

# Technologieentwicklung an zwei Beispielen: Grundwasserreinigung und Hydrothermale Karbonisierung

Q2, AP1: Technologieentwicklung und -Implementierung

F.-D. Kopinke, I. Baskyr, J. Pörschmann,  
C. Fühner, M. v. Afferden, R. A. Müller

**2. IWAS- Statuskolloquium**

KUBUS – Leipzig, 15. April 2011

# IWAS Beiträge zur Lösung praktischer Probleme – eine große Anlage zur Grundwasserbehandlung

Internationale WasserforschungsAllianz Sachsen

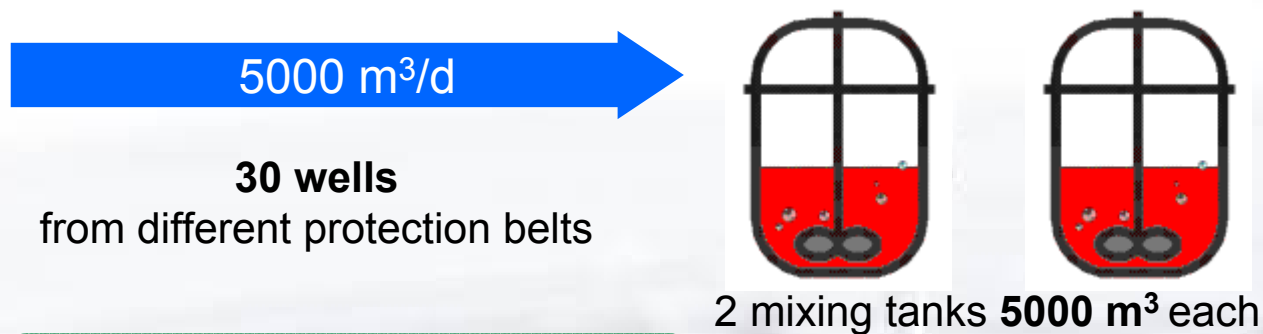
5000 m<sup>3</sup>/d groundwater with  
80 mg/L AOX contamination

  
**BILFINGER BERGER**



| Main contaminants                  | [mg/L] |
|------------------------------------|--------|
| Dichloromethane                    | 2      |
| Chloroform                         | 15     |
| 1,2-Dichloroethane                 | 10     |
| 1,1,2,2-Tetrachloroethane          | 30     |
| Pentachloroethane                  | 3      |
| Vinylchlorid                       | 2      |
| Dichloroethenes (DCE)              | 12     |
| Trichloroethene (TCE)              | 10     |
| Tetrachloroethene (PCE)            | 5      |
| Chlorobenzene                      | 25     |
| o-Chloroaniline                    | 3      |
| Chlorophenols                      | □ 10   |
| □ AOX                              | 80     |
| Carbondisulfide (CS <sub>2</sub> ) | ≤2     |

# Schema der Grundwasserbehandlungsanlage



biological treatment plant

AOX < 3 ppm

Fe oxidation  
and flocculation

filtration

air stripping

54 m<sup>3</sup> AC each

AC AC AC

| Main contaminants                  | [ppm] |
|------------------------------------|-------|
| Dichloromethane                    | 2     |
| Chloroform                         | 15    |
| 1,2-Dichloroethane                 | 10    |
| 1,1,2,2-Tetrachloroethane          | 30    |
| Pentachloroethane                  | 3     |
| Vinyl chloride                     | 2     |
| Dichloroethenes (DCE)              | 12    |
| Trichloroethene (TCE)              | 10    |
| Tetrachloroethene (PCE)            | 5     |
| Chlorobenzene                      | 25    |
| o-Chloroaniline                    | 3     |
| Chlorophenols                      | 10    |
| Σ AOX                              | 80    |
| Carbondisulfide (CS <sub>2</sub> ) | 2     |

catalytic oxidation  
(CatOx) of VOCs

39 t AC wastage per week

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

Stadtentwässerung Dresden

DREBERIS

CS<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → heavy corrosion

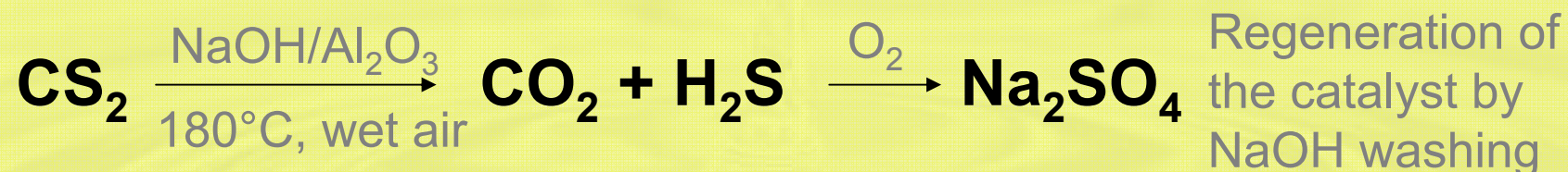
Geordnet vom



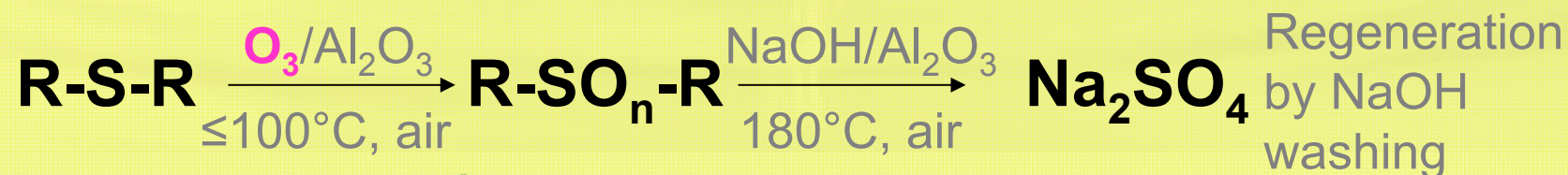
## Katalytische Oxidation



## Katalytische Hydrolyse



## Tieftemperatur-Selektivoxidation



## Strippturm

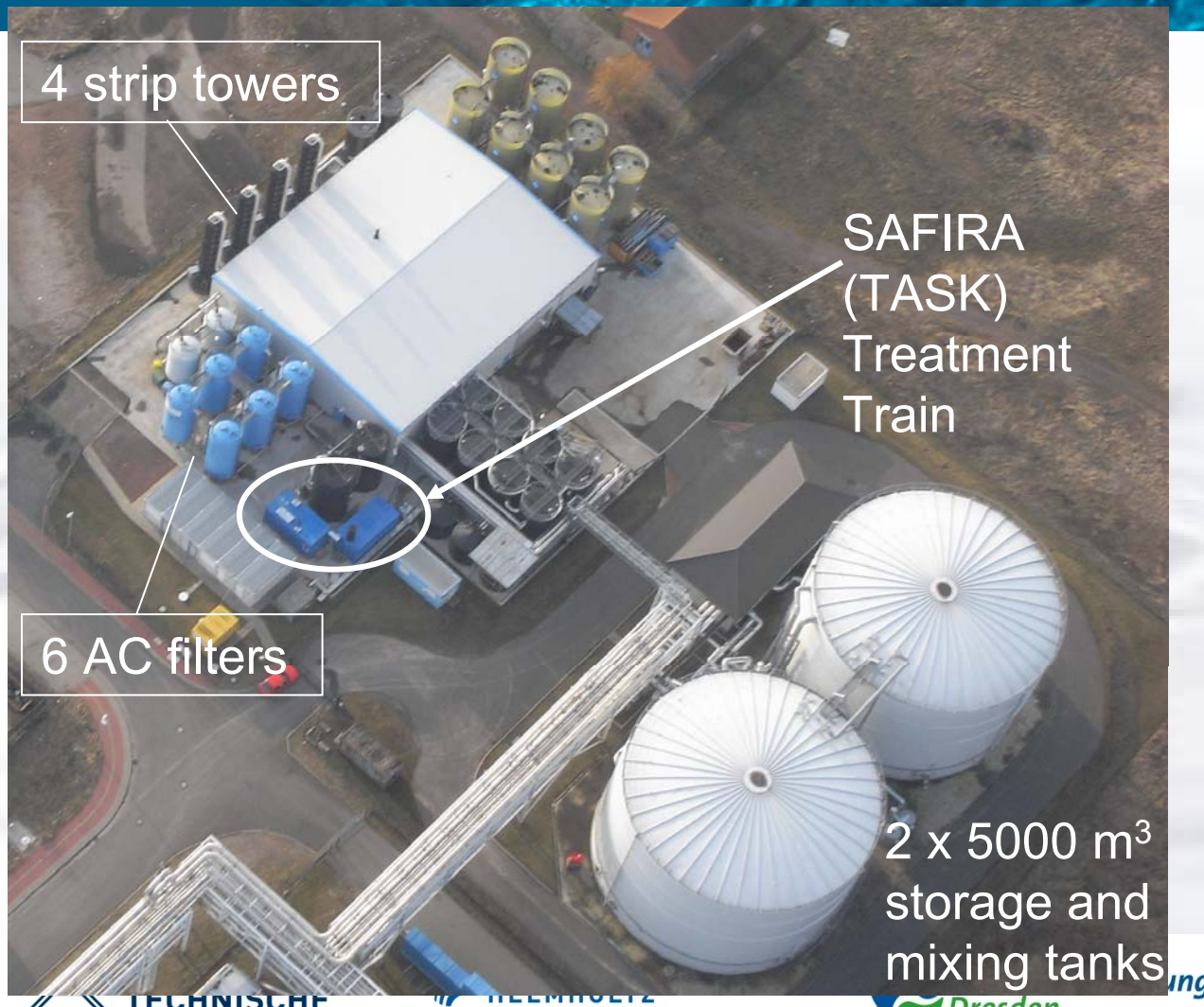
with drop-precipitation and air blower up to 135 m<sup>3</sup>/h

## Festbettreaktoren

2 x 30 L reactors (8 kW, up to 350°C)







in 2009/10:

- 9 operation periods, 10 to 20 d each
- 2000 m<sup>3</sup> groundwater treated
- 100,000 m<sup>3</sup> stripair treated

2/2008

# MaxPlanckForschung

DAS WISSENSCHAFTSMAGAZIN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

**Zauberkohle aus dem Da**



„Er hat ein Verfahren erfunden, das den industriellen Kohlenstoffkreislauf revolutionieren könnte.“

„... hat ganz nebenbei einen Prozess entdeckt, der die Chance hat, die Welt zu verändern.“

„Wir haben alles der Natur abgeschaut, also den Begriff der Biomimese mit Inhalt gefüllt.“

„Das Geniale an diesem Prozess ist seine Einfachheit.“

**Markus Antonietti: HTC von Biomasse**

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Potsdam/Golm



## Hydroxymethylfurfural (HMF)

## „nichtaromatische“ Biokohle

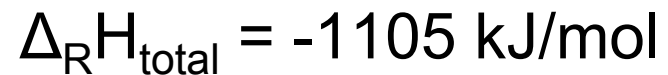


Figure 1 consists of two photographs. Photograph (a) shows a pile of dried, brown, crumpled leaves of *E. crassifolia* on a white surface. Photograph (b) shows a pile of dark brown, finely fragmented, and fermented leaves of *E. crassifolia* on a white surface.

Abbildung 12: a) das Laub vor der Karbonisierung b) nach der Karbonisierung





## ➤ Was ist HTC?

eine **thermochemische Konversion** von biogenen Rest- und Abfallstoffen in wässriger Suspension bei  $T \approx 200^\circ\text{C}$  und  $p \approx 2 \text{ MPa}$ .

## ➤ Was kann HTC?

Biomasse → Biokohle

energetisch  
stofflich  
klimarelevant

als Brennstoff (= Braunkohle) oder  
als Bodenverbesserer (= Humus  
→  $\text{CO}_2$ -Sequestrierung)

## ➤ Welche **Rohstoffe** stehen für die HTC zur Verfügung?

nasse Biomassen (z.B. Schlempen, Gärückstände, Melasse, Rübenkraut etc.) und Abfallstoffe (z.B. Klärschlämme, Fäkalien, Gülle etc.)

# Hydrothermale Karbonisierung im Überblick (2)

## ➤ Was hat HTC mit **IWAS** zu tun?

- a) Zukunftstechnologie in der ersten bis dritten Welt
- b) Potenzial zur Verwertung von Reststoffen aus der Abwasserbehandlung
- c) HTC-Prozesswasser als Schlüsselproblem der Technologieentwicklung

## ➤ Welche Aspekte der HTC untersuchen **wir in IWAS**?

- a) Schadstoffzerstörungspotenzial der HTC
- b) Prozess**wasser**recycling mit innovativen technologischen Ansätzen
- c) HTC-Kohlen im Boden: Effekte und Langzeitverhalten



# IWAS HTC-Reaktoren in verschiedenen Skalen: vom Mikroreaktor zum Technikumsmaßstab



5 ml Druckrohre  
mit Glaseinsatz  
(Eigenbau)



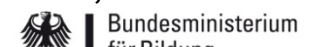
200 ml Autoklav,  
mechan. gerührt  
(UFZ-Labor)



2 l Autoklav  
ungerührt  
(UFZ-Technikum)



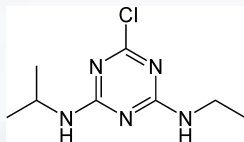
14,4 m<sup>3</sup> Reaktoren  
mit Dampfstrahlmischer  
(AVA-CO<sub>2</sub>, Karlsruhe)



## Herbizide, Pestizide, CKW

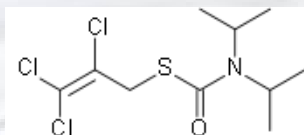
## Spurenstoffe in Klärschlamm

Atrazin



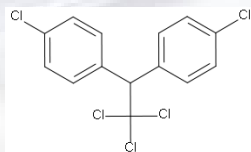
100%

Triallat



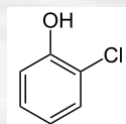
100%

4,4'-DDT



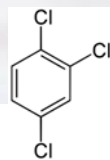
30%

2-Chlorphenol



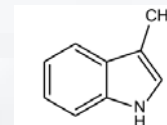
20%

1,2,4-Trichlorbenzol



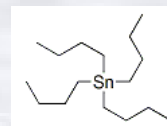
25%

Skatol



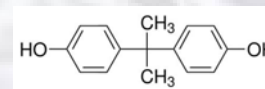
99%

Tetrabutylzinn



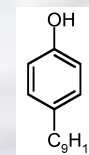
64%

Bisphenol A



50%

Nonylphenol  
(22 Isomere)



62%

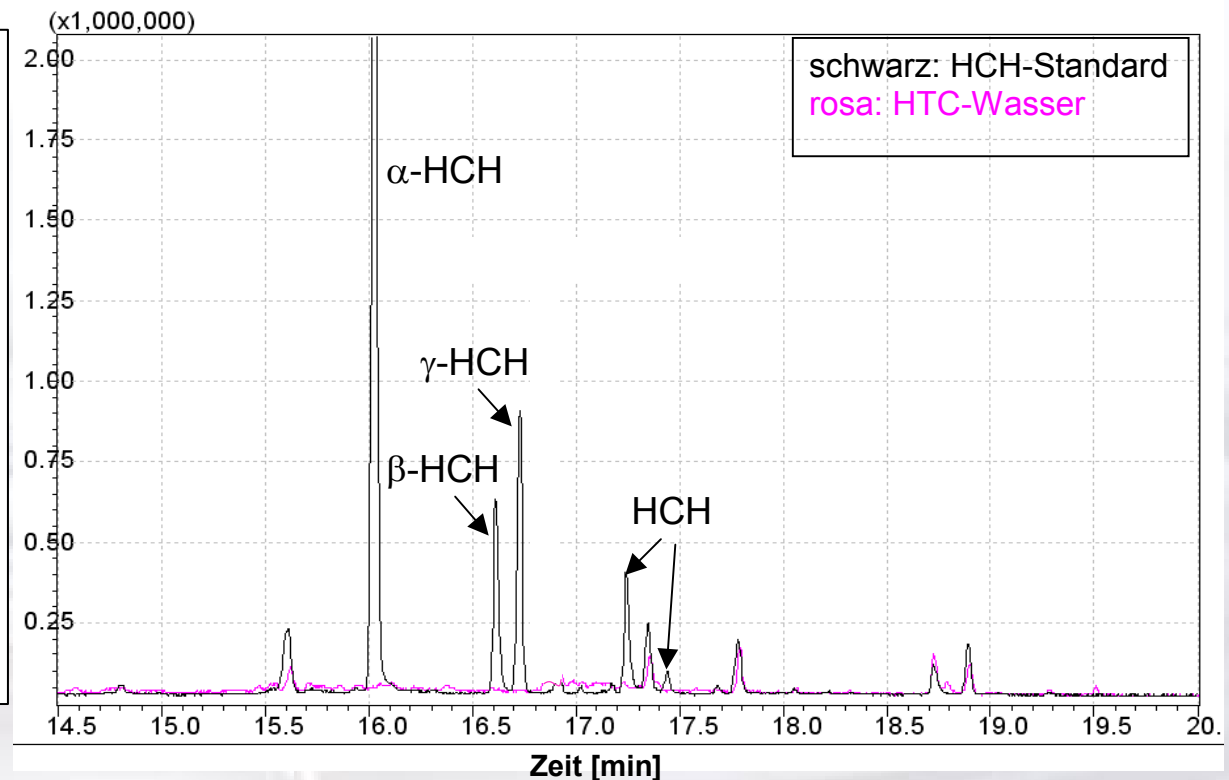
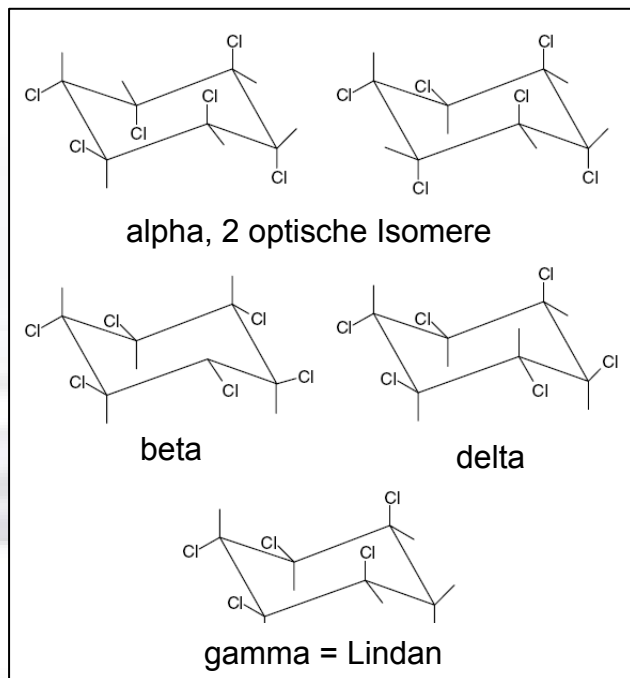
Ibuprofen



50%

# Hydrolyse von Hexachlorzyklohexan (HCH) unter HTC-Bedingungen:

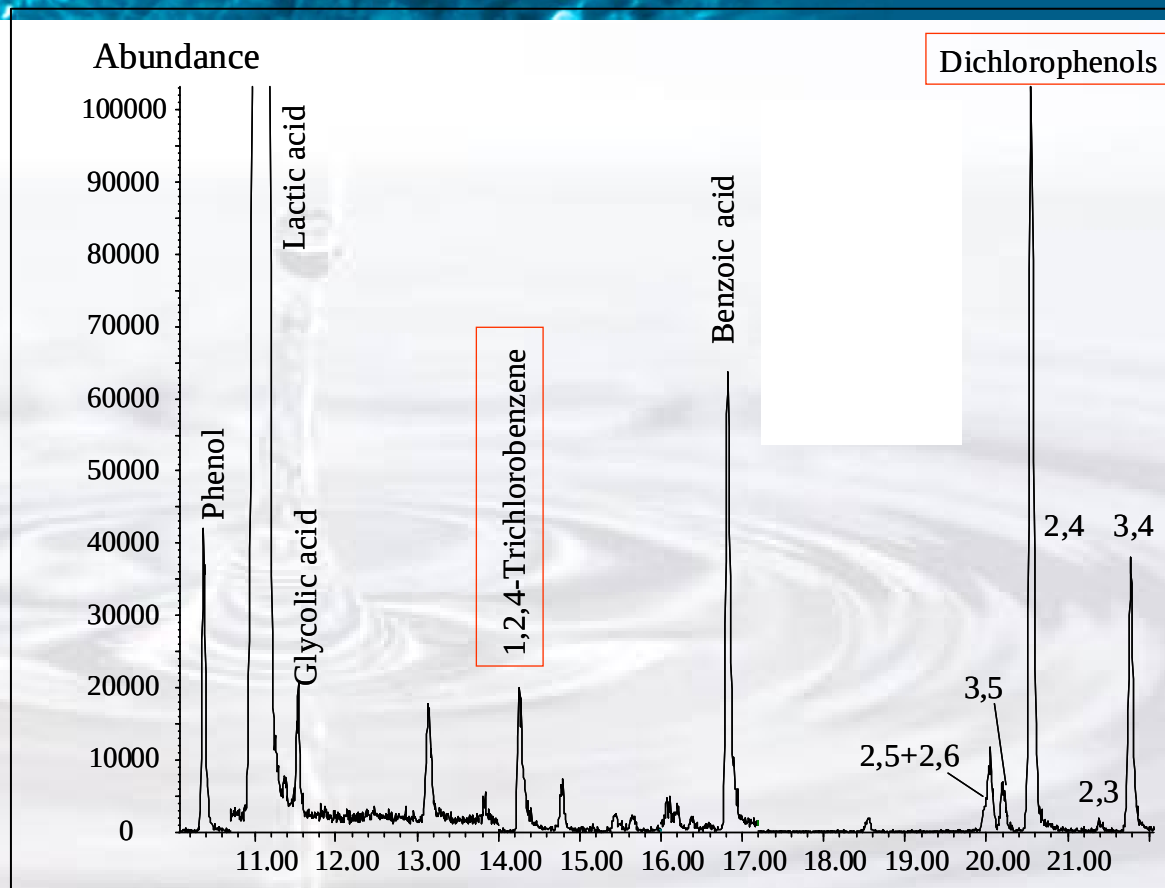
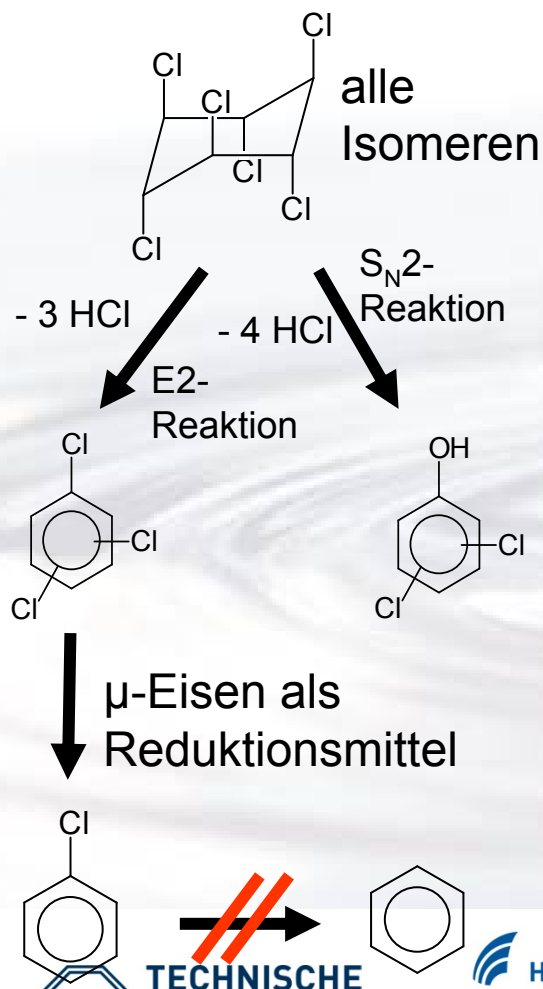
**→ auch das ‚rekalzitrante‘  $\beta$ -HCH wird vollständig abgebaut**



GC von technischem HCH vor und nach einer HTC-Behandlung:  $T = 210^\circ\text{C}$ ,  $t = 16 \text{ h}$ ,  $C_{0,\text{HCH}} = 10 \text{ mg/l}$ ,  $C_{\text{BM}} = 1 \text{ g/l Saccharose}$



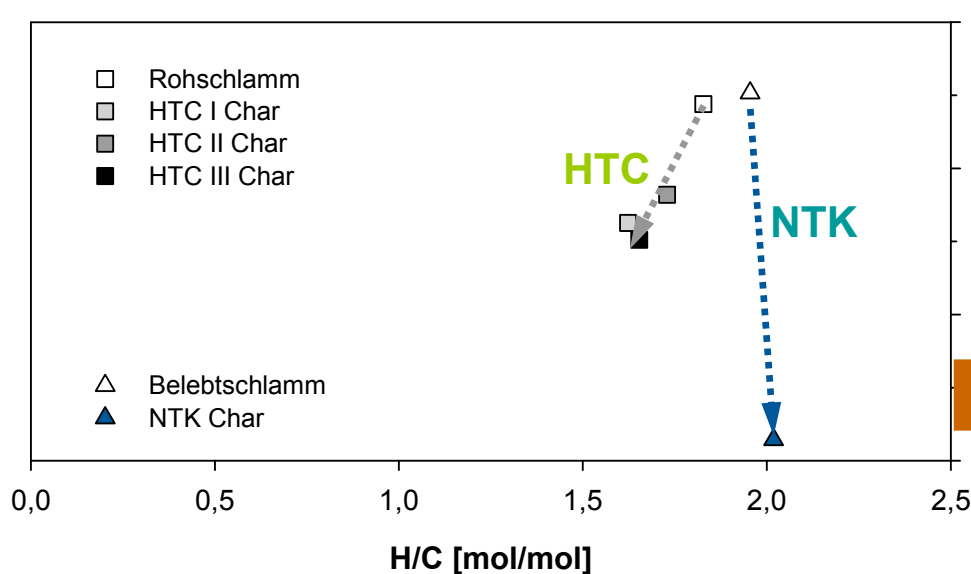
**aber:** die Reaktionsprodukte sind noch partiell chloriert



Produkte der HTC von HCH in Gegenwart von Saccharose: Trichlorbenzole und Dichlorphenole

# Effekte von HTC- und NTK-Kohlen aus Klärschlamm auf die elementare Zusammensetzung der Konversionsprodukte

| Material                   | pH  | Asche<br>[%] | C<br>[%] | H<br>[%] | O<br>[%] | O/C<br>[mol/mol] | H/C<br>[mol/mol] | N<br>[%] | P<br>[%] |
|----------------------------|-----|--------------|----------|----------|----------|------------------|------------------|----------|----------|
| <b>Rohschlamm</b>          | 7,8 | 27,3         | 37,5     | 5,7      | 24,4     | 0,49             | 1,83             | 4,4      | 2,1      |
| <b>HTC I</b> (4 h 180°C)   | 5,6 | 32,9         | 40,4     | 5,5      | 17,5     | 0,33             | 1,62             | 3,1      | 2,5      |
| <b>HTC II</b> (4 h 200°C)  | 6,0 | 33,4         | 39,0     | 5,6      | 19,0     | 0,36             | 1,73             | 2,5      | 2,8      |
| <b>HTC III</b> (8 h 200°C) | 5,5 | 34,3         | 40,5     | 5,6      | 16,3     | 0,30             | 1,65             | 2,8      | 2,5      |
| <b>Belebtschlamm</b>       | 7,1 | 42,2         | 28,9     | 4,7      | 19,4     | 0,50             | 1,95             | 4,3      | 1,9      |
| <b>NTK</b> (1 h 400°C)     | 7,2 | 64,1         | 26,3     | 4,4      | 1,0      | 0,03             | 2,02             | 3,6      | 2,4      |

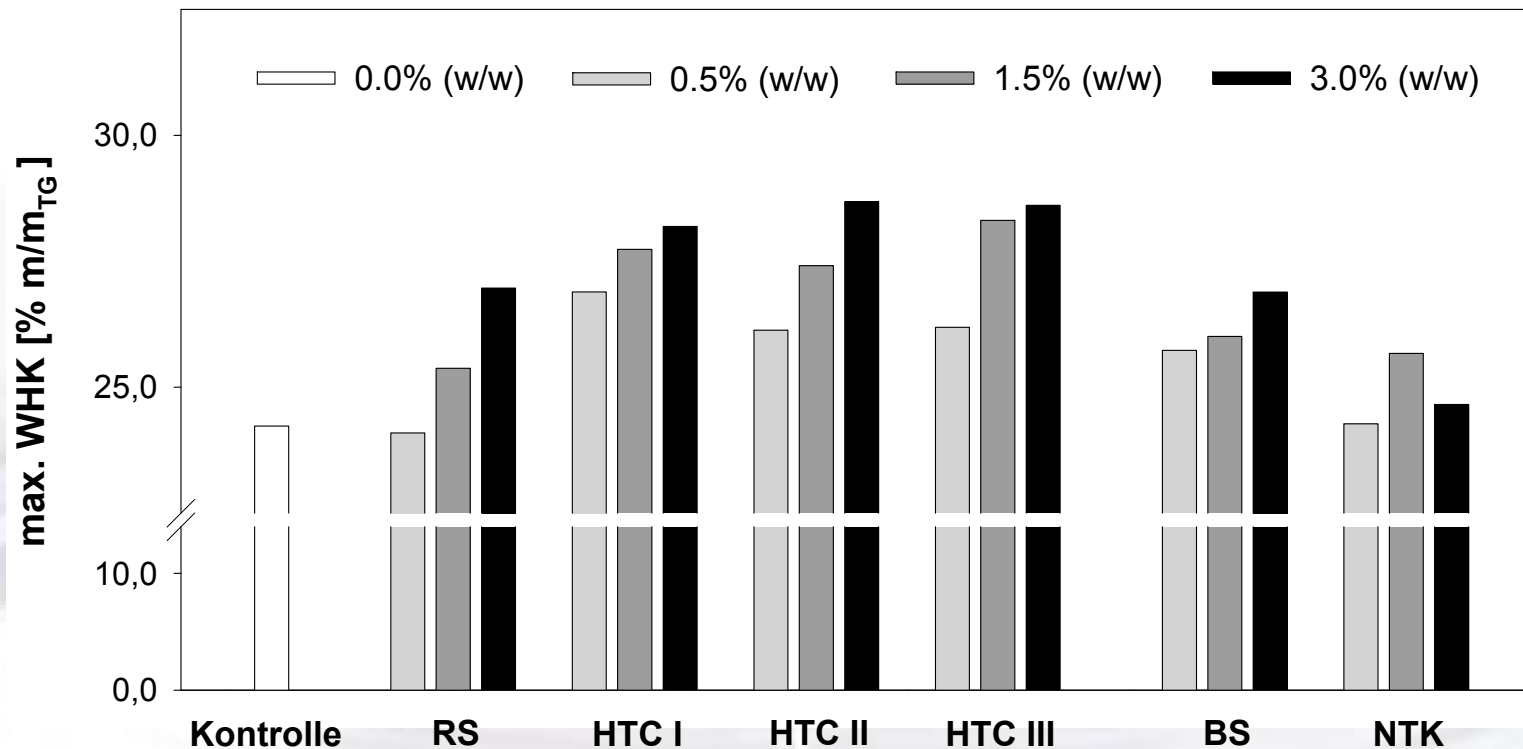


O/C [mol/mol]

HTC (nass) bewirkt v.a.  
**Dehydratisierung** (-H<sub>2</sub>O)

NTK (trocken) bewirkt v.a.  
**Dekarboxylierung** (-CO<sub>2</sub>)

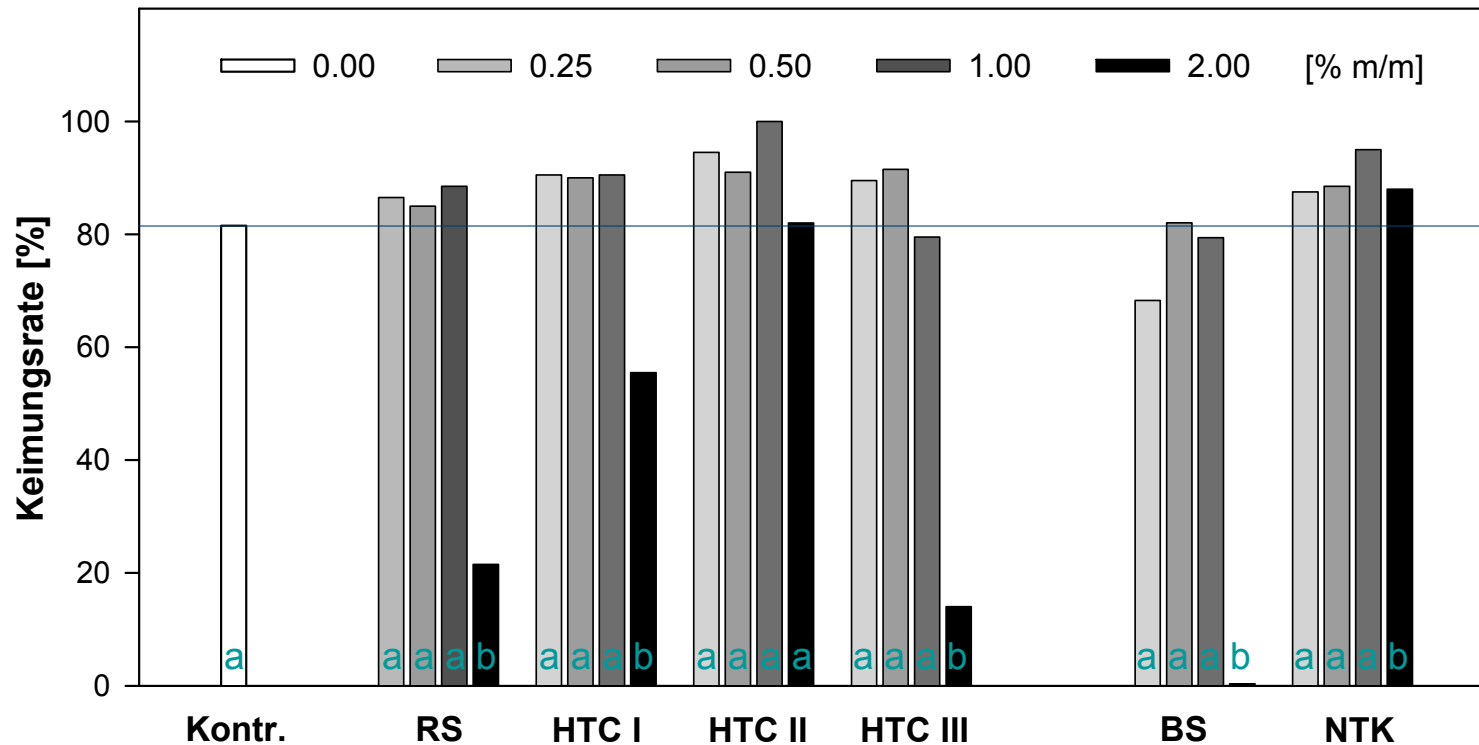
# Effekte von HTC- und NTK-Kohlen aus Klärschlämmen auf die **maximale Wasserhaltekapazität** in Quarzsandmischungen



RS Rohschlamm  
 HTC I 180 °C – 4 h  
 HTC II 200 °C – 4 h  
 BS Belebtschlamm  
 NTK Thermokatalytische  
 Niedertemperaturkonvertierung  
 HTC III 200 °C – 8 h



# Effekte der HTC und NTK von Klärschlamm auf die **Keimung von Kresse** in Quarzsandmischungen

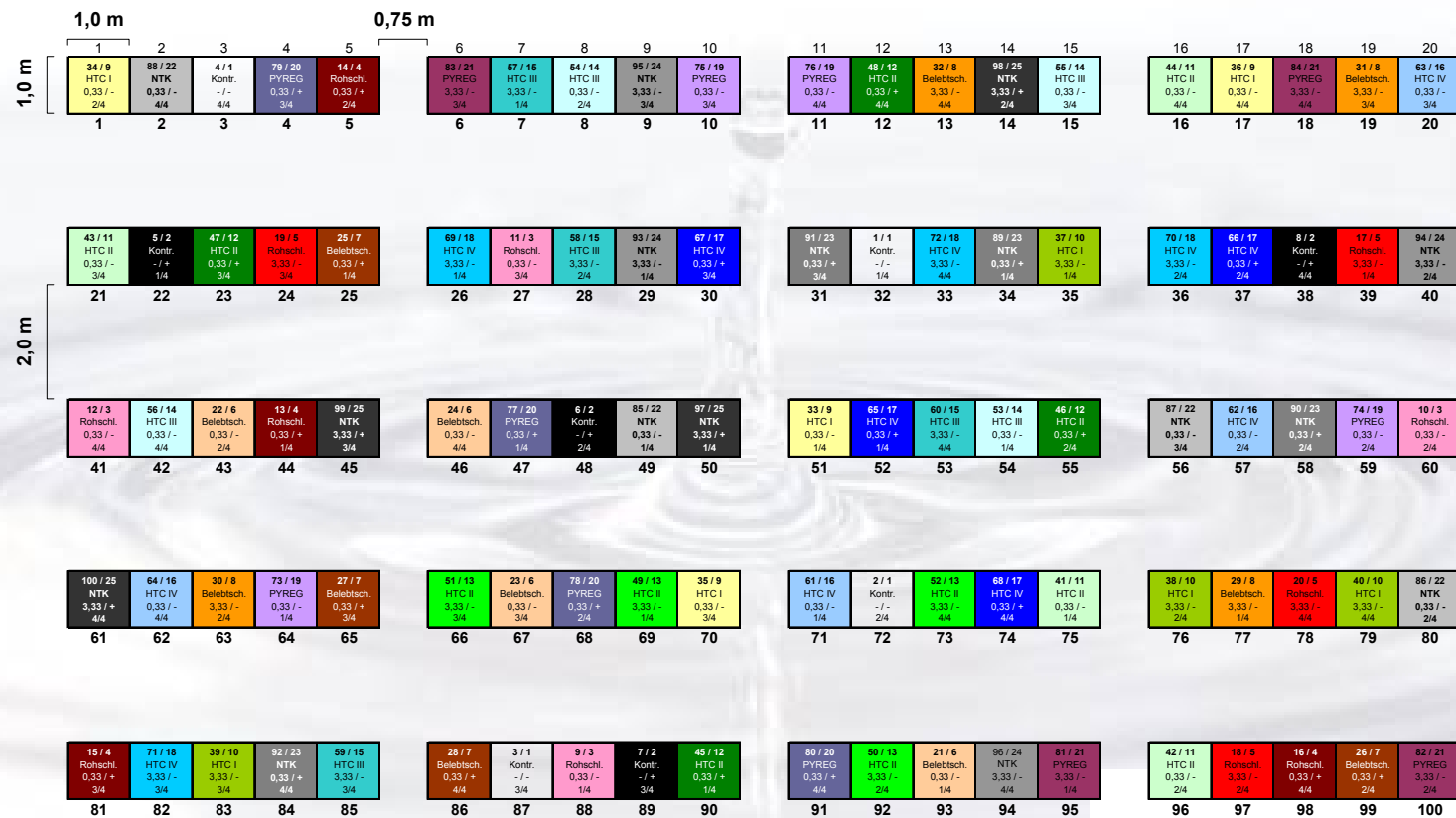


RS Rohschlamm  
 BS Belebtschlamm  
 HTC I 180 °C – 4 h  
 HTC II 200 °C – 4 h  
 HTC III 200 °C – 8 h  
 NTK Thermokatalytische  
 Niedertemperaturkonvertierung

# Freiland-Kleinparzellen-Versuch mit 100 x 1 x 1 m<sup>2</sup> zur Untersuchung von karbonisierten Klärschlämmen (3-Jahresprogramm)

26,75 m

17,0 m



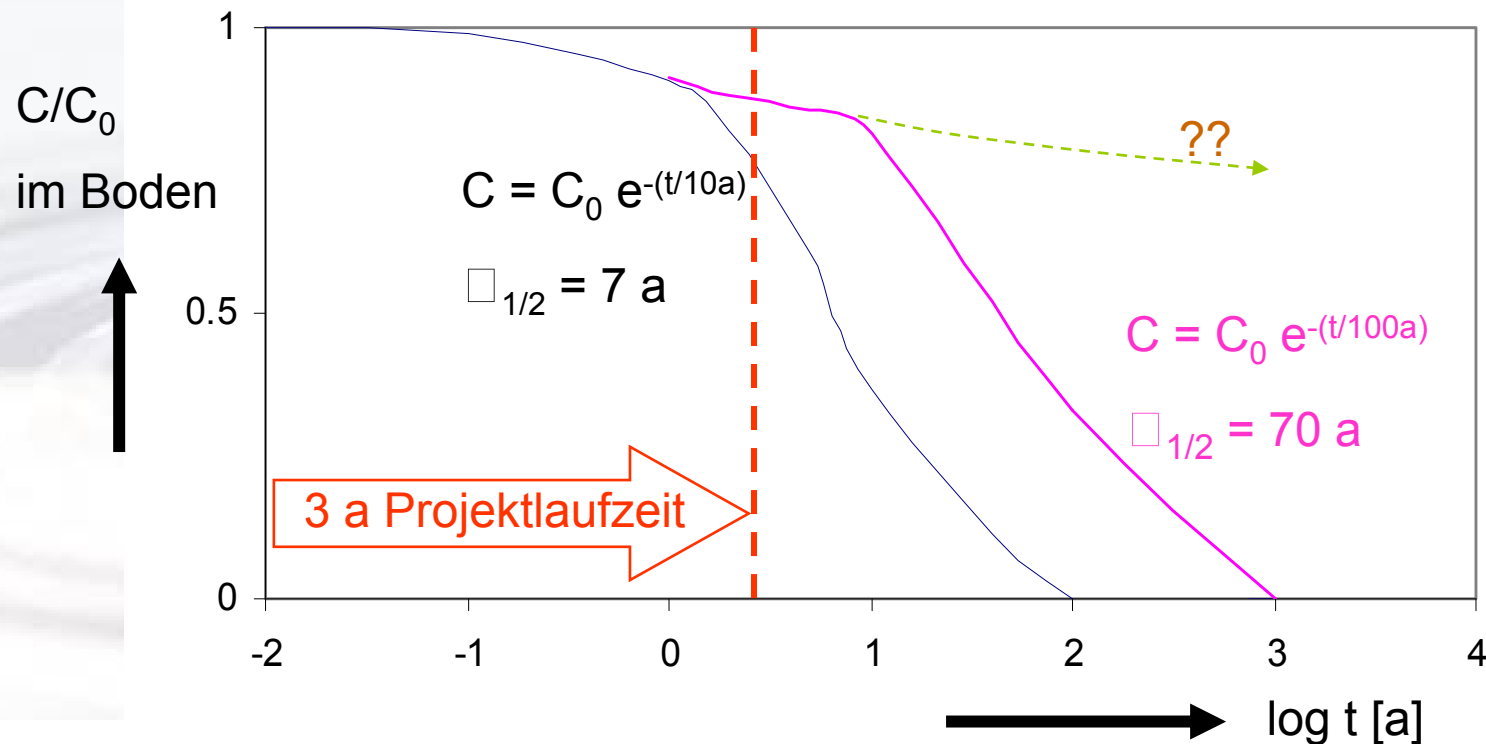
TECHNISCHE

HELMHOLTZ

Stadtentwäss  
Dresden

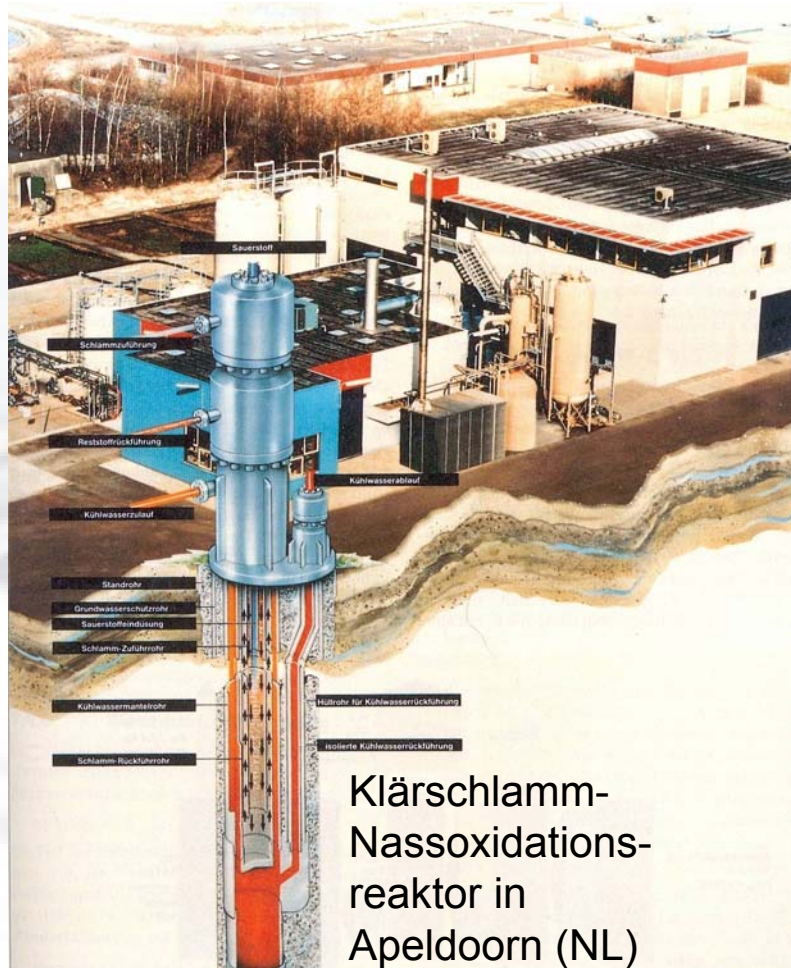
- Für die C-Sequestrierung ist die Rekalzitanz (Lebenszeit) von Biokohlen im Boden entscheidend.

- Offene Frage: Extrapolation von Daten aus kurzen auf lange Zeiträume – das **„Zeitraffer“-Problem** !?

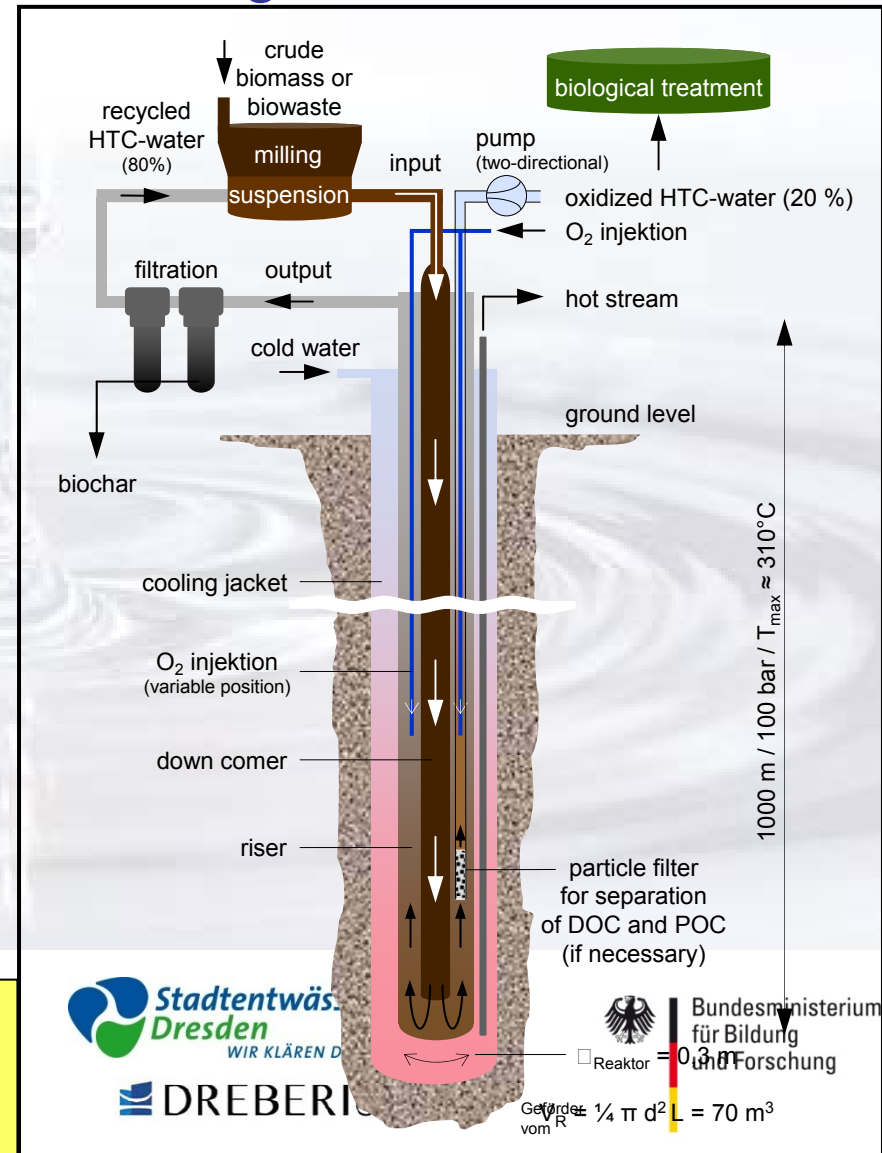




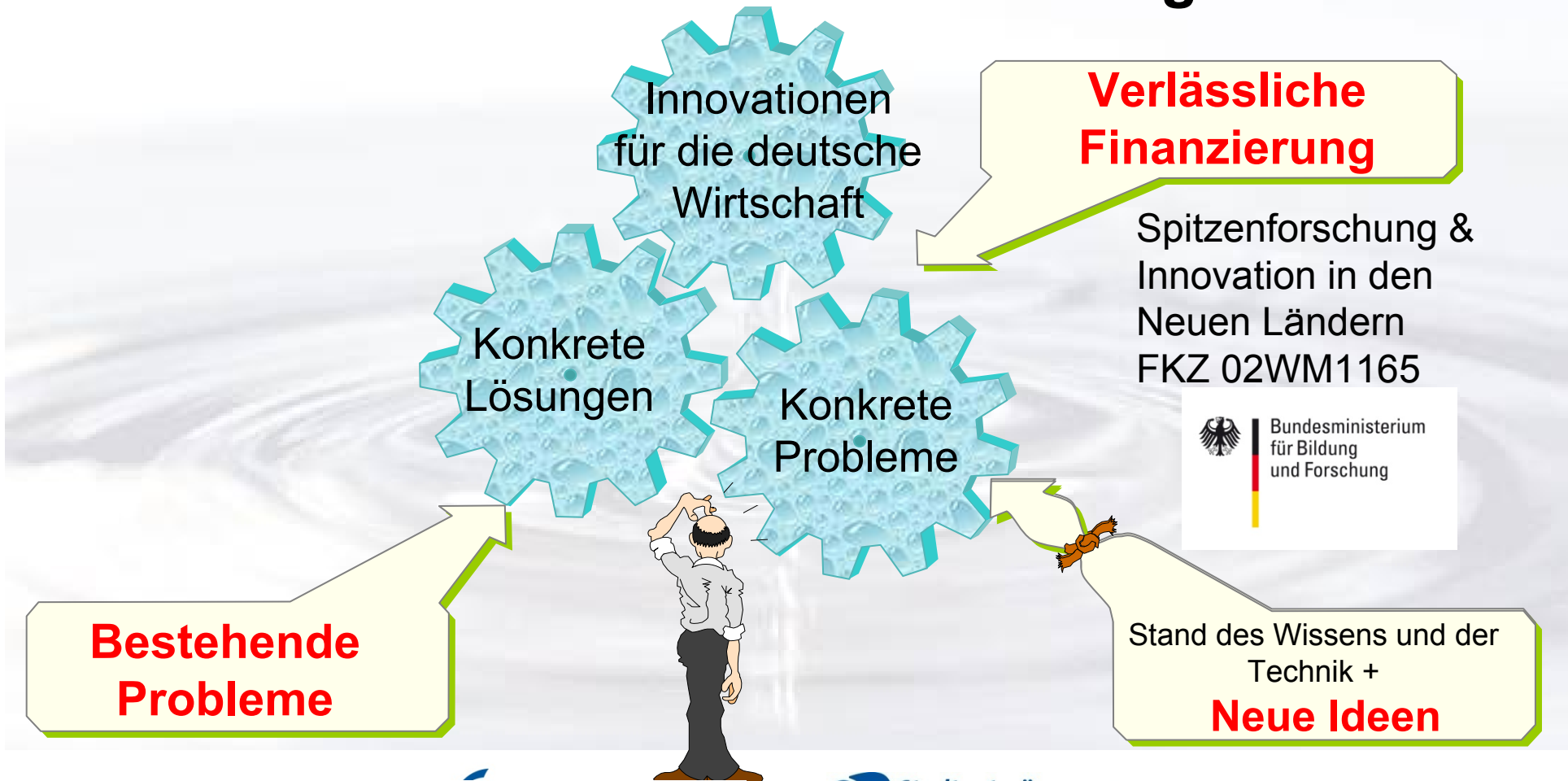
➔ Drucklose Ein- und Ausschleusung der Stoffströme



F.-D. Kopinke, R. Köhler, H. Hildebrand, I. Baskyr, J. Pörschmann: Verfahren und Reaktor zur hydrothermalen Karbonisierung von Biomassen und zur Nassoxidation der anfallenden Reaktionswässer. DPA, Az. 10 2010 062 833.



# Wie entstehen neue Technologien?







Grundwasserreinigungs-  
anlage in Bitterfeld



Erste industrielle HTC-  
Anlage in Karlsruhe

**Bestehende  
Probleme**



Stand des Wissens und der  
Technik +  
**Neue Ideen**



# Effekte der HTC und NTK von Klärschlamm auf das Wachstum von Weizen in Quarzsandmischungen

