. Dies ist einer der Hauptunterschiede von HTC und Pyrolyse, er bedeutet beim Einsatz von feuchten Feeds jedoch einen Vorteil für die HTC: So müssen feuchte Abfälle, wie u.a. tierische Gülle, Klärschlämme, Biogasgülle zuvor nicht energieintensiv getrocknet werden. Bei der Produktbezeichnung haben sich in der Forschung ebenfalls die Bezeichnungen Biokohle bei Pyrolyse und Hydrokohle bei HTC durchgesetzt (Libra et al., 2011).

Bei Pyrolyse und HTC entstehen bei beiden Feststoffen, Flüssigkeiten und Gase. Die hydrothermale Karbonisierung generiert größere Mengen an Feststoffen, mehr wasserlösliche Organik und weniger Gase (hauptsächlich CO₂) als die Pyrolyse. Sowohl die Zusammensetzung wie auch die Struktur der Hydrokohle unterscheiden sich von der Biokohle. So hat die chemische Struktur der Hydrokohle eine große Ähnlichkeit mit einer natürlich entstandenen Kohle. Gemeinsamkeiten gibt es insofern, dass im Kontrast zum Ausgangsstoff bei beiden Kohlen ein geringeres H/C und O/C Verhältnis gegeben ist, was an der Entwicklung von H₂O und CO₂ während der Dehydratation und Decarboxylierung liegt. Die H/C und O/C Verhältnisse der Hydrokohle ähneln jenen von natürlicher entstandener Kohle, was impliziert, dass die Reaktionsraten der Decarboxylierung zu Dehydratation höher sind als bei der Pyrolyse. Die Hauptreaktionen werden im Kapitel 3.1 genauer beschrieben. (Libra et al., 2011).

Im Artikel von Schimmelpfennig et al. (2014) wurden die Effekte der Anwendung auf Weideland von Biokohle und Hydrokohle vermisch mit Schweinegülle untersucht. Auf diese Publikation wurde aufgrund der passenden Thematik näher eingegangen, es soll jedoch angemerkt werden, dass noch andere wissenschaftliche Arbeiten publiziert wurden. In diesem Zusammenhang wurde die Abbaugeschwindigkeit der Nährstoffe in den Boden analysiert. Unter normalen Umständen benötigt der Nährstoffabbau wenige Wochen. Die Annahme der Autoren, dass die Abbaugeschwindigkeit in der Reihenfolge Biokohle < Hydrokohle < Feed besteht, trifft zu. Das bedeutet, dass die Schweinegülle allein die schnellste Abbaugeschwindigkeit im Vergleich zur Bio- und

Hydrokohle aufweist, somit die Nährstoffe am besten dem Boden zur Verfügung stehen. Daraus ist zu erkennen, dass die Biokohle eine geringere Abbaugeschwindigkeit aufweist als Hydrokohle. Des Weiteren verringerte die Biokohle die CO₂-Emissionen im Vergleich zur konventionellen bzw. reinen Anwendung von Schweinegülle. Der Einsatz von Hydrokohle zeigte teilweise geringe negative Effekte auf das Pflanzenwachstum. Dieser Umstand wurde allerdings durch eine vorgeschaltete Inkubation mit Schweinegülle verringert, was vermutlich dem Abbau an toxischen Komponenten durch Mikroben geschuldet ist. Wenn die Kohlenstoffspeicherung das Hauptanliegen ist, erzielt die Anwendung von Biokohle die besseren Ergebnisse im Vergleich zur Hydrokohle – positive Effekte bei Treibhausgasflüssen und Pflanzenwachstum sowie sehr widerspenstig gegen Auswaschen von Nährstoffen (Stickstoff, etc.).

2.4 Zukünftige Möglichkeiten und Trade-Offs der HTC

Aus der Hydrokohle kann theoretisch Benzin, Diesel sowie chemische Grundstoffe produziert, in Mutterboden (oberste, nährstoffreiche Bodenschicht) verwandelt und, als zukünftige Vision, das Kohlenstoff – Wasser Gemisch über Brennstoffzellen zur Stromgewinnung heranziehen. Das Verfahren kann auch als Kohlenstoffspeicherung verwendet werden, da der Kohlenstoff in der Kohle gebunden wird. Die derzeitige Herstellung von Biodiesel verwendet als Einsatzstoffe hochwertige pflanzliche und tierische Fette, was für die Versorgung an Kraftstoffen nicht ausreichen wird. Größere Bedenken bestehen dabei allerdings darin, dass die hochwertigen Nahrungsmittel der hungernden Bevölkerung nicht mehr zur Verfügung stehen. Bei der hydrothermalen Karbonisierung finden nicht benötigte Biomasseabfälle eine Anwendung. Auch wenn eine Potenzialabschätzung von Biomasse schwer ist, wird Biomasse als die nachhaltigste Energiequelle angesehen. Bei der Herstellung von Biodiesel liegt der Output bei in etwa 1.300 Liter pro Hektar Ackerfläche (Antonietti, 2006).

Um den Vergleich von Biodiesel und Hydrokohle zu bewerkstelligen, wird der Energiewert berechnet. Laut Demirbas (2008) hat Biodiesel einen Heizwert von 41 MJ/kg sowie eine Dichte von 0,885 kg/l. Durch Multiplikation mit 1.300 l/ha ergibt sich ein Energieertrag von 47.170,5 MJ/ha.

Im Gegensatz sind bei der Kraftstoffherstellung mittels HTC ein Umsatz von 14 m³ pro Hektar Ackerfläche zu schätzen, da die gesamte Pflanze genutzt werden kann und nicht nur die Samen der Pflanzen (Antonietti, 2006).

Laut Coronella et al. (2014) beträgt die Energiedichte von Holzpellets nach der Karbonisierung bei 230°C in etwa 30.000 MJ/m³. Der Energieertrag von HTC-Kohle hat demnach einen Wert von 420.000 MJ/ha.

Die Reststoffe werden bei der Biodieselherstellung zu Bodendünger verarbeitet. Nicht nur das Endprodukt der Kohle zeugt von bedeutenden zukünftigen Möglichkeiten, sondern auch die während des Prozesses entstehenden Zwischenprodukte. Darunter ist vor allem Humus als wichtiges Zwischenprodukt anzusehen. Bei Untersuchungen ist es bereits gelungen aus Pflanzenmaterial mit 100%-iger Kohlenstoffeffizienz reinen Mutterboden zu produzieren (Antonietti, 2006).

Die Hydrokohle hat wie auch die Biokohle mehrere umweltbezogene Potenziale. Darunter fallen die Funktionen, dass es vereinzelt als Bodenverbesserer zur Bodenfruchtbarkeit oder, wie oben erwähnt, als Bio-Kraftstoff eingesetzt werden kann. Außerdem hat die Herstellung das Potential einen positiven Beitrag zum Klimawandel durch eine verlängerte Kohlenstoffspeicherung zu leisten. Des Weiteren führt die Anwendung im Boden zu geringeren CH₄ und N₂O Emissionen. Die Karbonisierung von Abfallstoffen kann das Abfallaufkommen reduzieren und somit die Abfallbehandlung verringern. Allerdings ist dabei festzuhalten, dass bei der Biokohle die fünf genannten Funktionen nicht zur selben Zeit erfüllt werden können. So werden bei der Verbesserung der Bodenfruchtbarkeit Abstriche bei der Erzeugung von Biokraftstoffen erfolgen müssen. Bei der Abfallbeseitigung beziehen sich die Beschränkungen auf den eingesetzten Stoff. So können biologische Abfälle durchaus zu einer verbesserten Abfallbeseitigung führen und gleichzeitig als Bodenzusatz verwendet werden (Jeffery et al., 2015).

Die Hydrokohle darf nach aktuellem Stand in Österreich nicht auf agrarischen Flächen als Düngemittel verwendet werden, da die Anwendung noch zu wenig erforscht und somit nicht in der Düngemittelverordnung aufgeführt ist (§2 Abs. 1 Düngemittelverordnung, 2004). Um die Hydrokohle als Zuschlagsstoff zur Kompostierung verwenden zu dürfen, werden ebenfalls mehr Erkenntnisse benötigt (Kompostverordnung, 2001).

3. Der HTC - Prozess

Die hydrothermale Karbonisierung ist ein hervorragender Vorbehandlungsprozess um Biomasse aufzuwerten. Unter der Anwesenheit von heißem komprimiertem Wasser entstehen drei Endprodukte – Hydrokohle, Gas und Prozesswasser. Obwohl es keine allgemeinen Größen für die Parameter gibt, variieren die Reaktionstemperaturen zumeist in einem Bereich von 180 bis 250°C, der Druck liegt über dem Sättigungsdruck, um den flüssigen Zustand des Wassers zu gewährleisten. Beim entstehenden Gas handelt es sich hauptsächlich um CO₂ und liegt in einer Größenordnung von ca. 10% der eingesetzten Biomasse. Die Hydrokohle beinhaltet zwischen 41 bis 90% der Masse und 80 bis 95% des Energieinhalts des Feedstocks. Außerdem hat die Hydrokohle eine höhere Energiedichte, ist leicht brüchig und hydrophober im Gegensatz zum Ausgangsstoff (Reza et al., 2013).

Um den HTC - Prozess zu veranschaulichen wird zumeist das van-Krevelen-Diagramm verwendet, welches die Abbildung 2 veranschaulicht. Auf der x-Achse wird das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) und auf der y-Achse von Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) angezeigt. In Abbildung 2 werden typische Bereiche von lignozellulosehaltigen Einsatzstoffen (Biomasse), Torf, Braunkohle, Kohle und Anthrazit sowie deren möglichen Reaktionswege wie Dehydratation und Decarboxylierung gezeigt. Umso weiter sich der Stoff zum Ursprung befindet, desto bessere Festbrennstoffe entstehen bzw. höhere Heizwerte werden erzielt. So bewegt sich, durch die hydrothermalen Reaktionen, die Hydrokohle vom rechten oberen Bereich, den Feedstocks, zum linken unteren Kohlebereich hin (Reza et al., 2014).

Ähnlich wie bei der Pyrolyse, finden auch bei der HTC die Reaktionsmechanismen der Hydrolyse, Dehydratation, Decarboxylierung und Polymerisation statt. Die nähere Beschreibung der Reaktionsmechanismen ist im Kapitel 3.1 zu finden. Die Hydrolyse beinhaltet eine geringere Aktivierungsenergie beim hydrothermalen Abbau von Biomasse im Vergleich zur Pyrolyse. Unter hydrothermalen Konditionen sind die Biomassebestandteile instabiler, weswegen niedrigere Temperaturen ausreichend sind (Libra et al., 2011).

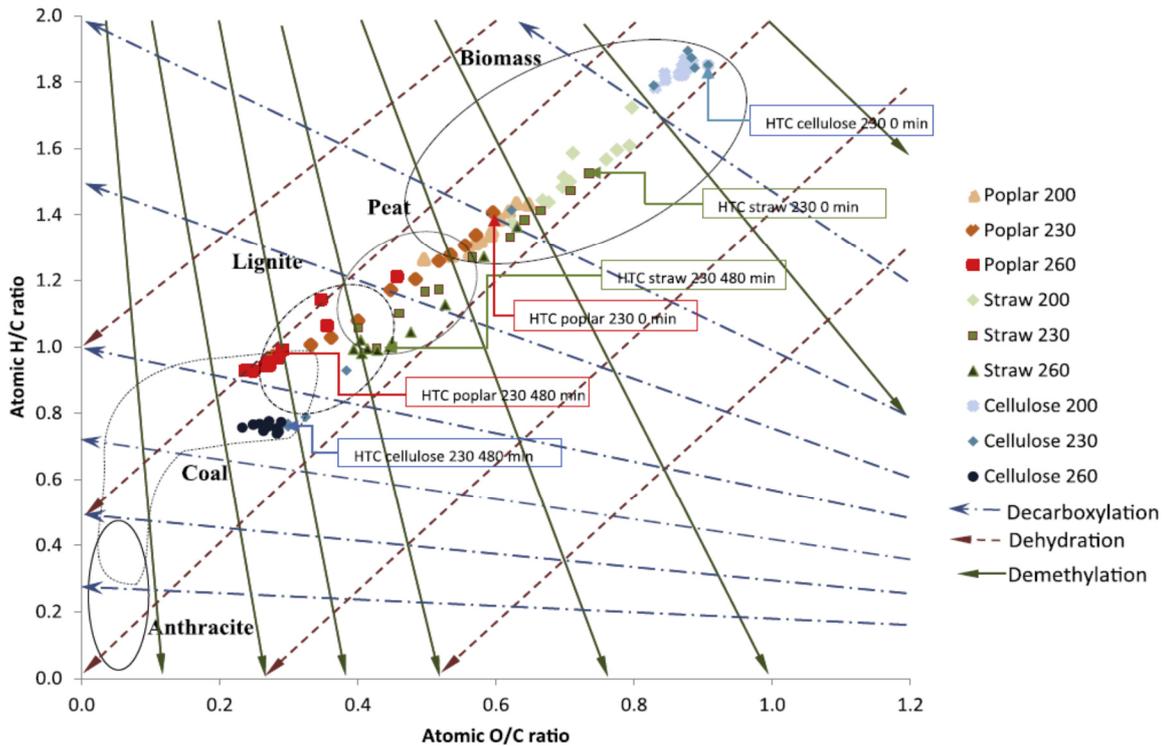


Abb. 2: van-Krevelen-Diagramm (Reza et al., 2014)

3.1 Hauptreaktionen der HTC

Die am häufigsten vorkommende erneuerbare Ressource der Welt stellt die lignozellulosehaltige Biomasse dar. Trotz des komplexen Aufbaus sind drei Hauptkomponenten zu nennen: Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Der relative Anteil von Zellulose in landwirtschaftlichen Abfällen variiert im Bereich von 20 bis 45%. Aus chemischer Sicht ist Zellulose ein lineares Polymer von Glucose. Hemizellulose besteht aus verschiedenen Zuckermolekülen und hat eine ungeordnete Struktur. Außerdem unterliegt Hemizellulose keiner erkennbaren Form und ist leicht hydrolysierbar. Lignin ist durch die strukturelle Härte und das Halten der polysacchariden Fasern gekennzeichnet (Titirici et al., 2012).

Aufgrund dieses Aufbaus von Biomasse gibt es bei der hydrothermalen Karbonisierung verschiedene mögliche Abbauewege und Produkte. In Abbildung 3 sind die verschiedenen Reaktionswege von Lignozellulose vereinfacht zusammengefasst. In den grau hinterlegten Boxen sind die wichtigsten Reaktionen dargestellt und dazwischen finden sich die diversen Zwischenprodukte sowie Endprodukte. Nachfolgend werden die Hydrolyse, Dehydration, Decarboxylierung, Polymerisierung und Aromatisierung

genauer beschrieben. Reformierungs- und Hydrierungsreaktionen finden hauptsächlich bei der HTG statt, weswegen darauf nicht näher eingegangen wird (Vogel, 2016).

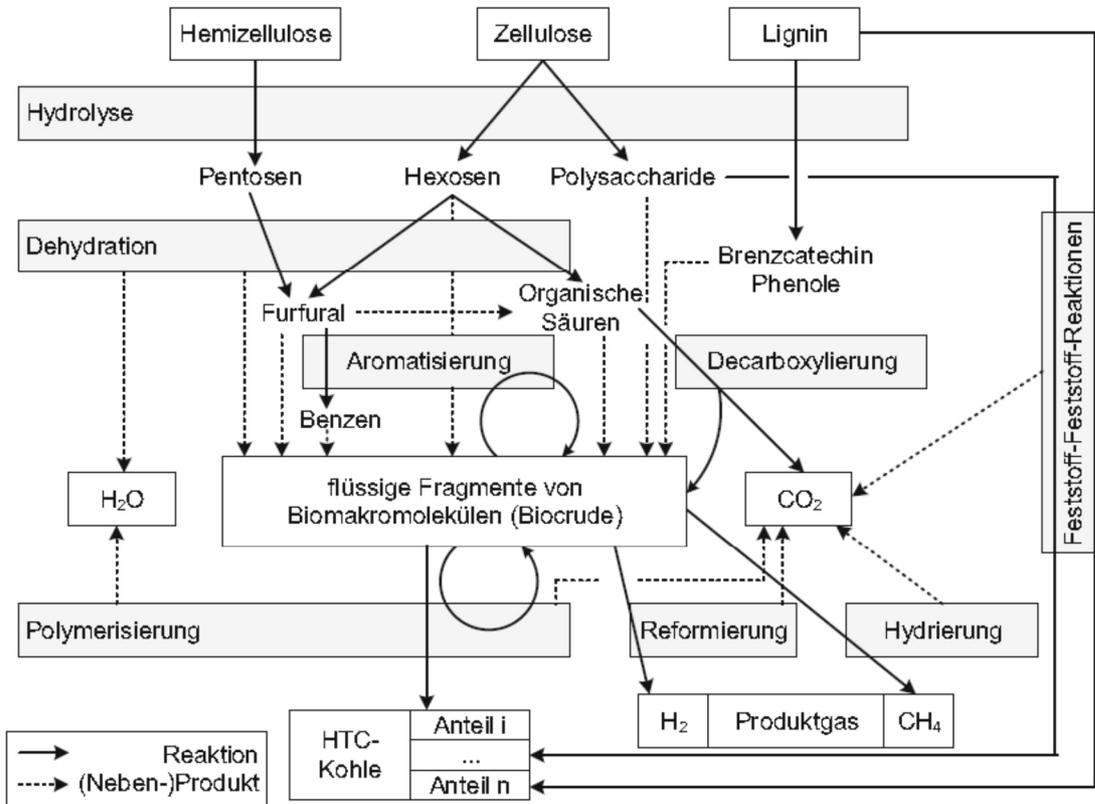


Abb. 3: Reaktionen, Zwischen- und Endprodukte der HTC (Vogel, 2016)

3.1.1 Hydrolyse

Zu Beginn der hydrothermalen Karbonisierung finden die hydrolytischen Reaktionen statt. Diese gelten als die Hauptreaktionen der Oberfläche, wobei Zellulose bzw. Hemizellulose mit dem im Reaktor vorhandenen Wasser reagiert. Das Aufbrechen der Ester- und Etherbindungen zu einer weitreichenden Anzahl von Produkten ist ein Hauptziel. Zu den Produkten zählen (Oligo-) Saccharide, welche mit fortwährender Reaktionszeit in einfache Mono- oder Disaccharide – Glucose, Fructose, Xylose – hydrolisieren. Des Weiteren kann sich die Biomasse in Pentosen sowie Hexosen umwandeln – siehe Abbildung 3. Andere Zwischenprodukte, wie 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) hydrolisieren in simple Säuren wie Lävulinsäure, Essigsäure oder Ameisensäure. Die Hydrolyse von Hemizellulose beginnt bei Temperaturen über 180°C, Zellulose ab ca. 230°C. Lignin bleibt bei der hydrothermalen Karbonisierung zumeist unverändert, da es sich sehr stabil verhält, auch bei Temperaturen zwischen 200 und 260°C. Bei höheren Temperaturen besteht jedoch die Möglichkeit, dass sich Lignin in Brenzcatechin Phenol umwandelt (Coronella, et al., 2014).

3.1.2 Decarboxylierung und Dehydration

Die Reaktionen Decarboxylierung und Dehydration können schwer separat betrachtet werden, da diese zur selben Zeit stattfinden. Dehydration als physikalischer Prozess wird als Entwässerung bezeichnet, wobei das Wasser der Biomasse während der HTC entfernt wird, geschuldet der erhöhten Hydrophobizität der Hydrokohle. Chemische Dehydration initiiert eine Abspaltung der Hydroxylgruppen. Der Umstand, dass sich der Sauerstoffgehalt während der HTC verringert, liegt an der Reduktion der Carboxylgruppen, hauptsächlich von Hemizellulose, Zellulose und Extrakten. Der Abbau der Carboxylgruppen ist ein möglicher Weg der Decarboxylierung. In der Folge bauen sich diese in Monomere wie in Abb.3 in organische Säuren (z.B. Essigsäure, Ameisensäure) oder Furfurale wie 5-HMF, Erythrose und Aldehyde ab, welche sich letztlich in CO₂ und H₂O umwandeln (Coronella, et al., 2014).

3.1.3 Aromatisierung, Kondensation und Polymerisation

Die bei der Dehydration und Decarboxylierung entstandenen Zwischenprodukte wie 5-HMF sind hochreaktive Substanzen, welche aromatisieren, kondensieren und polymerisieren können. Infolge der Polymerisation wandelt sich ein lineares Polymer (Zellulose) zu einem vernetzten Polymer, ähnlich zu Lignin, um. Die Aromatisierung und Kondensation folgen einem ähnlichen Muster wie die Polymerisation. Kondensation, Aromatisierung und Polymerisation sind sehr wahrscheinlich hauptverantwortlich für die Kohlebildung während der HTC. Durch ein Blockieren der Reststoffe in der Biomasse wird die Hydrophobizität der Hydrokohle erklärt, da dadurch Wasserzutritt und nachträgliche Hydrolyse verhindert werden (Coronella et al., 2014).

3.2 Hauptparameter der HTC

Die Bezeichnung „hydrothermal“ deutet bereits darauf hin, dass die Anwesenheit von Wasser unter einer gewissen Temperatur entscheidende Parameter bei der hydrothermalen Karbonisierung sind. So kommt es auf die Zusammenstellung der Parameter an, um drei wichtige Produkte zu generieren: Feststoffe, Prozesswasser und Gase (Reza et al., 2013).

In den nachfolgenden Absätzen werden, neben Temperatur und Wassergehalt, die entscheidenden Parameter bei der hydrothermalen Karbonisierung aufgezeigt. Einige Größen werden für die eigenen Untersuchungen herangezogen.

3.2.1 Temperatur

Die Geschwindigkeit der Reaktion von Zersetzungs- und Polymerisationen wird durch erhöhte Temperaturen merklich beeinflusst. Der Inkohlungsgrad, d.h. der maximale Kohlenstoffgehalt, erfährt infolge dessen einen Anstieg. Der Großteil der durchgeführten Verfahren findet bei maximal 250°C statt. Theoretisch können daraus dann Hydrokohlen mit 75% Kohlenstoffgehalt und einen Brennwert von 31 MJ/kg entstehen. Diese Werte sind allerdings nur bei Stoffen wie Holz (geringe Aschegehalte) möglich, da beide Werte durch den Aschegehalt vermindert werden. Bei Klärschlamm kann deswegen der Kohlestoffgehalt unter 30% sein (Vogel, 2016).

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der hydrothermalen Karbonisierung wird zu einem sehr großen Anteil von der Temperatur beeinflusst. Ab welcher Temperatur erste hydrothermale Effekte beginnen, hängt sehr wahrscheinlich vom verwendeten Feed ab. So wurden beim Einsatz von Torf erste exotherme Effekte bei einer Temperatur wenig über 100°C beobachtet. Außerdem hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Hydrolyse der Biomassebestandteile. So hydrolysiert Hemizellulose bei Temperaturen um 180°C und Zellulose größtenteils ab 220°C. Bei Lignin ist im Normalfall keine bzw. geringe Hydrolysereaktion zu erkennen. Die Viskosität von flüssigem Wasser wird durch die Temperatur dahin verändert, dass ein einfacheres Durchdringen von porösen Medien erleichtert und somit der Abbau von Biomasse verbessert wird (Funke und Ziegler, 2010).

Ghanim et al. (2016) beobachteten bei ihren Untersuchungen den Einfluss von Temperatur auf Menge, Energiegehalt und chemische Zusammensetzung von Hühnermist. Die Autoren fanden heraus, dass bei erhöhter Temperatur die Menge an Hydrokohle zurückging, während der Brennwert anstieg. Außerdem wird Chlor bei höheren Temperaturen (zwischen 250 bis 300°C) entfernt, allerdings wird unter geringeren Temperaturen die Entaschung bevorzugt.

3.2.2 Wasseranteil im Feed

Die Anwesenheit von Wasser im Reaktor hat eine entscheidende Bedeutung. Bei einigen Versuchen zeigte sich, dass die Biomasse über der flüssigen Oberfläche nicht karbonisieren konnte. Wasser als flüssiges Medium beschleunigt die Karbonisierung, jedoch kann die Biomasse ebenso in Öl karbonisieren. Außerdem handelt es sich bei

Wasser um ein gutes Wärmeübergangs- und Speichermedium, welches lokale Temperaturspitzen durch exotherme Reaktionen vermeiden kann (Funke und Ziegler, 2010).

Bei einem zu geringen Anteil von Wasser zu Biomasse und einem hohen Gasvolumen im Reaktor entstehen dadurch vapo-thermale Bedingungen. Das bedeutet, dass sämtliches Wasser verdampfen und sich im Gasraum aufhalten kann, somit liegt keine flüssige Phase mehr vor. Wenn die Wassermenge im Reaktor zu hoch ist, führt dies zu erhöhter gelöster Organik im Wasser und damit einhergehend zu Einbußen bei der Hydrokohle. Ein Massenverhältnis Wasser zu Biomasse-Trockensubstanz im Bereich von 1 bis 4 liegt bei den meisten Verfahren vor (Vogel, 2016).

In natürlichen Systemen hilft heißes Wasser als Reaktions- und Lösungsmittel sowie als Katalysator bei organischen Komponenten, um u.a. Hydrolyse, ionische Kondensation und Aufspaltung zu erleichtern. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die Anwesenheit von Wasser die charakteristischen Reaktionen der Inkohlung initiiert werden. Erhöhte Temperaturen begünstigen die Lösemitteleigenschaften von Wasser, was nun auch eine Relevanz für unpolare Komponenten darstellt (Funke und Ziegler, 2010).

3.2.3 Verweilzeit

Der Verweilzeit kommt eine nicht zu unterschätzende Bedeutung im Zuge der hydrothermalen Karbonisierung zu. Bei der HTC nach Mäkelä et al. (2015) hatte die Verweilzeit einen signifikanten Einfluss auf die Hydrokohle aus industriellen Schlammrückständen in Bezug zu Aschegehalt, Feststoffgehalt, Kohlenstoffgehalt, O/C-Verhältnis, Energieverdichtung und Energieausbeute. Jedoch war die Relevanz der Verweilzeit um drei bis sieben Mal geringer als die der Temperatur.

Die vergleichsweise langsame Reaktion findet meist zu Zeiten zwischen einigen Stunden bis wenigen Tagen statt. Beobachtungen kamen zum Schluss, dass sich bei längerer Verweilzeit des Prozesses eine Erhöhung der Hydrokohlenmenge einstellt. Begründung dieses Umstandes liegt vermutlich in der längeren Polymerisation der gelösten Stoffe in der flüssigen Phase hin zu unlöslichen Feststoffen. Bereits bei kurzen Verweilzeiten von Minuten bis zu einer Stunde wurde ein signifikant höherer Brennwert

u.a. bei Torf beobachtet, entweder durch die Ablösung von sauerstoffreichen Komponenten oder Hydrolyse der Hemizellulose, welche sehr schnell vonstattengehen (Funke und Zielger, 2010).

3.2.4 pH-Wert

Um eine natürliche Verkohlung zu simulieren, sollte für eine gute Karbonisierung im Reaktor ein saurer pH-Wert vorliegen. Wenn sich der pH-Wert im sehr sauren Milieu also unter 3 befindet, ist eine starke Beschleunigung der Karbonisierung zu beobachten. Allerdings entstehen durch die Ansäuerung Kosten und die Gefahr der Korrosion steigt, was aus verfahrenstechnischen Gründen ungünstig ist. Die Dosierung ist schwierig vorherzuberechnen, da bei der Karbonisierung CO_2 und NH_3 freigesetzt werden (Vogel, 2016).

Während der hydrothermalen Karbonisierung wird in der Literatur oftmals von einem sinkenden pH-Wert berichtet. So entstehen zudem eine Vielzahl an organischen Säuren, wo u.a. Essigsäure und Ameisensäure als Produkte identifiziert werden. In einigen Experimenten wurde bereits belegt, dass die Zugabe von Säuren einen signifikanten Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produkteigenschaften hat. Mit Blick auf die hydrothermale Verflüssigung tendiert ein hoher pH-Wert zu geringeren O/C – und H/C-Werten im Produkt und Kohle mit höherem Bitumengehalt. Unter sauren Bedingungen ist eine verbesserte Hydrolyse von Zellulose im Gegensatz zu neutralen Bedingungen zu erkennen. (Funke und Ziegler, 2010).

3.2.5 Druck

Der Anstieg der Temperatur sowie die Zugabe von Flüssigkeiten erhöhen den Druck innerhalb des Reaktors. Gefolgt nach den Prinzipien von LeChatelier geht das Reaktionsgleichgewicht zu der festen und der flüssigen Phase mit Druckanstieg über. Obwohl bei erhöhtem Druck die Dehydratation und Decarboxylierung unterdrückt werden, hat dies allerdings geringen Einfluss auf die HTC. Des Weiteren werden eingeschlossene Gase besser verdichtet und folglich leichter in Wasser gelöst (Funke und Ziegler, 2010).

Der Druck ist allerdings bei der HTC durch die erhöhten Temperaturen in einer ausreichenden Höhe vorhanden, weshalb dem Druck bei der HTC wenig Aufmerksamkeit

zukommt. Er muss nur in jener Höhe gegeben sein, dass eine flüssige Phase vorhanden ist (Vogel, 2016).

3.2.6 Partikelgröße

Laut Vogel (2016) hat aus reaktionstechnischer Sicht die Partikelgröße keinen Einfluss, da die HTC als eine langsame Umsetzung definiert ist. Für die zuverlässige Förderung und Beschickung in einem kontinuierlich geführten Prozess ist die mittlere Größe der Partikel allerdings sehr wichtig und sollte maximal 2 cm betragen.

Die Diffusion sowie die Reaktionskinetik stehen in engen Zusammenhang mit der Partikelgröße. Lignozellulosehaltige Biomasse karbonisiert von der äußeren Partikelschicht zur inneren, weshalb ein kleineres Biomassepartikel schneller vollständig karbonisiert wird. Somit stellt die Partikelgröße, vielen Publikationen zum Trotz, einen bedeutenden Parameter dar (Clementi, 2016).

3.3 Endprodukte

Am Ende der Reaktionen der hydrothermalen Karbonisierung finden sich im Reaktor ein schlammähnliches Gemisch aus HTC-Kohle und Wasser. Nach einer nachgeschalteten Entwässerung und/oder Trocknung entsteht daraus ein Wertprodukt, die Hydrokohle. Abbildung 4 veranschaulicht die Auftrennung von Biomasse in die drei Fraktionen HTC-Kohle, Prozesswasser und Gase (Glasner et al., 2011).

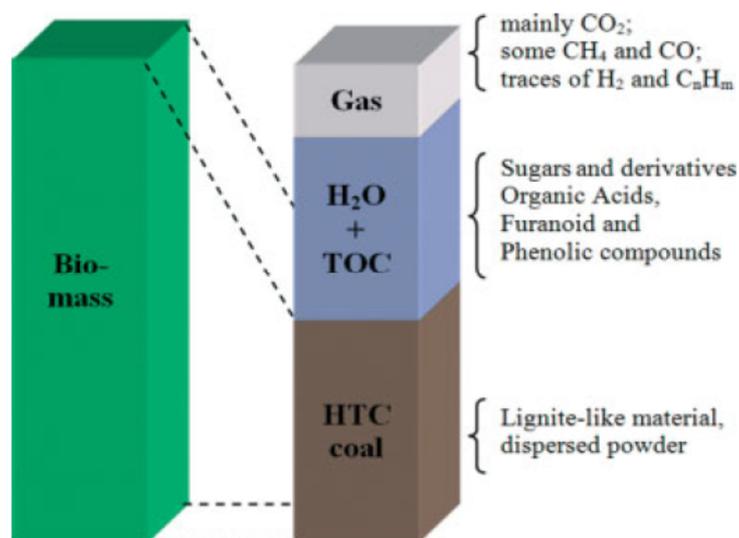


Abb. 4: Auftrennung der Biomasse (Funke und Ziegler, 2010)

Im Reaktionswasser – auch Prozesswasser genannt – sind lösliche Zwischenprodukte enthalten, welche bei einer Rückführung in den Prozess unter Berücksichtigung der Anreicherung von Mineralstoffen und Schwermetallen karbonisiert werden können (Glasner et al., 2011).

3.3.1 Hydrokohle

Der bei der hydrothermalen Karbonisierung entstehende Feststoff gleicht hinsichtlich des Kohlenstoffanteils und Brennwertes jenem von Braunkohle. Während der HTC erfährt das Produkt im Vergleich mit dem eingesetzten Stoff einen erhöhten Heizwert. So beträgt z.B. der Heizwert von Gärrest ca. 20 MJ/kg, nach der Karbonisierung erhöht sich der Wert auf ca. 27 MJ/kg (Glasner et al., 2011).

Ähnlich zur natürlichen Kohle ist ein Teil der HTC-Kohle löslich, u.a. in alkalischen Lösemitteln und Ammonium. Trotz der analogen Verhältnisse zur Braunkohle im Bezug zur Kohlenstoffbindung gibt es eine höhere Anzahl an funktionellen Gruppen in der Hydrokohle. Vor allem die sauerstoffhaltigen Gruppen zeigen höhere Werte bei neutralen bis leicht sauren Bedingungen. Die Hydrokohle hat aufgrund der Reduzierung von hydroxylen und carboxylen Gruppen eine höhere Hydrophobizität (Funke und Ziegler, 2010).

Die hydrothermale Karbonisierung des Gärrestes von Maissilage zeigt ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften und Energiegehalte wie jene von bituminösen Kohlen. Karbonisierung bei mildereren Bedingungen wird eher durch Decarboxylierung als Dehydration vorangetrieben (Mumme et al., 2011).

3.3.2 Prozesswasser

Während der hydrothermalen Karbonisierung entsteht aufgrund des hohen Gehalts im Feed, wesentlich mehr Wasser als Kohlendioxid. Dieser Umstand hat für Wasser als Löse- und Reaktionsmittel eine Relevanz. Das Prozesswasser enthält viele wertvolle organische und anorganische Chemikalien, welche oftmals verloren gehen. Durch anaerobe bzw. aerobe Behandlung kann das Prozesswasser bearbeitet werden, um den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) zu verringern, um die Belastung des Prozesswassers gering zu halten (Funke und Ziegler, 2010).

Hydrothermal karbonisierte Siedlungsabfälle (Papier- und Bioabfälle) deuten ebenfalls auf erhöhte, leicht oxidierbare Organik im Prozesswasser hin – organische Säuren wie Essigsäure. Die pH-Werte der Prozesswasser lagen unterhalb von 5,5 (Lu et al., 2012).

Prozesswasser enthält in gewissem Ausmaß wasserlösliche organische Substanzen und hat einen vorwiegend sauren pH-Wert. Außerdem sind im Prozesswasser Stickstoff und Phosphor der Biomasse sowie mineralische Bestandteile vorhanden. Größtenteils bestehen die organischen Inhaltsstoffe aus organischen Säuren und Zuckern. Mit Anstieg der Reaktionstemperatur nimmt der Anteil an organischen Säuren zu. Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) im Prozesswasser ist relativ hoch, weshalb die Reaktionsverweilzeit und die Reaktionstemperatur optimiert werden müssen. Dadurch kann eine optimale Kohlenstoffausbeute im festen Produkt erlangt sowie gleichzeitig ein geringer belastetes Abwasser produziert werden. Außerdem erscheint eine Teilkreislaufführung des Prozesswassers sinnvoll, da dadurch u.a. die Wärme des Wassers genutzt werden kann (Glasner et al., 2011).

Bei der Karbonisierung von zellulosehaltiger Biomasse beinhaltet ein umweltfreundlicher Umgang mit den anfallenden Prozesswässern ein Recycling, um Wasserressourcen zu schonen und die Abwasserbehandlung gering zu halten. Der hohe Bedarf an Wasser sowie die Heizkosten für die HTC können durch ein optimales Recycling des angefallenen Prozesswassers verbessert werden. Ein weiterer Vorteil durch den geringeren Wasserverbrauch sind die geringeren Kosten für die Abwasserbehandlung. Aufgrund dessen können Umweltschäden sowie Kosten reduziert werden (Coronella et al., 2014).

Da es sich bei Biogas- und Schweinegülle um einen feuchten Einsatzstoff (hoher Wassergehalt) handelt, stellt das Prozesswasserrecycling andere Herausforderungen als bei zellulosehaltiger Biomasse. Eine Rückführung in den HTC-Prozess wäre aufgrund des hohen Wassergehalts der Einsatzstoffe nicht sinnvoll.

3.3.3 Gasfraktion

Die Gasfraktion dient für eine sichere Prozessführung und um eine vollständige Kohlenstoffbilanz des Verfahrens zu garantieren. Die Zusammensetzung des Gases besteht zu etwa 90% aus CO₂, bei den restlichen Inhaltsstoffen sind Stickstoff sowie Kohlenwasserstoffe zu nennen (Glasner et al., 2011).

Durch das freie Volumen im Reaktor kann sich CO_2 ins Wasser lösen und somit eine gleich hohe Konzentration im Wasser vorliegen wie in der Gasfraktion. Mit steigender Temperatur sinkt die Menge an CO_2 , jedoch erhöht sich wiederum die Gasfraktion von CH_4 und H_2 . Für eine hohe Kohlenstoffumwandlung und damit einhergehend eine effiziente Kohlenstoffsequestrierung sollte die Decarboxylierung so gering wie möglich gehalten werden. Bei der energetischen Verwendung sollte die Decarboxylierung hingegen hoch sein, um den Sauerstoffgehalt zu verringern und damit den Heizwert zu erhöhen. Der verloren gegangene Kohlenstoff durch CO_2 ist in Relation zum Prozesswasser jedoch sehr gering (Funke und Ziegler, 2010).

3.4 Energiebilanz der HTC

Buttmann (2011) veranschaulicht die Energiebilanz am Beispiel einer HTC-Anlage für den Einsatzstoff Klärschlamm. Dabei wurde die Bilanzierung vom Eintrag des Klärschlammes bis zur getrockneten Kohle berücksichtigt. Als Ergebnis ergab sich eine Gesamtenergieproduktion in der Höhe von 7.260 MWh (Heizwert) an Hydrokohle. Für die angenommenen 7.200 Betriebsstunden wurden dagegen lediglich 1.700 MWh an elektrischer und thermischer Energie benötigt.

Hydrothermale Karbonisierung wird als exothermer Prozess angesehen. Bei einem exothermen Prozess wird Energie frei. Beim Feed Zellulose wird folglich der Theorie angenommen, dass in etwa 2,4 MJ/kg Wärme frei wird. Die Versuche von Funke und Ziegler (2011) ergaben allerdings deutlich geringere Werte. So zeigen die 1,07 MJ/kg für Zellulose nicht einmal die Hälfte des theoretischen Wertes, bei Holz liegt dieser lediglich bei 0,76 MJ/kg. Die Exothermie des Prozesses hat somit einen geringeren Einfluss auf die Energiebilanz des Konversionsprozesses. Aus Sicherheitsgründen muss allerdings ein adäquater Umgang gewährleistet werden, was ein sorgfältiges Design der Wärmerückführung beinhaltet, um externe Energiequellen einzusparen.

Die Höhe der Abwärme ist abhängig vom eingesetzten Feed und den Reaktionsparametern Temperatur und Verweilzeit (Libra et al., 2011).

4. Einsatzstoffe der HTC

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die möglichen Feedstocks für die hydrothermale Karbonisierung veranschaulicht. Dem folgt dann eine Beschreibung der, für die praktische Arbeit, verwendeten Einsatzstoffe Biogasgülle, Schweinegülle und Struvit.

4.1 Verwendbare Feeds für die HTC

Die hydrothermale Karbonisierung benötigt für eine adäquate Prozessführung ein gewisses Maß an Flüssigkeit. Dazu eignet sich eine Reihe von feuchten Einsatzstoffen - wie u.a. tierische Dünger, menschliche Abfälle (Fäkalien), Klärschlamm, Siedlungsabfälle sowie Algen und Reststoffe von Aquakulturen. Der Ablauf des HTC-Prozesses und die Eigenschaften der Hydrokohle werden signifikant von den Eigenschaften des Feedstocks beeinflusst. Kennzahlen wie die chemische Zusammensetzung, flüchtige und nicht brennbare Fraktion, Wassergehalt und Energiegehalt sind zu nennen. Wie bereits erwähnt, hat die Partikelgröße beim kontinuierlichen Prozess einen Einfluss (Libra et al., 2011).

Abbildung 5 veranschaulicht einen ausführlichen Überblick über die möglichen Einsatzstoffe für eine hydrothermale Karbonisierung. Erkennbar ist die große Bandbreite der einsetzbaren Feeds und neben den diversen Zwischenprodukten auch die Produktvielfalt der Hydrokohle - vom Energieträger bis zum Düngemittel (DBFZ, 2015).

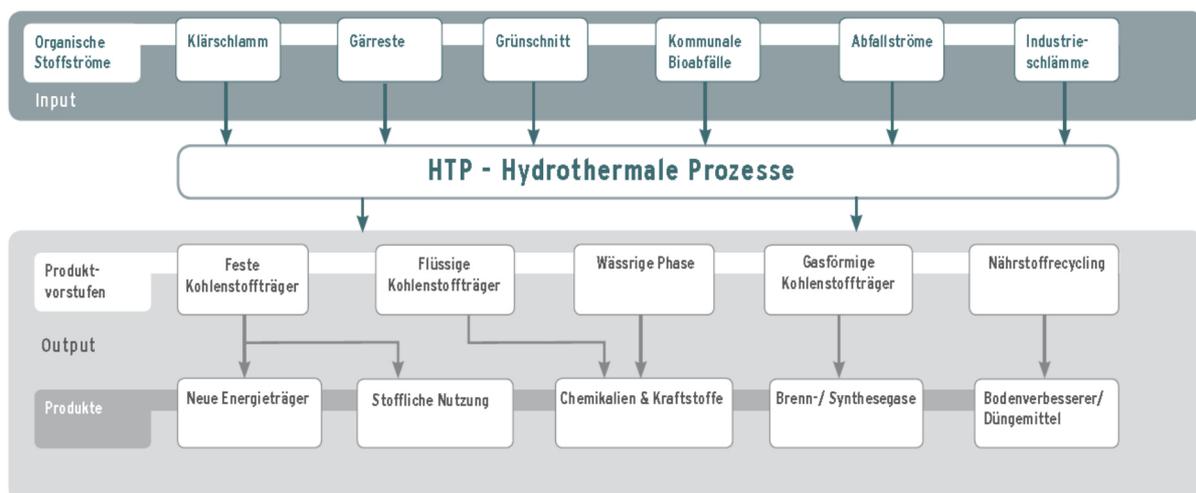


Abb. 5: Einsatzstoffe für die HTC (DBFZ, 2015)

In den USA können z.B. jährlich in etwa 176 Millionen trockene Tonnen an agrarischen Erträgen geerntet werden. Zu diesen Erträgen zählen Ernterückstände, Körner für die Ethanolproduktion, Maisfasern sowie tierische Exkremete bzw. Dünger. Die tierischen Exkremete alleine machen bereits 18% der anfallenden Mengen aus. Aufgrund der steigenden intensiven Tierhaltung über die letzten Jahre, erfährt der sachgerechte Umgang mit Tierdüngern eine enorme Bedeutung. Die Produktion von Tiergülle übersteigt den Nährstoffbedarf für die Düngung der Felder, darf in bestimmten Zeiträumen nicht auf die Felder ausgebracht werden und muss zwischengelagert werden (Libra et al., 2011).

Menschliche Fäkalien sowie Klärschlämme sind, wie in Abbildung 5 dargestellt, ein geeigneter Einsatzstoff. Beide Feeds erfahren durch die sanitären Verbesserungsmaßnahmen in Entwicklungsländern sowie durch ein intensiviertes Abwassermanagement in Industrieländern eine kontinuierliche Mengensteigerung. In der EU wird ein jährliches Aufkommen von 10 Millionen Tonnen an Trockenmasse Klärschlamm geschätzt (Libra et al., 2011).

Klärschlämme entstehen durch die physikalische, chemische und biologische Behandlung von Abwässern. Der Ursprung der Feststoffe in den Klärschlämmen variiert hinsichtlich des Anlagentyps und der Methode. Aufgrund des Schwermetallgehalts, der Pestizide und der Kohlenwasserstoffe benötigt es einer entsprechenden Dokumentation der Werte. Die physikalisch-chemische Behandlung führt zu einer erhöhten Aufsummierung von Schwermetallen (z.B. Zink, Kupfer, Cadmium), was wiederum die Anwendung auf agrarischen Flächen einschränkt (Fytili und Zabaniotou, 2008). Aktuell wird der Klärschlamm in den meisten Fällen getrocknet und dann verbrannt bzw. auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht (DBFZ, 2015).

Bei den Siedlungsabfällen für eine geeignete Karbonisierung handelt es sich u.a. um Produktverpackungen, Essensabfälle und Grünschnitt. Durch den thermochemischen Prozess können neben den herkömmlichen abfallwirtschaftlichen Praktiken Treibhausgase reduziert und z.B. Aktivkohle produziert werden. Jedoch erschwert die Heterogenität von Siedlungsabfällen die hydrothermale Karbonisierung, da durch Shreddern und Sortieren die Abfälle homogenisiert werden müssen (Libra et al., 2011).

Hydrokohle aus Siedlungsabfällen beinhaltet Kohlenstoffgehalte zwischen 28 bis 68%, bei anderen Feeds variieren die Gehalte zwischen 20 bis 78%. Das Ausmaß an Hydrokohle liegt zwischen 29 bis 63%, wobei die Karbonisierung von Papier die geringste Ausbeute und jene von Restmüll die höchsten Erträge erzielt, wobei inerte Stoffe wie Glas und Metall aussortiert werden sollten. Es muss hierbei jedoch angeführt werden, dass Papier und Restmüll nicht die idealen Einsatzstoffe für die HTC darstellen. Dehydratation und Decarboxylierung haben einen großen Anteil beim Prozess (Berge et al., 2011).

4.2 Biogasgülle

Um heutzutage Biogas zu produzieren, wird in den dafür konzipierten Anlagen die anaerobe Gärung genutzt. Dabei handelt es sich um einen komplexen Prozess, welcher in die Phasen Hydrolyse, Acidogenese (Versäuerung), Acetogenese (essigbildende Phase) und Methanogenese (Methanbildung) eingeteilt wird. Mikroorganismen der eben genannten Stufen wandeln dadurch die landwirtschaftlichen Einsatzstoffe in Biogas (hauptsächlich CH_4 und CO_2) und Reststoffe (Biogasgülle, Gärrest) um. Während der Gärung herrschen Temperaturen zwischen 40 bis 55°C und einer Verweilzeit von 3 bis 4 Wochen (Weiland, 2010).

Das entstehende Biogas besteht zu etwa 60% aus Methan und ca. 40% Kohlendioxid. Als weitere Bestandteile sind H_2 , N_2 , H_2S sowie O_2 zu nennen, diese sind jedoch nur in sehr geringem Maß vorhanden. Die Biogasgülle bzw. der Gärrest bestehen zur Hälfte, sprich zu ca. 50% aus Kohlenstoff, welcher für die HTC zur Verfügung steht (Correa et al., 2017).

Durch die anaerobe Vergärung entsteht als Nebenprodukt der Biogaserzeugung ein sehr feuchter Reststoff - Biogasgülle bzw. Gärrest. Es handelt sich dabei um eine Mischung von teilweise abgebauter Organik, mikrobieller Biomasse und anorganischen Komponenten. Während der anaeroben Behandlung wird der Großteil der labilen organischen Bestandteile abgebaut, dies führt wiederum zu einem Anstieg der Stabilität der Organik der Gülle (Albuquerque et al., 2012).

Materialien die in der Vergärung in Biogasanlagen Verwendung finden, werden in drei Stoffgruppen eingeteilt. Diese Einteilung bezieht sich auf die Herkunft sowie deren Schadstoffgehalt und dem daraus resultierenden Belastungspotenzial. Nach der Ver-

gärung entstehen letztlich die Reststoffe Biogasgülle oder Gärrückstand. Die Reststoffe der Vergärung von Flüssig- und Festmist der landwirtschaftlichen Urproduktion, darunter Mais, Zuckerhirse, Gras, werden als Biogasgülle bezeichnet. Gärrest besteht demgegenüber aus der anaeroben Behandlung aus Stoffen der Abfallverwertung. Dieser wird bis zur zulässigen Verwendung oder Verwertung auch als Abfall bezeichnet (Pfundtner, 2007).

4.2.1 Zusammensetzung der Biogasgülle

Die Trockenmasse von Biogasgülle hat einen sehr geringen Gehalt, ca. 15 %, woraus geschlossen werden kann, dass es sich um ein disperses Produkt handelt. Des Weiteren befindet sich die Gülle zumeist im leicht alkalischen pH-Wert Bereich. Im Nährstoffbereich liegt der verfügbare Stickstoff zu einem hohen Teil als Ammonium-Stickstoff in anorganischer Form vor. Das bedeutet allerdings, dass sich in dieser Form infolge der Lagerung Ammonium leicht verflüchtigen kann. Unter optimalen Bedingungen nitrifiziert $\text{NH}_4\text{-N}$ schnell im Boden, da es gut verfügbar für Pflanzen ist, jedoch kann es dadurch zu einem Auswaschen mit zusätzlichen Belastungen für das Grundwasser führen. Als Hauptelemente in der Biogasgülle sind Stickstoff, Kalium, Phosphor und Calcium zu finden (Albuquerque et al., 2012).

Biogasgülle hat des Weiteren verringerte TOC-Gehalte, einen reduzierten biologischen Sauerstoffbedarf (Faktor 5 – 13), ein geringeres Kohlenstoff zu Stickstoff Verhältnis sowie eine reduzierte Viskosität im Gegensatz zum Einsatzstoff. Der direkten Anwendung von Biogasgülle auf Feldern wird oftmals eine positive Wirkung im Bezug der verbesserten Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor nachgesagt. Experimente zeigen jedoch keinen positiven Effekt und teilweise einen negativen Effekt der Phosphorverfügbarkeit, was vermutlich am höheren pH-Wert liegt. Der Phosphorverlust an der Oberfläche tritt nicht durch Auswaschung, sondern aufgrund der sedimentgebundenen unlöslichen Form auf (Möller und Müller, 2012).

4.2.2 Aufkommen an Biogasgülle

In Österreich gibt es ungefähr 300 Biogasanlagen, die jährlich in etwa 550 GWh Ökostrom ins Stromnetz abgeben. Bei den Biogasanlagen fallen neben dem nützlichen Biogas rund 1,3 Millionen Tonnen Gülle- und Gärreste an. Die 1,3 Millionen Tonnen beziehen sich auf Biogasanlagen mit Kraft-Wärme-Kopplung. Für kommerzielle Biogasanlagen wurden keine Zahlen recherchiert (Grüner Bericht, 2016).

Aktuell wird in Deutschland zu einem großen Teil Maissilage für die Biogasgewinnung verwendet. Dieser Sachverhalt wird aufgrund der relativ kurzen Vegetationszeit, der hohen Hektarerträge, dem hohen Energiegehalt und der guten Siliereignung begründet. Zu geringen Kosten werden die höchsten Methan pro Hektar Erträge generiert. So betragen im Jahr 2012 die Flächen von Biogasmais in Deutschland in etwa 800.000 ha. Bei starker räumlicher Konzentrierung und Monokultur besteht beim Maisanbau großes Gefährdungspotenzial für Gewässer und Böden (KLU, 2013).

4.2.3 HTC - Forschung mit Biogasgülle

Erste Studien über die hydrothermale Karbonisierung von Biogasgülle aus Maissilage wurden von Mumme et al. (2011) durchgeführt. In einem 1 Liter Druckreaktor wurden bei Temperaturen von 190, 230 und 270°C sowie Verweilzeiten von 2, 6 und 10 Stunden der Einfluss der Prozessparameter sowie die Elementarzusammensetzung und Beschaffenheit der Hydrokohle untersucht. Der Sauerstoffgehalt in der Hydrokohle zeigte geringere Werte im Vergleich zur Biogasgülle, der Wasserstoffgehalt erfuhr keine nennenswerte Veränderung. Die Reaktionstemperatur hatte den größten Einfluss auf die Eigenschaften der Hydrokohle, die Reaktionsverweilzeit dagegen zeigte einen geringen Effekt. Trotz des höheren Kohlenstoffgehalts weisen die Menge und die Oberfläche der Hydrokohle eine Reduzierung auf. Die hydrothermale Karbonisierung von vergärter Maissilage führt zu Kohlen, welche ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften und Energiegehalte in der Bandbreite von bituminöser Kohle aufweisen. Im Gegensatz zu Zellulose überwiegt bei der Karbonisierung von Biogasgülle die Decarboxylierung vor der Dehydration.

Aufgrund der Eigenschaften des Prozesswassers wäre eine Kombination von HTC und anaerober Gärung durchaus denkbar. Darunter versteht sich eine Zuführung des Prozesswassers der HTC zur anaeroben Gärung. Dabei ist jedoch festzuhalten, dass nur eine gewisse Menge, welche noch optimiert werden muss, zur anaeroben Gärung zugeführt werden sollte, um ein zu feuchtes Substrat zu vermeiden. Untersuchungen zur Gärung mit rückgeführtem Prozesswasser ergaben ein Minimum von 9,6 und ein Maximum von 21,1 Liter Biogas/kg TM. Die hohen TOC – Werte im Prozesswasser der HTC tendieren dazu, die Methanmenge bei der anaeroben Gärung zu erhöhen. In diesen Untersuchungen wurde die rückgeführte Prozesswassermenge nicht explizit an-

gegeben. Somit kann die anaerobe Vergärung, neben der Rückführung des Prozesswassers in den HTC-Prozess, eine weitere Möglichkeit des Prozesswasserrecycling darstellen (Oliviera et al., 2013).

4.3 Schweinegülle

Schweinegülle wird in Österreich unter dem Begriff „tierische Nebenprodukte“ in der Kategorie 2 aufgeführt. Dabei handelt es sich um Nebenprodukte tierischen Ursprungs, die nicht für den menschlichen Verzehr geeignet sind. Schweinegülle stammt nicht aus dem Risikobereich, betrifft allerdings eventuell tierseuchenrelevante Herkunft oder Kontaminationen. Wenn die Gülle im Rahmen des landwirtschaftlichen Betriebs anfällt und unmittelbare, zulässige Verwendung in der landwirtschaftlichen Praxis findet, bedarf sie keiner Sammlung, Lagerung, Beförderung und Behandlung im Sinne als Abfall (BMLFUW, 2011).

Die Überdüngung durch tierischen Dünger kann verschiedene Umweltprobleme hervorrufen. Neben dem Ausstoß von Treibhausgasen und Geruchsbelästigungen, werden Pathogene und Ammonium ausgestoßen und führen über die Auswaschung von der Ackeroberfläche zur Anreicherung von Stickstoff und Phosphor im Grundwasser (Libra et al., 2011).

Weitere Aufmerksamkeit beim nachhaltigen Umgang mit Schweinegülle kommt der Lagerung zu. Während der Lagerung besteht die Möglichkeit, dass Stickstoff durch Auswaschung von Nitrat (NO_3) sowie durch Emissionen von Ammonium (NH_3) und Lachgas (N_2O) verloren gehen (Thorman et al., 2007).

Die nachhaltige und optimierte Behandlung von Schweinedünger – mit Blick auf Rückführung auf Organik, Phosphor und Stickstoff – kann ökologische und landwirtschaftliche Vorteile bringen (Karakashev et al., 2008).

Die hydrothermale Karbonisierung der überschüssigen tierischen Exkrememente stellt eine nützliche Managementalternative dar. Neben potenziellen ökologischen Vorteilen wie die Produktion einer nährstoffreichen Kohle und der Einsparung der Energiekosten für die Trocknung der Exkrememente, führt die adäquate Behandlung, aufgrund der wertvollen Hydrokohle zu Einkommenssteigerungen für die Landwirte. Ohne hydrothermale Karbonisierung gehen aufgrund der Überdüngung bzw. der längeren Lagerung der Schweinegülle wichtige Bodennährstoffe (z.B. Phosphor, Stickstoff) verloren und

können im Fall der Bodenauswaschung Probleme für das Grundwasser darstellen. Aufgrund der Karbonisierung werden die tierischen Exkremente zu einem kohlenstoffreichen Produkt umgewandelt und besser lagerfähig gemacht. Außerdem besteht die Möglichkeit durch die gleichzeitige Behandlung von Tierdüngern und Rückständen der Ernteproduktion die Nährstoffe der beiden in einer nährstoffverdichteten Kohle zu vereinen. Dies stellt neben dem Nutzen für die Nährstoffrückführung und Bodenbefeuchtung ein großes Potenzial für ein nachhaltiges Nährstoffrecycling dar (Libra et al., 2011).

4.3.1 Zusammensetzung der Schweinegülle

Die Fütterung von Schweinen führt zu nassen Abfallstoffen mit einem hohen Wassergehalt (ca. 90%), welche aus Exkrementen, Urin, unverdauten Nahrungsmitteln und Wasser bestehen (Libra et al., 2011).

Dünger haben üblicherweise einen hohen Anteil an Organik, welcher charakteristisch ist für den Geruch, die Pathogene, Hormone sowie die lebensnotwendigen Nährstoffe Phosphor und Stickstoff. Durch die Fütterung erhalten die Tiere in etwa 50% an Stickstoff, Phosphor und Schwefel. Stickstoff wird hauptsächlich durch die Harnsäure im Urin und als organischer Stickstoff in den Fäkalien abgesondert. Unverdauter Phosphor aus z.B. Getreidekörnern kann als Phytinsäure ausgeschieden werden (Ekpo et al., 2016b).

Die durchschnittlichen Parameter von Schweinegülle sind in Tabelle 1 veranschaulicht. Der pH-Wert deutet darauf hin, dass sich Schweinegülle im neutralen bis leicht alkalischen Bereich befindet. Des Weiteren sind die Parameter totale Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (VS), chemischer Sauerstoffbedarf (COD) und löslicher COD (SCOD) angeführt. Der Gehalt an Ammonium - Stickstoff liegt in der Höhe von ca. 4,80 g/L. Phosphor und Phosphat – Phosphor wird Tabelle 1 als 2 Werte angegeben, da das Phosphat eine Verbindung darstellt, welche u.a. als Düngemittel fungiert. Phosphor beschreibt lediglich den elementaren Durchschnittswert in der Schweinegülle. Phosphat- Phosphor hat einen Wert von 0,40 g/L. (Karakashev et al., 2008).

Tab. 1: durchschnittliche Parameter von Schweinegülle (Karakashev et al., 2008)

Parameters	Unit	Average value \pm SD for raw manure
pH	–	7.09 \pm 0.10
TS	g L ⁻¹	48.00 \pm 1.80
VS	g L ⁻¹	36.00 \pm 2.00
COD	g L ⁻¹	70.00 \pm 6.30
SCOD	g L ⁻¹	26.00 \pm 3.10
N-NH ₄ ⁺	g L ⁻¹	4.80 \pm 0.70
N	g L ⁻¹	5.60 \pm 0.10
P	g L ⁻¹	1.6 \pm 0.05
P-PO ₄ ³⁺	g L ⁻¹	0.40 \pm 0.02

Die Eigenschaften der Schweinegülle variieren je nach Jahreszeit und der eingesetzten Fütterung. Schweinedünger beinhaltet einen Großteil an Proteinen und Lipiden, dies erklärt die hohen Stickstoff- und Phosphorgehalte (Ekpo et al., 2016b).

4.3.2 Aufkommen an Schweinegülle

Da die Daten über die anfallenden Mengen an Gülle variieren, wird hier der Gesamtanfall an Wirtschaftsdünger in Österreich angeführt. Somit kann bei der Menge an Wirtschaftsdüngern - bestehend aus Rindergülle und –mist, Schweinegülle und – mist, Geflügel- und Pferdemit – von ca. 33 Millionen Tonnen ausgegangen werden. Bei einem durchschnittlichen Trockenmassegehalt von 10% würde dies 3,3 Millionen Tonnen Trockenmasse entsprechen (Kalt und Amtmann, 2014).

Einer anderen Studie zufolge stehen in Österreich in etwa 25 Millionen Kubikmeter an flüssigem Wirtschaftsdünger zur Verfügung. Unter diesen 25 Millionen wird unter Berücksichtigung der einzelnen Tierkategorien und dem Wirtschaftsdüngersystem von rund 5,3 Millionen Kubikmeter Schweinegülle pro Jahr ausgegangen. Da die Schweinegülle einen geringen TM-Gehalt aufweist, wird diese in der Praxis kaum noch zusätzlich mit Wasser verdünnt (Pöllinger und Amon, 2011).

4.3.3 HTC - Forschung mit Schweinegülle

Der Ertrag an Hydrokohle bei der HTC von Schweinegülle wird positiv von steigender Feststoffmenge und negativ von erhöhter Temperatur beeinflusst. Kohlenstoffgehalte weisen einen positiven Zusammenhang mit steigender Temperatur und prozentueller

Trockenmasse auf, jedoch verringern längere Reaktionszeiten die Werte. Ebenso verhält es sich beim Phosphorgehalt der Hydrokohle, wobei hier die erhöhte Trockenmasse zu einer Reduzierung führt. Für eine beinahe optimale Phosphorrückgewinnung waren die Parameter 225°C, 2 Stunden und 10% Feststoffe verantwortlich (Heilmann, et al., 2014).

Die Phosphorextraktion zeigt eine Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und pH-Wert der Schweinegülle. Höhere Temperaturen verringern die Phosphorrückgewinnung. Die Stickstoffrückführung wiederum wird mehr von der Temperatur als vom pH-Wert beeinflusst. Saure Bedingungen, vor allem die Zugabe von Schwefelsäure, begünstigen die Phosphorrecovery. Die Phosphorrecovery ist eine Kennzahl welche angibt, wieviel Phosphor sich in der Hydrokohle im Vergleich zum eingesetzten Feed befindet. Die Formel zur Berechnung findet sich im Kapitel 5.5.5 (Formel 5.10). Im Prozesswasser findet sich ein signifikanter Grad an organischem Stickstoff, der während der HTC entsteht (Ekpo et al., 2016).

In einer Studie von He et al. (2000) wurde die hydrothermale Verflüssigung (HTL) von Schweinegülle untersucht. Ziel war, neben der Reduzierung des Abfalls auch, die Produktion eines Öls. Die Ausbeute betrug bei einer Temperatur von 295°C, 9,1 MPa und einer Verweilzeit von 120 Minuten ca. 70,2% der flüchtigen Feststoffe des Feedstocks, d.h. dass sich 70,2% des Feststoffs in Öl transferiert hat. Das H/C –Verhältnis hatte einen Wert von 1,53 mol/mol. Die Qualität hatte große Ähnlichkeit mit jenem Öl aus der Pyrolyse von Biomasse.

Die hydrothermale Verflüssigung führt zu einer geringeren Viskosität, zu einem geringeren pH-Wert, einem niedrigeren Feststoffgehalt und einem erhöhten Wasserstoffgehalt. Außerdem werden durch die HTL die meisten organischen Säuren eliminiert (Xiu et al., 2011).

Da bisher noch weniger Informationen über die hydrothermale Karbonisierung von Schweinegülle vorhanden sind, wird hier auch der Einsatzstoff Kuhdünger betrachtet. Aus diesem Grund wird auf die Publikation von Reza et al. (2016) näher eingegangen. Die Massenbilanz der festen Kohle, des Prozesswassers und der Gase zeigen Unterschiede je nach Variation der Prozessparameter. Durch steigende Reaktionstemperatur sinkt die Menge an Hydrokohle. Bei einem Biomasse-Input von 100 g entstehen bei 260°C und 5 Minuten Verweilzeit ca. 48 g Hydrokohle, bei 180°C jedoch beinahe die

doppelte Menge mit 93 g. Die Verweilzeit besitzt eher bei geringeren Temperaturen einen Effekt auf das Aufkommen. Während der Hydrolyse reagiert das Wasser mit Fasern und begünstigt die Zuckerspaltung. Dies indiziert die Hydrolyse als die Hauptreaktion gegenüber den anderen Reaktionen. Der pH-Wert des Prozesswassers befindet sich im sauren Bereich, hat gegenüber der HTC von lignozellulosehaltiger Biomasse jedoch einen höheren pH-Wert. Durch die höhere Reaktionstemperatur steigen die Gehalte an Stickstoff und Phosphor im Prozesswasser, längere Verweilzeiten erhöhen ebenfalls den Phosphorgehalt. Die Verwendung des Prozesswassers als Dünger stellt aufgrund des hohen Ammonium-Stickstoffs eine Option dar. Jedoch müsste der totale Stickstoff besser konzentriert werden und die optimale Konzentration, angesichts der nachteiligen Zwischenprodukte (z.B. Furfurale, HMF), noch genauer erforscht werden (Reza et al., 2016).

4.4 Struvit

Um die landwirtschaftliche Produktion zu sichern, spielen Dünger eine entscheidende Rolle, im Speziellen stellt dabei Phosphor einen nicht substituierbaren Rohstoff dar. Aufgrund ihrer Reaktivität mit anderen Elementen ist die Pflanzenverfügbarkeit oftmals eingeschränkt, was eine externe Zufuhr zur Folge hat. Wie bereits erwähnt, ist Phosphor zum Großteil in Phosphatgestein gebunden und das Vorkommen auf wenige Länder begrenzt. Diese globalen Reserven sind aufgrund der steigenden weltweiten Nachfrage mit einer essentiellen Unsicherheit in den nächsten Jahren behaftet. Aus diesem Hintergrund stellt Phosphorrecycling eine entscheidende Rolle dar. Struvit kommt bei der Phosphorkonservierung, der Bindung von Phosphor an ein nährstoffreiches Produkt, eine wichtige Bedeutung zu. Unter chemischen Aspekten ist Struvit auch als Ammonium-Magnesium-Phosphat-Hexahydrat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) geläufig (Kataki et al., 2016 a).

Die Konzentrationen von Magnesium (Mg^{2+}), Ammonium (NH_4) und Phosphat (PO_4^{3-}) liegen bei Struvit in äquimolarer Form vor. Oftmals ist Struvit ein unerwünschtes Mineral, welches häufig bei tierischen Abfallmanagementsystemen gebildet wird. Bei der Abwasserbehandlung bedeutet die Formation von Struvit einen problematischen Aspekt, da dies zu Blockaden in den Abwasserrohren führen kann (Beal et al., 1999).

Mögliche Feedstockquellen für die Fällung und Rückgewinnung von Struvit können in drei Gruppen eingeteilt werden: landwirtschaftliche Abfälle, Siedlungsabfälle und gewerbliche Abfälle. Durch den Behandlungsbedarf sowie des Überschusses der Einsatzstoffe ist die Struvitrückgewinnung möglich. Tierische Dünger und Urin werden zu den landwirtschaftlichen Nebenprodukten gezählt und repräsentieren eine potenzielle Phosphorquelle. Landwirtschaftliche Abfälle sind aufgrund des Überschusses und als kostengünstiger Feed sehr geeignet für die Struvitrückführung. Erfolgreiche Rückführungen aus Rinder- (Shen et al., 2011), Schweine- (Zhang et al., 2012) und Geflügeldünger (Yetilmezsoy und Sapci-Zengin, 2009) sowie Rinderurin (Prabhu und Mutnuri, 2014) wurden bereits publiziert. Auch wenn die Dünger reich an Phosphor und Ammonium sind, variiert die tatsächliche Zusammensetzung zwischen den Tierarten, den Zuchtbedingungen und der Düngerbehandlung (z.B. Lagerung). In Schweinegülle liegt die totale Phosphor-Konzentration in einer Spanne von 90 bis 200 mg/L, jedoch ist die tatsächliche Verfügbarkeit oftmals in einem niedrigen Bereich (Kataki et al., 2016 b).

4.4.1 Struvit als Düngemittel

Durch das derzeitige System werden den tierischen Abfällen in etwa 40% der Phosphorverluste zugerechnet. Milchkühe produzieren zwischen 102 bis 119 Liter Dünger pro Tag. Der globale Viehbestand beträgt ca. 65 Milliarden, wobei das riesige Potenzial der Phosphorrückführung zu erkennen ist (Tao et al., 2016).

Verglichen mit herkömmlichen Düngemitteln, bietet Struvit unter speziellen Bedingungen ausgezeichnete Düngerqualitäten. Zu den Qualitäten zählen die geringe Löslichkeit sowie das Vorhandensein von Stickstoff und Phosphor. Das aus der Abwasserbehandlung stammende Struvit verfügt im Gegensatz zum Struvit aus Phosphatgestein über einen geringeren Schwermetallgehalt. Struvit erfüllt, als weiteren wichtigen Aspekt, die Anforderungen an Stickstoff, Phosphor und Kalium mancher Pflanzen (Doyle und Parsons, 2002).

Als Dünger mit langsamer Freisetzung kann Struvit die Produktivität der Ernte erhöhen. Mit Blick auf die Abfalldeponierung bringt die Extraktion der Nährstoffe ökologische Vorteile mit sich. Die Phosphorrecovery aus Klärschlamm kann zu einer Mengenreduktion von Schlämmen führen. Eine geeignete Integration des Recyclingprozesses in bestehende Abfallwirtschaftssysteme kann zur kosteneffizienten Rückführung von

Nährstoffen führen und im weiteren Sinne den Phosphorkreislauf schließen. Kommunale Abwässer werden aktuell am öftesten für Struvitrückgewinnung verwendet. Landwirtschaftliche Abfallstoffe wie Wirtschaftsdünger repräsentieren die aussichtsreichsten und zugänglichsten Einsatzstoffe für die Struvitrecovery. Bereits im Jahr 1857 wurde Struvit als Pflanzendünger eingesetzt. Der Phosphorgehalt von Struvit liegt prinzipiell in einem Wertebereich von 11 bis 26%, abhängig von der Quelle und Produktionsmethode. Lediglich 1 bis 2% ist wasserlöslich, der restliche Anteil ist säurelöslich. In Kombination mit anderen Düngern ergibt sich ein optimaler Nutzen, weswegen Struvit als Additiv von großen Düngemittelproduzenten bereits verwendet wird (Kataki et al., 2016 a).

4.4.2 Zukünftige Perspektiven für die Struvitnutzung

Themen der zukünftigen Struvitrückgewinnung behandeln Fragen über den entsprechenden chemischen Input und der damit einhergehenden Kostendynamik. Eine optimale Nutzung der Magnesiumquellen impliziert Strategien für Reaktivitätssteigerungen und Beseitigung von störenden Ionen, welche die Rückführung hindern. Qualitätsstandards haben im Bezug zur ökonomischen Stabilisierung eine wichtige Rolle. Die Etablierung dieser Herausforderungen würde die globale Ernährungssicherheit weiter verbessern (Kataki et al., 2016 a).

5. Material und Methode

Am Institut für Verfahrens- und Energietechnik (IVET) der Universität für Bodenkultur Wien erfolgte die praktische Bearbeitung und Betrachtung des Prozesses der hydrothermalen Karbonisierung. Mithilfe eines 1,5 Liter Druckreaktors wurden die Einsatzstoffe Biogasgülle, Schweinegülle sowie Struvit unter unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten karbonisiert.

5.1 Ziel der Versuchsdurchführung

Um das Versuchsdesign zu erstellen, wurden mit den Mitarbeitern des Instituts für Verfahrens- und Energietechnik die Prozessparameter besprochen. Gemeinsam mit meinem Masterarbeitsbetreuer Dipl.-Ing. Denis Soldo wurde ein Vollversuchsplan erstellt. Der Versuchsplan enthält eine Gesamtanzahl von 20 Versuchen. Mithilfe einer linearen Regression, genauer gesagt durch die Erstellung von Streudiagrammen, wurden der Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit sowie die Unterschiede zwischen den Einsatzstoffen ausgewertet. Analysiert wurden die Hydrokohlen auf das O/C - sowie das H/C - Verhältnis, die Kohlemasse, die Kohle im Prozesswasser, die Feststoffrecovery (Formel 5.5) und die Kohlenstoffrecovery von Biogas- und Schweinegülle. Des Weiteren wurden die Phosphorrecovery und die Stickstoffrecovery analysiert. Die Phosphor-, Kohlenstoff- bzw. Stickstoffrecovery beschreiben das elementare Massenverhältnis nach und vor der Karbonisierung. Die Feststoffrecovery ist das Massenverhältnis von trockener Kohle zu trockenem Filterkuchen.

5.2 Versuchsplan

Für die adäquate Untersuchung der hydrothermalen Karbonisierung wurde ein Versuchsplan erstellt. Dabei haben die Einsatzstoffe sowie die Prozessparameter eine wichtige Rolle gespielt. Im nachfolgenden sind neben den Parametern, die Einsatzstoffe, sowie die verwendete Versuchsmatrix angeführt.

5.2.1 HTC – Prozessparameter

Um die Einflüsse der Parameter auf den HTC-Prozess zu untersuchen, wurden die Temperatur, die Verweilzeit sowie die Einsatzstoffe variiert. Die Karbonisierung wurde für die Einsatzstoffe Biogasgülle, Schweinegülle und Struvit bei Temperaturen von 200°C und 240°C sowie Verweilzeiten von 30, 60 und 360 Minuten durchgeführt. Der pH-Wert wurde bei den Untersuchungen nicht genauer in die Betrachtung gezogen.

5.2.2 Beschaffung der Einsatzstoffe

Die Feedstocks, welche für die hydrothermale Karbonisierung verwendet wurden, stammen von unterschiedlichen Quellen. Die Biogasgülle wurde von der Biogasanlage in Parndorf, Biogas Systems GmbH, zur Verfügung gestellt. Zur Produktion des Biogases wurde Maissilage eingesetzt.

Vom Bauernhof der Familie Pocherdorfer im oberösterreichischen Rath wurde die Schweinegülle bezogen. Aufgrund des sehr geringen Feststoffanteils in der Gülle wurde nachträglich vom Bio-Bauernhof Schöffl in Bonnleiten / Niederösterreich Schweinekot geholt, welcher bei den Untersuchungen als Feststoffersatz verwendet wurde. Sowohl die Schweinegülle, als auch die Biogasgülle wurden in drei 20 Liter - Plastikbehältern abgeholt.

Für die Karbonisierung mit Struvit stellte das Centre mondial de l'innovation der Rollier Group (CMI) die Proben bereit. Diese wurden in einem 50 Liter - Sack gelagert.

5.2.3 Versuchsmatrix

Tabelle 2 veranschaulicht die Versuchsmatrix, welche für die Durchführung der hydrothermalen Karbonisierung verwendet wurde. Jeder Einsatzstoff / Feed wurde bei 200°C und 240°C sowohl bei 30, 60 und 360 Minuten karbonisiert. Daraus ergeben sich 18 Versuche. Für Biogas- und Schweinegülle wurde noch jeweils ein Versuch bei 200°C und 120 Minuten durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde ein Trockenmassegehalt von 10% eingestellt. Die eingefüllte Menge an Filterkuchen und Filtrat sind in Kapitel 5.4.2 ersichtlich. Zusammenfassend wurden 20 Versuche vollzogen.

Tab. 2: Versuchsmatrix

Versuch	Feed	Temp. [in °C]	Verweilzeit [in min]
1	BG	200	120
2	BG	200	60
3	BG	200	30
4	ST	200	60
5	ST	200	30
6	ST	200	360
7	SG	200	60
8	SG	200	30
9	SG	200	360
10	BG	200	360
11	ST	240	60
12	SG	240	60
13	SG	240	30
14	SG	240	360
15	ST	240	30
16	BG	240	60
17	BG	240	360
18	BG	240	30
19	ST	240	360
20	SG	200	120

BG=Biogasgülle

ST=Struvit

SG=Schweinegülle

5.3 Reaktoraufbau

Für die Experimente wurde ein bereits bestehender HTC-Reaktor des Instituts für Verfahrens- und Energietechnik verwendet. Der Reaktor besteht aus Edelstahl und hat einen Durchmesser von 13 cm und eine Tiefe von 12 cm. Daraus ergibt sich ein Fassungsvermögen von ca. 1,5 Litern. Als Verschluss wurde ein Blindflansch verwendet, auf dem sich eine Sicherheitsvorrichtung, ein Temperatursensor und ein elektrischer Drucksensor befinden. Da der Drucksensor nach einigen Versuchen nicht mehr korrekt funktionierte, wurde dieser durch einen analogen Drucksensor ausgetauscht. Die Drücke wurden dann zu vorher festgelegten Zeiten selbstständig abgelesen. Um die Dichtigkeit zu garantieren, befand sich zwischen dem Reaktor und dem Blindflansch eine Gummidichtung. Die Sicherheitsvorrichtung ist eine Berstscheibe für Temperaturen bis 300°C und einem Druck bis 80 bar ausgelegt. Das Kühlsystem bestand aus einem Kupferrohr, welches um den HTC-Reaktor angebracht wurde. Zum Abkühlen wurde das Rohr nach den Versuchen an das Kühlsystem des IVET angeschlossen, welches Kühlwasser mit einer Temperatur von ca. 11°C benutzt. Schließlich umgab das Kupferrohr zwei Heizschellen mit der Leistung von 2.000 Watt. Der Reaktor wurde aus Gründen der Sicherheit in eine Stahlbox gestellt, welche auf allen Seiten verschlossen war sowie bei der Sicherheitsvorrichtung befestigt wurde. Um die Wärmeverluste so gering wie möglich zu halten, wurde die Stahlbox mit Dämmwolle verkleidet. Gesteuert wurde der Reaktor mithilfe des SPS-Systems des Instituts. Dabei wurden während der gesamten Verweilzeit des Versuchs die Temperatur sowie die Heizleistung aufgezeichnet. Abbildung 6 zeigt den HTC-Reaktor sowie die umgebende Stahlbox.



Abb. 6: Reaktoraufbau: HTC- Reaktor, Deckel mit Druck- und Temperatursensor, Stahlbox

5.4 Ablauf der Versuche

Im nachfolgenden Teil der Arbeit erfolgt eine Beschreibung der Probenvorbereitung, Durchführung der Karbonisierung sowie der Probennachbereitung. Die Versuche wurden jedes Mal mit einer Trockensubstanz von 10 m% durchgeführt.

5.4.1 Trennung und Aufbewahrung der Feeds

Nachdem die Biogas- und Schweinegülle im IVET eingelangten, wurden die 20 Liter - Plastikbehälter mithilfe eines selbst zusammengestellten Rundsiebes (Maschenweite 1 mm) in zwei Phasen aufgeteilt. Die Phase größer als 1 mm wird als „Filterkuchen“ (FK) und die andere als „Filtrat“ (FI) bezeichnet. Nach ca. 30 Minuten sieben wurden sowohl der Filterkuchen wie auch das Filtrat getrennt in Plastikbehältern umgefüllt und bei -18°C im Gefrierschrank gelagert. Da die Schweinegülle fast ausschließlich aus Filtrat bestand, aus ca. 50 Liter ergaben sich lediglich 1,5 Liter Feststoff, wurde Schweinekot als Feststoff bzw. Filterkuchen verwendet. In Abbildung 7 ist das verwendete Sieb zu sehen. Unterschiede der beiden Fraktionen der Biogasgülle sind zu erkennen.



Abb. 7: Sieb, Auftrennung der Biogasgülle in Filterkuchen (mitte) und Filtrat (rechts)

5.4.2 Bestimmung der Feed - Trockenmasse und Einwaage

Die Gülleproben wurden jeweils über Nacht aus dem Gefrierschrank gestellt, um ein schonendes Auftauen zu ermöglichen. Nachdem die Proben auftauten, wurden am Vortag des Versuchs die Trockenmassen vom Filterkuchen wie auch vom Filtrat bestimmt. Die Trockenmassebestimmung erfolgte im Trockenschrank bei 105°C über

eine Verweilzeit von 12 Stunden (Abbildung 8). Einige getrocknete Feeds wurden später gemahlen und für eine Elementaranalyse eingefroren. Bei der Einwaage wurde darauf geachtet, dass bei jedem Versuch 1.000 g eingewogen wurden. Mithilfe der Trockenmassen der Feeds wurde die exakte Einfüllmenge an Filterkuchen und Filtrat berechnet, um die 10% Trockensubstanz zu erreichen. Da das Filtrat und der Filterkuchen der Biogasgülle über 10% Trockenmasse aufwiesen, wurde diesen Versuchen jeweils Wasser als Verdünnungsmittel beigemischt. Bei den Versuchen mit Biogasgülle wurden ca. 250 g Filterkuchen, 600 g Filtrat und 150 g Wasser eingefüllt. Die Versuche mit Schweinegülle wurden mit etwa 400 g Filterkuchen und 600 g Filtrat durchgeführt.



Abb. 8: Bestimmung der Trockenmasse und Einwaage

5.4.3 Ausführung der Karbonisierung

Nach der Einwaage des Feeds wurde der HTC- Reaktor an den Stromkreis und die SPS - Steuerung angeschlossen. Der Prozess wird in eine Aufheizphase, die Karbonisierungsphase (Hauptprozess) und die Kühlungsphase eingeteilt. Am Beginn steht die Aufheizphase des Reaktors, welche, unabhängig vom Einsatzstoff, rund 45 Minuten dauert. Nachdem die Temperatur erstmals erreicht wurde, begann die gemessene Reaktionsdauer. Beim 30 und 60 minütigen Versuch wurde jeweils nach der Hälfte der Zeit der Druck abgelesen, bei den 360 minütigen Versuchen wurde jede Stunde der Druck abgelesen und zum Ende der Mittelwert berechnet. Nach dem Abstellen des Heizsystems wurde der Reaktor mit dem Kühlsystem des IVET verbunden und abgekühlt. Die Abkühlung dauerte in den meisten Fällen rund 35 Minuten.

5.4.4 Massenbestimmung, Trennung und Bestimmung der Trockenmasse

Zum Ablauf des Versuchs wurde ebenfalls eine Bestimmung des Gasverlusts durchgeführt. Dazu wurde die Gesamtmasse des befüllten Reaktors vor und nach dem Ablassen des Gases gegenübergestellt. Danach wurde das Gemisch aus dem Reaktor entleert und abgewogen, um die Gesamtmasse zu erhalten. Mithilfe eines 1 mm Siebes wurde die Trennung in eine Kohle- und Prozesswasserfraktion durchgeführt, wobei wieder die Massen gemessen wurden. Danach erfolgte die Bestimmung der Trockenmasse über 12 Stunden bei 105°C im Trockenschrank. Es wurde jeweils die gesamte Kohle getrocknet und eingefroren, beim Prozesswasser ca. 50 mL, wobei der Großteil eingefroren wurde. Dies diente der Konservierung für die Nachbereitung.

5.4.5 Zerkleinern der Feed; und der Kohlen

Mithilfe einer Scheibenschwingmühle (RS 200, Retsch GmbH) des Instituts für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien wurden der getrocknete Feed der Schweine- und Biogasgülle sowie die Hydrokohlen der beiden Einsatzstoffe zerkleinert. Jene Daten über Struvit werden aus der Literatur entnommen. Die Prozesswasser wurden in flüssigem Zustand zur Elementaranalyse gesendet. Für die Analyse wurden 10 g Kohle und 100 mL Prozesswasser benötigt. Einige Kohlen konnten nicht analysiert werden, da zu wenig Masse vorhanden war.

5.4.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse von CHNS-O wurde von der Firma Water & Waste Gesellschaft für Umweltschutz und chemische Laboratorien GmbH in Wiener Neudorf durchgeführt. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte der Hydrokohle wurden nach den Richtlinien der DIN EN ISO 16948 ermittelt. Beim Prozesswasser wurde die DIN 51732 angewandt. Der Schwefelgehalt der Hydrokohle errechnete sich nach der DIN EN ISO 16993, jener Gehalt vom Prozesswasser nach der DIN EN 14582. Der Sauerstoffgehalt der Hydrokohle folgte den Richtlinien der DIN EN ISO 16993. Der Phosphorgehalt wurde vom Institut für Bodenkunde in Tulln vollzogen. Dazu wurden 100 mg Kohle bzw. 2000 mg Prozesswasser verwendet und mit HNO₃ und H₂O₂ mithilfe einer Mikrowelle aufgeschlossen.

5.5 Auswertung der Kennzahlen

Die Resultate der Elementaranalyse wurden mittels diverser Berechnungen zu den Kennzahlen generiert. Die Formeln der Kennzahlen werden in den nachfolgenden Unterkapiteln erläutert.

5.5.1 Masse der Kohle

Es wurde die feuchte Auswaage der Kohle (m_K) in Gramm mit dem Trockenmasseanteil der Kohle (TMA_K) multipliziert (5.1). Das Ergebnis wird als trockene Kohlemasse (m_{K_t}) in Gramm bezeichnet.

$$m_{K_t}[g] = m_K [g] \cdot TMA_K [-] \quad (5.1)$$

5.5.2 Kohle im Prozesswasser

Durch die hydrothermale Karbonisierung löst sich Kohle ins Prozesswasser. Die feinen Kohlestücke werden vom 1 mm Sieb nicht aufgefangen und gelangen dadurch ins Prozesswasser. Deswegen wird der Anteil der Kohle im Prozesswasser berechnet. Für die Berechnung der Kohle im Prozesswasser werden die Werte der trockenen Masse der Kohle (m_{K_t}) sowie der trockenen Masse im Prozesswasser (m_{PW_t}) benötigt. Die Masse der Kohle wurde bereits oben erwähnt. Die Berechnung der trockenen Masse im Prozesswasser folgt demselben Schema wie jenem der Kohle. Dabei wird die feuchte Auswaage des Prozesswassers (m_{PW}) in Gramm mit dem Trockenmasseanteil des Prozesswassers (TMA_{PW}) multipliziert (siehe 5.2). Das Produkt wird als trockene Masse im Prozesswasser (m_{PW_t}) in Gramm bezeichnet.

$$m_{PW_t}[g] = m_{PW} [g] \cdot TMA_{PW} [-] \quad (5.2)$$

Die Relation der trockenen Masse im Prozesswasser zur trockenen Gesamtmasse (5.3) ergibt die anteilmäßige Kohle im Prozesswasser.

$$w_{PW_C}[\%] = \frac{m_{PW_t}[g]}{m_{K_t}[g] + m_{PW_t}[g]} \cdot 100 \quad (5.3)$$

5.5.3 Feststoffrecovery

Die Feststoffrecovery wird wiederum aus der trockenen Masse der Kohle und der trockenen Masse des Filterkuchens berechnet. Die trockene Masse des Filterkuchens (m_{FK_t}) in Gramm ist das Produkt (siehe 5.4) aus der feuchten Masse des Filterkuchens (m_{FK}) in Gramm mit dem Trockenmasseanteil des Filterkuchens (TMA_{FK}).

$$m_{FK_t}[g] = m_{FK} [g] \cdot TMA_{FK}[-] \quad (5.4)$$

Das Verhältnis aus der trockenen Masse der Kohle (m_{K_t}) in Gramm und der trockenen Masse des Filterkuchens (m_{FK_t}) in Gramm ergibt die Feststoffrecovery (R_F) in Prozent (siehe 5.5).

$$R_F[\%] = \frac{m_{K_t} [g]}{m_{FK_t} [g]} \quad (5.5)$$

5.5.4 Kohlenstoffrecovery

Für die Berechnung der Kohlenstoffrecovery der Kohle muss zunächst die Kohlenstoffmasse im trockenen Filterkuchen ($m_{FK_C_t}$) in Gramm berechnet werden (siehe 5.6). Dazu wird die trockene Masse des Filterkuchens (m_{FK_t}) in Gramm mit dem Kohlenstoffgehalt des trockenen Filterkuchens (w_{FK_C}) multipliziert.

$$m_{FK_C_t}[g] = m_{FK_t}[g] \cdot w_{FK_C}[-] \quad (5.6)$$

Des Weiteren wird die Kohlenstoffmasse der trockenen Kohle ($m_{K_C_t}$) in Gramm ausgerechnet (5.7). Das ergibt das Produkt aus der trockenen Masse der Kohle (m_{K_t}) in Gramm und dem Kohlenstoffgehalt der trockenen Kohle (w_{K_C}).

$$m_{K_C_t}[g] = m_{K_t}[g] \cdot w_{K_C}[-] \quad (5.7)$$

Der Quotient multipliziert mit 100 aus der Kohlenstoffmasse der trockenen Kohle ($m_{K_C_t}$) in Gramm und der Kohlenstoffmasse des trockenen Filterkuchens ($m_{FK_C_t}$) in Gramm ergibt die Kohlenstoffrecovery der Kohle (R_{K_C}) in Prozent (siehe 5.8).

$$R_{K_C}[\%] = \frac{m_{K_C_t}[g]}{m_{FK_C_t}[g]} \cdot 100 \quad (5.8)$$

Die Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers verhält sich nach demselben Prinzip wie die Kohlenstoffrecovery der Kohle, weshalb hierbei lediglich die Formel der Recovery veranschaulicht wird. Für die Berechnung der Kohlenstoffmasse des Filtrats ($m_{FI_C_f}$) in Gramm wird wiederum die feuchte Masse des Filtrats (m_{FI_f}) in Gramm mit dem Kohlenstoffgehalt des Filtrats (w_{FI_C}) multipliziert. Die feuchte Kohlenstoffmasse des Prozesswassers ($m_{PW_C_f}$) in Gramm ist das Produkt aus der feuchten Masse des Prozesswassers (m_{PW_f}) in Gramm und dem Kohlenstoffgehalt des Prozesswassers (w_{PW_C}).

Die Division aus der feuchten Kohlenstoffmasse des Prozesswassers ($m_{PW_C_f}$) in Gramm und der feuchten Kohlenstoffmasse des Filtrats ($m_{FI_C_f}$) in Gramm ergeben

durch Multiplikation mit 100 die Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers (R_{PW_C}) in Prozent (siehe 5.9).

$$R_{PW_C} [\%] = \frac{m_{PW_C_f} [g]}{m_{FI_C_f} [g]} \cdot 100 \quad (5.9)$$

5.5.5 Phosphorrecovery

Zunächst wird die Phosphormasse des trockenen Filterkuchens ($m_{FK_P_t}$) in Gramm durch Multiplikation der trockenen Masse des Filterkuchens (m_{FK_t}) in Gramm mit dem Phosphorgehalt des Filterkuchens (w_{FK_P}) berechnet (siehe 5.10).

$$m_{FK_P_t} [g] = m_{FK_t} [g] \cdot w_{FK_P} [-] \quad (5.10)$$

Die Phosphormasse der trockenen Kohle ($m_{K_P_t}$) in Gramm errechnet sich, siehe 5.11, aus der Multiplikation der trockenen Masse der Kohle (m_{K_t}) in Gramm und dem Phosphorgehalt der Kohle (w_{K_P}).

$$m_{K_P_t} [g] = m_{K_t} [g] \cdot w_{K_P} [-] \quad (5.11)$$

Aus diesen beiden Kennzahlen ergibt sich durch Division die Phosphorrecovery der Kohle (5.12).

$$R_{K_P} [\%] = \frac{m_{K_P_t} [g]}{m_{FK_P_t} [g]} \cdot 100 \quad (5.12)$$

Auf die Phosphorrecovery des Prozesswassers wird nicht näher eingegangen, da diese keinen Untersuchungsbestand der Masterarbeit darstellt.

5.5.6 Stickstoffrecovery

Die Stickstoffrecovery wird nach demselben Schema wie die Kohlenstoff- sowie auch die Phosphorrecovery berechnet (5.13). Bei den oben erwähnten Formeln werden die Elementargehalte der Kohlen, also w_{K_C} und w_{K_P} , durch den Stickstoffgehalt der trockenen Kohle (w_{K_N}) ausgetauscht. Dadurch ergibt sich für die Stickstoffmasse des trockenen Filterkuchens ($m_{FK_N_t}$) in Gramm:

$$m_{FK_N_t}[g] = m_{FK_t}[g] \cdot w_{FK_N}[-] \quad (5.13)$$

und für die Stickstoffmasse der trockenen Kohle ($m_{K_N_t}$) in Gramm (siehe 5.14):

$$m_{K_N_t}[g] = m_{K_t}[g] \cdot w_{K_N}[-] \quad (5.14)$$

Durch die Division der Stickstoffmasse der trockenen Kohle und des trockenen Filterkuchens ergibt sich wiederum die Stickstoffrecovery der Kohle (R_{K_N}) in Prozent (5.15).

$$R_{K_N}[\%] = \frac{m_{K_N_t}[g]}{m_{FK_N_t}[g]} \cdot 100 \quad (5.15)$$

Die Stickstoffrecovery des Prozesswassers errechnet sich wie die Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers. Dabei wird wiederum lediglich der Kohlenstoffgehalt des Filtrats sowie des Prozesswassers durch den Stickstoffgehalt der beiden Dispersionen ersetzt. Daraus ergeben sich dann die beiden Kennzahlen der Stickstoffmasse des Prozesswassers ($m_{PW_N_f}$) und der Stickstoffmasse des Filtrats ($m_{FI_N_f}$) in Gramm (siehe

5.16). Die Division der beiden Werte resultiert in der Stickstoffrecovery des Prozesswassers (R_{PW_N}) in Prozent.

$$R_{PW_N} [\%] = \frac{m_{PW_N_f} [g]}{m_{FI_N_f} [g]} \cdot 100 \quad (5.16)$$

5.5.7 Atomares O/C- und H/C- Verhältnis

Für die Berechnung des atomaren O/C- Verhältnisses werden die Stoffmenge von Kohlenstoff der trockenen Kohle ($n_{K_C_t}$) sowie die Stoffmenge von Sauerstoff der trockenen Kohle ($n_{K_O_t}$) benötigt. Für die Stoffmenge von Kohlenstoff der trockenen Kohle (Formel 5.17) wird die Kohlenstoffmasse der trockenen Kohle ($m_{K_C_t}$) durch die atomare Masse von Kohlenstoff (M_C) dividiert. Diese hat einen Wert von 12 g/mol.

$$n_{K_C_t} [mol] = \frac{m_{K_C_t} [g]}{M_C [g/mol]} \quad (5.17)$$

Bei der Berechnung der Stoffmenge von Sauerstoff der trockenen Kohle ($n_{K_O_t}$) wird die Sauerstoffmasse der trockenen Kohle ($m_{K_O_t}$) durch die atomare Masse von Sauerstoff (M_O) dividiert (Formel 5.18). Die atomare Masse von Sauerstoff hat einen Wert von 16 g/mol.

$$n_{K_O_t} [mol] = \frac{m_{K_O_t} [g]}{M_O [g/mol]} \quad (5.18)$$

Das atomare O/C-Verhältnis ist der Quotient aus der Stoffmenge von Sauerstoff zur Stoffmenge von Kohlenstoff der trockenen Kohle (siehe Formel 5.19).

$$O/C[-] = \frac{n_{K_O_t}[mol]}{n_{K_C_t}[mol]} \quad (5.19)$$

Für die Berechnung des atomaren H/C-Verhältnisses wird die Stoffmenge von Wasserstoff der trockenen Kohle ($n_{K_H_t}$) benötigt. Die Stoffmenge von Wasserstoff der trockenen Kohle (Formel 5.20) ist der Quotient aus der Wasserstoffmasse der trockenen Kohle ($m_{K_H_t}$) und der atomaren Masse von Wasserstoff (M_H). Die atomare Masse von Wasserstoff beträgt 1 g/mol.

$$n_{K_H_t}[mol] = \frac{m_{K_H_t}[g]}{M_H[g/mol]} \quad (5.20)$$

Das atomare H/C-Verhältnis (Formel 5.21) errechnet sich aus der Division der Stoffmenge von Wasserstoff durch die Stoffmenge von Kohlenstoff der trockenen Kohle.

$$H/C[-] = \frac{n_{K_H_t}[mol]}{n_{K_C_t}[mol]} \quad (5.21)$$

5.5.8 Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery

Die Sauerstoff- sowie die Wasserstoffrecovery wurden lediglich für den Einsatzstoff Struvit berechnet. Der Grund dafür ist, dass sich bei Struvit kein sinnvolles O/C- bzw. H/C- Verhältnis berechnen lässt da im Filterkuchen kein Kohlenstoff enthalten ist.

Um dennoch Erkenntnisse über die Veränderung des Sauerstoff- und Wasserstoffgehalts bei Struvit zu erfahren, wurde die Recovery berechnet (siehe 5.22 und 5.23). Diese errechnet sich wie die oben erwähnten Recoverywerte, nur durch den Austausch der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte. Bei Übertragung der eben erwähnten Stoffgehalte lautet die Formel für die Sauerstoffrecovery der Kohle (R_{K_O}):

$$R_{K_O}[\%] = \frac{m_{K_O_t}[g]}{m_{FK_O_t}[g]} \cdot 100 \quad (5.22)$$

Die Berechnung der Wasserstoffrecovery erfolgt durch die Formel 5.23:

$$R_{K_H}[\%] = \frac{m_{K_H_t}[g]}{m_{FK_H_t}[g]} \cdot 100 \quad (5.23)$$

6. Ergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse anhand von Streudiagrammen dargestellt, um somit die Einflüsse von Temperatur und Verweilzeit ersichtlich zu machen. Im Anhang finden sich Tabellen, welche die detaillierten Daten aufweisen. Die Ergebnisse wurden in die Bereiche Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff aufgeteilt. Bei allen Versuchen wurde ein Trockenmassegehalt von 10% bei einer Masse von 1.000 g eingestellt. Bei allen Zielparametern wurden sowohl die Verweilzeit über den Parameter Temperatur sowie umgekehrt dargestellt. Höhere Temperaturen bzw. längere Verweilzeiten zeigen sich in dunkleren Punkten. Dies soll eine bessere Klarheit der Parameter gewährleisten. Die nachfolgenden Diagramme sind nach dem Prinzip aufgebaut, dass sich auf der y-Achse der Zielwert (z.B. Masse der Kohle, Kohlenstoffrecovery, etc.) und auf der x-Achse die Temperatur bzw. die Verweilzeit befindet. In den Diagrammen werden die Feeds in unterschiedlichen Formen gekennzeichnet. Hydrokohle aus Biogasgülle wird als Kreis, Hydrokohle aus Schweinegülle wird als Dreieck und Hydrokohle aus Struvit wird als Quadrat dargestellt. Aus organisatorischen Gründen konnte nicht bei allen Versuchen eine Elementaranalyse durchgeführt werden. Dies liegt daran, dass bei höheren Temperaturen bzw. längeren Verweilzeiten das erforderliche Trockengewicht von 15 g nicht generiert werden konnte. Die ausstehenden Ergebnisse werden allerdings an anderer Stelle bis Ende 2017 analysiert.

6.1 Kohlebilanz

Zunächst werden im Kapitel Kohlebilanz die Masse der Kohle sowie der Anteil der Kohle im Prozesswasser dargestellt. Neben der Veranschaulichung des Potenzials des Prozesswassers, sollen die optimalen Prozessbedingungen aufgezeigt werden um keine bzw. möglichst wenig Kohle ins Prozesswasser zu „verlieren“. Dadurch sollen die Kosten für feineres und längeres Sieben vermieden werden. Um den Karbonisierungsprozess in Zukunft besser optimieren zu können, wird die Produktivität des Verfahrens beschrieben. Dieser Wert wird anhand des Verhältnisses der Trockenmasse der Kohle zum Filterkuchen berechnet und im Weiteren als Feststoffrecovery (Formel 5.5) bezeichnet.

6.1.1 Masse der Kohle

Die Abbildung 9 veranschaulicht den Einfluss der Temperatur auf die Masse der Kohle (Formel 5.1).

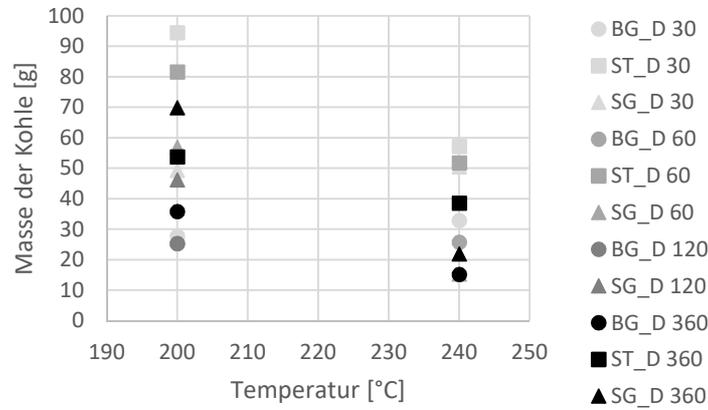


Abb. 9 Masse der Kohle: Auswirkung der Temperatur

Mithilfe der Beobachtungen während den Versuchen deutet hinsichtlich Biogas- und Schweinegülle eine höhere Temperatur und Verweilzeit auf eine einfachere Trennung hin. Abbildung 9 veranschaulicht sehr deutlich den Einfluss der Temperatur auf die Kohlemasse. Sowohl Struvit, als auch Biogas- und Schweinegülle zeigen denselben Effekt, nämlich einen Rückgang der Masse bei einer Temperatur von 240°C.

In Abbildung 10 ist die Auswirkung der Verweilzeit auf die Masse der Kohle (Formel 5.1) dargestellt.

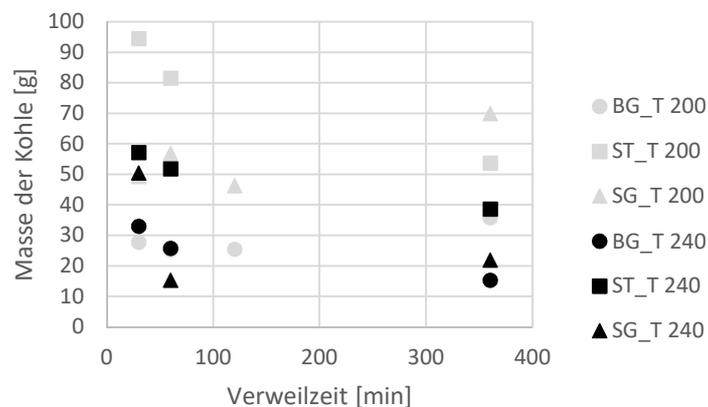


Abb. 10 Masse der Kohle: Auswirkung der Verweilzeit

Die Verweilzeit (Abbildung 10) allein betrachtet, deutet auf einen geringen Einfluss auf die Masse der Kohle hin. In Verbindung mit der Temperatur ist allerdings noch

besser zu erkennen, dass beide Parameter in Kombination eine sehr große Wirkung aufzeigen.

Die Kohlemasse wird somit sehr stark von der Temperatur und weniger stark von der Verweilzeit beeinflusst. Die Masse der Kohle weist auf das Aufkommen nach der Karbonisierung hin. Bei der Trennung durch ein 1 mm Sieb wurden deutliche Unterschiede bei den Feeds festgestellt. Die Temperatur sowie auch die Verweilzeit zeigten ein unterschiedliches Verhalten bei der Trennbarkeit auf. Die Auftrennung von Kohle und Prozesswasser ging bei Struvit bei jeglichen Versuchen im Vergleich zu Biogas- und Schweinegülle, relativ einfach. Struvit zeigte das größte Aufkommen, gefolgt von Schweinegülle und zuletzt Biogasgülle. Die Biomasse zersetzt sich durch die höheren Parameter besser, geht in die flüssige Phase, das Prozesswasser, über und verringert dadurch die Masse an Kohle. Der Trockenmassegehalt der festen Kohle steigt bei Biogas- und Schweinegülle durch höhere Temperatur und längere Verweilzeit an, während sich bei Struvit der Trockenmassegehalt verringert. So beträgt der Trockenmassegehalt der Kohle bei Schweinegülle (200°C, 30 Min) 16%, im Gegensatz bei höheren Parametern (240°C, 360 Min) 29,7%. Der Wert hat sich beinahe verdoppelt. Bei Biogasgülle war dieser Effekt weniger stark, so war lediglich eine Veränderung von ca. 15% auf 18% zu erkennen.

6.1.2 Kohle im Prozesswasser

Die Auswirkung der Temperatur auf den prozentuellen Anteil der Kohle im Prozesswasser (Formel 5.3) verdeutlicht Abbildung 11.

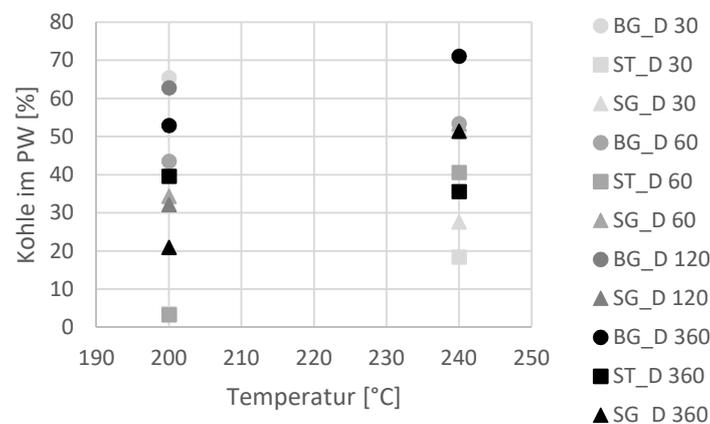


Abb. 11: Kohle im Prozesswasser: Auswirkung der Temperatur

Diese Grafik steht im Zusammenhang mit der Masse der Kohle in Verbindung. Wenn die Kohlemasse geringer wird, löst sich mehr Kohle ins Prozesswasser. Abbildung 11 zeigt, dass sich unter höheren Temperaturen mehr Kohle ins Prozesswasser löst. Dieser Effekt konkretisiert sich am stärksten beim Einsatzstoff Biogasgülle. Diese hat sowohl bei 200°C als auch bei 240°C den höchsten Kohleanteil im Prozesswasser im Vergleich mit den beiden anderen Feeds.

Abbildung 12 illustriert den Einfluss der Verweilzeit auf den Kohleanteil im Prozesswasser (Formel 5.3).

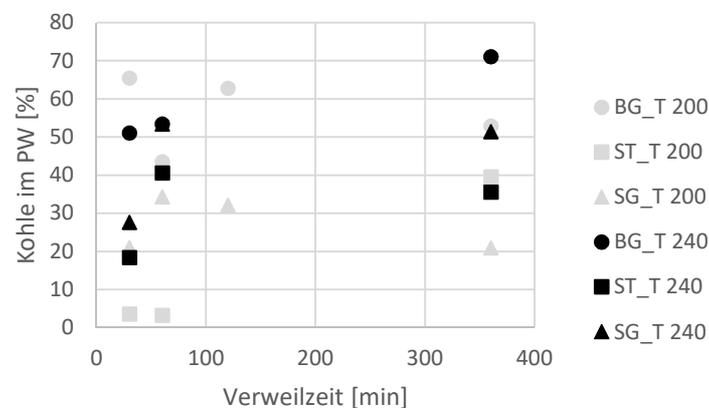


Abb. 12: Kohle im Prozesswasser: Auswirkung der Verweilzeit

Längere Verweilzeiten haben ebenfalls eine größere Auswirkung auf den Kohleanteil im Prozesswasser. Jedoch ist hierbei, ähnlich wie bei der Kohlemasse, der Effekt stärker in Kombination mit der Temperatur zu erkennen. Kürzere Verweilzeiten sowie geringere Temperaturen transferieren sich relativ zu weniger Kohle im Prozesswasser und folglich zu einer größeren Kohlemasse.

Die beiden Abbildungen veranschaulichen den Anteil der Kohle, welcher sich im Prozesswasser befindet im Vergleich zur gesamten Kohlemasse. Vor allem ist erkennbar, dass sich in einem Großteil der Prozesswasser eine nicht zu unterschätzende Menge an Kohle befindet. Der Versuch bei 240°C und 360 Minuten hatte sogar über 70% der Kohlemasse im Prozesswasser. Die Diagramme verdeutlichen vor allem das große Potenzial des Prozesswassers, um z.B. durch kleinere Siebgrößen dem Prozesswasser mehr Kohle zu entnehmen. Die bessere Alternative ist allerdings den HTC-Prozess

so zu optimieren, dass sich möglichst wenig Kohle ins Prozesswasser löst. Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei einer Temperatur von 200°C und einer Verweilzeit von 30 Minuten am wenigsten Kohle ins Prozesswasser löst.

Bei der hydrothermalen Karbonisierung gehen lediglich 2 bis 5% des Kohlenstoffs in die gasförmige Phase über.

6.1.3 Feststoffrecovery

In Abbildung 13 ist auf der vertikalen Achse die Feststoffrecovery (Formel 5.5) in Prozent und auf der horizontalen Achse die Temperatur (in °C) dargestellt.

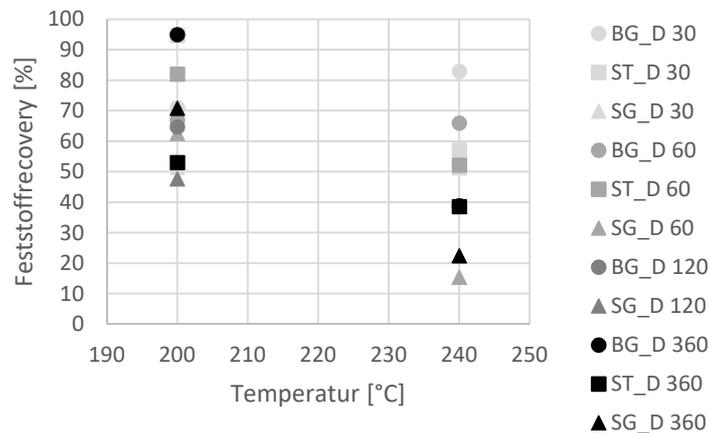


Abb. 13: Feststoffrecovery: Auswirkung der Temperatur

Feststoffrecovery bedeutet im Hinblick auf das Diagramm, dass bei einem eingesetzten Trockengewicht von 100 g, ein gewisser Prozentsatz an Kohle in Trockengewicht generiert wird. Zur besseren Erläuterung sind z.B. links den schwarzen Kreis (BG_D 360) bei 200°C zu betrachten. Dieser beträgt bei den eben erwähnten Parametern 94,7%. Der Wert bedeutet, dass bei 100 g eingesetzten trockenen Feed, 94,7% trockener Kohle als Produkt zur Verfügung stehen. In Abbildung 13 ist ersichtlich, dass eine höhere Temperatur zu einem geringeren Output an Kohle führt.

Abbildung 14 wiederum verdeutlicht die Auswirkung der Verweilzeit auf die Feststoffrecovery.

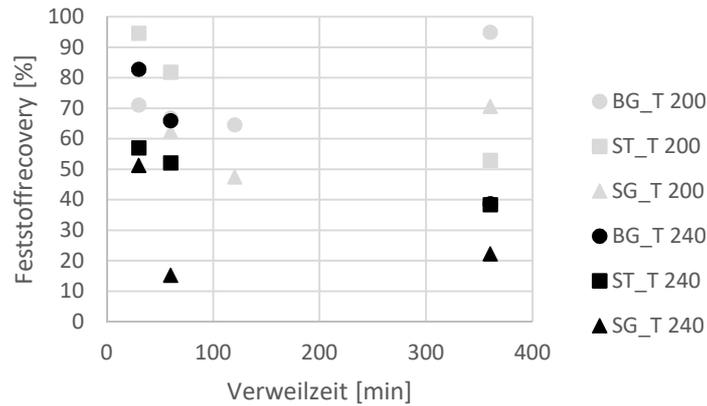


Abb. 14: Feststoffrecovery: Auswirkung der Verweilzeit

Die Verweilzeit lässt in Abbildung 14 erkennen, dass ein Einfluss auf die Feststoffrecovery besteht. Je länger der Einsatzstoff karbonisiert wird, desto geringer ist die Feststoffrecovery. So zeigt sich, dass sich sowohl unterhalb der diversen Feeds Unterschiede bzgl. der Parameter ergeben. Bei Schweinegülle (240°C) sinkt die Feststoffrecovery bei 30 Minuten (51%) auf 60 Minuten (15%) und steigt dann wieder auf 360 Minuten (22%) an. Dieser Umstand lässt sich womöglich dadurch erklären, dass aufgrund der höheren Temperatur die Schweinegülle stark gelöst wird. Über die längeren Verweilzeiten haben diese kleinen Kohlepartikeln mehr Zeit um sich zu polymerisieren und steigern dadurch die Feststoffrecovery. Biogasgülle hat zumeist die höchste Feststoffrecovery. Der Einsatz von Schweinegülle führt mit höherer Temperatur zur geringsten Feststoffrecovery. Mitunter wurden hierbei Werte um 15% erreicht, was die Wirtschaftlichkeit bedenklich erscheinen lässt. Somit führen höhere Temperaturen und längere Verweilzeiten zu weniger wünschenswerten Ergebnissen.

6.2 Kohlenstoff

Die Kohlenstoffrecovery der Kohle wird im nachfolgenden dargestellt, die Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers wird grafisch nicht veranschaulicht, sondern im Zuge der Kohlenstoffrecovery diskutiert. Struvit wird im Zuge der Kohlenstoffrecovery nicht dargestellt, da sich im Feed kein Kohlenstoff befindet und somit keine Recovery berechnet werden kann. Es wird aber darauf hingewiesen, dass aufgrund der fehlenden Daten, keine genaue Aussage getroffen werden kann. Aufgrund des geringen Kohleoutputs bei einigen Versuchen konnte die benötigte Menge zur Elementaranalyse nicht generiert werden.

In Abbildung 15 wird der Einfluss der Temperatur auf die Kohlenstoffrecovery der Kohle (siehe Formel 5.8) in % gezeigt.

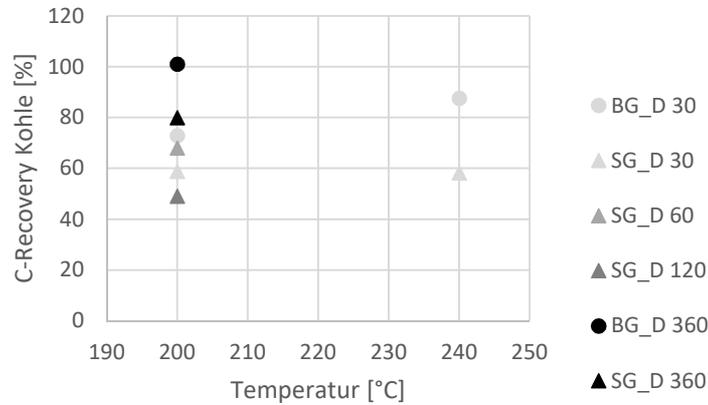


Abb. 15: C-Recovery Kohle: Auswirkung der Temperatur

Aufgrund der fehlenden Werte kann lediglich bei einer Verweilzeit von 30 Minuten der Einfluss der Temperatur erkannt werden. Durch eine höhere Temperatur steigt die Kohlenstoffrecovery. Bei näherer Betrachtung der Temperatur von 200°C ist erkennbar, dass bei 360 Minuten die höchsten Recovery-Werte generiert wurden, sowohl bei Biogasgülle als auch bei Schweinegülle.

Abbildung 16 veranschaulicht den Einfluss der Verweilzeit auf die Kohlenstoffrecovery der Kohle.

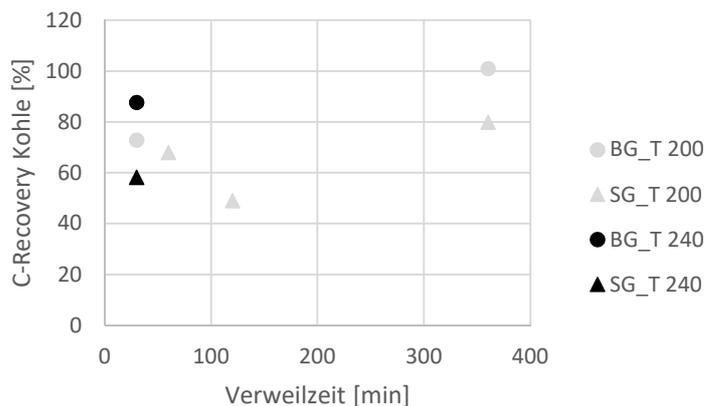


Abb. 16: C-Recovery Kohle: Auswirkung der Verweilzeit

Der Vergleich von Biogasgülle innerhalb der 30 Minuten Parameter deutet ebenso auf eine Steigerung mit erhöhter Temperatur hin. Die Schweinegülle erfährt in Abbildung

16 bis zu 60 Minuten einen Anstieg, dann einen starken Rückgang und bei einer Verweilzeit von 360 Minuten wiederum einen Anstieg auf den höchsten Wert der Ergebnisse. Trotz fehlender Daten ist auch eine Auswirkung der Verweilzeit auf die C-Recovery der Kohle zu sehen.

Zunächst weist die C-Recovery von Biogasgülle in den meisten Fällen ein höheres Ergebnis auf als die von Schweinegülle. Trotzdem werden beim Feed Schweinegülle ebenfalls nicht zu unterschätzende Recoverywerte erreicht (200°C und 360 Minuten führen zu ca. 80% C-Recovery).

Bei der Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers (Formel 5.9) haben sämtliche Versuche mit Schweinegülle sehr hohe Werte. Die Zahlen variieren zwischen 600% bis 900%, was im Vergleich mit jenen von Biogasgülle mit einem Höchstwert von 55%, außerordentlich hoch ist. Die hohe Recovery von Schweinegülle lässt sich allerdings bei Betrachtung der absoluten Zahlen erklären. Im Filtrat der unbehandelten Schweinegülle befindet sich ein 0,2%-iger Kohlenstoffanteil und im Prozesswasser beträgt der Kohlenstoffanteil dann ca. 1,2%. Es ist ersichtlich, dass sich der Wert relativ versechsfacht hat, absolut ist der Kohlenstoffanteil mit 1,2% jedoch gering.

6.3 Phosphor

Das Kapitel Phosphor beleuchtet die Phosphorrecovery in der Hydrokohle und in dem Prozesswasser. Phosphor wird eine enorme Düngefunktion zugerechnet, weshalb das Recycling durch die Karbonisierung wichtig ist. Des Weiteren werden die prozentuellen Anteile an der Gesamtmasse dargestellt, um etwaige Unterschiede zwischen den Feeds darzustellen. Beim Phosphor ergibt sich dasselbe Problem wie beim Kohlenstoff im Bezug zu den nicht auswertbaren Hydrokohlen. Dies bei Betrachtung der Diagramme berücksichtigen.

6.3.1 Phosphorrecovery Kohle

Die Auswirkung der Temperatur auf die Phosphorrecovery der Kohle (Formel 5.12) ist in Abbildung 17 dargelegt.

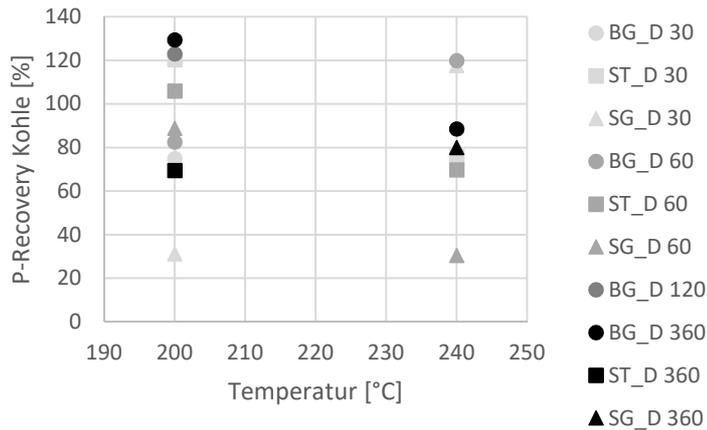


Abb. 17: P-Recovery Kohle: Auswirkung der Temperatur

In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass bei der Temperatur ein Einfluss auf die Phosphorrecovery besteht. Bei Betrachtung der Phosphorrecovery der Kohle aus Biogasgülle und einer Verweilzeit von 360 Minuten hat diese bei 200°C einen Wert von ca. 130%, bei 240°C wiederum lediglich 90%.

In Abbildung 18 sind die Phosphorrecovery der Kohle und der Einfluss der Verweilzeit dargestellt.

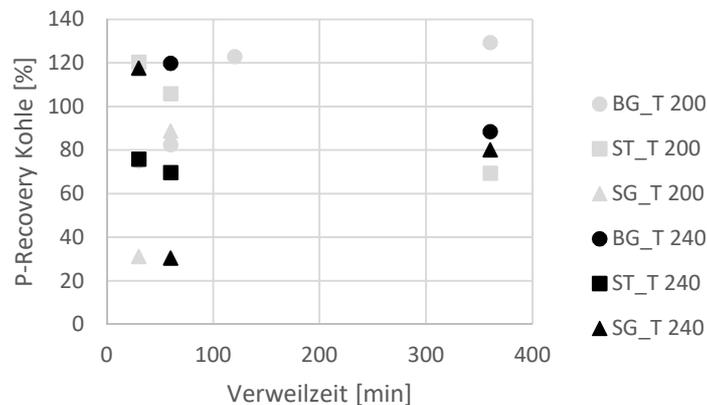


Abb. 18: P-Recovery Kohle: Auswirkung der Verweilzeit

Eine wichtige Erkenntnis in Abbildung 18 liegt darin, dass eine längere Verweilzeit zu einem Rückgang der Recovery führt. Dies ist gut am Beispiel von Schweinegülle bei 240°C erkennen. Bei 30 Minuten beträgt die Phosphorrecovery ca. 120%, bei 60 Minuten sinkt der Wert auf 30% (Absenkung auf ein Viertel) und steigt bei 360 Minuten wieder auf 80%.

Schweinegülle verdeutlicht am besten, dass geringere Temperaturen und kürzere Verweilzeiten zur besten P-Recovery führen. Struvit weist einen ähnlichen Effekt wie Schweinegülle auf. Da die Untersuchung von Struvit mit Hinblick als Zusatzstoff zu den anderen Feeds dienen soll, sind die guten Recoverywerte als erfolgsversprechend einzustufen. Um die Auswirkung der Temperatur und der Verweilzeit genauer zu erkennen, müssen die beiden Parameter in Kombination angesehen werden. Die Abbildungen 17 und 18 veranschaulichen, dass die Biogasgülle die beste P-Recovery aufweist. Schweinegülle hat zwar niedrigere Werte, liegt allerdings mit ca. 70 bis 80% in einem hohen Bereich. Kürzere Verweilzeiten und geringere Temperaturen führen zu einer höheren Phosphorrecovery.

6.3.2 Phosphor-Anteil an der Gesamtmasse

Abbildung 19 veranschaulicht den Phosphoranteil an der Gesamtmasse der trockenen Kohle und den Einfluss der Temperatur.

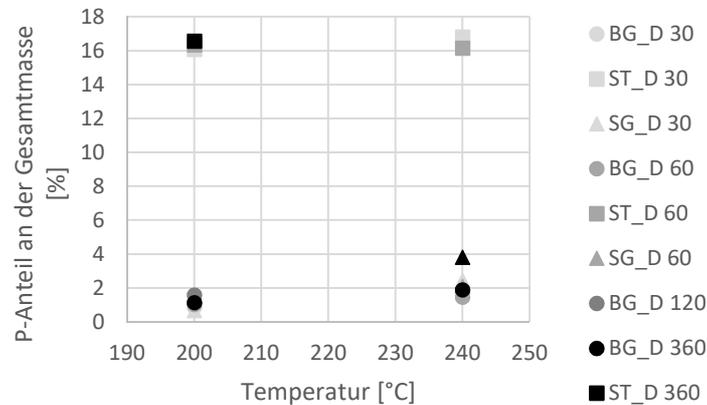


Abb. 19: P-Anteil an der Gesamtmasse: Auswirkung der Temperatur

Die Einsatzstoffe Biogasgülle und Schweinegülle beschreiben beim Parameter Temperatur eine geringe Erhöhung. Bei Betrachtung des Einsatzstoffes Biogasgülle und einer Verweilzeit von 360 Minuten beträgt der Wert bei 200°C 1,22% und bei 240°C 1,88%. Somit ist ein geringer Anstieg zu erkennen. Der Anstieg des Phosphors kann außerdem auf die Heterogenität der Biogasgülle zurückgeführt werden. Struvit weist im Vergleich mit Biogas- und Schweinegülle deutlich höhere Werte auf, vermutlich deshalb weil der Einsatzstoff Struvit bereits einen höheren Phosphorgehalt besitzt.

Der Einfluss der Verweilzeit auf den Phosphoranteil an der Gesamtmasse ist in Abbildung 20 illustriert.

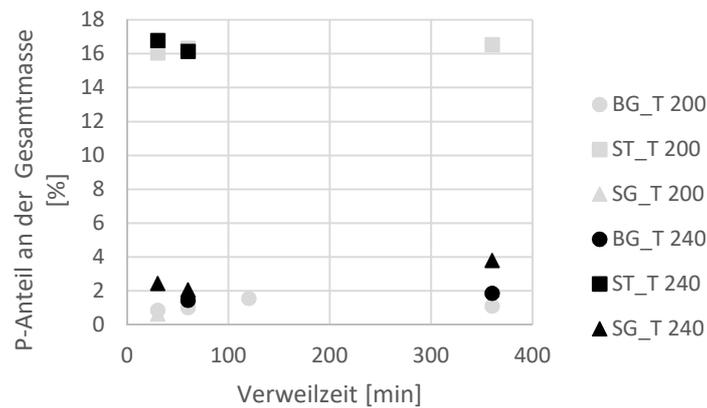


Abb. 20: P-Anteil an der Gesamtmasse: Auswirkung der Verweilzeit

Eine ähnliche Auswirkung ist bei der Verweilzeit ersichtlich. So erfährt der Phosphorgehalt bei Schweinegülle (240°C) zunächst einen Rückgang des Phosphorgehalts von 30 Minuten (2,45%) auf 60 Minuten (2,09%) um bei 360 Minuten (3,81%) wieder anzusteigen. Schweinegülle weist den höheren P-Anteil an der Gesamtmasse auf als Biogasgülle. Sowohl bei Abbildung 19 sowie Abbildung 20 sind keine statistischen Unsicherheiten berücksichtigt, weshalb aufgrund der geringen Wertdifferenzen eindeutige Aussagen schwer fallen.

Der Phosphorgehalt der Kohle von Struvit hat als Zusatzstoff zur Biomasse eine hohe Bedeutung hinsichtlich des Phosphorreyclings. Die Abbildungen 19 und 20 veranschaulichen gut, dass Struvit einen deutlich höheren Wert aufweist als bei den beiden anderen Feeds. Vom natürlichen Gehalt von ca. 12% Phosphor im Struvit (laut Literatur) steigt der Gehalt nach der Karbonisierung auf einen Wert von ca. 16%. Somit ist zwar ein Anstieg des absoluten Phosphorgehalts von Struvit zu erkennen, der relative Gehalt von Phosphor, welche bei der Phosphorrecovery abzulesen ist, sinkt jedoch. Dieser Zusammenhang ist ebenfalls gut im Rückgang der im nächsten Kapitel diskutierten Stickstoffrecovery abzulesen. Der Phosphorgehalt ist im Vergleich mit den anderen Elementen hoch, die Recovery sinkt jedoch mit der Temperatur und Dauer.

6.4 Stickstoff

Stickstoff zählt, ebenso wie Phosphor, zu den bedeutenden Nährstoffen, die die Böden benötigen. Aus diesem Grund werden die Recovery der Hydrokohle und des Prozesswassers näher diskutiert.

6.4.1 Stickstoffrecovery Kohle

In Abbildung 21 ist der Einfluss der Temperatur auf die Stickstoffrecovery der Kohle abgebildet. Die Berechnung der Stickstoffrecovery ist in der Formel 5.15 angeführt.

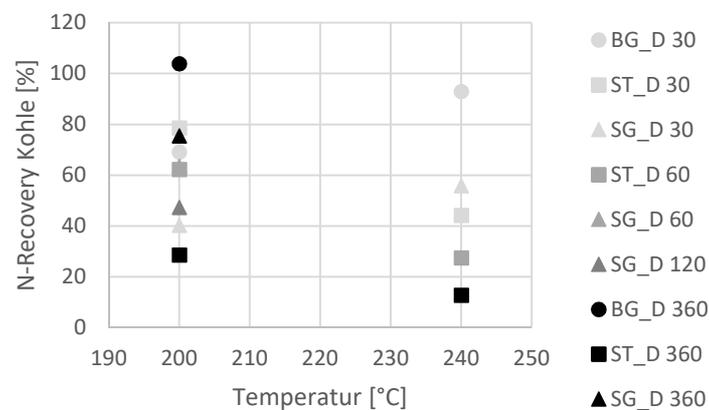


Abb. 21: N-Recovery Kohle: Auswirkung der Temperatur

Wie in Abbildung 21 gut ersichtlich ist, hat die Temperatur eine Auswirkung auf die Stickstoffrecovery. Mit steigender Temperatur sinken bei allen Feeds die Recoverywerte. Beim Blick auf den Einsatzstoff Schweinegülle ist fest zu stellen, dass unter Einbeziehung der Verweilzeit eine Temperaturerhöhung zu einer geringeren Stickstoffrecovery der Kohle führt.

Abbildung 22 demonstriert die Auswirkung der Verweilzeit (horizontale Achse in min) auf die Stickstoffrecovery (senkrechte Achse in %) der Kohle.

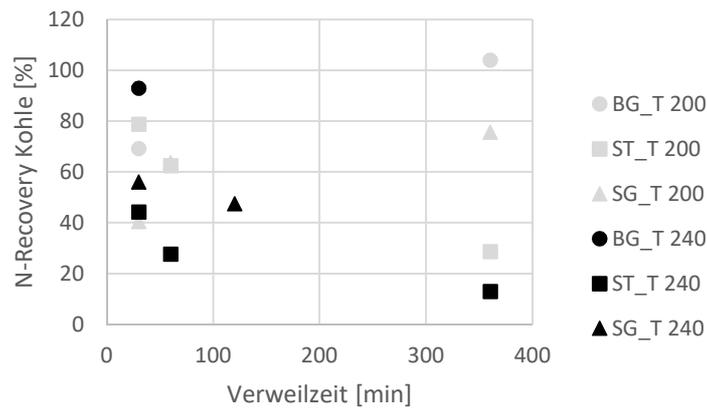


Abb. 22: N-Recovery Kohle: Auswirkung der Verweilzeit

Die Verweilzeit allein betrachtet, lässt einen Trend dahin erkennen, dass die Stickstoffrecovery abnimmt. In Verbindung mit der Temperatur (Abbildung 22), ist ersichtlich, dass höhere Temperaturen und längere Verweilzeiten geringere Recoverywerte generieren.

Biogasgülle zeigt auch bei der Stickstoffrecovery, verglichen mit den anderen Einsatzstoffen, die höheren Werte. Die Erhöhung der Temperatur und Verweilzeit führen bei Struvit zu einer kontinuierlichen Abnahme der Stickstoffrecovery. Die aussichtsreichsten Ergebnisse werden somit bei Biogas- und Schweinegülle durch eine kurze Verweilzeit und höhere Temperaturen erzielt.

6.4.2 Stickstoffrecovery Prozesswasser

Die Stickstoffrecovery des Prozesswassers ist in Abbildung 23 illustriert. Dabei ist dargestellt wie die Temperatur mit Einbeziehung der Verweilzeiten die Stickstoffrecovery beeinflusst. Die Stickstoffrecovery des Prozesswassers (Formel 5.16) von Struvit kann in dieser Grafik nicht dargestellt werden, da bei den Versuchen Wasser als Filtrat verwendet wurde. Aus diesem Grund werden bei Struvit die Stickstoffgehalte des Prozesswassers als Diagramm veranschaulicht.

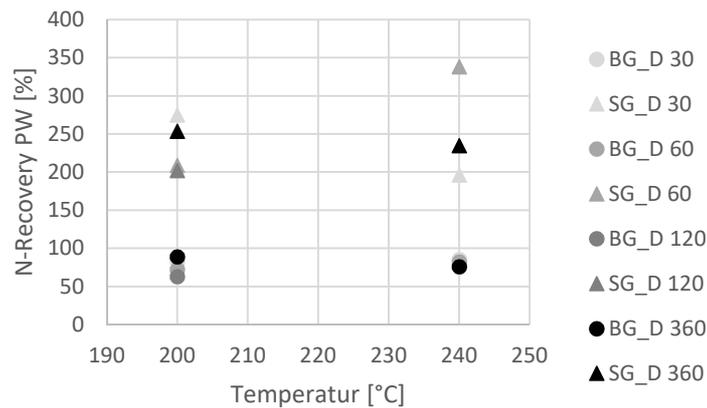


Abb. 23: N-Recovery Prozesswasser: Auswirkung der Temperatur

Die Stickstoffrecovery vom Prozesswasser lässt einen leichten Rückgang mit erhöhter Temperatur erkennen. Mit Berücksichtigung der Verweilzeit ist dieses Ergebnis jedoch noch deutlicher ersichtlicher, obwohl kein allzu großer Unterschied besteht.

In Abbildung 24 ist die Auswirkung der Temperatur auf den Stickstoffgehalt des Prozesswassers von Struvit illustriert.

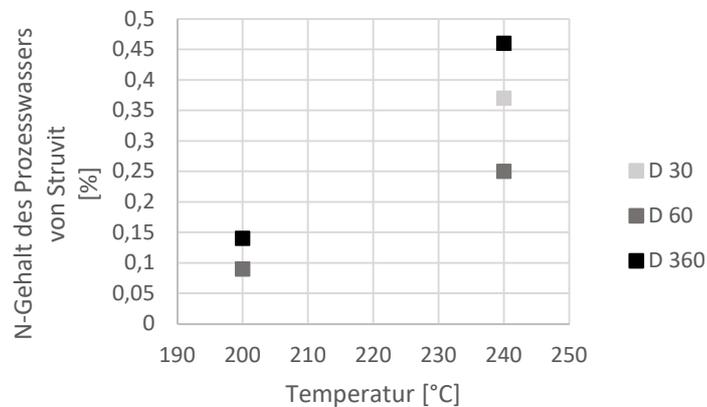


Abb. 24: N-Gehalt Prozesswasser von Struvit: Auswirkung der Temperatur

Wie in Abbildung 24 sehr gut ersichtlich, hat die Temperatur einen starken Einfluss auf den Stickstoffgehalt des Prozesswassers von Struvit. Der höchste Wert mit ca. 0,46% ist bei einer Temperatur von 240°C und einer Verweilzeit von 360 Minuten zu finden.

Abbildung 25 veranschaulicht die Auswirkung der Verweilzeit auf die Stickstoffrecovery des Prozesswassers.

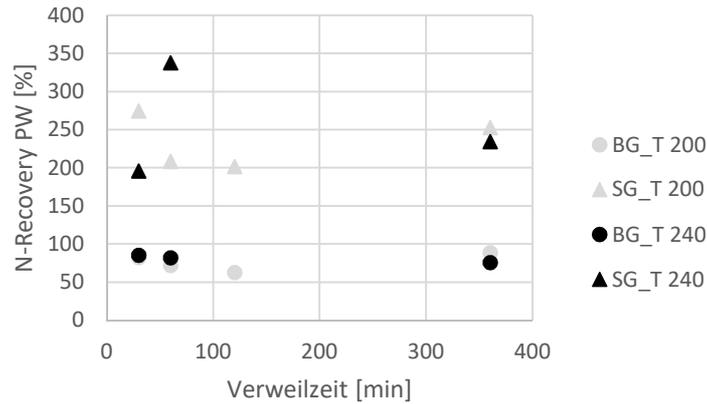


Abb. 25: N-Recovery Prozesswasser: Auswirkung der Verweilzeit

Abbildung 25 zeigt mit steigender Verweilzeit einen Rückgang der Werte. Bei Schweinegülle (240°C) ist jedoch zunächst ein Anstieg von 30 Minuten (195%) auf 60 Minuten (338%) zu erkennen. Bei 360°C sinkt jedoch die Stickstoffrecovery wieder auf 234% ab.

Der Einfluss der Verweilzeit auf den Stickstoffgehalt des Prozesswassers von Struvit ist in Abbildung 26 verdeutlicht.

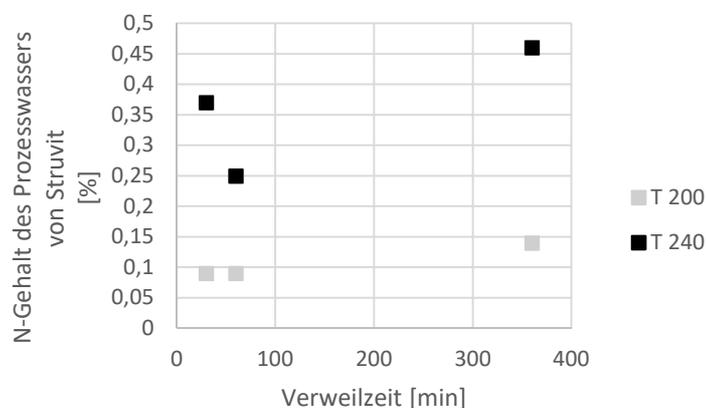


Abb. 26: N-Gehalt Prozesswasser von Struvit: Auswirkung der Verweilzeit

Der Stickstoffgehalt im Prozesswasser steigt mit längerer Verweilzeit an. Bei den Versuchen mit 200°C ist der Gehalt bei 30 und 60 Minuten annähernd ident und steigt bei 360 Minuten auf ca. 0,14% an. Bei 240°C sinkt zunächst der N-Gehalt zunächst von 30 Minuten (0,37%) auf 60 Minuten (0,25%) um danach bei 360 Minuten auf etwa 0,46% zu steigen.

Bei Interpretation der Einsatzstoffe ist zu sehen, dass Schweinegülle eine deutlich höhere Stickstoffrecovery aufweist als Biogasgülle. Dieses Ergebnis ist jedoch mit derselben Erklärung zu beantworten wie bei der Kohlenstoffrecovery des Prozesswassers. Die absoluten Zahlen des Stickstoffgehalts sind mit ca. 0,25% der feuchten Masse sehr gering. Diese Umstände raten von einer Überbewertung von z.B. 338% Stickstoffrecovery ab.

6.5 Sauerstoff und Wasserstoff

Das Kapitel Sauerstoff und Wasserstoff wird getrennt für die drei verwendeten Einsatzstoffe dargestellt. So wird für die Ergebnisse der Biogas- und Schweinegülle das atomare H/C- und das atomare O/C-Verhältnis aufgezeigt, da dieser Wert auf den Karbonisierungsgrad hindeutet. Das durchschnittliche H/C-Verhältnis von Biogasgülle als Einsatzstoff beträgt 1,42, das O/C-Verhältnis ca. 0,51. Bei dem Einsatzstoff Schweinegülle weist das H/C-Verhältnis einen Wert von 1,58 auf, das O/C-Verhältnis 0,50. Obwohl die Laborergebnisse zwar geringe Spuren von Kohlenstoff im Struvit festgestellt haben, werden diese für wenig plausibel gehalten, da es sich dabei wahrscheinlich um Reststoffe der Hydrokohle von Biogas- und Schweinegülle im Reaktor handelt. Aus diesem Grund sind beim Feed Struvit die Resultate von Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery als Diagramm beschrieben.

6.5.1 O/C- Verhältnis von Biogasgülle und Schweinegülle

In Abbildung 27 ist die Auswirkung der Temperatur auf das O/C-Verhältnis (Formel 5.19) dargestellt.

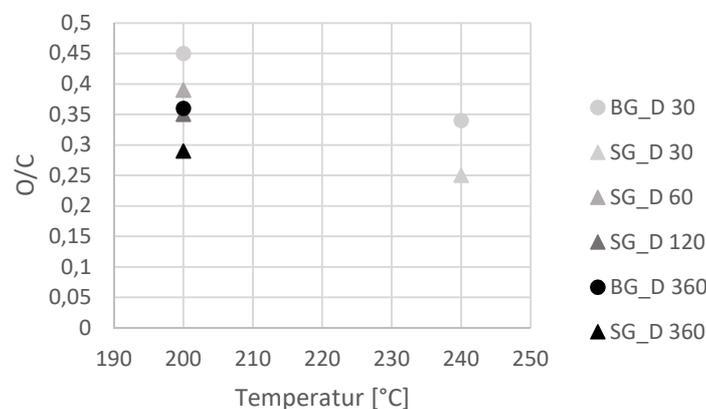


Abb. 27: O/C: Auswirkung der Temperatur

Abbildung 27 veranschaulicht sehr deutlich den Einfluss der Temperatur auf das O/C-Verhältnis. Dieser Einfluss ist positiv anzusehen, da das Verhältnis einen Rückgang erfährt. Hydrokohle aus Biogasgülle hat bei einer Verweilzeit von 30 Minuten und 200°C Temperatur einen Wert von 0,45. Dieser Wert verringert sich bei 240°C auf 0,34. Dieser Trend ist sowohl bei Biogas- sowie bei Schweinegülle vorhanden.

Der Einfluss der Verweilzeit auf das O/C-Verhältnis ist in Abbildung 28 dokumentiert. Die Temperaturen 200°C und 240°C sind wiederum über die Daten gelegt, wobei höhere Temperaturen dunkler dargestellt werden.

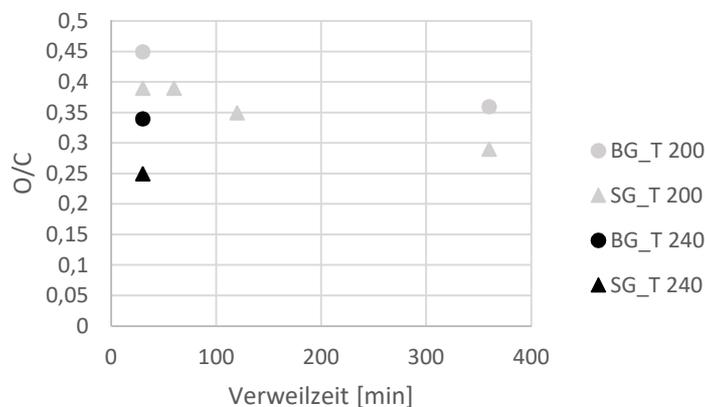


Abb. 28: O/C: Auswirkung der Verweilzeit

Bei Erhöhung der Verweilzeit ist in Abbildung 28 ein deutlicher Rückgang des O/C-Verhältnisses erkennbar. Somit hat die Verweilzeit eine positive Auswirkung auf das O/C-Verhältnis. Bei Betrachtung der Daten aus Schweinegülle ist ein stetiger Rückgang der Werte erkennbar. Zunächst beträgt das Verhältnis bei 200°C, 30 Minuten einen Wert von 0,39. Nach 360 minütiger Verweilzeit hat es lediglich einen Wert in der Höhe von 0,29.

Eine höhere Temperatur sowie eine längere Verweilzeit haben somit einen großen Einfluss auf das O/C-Verhältnis und damit auf den Verkohlungsgrad. Außerdem liegen beim Vergleich derselben Parameterkombination die Werte von Biogasgülle in einem höheren Bereich als jene von Schweinegülle. Zuletzt ist festzuhalten, dass die O/C-Verhältnisse bei allen Versuchen auf einen guten Verkohlungsgrad hindeuten.

6.5.2 H/C- Verhältnis von Biogasgülle und Schweinegülle

In Abbildung 29 ist die Auswirkung der Temperatur auf das H/C-Verhältnis (Formel 5.21) abgebildet.

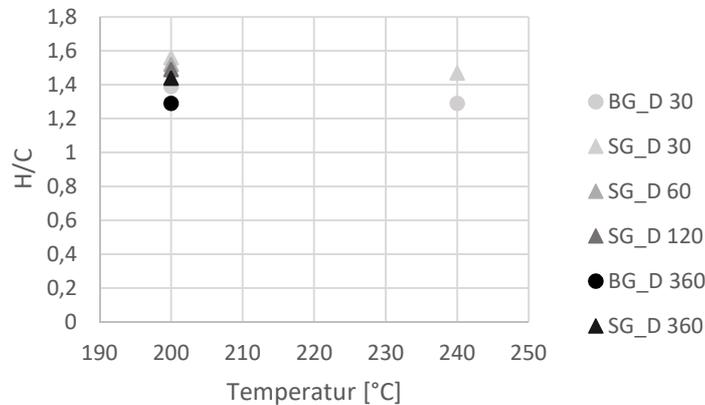


Abb. 29: H/C: Auswirkung der Temperatur

Abbildung 29 lässt einen geringen Einfluss der Temperatur auf das H/C-Verhältnis im Maß eines Rückgangs erkennen. Bei Betrachtung von Schweinegülle (30 Minuten Verweilzeit) beträgt das H/C-Verhältnis bei 200°C 1,56, bei 240°C 1,47. Dieser Einfluss ist als positiv anzusehen, da ein geringeres H/C-Verhältnis auf einen besseren Verkohlungsgrad hindeutet.

In Abbildung 30 ist die Auswirkung der Verweilzeit auf das H/C-Verhältnis illustriert.

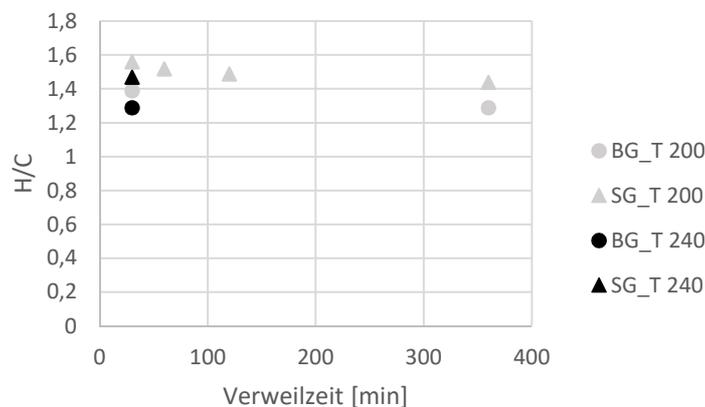


Abb. 30: H/C: Auswirkung der Verweilzeit

Die Verweilzeit hat ebenso einen geringen positiven Einfluss auf das H/C-Verhältnis (Abbildung 30). Hydrokohle aus Schweinegülle lässt bei Betrachtung der 200°C Ergebnisse einen stetigen Rückgang erkennen. Bei 30 Minuten ist das H/C-Verhältnis bei 1,56, bei 360 Minuten sinkt es auf 1,44.

Somit haben eine höhere Temperatur sowie eine längere Verweilzeit einen positiven Einfluss auf das Wasserstoff- zu- Kohlenstoff-Verhältnis. Das Verhältnis wird bei Anhebung der Parameter verringert. In den beiden Abbildungen (29 und 30) ist des Weiteren ersichtlich, dass Hydrokohle aus Biogasgülle ein geringeres und damit besseres H/C-Verhältnis aufweist als Schweinegülle.

6.5.3 Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery von Struvit

Abbildung 31 veranschaulicht den Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoff- und die Wasserstoffrecovery der Kohle von Struvit. Die Sauerstoffrecovery (Formel 5.22) ist dabei als Kreis, die Wasserstoffrecovery (Formel 5.23) als Quadrat dargestellt.

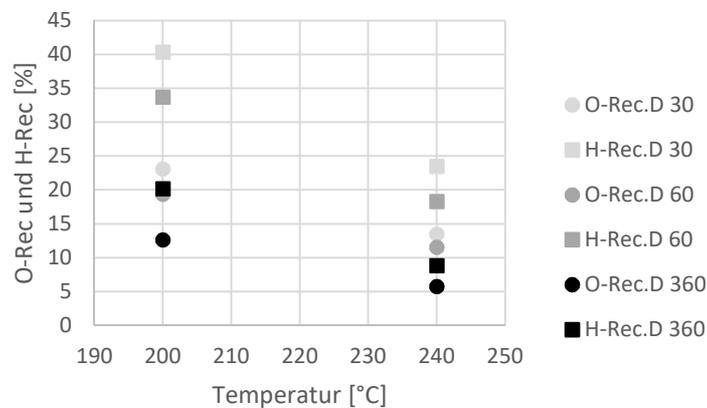


Abb. 31: O-Rec. und H-Rec.: Auswirkung der Temperatur

In der Abbildung 31 ist sehr gut ersichtlich, dass eine höhere Temperatur einen starken Einfluss auf die Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery besitzt. Beide Kennzahlen erfahren bei Erhöhung auf 240°C einen Rückgang, was in Bezug zum O/C- und H/C-Verhältnis als positiv anzusehen ist.

Abbildung 32 zeigt wiederum den Einfluss der Verweilzeit auf die Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery der Kohle von Struvit.

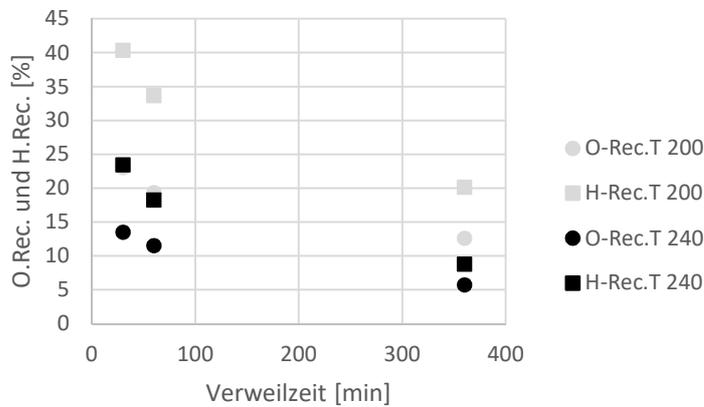


Abb. 32: O-Rec. und H-Rec.: Auswirkung der Verweilzeit

Bei der Verweilzeit ist ein sehr ähnlicher Effekt zu erkennen wie bei der Temperatur (siehe Abbildung 32). Je länger das Struvit im HTC-Reaktor verweilt, desto geringer sind die Sauerstoff- und Wasserstoffrecovery.

Sowohl die Verweilzeit als auch die Temperatur haben bei Anhebung beider Parameter eine deutliche Abnahme der zwei Recoverywerte zur Folge. Die geringsten Zahlen weisen die Versuche mit der längsten Verweilzeit sowie der höchsten Temperatur auf. Mit Blick auf das O/C sowie das H/C Verhältnis stellen die Erkenntnisse ein sehr vielversprechendes Ergebnis dar. Struvit könnte somit als Zusatzstoff zur Biomasse die Verkohlung während der HTC verbessern.

7. Diskussion

In diesem abschließenden Kapitel werden die zu Beginn gestellten Forschungsfragen beantwortet. Sie sollen den Einfluss der Parameter sowie die Differenzen der Einsatzstoffe aufzeigen. Obgleich es über die Karbonisierung von Schweine- und Biogasgülle in der Literatur wenig Informationen gibt, werden die Resultate dieser Masterarbeit mit Literaturwerten abgeglichen.

Die genauere Analyse der Hydrokohlen ergibt mit Blick auf die Massenbilanz des HTC-Prozesses eine starke Abhängigkeit gegenüber der Temperatur sowie einen geringen Einfluss durch längere Verweilzeiten. Die Anhebung der Parameter führt zu einer geringeren Kohlemasse und demzufolge auch zu einem größeren Ausmaß von Feststoffen im Prozesswasser. Dieser Umstand liegt womöglich daran, dass sich die Hydrokohle ins Prozesswasser löst. Höhere Temperatur gepaart mit einer längeren Aufenthaltszeit der Biomasse im HTC-Reaktor verstärken somit die Abbauprozesse.

Der Einfluss der Temperatur auf den Output an Hydrokohle, mithilfe des Einsatzstoffes Schweinegülle, bestätigten ebenso die Ergebnisse von Liu et al. (2017). Diese Ergebnisse reichten von 56,7% Output bei 180°C bis zu 46,8% Output bei 240°C. Diese Werte sind mit der Feststoffrecovery von meinen Untersuchungen zu vergleichen. Diese beträgt bei 200°C und 360 Minuten ca. 77%, bei 240°C und 360 Minuten lediglich 22%. Eine höhere Temperatur verringert somit den Output an Kohle. Es zeigte sich jedoch bei deren Resultaten, dass sich eine höhere Temperatur auf einen höheren Kohlenstoffgehalt auswirkte.

Obwohl bei den Versuchen nicht alle Kohlen analysiert werden konnten, hat die Hydrokohle bei der Biogasgülle eine leichte Erhöhung des Kohlenstoffgehalts erfahren. Der Vergleich der 30 minütigen Kohlen zeigt eine Steigerung des Kohlenstoffgehalts von 46% bei 200°C auf 48% bei 240°C. Diese Erhöhung hatte außerdem einen Anstieg der Kohlenstoffrecovery bei 30 Minuten und 240°C um 15 Prozentpunkte (von 72% bei 200°C auf 87% bei 240°C) zur Folge. Die beste Kohlenstoffrecovery wurde bei Biogasgülle mit den Parametern 200°C und 360 Minuten erzielt.

Ein ähnlich starker Einfluss der Temperatur auf die C-Recovery wurde bei den Biogasgülleversuchen von Firmenich (2016) erkannt. Über die Verweilzeit konnte bei Firmenich keine Aussage getroffen werden.

Beim Vergleich der Untersuchungsergebnisse mit jenen aus der Literatur, lassen sich für den Kohlenstoffgehalt ähnliche Resultate erkennen. So gaben Funke und Ziegler (2010) für zellulosehaltige Biomasse an, dass eine höhere Temperatur sowie eine längere Verweilzeit zu einem höheren Kohlenstoffgehalt führen.

Die Schweinegülle zeigt ein anderes Verhalten als Biogasgülle. Eine längere Verweilzeit bei 200°C zeigte die besten Recoverywerte. Diese Unterschiede liegen vermutlich an der unterschiedlichen Zusammensetzung der Feeds. Da die Biogasgülle aus Mais-silage generiert wurde und diese somit zellulose- und ligninhaltig ist, haben die Temperatur sowie die Verweilzeit ähnliche Effekte wie jene in der Literatur.

Die Auswertung der Phosphorrecovery zeigt deutliche Differenzen zwischen den Feeds auf. So gibt es zunächst bei Biogasgülle einen geringen positiven Einfluss der Temperatur auf die P-Recovery sowie einen leicht negativen der Verweilzeit. Bei einer Verweilzeit von 60 Minuten gibt es einen beträchtlichen Unterschied zwischen den Temperaturen – 200°C führen zu 82% und 240°C zu 116,27% Phosphorrecovery. Schweinegülle wiederum hat einen deutlichen Einfluss der Temperatur bei 30 Minuten. Der Vergleich der Temperaturen 200°C und 240°C lässt nämlich eine beinahe Vervierfachung der Phosphorrecovery erkennen. So beträgt die Phosphorrecovery bei 200°C ca. 31%, bei 240°C wiederum ca. 118%.

Bei Struvit hat eine höhere Verweilzeit eine starke Verringerung der Phosphorrecovery zur Folge. Eine Verweilzeit von 30 Minuten führte zu einer Phosphorrecovery von ca. 120%, bei 360 Minuten betrug diese jedoch lediglich ca. 76%. Eine Phosphorrecovery über 100% ist allerdings als nicht aussagekräftig anzusehen, da sich im Filtrat, dem Wasser, kein Phosphor befindet. Eine Phosphorrecovery von 120% kann vermutlich an Ablagerungen von anderen Biomassestoffen im HTC-Reaktor liegen. Ein anderer Grund kann am Phosphorgehalt des Feeds liegen, da dieser aus der Literatur genommen wurde. Der Phosphorgehalt stieg bei Struvit jedoch bei allen Versuchen von 12% beim Feed auf ca. 16% bei der Kohle.

Firmenich (2016) kommt bei seinen HTC-Analysen zum Schluss, dass der pH-Wert den wichtigsten Parameter für die Phosphorrecovery darstellt. Eine Steigerung des pH-Werts führt dabei zu einer deutlichen Steigerung der Recovery. Die Temperatur hat einen positiven Einfluss, die Verweilzeit einen leicht negativen Einfluss auf die Phosphorrecovery.

Laut Ekpo et al. (2016b) beeinflussten der pH-Wert und die Temperatur die Phosphorextraktion aus dem Prozesswasser nach der HTC. Unter sauren Bedingungen werden die höchsten Resultate für die Extraktion des Phosphors erzielt, Schwefelsäure generiert das höchste Aufkommen. Jedoch verringert der Einsatz von Schwefelsäure den Kalzium- und Magnesiumgehalt, welche für eine gute Immobilisierung des Phosphors von Nöten sind.

Eine weitere Studie von Ekpo et al. (2016a) zeigt, dass sich im Prozesswasser sowohl organische als auch anorganische Formen von Phosphor befinden. Erhöhte Prozesstemperaturen begünstigen den Übergang von organischem Phosphor in Phosphat-Phosphor. Diese Entwicklung ist positiv zu sehen, da Phosphat Phosphor gut pflanzenverfügbar ist.

Die Stickstoffrecovery lässt positivere Ergebnisse bei geringeren Temperaturen und geringeren Verweilzeiten erkennen. Die Resultate zeigten unabhängig vom Einsatzstoff bei dieser Kombination der Parameter optimale Recoverywerte.

Die Verteilung von Stickstoff in Prozesswasser, Kohle und Gas wird auch laut Ekpo et al. (2016b) wesentlich von der Temperatur beeinflusst. Die Extraktion von Stickstoff ins Prozesswasser steigert sich je nachdem welcher hydrothermale Prozess verwendet wird – Steigerung von HTC über HTL bis HTG. Des Weiteren erhöht sich der Stickstoff in Form eines organischen Stickstoffs bei Schweinegülle.

Ekpo et al. (2016b) verweisen auf die Abhängigkeit des Stickstoffgehalts von der Temperatur. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem höheren Gehalt an Stickstoff. Hierbei hat der pH-Wert keine so bedeutende Auswirkung wie bei der Phosphorrecovery.

Struvit wurde im Zuge dieser Arbeit, wie bereits erwähnt, alleine untersucht. Der Grund dahinter ist, dass in weiterer Folge die Auswertung von Struvit als Zusatz zu Biomasse besser bewertet werden kann. So zeigen sich ähnliche Auswirkungen der Parameter in allen Zielgrößen wie jene von den verwendeten Biomassen. Bei der Phosphorrecovery führt bei 60 Minuten Verweilzeit eine Erhöhung der Temperatur von 200°C auf 240°C zu einem Rückgang von ca. 107% auf 69%. Jedoch ist wie oben bereits erwähnt die 107% Phosphorrecovery auf andere Gründe als den HTC-Prozess zurückzuführen. Struvit hat aufgrund des erhöhten Phosphorgehalts und des reduzierten

Sauerstoff- und Wasserstoffgehalts das Potenzial den HTC-Prozess zu verbessern und die Hydrokohle verstärkt mit Phosphor anzureichern. In der Literatur wurden bisher keine Versuche bzw. Studien über die Karbonisierung von Struvit veröffentlicht.

Um aus der Hydrokohle in Zukunft ein Produkt ohne umweltschädliche Wirkung garantieren zu können, müssen adäquate Tests durchgeführt werden. Laut Busch et al. (2013) finden sich in Hydrokohlen phytotoxische Effekte, welche durch chemische bzw. biologische Behandlungen eliminiert werden können. Die biologische Nachbehandlung stellt einen bedeutenden Schritt zur Materialverbesserung dar.

Um den hydrothermalen Prozess in Zukunft auch unter dem ökonomischen Aspekt zu verbessern, wird an dieser Stelle kurz an Erkenntnisse aus der Pyrolyse und der dabei entstehenden Biokohle Bezug genommen. Abfälle der Biomasse bergen bei der Biokohle (Pyrolyse) ein großes Potenzial, um ökonomisch und ökologisch rentabel zu sein und dennoch eine positive Energiebilanz aufweisen. Die bedeutendste Barriere für die ökonomische Realisierbarkeit sind die Feedstock-Produktionskosten sowie die großbetriebliche Durchführung des Prozesses (Roberts et al., 2010). Bei der HTC werden für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ebenfalls ähnliche Überlegungen angestellt.

8. Schlussfolgerung und Ausblick

Die intensive Massentierhaltung und der damit verbundene Nebeneffekt der Produktion von tierischen Abfallstoffen haben bedenkliche ökologische Folgen inne. Durch eine übermäßige Ausbringung der Schweine- und Biogasgülle auf landwirtschaftliche Flächen besteht ein großes Risiko für Gewässer und das Grundwasser. Die hydrothermale Karbonisierung stellt als Behandlung dieser Biomasse ein geeignetes Lösungsmodell dar. Die Anwendung der entstehenden Hydrokohle auf Agrarflächen muss jedoch genauer erforscht werden.

Die Analyse der Auswirkungen von Temperatur und Verweilzeit lassen einen erheblichen Einfluss auf die Massenbilanz feststellen. Sowohl die Erhöhung der Temperatur wie der Verweilzeit führen bei allen Einsatzstoffen zu einem geringeren Kohleoutput bezogen auf die Trockenmasse. Die Kombination der Parameter 200°C und 360 Minuten führen sowohl bei der Masse der Kohle wie bei der Feststoffrecovery bei Biogas- und Schweinegülle zum höchsten Output. Bei Biogasgülle beträgt die Masse der Kohle 35,76 g und die Feststoffrecovery 94,97%. Schweinegülle hat dabei eine Masse von 69,85 g und eine Feststoffrecovery von 70,72%. Bei Struvit war die optimale Parameterkombination bei 200°C und 30 Minuten Verweilzeit. Die Feststoffrecovery betrug dabei 94,63% und die Kohlemasse 94,46 g.

Des Weiteren hat eine Erhöhung der Temperatur und der Verweilzeit eine positive Wirkung auf die Kohlenstoffrecovery. Trotz der fehlenden Daten ist ein Anstieg der Kohlenstoffrecovery sowohl bei Biogas- wie auch Schweinegülle mit steigender Temperatur und Verweilzeit ersichtlich. Die Kohlenstoffrecovery war wie bei der Kohlemasse bei 200°C und 360 Minuten Verweilzeit für die Schweine- und Biogasgülle am höchsten. Schweinegülle hat bei diesen Parametern (200°C, 360 Minuten) eine Kohlenstoffrecovery von 79,9%, Biogasgülle 101,01%.

Die Phosphorrecovery zeigt ebenfalls Unterschiede bei den Einsatzstoffen und den Parametern. Höhere Temperaturen (240°C) und eine Verweilzeit von 30 Minuten führen bei Schweinegülle zum optimalen Output. Die Phosphorrecovery beträgt dabei 117,78%. Biogasgülle verzeichnet bei geringeren Temperaturen (200°C) und 360 Minuten Verweilzeit die höchsten Werte – eine Phosphorrecovery von 129,39%. Struvit

hat bei den Parametern 240°C und 30 Minuten Verweilzeit die größte Phosphor-recovery. Die Werte über 100% wurden hierbei aus den Gründen, welche im Kapitel zuvor erwähnt, nicht berücksichtigt.

Die Stickstoffrecovery von Struvit hat bei einer Temperatur von 200°C und einer Verweilzeit von 30 Minuten den höchsten Wert von 78,72%. Schweine- und Biogasgülle haben wiederum bei 200°C und 360 Minuten die größte Stickstoffrecovery. Schweinegülle hat dabei 75,58%, Biogasgülle mit 103,99% eine deutlich höhere Stickstoffrecovery.

Biogasgülle verfügt bei nahezu allen Kennzahlen der Kohlenstoff-, Phosphor- und Stickstoffrecovery über höhere Werte als Schweinegülle. Aus den Ergebnissen ist erkennbar, dass für Biogas- und Schweinegülle die Parameterkombination mit einer Temperatur von 200°C und einer Verweilzeit von 360 Minuten zu den höchsten Recoverywerten führen. Differenzen bestehen bei der Phosphorrecovery.

Für einen kontinuierlichen Betrieb und aus energetischen und ökonomischen Gründen sind kürzere Verweilzeiten und geringere Temperaturen zu bevorzugen. Struvit stellt durch die Reduzierung des Sauerstoff- und Wasserstoffgehalts sowie aufgrund der Anreicherung des Phosphorgehalts einen potenziell rentablen Zuschlagsstoff dar.

Die Technologie der hydrothermalen Karbonisierung ist somit eine mögliche zukünftige Lösung, um Biomasse kohlenstoff- und phosphorreich zu speichern. Weiterer Forschungsbedarf besteht jedoch bei Struvit. Folglich sollten Experimente von Biomasse versetzt mit Struvit analysiert werden, um den tatsächlichen Einfluss zu erforschen. Um die Hydrokohle in Zukunft tatsächlich als Zuschlagsstoff zu Komposten verwenden zu dürfen, besteht bei der Anwendung auf agrarischen Flächen ebenfalls weitere wissenschaftliche Expertise.

9. Literaturverzeichnis

- ALBURQUERQUE, J.A.; DE LA FUENTE, C.; FERRER-COSTA, A.; CARRASCO, L.; CEGARRA, J.; ABAD, M.; BERNAL, M.P. (2012): Assessment of the fertiliser potential of digestates from farm and agroindustrial residues. *Biomass and Bioenergy* 40: 181- 189.
- ANTONIETTI, M. (2006): Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf, *Max Planck Forschung* 4: 1-3. Online: <http://www.mpikg.mpg.de/130835/Kohle.pdf> [09.05.2017].
- BEAL, L.J.; BURNS, R.T.; STALDER, K.J. (1999): Effect of anaerobic digestion on struvite production for nutrient removal from swine waste prior to land application. *ASAE Annual International Meeting* 994042: 1-11.
- BERGE, N.D.; RO, K.S.; MAO, J.; FLORA, J.R.V.; CHAPPELL, M.A.; BAE, S. (2011): Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology* 45, 13: 5696-5703.
- BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT; UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (2011): Bundesabfallwirtschaftsplan. 1-420. Online: <https://www.bmlfuw.gv.at/greentec/bundesabfallwirtschaftsplan>. [22.05.2017]
- BUSCH, D.; STARK, A.; KAMMANN, C.I.; GLASER, B. (2013): Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 97, 59-66.
- BUTTMANN, M. (2011): Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse. *Chemie-Ingenieur-Technik* 83, 11: 1890-1896.
- CLEMENTI, A. (2016): Elemental and structural analysis with SEM-EDX of hydrochars obtained from hydrothermal carbonisation of different organic materials. Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur, Wien.
- CORONELLA, C.J.; LYNAM, J.G.; REZA, M.T.; UDDIN, M.H. (2014): Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass. *Green Chemistry and Sustainable Technology*: 275-311.
- CORREA, C.R.; BERNARDO, M.; RIBEIRO, R.P.P.L.; ESTEVES, I.A.A.C; KRUSE, A. (2017): Evaluation of hydrothermal carbonization as a preliminary step for the production of functional materials from biogas digestate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124: 461-474.
- DAI, L.; TAN, F.; WU, B.; HE, M.; WANG, W.; TANG, X.; HU, Q.; ZHANG, M. (2015): Immobilization of phosphorus in cow manure during hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management* 157: 49 – 53.
- DBFZ (2015): Hydrothermale Prozesse. Deutsches Biomasseforschungszentrum. Online: <http://www.htp-inno.de/news-details/neuerscheinung-umfangreiches-themenheft-zu-hydrothermalen-prozessen.html> [09.05.2017].
- DEMIRBAS, A. (2008): Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuels* 87, 1743-1748.
- DOYLE, J.D.; PARSONS, S.A. (2002): Struvite formation, control and recovery. *Water Research* 36: 3925 – 3940.
- EHRENSTEIN, C. (2015): Wie Schweinegülle unser Grundwasser gefährdet. In: *Welt: Landwirtschaft*. Online: <https://www.welt.de/politik/deutschland/article137640765/Wie-Schweineguelle-unser-Grundwasser-gefaehrdet.html>. [13.05.2017]

- EKPO, U.; ROSS, A.B.; CAMARGO-VALERO, M.A.; WILLIAMS, P.T. (2016a): A comparison of product yields and inorganic content in process streams following thermal hydrolysis and hydrothermal processing of microalgae, manure and digestate. *Bioresource Technology* 200, 951-960.
- EKPO, U.; ROSS, A.B.; CAMARGO-VALERO, M.A.; FLETCHER, L.A. (2016b): Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure – Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology* 214: 637 – 644.
- FIRMENICH, J. (2016): Landwirtschaftliche Einsatzmöglichkeiten und Prozessvariation zur optimalen Nährstoffverteilung bei der hydrothermalen Karbonisierung. Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur, Wien.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. (2010): Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4: 160-177.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. (2011): Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology* 102: 7595-7598.
- FYTILI, D.; ZABANIOTOU, A. (2008): Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 116-140.
- GHANIM, B.M.; PANDEY, D.S.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J.J. (2016): Hydrothermal carbonisation of poultry litter – Effects of treatment temperature and residence time on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresource Technology* 216: 373-380.
- GLASNER, C.; DEERBERG, G.; LYKO, H. (2011): Hydrothermale Carbonisierung – Ein Überblick. *Chemie-Ingenieur-Technik* 83, 11: 1932-1943.
- HE, B.J.; ZHANG, Y.; FUNK, T.L.; RISKOWSKI, G.L.; YIN, Y. (2000): Thermochemical conversion of swine manure – an alternative process for waste treatment and renewable energy production. *Transaction of the ASAE* 43, 6: 1827 – 1833.
- HEILMANN, S.M.; MOLDE, J.S.; TIMLER, J.G.; WOOD, B.M.; MIKULA, A.L.; VOZHDAYEV, G.V.; COLOSKY, E.C.; SPOKAS, K.A.; VALENTAS, K.J. (2014): Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. *Environmental Science and Technology* 48, 17: 10323 – 10329.
- HOLM-NIELSEN, J.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. (2009): The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology* 100: 5478-5484.
- JEFFERY, S.; BEZEMER, T.M.; CORNELISSEN, G.; KUYPER, T.W.; LEHMANN, J. MOMMER, L.; SOHI, S.P.; VAN DE VOORDE, T.F.J.; WARDLE, D.A.; VAN GROENIGEN, J.W. (2015): The way forward in biochar research – targeting trade-offs between the potential wins. *GCB Bioenergy* 7, 1: 1-13.
- KALT, G.; AMTMANN, M. (2014): Biogene Materialflüsse in Österreich – Derzeitiger Stand und Perspektiven für eine verstärkte stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen in den Bereichen Biokunststoffe und Dämmstoffe. *Lebensministerium (Hrsg.)*. Online: https://www.energyagency.at/fileadmin/dam/pdf/projekte/klimapolitik/Bericht_Biomassefluesse__pdf_.pdf. [22.05.2017]

- KARAKASHEV, D.; SCHMIDT, J.E.; ANGELIDAKI, I. (2008): Innovative process scheme for removal of organic matter, phosphorus and nitrogen from pig manure. *Water research* 42: 4083 – 4090.
- KATAKI, S.; WEST, H.; CLARKE, M.; BARUAH, D.C. (2016 a): Phosphorus recovery as struvite – recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling* 107: 142 – 156.
- KATAKI, S.; WEST, H.; CLARKE, M.; BARUAH, D.C. (2016 b): Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste – feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste management* 49: 437 – 454.
- KOMMISSION LANDWIRTSCHAFT BEIM UMWELTBUNDESAMT (2013): Biogaserzeugung und –nutzung: Ökologische Leitplanken für die Zukunft – Vorschläge der Kommission Landwirtschaft beim Umweltbundesamt (KLU). Umweltbundesamt Deutschland. Online: <http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/biogaserzeugung-nutzung-oekologische-leitplanken> [18.05.2017].
- LIBRA, J.A.; RO, K.S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N.D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K.-H. (2011): Hydrothermal carbonization of biomass residuals – A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2, 1: 89-124.
- LIU, Y.; YAO, S.; WANG, Y.; LU, H.; BRAR, S.K.; YANG, S. (2017): Bio- and hydrochars from rice straw and pig manure – Inter-comparison. *Bioresource Technology* 235, 332 – 337.
- LU, X.; JORDAN, B.; BERGE, N.D (2012): Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization – Comparison of carbonization products to products from current waste management techniques. *Waste Management* 32: 1353-1365.
- MÄKELÄ, M.; BENAVENTE, V.; FULLANA, A. (2015): Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass – Effect of process conditions on hydrochar properties. *Applied Energy* 155: 576-584.
- MEYER, S.; GLASER, B.; QUICKER, P. (2011): Technical, economical and climate related aspects of biochar production technologies – A literature review. *Environmental Science & Technology* 45, 22: 9473-9483.
- MÖLLER, K.; MÜLLER, T. (2012): Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth – A review. *Engineering in Life Sciences* 12, 3: 242-257.
- MUMME, J.; ECKERVOGT, L.; PIELERT, J.; DIAKITE, M.; RUPP, F.; KERN, J. (2011): Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology* 102: 9255-9260.
- OHLERT, J. (2015): Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlamm. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg.
- OLIVIERA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H.G. (2013): Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology* 142: 138 – 146.
- PFUNDTNER, E. (2007): Der sachgerechte Einsatz von Biogasgülle und Gärrückständen im Acker- und Grünland. Lebensministerium (Hrsg.). Online: <https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:9bb06cbc-a1e7.../Biogas-Broschüre%20web.pdf>. [15.05.2017].

- PÖLLINGER, A.; AMON, B. (2011): Evaluierung der ÖPUL- Maßnahme „Verlustrabe Ausbringung von flüssigen Wirtschaftsdüngern und Biogasgülle. Lebensministerium (Hrsg.). Online: https://www.google.at/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjVy_us6YXUAhXEaRQKHY0IB7kQFggmMAA&url=https%3A%2F%2Fwww.bmlfuw.gv.at%2Fdam%2Fjcr%3A818bd7e3-29e9-49cc-b27b-5a12b27cdf07%2F35_Verlustrarme%2520D%25C3%25BCngerausbringung%2520Endbericht.pdf&usg=AFQjCNFOFYbADuXphohBguN8O2YKZa5xqw [23.05.2017].
- PRABHU, M.; MUTNURI, S. (2014): Cow urine as a potential source for struvite production. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 3, 49: 1-12.
- REZA, M.T.; LYNAM, J.G.; UDDIN, M.H.; CORONELLA, C.J. (2013): Hydrothermal carbonization – Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy* 49: 86-94.
- REZA, M.T.; WIRTH, B.; LÜDER, U.; WERNER, M. (2014): Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology* 169: 352-361.
- REZA, M.T.; FREITAS, A.; YANG, X.; HIIBEL, S.; LIN, H.; CORONELLA, C.J. (2016) : Hydrothermal Carbonization (HTC) of cow manure – carbon and nitrogen distributions in HTC products. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 35, 4: 1002 – 1011.
- RO, K.S.; CANTRELL, K.B.; HUNT, P.G.; DUCEY, T.F.; VANOTTI, M.B.; SZOGI, A.A. (2009): Thermochemical conversion of livestock wastes: Carbonization of swine solids. *Bioresource Technology* 100, 22: 5466-5471.
- ROBERTS, K.G.; GLOY, B.A.; JOSEPH, S.; SCOTT, N.R.; LEHMANN, J. (2010): Life cycle assessment of biochar systems – estimating the energetic, economic, and climate change potential. *Environmental Science Technology* 44 (2), 827-833.
- SCHIMMELPFENNIG, S.; MÜLLER, C.; GRÜNHAGE, L.; KOCH, C.; KAMMANN, C. (2014): Biochar, hydrochar and uncarbonized feedstock application to permanent grassland – Effects on greenhouse gas emissions and plant growth. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 191: 39-52.
- SHEN, Y.; OGEJO, J.A.; BOWERS, K.E. (2011): Abating the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. *Transactions of the ASABE* 54, 1: 325-336.
- SZÖGI, A.; VANOTTI, M.; HUNT, P. (2015): Phosphorus recovery from pig manure solids prior to land application. *Journal of Environmental Management* 157: 1-7.
- TAO, W.; FATTAH, K.P.; HUCHZERMEIER, M.P. (2016): Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure – a review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management* 169: 46 – 57.
- THEEGALA, C.; MIDGETT, J. (2012): Hydrothermal liquefaction of separated dairy manure for production of bio-oils with simultaneous waste treatment. *Bioresource Technology* 107: 456-463.
- THORMAN, R.E.; CHADWICK, D.R.; HARRISON, R.; BOYLES, L.O.; MATTHEWS, R. (2007): The effect on N₂O emissions of storage conditions and rapid incorporation of pig and cattle farmyard manure into tillage land. *Biosystems Engineering* 97, 501-511.

- TITIRICI, M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. (2007): Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? *New Journal of Chemistry* 31: 787-789.
- TITIRICI, M.M.; WHITE, R.J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. (2012): Black perspectives for a green future – Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science* 5, 5: 6796-6822.
- Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit den Bestimmungen zur Durchführung des Düngemittelgesetzes 1994 erlassen werden – DÜNGEMITTELVERORDNUNG 2004 (idF. v. 04.05.2017). BGBl. I Nr. 100/2004.
- Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über das Aktionsprogramm 2012 zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen - AKTIONSPROGRAMM NITRAT (idF. v. 2012). BGBl. I Nr. 24/2012.
- Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen – KOMPOSTVERORDNUNG (idF. v. 20.10.2016). BGBl. II Nr. 292/2001.
- VOGEL, F. (2016): Hydrothermale Verfahren. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3, Berlin-Heidelberg: Springer. 1267-1337.
- WEILAND, P. (2010): Biogas production – current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85, 4, 849-860.
- XIU, S.; SHABAZI, A.; SHIRLEY, V.B.; WANG, L. (2011): Swine manure/crude glycerol co-liquefaction – physical properties and chemical analysis of bio-oil product. *Bioresource Technology* 102: 1928-1932.
- YETILMEZSOY, K.; SAPCI-ZENGIN, Z. (2009): Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1: 260-269.
- ZHANG, D.M.; CHEN, Y.X.; JILANI, G.; WU, W.X.; LIU, W.; HEN, J. (2012): Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *Bioresource Technology* 116: 386-395.

10. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

TAB. 1: DURCHSCHNITTLICHE PARAMETER VON SCHWEINEGÜLLE (KARAKASHEV ET AL., 2008)	29
TAB. 2: VERSUCHSMATRIX	36
ABB. 1: VERGLEICH VON HTC, HTL UND HTG IN BEZUG ZUM O/C-VERHÄLTNIS UND DER MITTLEREN MOLMASSE (VOGEL, 2016)	7
ABB. 2: VAN-KREVELEN-DIAGRAMM (REZA ET AL., 2014)	12
ABB. 3: REAKTIONEN, ZWISCHEN- UND ENDPRODUKTE DER HTC (VOGEL, 2016)	13
ABB. 4: AUFTRENNUNG DER BIOMASSE (FUNKE UND ZIEGLE,R 2010)	18
ABB. 5: EINSATZSTOFFE FÜR DIE HTC (DBFZ, 2015)	22
ABB. 6: REAKTORAUFBAU: HTC- REAKTOR, DECKEL MIT DRUCK- UND TEMPERATURSENSOR, STAHLBOX	37
ABB. 7: SIEB, AUFTRENNUNG DER BIOGASGÜLLE IN FILTERKUCHEN (MITTE) UND FILTRAT (RECHTS)	38
ABB. 8: BESTIMMUNG DER TROCKENMASSE UND EINWAAGE	39
ABB. 9 MASSE DER KOHLE: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	50
ABB. 10 MASSE DER KOHLE: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	50
ABB. 11: KOHLE IM PROZESSWASSER: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	51
ABB. 12: KOHLE IM PROZESSWASSER: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	52
ABB. 13: FESTSTOFFRECOVERY: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	53
ABB. 14: FESTSTOFFRECOVERY: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	54
ABB. 15: C-RECOVERY KOHLE: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	55
ABB. 16: C-RECOVERY KOHLE: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	55
ABB. 17: P-RECOVERY KOHLE: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	57
ABB. 18: P-RECOVERY KOHLE: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	57
ABB. 19: P-ANTEIL AN DER GESAMTMASSE: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	59
ABB. 20: P-ANTEIL AN DER GESAMTMASSE: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	60
ABB. 21: N-RECOVERY KOHLE: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	61
ABB. 22: N-RECOVERY KOHLE: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	62
ABB. 23: N-RECOVERY PROZESSWASSER: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	63
ABB. 24: N-GEHALT PROZESSWASSER VON STRUVIT: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	63
ABB. 25: N-RECOVERY PROZESSWASSER: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	64
ABB. 26: N-GEHALT PROZESSWASSER VON STRUVIT: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	64
ABB. 27: O/C: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	65
ABB. 28: O/C: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	66
ABB. 29: H/C: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	67
ABB. 30: H/C: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	67
ABB. 31: O-REC. UND H-REC.: AUSWIRKUNG DER TEMPERATUR	68
ABB. 32: O-REC. UND H-REC.: AUSWIRKUNG DER VERWEILZEIT	69

11. Anhang

Im Folgenden sind die Tabellen der verwendeten Ergebnisse zu finden.

Versuch	Feed	Temp.	Verweilzeit	Druck	m K_F	m FK_F	TMA K	TMA FK	m PW_F	m FI_F	m W	TM PW	TM FI	K PW
		[°C]	[min]	[bar]	[g]	[g]	[%]	[%]	[g]	[g]	[g]	[%]	[%]	[%]
1	BG	200	120	23	169,00	245	15	16	646	600	145	6,63	10,00	0,63
2	BG	200	60	22	180,16	222	14	17	650	600	178	3,00	10,00	0,44
3	BG	200	30	20	184,99	244	15	16	659	589	168	8,00	10,00	0,66
4	ST	200	60	15	189,61	158	43	63	699		844	0,40		0,03
5	ST	200	30	16	236,14	161	40	62	706		844	0,50		0,04
6	ST	200	360	15	141,21	166	38	61	704		837	5,00		0,40
7	SG	200	60	21	355,00	399	16	23	595	579		5,00	0,70	0,34
8	SG	200	30	18	308,00	406	16	24	658	505		2,00	0,70	0,21
9	SG	200	360	26	349,23	415	20	24	619	595		3,00	0,30	0,21
10	BG	200	360	24	238,38	251	15	15	671	604	156	6,00	11,00	0,53
11	ST	240	60	36	139,87	160	37	62	887		940	4,00		0,41
12	SG	240	60	41	55,00	363	28	27	836	642		2,10	0,20	0,53
13	SG	240	30	44	228,33	403	22	24	689	599		2,80	0,40	0,28
14	SG	240	360	41	73,59	400	30	24	827	601		2,80	0,46	0,51
15	ST	240	30	36	144,28	161	40	62	807		839	1,60		0,18
16	BG	240	60	49	160,84	250	16	16	757	600	150	3,90	10,20	0,53
17	BG	240	360	48	82,72	249	18	16	853	601	153	4,40	10,18	0,71
18	BG	240	30	45	206,86	252	16	16	748	613	164	4,60	10,18	0,51
19	ST	240	360	36	117,92	161	33	62	820		844	2,60		0,36
20	SG	200	120	21	261,04	398	18	24	685	606		3,20	0,46	0,32

m	Masse
K	Kohle
FK	Filterkuchen
TM	Trockenmasse
PW	Prozesswasser
FI	Filtrat
W	Wasser

Masterarbeit
Hydrothermale Karbonisierung von landwirtschaftlichen Abfall- und Reststoffen

Versuch	Rec F	Rec P	Rec C		Rec N		O/C	H/C
		K	K	PW	K	PW	K	K
	[%]	[%]	[%]		[%]		[-]	[-]
1	64,67	123,02	n.a.y.**	39,15	n.a.y.	62,81	n.a.y.	n.a.y.
2	66,83	82,53	n.a.y.	46,78	n.a.y.	72,22	n.a.y.	n.a.y.
3	71,08	75,02	72,79	54,92	69,19	82,38	0,45	1,39
4	81,91	106,03	n.a.y.		62,4		6,79	19,06
5	94,63	120,44	n.a.y.		78,72		6,63	18,67
6	52,99	69,48	n.a.y.		28,68		8,3	21,43
7	62,44	88,92	67,98	719,34	63,65	208,36	0,39	1,52
8	51,43	31,30	58,77	912,08	40,42	274,75	0,39	1,56
9	70,72		79,90	624,20	75,58	253,12	0,29	1,44
10	94,97	129,39	101,01	37,87	103,99	88,87	0,36	1,29
11	52,17	66,77	n.a.y.		27,59		6,75	17,25
12	15,37	30,15	n.a.y.	781,31	n.a.y.	337,95	n.a.y.	n.a.y.
13	51,32	117,78	58,11	690,15	56	195,91	0,25	1,47
14	22,39	80,13	n.a.y.	688,02	n.a.y.	234,36	n.a.y.	n.a.y.
15	57,05	75,96	n.a.y.		44,26		7,7	21,6
16	65,99	116,27	n.a.y.	51,61	n.a.y.	82,01	n.a.y.	n.a.y.
17	38,81	88,57	n.a.y.	45,16	n.a.y.	75,7	n.a.y.	n.a.y.
18	82,87		87,59	38,83	92,95	85,42	0,34	1,29
19	38,51		n.a.y.		12,88		6,06	15,0
20	47,58		49,00	678,22	47,43	201,69	0,35	1,49

**n.a.y. = not available yet

Masterarbeit
Hydrothermale Karbonisierung von landwirtschaftlichen Abfall- und Reststoffen

Versuch	P*	C*		N*		H*		S*		O*	
	K	K	PW	K	PW	K	PW	K	PW	K	PW
	[%]	[%TS]*	[%OS]*	[%TS]	[%OS]	[%TS]	[%OS]	[%TS]	[%OS]	[%TS]	[%OS]
1	1,57	n.a.y.	1,60	n.a.y.	0,35	n.a.y	0,1	n.a.y.	0,021	n.a.y.	3,3
2	1,02	n.a.y.	1,90	n.a.y.	0,40	n.a.y	0,2	n.a.y.	0,04	n.a.y.	2,8
3	0,87	46,70	2,20	2,56	0,45	5,4	0,6	0,343	0,047	28,2	4,7
4	16,34	1,70	0,20	4,35	0,09	2,7	0,1	0,024	0,011	15,4	3,5
5	16,06	1,80	0,20	4,75	0,09	2,8	0,1	0,03	0,01	15,9	3,8
6	16,55	1,40	0,20	3,09	0,14	2,5	0,2	0,04	0,007	15,5	1,7
7	1,52	42,50	1,40	2,27	0,25	5,4	0,1	0,289	0,032	22,2	2,6
8	0,65	44,60	1,40	1,75	0,26	5,8	0,4	0,229	0,023	23,3	6,3
9		44,10	1,20	2,38	0,30	5,3	0,1	0,355	0,021	16,8	1,5
10	1,12	48,50	1,50	2,88	0,48	5,2	0,1	0,418	0,028	23,1	2,8
11	16,15	1,60	0,20	3,02	0,25	2,3	0,4	0,016	0,007	14,4	6,7
12	2,09	n.a.y.	1,20	n.a.y.	0,32	n.a.y	0,1	n.a.y.	0,028	n.a.y.	1,4
13	2,45	44,20	1,20	2,43	0,21	5,4	0,1	0,325	0,02	15	0,2
14	3,81	n.a.y.	0,21	n.a.y.	1,00	n.a.y	0,1	n.a.y.	0,02	n.a.y.	0,2
15	16,80	1,50	0,20	4,43	0,37	2,7	0,1	0,027	0,006	15,4	2,3
16	1,45	n.a.y.	1,80	n.a.y.	0,39	n.a.y	0,1	n.a.y.	0,026	n.a.y.	0,9
17	1,88	n.a.y.	1,40	n.a.y.	0,32	n.a.y	0,1	n.a.y.	0,03	n.a.y.	0,4
18		48,20	1,40	2,95	0,42	5,2	0,1	0,384	0,027	21,7	1,9
19		1,20	0,20	1,91	0,46	1,5	0,4	0,019	0,005	9,7	5,7
20		40,20	1,20	2,22	0,22	5	0,1	0,309	0,018	18,5	2,9

P	Phosphor
C	Kohlenstoff
N	Stickstoff
H	Wasserstoff
S	Schwefel
O	Sauerstoff
%TS	Prozentueller Anteil am Gewicht der Trockenmasse
%OS	Prozentueller Anteil am Gewicht des Fluids

STRUVIT

Versuch	Rec O	Rec O
	K	K
	[%]	{%}
4	19,35	33,66
5	23,08	40,33
6	12,6	20,16
11	11,52	18,26
15	13,48	23,45
19	5,73	8,79