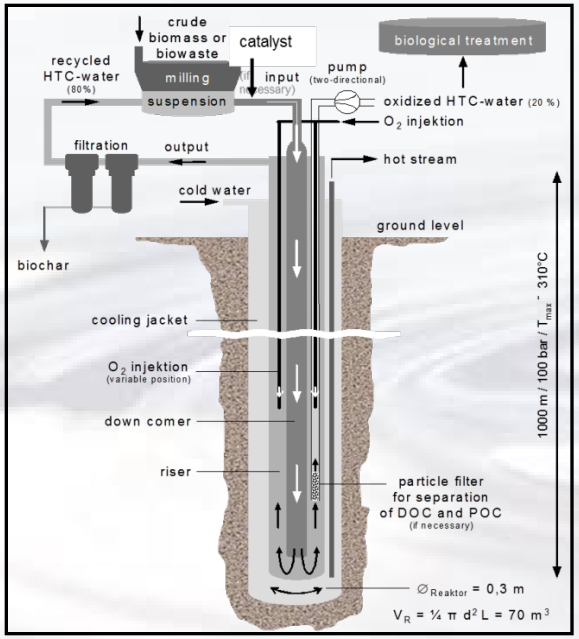
Q2: Technologieentwicklung und Implementierung

Beiträge zur Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit deutscher Unternehmen

Teilprojekt

Hydrothermale Carbonisierung

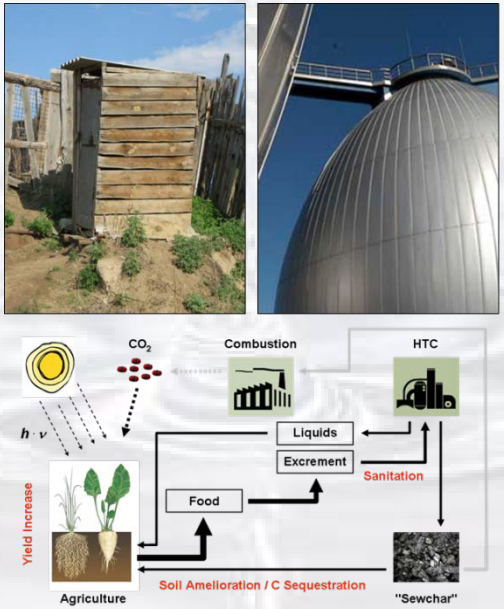


I. Baskyr, F.-D. Kopinke,

J. Pörschmann, B. Weiner

Teilprojekt

Sewchar-Konzept



C. Führer, M. Breulman

M. van Afferden, R. Müller

Teilprojekt

Aptamer-Multisensor-System

R. Stoltenburg, B. Strehlitz

S. Linkorn, E. Boschke, F. Sonntag

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

Stadtentwässerung Dresden WIR KLÄREN DAS FÜR SIE

DREBERIS energy markets public event

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Warum haben wir eben diese Technologien für IWAS ausgewählt?

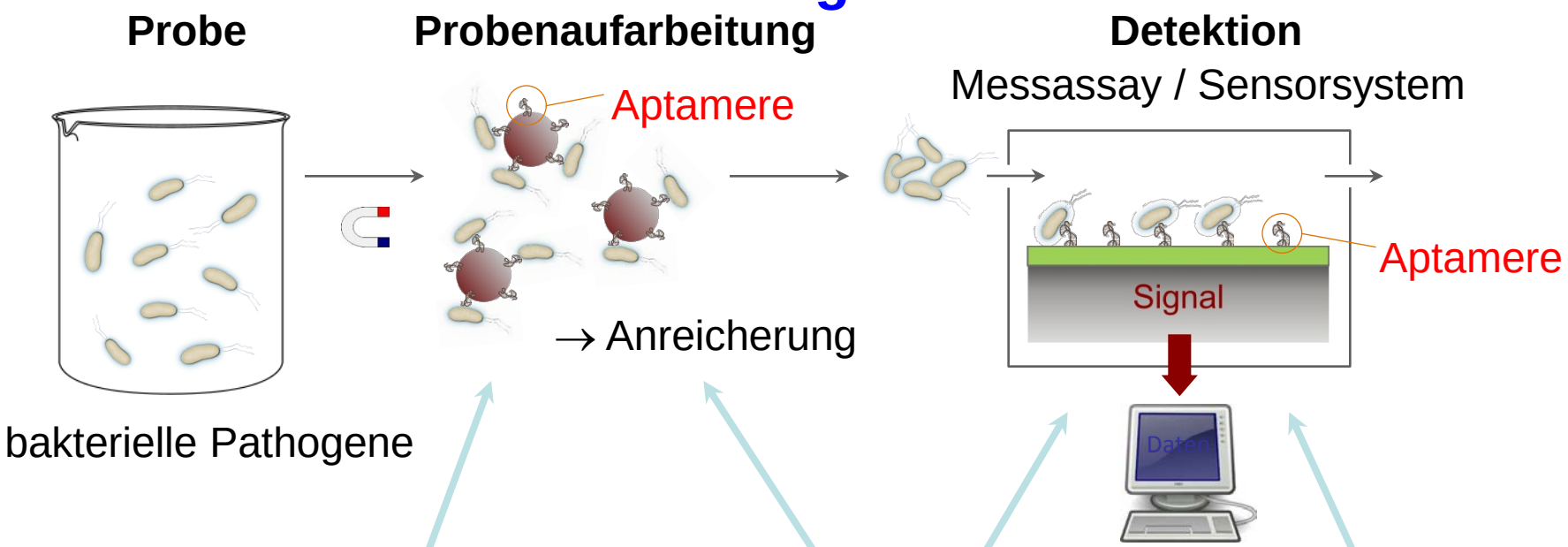
Kriterien:

- ✓ Relevanz, wissenschaftliche und praktische
- ✓ Passfähigkeit im Rahmen des Forschungsprojektes
  - → Bezug zum Themenkreis IWRM

- ✓ **Eigene Kompetenz**

- ✓ Erfolgsaussichten
  - → für Technologien: Kooperation mit der Industrie
- ✓ ‚Spitzenforschung' erwünscht, aber nachrangig

Ziel: Aptamer-basierte Detektion bakterieller Pathogene



Biomagnetische Separation

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Inst. für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik

Entwicklung pathogenspezifischer Aptamere

HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

UBZ

Konstruktion eines SPR-basierten Sensorsystems

Fraunhofer IWS

AG Mikrobearbeiten

IWAS

Ergebnisse → Ausblick

✓**Aptamere für verschiedene bakterielle Targets wurden mit Hilfe der SELEX-Technologie selektiert und charakterisiert** (UFZ)[1]

✓**Integration eines Aptamers für *E. coli*-Zellen zur biomagnetischen Abtrennung der Bakterien** (TUD)

→ **Überführung der Ergebnisse in ein Deutsch-Israelisches Kooperations-projekt und Weiterführung der Arbeiten mit alternativer Finanzierung**

✓**SPR-basiertes Multisensorsystems wurde entwickelt und getestet, Prototyp verfügbar** (Fraunhofer IWS)

→ Software-Entwicklung

→ Optimierung der Funktionalisierung der Chipoberflächen

[1] Stoltenburg, R., Strehlitz, B.: Dt. Patent DE102011006612.8, 31.03.2011, Int. Patent PCT/EP2012/055655, 29.03.2012.

Verwertungsperspektiven

- **Multisensorsystem als portabler Messplatz** (Fraunhofer IWS)

  in allen Ländern und geographischen Regionen, in denen eine Beurteilung der mikrobiellen Qualität von Wässern gefragt ist, insbes. in **Entwicklungsländern**

  darüber hinaus: Einsatz des Multisensorsystems in anderen Bereichen außerhalb der Wasserwirtschaft, z.B. auch in der **Lebensmittelanalytik**

- **Umsetzung der in IWAS erzielten methodischen Ergebnisse in Kommerzialisierungsstrategien** (UFZ)

  z.B. Aufbau eines kundenorientierten **Aptamerselektions-Services**

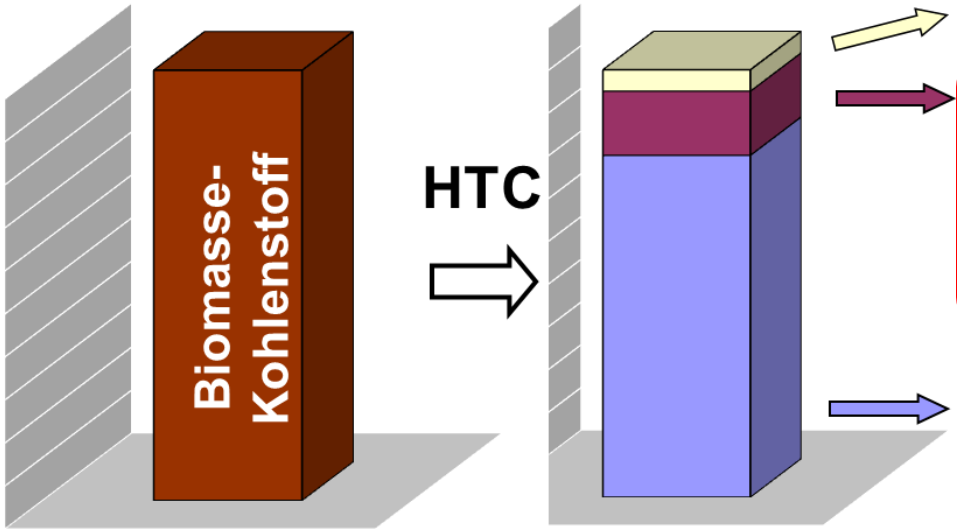
Was ist Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ?

HTC ist eine neue Technologie zur Umwandlung von feuchter Biomasse in Biokohle unter Druck bei erhöhter Temperatur (z.B. 20 bar, 200°C).

im ‚Dampfkochtopf'

Zukunftstechnologie mit gobaler Bedeutung

HTC von biogenen Abfällen (z.B. Klärschlämmen): Prozesswasserbehandlung und Abbau organischer Schadstoffe



Gas: CO_2, CO, …

DOC-reiche Prozesswässer (dissolved organic carbon)

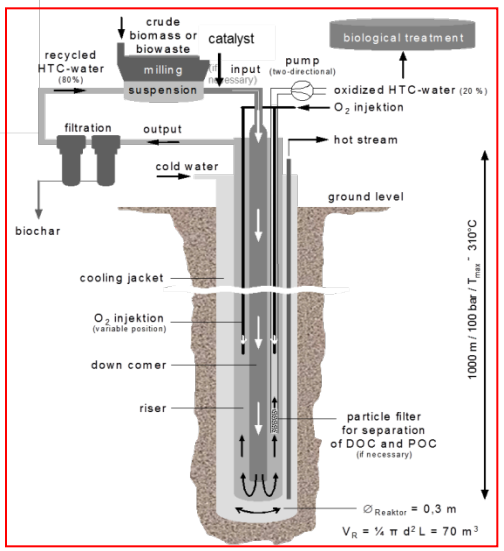
Toxizität?
Minimierung?
Verwertung?

HTC-Kohle

Schadstoffe aus Abfall-Biomassen

Schicksal?
Minimierung?

HTC-Reaktionen sind ± thermo-neutral → autothermer Betrieb schwierig



Kopinke et al.: *Verfahren und Reaktor zur hydrothermalen Karbonisierung von Biomassen und zur Nassoxidation der anfallenden Reaktionswässer. DPA 10 2010 062 833.*

Frage nach der ***Relevanz*** von Schadstoffen in der HTC ?

HTC-Kohle als Brennstoff

irrelevant

HTC-Kohle als Bodenverbesserer

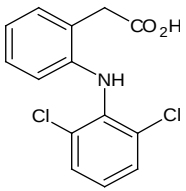
relevant !

HTC-Prozesswasser

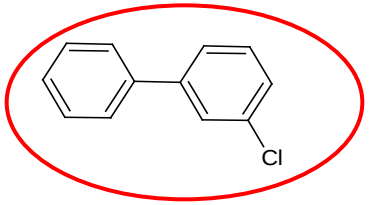
Entsorgung oder Verwertung

Degradation of Chemicals in the HTC (250°C, 16 h, 1 mM H_2SO_4, 10 g/L sucrose)

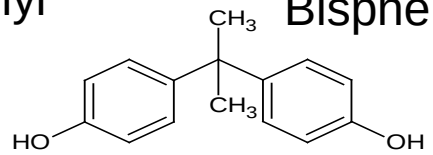
Diclofenac



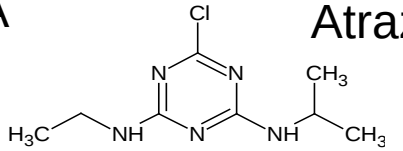
3-Chlorobiphenyl



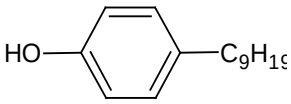
Bisphenpl A



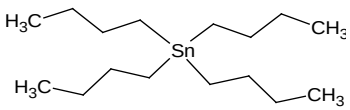
Atrazine



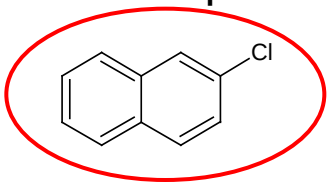
Nonylphenols



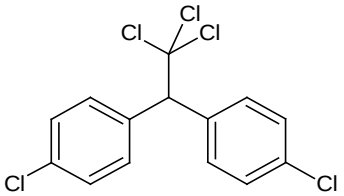
Tetrabutyltin



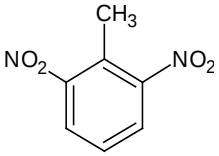
2-Chloronaphthalene



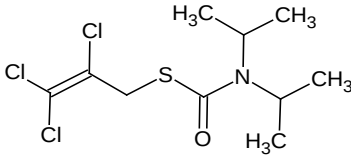
DDT



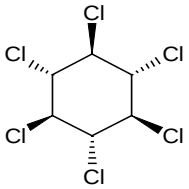
2,6-Dinitrotoluene



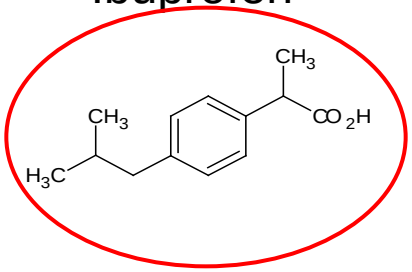
Triallate



Hexachlorocyclohexane (Lindane)



Ibuprofen

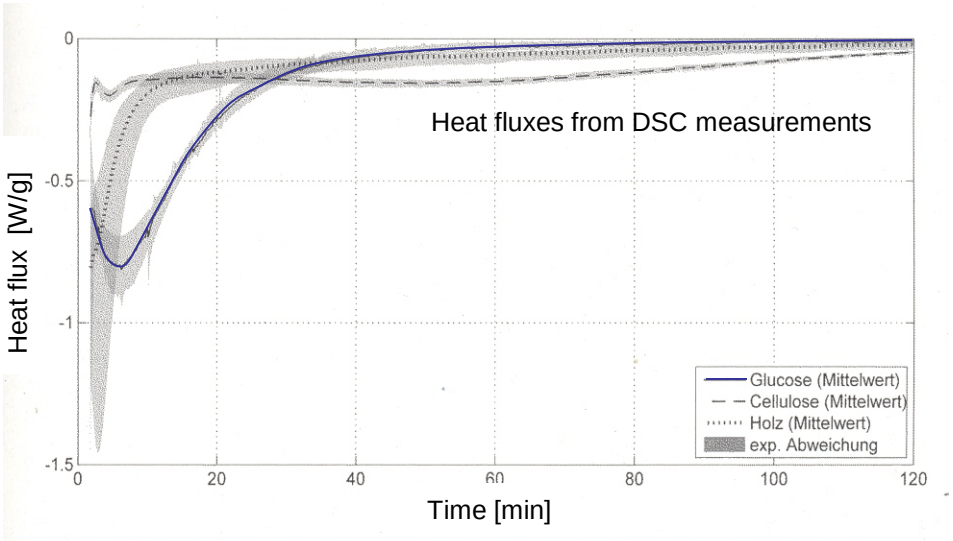


Conclusions

- All chemicals (except of 3) are degraded completely, under severe reaction conditions.
- Some metabolites are formed, mainly chlorinated aromatics, e.g. chlorophenols and chlorobenzenes. These are recalcitrant under HTC conditions.
- The presence of a reactive biomass matrix supports rather than inhibits the degradation.

What do we know about the energy balance of the HTC-Process?

A. Funke (2013): HTC von Biomassen – Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme*



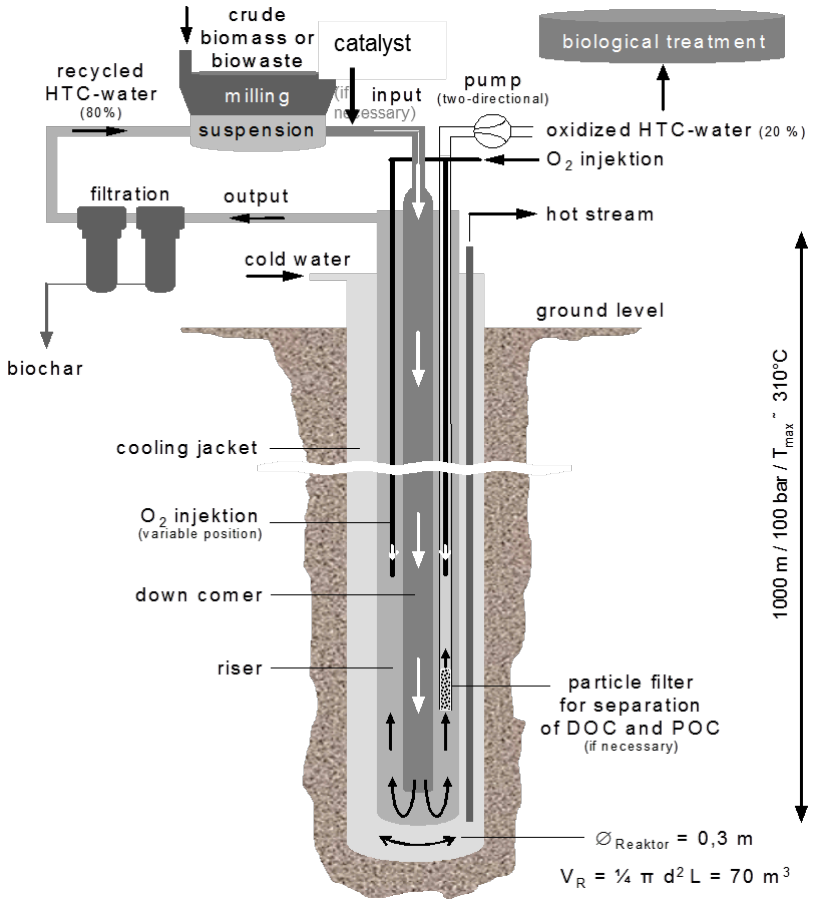
Wärmeentwicklung von Glucose, Cellulose und Holz im Vergleich (240°C, 20% TS in dest. H2O), die ersten 120 min von 10 h Messzeit

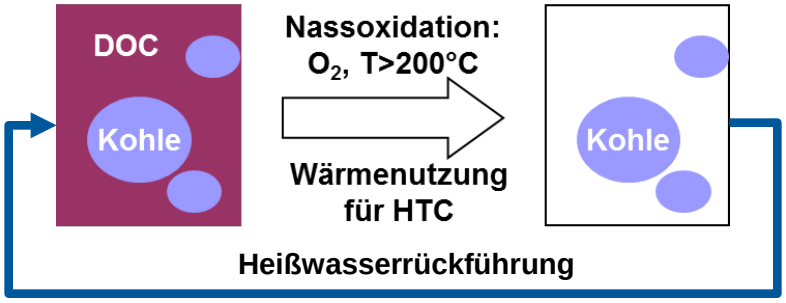
$\Delta H_{HTC} \approx -1$ MJ/kg$_{TS}$ corresponding to

$\Delta T_{adiabatic} \leq 25$ K (with 10 wt% TS$_{initial}$)

*in: Hydrothermale Carbonisierung von Biomassen – Ergebnisse und Perspektiven, Erich-Schmidt Verlag 2013

Kombination von HTC und Nassoxidation





Ziele:

- Recycling des Prozesswassers zur Minimierung von Abwässern
- Reduzierung des DOC-Gehaltes im Prozesswasser
- Energieautarke Prozessführung durch intelligente Kombination von HTC (= thermoneutral) und Nass-oxidation (= exotherm)

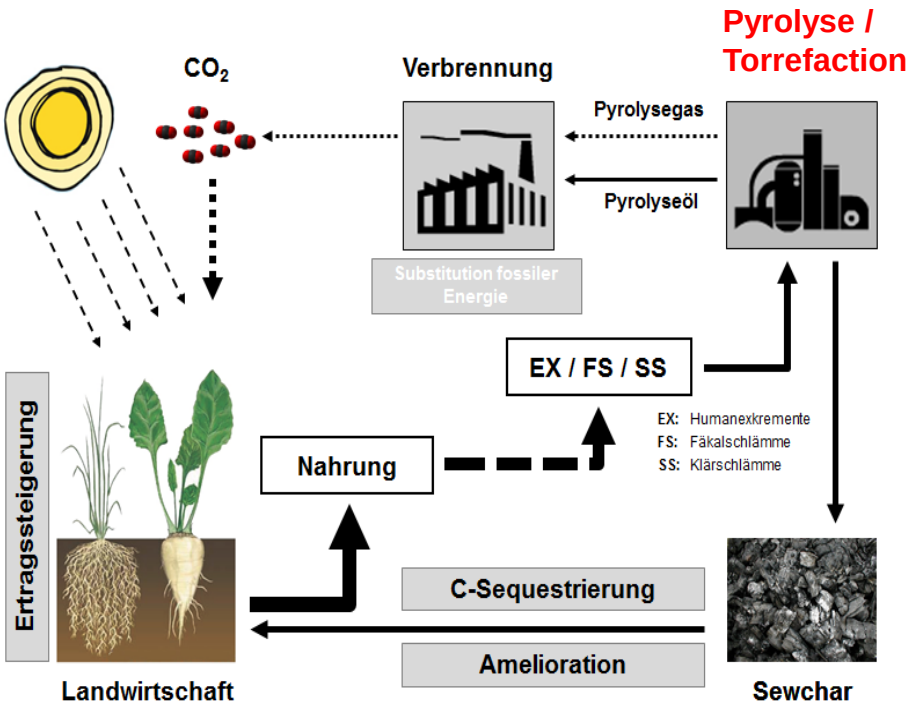
Ergebnisse:

- ✓ Nassoxidation in Prozesswässern springt ab 170° C an
- ✓ **Wärmebilanz des Gesamtprozesses wird positiv**
- ✓ Selektivität der Oxidation von DOC ggb. POC bisher nur begrenzt erreichbar → Heißfiltration notwendig
- ✓ **Verstärkter Abbau von rekalzitranten Schadstoffen**

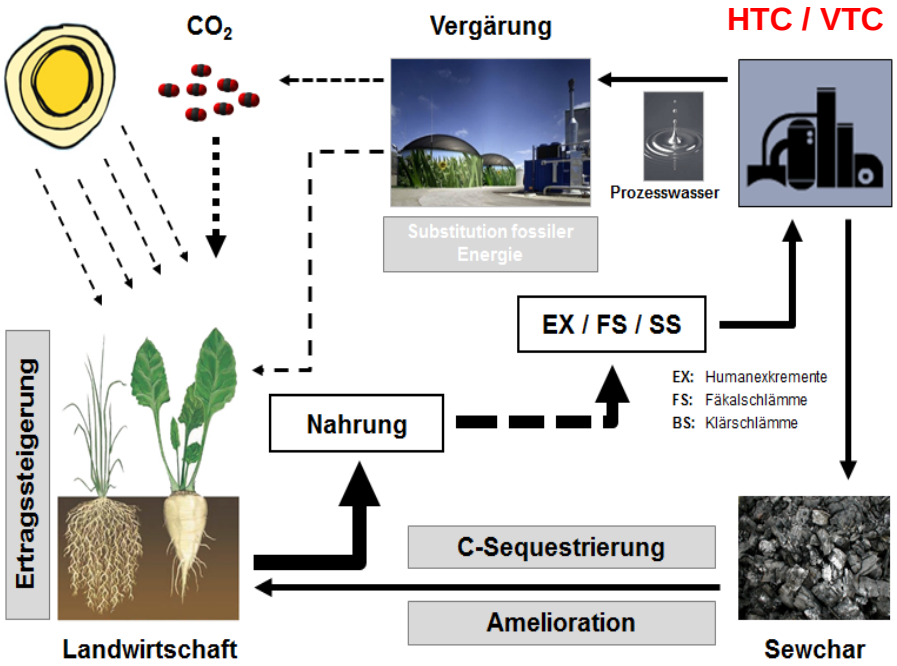
Sewchar-Konzepte

Thermochemische Konversion und bodenbezogene Verwertung von Fäkal- und Klärschlämmen

Pyrolyse-basierte Sewcharsysteme



HTC-basierte Sewcharsysteme



IWAS

Freilandversuche am Standort Bad-Lauchstädt: 100 x 1 m x 1 m Parzellen

Sommergerste

Winterraps

Ziele: Bodenverbesserung und C-Sequestrierung

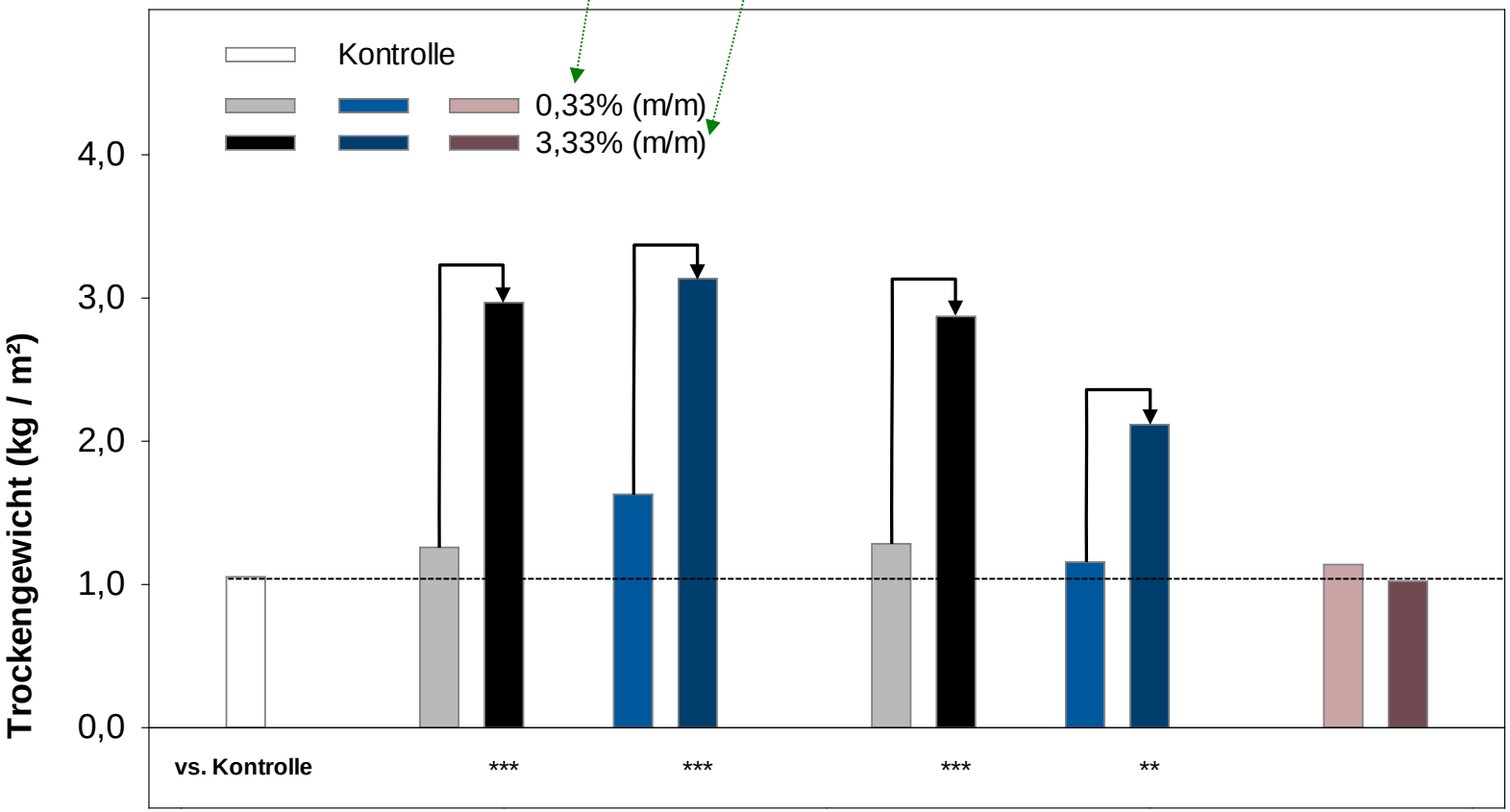
IWAS

Plant Growth Effects of

Sewage Sludge ▪ **HTC** ▪ **Pyrolysis Sewchars**

Wachstum – Winterraps 2012

Effekte von 5 und 50 t_{TG} / ha Testmaterialien



Offene Frage: Aussagen zur Bodenfruchtbarkeit und zur Kohlenstoff-stabilität erfordern Langzeitstudien (>> 6 a)!

Potenzial von Sewcharsystemen in IWAS-Modellregionen

Modellregion	Osteuropa Ukraine / L'viv	Mittlerer Osten Oman	Lateinamerika Brasilien / Brasilia
Naturräumliche Aspekte	:	+	+
Klima	:	+	+
Verwertungsaspekte	+	+ / -	+
Böden	+	+	+
Sonstige landwirtschaftliche Aspekte	+	:	
Techn(olog)ische Aspekte	+	-	
Status quo Sanitärsektor	+	- (+)	
Verfügbarkeit sonstiger Biomassen	o. A.	(-)	
"Gesellschaftliche" Aspekte	-	+	
Governance, Rechtliche Rahmenbedingungen	-	+ (-)	
Wirtschaftliches Potenzial	-	+	
Initiativen zum globalen Klimaschutz	- (+)	o. A.	
Gesellschaftliche Akzeptanz	:	+	
Exportpotenzial für deutsche Unternehmen	-	+	++
Bereich HTC	- (+)	+	++ (-)
Bereich Pyrolyse	(-)	+	++ (-)

klimabedingt hohe Mineralisierungsraten von SOM, Stabilisierung der Böden dringend erforderlich, geringe SMet-Gehate, große Mengen pflanzlicher BM verfügbar, **riesiger Markt** !!

marode Infrastruktur, administrative Rahmenbedingungen unzureichend, fehlende Investitionsmittel

Stabilisierung der Böden dringend erforderlich, gesell. Akzeptanz moderner Sanitärkonzepte, staatliche finanz. Mittel verfügbar

IWAS

717 Mt Zuckerrohr in 2010
(40% der Welternte)

34% **Bagasse** (80% Cellulose und Hemicellulosen + 20% Lignin)

Ideales Substrat für die HTC

Palmenplantage in Südostasien

ca. 1200 **Palmöl**-Mühlen mit
10 bis 50 kt p.a. Ölproduktion

‚Leeres Frucht-
bündel' (22% EFB)

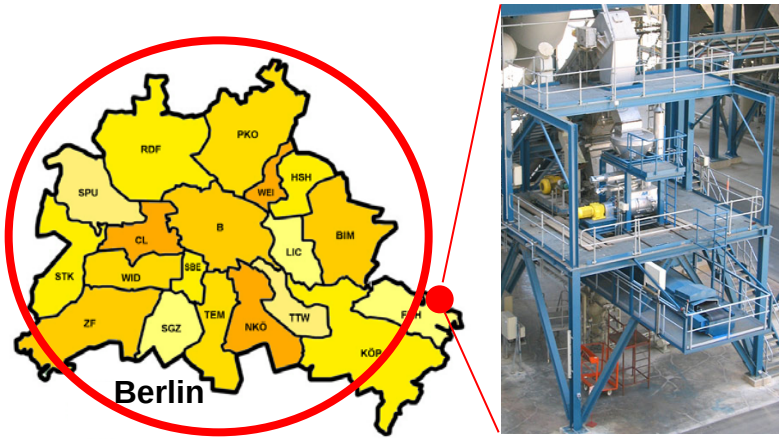
Palm oil mill effluent
(60% POME)

bisher ungenutzt !!

40 Mt p.a. Palmöl aus
Indonesien und Malaysia
(80% der Weltproduktion)

Spezifik der HTC-Technologie-Entwicklung für Schwellenländer

- **Zentrale Großanlagen** (≥ 50 kt p.a. Biomasse-Input): Einsammeln von Biomasseabfallströmen aus Großstädten mit ≥ 1-2 Mill. Einwohnern → **Hightec-Anlagen** mit kontinuierlicher Betriebsweise, Hilfsenergien am Standort meist verfügbar → **typische HTC-Anlage in Mitteleuropa**



- **Dezentrale kleine Anlagen** (≤10 kt p.a. Biomasse-Input): begrenzte, ländliche Einzugsgebiete, Verfügbarkeit von Hilfsenergien schränkt Standortauswahl ein → **energieautarke Lowtec-Anlagen** → **typische HTC-Anlage in Schwellenländern**

➡ **UFZ-Technologie mit Kombination von HTC und Nassoxidation geeignet**

Verbund-Projektskizze

Deutsches BiomasseForschungsZentrum, Fachhochschule Trier, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, TerraNova Energy GmbH, Université Cadi Ayyad (Marokko), Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften

im Rahmen des

"Programm[s] zur Innovationsförderung" des **BMELV**

und der

"Nationale[n] Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030" der Bundesregierung

Thema

Einsatz der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) für die nachhaltige Behandlung und Verwertung von Fraktionen des Siedlungswassersektors im Sinne eines Biochar/Sewchar-Konzepts

CARBOWERT

Koordination: Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH, Dr. Christoph Fühner

Geamtbudget 2,4 M €, Laufzeit 3 Jahre, Projektbeginn 01.10.2013

Technologieentwicklung braucht Zusammenarbeit mit der Wirtschaft.

Wer sind unsere Partner?

HTC-Demonstrationsanlage am Standort Halle-Lochau für 2,5 kt Grünschnitt p.a. + Cosubstrate

Artec Biotechnologie Bad Königshofen (Bayern), HTC-Technologieentwickler

SunCoal Industries GmbH, Ludwigsfelde (Brandenburg)

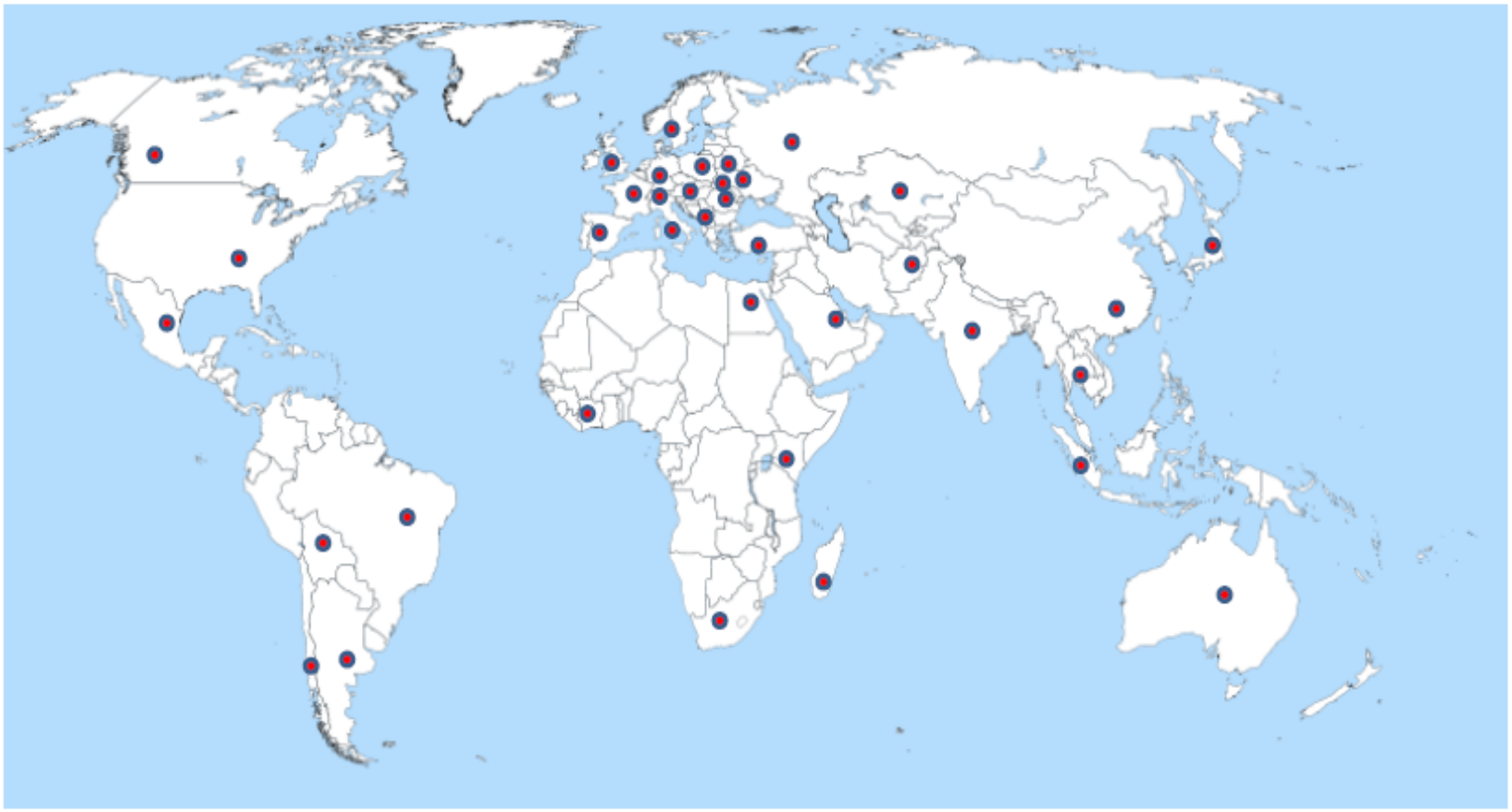
CarboREN-Technologie, ≥50 kt Input p.a., Konzeptstudie

Stammsitz: Zug (CH), Tochter: AVA-CO2 Forschung GmbH in Karlsruhe

‚Weltmarktfürer'

HTC-1 der AVA-CO2 in Relzow (MV): weltweit erste industrielle HTC-Anlage, Inbetriebnahme 11/2012, Output 8 kt Clean-Coal p.a.

THERE IS A GLOBAL INTEREST IN THE HTC-TECHNOLOGY



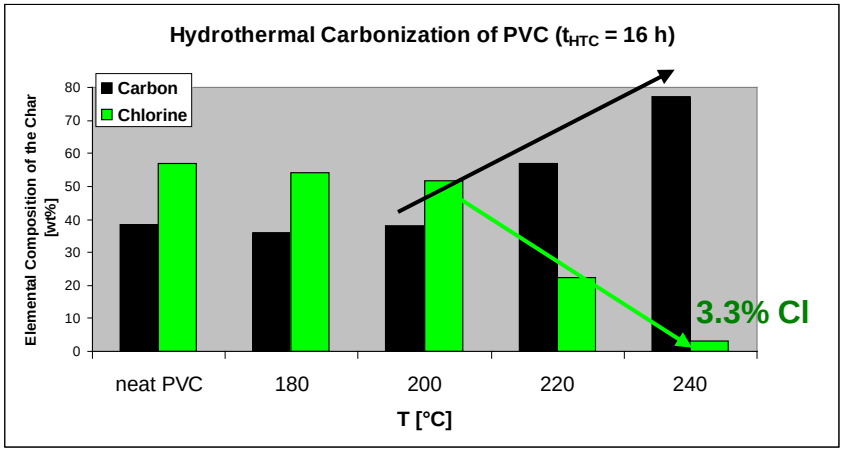
„Hydrothermal Carbonisation will revolutionise the energetic use of wet biomass.“

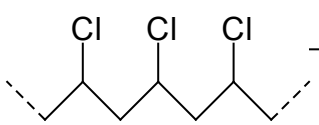
IWAS

Aktuelle Publikationen zu HTC und Sewchar

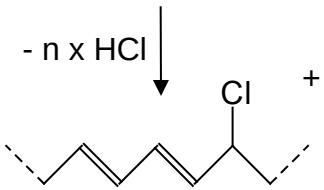
- ✓ J. A. Libra, C. Fühner et al.: Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. ***Biofuels*** 2011, 2, 71-106.
- ✓ M. Muñoz Escobar, M. Voyevoda, C. Fühner, A. Zehnsdorf: Potential uses of *Elodea nuttallii* harvested biomass. ***Energy, Sustainability and Society*** 2011, 1, 1-8.
- ✓ C. Fühner et al.: The Sewchar Concept: An Innovative Tool for Material Flow Management in Sanitation Systems. Proc. of the Conf. “IWRM Karlsruhe 2012”, Fraunhofer Verlag: 2012, 276-282.
- ✓ F.-D. Kopinke et al.: Verfahren und Reaktor zur hydrothermalen Karbonisierung von Biomassen und zur Nassoxidation der anfallenden Reaktionswässer. **DP** 10 2010 062 833, am 02.02.2012 erteilt.
- ✓ I. Baskyr et al.: Wet Oxygen Oxidation of Char-Water-Slurries from Hydrothermal Carbonization of Biomasses. ***J. Biomat. Bioenergy*** (IF = 3.5), subm. 11/2012
- ✓ B. Weiner et al.: Potential of the HTC process for the degradation of organic pollutants. ***Bioresource Technology*** (IF = 5.35), subm. 11/2012.
- ✓ J. Pörschmann et al.: Hydrothermal Carbonization of Olive Mill Wastewater. ***Bioresource Technology*** (IF = 5.35), subm. 11/2012.
- ✓ J. Pörschmann et al.: Organic compounds in olive mill wastewater and in solutions resulting from hydrothermal carbonization of the wastewater. ***Sci. Total Environ.*** (IF = 3.3), prepared.

PVC as Trash in Biogenic Waste Materials – Dangerous Products from the HTC-Process?





From detailed product analysis:
Traces of PAHs + ...



+ H_2O

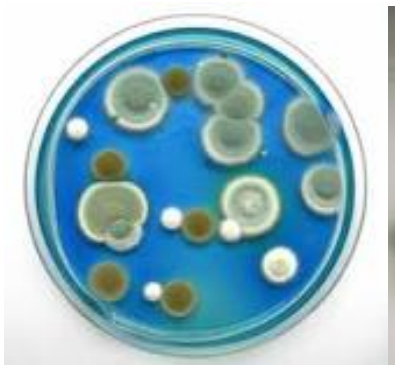
Oxygenated Char

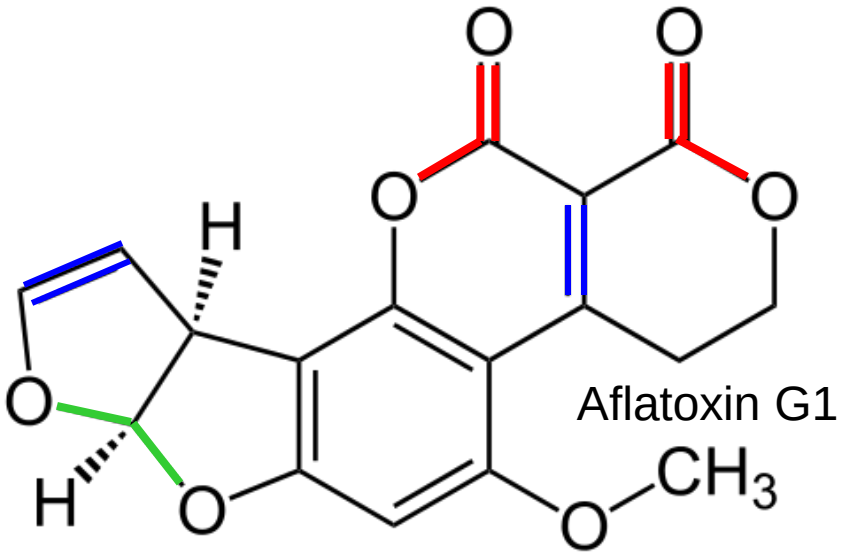
with small but significant chlorine contents

Polyaromatic Char

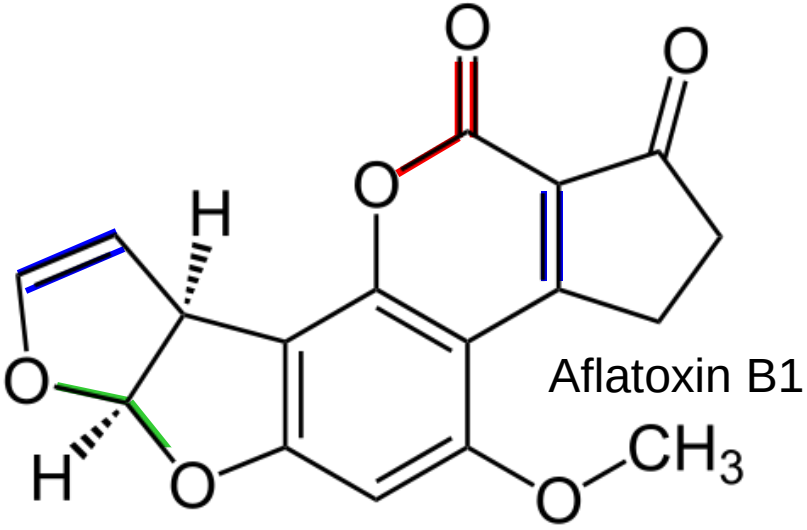
Aflatoxine – chemische Waffen in der Biotonne

- Stoffwechselprodukte von Schimmelpilzen der Gattung *Aspergillus*
- Schimmelpilze können (nahezu) jede Art von Biomasse befallen. Begünstigende Bedingungen sind erhöhte Temperaturen und Feuchtigkeit.





Aflatoxin G1



Aflatoxin B1

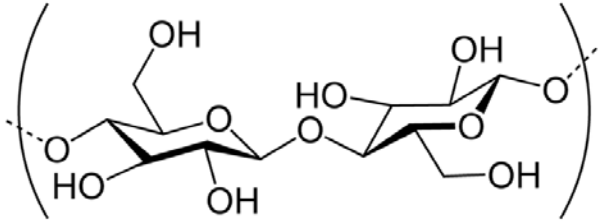
- **Aflatoxin B1** ist eine der am stärksten bekannten krebserzeugenden Verbindungen.
- 10 µg pro kg Körpergewicht wirken bereits akut lebertoxisch.
- Aflatoxine wurden (werden?) als **chemische Kampfstoffe** hergestellt und gelagert.

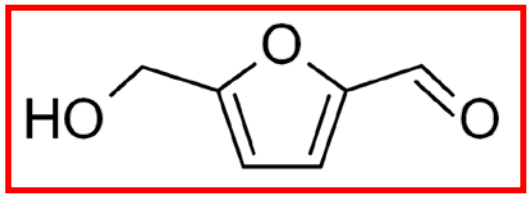
Spezialprodukte durch HTC

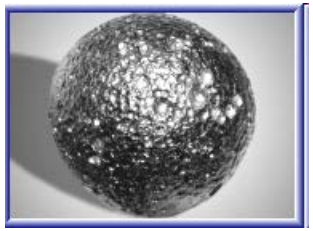
Beispiel 1: 5-HMF

Depolymerisation + Dehydratisierung

Polymerisation







Cellulose (u.a. Kohlehydrate)

5-Hydroxymethylfurfural (HMF)

Plattformchemikalie (ca. 15 kt Weltjahresproduktion)

Char-Partikel

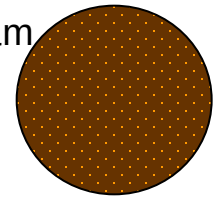
Beispiel 2: Carbo-Iron™

+ $Fe(NO_3)_3$

HTC

200°C

1-3 µm



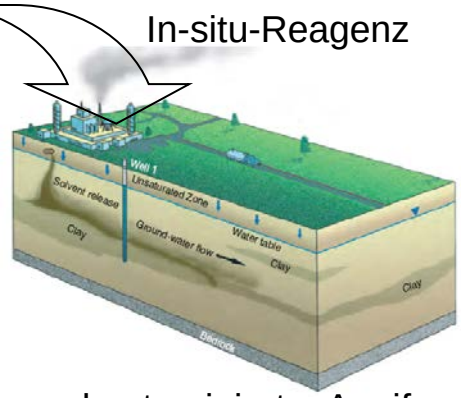
FeO_x in C gekapselt

400-800°C

N_2

Fe^0 in C gekapselt

In-situ-Reagenz



kontaminierter Aquifer