

# **Energetische und stoffliche Betrachtung der hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm mit gekoppelter Phosphorrückgewinnung**

Wolfgang Waldmüller

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen  
Grades eines

## **Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation.

Vorsitz: Prof. Dr. Nils Rüter  
Prüfer\*innen der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Matthias Gaderer  
2. Prof. Dr.-Ing. Jakob Burger

Die Dissertation wurde am 08.12.2022 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und von der TUM School of Engineering and Design am 02.05.2023  
angenommen.



# Zusammenfassung

Klärschlamm als Nebenprodukt der Abwasserreinigung besitzt ambivalente Eigenschaften. Einerseits ist er eine Senke für anorganische und organische Schadstoffe aus anthropogenen Quellen. Andererseits ist er als Brennstoff einsetzbar und beinhaltet Elemente, die für eine stoffliche Rückgewinnung von Interesse sind. Insbesondere der Wertstoff Phosphor akkumuliert sich infolge der Abwasserreinigung im Klärschlamm. Phosphor ist eine essentielle Komponente der Lebensmittelproduktion und nimmt daher eine entscheidende Rolle für die Nahrungsmittelversorgung ein. Daher ist im Sinne einer nachhaltigen Ressourcennutzung die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm angezeigt, auch wenn keine kurzfristige Knappheit an fossilen Phosphorquellen zu erwarten ist.

Zur Kopplung des energetischen und stofflichen Potentials von Klärschlamm bei gleichzeitiger Minimierung der Schadstoffemissionen rückte die hydrothermale Carbonisierung (HTC) in den Fokus der Wissenschaft und Technik. Der hydrothermalen Konversion von Klärschlamm zu einem Carbonisat liegt ein komplexes Reaktionssystem zugrunde, zu dem umfangreiche Forschungsarbeiten stattfanden und in gewissem Maße Einblick erreicht werden konnte. Aufgrund der Komplexität wird das System aber bis heute nur teilweise beschrieben und damit sind auch die Konsequenzen für die energetische und stoffliche Nutzung des Carbonisats nur unvollständig abgeleitet.

Um einen Beitrag zum Schließen der Wissenslücke zu liefern, wurde innerhalb dieser Arbeit die HTC von kommunalem, eisenreichem Klärschlamm inklusive saurer Phosphorelution auf experimenteller und simulativer Ebene untersucht. Es wurde der Einfluss verschiedener HTC-Parameter auf die Produktkomposition und die energetische Bilanz betrachtet. Weiterhin wurde untersucht, wie die filtrative Trennung von Carbonisat und Prozesswasser mit einer sauren Elution von Phosphor kombiniert werden kann. Aufbauend auf den experimentellen Versuchsergebnissen wurde ein kinetisches Modell zum Reaktionssystem der HTC formuliert. Darauf aufbauend wurde ein weiterführendes Verfahrensmodell in der Programmiersprache Python entwickelt, in dem drei Szenarien gegenübergestellt wurden: (1) eine HTC mit gekoppelter saurer Elution am Carbonisat und anschließender Carbonisatverbrennung, (2) eine direkte Verbrennung von Klärschlamm mit Phosphorrückgewinnung aus der Verbrennungasche sowie (3) die HTC des Klärschlammes, Carbonisatverbrennung und Phosphorrückgewinnung aus der Carbonisatasche.

Die Reaktionsintensität der HTC in Form der Reaktionszeit und -temperatur steigert die mechanische Entwässerbarkeit und den Aschegehalt des Carbonisats und senkt die Feststoffausbeute infolge fortschreitenden Abbaus organischer polarer Verbindungen. Ein Einfluss der Beaufschlagung des Reaktors mit Kohlenstoffdioxid ist nicht feststellbar. Die Prozesswasserrezirkulation und die Erhöhung der Feststoffbeladung führen zu einem höherem pH-Wert, höherer organischer Beladung des Prozesswassers und gesteigerter Ausbeute an Feststoff und Organik. Die Zugabe von Schwefelsäure setzt bis 15 % des Phosphors in die Flüssigphase frei, katalysiert den Abbau der Organik und führt zu Anhydritbildung im Carbonisat. Die Filtration der Produktsuspension ohne Filterhilfsmittel zeigt einen hohen spezifischen

Filterkuchenwiderstand über  $10^{14}/\text{m}^2$ . Höhere Temperaturen während der HTC und der Filtration steigern die Filtrationsgeschwindigkeit. Über einen größeren Filterdruck wird die Filtrationsgeschwindigkeit nur begrenzt gesteigert, da die Kuchenkompressibilität diesem entgegen wirkt.

Eine Kombination der Carbonisatfiltration mit einer sequentiellen Kuchenwäsche und sauren Elution mit einer molaren Säurekonzentration von 0,2–0,8 mol/l erweist sich als umsetzbar. Bei der Kuchenwäsche steigern Elektrolyte und ein niedriger pH-Wert im Waschwasser die Durchströmungsgeschwindigkeit substantiell. Die saure Elution mit Oxalsäure oder eine Mischung von Oxal- und Phosphorsäure eluiert selektiv Phosphat und in geringerem Maße dessen Gegenionen Calcium, Eisen, Magnesium und Kalium. Auch monovalente Ionen werden aus dem Carbonisat entfernt, während die Organik des Carbonisats hauptsächlich im Feststoff verbleibt. Eine längere Elutionsdauer sowie eine höhere Säurekonzentration steigern die Phosphorausbeute der Elution auf über 80 %. Aus dem Eluat fällt Oxalat in Verbindung mit bivalenten Kationen, insbesondere Calcium und Eisen, als gelber kristalliner Niederschlag aus. Im Anschluss an die saure Elution wird durch eine weitere Kuchenwäsche der Verlust von Elutionssäure verringert. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn Phosphorsäure im Eluent enthalten ist, da ansonsten die bilanzielle Phosphorausbeute der Elution stark abfällt. Für alle sequentiell ablaufenden Wasch- und Elutionsschritte ist wichtig, dass der Filterkuchen stets gesättigt bleibt, da eine Entfeuchtung zur Rissbildung führt.

Das aus experimentellen Daten abgeleitete kinetische Modell zur HTC mit 14 Reaktionsgleichungen und 29 Variablen beschreibt die Verteilung der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff qualitativ weitgehend korrekt auf Basis der Ausgangszusammensetzung und der Reaktionsintensität. Die quantitative Anpassung an die Realdaten ist mäßig und nicht signifikant besser als ein gewähltes Referenzmodell. Insbesondere bei niedriger Reaktionsintensität überschätzt das kinetische Modell die organische Feststoffausbeute. Die Stärken des Modells sind das physikalische Fundament des Reaktionssystems sowie die geschlossenen Elementarbilanzen.

Die Verfahrensmodellierung legt nahe, dass die HTC eine vorherige Teiltrocknung des Klärschlammes für die Verbrennung erübrigt. Dies steigert das Potential der Stromproduktion mittels Dampfkraftprozess aus dem prozessierten Klärschlamm um 60 –73 %. Außerdem liefert die Nutzung des Faulgases aus der anaeroben Prozesswasserfermentation eine zusätzliche Stromquelle. Der Wärmebedarf der HTC kann dem Modell nach bis zu 91 % durch interne Wärmerückgewinnung gedeckt werden. Alle Systeme erweisen sich als Netto-Stromproduzenten, wobei das Szenario 3 mit HTC und Phosphorrückgewinnung aus der Asche am besten abschneidet. In allen Szenarien beträgt die Phosphorausbeute über 89 %. Die Hauptverluste liegen in der unvollständigen Elution und in der Aufreinigung des Eluats innerhalb eines Kationenaustauschprozesses. Die postulierte Einengung der Produktsäure auf eine Konzentration von  $0,75 \text{ g H}_3\text{PO}_4/\text{g}$  mittels Vakuumverdampfung erweist sich als stromintensiv.

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen und erweitern den Stand des Wissens zur HTC. Die neuartige sequentielle Filtration und Elution bietet zahlreiche Anknüpfungspunkte für weitere Entwicklungen, etwa dem Einsatz weiterer Säuren oder der Verfahrensoptimierung. Das kinetische Modell kann als Ausgangspunkt für eine Weiterentwicklung und Verfeinerung dienen. Die Verfahrensmodellierung legt das energetische Potential der HTC von Klärschlamm nahe, welches im Labor- und Pilotmaßstab zu validieren ist. Außerdem eignet es sich als Basis für die Untersuchung alternativer Verfahrenskonzepte zur thermischen Klärschlammverwertung.

# Abstract

Sewage sludge, as a by-product of wastewater treatment, has ambivalent properties. On the one hand, it is a sink for inorganic and organic pollutants from anthropogenic sources. On the other hand, it can be used as a fuel and contains elements that are of interest for material recovery. In particular, the valuable material phosphorus accumulates in sewage sludge as a result of wastewater treatment. Phosphorus is an essential component of food production and therefore plays a decisive role in the food supply. Thus, in terms of sustainable resource utilization, the recovery of phosphorus from sewage sludge is indicated, even if no short-term scarcity of fossil phosphorus sources is expected.

Hydrothermal carbonization (HTC) raised interest in science and technology for coupling the energetic and material potential of sewage sludge while minimizing pollutant emissions. The hydrothermal conversion of sewage sludge to hydrochar is based on a complex reaction system for which extensive research has taken place and some insight has been achieved. However, the system has only been partially described to date and thus the consequences for the energetic and material use of the hydrochar are described insufficiently.

In order to contribute to closing the knowledge gap, HTC of municipal iron-rich sewage sludge including acidic phosphorus leaching was investigated on experimental and simulative level within this work. The influence of different HTC parameters on product composition and energy balance were considered. Furthermore, it was investigated how the filtration of hydrochar and process water could be combined with an acidic leaching of phosphorus. Based on the experimental results, a kinetic model for the reaction system of HTC was proposed. From this, a more advanced process model was developed in the Python programming language, in which three scenarios were compared: (1) HTC with coupled acidic leaching at the hydrochar followed by hydrochar combustion, (2) direct incineration of sewage sludge followed by phosphorus recovery from the incineration ash, and (3) HTC of sewage sludge, hydrochar combustion, and phosphorus recovery from the ash .

According to the model the reaction severity of HTC with respect to reaction time and temperature increases the mechanical dewaterability and ash content of the hydrochar and decreases the solid yield due to progressive degradation of organic polar compounds. There is no detectable impact of the addition of carbon dioxide to the reactor. Process water recirculation and higher solid load lead to a higher pH, higher organic loading of the process water and increased organic and solids yield. The addition of sulfuric acid releases up to 15 % of phosphorus into the liquid phase, catalyzes the degradation of the organic fraction and leads to anhydrite formation in the hydrochar. Filtration of the product suspension without filter aid shows a high filter cake resistance above  $10^4/\text{m}^2$ . Higher temperatures during HTC and filtration increase the filtration rate. The increase of the filtration rate by a larger filter pressure is limited, since the cake compressibility counteracts it.

A combination of hydrochar filtration with sequential cake washing and acid leaching using a molar acid concentration of 0.2–0.8 mol/l proves to be feasible. During cake washing, electrolytes and a low pH of the wash water substantially increase the flow rate. The acidic leaching applying oxalic acid or a mixture of oxalic and phosphoric acid selectively leaches phosphate and to a lesser extent its counterions calcium, iron, magnesium and potassium. Monovalent ions are also removed from the hydrochar, while the organic matter of the hydrochar remains in the solid. A longer leaching time and a higher acid concentration increase the phosphorus yield to more than 80 %. From the leachate, oxalate reacts with bivalent cations, especially calcium and iron, to form a yellow crystalline precipitate. Following acidic leaching, further cake washing reduces the loss of leaching acid. This is particularly important if phosphoric acid is present in the leachate, since otherwise the gross phosphorus yield of the leaching drops considerably. For all sequential washing and leaching steps, it is important that the filter cake always remains saturated, since dehumidification leads to crack formation.

The kinetic model for HTC derived from experimental data with 14 reaction equations and 29 variables describes the distribution of the elements carbon, oxygen, hydrogen and nitrogen qualitatively fairly correctly based on the initial composition and the reaction intensity. The quantitative fit to real data is moderate and not significantly better than a chosen reference model. In particular, at low reaction intensity, the kinetic model overestimates the organic solids yield. The strengths of the model are the physical foundation of the reaction system and the closed elemental balance.

The process model suggests that HTC eliminates the need for prior partial drying of the sewage sludge for incineration. This increases the potential for electricity production via steam power process from the processed sewage sludge by 60–73 %. Furthermore, it provides an additional source of electricity from anaerobic process water fermentation with biogas conversion to electricity. According to the model, up to 91 % of the HTC heat demand can be covered through internal heat recovery. All scenarios prove to be net electricity producers, with scenario 3 with HTC and phosphorus recovery from ash performing best. In all scenarios, the phosphorus recovery is over 89 %. The main losses are due to incomplete leaching and purification of the leachate within a cation exchange process. The postulated concentration of the product acid to 0.75 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g by vacuum evaporation proves to be power intensive.

The experimental results confirm and extend the state of knowledge on HTC. The novel sequential filtration and leaching process offers numerous starting points for further developments, such as the use of different acids or process optimization. The kinetic model can serve as a starting point for further development and refinement. The process modeling suggests the energetic potential of HTC of sewage sludge, which is to be validated in laboratory and pilot scale. It is also suitable as a starting point for investigating alternative process concepts for thermal sewage sludge utilization.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XIX</b>
<b>Verwendete Abkürzungen und Symbole</b>	<b>XXI</b>
Abkürzungen . . . . .	XXI
Mathematische Symbole . . . . .	XXII
Hoch- und tiefgestellte Annotationen . . . . .	XXVI
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Phosphor – Bedeutung und Kreislauf . . . . .	1
1.2. Phosphorbilanz in Europa . . . . .	2
1.3. Klärschlamm als Träger von Nähr- und Schadstoffen . . . . .	3
1.4. Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .	4
<b>2. Stand der Technik und Forschung</b>	<b>7</b>
2.1. Grundlagen der Abwassereinigung und der Klärschlammverwertung . . . . .	7
2.1.1. Entstehung von Klärschlamm in der Abwasserreinigung . . . . .	7
2.1.2. Eigenschaften des Klärschlammes . . . . .	8
2.1.3. Bestehende Verwertungspfade von Klärschlamm . . . . .	9
2.1.4. Mechanische Klärschlammmentwässerung . . . . .	10
2.1.5. Klärschlamm-trocknung . . . . .	11
2.1.6. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Abwasser . . . . .	13
2.1.7. Neuordnung der Klärschlammverwertung in Deutschland . . . . .	17
2.2. Thermische Verwertung von Klärschlamm . . . . .	18
2.2.1. Klärschlammverbrennung . . . . .	18
2.2.2. Vergasung . . . . .	20
2.2.3. Pyrolyse . . . . .	21
2.2.4. Hydrothermale Carbonisierung . . . . .	21
2.3. Hydrothermale Carbonisierung von Klärschlamm . . . . .	22
2.3.1. Auswirkungen der hydrothermalen Carbonisierung . . . . .	22
2.3.2. Phosphorrückgewinnung mit HTC . . . . .	25

2.3.3.	Modellierung der HTC . . . . .	26
<b>3.</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>33</b>
3.1.	Experimentelle Vorgehensweise und Auswertung . . . . .	33
3.1.1.	Verwendete Ausgangsmaterialien und Methodik zur HTC und Filtration . . . . .	33
3.1.2.	Übersicht über HTC-Versuchsreihen . . . . .	38
3.1.3.	Experimente zur oxalsauren Phosphorrücklösung aus Carbonisat . . . . .	40
3.1.4.	Statistische Versuchsplanung und Auswertung . . . . .	44
3.1.5.	Charakterisierung von Feststoffen . . . . .	49
3.1.6.	Charakterisierung von Flüssigproben . . . . .	52
3.2.	Vorgehensweise zur Modellierung . . . . .	55
3.2.1.	Modellierung der chemischen Konversion von Klärschlamm während der HTC	56
3.2.2.	Aufbau der Modelle zum Vergleich der HTC von Klärschlamm mit alternativen Klärschlammverwertungspfaden . . . . .	62
3.2.3.	Beschreibung der drei Vergleichsszenarien . . . . .	84
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils</b>	<b>93</b>
4.1.	Einfluss von HTC-Prozessparametern auf das Carbonisat . . . . .	93
4.1.1.	Trockensubstanzgehalt nach der mechanischen Entwässerung . . . . .	93
4.1.2.	Aschegehalt . . . . .	95
4.1.3.	Feststoffausbeute . . . . .	96
4.1.4.	Organische Zusammensetzung . . . . .	98
4.1.5.	Energetische Ausbeute und Brennwert . . . . .	99
4.1.6.	Anorganische Zusammensetzung . . . . .	102
4.1.7.	Mikroskalige Oberflächencharakterisierung . . . . .	104
4.2.	Einfluss von HTC-Prozessparametern auf das Prozesswasser . . . . .	106
4.2.1.	pH-Wert . . . . .	106
4.2.2.	CSB und TOC . . . . .	107
4.2.3.	Kationen im Prozesswasser . . . . .	110
4.2.4.	Einfluss von HTC-Prozessparametern auf die Phosphorverteilung . . . . .	111
4.3.	Einfluss von HTC-Prozessparametern auf die Gasphase . . . . .	111
4.3.1.	Reaktordruck . . . . .	111
4.3.2.	Modellierte Gasausbeute . . . . .	114
4.4.	Filtrierbarkeit und oxalsaure Eluierbarkeit von Carbonisaten . . . . .	115
4.4.1.	Einfluss von Druck und Temperatur auf die Filtration . . . . .	115
4.4.2.	Filtrations- und Elutionscharakteristika mit saurer Elution . . . . .	116
4.4.3.	Eigenschaften der flüssigen Phasen . . . . .	122
4.4.4.	Beschreibung des Niederschlags im sauren Eluat . . . . .	126
4.4.5.	Bilanzierung der Elution . . . . .	129
4.4.6.	Zeiteinfluss auf die Elutionsleistung . . . . .	133
4.5.	Synthese und Einordnung . . . . .	134
4.5.1.	Parametereinflüsse in der HTC . . . . .	134



4.5.2. Resümee zur Filtration und Elution . . . . .	137
<b>5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung</b>	<b>143</b>
5.1. Kinetisches HTC-Modell . . . . .	143
5.1.1. Demonstration des kinetischen Modells . . . . .	143
5.1.2. Modellgüte . . . . .	145
5.1.3. Inkohlungsdiagramm . . . . .	148
5.2. Vergleich der drei Verfahrensszenarien . . . . .	149
5.2.1. Massenbilanzvergleich . . . . .	149
5.2.2. Gasförmige Schadstoffemissionen . . . . .	150
5.2.3. Niederschlagsanalyse . . . . .	153
5.2.4. Eluatzusammensetzung . . . . .	154
5.2.5. Phosphorbilanz . . . . .	156
5.2.6. Phosphorspezifischer Chemikalienbedarf . . . . .	157
5.2.7. Energetische Bilanzierung . . . . .	158
5.2.8. Auswirkung der Reaktionsintensität auf die Verfahrensbilanz . . . . .	166
5.2.9. Auswirkung der Prozesswasserrezirkulation auf die Verfahrensbilanz . . . . .	173
5.3. Synthese und Einordnung . . . . .	177
5.3.1. Gesamtbewertung des kinetischen Modells . . . . .	177
5.3.2. Verfahrensmodellierung . . . . .	179
5.3.3. Belastbarkeit der Modellergebnisse . . . . .	182
<b>6. Ausblick</b>	<b>187</b>
<b>7. Literatur</b>	<b>189</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>209</b>
A.1. Herleitung der Sättigungsentropien . . . . .	209
A.2. Abschätzung von fehlenden Daten gelöster Konzentrationen . . . . .	210
A.3. Berechnung der Säurendeprotonierung und des pH-Werts innerhalb der Acidstream-Klasse . . . . .	213
A.4. Berechnungsgrundlagen für Crystallizer-Klasse . . . . .	214
A.5. Berechnungen innerhalb der Ionexchange-Klasse . . . . .	216
A.6. Phosphorausbeute im Prozesswasser nach Versuchsreihe HP1 . . . . .	219
A.7. Filterung des XRD-Messspektrums . . . . .	220
A.8. Ergebnisse der Regressionsanalyse . . . . .	221
A.9. Konzentrationstabelle zu L1, L2 und W2 der Versuchsreihe FOP . . . . .	226
A.10. Organische Feststoffausbeute in Abhängigkeit zum Feststoffgehalt . . . . .	227
A.11. Elementare Zusammensetzung des Niederschlags mit phosphorsaurem Eluat . . . . .	228
A.12. Kompositkurven zur Wärmeintegration . . . . .	229
A.13. Literatur- und Versuchsdaten als Datengrundlage für Modellbildung . . . . .	231



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Phosphorkreislauf, verändert nach Egle et al. (2014) (links); jährliche Produktion von Phosphaterz und Weltbevölkerung. Daten aus Mew (2016) und US Geological Survey (2021) (rechts) . . . . .	1
2.1. Schematischer Aufbau einer Kläranlage . . . . .	7
2.2. Jährliche Klärschlammverwertung in Deutschland 2016–2019 . . . . .	10
2.3. Thermischer Verwertungspfade für Klärschlamm; $\lambda$ : Luftverhältnis . . . . .	18
2.4. Abgasreinigung verschiedener Klärschlammmonoverbrennungsanlagen; Abbildung aus Gutjahr und Niemann (2014) . . . . .	19
2.5. Funktionsweise einer Prozesswasserrezirkulation in einem HTC-Prozess . . . . .	24
2.6. Modelliertes Reaktionssystem der HTC; eigene Abbildung angelehnt an Ulbrich (2019) und Kruse et al. (2013) . . . . .	27
2.7. Vergleich der Reaktionsintensitäten nach Gleichung 2.3 (links) und 2.5 (rechts) . . . . .	28
2.8. Kinetisches Modell zur Klärschlamm-HTC; Abbildung aus Yin et al. (2015) . . . . .	31
3.1. Verwendeter Hochdruckreaktor mit 2 l Innenvolumen . . . . .	35
3.2. Schematische Darstellung der Druckfilteranlage . . . . .	37
3.3. Versuchsdurchführung bei der sequentiellen Filtration und sauren Elution, Abbildung nach Waldmüller et al. (2021) . . . . .	42
3.4. Verteilung der Versuchsparameter des Central Composite Design nach Reaktionszeit und Reaktionstemperatur . . . . .	45
3.5. Reaktionskinetisches Schema für die HTC-Modellierung . . . . .	56
3.6. Kuchenwascheffizienz $\eta_{\text{Wäsche}}$ in Abhängigkeit des Waschwasserverhältnisses nach Anlauf (2019) und als abgeleitetes Modell der Cake_Washing-Klasse . . . . .	80
3.7. Verfahrensfleßbild Szenario 1: Klärschlammbehandlung durch HTC, saure Elution am Carbonisat und Carbonisatverbrennung . . . . .	86
3.8. Verfahrensfleßbild Szenario 2: Klärschlammbehandlung durch Monoverbrennung und saure Elution an der Klärschlammmasche. . . . .	90
3.9. Verfahrensfleßbild Szenario 3: Klärschlammbehandlung durch Monoverbrennung und saure Elution an der Klärschlammmasche . . . . .	92
4.1. Trockensubstanzgehalt des Carbonisats nach Entwässerung mittels Saugnutsche in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus der Versuchsreihe HP1 . . . . .	94

4.2. Trockensubstanzgehalt des Carbonisats nach Entwässerung mittels Druckfiltration in Abhängigkeit der Edukt-Trockensubstanz nach Versuchsreihe HTS und Säurezugabe nach Versuchsreihe HS . . . . .	95
4.3. Aschegehalt des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus den Versuchsreihen HP1 und HP2 . . . . .	95
4.4. Aschegehalt des trockenen Carbonisats der Edukt-Trockensubstanz nach Versuchsreihe HTS (links) und einer Säurezugabe nach Versuchsreihe HS (rechts) . . . . .	96
4.5. Feststoffausbeute $Y_S$ des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus den Versuchsreihen HP1 (links) und HP2 (rechts) . . . . .	97
4.6. Feststoffausbeute $Y_S$ und organische Feststoffausbeute $Y_{org}$ des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der Klärschlamm-trockensubstanz nach der Versuchsreihen HTS (links) und der Konzentration von Schwefelsäure im zugegeben Substrat nach der Versuchsreihe HS (rechts) . . . . .	98
4.7. Organische Feststoffausbeute $Y_S$ des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus den Versuchsreihen HP1 (links) und HP2 (rechts) . . . . .	99
4.8. Gehalte des trockenen Carbonisats und Klärschlamm (KS) der organisch gebundenen Elemente und der Asche mit Berücksichtigung unterschiedlicher Prozessparameter . . . . .	100
4.9. Geglättete Röntgenbeugungsspektren nach Abzug des Hintergrundsignals über den Beugungswinkels $\Theta$ für Klärschlamm und Carbonisate aus der Versuchsreihe HS mit versetzter Basislinie. . . . .	103
4.10. Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie von Klärschlamm und Carbonisatproben . . . . .	104
4.11. Lokale Elementarverteilung auf der Carbonisatoberfläche ohne Zugabe von Schwefelsäure zur HTC aus Versuchsreihe HS . . . . .	105
4.12. Lokale Elementarverteilung auf der Carbonisatoberfläche mit Zugabe von Schwefelsäure zur HTC aus Versuchsreihe HS . . . . .	105
4.13. pH-Wert des Prozesswassers in Abhängigkeit der HTC-Temperatur nach den Versuchsreihe HP1 (links), dem anfänglichen Trockensubstanzgehalt nach HTS (Mitte) und der Zugabe von Schwefelsäure nach HS und HP2 (rechts) . . . . .	106
4.14. Darstellung der Hauptwirkungen auf den pH-Wert durch die Parameter der Versuchsreihe HP2 . . . . .	107
4.15. Chemischer Sauerstoffbedarf des Prozesswassers der Versuchsreihe HP1; links: in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; rechts: in Abhängigkeit der Reaktionszeit . . . . .	108
4.16. Chemischer Sauerstoffbedarf des Prozesswassers der Versuchsreihe HP2; links: in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; rechts: in Abhängigkeit der Reaktionszeit . . . . .	109
4.17. Kennwerte für die organische Beladung im Prozesswasser: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) in Abhängigkeit anfänglichen Trockensubstanzgehalts aus Versuchsreihen HTS (links) und Chemischer Sauerstoffbedarf in Abhängigkeit der Zugabe von Schwefelsäure aus Versuchsreihe HS (rechts) . . . . .	109
4.18. Kationenkonzentrationen im Prozesswassern in Abhängigkeit des anfänglichen Trockensubstanzgehalts: links: Natrium und Ammonium, rechts: Kalium und Magnesium . . . . .	110

4.19. Reaktordruck während HTC in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur der Versuchsreihen HP1(links) und HP2(rechts) . . . . .	112
4.20. Reaktordruck nach der HTC-Reaktion nach Abkühlung auf 30 °C $p_F$ in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (links) und Reaktionszeit (rechts) . . . . .	113
4.21. Reaktordruck nach Abkühlung auf 30 °C $p_{HTC}$ in Versuchsreihe HP2 (links), Reaktor während HTC und nach Abkühlung $p_F$ in Versuchsreihe HTS (rechts) . . . . .	113
4.22. Entstehung und Verteilung von CO <sub>2</sub> nach Versuchsreihe HP1 mit und ohne CO <sub>2</sub> -Zugabe vor der HTC in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; oben: Verteilung über flüssige (L) und Gasphase (G); unten links: CO <sub>2</sub> nach Ursprung aus Zugabe (0) oder Reaktion (HTC); unten rechts: Gasausbeute mit Bezug die Anfangsklärschlamm-trockenmasse .	114
4.23. Eigenschaften der Kuchenfiltration einer Carbonisatsuspension in Abhängigkeit der Filtrationstemperatur $\vartheta_{HTC}$ und des Filtrationsdrucks $p_{Fil}$ ; links: Trockensubstanzgehalts des Filterkuchens; Mitte: spezifischer Filterkuchenwiderstand $\alpha_H$ ; rechts: Filtermittelwiderstand $R_M$ . . . . .	116
4.24. Zeitabhängige Filtratmasse $m_F$ , aufgetragen gegen den die Inverse des druckspezifischen, zeitabhängigen Regenerantmassenstrom $(p_{Fil} \cdot m_F)/t$ bei zwei verschiedenen Filtrationstemperaturen; Abbildung aus Liefeldt (2020) . . . . .	117
4.25. Beispiel des gesammelten Permeatmasse $m_i(t)$ innerhalb der fünf Behandlungsschritte in Abhängigkeit der Zeit $t$ für die Versuchsreihe FOx . . . . .	118
4.26. Konzentrationen in den Eluatfraktionen L1 und L2 und dem zweiten Waschwasser W2 der Versuchsreihe FOP in Abhängigkeit der Säurekonzentrationen im Eluent L0 . . . .	125
4.27. Niederschlag in den oxalsauren Eluaten der Versuchsreihe FOx in der Flüssigkeit (links) und nach Vakuumtrocknung (rechts) . . . . .	126
4.28. REM-Aufnahmen des Niederschlags aus den oxalsauren Eluaten aus Versuchsreihe FOx: A und B: Primärer Niederschlag direkt nach der Elution; C: sekundärer Niederschlag nach Zugabe des Reduktionsmittels Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> . . . . .	127
4.29. Röntgenbeugungsspektrum des primären Niederschlags aus der Eluaten der Versuchsreihe FOx . . . . .	128
4.30. Röntgenbeugungsspektrum des sekundären Niederschlags aus der Eluaten der Versuchsreihe FOx nach Zugabe von Natriumsulfit . . . . .	129
4.31. Verteilung der über den Säulen angegebenen Komponenten nach Versuchsreihe FOx über die fünf berücksichtigten Fraktionen in Abhängigkeit der Oxalsäurekonzentration im Eluenten in g/l (Ordinate) . . . . .	130
4.32. Verteilung der über den Säulen angegebenen Komponenten nach Versuchsreihe FOP über die sechs berücksichtigten Fraktionen in Abhängigkeit der Phosphorsäurekonzentration im Eluenten in g/l (Ordinate) . . . . .	131
4.33. Phosphorreduktionsquote im Carbonisat in Abhängigkeit der Säurekonzentrationen des Eluenten der Versuchsreihe FOP . . . . .	132
4.34. Phosphorausbeute nach der Elution im Carbonisat (HC) und im Eluat in Abhängigkeit der Elutionsdauer $t_{L1+L2}$ und der Oxalsäurekonzentration nach Versuchsreihe FOx; nach Waldmüller et al. (2021) . . . . .	133

5.1. Temperatur- und zeitabhängige Änderung der Massenanteile der betrachteten Komponenten der Elemente C, H, N und O mit einem Vergleichssubstrat gemäß Tabelle 3.17 als Ausgangsbasis nach dem kinetischen Modell . . . . .	144
5.2. Huber-Verlustfunktion mit Berücksichtigung des Vorzeichens mit und ohne Gewichtungsfaktor $\psi$ . . . . .	145
5.3. Massenanteile der organischen Elemente ohne Schwefel ( $w(i)$ ) und gesamte organische Ausbeute $Y_{org}$ im Vergleich von Modell- und Realdaten . . . . .	146
5.4. Organische Feststoffausbeute in Abhängigkeit des Anfangstrockensubstanzgehalts $TS_0$ für das Kinetikmodell und Realdaten . . . . .	147
5.5. Inkohlungsdiagramm nach van Krevelen und Schuyer (1957) für die modellierte und experimentellen Carbonisatzusammensetzung . . . . .	148
5.6. Eingehende und ausgehende Ströme elektrischer und thermische Leistung der Verfahrensschritte in Szenario 1 . . . . .	159
5.7. Kompositkurven der HTC-Wärmeintegration mit einer minimalen Temperaturdifferenz von 10 K (links); Temperatur-Entropie-Diagramm-des simulierten thermodynamischen Kreisprozesses (rechts) . . . . .	160
5.8. Eingehende und ausgehende Ströme elektrischer und thermische Leistung der Verfahrensschritte in Szenario 2 . . . . .	161
5.9. Eingehende und ausgehende Ströme elektrischer und thermische Leistung der Verfahrensschritte in Szenario 3 . . . . .	162
5.10. Energieflüsse über die Verbrennung OvSys_34 und den Dampfkraftprozess CRC_34	163
5.11. Massengehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, organisch gebundenem Schwefels $S_{org}$ und der Asche am Carbonisat in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur $\vartheta_{HTC}$ und Reaktionszeit $\tau_{HTC}$ aus Szenario 1 . . . . .	167
5.12. Charakteristika des Carbonisats in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur $\vartheta_{HTC}$ und $\tau_{HTC}$ aus Szenario 1 . . . . .	168
5.13. Kohlenstoffverbleib in Abhängigkeit der HTC-Temperatur und -Zeit in Szenario 1; Bezug: Kohlenstoff in SS_02 . . . . .	170
5.14. Nettoenergiebilanz nach den jeweiligen Verfahrensschritten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur $\vartheta_{HTC}$ und Reaktionszeit $\tau_{HTC}$ in Szenario 1 . . . . .	171
5.15. Pinch-Diagramme der Wärmeintegration zur HTC in Szenario 1 in Abhängigkeit der Reaktionszeit mit $\vartheta_{HTC} = 220^\circ\text{C}$ . . . . .	171
5.16. Massengehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, organisch gebundenem Schwefels $S_{org}$ und der Asche am Carbonisat in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für Prozesswasser $R_{Rezi}$ bei $\vartheta_{HTC} = 220^\circ\text{C}$ und $\tau_{HTC} = 120$ min aus Szenario 1	175
5.17. Charakteristika des Carbonisats in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses $R_{Rezi}$ bei $\vartheta_{HTC} = 220^\circ\text{C}$ und $\tau_{HTC} = 120$ min aus Szenario 1 . . . . .	175
5.18. Kohlenstoffverbleib in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses $R_{Rezi}$ bei $\vartheta_{HTC,ext} = 220^\circ\text{C}$ und $\tau_{HTC} = 120$ min aus Szenario 1 . . . . .	176
5.19. Nettoenergiebilanz nach den jeweiligen Verfahrensschritten bei $\vartheta_{HTC} = 220^\circ\text{C}$ und $\tau_{HTC} = 120$ min aus Szenario 1 in Abhängigkeit der Prozesswasserrezirkulation in Szenario 1 . . . . .	177

5.20. Säuredissoziation von Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure in Abhängigkeit des pH-Werts bei Raumtemperatur . . . . .	181
A.1. Lineare Regression des molaren Verhältnisses C/H in Abhängigkeit des Verhältnisses CSB/TOC . . . . .	211
A.2. Phosphorausbeute im Prozesswasser bei unterschiedlicher CO <sub>2</sub> -Zugabe zur HTC innerhalb von Versuchsreihe HP1; die Darstellung zeigt Maximal- und Minimalwert, die 25 %- und 75 %-Quantile und den Mittelwert. . . . .	219
A.3. Filterung des XRD-Rohsignals mit Abzug des Hintergrundsignals und des Rauschens. . . . .	220
A.4. Modellierter organischer Feststoffausbeute im Vergleich zu den Realdaten bei Versuchsreihen mit expliziter Variation des anfänglichen Trockensubstanzgehalts. Berechnung basierend auf Versuchsreihe HTS, Ohlert (2015) und Aragón-Briceño et al. (2020). . . . .	227
A.5. Verhältnis von Calcium zu Eisen sowie Phosphorgehalt im Niederschlag in Abhängigkeit der Phosphorsäurekonzentration im Elueant bei Versuchsreihe FOP. . . . .	228
A.6. Pinch-Diagramm der HTC in Szenario 3 bei $T_{HTC} = 493 \text{ K}$ und $\tau_{HTC} = 180 \text{ min}$ . . . . .	229
A.7. Pinch-Diagramme der Wärmeintegration zur HTC in Szenario 1 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur . . . . .	230





# Tabellenverzeichnis

1.1. Jährliche Phosphorverluste innerhalb der EU nach Sektoren und Verbleib in 1000 t P/a im Jahr 2005; Angaben nach van Dijk et al. (2016) . . . . .	3
2.1. Typische Zusammensetzung von Klärschlamm nach eigener Erhebung . . . . .	8
2.2. Schwermetallgehalte von Klärschlamm und entsprechender Grenzwert der Düngemittelverordnung . . . . .	9
2.3. Eingesetzte Wärmemedien, Temperatur- und Druckbereiche sowie die dazugehörigen Trocknungsaggregate nach Roskosch und Heidecke (2018) . . . . .	12
2.4. Überblick über Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der Abwasserreinigung nach Deutsche Phosphor-Plattform (2020); Sporri et al. (2017) . . . . .	15
2.5. Wiederfindungsrate des Phosphats im Carbonisat, bezogen auf Phosphat im Substrat mit den pH-Werten zu Versuchsbeginn und Versuchsende . . . . .	25
2.6. Überblick über Versuchsparameter von Regressionsmodellen zur HTC . . . . .	29
3.1. Zusammensetzung der Klärschlammchargen für die HTC-Versuche . . . . .	34
3.2. Überblick der Versuchsreihen zu HTC-Parametern . . . . .	38
3.3. Überblick zu den Parametern der Versuchsreihen zur Filtration und sauren Elution . . . . .	41
3.4. Untersuchungsmethoden für unterschiedliche Proben . . . . .	53
3.5. Untersuchungsparameter die Ionenchromatographie für unterschiedliche Proben . . . . .	55
3.6. Reaktionsraten des kinetischen Modells . . . . .	57
3.7. Konzentrationsänderungen des kinetischen Modells . . . . .	58
3.8. Datenquellen für die HTC-Modelldaten; die Linie trennt eigene Versuchsdaten von Literaturdaten; Rezi.: Prozesswasserzirkulation; CO <sub>2</sub> : Beaufschlagung mit CO <sub>2</sub> . . . . .	60
3.9. Gewichtungsfaktoren der Verlustfunktionen . . . . .	62
3.10. Gemeinsame Parameter und Funktionen der verwendeten Stromklassen. Funktionen gekennzeichnet durch nachgestellte Klammer . . . . .	63
3.11. Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Stream; nicht-feste Phase beschreibt die wässrige Phase inklusive gelöster Komponenten, fluide Phase ohne gelöste Komponenten . . . . .	65
3.12. Temperaturbereiche und Modelle zur Berechnung des Fluidphasengleichgewichts . . . . .	67
3.13. Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Gasstream . . . . .	69
3.14. Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Acidstream . . . . .	71
3.15. Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Crystal . . . . .	72
3.16. Angenommene Feststoffausbeute der Elemente i im Carbonisat Y <sub>S</sub> (i) . . . . .	76
3.17. Zusammensetzung des zu behandelnden Modellklärschlammstroms SS_01 . . . . .	87

4.1. Mittlerer Brennwert von Klärschlamm und Carbonisat (HHV(KS)), HHV(HC)), Energieverdichtungsgrad (EV) und energetische Ausbeute durch das Carbonisat, nach Versuchsreihen aufgeteilt . . . . .	101
4.2. Gehalt verschiedener Elemente in der Asche des Klärschlammes (KSA) und des Carbonisats (HCA) nach Versuchsreihen (VR) aufgeschlüsselt . . . . .	102
4.3. Elementare Ausbeute von Metallionen im abfiltrierten Prozesswasser $Y_{PW}(i)$ in Abhängigkeit der Anfangstrockensubstanz $TS_0$ des Substrats aus Versuchsreihe HTS . . . . .	111
4.4. Spezifischer Filterkuchenstand $\alpha_H$ , Kuchenwiderstand $R_{WC}$ und Filtermittelwiderstand $R_M$ bei der Filtration in Versuchsreihe FOx und FOP . . . . .	117
4.5. Dauer der Behandlungsstufen Filtration (F), erste Kuchenwäsche (W1), erste und zweite Elution (L1, L2) und zweite Kuchenwäsche (W2) nach Versuchsreihe FOx . . . . .	119
4.6. Dauer der Behandlungsstufen Filtration (F), erste Kuchenwäsche (W1), erste und zweite Elution (L1+L2) und zweite Kuchenwäsche (W2) nach Versuchsreihe FOP . . . . .	119
4.7. Eigenschaften des Carbonisats aus Versuchsreihe FOX nach Filtration und saurer Elution, nach Oxalsäurekonzentration im frischen Eluenten ( $H_2C_2O_{4,L0}$ ) aufgeschlüsselt aus Versuchsreihe FOX . . . . .	120
4.8. Eigenschaften des Carbonisats nach Filtration und saurer Elution der Versuchsreihe FOP nach Oxal- und Phosphorsäurekonzentration im frischen Eluenten ( $H_2C_2O_{4,L0}$ ) aufgeschlüsselt . . . . .	122
4.9. pH-Wert, CSB und Konzentration verschiedener Kationen in den Filtraten und ersten Waschwässern der Versuchsreihe FOx . . . . .	123
4.10. pH-Werte und Ionenkonzentrationen in den Eluatfraktionen L1 und L2 in Abhängigkeit der Oxalsäurekonzentration des frischen Eluenten $H_2C_2O_{4,L0}$ nach Versuchsreihe FOx nach Waldmüller et al. (2021) . . . . .	124
4.11. Elementare Verteilung der Elemente, nachgewiesen durch REM-EDX in den primären Niederschlägen der Versuchsreihe FOx . . . . .	127
4.12. Elementare Verteilung der Elemente, nachgewiesen durch REM-EDX in den sekundären Niederschlägen infolge Zugabe eines Reduktionsmittels der Versuchsreihe FOx . . . . .	129
4.13. Auswirkungen variierten Versuchsparameter auf Produkteigenschaften . . . . .	135
5.1. Reaktionskonstanten und Aktivierungsenergien nach Gleichung 3.35 und 3.36 . . . . .	144
5.2. Eingehende Ströme der Verfahrensszenarien . . . . .	151
5.3. Ausgehende Ströme der Verfahrensszenarien . . . . .	152
5.4. Schadstoffemissionen der Rauchgase der drei Szenarien, bezogen auf die 17. BimschV . . . . .	153
5.5. Massenströme der Präzipitate; Primärer Niederschlag: Sol_15, Sol_46; sekundärer Niederschlag: Sol_19, Sol_51 . . . . .	154
5.6. Konzentrationen in den Eluaten vor und nach der primären Niederschlagsbildung (A, B) sowie nach Abtrennung der Schwefel- und Oxalsäure durch Calciumhydroxid-Zugabe (C) . . . . .	156
5.7. Phosphorbilanz bezüglich Klärschlammes nach Entwässerung SS_02 . . . . .	157

5.8. Spezifischer Chemikalienbedarf je Kilogramm Phosphor und spezifische Chemikalienkosten . . . . .	158
5.9. Verbrennungsparameter: adiabate Verbrennungstemperatur, Wassergehalt des Rauchgases und Brennwert des Brennstoffs; bei Szenario 2 in vorgetrockneter Form . . . . .	164
5.10. Vergleich der Nettoenergiebilanzen der drei Szenarien nach Verfahrenssträngen . . . . .	164
5.11. Auswirkung des Rezirkulationsverhältnisses $R_{Rezi}$ auf den Massenstrom und den Trockensubstanzgehalt des HTC-Eingangstroms SS_05 sowie auf den externen Heizbedarf für die HTC für Szenario 1 . . . . .	174
A.1. Parameter zur Einstellung eines Ionexchange-Objekts . . . . .	216
A.2. Varianzanalyse der Versuchsreihe HP1, Teil 1 . . . . .	221
A.3. Varianzanalyse der Versuchsreihe HP1, Teil 2 . . . . .	222
A.4. Varianzanalyse der Versuchsreihe HP2, Teil 1 . . . . .	222
A.5. Varianzanalyse der Versuchsreihe HP2, Teil 2 . . . . .	223
A.6. Varianzanalyse der Versuchsreihe HTS . . . . .	224
A.7. Varianzanalyse der Versuchsreihe HS . . . . .	225
A.8. pH-Werte und Ionenkonzentrationen in den Eluatfraktionen L1,L2 und dem zweiten Waschwasser W2 in Abhängigkeit der Konzentrationen von Phosphorsäure $c_{L0}(H_3PO_4)$ und Oxalsäure $c_{L0}(H_2C_2O_4)$ des frischen Eluenten nach Versuchsreihe FOP . . . . .	226
A.9. Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 1: Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung der Carbonisatrockenmasse . . . . .	231
A.10. Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 2: Substratbeschaffenheit, Feststoffausbeute und $CO_2$ -Ausbeute aus der Substrattrockenmasse . . . . .	237
A.11. Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 3: Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigphase im Substrat . . . . .	243
A.12. Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 4: Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigphase im Substrat . . . . .	245



# Verwendete Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
AbfKlärV	Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost, Klärschlammverordnung
AM	Aschemasse
ANOVA	Multivariate Varianzanalyse, engl. „Analysis of Variance“
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchV	Bundesimmissionschutzverordnung
Bio-P	Vermehrte biologische Phosphoreliminierung in der Abwasserreinigung
CCD	Statistischer Versuchsplan der Struktur eines „Central Composite Design“
CRC	Clausius-Rankine-Kreislauf, engl. „Clausius-Rankine-Cycle“
DoE	Statistische Versuchsplanung, engl. „Design of Experiments“
DüMV	Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, Düngemittelverordnung
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
EU	Europäische Union
EW	Einwohnerwerte
FH	Bezeichnung einer Versuchsreihe
FM	Feuchtmasse
FOP	Bezeichnung einer Versuchsreihe
FOx	Bezeichnung einer Versuchsreihe
GS	Gelöstsubstanzengehalt bezogen auf die Gesamtmasse
HC	Festprodukt einer hydrothermalen Carbonisierung, engl. „hydrochar“
HCA	Carbonisatasche, engl. „hydrochar ash“
HP1	Bezeichnung einer Versuchsreihe
HP2	Bezeichnung einer Versuchsreihe
HS	Bezeichnung einer Versuchsreihe
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
HTS	Bezeichnung einer Versuchsreihe
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammmasche
NIR	Nahinfrarot

Abkürzung	Beschreibung
NRTL	Engl. „Non random two Liquids“
NO <sub>x</sub>	Stickoxide; Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid
oTM	Organische Trockenmasse
P	Phosphor
PTFE	Polytetrafluorethylen
PZC	Nullladungspunkt, engl. „point of zero charge“
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TM	Trockenmasse
TNb	Gesamter gebundener Stickstoff, engl. „Total Nitrogen bound“
TS	Trockensubstanz
Upm	Umdrehungen pro Minute
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. „X-ray diffractometry“

## Mathematische Symbole

Symbol	Beschreibung	Dimension
A, B, C	Empirische Faktoren	kontextabhängig
A <sub>Fil</sub>	Filterfläche	m <sup>2</sup>
AG	Aschegehalt	kg/kg
c <sub>p</sub>	Spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg K)
c <sub>v</sub>	Spezifische isochore Wärmekapazität	J/(kg K)
c <sub>j</sub> (i)	Konzentration einer Komponente i in der Phase j	mol/m <sup>3</sup>
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	kg/m <sup>3</sup>
CSF	engl. „Carbon storage factor“	-
EA <sub>i</sub>	Aktivierungsenergie einer Reaktion i	s <sup>0,2</sup>
EA*	Anpassungsparameter für die Arrheniusgleichung	1/K
EV	Energieverdichtungsgrad	J/J
f	Reaktionsintensität	-
f <sub>i</sub>	Freiheitsgrad	-
GFS <sub>a</sub>	Fehlerquadratsumme zwischen verschiedenen Gruppen eines Regressionsmodells	kontextabhängig
H	Höhe	m
h	Spezifische Enthalpie	J/kg
h <sub>IVest</sub>	Gegebene Enthalpie innerhalb der Modellierung	J/(kg K)
h <sup>LV</sup> (i)	Spezifische Verdampfungsenthalpie des Stoffs i	J/(kg K)

Symbol	Beschreibung	Dimension
$h'(i, T)$	Spezifische Enthalpie der siedenden Flüssigkeit des Stoffs $i$ bei der Temperatur $T$	$J/(kg\ K)$
$h''(i, T)$	Spezifische Enthalpie der Sattdampfs des Stoffs $i$ bei der Temperatur $T$	$J/(kg\ K)$
HHV	Brennwert, engl. „higher heating value“	$J/kg$
hum	Relative Luftfeuchte, engl. „humidity“	-
$IFS_a$	Fehlerquadratsumme innerhalb einer Gruppe eines Regressionsmodells	-
$k$	Reaktionskonstantenvektor	kontextabhängig
$k_{0,i}^*$	Modifizierter präexponentiellen Faktor der Arrheniusgleichung	kontextabhängig
$k_H$	Henry-Koeffizient	Pa
$K^{LV}(i)$	Phasengleichgewichtskonstante bezüglich des Stoffs $i$	-
$k_{num}$	Anzahl der numerischen Parameter eines Regressionsmodells	-
$K_{s,i}$	Säurekonstante	$mol/m^3$
$k_{0,i}$	Präexponentielle Faktor nach Arrhenius	$J/mol$
$L_{org}$	Verlustfunktionswert einer Huberfunktion zur organischen Ausbeute	$kg/kg$
$L_X$	Verlustfunktionswert einer Huberfunktion	-
$l_a$	Anzahl der verschiedenen Niveaus hinsichtlich des Parameters $a$ innerhalb eines Regressionsmodells	-
$l_{kat}$	Anzahl der verschiedenen Einstellungen des kategorischen Faktors innerhalb eines Regressionmodells	-
$lg$	Dekadischer Logarithmus	-
$ln$	Natürlicher Logarithmus	-
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	$kg/s$
$M(i)$	Molare Masse einer Komponente $i$	$mol/kg$
$\bar{M}$	Mittlere molare Masse	$kg/mol$
$m_F(t)$	Zeitabhängige Filtratmasse	kg
MFS	Fehlerquadratsumme eines Regressionsmodells	-
$n'$	Reaktionsordnung	-
$n_{l_a}$	Anzahl aller Versuche mit demselben Niveau von Parameter $a$	-
$n_0$	Anzahl der Versuchsdurchführungen für den Zentralpunkt eines CCD-Versuchsplans	-
$P$	Elektrische Leistung	W
$p$	Druck	Pa
$p(i)$	Partialdruck des Stoffs $i$	Pa
$p_F$	Reaktordruck nach Abkühlung auf $30\ ^\circ C$	Pa
$p_{HTC}$	Reaktordruck während der Reaktion	Pa

Symbol	Beschreibung	Dimension
$p_M$	Parameteranzahl eines Regressionsmodells	-
$Q$	Wärmemenge	J
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$R$	Allgemeine Gaskonstante (8,3145 J/(mol K))	J/(mol K)
$R_{RG}$	Rauchgasrezirkulationsverhältnis	-
$R_{PW}$	Prozesswasserrezirkulationsverhältnis	-
$R_K$	Filterkuchenwiderstand	1/m
$R_m$	Filtermittelwiderstand	1/m
$R^2$	Bestimmtheitsgrad einer Regression	-
$R_{ang}^2$	Angepasster Bestimmtheitsgrad	-
$R_0$	Natürlicher Logarithmus des Severity factor SF	-
$r_i$	Reaktionsrate einer Reaktion i	kontextabhängig
SF	Maß für die Reaktionsintensität, engl. „Severity factor“,	-
$s$	Spezifische Entropie	J/(kg K)
S/L	Volumetrisches Fest-Flüssigverhältnis	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$s_0$	Gegebene spezifische Entropie innerhalb der Modellierung	J/(kg K)
$s(i)$	Spezifische molare Entropie des Stoffs i	J/(kg K)
$s_0$	Gegebene spezifische Entropie innerhalb der Modellierung	J/(kg K)
$s'(i, T)$	Spezifische Entropie der siedenden Flüssigkeit des Stoffs i bei der Temperatur T	J/(kg K)
$s''(i, T)$	Spezifische Entropie der Sattdampfs des Stoffs i bei der Temperatur T	J/(kg K)
T	Temperatur in Kelvin	K
t	Zeit	s
$T_0$	Referenztemperatur	K
$T^{cr}$	kritische Temperatur	K
$T_{Fil}$	Filtrationstemperatur	K
$T_{HTC}$	Reaktionstemperatur während der HTC	kg/kg
$T^R$	Reduzierte Temperatur	K/K
$t'$	Modifizierte Reaktionszeit	s <sup>0,2</sup>
TOC	Konzentration organisch gebundenen Kohlenstoffs, engl. „Total organic Carbon“	kg/m <sup>3</sup>
$TS_0$	Trockensubstanzgehalt zu Beginn	kg/kg
$VF_i$	Verdünnungsfaktor zur ursprünglichen Phase i	-
$V_G$	Gasvolumen	m <sup>3</sup>
$v$	Massenbezogener Dampfanteil	kg/kg
$w(i)$	Massenanteil der Komponente i	kg/kg
$w_j(i)$	Massengehalt einer Fraktion i auf die Bezugsgröße j	kg/kg
X	Vektor von Konzentrationen	mol/m <sup>3</sup>



Symbol	Beschreibung	Dimension
$X_e$	Gemessener Endkonzentrationsvektor zu einer Regression	$\text{mol/m}^3$
$\hat{X}_e$	Modellierter Endkonzentrationsvektor einer Regressions	$\text{mol/m}^3$
$x_0$	Konstante	kontextabhängig
$x_i, x_j, \dots$	Eingangsparameter eines Regressionsmodells	kontextabhängig
$x(i)$	Stoffmengenanteil des Stoffs $i$ in der Flüssigphase	$\text{mol/mol}$
$Y(i)_j$	Ausbeute einer Größe $i$ mit Bezug auf die Fraktion $j$	-
$Y_E$	Energetische Ausbeute	$\text{kg/kg}$
$Y_S$	Feststoffausbeute	$\text{kg/kg}$
$Y^{\text{eff}}(i)$	Effektive Elutionsausbeute für ein Element $i$ eines Elutionsschritts	-
$Y^{\text{total}}(i)$	Gesamte Elutionsausbeute für ein Element $i$ eines Elutionsschritts inklusive vorhergehender Elutionsschritte	-
$Y_0(i)$	Elutionsausbeute eines vorhergehenden Elutionsschritts innerhalb einer mehrstufigen Elution	-
$\hat{y}$	Ergebnisgröße eines Regressionsmodells	kontextabhängig
$y$	Gemessener Ergebniswert	kontextabhängig
$y(i)$	Stoffmengenanteil des Stoffs $i$ in der Gasphase	$\text{mol/mol}$
$\bar{y}_i$	Mittelwert von Messwerten zu einer Parametereinstellung $i$	kontextabhängig
$z(i)$	Stoffmengenanteil des Stoffs $i$ gesamt	$\text{mol/mol}$
$\alpha_H$	Höhenspezifischer Filterkuchenwiderstand	$1/\text{m}^2$
$\beta_{\text{Iex}}$	Überschussfaktor eines Ionenaustauschers	-
$\beta_i, \beta_{ii}, \dots$	Anpassungsparameter eines Regressionsmodells	kontextabhängig
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\Delta p_{\text{Fil}}$	Differenzdruck der Filtration	Pa
$\delta$	Schwellenwertvektor einer Huberfunktion	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa s
$\eta_{\text{el}}$	Elektrischer Wirkungsgrad	-
$\eta_{\text{th}}$	Thermischer Wirkungsgrad	-
$\eta_{\text{Wäsche}}$	Kuchenwascheffizienz	-
$\vartheta$	Temperatur in °C	°C
$\kappa$	Isentropenexponent	-
$\kappa_{\text{Fil}}$	Volumenverhältnis von feuchtem Filterkuchen zu Filtrat	$\text{m}^3/\text{m}^3$
$\lambda_{\text{prim}}$	Verbrennungsluftverhältnis durch die Primärluftzufuhr	-
$\lambda_{\text{sek}}$	Verbrennungsluftverhältnis durch die Sekundärluftzufuhr	-
$\nu$	Molarer Dampfanteil	$\text{mol/mol}$
$\Pi_{0,i}$	Poynting-Realgasfaktor des Stoffs $i$	-
$\rho_F$	Filtratdichte	$\text{kg/m}^3$
$\rho_{\text{WC}}$	Dichte des feuchten Filterkuchens	$\text{kg/m}^3$
$\Theta$	Beugungswinkel der Röntgendiffraktometrie	$\text{m}^3/\text{m}^3$

Symbol	Beschreibung	Dimension
$\tau'_R$	Reduzierte modifizierte Reaktionszeit	-
$\tau'_{HTC}$	Modifizierte Reaktionszeit der HTC	s <sup>0,2</sup>
$\sigma_{Mod}$	Modellgüte	-
$\sigma_{Ref}$	Modellgüte des Referenzmodells	-
$\phi$	Fugazitätskoeffizient	-
$\psi$	Komponentenspezifischer Gewichtungsfaktor einer Regression	-

## Hoch- und tiefgestellte Annotationen

Subscript	Beschreibung	Superscript	Beschreibung
0	Zu Versuchsbeginn	cr	Am kritischen Punkt
AM	Aschemasse	eff	Effektiv
anorg	Anorganik	ex	Exzessgröße
F	Final	id	Ideal
Fil	Filtration	L	In der Flüssigphase
Fluid	Fluide Phase	LV	Zwischen Flüssig- und Dampfphase
FM	Feuchtmasse	re	Real
G	Gasphase	sat	Im Sättigungszustand
HC	Carbonisat	V	In der Dampfphase
HTC	Während der HTC	'	Zustand der siedenden Flüssigkeit
L	Flüssigkeit	''	Zustand des Sattedampfs
L1	Erster Elutionsschritt		
L2	Zweiter Elutionsschritt		
mess	Gemessene Größe		
Mod	Modellgröße		
org	Organik		
oTM	Organische Trockenmasse		
PW	Prozesswasser		
S	Feststoff		
TM	Trockenmasse		
W1	Erste Wäsche		
W2	Zweite Wäsche		
WC	Feuchter Filterkuchen, engl. „wet cake“		

# 1. Einleitung

## 1.1. Phosphor – Bedeutung und Kreislauf

Auf Isaac Asimov geht folgendes Zitat zurück: „[L]ife can multiply until all the phosphorus is gone, and then there is an inexorable halt which nothing can prevent. . .“ (Asimov, 1975). Damit weist der Autor und Biochemiker auf die essentielle Bedeutung von Phosphor (P) für die Biologie hin und deckt die Bedeutung dieser Ressource auf. Ohne Phosphor als Teil des Erbguts und Kernbestandteil des Energiehaushalts im Adenosintriphosphat besteht keine Aussicht auf menschliche Existenz. Durch die Endlichkeit der fossilen Lagerstätten und keine Substituierbarkeit kommt Phosphor eine exponierte Bedeutung für die Lebensmittelversorgung zu.

Die Problematik der Phosphorversorgung resultiert stark aus dem anthropogenen Einfluss auf den natürlichen Phosphorkreislauf (Abbildung 1.1 links). Im natürlichen Zyklus (grün) wird Phosphor durch Erosion aus den Böden über die Gewässer in Seen und Meere gespült, wo es in anoxischen Sedimenten abgelagert wird. Diese sedimentären Phosphorvorkommen machen 85 – 90 % der weltweiten Vorkommen aus. Die restlichen Vorkommen sind vornehmlich magmatischen Ursprungs (van Kauwenbergh, 2010). Durch Meeresströmungen und biologische Aktivität werden phosphorreiche Sedimente an die Erdoberfläche gespült. In der vorindustriellen Wirtschaft kommt ein weiterer Zyklus (blau) aus dem Boden über die Landwirtschaft als Nahrungsmittel zum Menschen hinzu, wobei Phosphor über organische Abfälle wieder in Erdboden gelangt. Durch die Abfallwirtschaft und der industrielle Phosphatabbau wird dieses System im Zuge der Industrialisierung weiter beeinflusst (rot). (Ruttenberg, 2014)

Als Teil der „grünen Revolution“ ab etwa 1950 stieg die industrielle Gewinnung von mineralischen Phosphaten an und trug zu einer Vervielfachung der Nahrungsmittelproduktion bei (Ashley et al., 2011; Petzet, 2012). Der Abbau von Phosphaterz stieg im Zeitraum von 1945 bis 2020 von jährlich etwa 25 auf

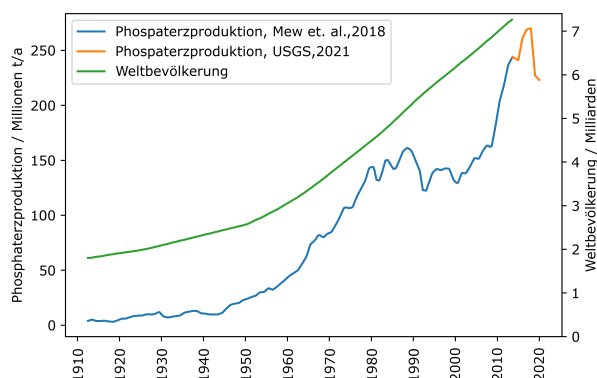
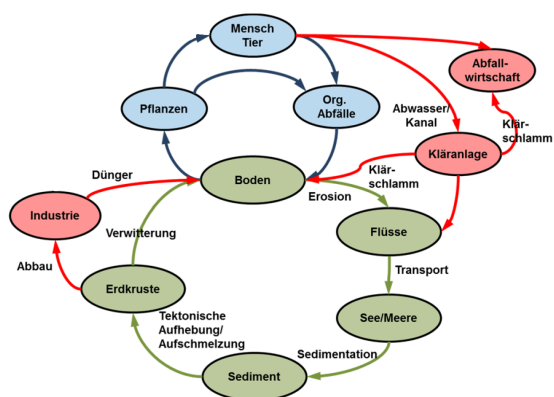


Abbildung 1.1.: Phosphorkreislauf, verändert nach Egle et al. (2014) (links); jährliche Produktion von Phosphaterz und Weltbevölkerung. Daten aus Mew (2016) und US Geological Survey (2021) (rechts)

## 1. Einleitung

223 Millionen Tonnen Phosphaterz (Abbildung 1.1 rechts). Durch die Abfall- und Abwasserwirtschaft erreicht Phosphor ein Ende der Nutzung. In der EU betragen die Phosphorverluste ca. 51 % des jährlichen Phosphorimports (van Dijk et al., 2016). Verlust bedeutet in diesem Zusammenhang die Dissipation des Elements Phosphor in den Erdboden und die Gewässer, wo es einer Nutzung nicht mehr zugänglich ist. Es findet dementsprechend nur ein Verbrauch der phosphatreichen Sedimentgesteine statt, nicht aber des Elements Phosphor selbst (Ruttenberg, 2014; Mew, 2016).

Die Nahrungsmittelproduktion ist für etwa 90 % des weltweiten Phosphorbedarfs in Form von Düngemitteln, Tierfutter und Nahrungszusätzen verantwortlich (Schröder et al., 2010). In der industriellen Anwendung ist Phosphor ein wichtiger Bestandteil für Flammenschutzmittel, Feuerlöschmittel, Reinigungsdetergenzien und als Beizmittel in der Elektroindustrie (ESPP, 2019).

Aktuell werden die globalen Phosphaterzreserven auf 71 Millionen Tonnen geschätzt (US Geological Survey, 2021). Die vorhandenen, (noch) nicht verfügbaren Ressourcen werden an gleicher Stelle auf 300 Millionen Tonnen beziffert. 70,4 % der verfügbaren Phosphaterzreserven befinden sich in Marokko und der Westsahara. Weitere größere Vorkommen liegen in den USA, China, Russland und dem mittleren Osten.

China, Marokko, die USA und Russland waren 2020 die größten Produzenten von Phosphaterzen und für 73,5 % der Weltproduktion verantwortlich (Geissler et al., 2018; US Geological Survey, 2021). Der Anstieg der Produktionsmenge ab 2010 ist auf deutlich gestiegene Fördermengen aus China zurückzuführen (Abbildung 1.1 rechts). Innerhalb Europas wird nur in Finnland Phosphaterz gewonnen (Geissler et al., 2018; Eur, 2017).

## 1.2. Phosphorbilanz in Europa

Mit Hinblick auf diese ungleichmäßige Ressourcenverteilung der Lager- und Abbaustätten wurde Phosphor durch die EU-Kommission als kritische Ressource für die europäische Union (EU) eingestuft (Eur, 2017). Für diese Bewertung ist ausschlaggebend, dass die Lebensmittelproduktion direkt von Phosphor abhängt und die EU beinahe vollständig auf Importe angewiesen ist. Zudem existiert kein Substitut und die Erze stammen teilweise aus politisch angespannten Regionen wie der Westsahara oder dem mittleren Osten. Als Beispiel dient Syrien, das 2011 mit 123 Millionen Euro noch das drittgrößte Handelsvolumen für Rohphosphate in die EU aufwies (Eurostat, 2020a). Infolge des syrischen Bürgerkriegs brach das Handelsvolumen von 2011 auf 2012 um mehr als die Hälfte ein. 2020 lag das Handelsvolumen unter einer Million Euro. Mit diesem Beispiel wird die Motivation für eine Verringerung der Importabhängigkeit und eine nachhaltigere Nutzung klar.

Für eine – nicht nur für Europa relevante – nachhaltige Phosphorwirtschaft unterscheiden Cordell und White (2013) bedarfsbezogene und versorgungsbezogene Maßnahmen. Zur Senkung des absoluten Phosphorbedarfs gilt es, die Verluste beim Rohphosphatabbau, in der Landwirtschaft und Nahrungsmittelproduktion zu minimieren und eine phosphorsparsame Ernährung zu etablieren bzw. zu bewahren. Um die Versorgungsseite effizienter zu gestalten, muss Phosphor aus Abfallströmen wiedergewonnen werden.

Um die Ansatzpunkte für eine solche Rückgewinnung zu veranschaulichen, zeigt Tabelle 1.1 die Phosphorverluste innerhalb der EU aus dem Jahr 2005. Den Gesamtverlusten von 1,21 Millionen t P standen Importe von 2,39 Millionen t P gegenüber, somit gingen etwa die Hälfte der Importe bilanziell im gleichen

Tabelle 1.1.: Jährliche Phosphorverluste innerhalb der EU nach Sektoren und Verbleib in 1000 t P/a im Jahr 2005; Angaben nach van Dijk et al. (2016)

	Asche	Deponie	Abfall	Hydrosphäre	Lithosphäre	Unbestimmt	Gesamt
	1000 t P/a						
Agrarsektor	0	0	0	84	0	0	84
Tierproduktion	0	0	0	62	0	0	62
Nahrungsmittelproduktion	294	0	0	2	1	41	339
Industrie ohne Nahrungsmittel	10	0	0	1	0	66	77
Konsum	104	59	221	54	74	143	655
Gesamt	408	59	221	204	76	250	1217
Anteil / %	34	5	18	17	6	21	100

Jahr verloren. Die Konsumverluste von 655.000 t P/a ließen sich zu über 50 % auf Abwasser zurückführen und wurden als Teil von Klärschlammdeponierung und -verbrennung sowie als ungeklärte und geklärte Flüssigströme der direkten Nutzung entzogen. Eine weitere Phosphorsenke war die Tierverarbeitung, insbesondere die Tierkörperverwertung mit den phosphorreichen Knochen und Zähnen (van Dijk et al., 2016).

Klärschlamm aus der öffentlichen Abwassereinigung und Abfälle aus der Tierkörperverwertung sind als fixe Phosphorsenken gut lokalisierbar und dementsprechend kann an dieser Stelle eine Phosphorrückgewinnung etabliert werden. Beide Abfallfraktionen bilden in der EU ein Rückgewinnungspotential von etwa 300.000 t P/a (Cordell und White, 2013; Schröder et al., 2010; van Dijk et al., 2016). Ein weiterer Anschluss von Haushalten an eine zentrale Abwasserreinigung und ein Ausbau der Kläranlagen mit einer zweiten und dritten Reinigungsstufe verschiebt diffuse Phosphorverluste durch Haushaltsabwässer in den Klärschlamm und macht sie damit einer Phosphorrückgewinnung zugänglich. In den osteuropäischen Ländern Polen, der Slowakei, allen Nachfolgestaaten Jugoslawiens, Bulgarien, Rumänien und Litauen waren 2018 mindestens 20 % der Bevölkerung nicht an eine Kläranlage mit mindestens zweiter Reinigungsstufe angeschlossen. Gleiches gilt für Frankreich (Eurostat, 2020b). Ein Ausbau der Abwasserreinigung würde nicht nur die Phosphorrückgewinnung erleichtern, sondern zusätzlich zur Nährstoffentlastung der Gewässer führen.

### 1.3. Klärschlamm als Träger von Nähr- und Schadstoffen

Klärschlamm besitzt als Düngemittel ambivalente Eigenschaften. Einerseits reichern sich Phosphor, Stickstoff und Kalium im Zuge der Abwasserreinigung im Klärschlamm an und machen ihn damit zu einem geeigneten Nährstofflieferanten (Cieřlik und Konieczka, 2017). Auch zur Humusbildung trägt er mit der organischen Substanz bei. Andererseits fungiert Klärschlamm auch als Senke für anorganische und organische Schadstoffe vor allem anthropogenen Ursprungs, deren Ausbringung auf die Böden nicht gewünscht ist. Das Schadstoffspektrum reicht von Schwermetallen über Dioxine und Furane, polyzyklische aromatische Kohlenhydrate zu halogenierten organischen Verbindungen (Cieřlik et al., 2015;

Mailler et al., 2014). Weitere Bedenken beziehen sich auf medizinische Rückstände und Mikroplastik im Abwasser (Carvalho und Santos, 2016; Prata, 2018). Dieser innere Widerspruch in den Eigenschaften des Klärschlammes hat auch Konsequenzen auf die Klärschlammverwertung.

Die direkte landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm ist eine günstige und einfache Möglichkeit zur Ausnutzung der Düngewirkung von Klärschlamm. Gleichfalls werden damit jedoch auch die genannten Schadstoffe ausgebracht. Daher entwickelt sich die Klärschlammverwertung in einigen Ländern verstärkt in Richtung thermischer Verwertung, bei der organische Schadstoffe sicher abgebaut werden. So wurde in der Schweiz bereits 2006 die thermische Verwertung verpflichtend (Tezcan, 2013). In Deutschland wird die zukünftige rechtliche Klärschlammverwertung durch die 2017 novellierte Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt, die auf eine nachhaltige und sichere Klärschlammverwertung mit Nutzung des enthaltenen Phosphors abzielt (Bundesregierung, 27. September 2017).

Die Betreiber von öffentlichen Kläranlagen in Deutschland sind ab spätestens 2032 verpflichtet, Phosphor zurückzugewinnen, wenn die Anlagengröße 50.000 Einwohnerwerte übersteigt. Außerdem darf der Klärschlamm aus größeren Kläranlagen nicht mehr in der Landwirtschaft entsorgt werden. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, ökonomisch und ökologisch sinnvolle Wege der Klärschlammbehandlung zu finden, um beiden Herausforderungen, der Nutzung des Potenzials und der Minimierung der Belastung durch Schadstoffe, gerecht zu werden. Daher sind verschiedene Wege und Technologien Teil der aktuellen Forschung und es wird davon ausgegangen, dass sich eine Reihe von Technologien als praktikabel und wirtschaftlich ausreichend erweisen wird (Bay, 2015).

Durch diesen politischen Druck in Form der Klärschlammverordnung haben sich bereits eine Vielzahl neuer Verfahren zur thermischen Klärschlammbehandlung und zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm bis in den Pilotmaßstab entwickelt (Deutsche Phosphor-Plattform, 2020; Meng et al., 2019). Die hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist ein Verfahren, das besonders interessant für die Behandlung von Klärschlamm ist. Das 1913 von Friedrich Bergius entwickelte Verfahren ahmt die Kohlebildung im Erdinneren bei hohen Drücken und erhöhter Temperatur in wässriger Phase nach (Bergius, 1913). Ein besonderer Reiz des Verfahrens ist das energetische Potential, das die HTC birgt (Arauzo et al., 2020). Doch trotz umfangreicher Forschungsarbeiten konnte sich die HTC als industrielles Verfahren für die thermische Klärschlammbehandlung noch nicht etablieren.

### 1.4. Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Unter dem Eindruck der Notwendigkeit für Technologien zur Phosphorrückgewinnung und dem großen Potential, das in der hydrothermalen Carbonisierung steckt, ist das Ziel dieser Arbeit, den Kenntnisstand für die Verknüpfbarkeit der HTC mit einer Phosphorrückgewinnung zu erweitern. Dazu wurden folgende inhaltliche Schwerpunkte gewählt:

Die hier durchgeführten Untersuchungen teilen sich in einen experimentellen und einen modellierend-simulativen Teil. Der experimentelle Teil besteht aus Parameterstudien zur Zusammensetzung und Ausbeute der HTC-Produkte in Korrelation zu verschiedenen Versuchsparametern im Labormaßstab. Weiterhin wird experimentell die Filtrationsparameter der HTC-Produkte und die saure Elution von Phosphor aus den HTC-Produkten untersucht.

Aufbauend auf den Versuchsergebnissen wird im zweiten Teil der Arbeit ein kinetisches Modell aus den Massenbilanzen der HTC-Experimente und aus Literaturdaten gebildet. Dieses Modell wird in eine umfassende Verfahrenssimulation integriert, in der drei Szenarien zur energetischen Klärschlammverwertung mit Phosphorrückgewinnung simuliert und verglichen werden. Aus den Szenarien lassen sich die Massen- und Energiebilanzen für die komplette Prozesskette inklusive HTC, Phosphorrückgewinnung und Verbrennung ableiten.





## 2. Stand der Technik und Forschung

### 2.1. Grundlagen der Abwassereinigung und der Klärschlammverwertung

#### 2.1.1. Entstehung von Klärschlamm in der Abwasserreinigung

Die Abwasserreinigung ist ein wesentlicher Prozess, um eine hohe Wasserqualität in Flüssen, Seen und im küstennahen Meer zu gewährleisten. Das unvermeidbare Nebenprodukt Klärschlamm bedarf ebenfalls einer entsprechenden Behandlung. Der grundsätzliche Aufbau einer mittleren oder großen Kläranlage, ab ca. 10.000 Einwohnerwerten (EW) ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Durch die Vorklärung wird der leicht absetzbare Primärschlamm aus dem Zulauf entfernt. In der Belebung findet die Entfernung organischer Bestandteile durch Mikroorganismen statt.

Der Belebtschlamm wird vom gereinigten Abwasser in der Nachklärung getrennt. Der Überschussschlamm, der nicht in die Belebung rezirkuliert wird, bildet zusammen mit dem Primärschlamm den Rohschlamm. Durch die anaerobe Faulung findet ein weiterer Abbau des Rohschlammes statt, der als Faulschlamm der Anlage entnommen wird.

Bei der Simultanfällung, also der gemeinsamen Entfernung von organischen Bestandteilen und Phosphor aus dem Abwasser, findet in der Belebung auch die Eliminierung von Phosphor aus dem Abwasser statt. Die Phosphorentfernung erfolgt biologisch durch die Einbindung als organische Phosphate in die Struktur der Mikroorganismen oder chemisch durch Fällung. Die Simultanfällung ist in Deutschland der Regelfall, wobei auch die Vor- oder Nachfällung, alleinstehend oder in Kombination mit der Simultanfällung, angewendet werden (Helmreich et al., 2017). Beispielsweise wird zur Gewährleistung einer

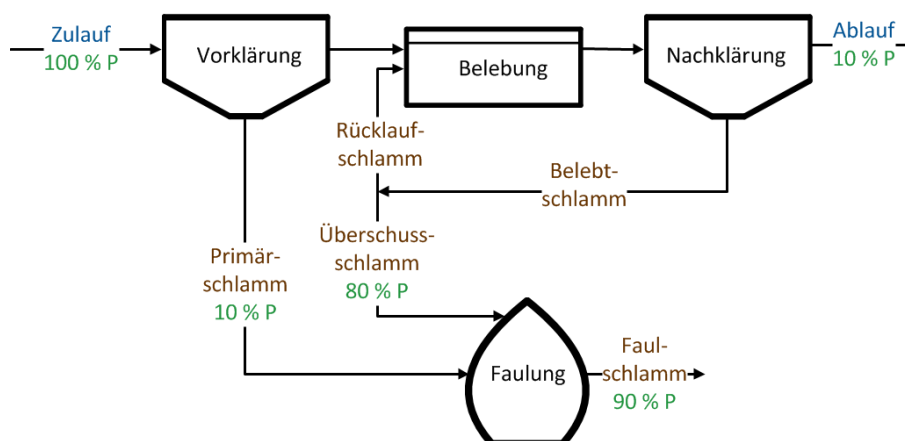


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau einer Kläranlage mit üblichen Schlämmbzeichnungen und Anteil des Phosphors an der Menge im Zulauf bei Simultanfällung

Tabelle 2.1.: Typische Zusammensetzung von Klärschlamm nach eigener Erhebung; Zusammensetzung der Asche nach Krüger und Adam (2014); <sup>a</sup>Deu (2019); TM: Trockenmasse, FM: Feuchtmasse, AM: Aschemasse, HHV: Brennwert

Parameter	Einheit	Wertebereich	Parameter	Einheit	Wertebereich
Trockensubstanzgehalt <sup>a</sup>	g/100 g <sub>FM</sub>	< 10	Al	g/100 g <sub>AM</sub>	0,7 – 20
Aschegehalt	g/100 g <sub>TM</sub>	30 – 60	Ca	g/100 g <sub>AM</sub>	6,1 – 37
Flüchtige Bestandteile	g/100 g <sub>TM</sub>	40 – 65	Fe	g/100 g <sub>AM</sub>	1,8 – 20,3
HHV <sub>TM</sub>	MJ/kg <sub>TM</sub>	10 – 16	Si	g/100 g <sub>AM</sub>	2,4 – 23,7
C	g/100 g <sub>TM</sub>	18 – 40	K	g/100 g <sub>AM</sub>	<0,1 – 1,7
H	g/100 g <sub>TM</sub>	3 – 6	Mg	g/100 g <sub>AM</sub>	0,3 – 3,9
N	g/100 g <sub>TM</sub>	2 – 6	Na	g/100 g <sub>AM</sub>	0,2 – 2,6
O	g/100 g <sub>TM</sub>	10 – 35	Ti	g/100 g <sub>AM</sub>	0,1 – 1,5
S	g/100 g <sub>TM</sub>	0,01 – 1,9	Mn	g/100 g <sub>AM</sub>	0,03 – 0,6
P	g/100 g <sub>TM</sub>	3 – 7	Zn	g/100 g <sub>AM</sub>	0,05 – 0,6
Cl <sup>a</sup>	mg/l <sub>FM</sub>	100 – 440			

ausreichend geringen Phosphorfracht im Ablauf eine „Sicherheitsfällung“ nach einer Simultanfällung integriert.

Die Faulung als anaerobe Fermentation von Primär- und Überschussschlamm gehört nicht mehr zur eigentlichen Abwasserreinigung, sondern ist als Teil der Klärschlammbehandlung zu sehen. Diese dient mehreren Zwecken, wobei die Hauptaufgabe die Klärschlammstabilisierung ist, also der Herabsetzung der biologischen Aktivität. Zudem verringert sich die Schlammmasse durch den anaeroben Abbau und die mechanische Entwässerbarkeit wird erhöht, was die Masse des zu verwertenden Schlammes weiter verringert. Zuletzt steht Faulgas als Gemisch aus Methan und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) für die energetische Nutzung zur Verfügung. Die weite Verbreitung der Faulung in Deutschland ist anhand der markanten, eiförmigen Faultürme an den Kläranlagen zu erkennen. Alternative Verfahren zur Faulung sind die aerobe oder die chemische Schlammstabilisierung (DWA, 2014).

### 2.1.2. Eigenschaften des Klärschlammes

Die Zusammensetzung von Klärschlamm unterscheidet sich zwischen Roh- und Faulschlamm deutlich. Einen allgemeinen Überblick liefert Tabelle 2.1. Die tabellierten Werte für die Anorganik entstammen der Analyse deutscher Klärschlammverbrennungsaschen, so dass wasserlösliche Komponenten gegebenenfalls unterrepräsentiert sind.

Primärschlamm besteht aus den absetzbaren Verbindungen und Sandeintrag. Dementsprechend ist in der Trockenmasse (TM) der Aschegehalt mit im Mittel 72 %<sub>TM</sub> etwas größer als im Überschussschlamm (66,1 %<sub>TM</sub>) (Deu, 2019). Durch den anaeroben Abbau nimmt der Aschegehalt im Faulschlamm weiter zu. Durch statische Eindickung ist ein Trockensubstanzgehalt (TS) von bis zu 10 % erreichbar. Ein höherer Trockensubstanzgehalt von bis zu 40 %<sub>FM</sub> der Feuchtmasse (FM) ist mit mechanischen Entwässerungsapparaten erreichbar, wobei das Entwässerungsergebnis insbesondere für Faul- und Überschussschlamm selten bei über 30 %<sub>FM</sub> liegt (Deu, 2013).

Tabelle 2.2.: Schwermetallgehalte von Klärschlamm bei einem angenommenen Aschegehalt des Klärschlammes von 50 % und entsprechender Grenzwert der Düngemittelverordnung DüMV (BMEL, 2019); Gehalte in der Asche aus Krüger und Adam (2014); <sup>a</sup>Grenzwert der AbfklärV (Bundesregierung, 27. September 2017)

	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median	DüMV
	mg/kg <sub>TM</sub>	mg/kg <sub>TM</sub>	mg/kg <sub>TM</sub>	mg/kg <sub>TM</sub>	mg/kg <sub>TM</sub>
Cd	< 0,05	40	1,7	1,35	1,5
Pb	<1,8	556	76	59	150
Cr	29	751	134	80	
Cr(VI)					2
Cu	81	1734	458	393	900
Ni	4,1	251	53	37	80
As	2,1	62	8,8	6,8	40
Zn	276	2758	1268	1267	4000 <sup>a</sup>

Die energetische Klärschlammverwertung kann auf verschiedenen Stufen eingesetzt werden. Die bereits genannte anaerobe Faulung ist eine weit verbreitete Methode zur Behandlung von Primär- und Belebtschlamm, da sie Bioenergie liefert, das Schlammvolumen reduziert und die mechanische Entwässerbarkeit des Schlammes verbessert. Der Brennwert des trockenen Schlammes ist vergleichbar mit Braunkohle, jedoch ist Klärschlamm wegen des großen Wasseranteils nicht selbsttätig brennbar. Um thermische oder elektrische Energie aus dieser Verbrennung zu gewinnen, ist eine thermische Vortrocknung notwendig, die einen Teil der bereitgestellten thermischen Energie verbraucht. Die mechanische Entwässerung ist daher entscheidend für die Verbesserung der energetischen Verwertung von Klärschlamm.

Mit Ausnahme von Aluminium und Eisen, die als Fällungssalze zugeführt werden, entstammen alle Aschebestandteile dem gereinigten Abwasser. Schwermetalle, die sich ebenfalls im Klärschlamm akkumulieren, stammen großteils aus anthropogenen Quellen, beispielsweise dem Straßenverkehr. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über Schwermetallgehalte in Klärschlamm, berechnet aus den entsprechenden Gehalten in der Verbrennungasche. Die Maximalwerte übersteigen die Mittelwerte für Cadmium, Blei, Nickel und Arsen um annähernd eine Größenordnung, was vornehmlich auf industrielle Klärschlämme zurückzuführen ist, die in der Studie ebenfalls berücksichtigt sind (Krüger und Adam, 2014). Für Chrom ist nur ein Grenzwert im sechswertigen Oxidationszustand in der Düngemittelverordnung enthalten. Es ist zu erkennen, dass die Maximalwerte den Grenzwert verletzen. Insbesondere Cadmium steht einer Ausbringung von Klärschlamm im Wege.

### 2.1.3. Bestehende Verwertungspfade von Klärschlamm

Zur Klärschlammverwertung stehen unterschiedliche Pfade zur Verfügung. Die Verwertung in Deutschland ist in Abbildung 2.2 links dargestellt. Die jährlich anfallende Klärschlamm-trockenmasse in Deutschland ist leicht rückläufig und lag 2019 bei 1,74 Millionen Tonnen Trockenmasse. Seit 2009 ist die Klärschlammdeponierung infolge einer Änderung der Deponieverordnung nur noch in Ausnahmefällen möglich.



und extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) (Wei et al., 2018). Die Kationen ( $\text{Fe}^{3+/2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) entstammen entweder der Abwasserreinigung, in der sie zur chemischen Phosphoreliminierung eingesetzt werden, oder werden als Flockungsmittel zur Schlammkonditionierung zugegeben. Durch die Oberflächenneutralisierung wird die Abstoßung der Kolloide aufgehoben und es bilden sich leichter absetzbare und entwässerbare Agglomerate. Die makromolekularen Flockungshilfsmittel lagern sich adsorptiv oder durch eine ionische Bindung an die Agglomeratoberflächen und vernetzen dadurch die Flocken. Damit werden die Flocken stabilisiert und mechanisch belastbarer. Für unterschiedliche Anforderungen sind spezifische Flockungshilfsmittel mit Kationen, Anionen oder Zwitterionen als funktioneller Gruppe, unterschiedlichen Verzweigungsgraden und einem Spektrum an Moleküllängen verfügbar. Die Dosierung erfolgt nach Kilogramm Wirksubstanz bezogen auf die Trockenmasse, wobei sowohl eine Unter- als auch eine Überdosierung das Entwässerungsergebnis negativ beeinflussen (Boráň et al., 2010; Deu, 2013).

Anlagentechnisch sind Dekantierzentrifugen, verschiedene Bauformen von Filterpressen oder Schneckenpressen für diesen Prozess einsetzbar. Neben dem dem zu entwässernden Schlamm ist für die Auswahl der spezifische Stromverbrauch, der Bedarf an Flockungshilfsmittel, der Feststoffabscheidegrad und der angestrebte Trockensubstanzgehalt zu berücksichtigen (Deu, 2013). Überdies können prozessbedingte Anforderungen wie Durchsatzmenge, kontinuierliche oder Batch-Arbeitsweise oder Reinigungsfreundlichkeit die Auswahl beeinflussen.

Das Entwässerungsergebnis hängt stark von der Beschaffenheit und Art des Klärschlamm ab. Im allgemeinen ist Faulschlamm besser entwässerbar als Rohschlamm. Die Entwässerbarkeit von Schlämmen aus Anlagen mit vermehrter biologischer Phosphoreliminierung ist durch das höhere Aufkommen fadenförmiger Mikroorganismen und die Absenz eines chemischen Phosphorfällungsmittels geringer als bei Schlämmen mit chemischer Phosphoreliminierung. Schlammigenschaften mit positiver Wirkung auf die Entwässerbarkeit sind ein hoher Aschegehalt, eine hohe Schlammtemperatur, geringe ortho-Phosphatkonzentration im Schlammwasser und geringer Gehalt an Proteinen und EPS (Deu, 2019). Der erwartbare massenbezogene Trockensubstanzgehalt entwässerten Faulschlamm liegt bei 22 – 31 %.

### 2.1.5. Klärschlamm Trocknung

Das Entfernen von Wasser über das durch mechanische Maßnahmen erreichbare Maß erfordert eine thermische Klärschlamm Trocknung. Die Trocknung verbessert die Lager- und Transportfähigkeit und ggf. die Förderbarkeit und hygienisiert den Schlamm (Roskosch und Heidecke, 2018).

Einen Überblick über verschiedene Heizmedien und die entsprechenden Trocknertypen in Deutschland bietet Tabelle 2.3. Im Jahr 2018 wurden 557.000 t<sub>TM</sub> Klärschlamm thermisch getrocknet (Roskosch und Heidecke, 2018). Über die Hälfte davon wurde durch Band- und Scheibentrockner behandelt. Trommeltrockner eignen sich vor allem für die Volltrocknung des Klärschlamm. Die häufigste Anlagen sind Solartrockner mit und ohne Abwärmenutzung. Diese Trocknung in gewächshausartigen Hallen bietet sich wegen des relativ hohen Platzbedarfs vornehmlich für mittelgroße Kläranlagen an.

Bei der Klärschlamm Trocknung ist insbesondere die Leimphase zu beachten. Bei einem Trockensubstanzgehalt von ca. 45 – 65 % nimmt Klärschlamm eine klebrige, viskose Konsistenz an (Geyer, 2013). Die damit verbundenen Schwierigkeiten in der Förderung und Verarbeitung sind zu vermeiden, weswegen Trocknungsanlagen auf Unter- oder Überschreiten dieses Trockensubstanzbereichs ausgelegt werden. Bei

Tabelle 2.3.: Eingesetzte Wärmemedien, Temperatur- und Druckbereiche sowie die dazugehörigen Trocknungsgregate nach Roskosch und Heidecke (2018)

Wärmemedium	Bauformen (Beispiele)	Druck bar	Temperatur °C
Rauchgas	Trommeltrockner	ca. 1	≤ 850
BHKW-Abgas	Wirbelschichttrockner	ca. 1	≤ 350
Luft	Trommeltrockner	ca. 1	≤ 450
	Bandtrockner	ca. 1	≤ 160
Dampf	Dünnschichttrockner	5 – 11	150 – 180
	Scheibentrockner	5 – 11	150 – 180
	Wirbelschichttrockner	≤ 20	≤ 200
Druckwasser	Dünnschichttrockner	5 – 11	150 – 180
	Scheibentrockner	5 – 11	150 – 180
	Wirbelschichttrockner	≤ 20	≤ 200
Thermalöl	Dünnschichttrockner	3 – 4	≤ 200
	Scheibentrockner	3 – 4	≤ 200
	Wirbelschichttrockner	≤ 20	≤ 250
Strahlung	Solartrockner	ca. 1	< 50

Scheibentrocknern erfolgt auch eine Rückvermischung des getrockneten Klärschlammes mit dem feuchten Substrat, um auf diesem Weg die Leimphase innerhalb der Apparate zu vermeiden.

Eine weitere Kategorisierung von Trocknungstechnologien ist nach der Form des Wärmeeintrags möglich. Bei direkter, konvektiver Trocknung kommt das Heizmedium in Kontakt mit dem Klärschlamm und erzeugt dabei feuchtes Abgas, das zur Emissions- und Geruchsminderung gereinigt oder als Verbrennungsluft genutzt werden muss. Die konvektive Trocknung erlaubt eine gute Durchmischung und gute Ausnutzung des Temperaturgradienten. Dabei ist eine möglichst hohe Gastemperatur vorteilhaft, weil mit heißerem Abgas eine höhere Wasseraufnahme möglich ist und aufgrund des größeren Temperaturgradienten die Bauform verringert werden kann (Heidecke et al., 2018).

Im Gegensatz dazu werden bei der konduktiven Trocknung Wärmeübertrager genutzt, sodass das Heizmedium – Dampf, Thermalöl oder Druckwasser – nicht mit dem Klärschlamm in Kontakt kommt. Damit entsteht ein gut kondensierbarer Wasserdampf, der im Volumen deutlich geringer ist als bei direktem Luftkontakt (Bennamoun et al., 2013). Hierbei ist allerdings die Leimphase besonders problematisch, wenn eine Volltrocknung mit einem Scheiben- oder Dünnschichttrockner vorgesehen ist. Durch Rissbildung, Ablagerungen einer trockenen, dämmenden Schicht und sonstigen Partikeln kann der Wärmeübergang stark beeinträchtigt werden (Ma et al., 2021). Im spezifischen thermischen Energiebedarf unterscheiden sich konvektive und konduktive Trockner nicht wesentlich, wobei das untere Limit die Verdampfungsenthalpie von Wasser darstellt ( $2,4 \text{ MJ/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Gerade für die Volltrocknung nimmt die energetische Effizienz ab, sodass spezifische thermische Energiebedarfe von bis zu  $4,1 \text{ MJ/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  zu finden sind (Geyer, 2013; Benstoem et al., 2018).

Die solare Trocknung bedarf keiner externen Wärmequelle neben der Sonne, kann aber durch die Zufuhr

von Abwärme deutlich in ihrer Produktivität gesteigert werden. Aufgrund der geringen Verdampfungstemperatur läuft die Trocknung verhältnismäßig langsam ab und es müssen enorme Luftmengen bewegt werden. Geyer (2013) gibt mehr als  $200 \text{ m}^3/t_{\text{TM}}$  an. Zudem ist bei solarer Trocknung der erreichbare Trockensubstanzgehalt auf  $70 \%_{\text{FM}}$  limitiert.

Für eine effiziente Wärmeübertragung ist eine stetige Durchmischung und Bewegung der Ströme zu erwirken. Daraus erwächst ein mechanischer Energiebedarf, der einen Stromverbrauch mit sich bringt. Dieser ist bei solaren Trocknern ca.  $110 \text{ kJ/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  geringer als für konvektive und konduktive Trockner, bei denen  $220 - 360 \text{ kJ/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$  erforderlich sind (Geyer, 2013).

### 2.1.6. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Abwasser

#### Bindungsformen von Phosphor

Phosphate kommen im Abwasser und Klärschlamm in unterschiedlicher Form vor. Eine erste Einteilung kann in ortho-Phosphat (ortho-P), organische Phosphate und anorganische Phosphate erfolgen.

Die gelöste Fraktion des ortho-Phosphats liegt frei in der Flüssigphase vor und ist mit steigendem pH-Wert zunehmend protoniert ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Organisches Phosphat ist Teil des mikrobiellen Zellaufbaus. Darin fungiert es entweder physiologisch als Reaktand des Metabolismus oder als Teil des Erbguts oder als Energiespeicher in Form von Polyphosphat. Die anorganischen Phosphate formen Salze mit multivalenten Metallkationen.

Durch das Schlammwachstum in der Belebung wird stets ein gewisser Teil des gelösten Phosphats physiologisch in den Mikroorganismen eingebunden. Die vermehrte biologische Phosphoreliminierung (Bio-P) wird durch den Wechsel von anaeroben und aeroben Bedingungen erwirkt, wodurch phosphatakkumulierende Mikroorganismen intrazelluläre Energiespeicher in Form von Polyphosphaten anlegen (Jardin, 1995). Diese gezielte Phosphatakkumulation senkt den gelösten ortho-Phosphatgehalt im Abwasser. Die chemische Phosphatfällung wird durch die Zugabe von löslichen Fällungssalzen, wie Eisen- oder Aluminiumchloriden, erwirkt.

Anorganische Phosphate bilden Salze mit Metallen (z.B. Fe, Al, Ca, Mg, Na) oder anorganischen Komponenten (z.B. Ammonium,  $\text{NH}_4^+$ ) (Petzet et al., 2012). Die Bindungsstärke und Pflanzenverfügbarkeit ist stark abhängig von der Wertigkeit der Kationen und Anionen. Verbindungen von einwertigen Kationen (z.B. Natriumdihydrogenphosphat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )) sind bei neutralen Bedingungen sehr gut wasserlöslich, während beispielsweise Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ) unlöslich ist und ausfällt.

Abhängig von der eingesetzten Methode zur Phosphorabtrennung finden Umlagerungs- und Rücklösungsprozesse während der Faulung statt. Organische Phosphate, insbesondere Speicherphosphate werden während der Faulung in die Flüssigphase abgegeben und dort teilweise durch überschüssige Fällungssalze oder andere Kationen, wie Magnesium und Calcium, refixiert. Der nicht refixierte Anteil liegt gelöst als ortho-Phosphat im Prozesswasser vor (Montag, 2008; Petzet, 2012).

Die anaeroben Bedingungen führen in Ermangelung von Sauerstoff zur Nutzung alternativer Oxidationsmittel innerhalb des Schlammstoffwechsels. Durch die Reduktion von Kohlenstoff, Nitrat, Schwefel und dreiwertigem Eisen werden Methan, Ammonium, Schwefelwasserstoff und zweiwertiges Eisen gebildet. Dies wirkt sich auch auf die Phosphorrefixierung im Schlamm aus. Die relativ hohe Ammoniumkonzentration, typischerweise in der Größenordnung von  $1 \text{ g NH}_4/\text{l}$ , führt mit Magnesium pH-abhängig

zur Bildung von Struvit ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Pinnekamp et al., 2007). Dies tritt insbesondere bei Schläm-  
men aus Anlagen mit Bio-P-Eliminierung auf, weil die Struvitbildung in geringerem Maße mit anderen  
Fällungsreaktionen konkurriert. Auffällig ist auch die Bildung von Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) infolge  
der Eisenreduktion von +III auf +II (Wilfert et al., 2018). Naheliegenderweise ist Vivianit vor allem in  
Schläm-  
men mit vorheriger chemischer Phosphoreliminierung mit Eisensalzen zu finden.

Für die Rückgewinnung eines hochwertigen Phosphatdüngers sind möglichst niederwertige Phosphat-  
verbindungen notwendig. Dies zeigt sich in der thermochemischen Phosphorrückgewinnung aus Klär-  
schlammasche. Dabei wird Klärschlammasche mit Natrium oder Kalium behandelt, sodass alkalihaltige  
Phosphate generiert werden und damit eine bessere Pflanzenverfügbarkeit erreicht wird (Atienza-Martínez  
et al., 2014; Herzel et al., 2016; Steckenmesser et al., 2017). Unter anderem wird schlecht pflanzen-  
verfügbares Whitlockit [ $\text{Ca}_9(\text{Mg,Fe}^{2+})(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$ ] in besser verfügbares Calciumnatriumphosphat  
( $\text{CaNaPO}_4$ ) umgesetzt. Gleichzeitig findet dabei eine Schwermetallentfrachtung statt.

Ein weiteres Beispiel für die Verbesserung der Phosphatverfügbarkeit durch niederwertige Verbindungen  
ist die Produktion von Calciumphosphaten aus Klärschlamm. Tricalciumphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )  
beinhaltet dreiwertige Anionen, während Calciumhydrogenphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ) zweiwertige Anionen  
enthält. Daher ist prozesstechnisch die Bildung von Calciumhydrogenphosphat zu bevorzugen und von  
Tricalciumphosphat zu vermeiden (Römer, 2013).

### Verfahren zur Phosphorrückgewinnung

In den letzten Jahren und Jahrzehnten hat sich eine Vielzahl von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung  
aus der Abwasserreinigung und ihrer Produkte entwickelt. Tabelle 2.4 gibt einen ersten Überblick über  
verschiedene Verfahren, die mindestens als Demonstrationsanlage umgesetzt wurden.

Die Fällungsverfahren, die ohne vorherige Rücklösung des Phosphors arbeiten, haben eine limitierte  
Anwendbarkeit auf Prozessströme mit einem hohen Anteil an gelöstem Phosphat. Dies trifft vor allem  
auf den Faulschlamm und das Fauschlammzentrat einer mechanischen Entwässerung zu. Weiter ist eine  
vorherige chemische Phosphoreliminierung ungünstig, weil die Fällungssalze die Rücklösung während der  
Faulung limitieren. Damit sind diese Verfahren vor allem für Kläranlagen geeignet, die mit Bio-P arbeiten  
und / oder eine chemische Nachfällung von Phosphat anwenden. Bei günstigen Rahmenbedingungen sind  
diese Verfahren in der Lage, bis zu 55 % des Phosphors aus dem Zulauf zurückzugewinnen. Die Verfahren,  
die auf die Produktion von Calciumsilikophosphat ausgerichtet sind, nutzen beispielsweise Tobermorit  
( $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) als Edukt.

Die thermochemische Behandlung bei ca. 1000 °C und die Pyrolyse zielen darauf ab, dass durch die  
thermische Behandlung, ggf. mit Zuschlagsstoffen, ein Feststoff generiert wird, der als solcher direkt für  
die Düngenanwendung zur Verfügung steht. Durch die Zugabe eines Chlordonors wird die Schwermetall-  
entfrachtung des Feststoffs angestrebt (Steckenmesser et al., 2017).

Beim metallurgischen Schmelzvergassungsverfahren „Mephrec“ wird Klärschlamm in einem Kupolofen  
vergast und gleichzeitig die Klärschlammasche geschmolzen. Durch Abstich wird Phosphorschlacke und  
als Nebenprodukt eine Eisenschlacke gewonnen (Grüner et al., 2017).

Die übrigen genannten Verfahren nutzen alle Säure zur Rücklösung von Phosphor aus Klärschlamm,  
carbonisiertem Klärschlamm oder Klärschlammasche. Beim Produkt wird entweder ein Phosphatsalz  
gefällt oder das Eluat zur technischen Phosphorsäure aufgereinigt. Die Unterschiede liegen vor allem



Tabelle 2.4.: Überblick über Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der Abwasserreinigung nach Deutsche Phosphor-Plattform (2020); Sporri et al. (2017)

Prozessstrom	Verfahrenstyp	Produkt	Verfahrensbeispiel
Schlammwasser	pH-Anhebung und Fällung	Struvit, Calciumphosphat	Ostara Pearl, P-RoC
Faulschlamm	pH-Anhebung durch CO <sub>2</sub> -Austreiben und Fällung	Struvit, Calciumphosphat	Airprex
Klärschlamm	Saure Elution und Fällung	Struvit, Calciumsi- likophosphat	Stuttgarter Verfahren, Gifhorn
Klärschlamm	Schmelzverfahren bei 1400 – 1600 °C	Phosphorschlacke	Mephrecc
Klärschlamm	Saure Rücklösung mit CO <sub>2</sub> und Fällung	Calciumphosphat	Extraphos
Klärschlamm	Saure Elution und Aufreinigung	Phosphorsäure	Parforce
Klärschlamm	Pyrolyse	Pyrolysat	Pyreg
Klärschlamm- carbonisat (HTC)	Saure Elution und Aufreinigung, ggf. Fällung	Phosphorsäure, Calciumphosphat, Magnesiumphos- phat	TerraNova Ultra, AVA cleanphos
Klärschlamm/ Klärschlamm- asche	Thermochemische Aschebehandlung bei ca. 1000 °C; Zugabe von Chloriden/ Sulfaten/ Carbonaten	Behandelte Asche	AshDec, EuPhoRe
Klärschlamm- asche	Saure Elution und Fällung	Calciumphosphat	Ash2Phos
Klärschlamm- asche	Saure Elution und Aufreinigung	Phosphorsäure	Tetraphos
Klärschlamm- asche	Mikrobielle saure Elution und Fällung	Eisenalumi- umphosphat	P-bac

in der verwendeten Säure, den eingesetzten Substraten und der Methodik zur Aufreinigung des Eluats (Hermanussen et al., 2012; Güney et al., 2008). Zu dieser Kategorie zählt auch das Extraphos-Verfahren. Dabei wird, auch mit Zugabe weiterer Säure, Phosphat mittels CO<sub>2</sub> aus Klärschlamm oder anderen Ausgangsstoffen gelöst (Wissemborski et al., 2017). Anschließend wird der pH-Wert des abfiltrierten Eluats durch CO<sub>2</sub>-Austreibung infolge Entspannung oder Erwärmung angehoben und damit die Fällung ausgelöst.

Eine weitere Variation des Prinzips der sauren Elution stellt das P-bac Verfahren dar. Die Säure wird durch Bakterien produziert und Phosphat in den Zellen akkumuliert. Durch einen zweiten Bakterienstamm wird Phosphat akkumuliert und nach Milieuänderung und Trennschritten wieder abgegeben. Als Produkt wird ein Eisenaluminiumphosphat erzeugt (Eitner und Klinger, 2020).

Des Weiteren gibt es die Zielsetzung, Klärschlamm- asche aus Monoverbrennungen direkt als Düngemittel oder Beimischung zu Düngemitteln zu etablieren.

### Saure Rücklösbarkeit von Phosphor.

Für die Sekundärphosphatgewinnung aus Klärschlamm, Klärschlammasche oder Klärschlammcarbonisat wird häufig ein saurer Aufschluss verwendet, um Phosphat aus dem Feststoff zu lösen (Blöcher et al., 2009; Franz, 2008; Takahashi et al., 2001). Beispiele dafür sind das Stuttgarter Verfahren, das Tetraphos-Verfahren oder das Sesalphos-Verfahren (Egle et al., 2014). Der eingestellte pH-Wert beträgt zirka 2–3 (Weideler, 2010). Entscheidend für die Rücklösbarkeit von Phosphaten mittels Säure ist deren Bindungsform innerhalb des Feststoffes. Bei einem pH-Wert von 2 wird über 90 % des Phosphats aus Faulschlamm rückgelöst, während aus Rohschlamm nur 20–60 % des Phosphats rückgelöst wird (Weideler, 2010; Monea et al., 2020). Im Rohschlamm ist ein größerer Teil des Phosphats in Mikroorganismen gebunden, die unvollständig hydrolysiert werden.

Bei der thermischen Behandlung von Klärschlamm treten naturgemäß Umlagerungsprozesse auf, die die Rücklösbarkeit von Phosphor beeinflussen. Verbrennung, Vergasung und Pyrolyse führen zur Bindung von Phosphat in der Asche bzw. im Pyrolysat.

Aus Klärschlammasche einer Verbrennung oder Vergasung werden durch eine saure Behandlung 60–99 % des Phosphats in Lösung gebracht. Stark saure pH-Werte begünstigen die Rücklösung (Atienza-Martínez et al., 2014). Durch Ottosen et al. (2013) wird dargelegt, dass auch die chemische P-Eliminierung mit Eisen oder Aluminium Einfluss auf den Säurebedarf hat. Eisen, das zwei- oder dreiwertig vorliegen kann, führt zu geringerem Säurebedarf als das dreiwertige Aluminium. Calciumphosphate sind ebenfalls unter milderen Bedingungen lösbar, während für Aluminiumphosphate ein niedrigerer pH-Wert erforderlich ist (Lim und Kim, 2017). Vergleichbare Ergebnisse können durch sequentielle Elutionen verschiedener Phosphatfraktionen aus Klärschlammasche erreicht werden (Gonzalez Medeiros et al., 2005).

Bei der Rücklösung von Phosphor aus Klärschlammasche werden zwangsweise auch die Metalle (Fe, Al, Ca, Mg) in die Flüssigphase übergeführt. Auch Schwermetalle coeluiieren unter Säureeinwirkung. Der theoretische stöchiometrische Säurebedarf kann aus der Umsetzung der Metallphosphate zu Phosphorsäure und freien Kationen unter Protonenaufnahme abgeschätzt werden. Exemplarisch ist mit der unten dargestellten Reaktionsgleichung die Hydrolyse von Aluminiumphosphat formuliert (Petzet, 2012). Exemplarisch wird dies durch Gleichung 2.1 gezeigt. Der daraus folgende theoretische Säurebedarf von 3 mol H<sup>+</sup>/mol PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> reicht jedoch für reale Systeme nicht aus. Auch andere Verbindungen (z. B. CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) werden, unter Protonenverbrauch gelöst.



Das erwähnte Extraphos-Verfahren ist dahingehend bemerkenswert, dass eine Rückgewinnung von über 50 % erreicht werden kann, obwohl der pH-Wert während des Extraphos-Verfahrens nicht unter 4 liegt. Weitergehende Untersuchungen zeigen, dass vor allem anorganische Phosphate auf diese Weise rückgewonnen werden, während organische Phosphate größtenteils im Klärschlamm verbleiben. Da Eisen- und Aluminiumphosphate bei diesen schwach sauren Bedingungen nicht rücklösbar sind, wird davon ausgegangen, dass Phosphat adsorptiv an die Metallverbindungen gebunden ist oder in eine anorganische Matrix eingelagert ist. (Opitz et al., 2019; Schnee, 2016)

Der pH-Wert für die Phosphorlösung liegt bei mindestens 2 – 3 (Güney et al., 2008). Ein großer Nachteil der sauren Behandlung von Klärschlamm oder dessen Asche ist der Chemikalienbedarf. Dieser wird dadurch verursacht, dass auch andere Nicht-Phosphatsalze durch die saure Behandlung gelöst werden und somit den Säurebedarf durch den Protonenverbrauch erhöhen. Innerhalb von Mikroorganismen organisch gebundenes Phosphat kann durch Säurebehandlung nicht freigesetzt werden, wenn die Zellmembran intakt bleibt (Güney et al., 2008).

Phosphate mit tertiären Kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) sind gegenüber saurem Aufschluss widerstandsfähiger als Phosphate mit sekundären Kationen ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) (Gonzalez Medeiros et al., 2005; Lim und Kim, 2017; Ottosen et al., 2013). Starke Säuren laugen diese sekundären und tertiären Phosphatsalze aus und setzen Phosphor als ortho-P frei. Die saure Behandlung ist die vorherrschende Methode zur Freisetzung aus Phosphaterzen und ist der Hauptschritt in verschiedenen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und dessen Aschen (Franz, 2008; Krüger und Adam, 2015; Takahashi et al., 2001).

Verschiedene Säuren wurden auf ihre Eignung zur Phosphorelution aus Klärschlamm und dessen thermischer Produkte untersucht, darunter Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Zitronensäure (Becker et al., 2019; Franz, 2008; Kleemann et al., 2017; Ottosen et al., 2013; Petzet et al., 2012). Zwei weitere Studien untersuchten Oxalsäure als Eluent und wandten sie auf Klärschlammasche an (Atienza-Martínez et al., 2014; Liang et al., 2019). Oxalsäure übertraf die Schwefelsäure durch ihre Elutionseffizienz bei einer maximalen Säurekonzentration von 55 mmol/l.

Die Elution von Phosphor aus hydrothermal carbonisierten Klärschlamm (siehe Abschnitt 2.3) wurde mit Salpetersäure, Zitronensäure und Salzsäure untersucht (Becker et al., 2019; Marin-Batista et al., 2020; Tasca et al., 2020a). Die Elutionsdauer beträgt in den drei Untersuchungen jeweils mehrere Stunden. Mit pH-Werten unter 2 und höherem Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis ist über 60 % des Phosphors aus carbonisiertem Belebtschlamm und über 80 % aus carbonisiertem Faulschlamm eluierbar.

### 2.1.7. Neuordnung der Klärschlammverwertung in Deutschland

Die Neuordnung der Klärschlammverordnung vom 27. September 2017 bringt entscheidende Änderungen für Abwasserreinigungsanlagen der Größenklassen 4b und 5 sich. Die Änderungen treten für Anlagen der Größenklasse 5 (über 100.000 EW) ab 1.1.2029 und der Größenklasse 4b (50.000 bis 100.000 EW) ab 1.1.2032 in Kraft. Die Hauptaspekte dieser Neuordnung nach (Bundesregierung, 27. September 2017) sind:

1. Eine bodenbezogene Klärschlammverwertung wird untersagt. Das heißt, Klärschlamm muss zukünftig thermisch in einer Monoverbrennung, Mitverbrennung oder einem sonstigen Verfahren verwertet werden.
2. Es ist keine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm notwendig, wenn der Phosphorgehalt unter 20 g/kg der Trockenmasse liegt.
3. Bei einem Phosphorgehalt im Klärschlamm über 20 g/kg der Trockenmasse ist ein Verfahren zur Phosphorrückgewinnung anzuwenden. Die Rückgewinnung kann aus dem Klärschlamm oder dem Rückstand einer thermischen Verwertung erfolgen.

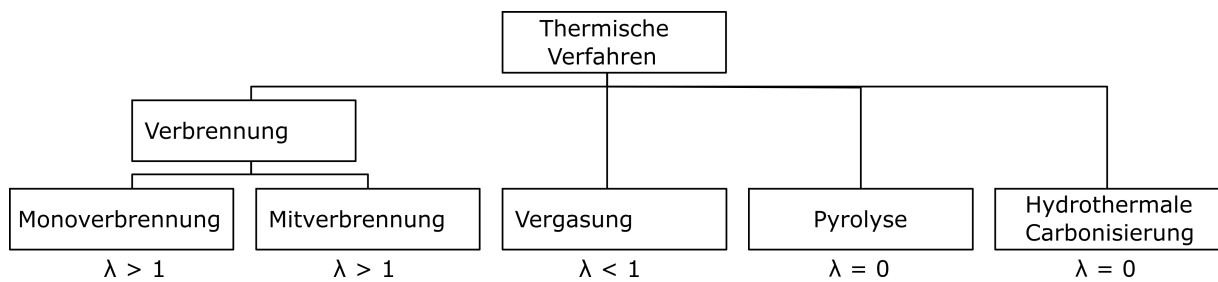


Abbildung 2.3.: Thermischer Verwertungspfade für Klärschlamm;  $\lambda$ : Luftverhältnis

4. Bei Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm muss mindestens 50 % des Phosphors rückgewonnen oder der Restphosphorgehalt unter 20 g/kg der Trockenmasse betragen.
5. Bei Phosphorrückgewinnungsverfahren aus dem Rückstand einer thermischen Verwertung muss mindestens 80 % des Phosphors rückgewonnen werden.
6. Kleinere Kläranlagen (unter 50.000 EW) dürfen auch weiterhin bodenbezogen Klärschlamm verwerten.

## 2.2. Thermische Verwertung von Klärschlamm

Die relevanten Verfahren zur thermischen Klärschlammverwertung sind die Verbrennung, Vergasung, Pyrolyseverfahren und die hydrothermale Carbonisierung (Abbildung 2.3) (Schnell et al., 2020; Lehmann, 2013). Andere Behandlungsverfahren wie Torrefizierung oder thermische Hydrolyse verändern zwar die Eigenschaften des Klärschlammes, ersetzen aber keine abschließende thermische Behandlung (Atienza-Martínez et al., 2013; Wang et al., 2020). Daher werden diese Verfahren nicht weiter betrachtet.

### 2.2.1. Klärschlammverbrennung

Wie bereits in Abbildung 2.2 dargestellt ist der Hauptverwertungspfad für Klärschlamm in Deutschland die Monoverbrennung. Daneben werden signifikante Anteile in der Kohlekraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken mitverbrannt.

#### Klärschlammmonoverbrennung

Der Hauptanlagentyp zur Klärschlammverbrennung ist die stationäre Wirbelschichtverbrennung, weil damit ein guter Ausbrand, gute Durchmischung, homogene axiale Temperaturverteilung und eine stabile Betriebsweise gewährleistet wird. Teilweise wird in den Anlagen als Stützfeuerung und Anfahrhilfe Gas, Kohle oder Öl zugefeuert. Klärschlammverbrennungsanlagen sollten in der Regel bei 850–900 °C arbeiten. Die Verbrennungsluft wird mit unterstöchiometrischen Bedingungen durch die Primärluft im unteren Brennraum und überstöchiometrischen Bedingungen im oberen Brennraum durch die Sekundärluft gestuft eingebracht. Dies gewährleistet niedrige Stickoxidemissionen unter Gewährleistung des Ausbrands und gleichzeitig geringen Kohlenmonoxidbelastungen (Werther und Ogada, 1999). Typischerweise liegt das Luftverhältnis  $\lambda$  zwischen 1,2 und 1,7.

Berlin	Feuerung und Kessel	Aktivkohlezugabe	E-Filter	SO <sub>2</sub> -Wäscher, Kalk	Kamin			
Bitterfeld Wolfen	Feuerung und Kessel	E-Filter	HCl-Wäscher	Adsorbenszugabe	Gewebe-filter	SO <sub>2</sub> -Wäscher, NaOH	Kamin	
Dordrecht	Feuerung und Kessel	E-Filter	HCl-Wäscher	SO <sub>2</sub> -Wäscher, NaOH	HOK-Festbettfilter	Gewebe-filter	Kamin	
Hamburg	Feuerung und Kessel	E-Filter	HCl-Wäscher	SO <sub>2</sub> -Wäscher, Kalk	Adsorbenszugabe	Gewebe-filter	Kamin	
Kopenhagen	Feuerung und Kessel	E-Filter	Sprüh-trockner	Zugabe von Ca(OH) <sub>2</sub> +HOK	Gewebe-filter	SO <sub>2</sub> -Wäscher, NaOH	Kamin	
Mainz (geplant)	Feuerung und Kessel	E-Filter	Zugabe von Ca(OH) <sub>2</sub> +HOK	Gewebe-filter	Kamin			
Moerdijk	Feuerung und Kessel	E-Filter	SO <sub>2</sub> -Wäscher, NaOH	Adsorbenszugabe	Gewebe-filter	Kamin		
Stuttgart, Linie 3	Feuerung und Kessel	E-Filter	Sprüh-trockner	HOK-Zugabe	E-Filter	HCl-Wäscher	SO <sub>2</sub> -Wäscher, NaOH	Kamin
Wuppertal	Feuerung und Kessel	E-Filter	HCl-Wäscher	SO <sub>2</sub> -Wäscher, NaOH	Adsorbenszugabe	Gewebe-filter	Kamin	

Abbildung 2.4.: Abgasreinigung verschiedener Klärschlammmonoverbrennungsanlagen; Abbildung aus Gutjahr und Niemann (2014)

Mechanisch entwässerter Klärschlamm muss einen Trockensubstanzgehalt von mindestens 40 %<sub>FM</sub> aufweisen, um die erforderlichen Verbrennungstemperatur zu erreichen (Lehrmann, 2013). Daher muss entwässerter Klärschlamm vorab getrocknet werden, wobei in der Regel die Verbrennungswärme zur Wärmequelle eingesetzt wird. Zusätzlich wird die Verbrennungswärme an zahlreichen Standorten zur Stromproduktion über einen Clausius-Rankine-Kreislauf genutzt (Roskosch und Heidecke, 2018). Dieser Stromproduktion stehen verschiedene Verbraucher gegenüber. Unter anderem muss die Frischluft soweit komprimiert werden, dass die Verwirbelung des Bettmaterials gewährleistet wird.

Die Verbrennungsrückstände des Klärschlammes brennen zu deutlich feineren Partikeln ab als das verhältnismäßig grobe Sandbett. Daher wird die Asche mit dem Rauchgas aus der Brennkammer ausgetragen, während das Bettmaterial größtenteils zurückbleibt. Ein Teil lagert sich in den Wärmeübertragern im Anschluss an die Brennkammer ab. Der restliche Teil muss, wie aus Abbildung 2.4 zu entnehmen, durch Sekundärmaßnahmen entfernt werden, vornehmlich durch Elektrofilter und Gewebefilter (Franck, 19.09.2018). In größeren Anlagen bietet sich zur Grobabscheidung vor dem Elektrofilter ein Zyklonabscheider an.

Das Abgas wird durch eine alkalische Wäsche mit Natronlauge oder Calciumhydroxidlösungen oder alternativ durch Adsorption an alkalisch wirksamen Feststoffen entschwefelt (Gutjahr und Niemann, 2014). Soweit trotz Luftstufung und Rauchgasrezirkulation eine weitere Reduktion der Stickoxidkonzentrationen notwendig ist, wird durch Eindüsung von Harnstoff oder Ammoniakwasser in den Feuerraum die selektive nicht-katalytische Reduktion durchgeführt (Sänger et al., 2001; Batistella et al., 2015; Marias et al., 2015).

Durch die Firma Emter wird Klärschlamm in einer Rostfeuerung monoverbrannt (Emter, 2021). In der Anlage in Altstadt wird Klärschlamm mit einer Trockensubstanz von 75 %<sub>FM</sub> verwertet. Die Rostfeuerung ist insbesondere für feuchten Klärschlamm schlecht geeignet, weil gerade infolge inhomogener Feuchteverteilung starke Temperaturschwankungen innerhalb der Verbrennung auftreten können, so dass Prozessschwierigkeiten, wie unvollständiger Ausbrand bei zu niedriger Temperatur oder eine ungewollte

Ascheschmelze in Hitzenestern, auftreten können.

Das Problem der notwendigen Vortrocknung wird bei Etagenöfen direkt im Kessel gelöst. Darin wird der Ofen von oben mit feuchten, entwässertem Klärschlamm befeuert, während im Gegenstrom die heiße Verbrennungsluft zugeführt wird. Damit erfolgt die Trocknung des Brennstoffs, während über ein System aus langsamlaufenden Räumarmen der Brennstoff etagenweise in Richtung Verbrennungszone geführt. Die Verbrennungszone selbst kann als Rostfeuerung oder auch als Wirbelschichtfeuerung ausgeführt sein (Dräger und Vosteen, 2004). Diese Verbrennungstechnik ist für stark schwankende Brennstoffe geeignet. Durch den größeren apparatetechnischen Aufwand im Vergleich zu einfachen Wirbelschichtverbrennungen blieb die Anwendung in Deutschland auf zwei Anlagen begrenzt.

### **Klärschlammmitverbrennung**

Die Mitverbrennung von Klärschlamm findet vornehmlich in Kohlekraftwerken, Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken statt.

Mit Hinblick auf eine Rückgewinnung ist Phosphor vor der Mitverbrennung aus dem Klärschlamm oder dem Abwasser gewinnen. Andernfalls macht die Verdünnung der Klärschlammmasche durch die Verbrennungsrückstände anderer Brennstoffe die Phosphorrückgewinnung schwierig bis unmöglich.

Die Mitverbrennung in den Drehrohröfen von Zementwerken birgt den positiven Aspekt, dass die Bestandteile der Klärschlammmasche einer stofflichen Nutzung zugeführt werden. Die elementare Zusammensetzung der Klärschlammmasche mit Calcium, Silizium, Eisen und Sulfat fügt sich gut in die erforderliche Zementmatrix ein (Schmidl, 2018). Schwermetalle werden großteils durch die Einbindung im Zement inertisiert. Thallium wird aufgrund der Temperaturen im Zementofen über 1000 – 1500 °C verdampft und kann durch die direkte Vorwärmung des Rohklinkers mit dem Rauchgas sich stark anreichern (Huang et al., 2021). Phosphor verzögert bei höheren Konzentrationen die Verfestigung des Zementprodukts, was die Beimischung phosphorreicher Schlämme limitiert (Puntke, 2004). Klärschlamm kann trocken oder mechanisch entwässert in Zementwerken mitverbrannt werden. Insbesondere Trockenschlamm birgt das Potential, fossile Brennstoffe weiter zu ersetzen.

Die Klärschlammverwertung in Kohle- und Müllverbrennungsanlagen ist bis zu 25 % Klärschlamm-massenanteil ohne Gefährdung der Anlagenstabilität möglich (Lehrmann, 2013). Trockener Klärschlamm besitzt in etwa den Brennwert von Braunkohle und kann damit fossilen Brennstoff ersetzen, wobei wie bei der Monoverbrennung die Vortrocknung an der Anlage das Stromgewinnungspotential der Anlagen schmälert.

### **2.2.2. Vergasung**

Die Klärschlammvergasung mit unterstöchiometrischer Luftzufuhr findet im industriellen Maßstab ausschließlich mit den Anlagen der Firma Sülzle Kopf statt. Eine Anlage für 2000 t/a Klärschlamm-trocken-masse befindet sich in Balingen. Hierfür ist ein Trockensubstanzgehalt von über 75 % notwendig (Sülzle Kopf, 2021). Das erzeugte Synthesegas erlaubt die direkte Stromproduktion mittels Blockheizkraftwerk (BHKW), was aber aktuell zugunsten einer rein thermischen Nutzung durch Nachverbrennung nicht praktiziert wird. Die Temperatur von 850 – 880 °C in einer Wirbelschicht ist mit einer Monoverbrennung

vergleichbar. Die hohen Emissionen an Teer, Dioxinen, Furanen und Kohlenmonoxid erfordern eine Nachverbrennung und gegebenenfalls weitere Maßnahmen zur Abgasreinigung

Der Vergasungsasche ist kohlenstoffreicher als bei einer Verbrennung und eignet sich nach Mey (4./5.10.2016) zur Phosphorrückgewinnung. Die Phosphorelution aus Vergasungsasche ist möglich. Die Citratlöslichkeit von Phosphor aus Vergasungsasche ist vergleichbar mit Verbrennungsaschen (Maier und Scheffknecht, 2007).

Ein Sonderverfahren der Vergasung ist die in Abschnitt 2.1.6 erwähnte Schmelzvergasung.

### 2.2.3. Pyrolyse

Bei industriellen Pyrolyseverfahren wird Klärschlamm bei 400 – 700 °C und Sauerstoffausschluss konvertiert. Es wird ein mit Kohlenstoff und Asche angereichertes festes Pyrolysat, ein kondensierbares Pyrolyseöl und Pyrolysegas generiert (Schnell et al., 2020). Mit höherer Temperatur und längerer Verweilzeit verschiebt sich die Produktzusammensetzung hin zu mehr gasförmigen Produkten. In der Gasfraktion finden sich zusätzlich zu einem eingebrachten Inertgas auch Wasserstoff, Kohlenmonoxid, CO<sub>2</sub>, Methan, Schwefelwasserstoff und kurzkettige, nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe (Fonts et al., 2008).

Die in Deutschland befindlichen Pilotanlagen zur Pyrolyse nutzen einen Drehrohrofen mit einer Temperatur über 500 °C und nachverbrennen das heiße Gas inklusive des heißen Öls (Schnell et al., 2020). Das heiße Verbrennungsgas erwärmt den Pyrolysereaktor über einen Doppelmantel und wird nach weiterer Wärmeauskopplung und Gasreinigung aus der Anlage entlassen (Pyreg, 2020). Der Klärschlamm muss mit 10 MJ/kg<sub>FM</sub> einen vergleichsweise hohen Anfangsheizwert für die Pyrolyse aufweisen, was bei der Verwertung von Faulschlamm eine Trocknung auf über 90 % Trockensubstanzgehalt erfordert (Pyreg, 2020; Lehrmann, 2013). Der thermische Energiebedarf für die Vortrocknung kann zumindest teilweise mit der Prozessrestwärme bereitgestellt werden. Aufgrund der thermischen Limitationen eignet sich die Pyrolyse hauptsächlich für aschearmen, kohlenstoffreichen Rohschlamm, weniger für Faulschlamm.

Pyrolysat aus Rohschlamm eignet sich für eine weitere thermische Verwertung (Nowicki und Markowski, 2015). Durch die Massenreduktion des Feststoffs ist die Transportwürdigkeit des Reststoffs deutlich gesteigert und kann daher gut zu einer zentralen Verbrennungsanlage verbracht werden.

Durch eine thermochemische Nachbehandlung unter Einsatz von Zuschlagstoffen kann die Pflanzverfügbarkeit von Phosphor gesteigert und die Schwermetallfracht gesenkt werden (Steckenmesser et al., 2017)

### 2.2.4. Hydrothermale Carbonisierung

Neben der Verbrennung, Vergasung und Pyrolyse besteht die Möglichkeit der hydrothermalen Behandlung. Die hydrothermalen Verfahren werden in Abhängigkeit der Prozesstemperatur und der damit einhergehenden Form des Hauptprodukts in hydrothermale Carbonisierung (HTC) ( $\leq 280$  °C), Verflüssigung (ca. 280 – 374 °C) oder überkritische Vergasung ( $> 374$  °C) unterschieden (Libra et al., 2011). Aufgrund der Relevanz der HTC für diese Arbeit wird der Wissensstand zur HTC ausführlich in Abschnitt 2.3 dargelegt.

### 2.3. Hydrothermale Carbonisierung von Klärschlamm

Die HTC basiert auf der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen in wässriger Phase bei erhöhtem Druck, erhöhter Temperatur (10–70 bar, 180–280 °C) und Luftausschluss. Der Reaktordruck muss den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck des Wassers übersteigen, damit Wasser im flüssigen Aggregatzustand verbleibt. Ungeregelt stellt sich in einem geschlossenen Reaktor der Druck selbst durch die partielle Verdampfung des Wassers und Desorption von Gasen ein. Während der HTC finden diverse Reaktionen statt. Es handelt sich vor allem um Hydrolyse, Decarboxylierung, Dehydration und Polymerisation. Als Produkte entstehen dabei festes Carbonisat (HC, engl. „hydrochar“), organisch belastetes Prozesswasser sowie geringe Gasmengen (Funke und Ziegler, 2010; Kruse et al., 2013). Ein Schema des Prozessablaufs ist durch Abbildung 2.6 (S. 27) gegeben.

Die HTC-Reaktion findet in der industriellen Anwendung zumeist in kontinuierlichen oder Batch-Rührkesselreaktoren statt. Da die HTC im wässrigen Medium abläuft, ist keine Vortrocknung notwendig, jedoch muss das Substrat auf Reaktionstemperatur erwärmt werden (Buttmann, 2011; Kläusli, 2014). Die Vorwärmung muss im Gegenstrom zur Produktabkühlung erfolgen, um den externen Energiebedarf möglichst zu reduzieren. Die HTC als exothermer Prozess (Krylova und Zaitchenko, 2018) liefert einen geringen Wärmebeitrag. Für Gärrest aus Kuhmist mit einem Brennwert von 14,3 MJ/kg<sub>TM</sub> berichten Pecchi et al. (2020) eine Reaktionsenthalpie von –0,25 MJ/kg<sub>TM</sub> für eine hydrothermale Konversion bei 173 °C. Nichtsdestotrotz ist eine externe Wärmequelle notwendig um die Reaktionstemperatur aufrecht zu erhalten.

Die Behandlung des belasteten Prozesswassers stellt eine Herausforderung dar. Die Rückführung in die Kläranlage ist erst ab einer mindestens hundertfachen Verdünnung möglich, weil ansonsten die Abwasserbiologie gestört werden kann (Baier et al., 2015). Als Alternativen stehen Nanofiltration, Umkehrosmose, chemische Niederdruckoxidation, Vergärung und Eindampfung zur Verfügung (Danso-Boateng et al., 2015c; Merzari et al., 2019; Anonym, 2013; Stutzenstein et al., 2018b; Maas und Stark, 2013; Weiner et al., 2014). Mit Ausnahme der Vergärung handelt es sich sämtlich um energieintensive Prozesse, die bei einer Gesamtbilanz zu berücksichtigen sind.

#### 2.3.1. Auswirkungen der hydrothermalen Carbonisierung

Die energetische Nutzbarkeit der HTC-Produkte aus Klärschlamm wird vor allem durch den Brennwert und die Ausbeute an Feststoff, die mechanische Entwässerbarkeit und die organische Fracht im Prozesswasser bestimmt. Nach Channiwala und Parikh (2002) nimmt der Brennwert mit dem Massenanteil von Kohlenstoff und Wasserstoff zu und mit dem Massenanteil von Sauerstoff und Asche ab. Je nach Art und Herkunft des Schlammes (Rohschlamm/Faulschlamm) beträgt der Ascheanteil im Rohmaterial 10–55 % der Trockenmasse und der spezifische Brennwert 10–22 MJ/kg<sub>TM</sub> (Amrullah et al., 2019). Aufgrund des hohen Anteils an Asche, die im Carbonisat verbleibt, ist der spezifische Brennwert im Vergleich zu Klärschlamm nur geringfügig größer oder sogar geringer (Afolabi et al., 2015; Smith et al., 2016). Die HTC führt zu einer Feststoffausbeute von 45–80 %, wobei dieser Wert insbesondere von der Temperatur und der Verweilzeit abhängt (Afolabi et al., 2015; Escala et al., 2013).

Aufgrund einer verbesserten mechanischen Entwässerbarkeit des Carbonisats sinkt der Bedarf an thermischer Energie zur Verdampfung des Wassers vor oder während der Verbrennung und wirkt sich damit



auf den Heizwert aus. Durch fortschreitende HTC-Behandlung wird die Verbindung des Wassers an das Produkt deutlich verändert (siehe auch Abschnitt 2.1.4). Wasser, das intrazellulär, an Partikeloberflächen oder in Poren gebunden ist, wird aus der Klärschlammmatrix gelöst und liegt anschließend als freie, leicht abtrennbare Flüssigkeit vor (Wang et al., 2017). Der Abbau der großen Ausgangspartikeln zu kleineren Partikeln (< 220 µm) geht ebenfalls mit einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Entwässerbarkeit einher (Afolabi et al., 2015; Mau et al., 2018). Eine signifikante Zerstörung der Zellstruktur und der Vernetzung mittels EPS ist bereits bei einer Reaktionstemperatur zwischen 150 und 180 °C und 10 min Reaktionszeit feststellbar (Amrullah et al., 2019). Die Benetzbarkeit des entstehenden Carbonisats mit Wasser nimmt mit höherer Reaktionszeit ab. Carbonisat aus Geflügelmist oder lignozellulärer Biomasse, das mit über 210 °C carbonisiert wurde, weist gegenüber Wasser einen Kontaktwinkel von über 120 °C auf, der über mehrere Stunden konstant bleibt (Ghaziaskar et al., 2019; Mau et al., 2018). Im Vergleich zu Faulschlamm kann infolge der HTC die mechanische Entwässerbarkeit von 25–30 % TM auf 50–70 % TM gesteigert werden (Buttmann, 2011). Der höhere Trockensubstanzgehalt ist vorteilhaft für die Nutzung in einer anschließenden Verbrennung oder Vergasung.

Die Feststoffmasse nimmt infolge der HTC ab, da ein Teil der Feststoffmasse in die Gasphase und das Prozesswasser übergeht. Diese Reaktionen führen zu niedrigeren O:C- und H:C-Verhältnissen im Carbonisat aufgrund der Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Wasser. Infolgedessen wird die Feststoffmasse verringert. Die Zusammensetzung des Carbonisats hängt davon ab, ob Roh- oder Faulschlamm eingesetzt wird.

Die Massen- und Energieausbeute der HTC bei Klärschlamm wird durch die Gasbildung und die Lösung von organischen Verbindungen in das Prozesswasser gesenkt. Gängige Werte der Feststoffmassenausbeute (Y<sub>s</sub>) für die HTC von Klärschlamm sind 45–80 % (Afolabi et al., 2015; Escala et al., 2013). Um diese Verluste in die gasförmige und flüssige Phase zu reduzieren, kann Prozesswasser rezirkuliert werden oder die Reaktionsintensität reduziert werden (Kabadayi Catalkopru et al., 2017; Weiner et al., 2014).

Der Abbau von Organik in der Faulung zu Methan und Kohlenstoffdioxid führt zu einem geringeren organischen Anteil im Faulschlamm und in der Folge zu einem niedrigeren Brennwert des Carbonisats (Afolabi et al., 2015; Escala et al., 2013; Smith et al., 2016). Ein Vergleich zur HTC von Stroh, Orangenschalen oder Biertreber zeigt, dass mit ascheärmeren Substrat der spezifische Brennwert gesteigert werden kann (Danso-Boateng et al., 2015a; Ulbrich et al., 2017). Dieses Verhältnis der Brennwerte wird durch den Energieverdichtungsgrad EV beschrieben, der in Gleichung 2.2 angegeben ist. Die Brennwertangaben beziehen sich jeweils auf die Trockenmasse.

$$EV = \frac{HHV_{HC, TM}}{HHV_{0, TM}} \quad (2.2)$$

Auch wenn der Brennwert nicht notwendigerweise durch die HTC von Klärschlamm gesteigert wird, kann die Energiebilanz der thermischen Klärschlammverwertung dennoch davon profitieren. Der Hauptvorteil liegt in der verbesserten mechanischen Entwässerbarkeit infolge der organischen Degradation (Berge et al., 2011).

Die Dosierung von Säuren beeinflusst ebenfalls die HTC-Reaktion. Beispielsweise steigt bei der HTC von Geflügelmist die Feststoffausbeute bei der Zugabe von Schwefelsäure an, während Essigsäure zu einer leichten Abnahme der Feststoffausbeute führt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch Essigsäure eine Hydrolyse des in der Einstreu enthaltenen Lignins stattfindet, während mit Schwefelsäure unlösliche

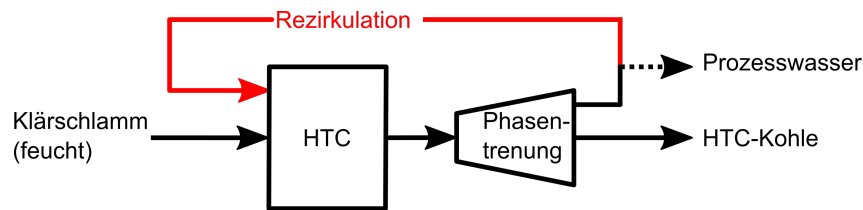


Abbildung 2.5.: Funktionsweise einer Prozesswasserrezirkulation in einem HTC-Prozess

Humine gebildet werden, die bei der Abkühlung des Substrats wieder als Carbonisat ausfallen (Ghanim et al., 2017). Diese Ergebnisse sind aber nur teilweise auf Klärschlamm übertragbar, weil dieser eine andere Zusammensetzung aufweist.

Organik, die sich im Prozesswasser löst, hat noch weiteres energetisches Potential. Durch Einleitung des Prozesswassers in eine Faulung oder eine Biogasanlage ist dieses energetische Potential teilweise nutzbar. Abhängig vom Ausgangsmaterial ist aber eine Anpassung des pH-Werts notwendig. Zusätzlich kann Ammoniak als hemmende Komponente im Prozesswasser gefunden werden, insbesondere bei hochkonzentrierten und proteinreichen Substraten. Die Gasausbeute hängt weiterhin von der Abbaubarkeit der organischen Substanzen ab. Bei milden Temperaturen, kohlehydrathaltigen Substraten und kurzen bis mittleren Verweilzeiten bilden sich während der HTC gute abbaubare Komponenten, insbesondere organische Fettsäuren (Danso-Boateng et al., 2015a). Höhere Temperaturen und Reaktionszeiten führen zu einem weiterem Abbau gut abbaubarer Bestandteile zu Wasser und  $\text{CO}_2$  oder zu Polymerisationsreaktionen mit der Bildung von biologisch schlecht abbaubaren Substanzen (Gaur et al., 2020). Ligninreiche Substrate führen vor allem zur Bildung von Huminstoffen, die für die anaeroben Mikroorganismen ebenfalls kaum verstoffwechselbar sind und damit nicht zur Biogasgewinnung geeignet sind. Als Potential für die Methanproduktion aus Mikroalgen sind beispielsweise Werte von  $100\text{--}400\text{ m}^3\text{ CH}_4$  je Tonne flüchtigem Feststoff zu finden (als Normvolumen). (Marin-Batista et al., 2020)

Die Rezirkulation von Prozesswasser gemäß Abbildung 2.5 hat mehrere Auswirkungen auf den Prozess. Einerseits wird die Viskosität des frischen Mediums gesenkt und damit für mechanisch entwässerten Klärschlamm die Pumpfähigkeit erhöht. Bei Einsatz von heißem Prozesswasser erfolgt direkt eine Vorwärmung des frischen Substrats (Kabadayi Catalkopru et al., 2017). Inwiefern eine Steigerung der energetischen und stofflichen Feststoffausbeute zu erwarten ist, geht nicht klar aus der Literatur hervor. Für Geflügelmist sowie Papierschlamm und Pappelhackschnittel konnte eine Steigerung der Feststoffausbeute um mehrere Prozentpunkte erreicht werden (Kabadayi Catalkopru et al., 2017; Weiner et al., 2014; Stemann et al., 2013). Die Zugabe von Essigsäure als Katalysator in Kombination mit einer Prozesswasserrezirkulation wirkt sich negativ auf die Feststoffausbeute aus (Stemann et al., 2013). Die Ergebnisse zu Klärschlamm durch Xu (2020) zeigen keinen solchen Trend für den Temperaturbereich von  $200\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$ . Allerdings konnte ein Anstieg des pH-Werts im Prozesswasser und teilweise höhere Konzentrationen an Organik und Kjeldahl-Stickstoff im Prozesswasser nachgewiesen werden.

Der pH-Wert des in der HTC entstehenden Prozesswassers hängt von der Zusammensetzung des Substrats, den Reaktionsbedingungen und der optionalen Dosierung anderer Chemikalien ab. Bei der HTC entstehen verschiedene Verbindungen mit puffernder Wirkung. Zu diesen puffernden Komponenten zählen kurzkettige, organische Säuren, Kohlensäure/Carbonat, Ammonium/Ammoniak und ortho-Phosphat. So treten in der Prozessflüssigkeit relativ milde pH-Werte im Bereich von  $5\text{--}9$  auf (Breulmann

Tabelle 2.5.: Wiederfindungsrate des Phosphats im Carbonisat, bezogen auf Phosphat im Substrat mit den pH-Werten zu Versuchsbeginn und Versuchsende

Substrat	mehrwertige Metalle	pH-Wert Start	Anteil von P in HTC-Kohle	pH-Wert Ende
Klärschlamm <sup>1-4</sup>	ca. 13 % <sub>TM</sub>	> 2	ca. 97 %	5–9
Tierdung <sup>5</sup>	2,6–5,1 % <sub>TM</sub>	> 2	ca. 97 %	5–7
Schweinedung <sup>5,6</sup>	ca. 3,2 % <sub>TM</sub>	< 2	20 % bei 200 °C; 40 % bei 250 °C	3,6–3,8
Landwirtschaftliche Biomasse <sup>7,8</sup>	0,7–1,2 % <sub>TM</sub>	> 2	20–40 %	4,8–6,7
Mikroalgen <sup>9</sup>	< 0,5 % <sub>TM</sub>	> 2	0 %	k. A.

<sup>1</sup>Krüger und Adam (2014), <sup>2</sup>Schaum (2007), <sup>3</sup>Escala et al. (2013), <sup>4</sup>Mulchandani und Westerhoff (2016), <sup>5</sup>Heilmann et al. (2014), <sup>6</sup>Ekpo et al. (2016a), <sup>7</sup>Reza et al. (2013), <sup>8</sup>Reza et al. (2015), <sup>9</sup>Heilmann et al. (2011)

et al., 2017; Zhai et al., 2016). Hohe Mengen an organisch gebundenem und freiem Ammoniak-Stickstoff im Substrat induzieren einen leicht alkalischen pH-Wert. Aufgrund der hohen Konzentrationen an Ammoniak im Zentrat des Faulschlamm ruft die HTC von Faulschlamm im Vergleich zu Rohschlamm alkalischere pH-Werte hervor (Escala et al., 2013). Bei steigender Reaktionsintensität steigt der pH-Wert des Prozesswassers ebenfalls (Zhai et al., 2016).

### 2.3.2. Phosphorrückgewinnung mit HTC

Im Hinblick auf die Rückgewinnung von Phosphor spielt dessen Bindungsform eine wesentliche Rolle. Phosphor liegt nach der HTC-Behandlung verschiedener Biomassen hauptsächlich als anorganisches Phosphat im Carbonisat oder im Prozesswasser als ortho-Phosphat vor. Organische Phosphate werden bei Temperaturen über 200 °C vollständig umgesetzt, sodass diese nach der HTC keine relevante Bedeutung mehr haben (Huang und Tang, 2015, 2016).

Die Konzentration mehrwertiger Metalle ist die Haupteinflussgröße auf die Phosphatbindung, da die korrespondierenden Kationen zur Bildung schwer löslicher Metallphosphate führen. Es handelt sich dabei vor allem um Aluminium, Eisen, Calcium und Magnesium. Mit steigender Konzentration dieser Metalle wird mehr Phosphat im Carbonisat gebunden. Tabelle 2.5 gibt eine Übersicht, welcher Anteil des Phosphats im Substrat nach der HTC im Feststoff gebunden ist. Daraus ist die Korrelation der Phosphatbindung mit der Konzentration mehrwertiger Kationen eindeutig ersichtlich. Der Einsatz von chemischen Fällungsmitteln erhöht den Ascheanteil im Klärschlamm und führt zur Bildung anorganischer Phosphate.

Stark saure Ausgangsbedingungen (pH < 2) führen zur Lösung der Metallphosphate. Dies zeigt sich auch anhand der deutlich niedrigeren Phosphatbindung in der HTC-Kohle aus Schweinedung bei pH-Werten < 2. Dabei ist zu Prozessende der pH-Wert höher als bei Verfahren zur Phosphorrückgewinnung direkt aus Klärschlamm (siehe Abschnitt 2.1.6).

Bei Abtrennung von Prozesswasser während der HTC von Klärschlamm konzentriert sich Phosphat im Feststoff auf. Die Reaktionstemperatur und Verweilzeit beeinflussen dies nicht oder nur geringfügig (Kobayashi et al., 2015).

Eine Rückgewinnung von Phosphor aus dem Prozesswasser durch Fällung als Struvit nach pH-Einstellung und Magnesiumzugabe ist möglich, liefert jedoch aufgrund der starken Bindung an das Carbonisat geringe Ausbeuten unter 40 mg/kg (Munir et al., 2017).

Inwiefern ein erhöhter CO<sub>2</sub>-Partialdruck Einfluss auf die Phosphatbindung im Feststoff hat, ist nicht bekannt bzw. wurde noch nicht untersucht. Mit Hinblick auf das Extraphos-Verfahren, bei dem Phosphat aus Klärschlamm unter Nutzung von CO<sub>2</sub> gelöst wird, erscheint es eine interessante Fragestellung, ob eine gezielte Phosphatfreisetzung in das Prozesswasser auch innerhalb der HTC möglich ist. Die CO<sub>2</sub>-Behandlung scheint insbesondere deswegen aussichtsreich, weil Phosphat durch die HTC in eine anorganische Form gebracht wird, was innerhalb des Extraphos-Verfahrens die Rücklösbarkeit positiv beeinflusst (Schnee, 2016).

Werden Carbonisat und Prozesswasser durch Filtration getrennt, müssen weitere Parameter berücksichtigt werden. Eine unvollständige Trennung von Carbonisat und Prozesswasser kann die Phosphorverteilung über die Fraktionen beeinflussen. Der Filterkuchen ist aus polydispersen Partikeln aufgebaut. Die Filterkuchenwäsche ist optional, um die verbleibende Suspensionsflüssigkeit durch die Waschflüssigkeit (üblicherweise Wasser) zu verdrängen. Wird die Filtration durch einen Gasdruckgradienten angetrieben, kann der Filterkuchen freigeblasen werden, um einen trockeneren Filterkuchen zu erhalten (Anlauf, 2019).

### 2.3.3. Modellierung der HTC

Zur HTC existieren eine Vielzahl von Modellierungsansätzen. Einen guten Überblick geben Ischia und Fiori (2020) und Heidari et al. (2019a). Im Weiteren wird auf verschiedene Ansätze eingegangen, wobei ein Fokus auf der Beschreibung der HTC von Klärschlamm liegt.

#### Chemisches Reaktionsmodell

Das während der HTC ablaufende Reaktionssystem der Organik ist komplex. Eine vereinfachte Darstellung der Reaktionspfade gibt Abbildung 2.6. In einem ersten Reaktionsschritt gehen hydrolytisch Makromoleküle vom Feststoff in die Flüssigphase über. Unter Abspaltung der einfachen Moleküle Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak gehen größere Moleküle, wie Furfural oder langkettige Fettsäuren, in Lösung. Gleichzeitig reichert sich, namensgebend für das Reaktionssystem, Kohlenstoff im Feststoff an. Diese gelösten Moleküle werden entweder weiter degradiert oder durch Aromatisierung und Polymerisation wieder im Feststoff eingebunden. Auch innerhalb des Feststoffs finden Reaktionen statt, die zu Bindungsänderungen vom Klärschlamm zum Carbonisat führen. Abhängig von den Prozessbedingungen und der Komposition des Ausgangsmaterials ist eine Anreicherung von Ammoniak in der Flüssigkeit möglich, gleichzeitig aber auch die Refixation von Stickstoff infolge von Maillard- und Mannichreaktionen (Alhni-di et al., 2020). Nitrat, das nicht in der Abbildung dargestellt ist, wird infolge der anaeroben Bedingungen reduziert und führt zur Bildung von Stickstoffgas und Ammoniak (Kruse et al., 2016). Weitere Gasmoleküle, die insbesondere bei höherer HTC-Temperatur entstehen, sind Methan, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff.

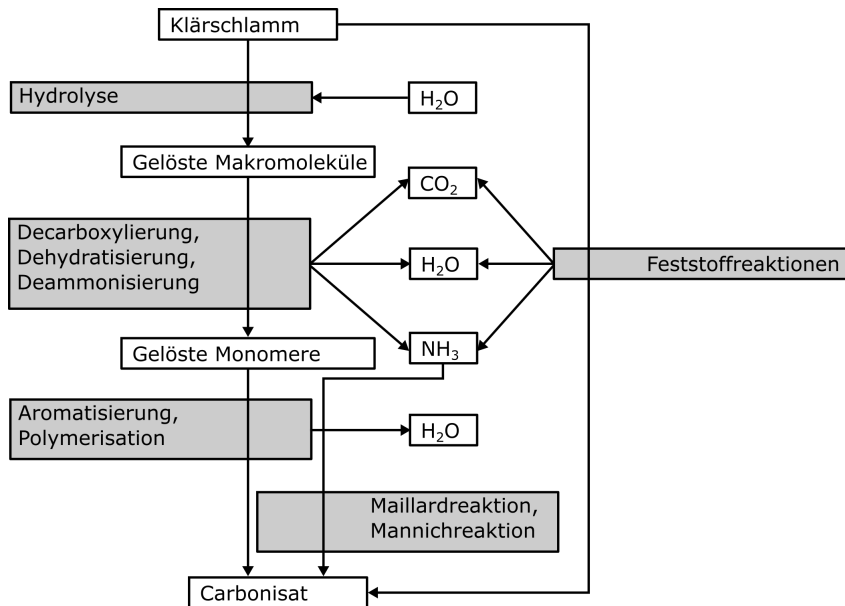


Abbildung 2.6.: Modelliertes Reaktionssystem der HTC; eigene Abbildung angelehnt an Ulbrich (2019) und Kruse et al. (2013)

### Beschreibung des Reaktionsfortschritts

Die Reaktionsintensität wird in erster Linie an der Temperatur  $T_{\text{HTC}}$  und Verweilzeit bei dieser Temperatur  $\tau_{\text{HTC}}$  bestimmt. Daher existieren verschiedene Ansätze, um die beiden Einflussfaktoren in einem gemeinsamen Wert zusammenzufassen. Der „Severity Factor“ SF fasst die beiden Parameter in einem an die Arrheniusgleichung angelehnten Ansatz nach Gleichung 2.3 zusammen. Als Anpassungsparameter  $T_0$  und  $EA^*$  werden in der Regel 373,15 K (100 °C) und 14,75/K gewählt. Der Ansatz geht mindestens auf das Jahr 1965 zurück und wurde erstmals zur Beschreibung des Heißwasseraufschlusses für lignozelluläre Biomasse angewandt (Overend et al., 1987; Brasch und Free, 1965). In jüngerer Zeit wurde der Severity Factor häufig zur Beschreibung des Reaktionsfortschritts bei der HTC genutzt (Gaur et al., 2020; Heidari et al., 2019b; Jeder et al., 2018).

Abweichend von Gleichung 2.3 wird statt des natürlichen Logarithmus teilweise ein dekadischer Logarithmus verwendet (Gaur et al., 2020; Heidari et al., 2019b; Jeder et al., 2018). In anderen Quellen wird die hier dargestellte Form gewählt (Jung und Kruse, 2017). Eine im engeren Sinn richtige Form existiert nicht, weil in der Originalquelle (Overend et al., 1987) der Logarithmus nicht enthalten ist und es sich um eine empirische, frei definierbare Näherungsgleichung handelt. Aufgrund der enthaltenen Exponentialfunktion wird innerhalb dieser Arbeit der natürliche Logarithmus als Basis gewählt.

$$R_0 = \frac{\tau_{\text{HTC}}}{60\text{s}} \cdot e^{\frac{T_{\text{HTC}} - T_0}{EA^*}} \quad (2.3)$$

$$SF = \ln(R_0) = \ln\left(\frac{\tau_{\text{HTC}}}{60\text{s}}\right) + \frac{T_{\text{HTC}} - T_0}{EA^*}$$

Aufbauend auf dem Severity Factor leiten Guo et al. (2016) ein Dosis-Wirkungsmodell mit sigmoidealem Verlauf ab, das einen Antwortparameter  $\hat{y}$  nach Gleichung 2.4 mit den Konstanten, A, B, C und  $x_0$  berechnet. Als Antwortparameter kommen beispielsweise die Feststoffausbeute, der Kohlenstoffge-

## 2. Stand der Technik und Forschung

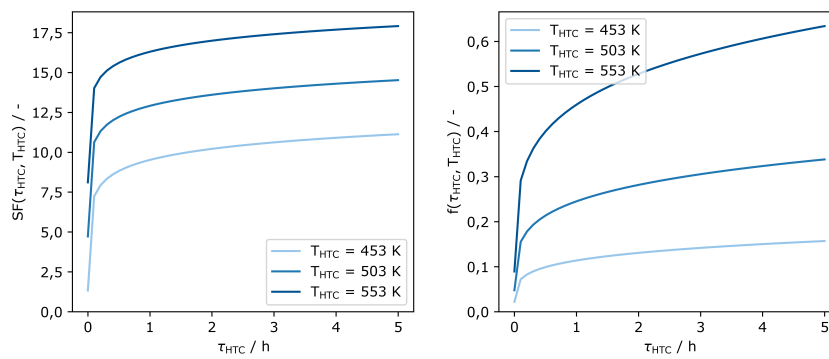


Abbildung 2.7.: Vergleich der Reaktionsintensitäten nach Gleichung 2.3 (links) und 2.5 (rechts); Parameter für SF:  $T_0 = 373, 15K$ ,  $EA^* = 14, 75/K$ ; Parameter für f:  $A = 50$ ,  $B = 0, 2$ ,  $C = 3500/K$

halt oder der spezifische Brennwert des Carbonisats in Frage. Auch hier verwenden die Autoren eine dekadische Logarithmusbasis für den Severity Factor. Durch den sigmoidalen Verlauf wird die Temperaturabhängigkeit in den Randbereichen der Näherungsgleichung besser beschrieben. Ulbrich (2019) zeigt unter  $190^\circ C$  und über  $260^\circ C$  eine deutlich schwächere Abhängigkeit der Feststoffausbeute als im mittleren Temperaturbereich. Dies lässt sich gut durch den sigmoidalen Verlauf beschrieben.

$$\hat{y} = A + \frac{B - A}{1 + 10^{(\lg(x_0) - \lg(R_0)) \cdot C}} \quad (2.4)$$

Eine weitere Korrelation, die zur Beschreibung von Inkohlungsprozessen aus der Arrheniusgleichung abgeleitet ist, liefert Gleichung 2.5 (Blöhse, 2017; Ruyter, 1982). Die drei Fit-Parameter A, B und C werden häufig mit 50, 0,2 und 3500 K angesetzt. Dabei ist f das Maß für die Reaktionsintensität.

$$f = A \cdot \left( \frac{\tau_{HTC}}{1s} \right)^B \cdot e^{-\frac{C}{T_{HTC}}} \quad (2.5)$$

Eine Vergleich der Temperatur- und Zeitabhängigkeiten von SF und f zeigt für beide Korrelationen eine Dominanz der Temperaturabhängigkeit. Die relative Variation durch die Temperatur- und Zeitänderung wirkt sich gemäß Abbildung 2.7 bei der Reaktionsintensität f deutlich stärker aus. Außerdem liefert SF bereits im unteren Anwendungsbereich der HTC eine starke Reaktion. Dementsprechend beschreibt der Severity Factor auch bei kurzen Reaktionszeiten von einer Minute eine signifikante Konversion des Substrats.

Hydrothermale Inkohlungsprozesse wie die HTC gehen mit einer Reduktion des Sauerstoffgehalts einher. Aufbauend auf den Korrelationen nach Ruyter (1982) wird der Sauerstoffgehalt des Produkts in Abhängigkeit von f nach Gleichung 2.6 beschrieben (Funke und Ziegler, 2010).  $w(O)_{0,org}$  und  $w(O)_{org}$  sind darin der massenspezifische Sauerstoffgehalt im Substrat und entstandenen Carbonisat auf wasser- und aschefreier Basis, also in Bezug auf die organische Trockenmasse  $\sigma_{TM}$ . Die Referenz 0,06 beschreibt den erwarteten Sauerstoffgehalt bei vollständiger Carbonisierung.

$$f = \frac{w_{0,org}(O) - w_{org}(O)}{w_{0,org}(O) - 0,06} \quad (2.6)$$

Diesen Ansatz entwickelten Jung und Kruse (2017) weiter, um nach Regression der Fit-Parameter

Tabelle 2.6.: Überblick über Versuchsparameter von Regressionsmodellen zur HTC; <sup>a</sup>S/L: Fest-Flüssig-Verhältnis einer sauren Elution, <sup>b</sup>HCE: Carbonisat nach Elution, <sup>c</sup>Y<sub>E</sub>: Energieausbeute (vgl. Gleichung 3.21), <sup>d</sup>„Carbon storage factor“

Quelle	Variablen k	Zielparameter	Fit-Parameter
Tasca et al. (2020b)	SF, TS <sub>0</sub>	Y <sub>S</sub> , Y <sub>S</sub> (C)	10
Tasca et al. (2020a)	τ <sub>HTC</sub> , pH <sub>Elution</sub> , S/L <sup>a</sup>	AG <sub>HCE</sub> <sup>b</sup> , Y <sub>Eluat</sub> (P)	11
Danso-Boateng et al. (2015c)	τ <sub>HTC</sub> , T <sub>HTC</sub>	Y <sub>S</sub> , Y <sub>E</sub> <sup>c</sup> , HHV <sub>S</sub> , EV, CSF <sup>c</sup> , Methanausbeute (Faulung)	4
Mäkelä et al. (2016a)	τ <sub>HTC</sub> , T <sub>HTC</sub> , pH <sub>0</sub>	Trocknungsdiffusität	≥ 5
Toptas Tag et al. (2018)	τ <sub>HTC</sub> , T <sub>HTC</sub> , TS <sub>0</sub>	Y <sub>S</sub> , EV	10
Stutzenstein et al. (2018a)	τ <sub>HTC</sub> , T <sub>HTC</sub> , pH <sub>0</sub>	Y <sub>S</sub> (C), Y <sub>S</sub> (P), Y <sub>S</sub> (N), relatives O/C-Verhältnis	10

aus Gleichung 2.5 den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt sowie die Feststoffausbeute abzuleiten. Die Modellierung für lignozelluläre Biomasse liefert teilweise eine sehr gute Abschätzung und bietet den Vorteil, dass teilweise auch die Zusammensetzung des Produkts bestimmt wird. Inwieweit dieses Modell auf Klärschlamm übertragbar ist, ist damit allerdings nicht geklärt. Vorteilhaft ist die relativ gute Übertragbarkeit auf ähnliche Biomassen und der physikalische Bezug, der aus der Relation zur Inkohlungsgeichung entsteht. Allerdings lieferte das Dosis-Wirkungs-Modell im direkten Vergleich auf Kosten von mehr Fit-Parametern eine geringere Fehlerabweichung.

### Regressionsmodelle

Der häufigste Typ von HTC-Modellen ist die Beschreibung relevanter Kennwerte anhand polynomialer Regressionen der Ergebnisse eines statistischen Versuchsplans. Den Modellen liegt Gleichung 2.7 zugrunde, die einen Zielparameter  $\hat{y}$  durch die codierten Variablen  $x_i$ ,  $x_j$  und den Fit-Parametern  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ , usw. abbildet. Verschiedene Untersuchungen sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{i < j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.7)$$

Die Reaktionstemperatur und -zeit werden sehr häufig als Variable herangezogen, auch der Substrattrockensubstanzgehalt TS<sub>0</sub> und der pH-Wert zu Reaktionsbeginn wurden in verschiedenen Untersuchungen berücksichtigt. Die Modellierung bezieht sich hauptsächlich auf allgemein zugängliche Größen wie die Feststoffausbeute Y<sub>S</sub> (siehe Gleichung 2.8, Verhältnis der Feststofftrockenmasse vor und nach der Reaktion), Kohlenstoffausbeute Y<sub>S</sub>(C) oder energetisch relevante Charakteristika. Zu den Letzteren zählen der Energieverdichtungsgrad EV, der Brennwert HHV<sub>TM</sub>, die energetische Ausbeute durch das Carbonisat Y<sub>E</sub> oder die Methanausbeute einer Prozesswasserfaulung. Die Untersuchung nach Tasca et al. (2020a) betrachtet zusätzlich eine saure Elution am Carbonisat mit Berücksichtigung des Säure-Feststoffverhältnisses und des pH-Werts nach der Elution. Ein weiterer Aspekt, nämlich die Trocknungseigenschaften, werden von Mäkelä et al. (2016a) betrachtet.

$$Y_S = \frac{m_{TM}}{m_{TM,0}} \quad (2.8)$$

Die Regressionsmodelle liefern gut nachvollziehbare quantitative Beschreibungen der Ergebnisse einer statistischen Versuchsplanung. Die polynomischen Regressionsmodelle erlauben die schnelle Nachvollziehbarkeit der einzelnen Einflussgrößen. Mithilfe der Varianzanalyse lassen sich einfach die Haupteinflussgrößen herausarbeiten. Jeder Zielparameter wird durch die in der letzten Spalte von Tabelle 2.6 angegebene Anzahl an Konstanten beschrieben. Teilweise werden nur lineare Regressionsterme berücksichtigt, andere Modelle nutzen auch Terme zweiter und dritter Ordnung sowie Wechselwirkungsterme. Das Heranziehen einer Vielzahl an Parametern verbessert zwar das Regressionsergebnis, birgt aber die Gefahr einer Überanpassung, insbesondere wenn der Einfluss der höheren Terme nicht signifikant größer ist als der statistische Fehler (siehe auch Abschnitt 3.1.4 und Otto (2017)).

Auch ohne Berücksichtigung höherer Regressionsterme sind die gewonnenen Modelle nur unter den gegebenen, fixen Prozessbedingungen gültig. Bei anderen Prozessbedingungen, etwa anderer Schlammzusammensetzung, sind die Modelle nicht mehr anwendbar. Ein einfaches Beispiel ist die Verwendung eines Klärschlammes mit höherem Aschegehalt. Soweit die Modellgleichung den Aschegehalt nicht berücksichtigt, wird das Regressionsmodell die reale Feststoffausbeute unterschätzen, weil Asche zu einem deutlich größeren Anteil im Carbonisat verbleibt als die Organik, insbesondere als organisch gebundener Sauerstoff (Mäkelä et al., 2016b).

Nichtsdestotrotz kann eine statistische Versuchsplanung beitragen, schnell und einfach Korrelationen zu finden, die Aufschluss über Einflussgrößen einer HTC liefern.

### **Nichtlineare statistische Modelle**

Die Regressionsmodelle sind aus mathematischer Sicht auf eine multivariate lineare Regression rückführbar. In aktuellen Entwicklungen werden auch nichtlineare statistische Modelle verwendet, um komplexe Korrelationen zwischen Eingangs- und Ausgangsparametern zu modellieren.

In einem interessantem Ansatz erfolgt die Modellierung auf Basis künstlicher neuronaler Netzwerke zur Vorhersage des Brennwertes und der Massenanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (Kapetanakis et al., 2021). Basierend auf zwei bis vier Eingangsparametern und zwei „hidden layers“ wird für jeden Zielparameter ein separates neuronales Netz mit jeweils einem Ergebnisparameter verwendet. Als „hidden layers“ werden dabei Berechnungsebenen bezeichnet, die zwischen der Eingabeebene und der Antwortebene liegen und daher „versteckt“ sind (Hagan et al., 2014). Als Datengrundlage für die Modelle nach Kapetanakis et al. (2021) dienen 100–120 Datensätze aus der Literatur zur HTC von Klärschlamm. Der Bestimmtheitsgrad  $R^2$  der Modelle liegt jeweils über 0,93, was auf eine sehr gute Korrelation hinweist.

Eine ähnliche Vorgehensweise wählten Ismail et al. (2019), die die Kohlenstoff- und Phosphorausbeute aus Geflügelmist für ein spezifisches Substrat in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit modellierten. Das Ergebnis des neuronalen Netzes ist quantitativ vergleichbar mit einem klassischen Regressionsmodell.

Neuronale Netze sind in der Lage, auch nicht direkt ersichtliche Korrelationen und Wechselwirkungen verschiedener Eingangsparameter auf die Produkteigenschaften vorauszusagen. Als Grundbedingung für



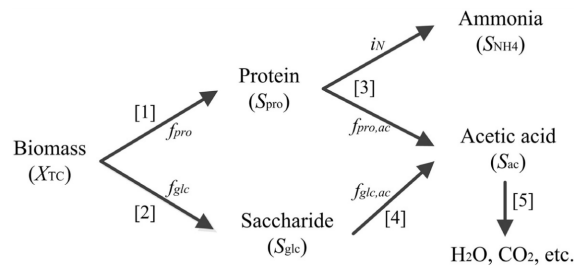


Abbildung 2.8.: Kinetisches Modell zur Klärschlamm-HTC; Abbildung aus Yin et al. (2015)

ein hochwertiges Modell ist ein umfangreicher und guter Trainingsdatensatz aus Realdaten notwendig. Prinzipiell wäre es auch möglich, durch Multi-Output-Netzwerke verschiedene Parameter durch ein Modell vorauszusagen.

Neuronale Netzwerke sind Black-Box-Modelle und fußen als solche nicht auf einer physikalischen Grundlage. Dies hat zur Folge, dass eine Extrapolation kaum möglich ist. Wie auch bei linearer Regressionen wird durch die neuronalen Netzwerke die Massenbilanz nicht zwangsweise gewahrt.

### Kinetische Modelle

Die kinetische Modellbeschreibung versucht die verschiedenen Konversionsschritte während der HTC durch Reaktionsgleichungen abzubilden. Abbildung 2.8 zeigt ein solches System aus Reaktionsgleichungen. Das kinetische Modell stellt sich demnach wie in Gleichung 2.9 dar, wobei  $X(t)$  ein zeitabhängiger Vektor der Konzentrationen ist. Der Reaktionskonstantenvektor  $k(T_{\text{HTC}})$  kann beispielsweise durch einen Arrhenius-Ansatz von der Reaktionstemperatur abhängig gemacht werden. Die Reaktionsordnung  $n$  wird im einfacheren Fall gleich 1 gesetzt. Die Anwendung höherer Reaktionsordnungen erlaubt zwar eine bessere Wiedergabe der Realität, gleichzeitig nimmt aber auch der Berechnungsaufwand deutlich zu. Daher ist für die Anwendung höherer Ordnungen ein robustes Reaktionsmodell erforderlich (Ischia und Fiori, 2020).

$$\frac{dX(t)}{dt} = k(T_{\text{HTC}}) \cdot X(t)^n \quad (2.9)$$

Ein Kinetikmodell erster Ordnung zur HTC von Klärschlamm liefert Yin et al. (2015). Wie in Abbildung 2.8 zu erkennen, besteht das Reaktionssystem aus fünf Reaktionen. Nach der Hydrolyse in die Makromoleküle Stärke und Proteine wird in Folgereaktionen Essigsäure als Platzhalter für gelöste Monomere gebildet. Als Nebenprodukt entsteht aus dem Proteinstickstoff Ammoniak. Der letztmögliche Reaktionsschritt beinhaltet die Zersetzung der Monomere in Wasser und Ammoniak. Die Versuchsgrundlage für ihre Versuche waren selbst durchgeführte Experimente. In guter Übereinstimmung mit den Messdaten beschreibt das Modell die Konversion der Biomasse zu den Intermediaten und Endprodukten.

Ein ähnliches kinetisches Modell für lignozelluläre landwirtschaftliche Reststoffe liefern Lucian et al. (2019). Deren Modell betrachtet ebenfalls fünf Reaktionen, wobei für das Substrat drei Reaktionspfade, in die Gasphase, die flüssige Phase oder in das Carbonisat möglich sind. Aus der Flüssigkeit kann die Organik wiederum zu Gas oder als sekundäres Carbonisat zu Feststoff reagieren. Mit Ausnahme der letztgenannten Reaktion sind alle erster Ordnung. Die sekundäre Carbonisatbildung via Aromatisierung oder

Polymerisation, (siehe Abbildung 2.6) wird an anderer Stelle mit einer temperaturabhängigen Ordnung zwischen 1,01 und 2,01 angesetzt (Kruse et al., 2012).

### Verfahrensmodellierung

Über Beschreibung der HTC hinausgehend existieren verschiedene Ansätze, diese in das Umfeld einer gesamten Verfahrensmodellierung einzubetten. Diese werden im Folgenden dargestellt.

Die energetische und stoffliche Bilanz einer HTC-Anlage inklusive Vorwärmung wurde durch Lucian und Fiori (2017) innerhalb eines in der Programmiersprache C# abgefassten Programms modelliert. Zur Beschreibung der Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Produkte wurden einfache lineare Regressionsgleichungen für die Gasausbeute, die Feststoffausbeute und den Anteil gelösten Kohlenstoffs aus Versuchsdaten abgeleitet. Weiterhin wurden die Energiebedarfe von Ventilatoren zur Carbonisatrocknung, von Substratmühlen, der mechanischen Entwässerung der Suspension und einer externen Methanstützfeuerung bilanziert. Anhand dieses Modells wurden Sensitivitätsanalysen durchgeführt.

Ein ähnliches Verfahrensmodell zur Biomasse-HTC als Vorstufe zur Vergasung findet sich bei Erlach et al. (2012). Das in AspenPlus simulierte Verfahren berücksichtigt keine Vorzerkleinerung der Biomasse und die Vorwärmung des Substrats erfolgt indirekt über Wärmeübertrager und direkt durch Zufuhr von Dampf aus der stufenweisen Entspannung der Produktsuspension. Die Stützfeuerung erfolgt indirekt über eine Methanfeuerung. Der Anlagenwirkungsgrad als Brennwertstrom in Relation zu den eingehenden Energieströmen beträgt 82 %.

Eine weitere HTC-Simulation von Klärschlamm in AspenPlus liefern Aragón-Briceño et al. (2020). Der Fokus dieser Simulation liegt in der energetischen Integration der HTC in Kombination mit einer Biogasproduktion aus dem Prozesswasser mit Variation des Klärschlamm-trockensubstanzgehalts. Die Produkte sind das Carbonisat sowie Strom und Wärme aus einem Heizkraftwerk, welches mit dem Faulgas einer Prozesswasserfaulung betrieben wird. Die mit experimentellen Daten unterfütterte Simulation legt nahe, dass eine hohe Feststoffbeladung der HTC von mindestens 0,1 g/g<sub>FM</sub> eine Nettoproduktion von Strom und Wärme ermöglicht. Insbesondere für die Wärmebilanz ist eine hohe Feststoffbeladung erstrebenswert.

Aus den hier beschriebenen Studien geht hervor, dass eine Vielzahl verschiedener Ansätze zur Modellierung der HTC existieren. Diese erstrecken sich von der Beschreibung einzelner Parameter aus einer Reaktionskinetik heraus bis hin zur Simulation gesamter Anlagenkonzepte. Eine Verbindung verschiedener Ansätze scheint insofern sinnvoll als dass auf diese Weise in einem Anlagenmodell eine detaillierte Beschreibung des wesentlichen Verfahrensschritts HTC berücksichtigt wird und gleichzeitig die stofflich-energetischen Ergebnisparameter der HTC in den Gesamtkontext einer Anlage eingeordnet werden.

## 3. Versuchsdurchführung

Die hier beschriebene Arbeit teilt sich in einen experimentellen und einem simulativ-modellierenden Teil. Die Vorgehensweise ist im Weiteren erläutert.

### 3.1. Experimentelle Vorgehensweise und Auswertung

Die Laborversuche wurden in zwei Teilpakete gegliedert. Die HTC-Versuchsreihe, beschrieben in Abschnitt 3.1.2, waren auf die Untersuchungen unterschiedlicher Einflussparameter während der HTC ausgerichtet. Dazu wurden verschiedene HTC-Parameter variiert und die Eigenschaften der HTC-Produkte analysiert.

Ab Abschnitt 3.1.3 ist die experimentelle Vorgehensweise zur Untersuchung verschiedener Parametereinflüsse innerhalb der Filtration der Carbonisatsuspension und der sauren Elution von Phosphor aus dem Carbonisat beschrieben. Die variierten Parameter bezogen sich hierbei auf Prozesseinstellungen im Anschluss an die HTC. Dazu wurden ebenfalls HTC-Batches erstellt, um entsprechendes Carbonisat für die nachgeschalteten Filtrations- und Elutionsversuche zu generieren.

Die angewandte Vorgehensweise zur HTC und die analytischen Verfahren sind in beiden Versuchsreihen identisch. Daher sind diese allgemein in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.6 geschildert.

#### 3.1.1. Verwendete Ausgangsmaterialien und Methodik zur HTC und Filtration

##### Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die HTC wurde Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage der Ausbaugröße 5 (200.000 EW) genutzt. Die Kläranlage nutzt Eisensalze zur Phosphatfällung in der Abwasserreinigung und setzt Co-Substrate aus der Lebensmittelindustrie in der Faulung ein (Simultan- und Nachfällung). In mehreren Chargen wurde entweder mechanisch entwässerter Schlamm mit einem Trockensubstanzgehalt (TS) von etwa 30 %<sub>FM</sub> oder thermisch getrockneter Schlamm mit einem TS von etwa 95 %<sub>FM</sub> genutzt. Die Chargen von jeweils 5 – 15 kg wurden luftdicht verpackt und bis zur weiteren Verwendung bei –22 °C gelagert. Tabelle 3.1 zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen Chargen. Deren Unterschiede sind durch saisonale und betriebliche Faktoren zu erklären. Bei Charge 5 erfolgte keine Elementaranalyse des ursprünglichen Klärschlammes.

##### Aufbau des Hochdruckreaktors

Die HTC-Experimente an Klärschlamm wurden in einem Hochdruckreaktor der Serie 4530 von Parr Instruments (USA) mit einem Innenvolumen von 2 l durchgeführt (Abbildung 3.1). Der Behälter und der Deckel des Reaktors bestanden aus dem Edelstahl 1.4401. Die Beheizung des Reaktors erfolgte über zwei

### 3. Versuchsdurchführung

Tabelle 3.1.: Zusammensetzung der Klärschlammchargen für die HTC-Versuche

Charge	TS	AG	w <sub>S</sub> (C)	w <sub>S</sub> (H)	w <sub>S</sub> (N)	w <sub>S</sub> (N)	w <sub>S</sub> (O)	w <sub>S</sub> (P)
	g/100 g <sub>FM</sub>							
1	30,2	49,3	28,3	4,2	3,5	0,8	16,6	4,3
2	32,8	47,3	27,2	4,1	3,9	0,8	18,4	5,1
3	28,1	40,1	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	3,9
4	100 <sup>a</sup>	37,7	30,2	4,7	4,5	1,3	21,5	2,8
5	29,1	37,5	Keine Elementaranalyse					

<sup>a</sup>Thermisch getrockneter Klärschlamm wurde im Labor vollgetrocknet.

Keramikheizbänder mit einer Leistung von je 1500 W vom Hersteller HKE-tec (Deutschland). Etwa ein Drittel des zylindrischen Behälters war mit einem äußeren Doppelmantel ausgestattet, in den über eine Magnetventilschaltung Kühlwasser geleitet werden konnte. Ein wandgängiger Ankerrührer mit Abstreifen aus Polytetrafluorethylen (PTFE), der durch einen 300 W starken Motor über eine Magnetkupplung angetrieben wurde, sorgte für die Durchmischung im Reaktorinneren. Um die Wärmeverluste an die Umgebung zu senken, war der Reaktor mit einem außerdem Dämmmantel ausgestattet. Die zulässigen Betriebsbedingungen lagen bei maximal 280 °C und 101 bar Absolutdruck. Die Dichtung zwischen dem Reaktorbehälter und dem Kopfteil erfolgte über eine PTFE-Flachringdichtung in einer dafür vorgesehenen Nut. Während der Reaktion wurden Behälter und Deckel durch eine zweiteilige Manschette mit sechs Schrauben fest und drucksicher verschlossen. Weiterhin verfügte der Reaktor über einen pneumatischen Hebemechanismus und konnte zur Entleerung geschwenkt werden.

Am Reaktorkopf waren weitere Anschlüsse und Sicherheitseinrichtungen verbaut. Eine redundante Druckabsicherung erfolgte über ein Sicherheitsventil, das bei maximalem Betriebsdruck öffnete und eine Berstscheibe mit einem Berstdruck von 131 bar. Ein Gasauslass über ein manuelles Ventil erlaubte die Entspannung des Innenbereichs. Der Gasauslass und die Drucksicherungselemente waren über Kupferrohre mit einem Entspannungsbehälter verbunden, über den das Prozessgas in die Außenluft abgeführt wurde. Eine weitere Verbindung über ein manuelles Ventil fungierte als Gaseinlass, das mit einer CO<sub>2</sub>-Gasversorgung mit einstellbarem Vordruck verbunden war.

Die Messtechnik umfasste zwei Thermoelemente des Typs J, einen elektrischen Drucksensor, ein analoges Manometer sowie eine Drehzahlmessung für den Rührer. Ein Thermoelement erfasste die Reaktorinnentemperatur, das andere die Außentemperatur zwischen Reaktoraußenwand und Heizband. Die beiden Temperatursensoren, die elektrische Druckmessung und die Drehzahlmessung dienten als Eingangsgrößen für eine Prozesskontrolleinheit (Parr Process Controller 4875), die wiederum mit einem PC verbunden war. Diese Messgrößen wurden aufgezeichnet und als Eingangsgrößen eines Reglersystems genutzt. Die PID-Regelung für die Temperatur nutzte die Reaktorinnentemperatur als Eingangsgröße und steuerte Leistungsabgabe an die Heizbänder in Prozent der Maximalleistung und die Öffnung des Kühlwassermagnetventils an. Die Regelung der Rührerdrehzahl erfolgte über die Motorleistung und der Drehzahlmessung als Eingangsgröße. Als weitere Sicherheitseinrichtung war eine Sicherheitstemperaturabschaltung implementiert, die bei Überschreitung der Maximaltemperatur die Heizleistung auf Null setzte und die Kühlwasserversorgung öffnete. Die weiteren Messgrößen dienten keiner Regelungsstrate-

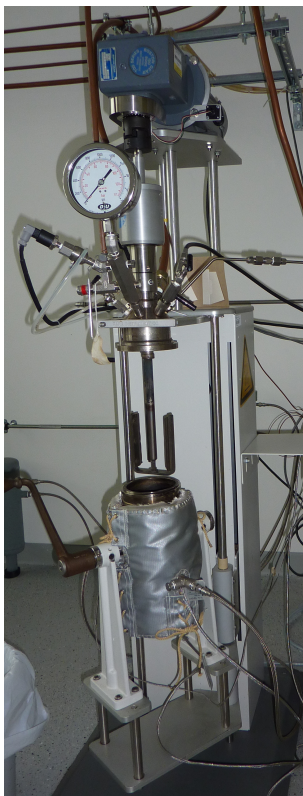


Abbildung 3.1.: Verwendeter Hochdruckreaktor mit 21 Innenvolumen

gie. Über die Software „CALgrafix“ der Firma West Control Solutions (USA) war es möglich, Verläufe für die Solltemperatur und -drehzahl vorzugeben oder diese statisch einzustellen.

### **Durchführung der hydrothermalen Carbonisierung**

Die Durchführung der HTC mit dem oben beschriebenen Reaktor ist generell für alle Versuchsreihen identisch und wird im Weiteren allgemein beschrieben.

Als Substrat diente Klärschlamm mit zusätzlicher wässriger Phase mit einem resultierenden Trockensubstanzgehalt von 0,10–0,30 g/g<sub>FM</sub>. Der Klärschlamm wurde tags zuvor dem Gefrierschrank entnommen und taute bei Raumtemperatur auf. Die wässrige Phase war in der Regel deionisiertes Wasser, teilweise wurde auch rezirkuliertes Prozesswasser oder verdünnte Schwefelsäure eingesetzt. Die Gesamtmasse an Feuchtsubstanz lag bei maximal 1,5 kg, in der Regel jedoch bei 680–750 g. Die geringere Befüllung des Reaktors gewährte ein größeres Volumen für entstehende Gase und damit verbunden einen geringeren Druckanstieg. Außerdem wurde damit weniger frisches Substrat pro Durchlauf benötigt.

Nach Befüllung des Reaktors wurde der Reaktor geschlossen und langsam mit etwa 20 Upm (Umdrehungen pro Minute) gerührt. Um Sauerstoff aus dem Reaktor zu entfernen, wurde der Gasbereich im Reaktor mehrmals mit CO<sub>2</sub> gespült. Zuletzt wurde der Reaktor entweder mit einem CO<sub>2</sub>-Überdruck beaufschlagt oder auf Umgebungsdruck eingestellt. Während der Reaktion waren sämtliche Anschlüsse geschlossen, das heißt der Reaktionsdruck stellte sich entsprechend der Reaktionsbedingungen ein. Die Rührerdrehzahl betrug während der Versuche stets 80 Upm.

### 3. Versuchsdurchführung

Anschließend wurde der Reaktor mit einer Heizrate von etwa 8 K/min auf die Solltemperatur  $T_{\text{HTC}}$  aufgeheizt, die für eine vorgegebene Haltezeit  $\tau_{\text{HTC}}$  gehalten wurde, wobei der Beginn durch den Zeitpunkt definiert wurde, in dem die Innentemperatur erstmals den Wert  $T_{\text{HTC}} - 10\text{K}$  erreichte. Aufgrund der thermischen Trägheit des Reaktors stellte sich teilweise in den ersten 30 min der Reaktion eine Temperaturschwingung von  $\pm 10\text{K}$  um die Solltemperatur ein. Nach dem Abklingen der Schwingungen wurde in der Regel eine sehr stabile Innentemperatur mit einer Temperaturabweichung unter  $\pm 1\text{K}$  erreicht.

Nach Ablauf der Haltezeit wurde die Solltemperatur gemäß des eingestellten Programms auf  $30^\circ\text{C}$  gesenkt. Durch die Wasserkühlung sank die Reaktorinnentemperatur innerhalb von fünf Minuten unter  $150^\circ\text{C}$ , womit die HTC-Reaktion rasch abgebrochen wurde. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde der Reaktor über den Gasauslass entspannt. Davon abweichend wurde in einigen Versuchen zu diesem Zeitpunkt nochmals  $\text{CO}_2$  zugeführt, bis ein absoluter Innendruck von 11 bar erreicht wurde. Dieser Innendruck wurde für weitere 60 min durch ein vorgeschaltetes Drosselventil gehalten. Die Rührerdrehzahl wurde währenddessen auf 130 Upm erhöht, um den Gas-Flüssigkeits-Phasenübergang zu erleichtern. Anschließend wurde auch bei diesen Versuchen der Reaktor entspannt.

Nach Öffnung des Reaktors wurde die Produktsuspension möglichst vollständig entnommen und gewogen. Verluste traten durch die Überführung in einen Sammelbehälter und durch die Gasproduktion während der Reaktion auf. Abhängig von den Reaktionsbedingungen machten die Verluste an Feuchsubstanz bis zu 6,5 % auf. Im Anschluss wurde die Suspension entweder direkt weiter behandelt oder bei  $4^\circ\text{C}$  zwischengelagert. Das weitere Verfahren unterschied sich für die verschiedenen Versuchsreihen.

#### **Eingesetzte Filtrationsverfahren**

Im Zuge der HTC-Versuche wurden zwei verschiedene Filtrationsverfahren eingesetzt. Zu Beginn der Untersuchungen erfolgt die Phasenseparation unter Verwendung einer Saugfiltration mit Büchnertrichter. In den folgenden Experimenten wurde diese durch eine Druckfiltration ersetzt. Die Druckfiltrationsanlage war temperierbar, arbeitete mit bis zu 6 bar Druckunterschied, erlaubte eine normgerechte Bestimmung von Filtrationswiderständen und ermöglichte eine zeitlich aufgelöste Erfassung der Filtrationsdauer. Auf den Einsatz von Filterhilfsmitteln zur Verbesserung der Entwässerung wurde verzichtet, um die Zusammensetzung des Prozesswassers und des Carbonisats nicht zu verändern.

Bei der Saugfiltration wurde ein Büchnertrichter mit einem phosphatfreiem Filterpapier vom Durchmesser von 130 mm eingesetzt. Das komplette Substrat aus einem HTC-Batch wurde in einem Durchlauf filtriert. Durch den Kompressor, der an die Saugflasche angeschlossen war, wurde filtratseitig ein Absolutdruck von 100 mbar eingestellt. Die Saugfiltration wurde beendet, sobald hörbar Luft durch auftretende Risse im Filterkuchen strömte.

Die Druckfiltration erfolgte in einem sogenannten Taschenmessgerät der Firma BHS Sonthofen (Deutschland), das vornehmlich auf Messungen gemäß VDI-Richtlinie 2762 ausgelegt ist (VDI, 2010). Abbildung 3.2 zeigt schematisch den Filterversuchsaufbau.

Die Hauptkomponenten der Filteranlage sind ein doppelwandiger, zylindrischer Mittelteil, ein lösbares Bodenteil und ein lösbares Kopfteil. Das kreisförmige Filtermedium wurde zwischen Boden- und Zylinderteil eingeklemmt und über eine umlaufende Dichtung nach außen hin abgedichtet. Der Innenraum der Filteranlage war mit maximal 300 ml Suspension befüllbar. Die aktive Filterfläche betrug  $20\text{ cm}^2$ . Die Filterstützplatte diente der mechanischen Stabilisierung des Filtermediums. Am Auslass des Bodenteils war

ein Kugelhahn für den Filtratauslass montiert. Das Kopfteil zeigte über ein Manometer den Innendruck der Filteranlage und war mit einem Druckluftanschluss verbunden, über den der Differenzdruck für die Filtration bereitgestellt wurde. In der Gasleitung war eine auf 50 mbar genau justierbare Druckeinstellung und ein weiterer Kugelhahn verbaut. Der Sammelbehälter für das Filtrat unter der Filteranlage befand sich auf einer Sartorius CP 2202 S Laborwaage (Deutschland) mit einer Auflösung von 0,01 g, die mit einem PC verbunden war. Das Boden- und das Mittelteil waren mit einem externen Temperierkreislauf verbunden, wobei ein Lauda ECO E4 Wärmethermostat (Deutschland) die Temperierung des zirkulierenden Mediums übernahm. Um Wärmeverluste nach außen zu vermeiden, waren die Thermoleitungen ebenso wie die Filteranlage in Dämmmaterial gekleidet.

Die Filtration selbst wurde folgendermaßen durchgeführt: Falls erforderlich wurde die Filteranlage über das Heizmedium auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Die Druckgasversorgung wurde geöffnet und auf den gewünschten Solldruck justiert. Der bereitgestellte Differenzdruck für die Filtration betrug in der Regel 1 bar. Anschließend wurde das Filtermedium eingesetzt und das Bodenteil fixiert. Nachdem die Carbonisatsuspension kräftig durchmischt worden war, wurde eine Teilprobe der Suspension abgewogen und in die Filteranlage gefüllt. Durch Öffnung der Kugelhähne am Filtratauslass und der Gaszufuhr wurde die Filtration gestartet. Auf dem PC wurde die Filtratmasse mit einer zeitlichen Auflösung von 0,2 s aufgezeichnet. Das Ende der Filtration war erreicht, sobald hörbar Luft durch den Filterkuchen strömte. Der entwässerte Filterkuchen wurde sofort entnommen, gewogen und getrocknet.

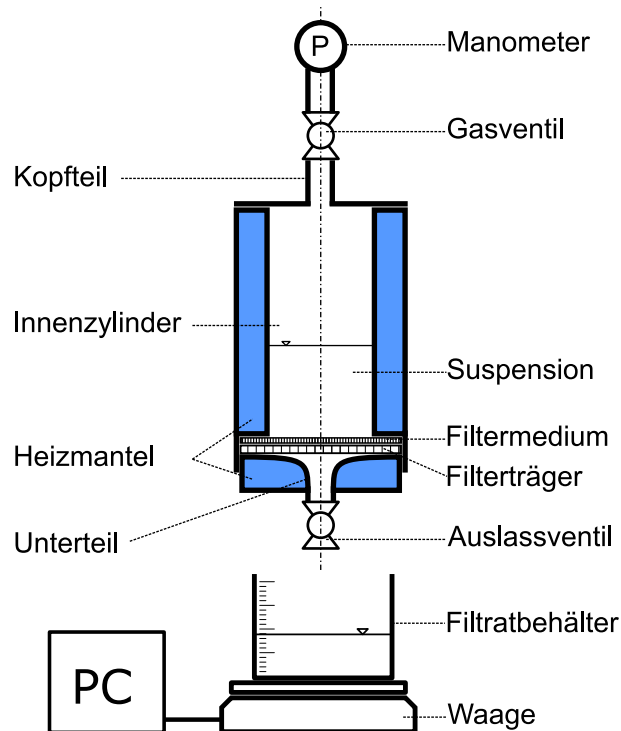


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Druckfilteranlage

Die Filteranlage diente über die reine Filtration hinaus für Versuche zur Kuchenwäsche und sauren Elution, die im Abschnitt 3.1.3 beschrieben sind. Die Vorgehensweise ähnelte der einfachen Filtration. Allerdings wurde der Filterkuchen in der Filteranlage belassen und stattdessen die Filteranlage vorsichtig mit Wasser zur Kuchenwäsche oder dem Eluenten befüllt. Die Waschlösungen und Eluate wurden in

### 3. Versuchsdurchführung

ihrem Massenstrom aufgezeichnet und gesammelt. Anschließend wurde auch in diesen Versuchen der Filterkuchen entnommen, gewogen und getrocknet.

Als Filtermittel kamen polymerische Gewebefilter mit einer nominellen Partikeldurchlässigkeit bis 20  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Da der Filtrationswiderstand vornehmlich durch die Durchströmung des Filterkuchens, nicht des Filtermediums limitiert war, wurde das Filtermedium mehrmals verwendet und zwischen den einzelnen Anwendungen mit Wasser gereinigt. Bei den Elutionsversuchen wurden Papierfilter des Typs MN 1640 we von Macherey-Nagel (Deutschland) eingesetzt und jeweils einmal verwendet.

#### 3.1.2. Übersicht über HTC-Versuchsreihen

Die Verfahrensparameter der HTC wurden innerhalb von vier Versuchsreihen untersucht. Eine Übersicht dazu gibt Tabelle 3.2. Im Weiteren wird die Versuchsplanung und die Vorgehensweise innerhalb der Versuchsreihen näher erläutert. Die Charge verweist auf die verwendeten Klärschlämme gemäß Tabelle 3.1.

Tabelle 3.2.: Überblick der Versuchsreihen zu HTC-Parametern

	HP1	HP2	HS	HTS
Klärschlammcharge	1+2	3	3	4
Variablen	$T_{\text{HTC}}$ , $\tau_{\text{HTC}}$ , CO <sub>2</sub> -Zugabe	$T_{\text{HTC}}$ , $\tau_{\text{HTC}}$ , CO <sub>2</sub> -Zugabe, PW-Rezirkulation	CO <sub>2</sub> -Zugabe, Schwefelsäure als wässrige Phase	TS <sub>0</sub>
$\vartheta_{\text{HTC}}$	180 – 280 °C	180 – 230 °C	230 °C	230 °C
$\tau_{\text{HTC}}$	60 – 360 min	60 – 210 min	210 min	210 min
TS <sub>0</sub>	21,0 ± 0,8 %	19,2 ± 1,5 %	16,9 ± 0,9 %	10 – 30 %

#### Versuchsreihe HP1

Die Versuchsreihe HP1 war als statistischer Versuchsplan mit zwei numerischen und einem kategorischen Faktor in Form eines regulären Central Composite Design (CCD) konzipiert (vgl. Abschnitt 3.1.4). Die numerischen Variablen umfassten die Temperatur  $\vartheta_{\text{HTC}}$  von 180 – 280 °C und die Reaktionszeit  $\tau_{\text{HTC}}$  von 60 – 360 min. Die genannten Werte entsprechen den Extremwerten der Sternpunkte. Die kategorische Einflussgröße war die Beaufschlagung des Reaktors mit CO<sub>2</sub> bei 11 bar Absolutdruck, wobei die Zugabe entweder nicht (Variante A), vor dem Aufheizen (Variante B) oder nach dem Aufheizen (Variante C) erfolgte (siehe Abschnitt 3.1.1). Der Zentralpunkt bei 230 °C und 210 min wurde für jeden kategorischen Faktor fünf mal wiederholt, die außenliegenden Eck- und Sternpunkte wurden jeweils einfach durchgeführt. Daraus ergaben sich fünf Versuche für den Zentralpunkt und je vier Stern- und Eckpunkte je kategorischer Einstellung. Die Gesamtzahl der Einzelversuche beträgt somit  $3 \cdot (5 + 4 + 4) = 39$ .

Als Ausgangsmaterial wurde mechanisch entwässerter Klärschlamm der Chargen 1 und 2 eingesetzt (Tabelle 3.1). Pro Versuch wurden 500 g des entwässerten Faulschlammes mit 250 g deionisiertem Wasser als Substratgemisch verwendet.



Die Filtration der Carbonisatsuspension erfolgte bei dieser Versuchsreihe mittels Saugfiltration. Folgende Größen wurden gemäß der Abschnitte 3.1.5 und 3.1.6 analytisch bestimmt: Trockensubstanzgehalt, Aschegehalt, organische Feststoffzusammensetzung, Brennwert, chemischer Sauerstoffbedarf, pH-Wert und Phosphatkonzentration im Feststoff und Prozesswasser. Die Phosphatkonzentration wurde mit der photometrischen Methode analysiert.

Zusätzlich zu den genannten Werten wurden der Reaktordruck während der Reaktion  $p_{\text{HTC}}$  und nach Abkühlung auf 30 °C ( $p_{\text{F}}$ ) ermittelt und für die weitere Modellbildung eingesetzt.

Für alle erfassten Parameter wurden empirische, polynomische Korrelationen zwischen den Eingangs- und Ausgangsparametern abgeleitet. Dabei wurden in der Auswertung nur Faktoren mit einem Signifikanzniveau über 0,05 berücksichtigt, soweit sie nicht hierarchisch notwendig waren. Teile der Ergebnisse aus Versuchsreihe HP1 wurden durch den Autor bereits publiziert (Waldmüller und Gaderer, 2018).

#### **Versuchsreihe HP2**

Die Versuchsreihe HP2 folgte wie HP1 einem statistischen Versuchsplan, genauer einem vollfaktoriellen 2-Level-Design mit vier Parametern ohne Wiederholung. Jede Kombination des Versuchsplans wurde einmal durchgeführt, somit betrug die Gesamtversuchszahl  $2^4 = 16$ . Im Vergleich zu Versuchsreihe HP1 wurde als zusätzlicher Parameter die Rezirkulation von Prozesswasser eingeführt.

Das HTC-Substratgemisch bestand aus 480 g entwässertem Klärschlamm der Charge 3 und 220 g zusätzlicher wässriger Phase. Bei Versuchen ohne Rezirkulation war die wässrige Phase deionisiertes Wasser, mit Rezirkulation wurde Prozesswasser aus einem Versuch ohne Rezirkulation mit ansonsten identischen Parametern verwendet. Dies stellte dementsprechend eine Einschränkung für die randomisierte Versuchsreihenfolge dar.

Die gewählten Einstellungen für Temperatur und Reaktionszeit lagen bei 180 °C und 230 °C sowie 60 min und 210 min. In den Experimenten mit CO<sub>2</sub>-Zugabe wurde ein Absolutdruck von 31 bar vor Versuchsbeginn zugegeben. Die anschließende Fest-Flüssigseparation erfolgte durch Druckfiltration.

Zur Charakterisierung des Carbonisats und des Klärschlammes als Referenz wurden sämtliche Analysen gemäß Abschnitt 3.1.6 angewandt. Zur Charakterisierung anorganischer Bestandteile der Feststoffe kam die Ionenchromatographie zum Einsatz. Die Prozesswasserproben wurden hinsichtlich chemischen Sauerstoffbedarfs, pH-Wert und anorganischer gelöster Komponenten untersucht.

#### **Versuchsreihe HS**

Die Versuchsreihe HS diente der Untersuchung des Einflusses von Schwefelsäure auf die HTC. Die Einsatzmengen und die Durchführung entsprachen weitestgehend der Reihe HP2. Bei allen Versuchen wurde als Reaktionsparameter 230 °C für 210 min gewählt. Es wurde CO<sub>2</sub> mit einem Absolutdruck von 31 bar nach der Abkühlung zugegeben und für 60 min bei 30 °C gehalten.

Das Substrat setzte sich aus 480 g entwässertem Klärschlamm der Charge 3 und 220 g wässriger Phase zusammen. Bei zwei Versuchen wurde als wässrige Phase deionisiertes Wasser eingesetzt, bei den anderen drei Versuchen wurde Schwefelsäure einer Konzentration von 1 mol/l hinzugegeben.

Es wurden dieselben analytischen Verfahren wie bei Versuchsreihe HP2 verwendet.

#### **Versuchsreihe HTS**

Der Einfluss des ursprünglichen Trockensubstanzgehalts wurde in der Versuchsreihe HTS betrachtet. Dazu wurden thermisch getrockneter Faulschlamm aus Charge 4 verwendet, der im Labortrockenschrank für 24 h weiter getrocknet wurde, um vollgetrocknetes Material zu generieren. Eine Beaufschlagung mit CO<sub>2</sub> fand nicht statt.

Als Substratgemisch wurde Klärschlamm und deionisiertes Wasser in einem Verhältnis eingesetzt, sodass der ursprüngliche TS<sub>0</sub> zu Versuchsbeginn bei 10, 20 und 30 % lag. Für jedes TS-Niveau wurden die Versuche zwei mal durchgeführt, so dass sich sechs Einzelversuche ergaben. Das Prozesswasser wurde durch Druckfiltration abgetrennt.

Die Feststoffcharakterisierung umfasste die Bestimmung des TS nach der Entwässerung, des Aschegehalts, der organischen Zusammensetzung und der anorganischen Bestandteile mittels Ionenchromatographie. Zusätzlich wurde der Eisengehalt bestimmt. In den Filtratproben wurden der pH-Wert, CSB, TOC, der gebundene Stickstoff und die Konzentration gelöster Kationen und Anionen via Ionenchromatographie ermittelt.

#### **3.1.3. Experimente zur oxalsauren Phosphorrücklösung aus Carbonisat**

##### **Zielsetzung und Vorbereitung der Substrate**

Im zweiten Teil der experimentellen Untersuchungen lag die Zielsetzung darin, das Filtrations- und Elutionsverhalten von Carbonisaten zu charakterisieren. In einer Versuchsreihe FH wurde der Einfluss von Filtrationstemperatur und Druckgradient auf die Druckfiltration von Carbonisatsuspensionen untersucht. Innerhalb der Versuchsreihe FOx wurde der Kuchenwiderstand und die Elutionseigenschaften bei einer sequentiellen Filtration und sauren Elution mit Oxalsäure untersucht. Zuletzt wurde eine Versuchsreihe FOP zur sequentiellen Elution und Filtration durchgeführt, bei der als eluierende Säure ein Gemisch aus Oxal- und Phosphorsäure genutzt wurde. Dabei wurde das Verhältnis der beiden Säuren variiert.

Einen Überblick über die Versuchsbedingungen gibt Tabelle 3.3.

##### **Versuchsreihe zu Filtrationstemperatur und -druck FH**

Um den Einfluss der Filtrationstemperatur  $T_{\text{Fil}}$  und des Differenzdrucks  $\Delta p_{\text{Fil}}$  auf die Filtration zu untersuchen, wurde ein vollfaktorierter Versuchsplan mit drei Temperaturniveaus und zwei Druckniveaus konfiguriert. Die erfassten Zielgrößen waren der Trockensubstanzgehalt des entwässerten Carbonisats und die Filtrationswiderstände.

Zur Bereitstellung von Carbonisatsuspension wurden zwei Batches mit jeweils 1000 g entwässertem Klärschlamm der Charge 3 mit 500 g Wasser bei 230 °C für 150 min durchgeführt und die beiden Batches miteinander vermischt.

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie unter Abschnitt 3.1.1 erläutert. Die gewählten Filtertemperaturen waren 20 °C, 40 °C und 60 °C und die Filtrationsdrücke 1 bar und 3 bar. Für jede Kombination aus Druck und Temperatur wurden drei Versuche durchgeführt. Es wurden jeweils 100 g Suspension je Versuchsdurchlauf eingesetzt. Das Filtermittel bestand aus einem Polypropylengewebe mit einer nominellen Porenweite von 20 µm.

Tabelle 3.3.: Überblick zu den Parametern der Versuchsreihen zur Filtration und sauren Elution

Versuchsreihe		FH	FOx	FOP
KS-Charge	-	3	5	5
$\vartheta_{\text{Fil}}$	°C	230	230	230
$\tau_{\text{HTC}}$	min	150	150	150
$\text{TS}_{0,\text{HTC}}$	g/100 g <sub>FM</sub>	18,7 ± 0,3	19,4 ± 0,3	19,4 ± 0,3
Variablen	-	$\Delta p_{\text{Fil}}, T_{\text{Fil}}$	$c_{\text{L0}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	$c_{\text{L0}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$ $c_{\text{L0}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$
$\vartheta_{\text{Fil}}$	°C	20 – 60	40	40
$\Delta p_{\text{Fil}}$	bar	1 – 3	0,5	0,5
$\text{TS}_{0,\text{Fil}}$	g/100 g <sub>FM</sub>	16,4 ± 0,7	11,2 ± 0,1	11,2 ± 0,1
$m_{0,\text{Fil}}$	g <sub>FM</sub>	100	25	25
Filter	-	Polypropylen-Gewebe, Porenweite 20 µm	Papierfilter Mn1640we	Papierfilter Mn1640we
$m_{\text{L0}}$	g	-	2 x 40	2 x 40
$c_{\text{L0}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	g/l	-	18 – 72	72 – 18
$c_{\text{L0}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	g/l	-	0	0 – 56

Von analytischer Seite wurde nur der Trockensubstanzgehalt des produzierten Filterkuchens erfasst. Auf Basis der erfassten Filtratmassenströme wurden die Filtrationswiderstände des Filterkuchens und -mediums ausgewertet.

### Versuchsreihe zur Filtration und oxalsauren Elution FOx

Im Zuge der Versuchsreihe FOx wurde eine fünfstufige Prozedur zur Filtration, Kuchenwäsche, Elution und neuerlichen Kuchenwäsche durchgeführt. Als variabler Parameter wurden unterschiedliche Konzentrationen an Oxalsäure eingesetzt.

Das ursprüngliche Carbonisatsuspension wurde in einem HTC-Batch aus 1000 g entwässertem Klärschlamm der Charge 5 und 500 g deionisiertem Wasser generiert. Die HTC wurde ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C für 150 min durchgeführt. Vor Beginn der Filtrations- und Elutionsversuche wurden wässrige Oxalsäurelösungen (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) der Konzentrationen 18, 36 und 72 g/l hergestellt, was einer molaren Konzentration von 0,2, 0,4 und 0,8 mol/l entspricht. Dazu wurde die entsprechende Masse an festem Oxalsäuredihydrat (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) vom Lieferanten CarlRoth (Deutschland) in analytischer Reinheit unter ständigem Rühren in deionisiertem Wasser gelöst.

Die Filtration, Kuchenwäsche und Elution wurden bei 40 °C durchgeführt. Dazu wurde vor Versuchsbeginn die Filterapparatur auf Betriebstemperatur gebracht und alle verwendeten Medien in einem externen Wasserbad auf 40 °C temperiert.

Zur Druckfiltration wurde die Apparatur und Vorgehensweise genutzt, die in Abschnitt 3.1.1 beschrieben ist. Die Abfolge der fünf Versuchsschritte ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Als Filtermedium wurde jeweils ein neuer MN 1640we Papierfilter von Machery-Nagel (Deutschland) mit einem Durchmesser von 55 mm eingesetzt. In der Versuchsabfolge wurden jeweils 25 ± 0,5 g der Suspension in die Filterapparatur gefüllt und filtriert. Anschließend wurde der Kuchen mit 40 g deionisiertem Wasser gewaschen. Die Elution erfolgte in zwei Schritten mit jeweils 40 g Oxalsäurelösung, wobei innerhalb eines Einzelversuchs die Konzentration in beiden Schritten identisch war. Zuletzt wurde der Filterkuchen nochmals mit deio-

### 3. Versuchsdurchführung

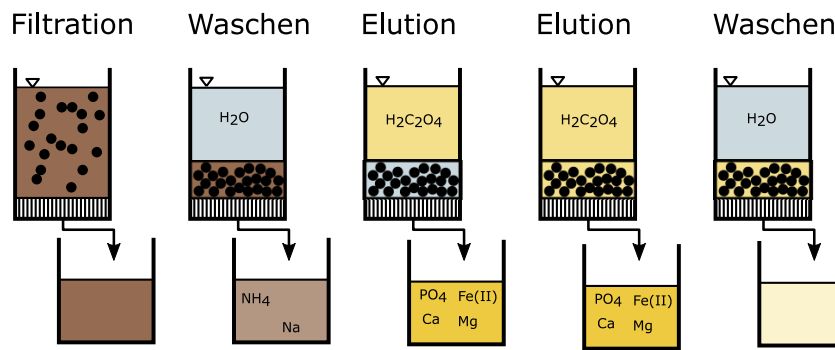


Abbildung 3.3.: Versuchsdurchführung bei der sequentiellen Filtration und sauren Elution, Abbildung nach Waldmüller et al. (2021)

nisierem Wasser gewaschen. Die Filtration und Elution wurden mit einem Differenzdruck von 0,5 bar betrieben, die Kuchenwäsche mit 2,0 bar. Über die Waage wurde die Masse an Filtrat, Waschwasser und Eluat innerhalb des jeweiligen Schritts gesammelt und der Verlauf aufgezeichnet, bis ein Durchdringen von Luft akustisch wahrnehmbar war.

Die Eluate wurden für 72 h bei Raumtemperatur gelagert, in denen bereits nach mehreren Minuten ein gelblicher Niederschlag in den Proben festgestellt wurde. Der Feststoff wurde durch Vakuumfiltration mit einem Büchnertrichter auf einem vorab getrockneten und gewogenen, phosphatfreien Papierfilter abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend inklusive Filter bei 85 °C im Vakuumtrockenschrank von Wasser befreit und nochmals gewogen. Durch die Massendifferenz wurde die Masse an Niederschlag berechnet.

Diese Prozedur wurde für jede Konzentration an Oxalsäure vier mal durchgeführt. Fünf zusätzliche Referenzexperimente ohne Elution dienen zur Charakterisierung des Carbonisats und bestanden lediglich aus der Filtration und ersten Kuchenwäsche.

Die Filterkuchen wurden unter Anwendung aller in Abschnitt 3.1.5 genannten Verfahren charakterisiert. Zur Untersuchung der flüssigen Proben, insbesondere der Eluate erfolgte die pH-Wertbestimmung, die photometrische Bestimmung an gelöstem Eisen und die Kationen- und Anionenchromatographie. Für die weitere Charakterisierung des Niederschlags wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) eingesetzt.

Des Weiteren wurden 5 ml des filtrierte Eluats mit 2 ml einer wässrigen Lösung von 25 g/l Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , analytische Reinheit) gemischt, wobei letzteres als Reduktionsmittel für die Reduktion von Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen diente. Nach 72 h wurde hier ein sekundärer Niederschlag gefunden, der analog zum primären Niederschlag untersucht wurde.

#### Versuche zur Filtration und Elution mit Oxal- und Phosphorsäure FOP

Die Versuchsreihe FOP war in der Vorgehensweise weitgehend identisch zu FOx. Es wurde auch dieselbe Carbonisatsuspension eingesetzt. Der Hauptunterschied bestand im verwendeten Eluenten. Es wurde jeweils eine Säurekonzentration von 72 g/l eingesetzt, was der maximalen Konzentration aus Versuchsreihe FOx entspricht. Allerdings kam ein Gemisch von Oxalsäure und Phosphorsäure zum Einsatz. Die verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen waren 0, 6, 18, 36 und 54 g/l. Dementsprechend betrug die

Oxalsäurekonzentration 72, 66, 54, 36 und 18 g/l. Es wurden je Phosphorsäurekonzentration zwei oder drei Versuche durchgeführt, ehe die Suspension aufgebraucht war.

In der Vorgehensweise unterschied sich die Versuchsreihe FOP von FOx in drei Punkten:

- Im ersten Waschschrift wurde statt deionisiertem Wasser eine Natriumchloridlösung der Konzentration 40 g/l verwendet, um die Waschzeit zu verkürzen.
- Die Elution wurde kurz vor Luftdurchbruch durch den Filterkuchen abgebrochen, um Trockenrisbildung zu vermeiden.
- Der zweite Waschschrift erfolgte mit 80 g deionisiertem Wasser mit 0,5 bar Druckunterschied, um einer gleichmäßigeren und gründlicheren Kuchenwäsche zu erreichen.

### Berechnung des Widerstands der Filtration

Zur Quantifizierung der Filtrationseigenschaften einer Kuchenfiltration dient die VDI-Richtlinie 2762 Teil 2, die auch hier verwendet wurde (VDI, 2010). Im Weiteren wird die Vorgehensweise hierzu erläutert.

Der Filtermittelwiderstand  $R_M$  der Dimension  $1/m$  und der höhenspezifische Filterkuchenkuchenwiderstand  $\alpha_H$  in  $1/m^2$  wurde mittelbar aus dem Achsenabschnitt B und einer Steigung A nach Gleichung 3.1 bestimmt. Darin ist  $m_F(t)$  die Filtratmasse zum Zeitpunkt t. Die weiteren Größen sind die dynamische Viskosität  $\eta$  und Dichte  $\rho_F$  des Filtrats, die Filterfläche  $A_{Fil}$  und das Volumenverhältnis von feuchtem Filterkuchen zu Filtrat  $\kappa_{Fil}$ . Die Werte der dynamischen Viskosität und der Filtratdichte wurden gemäß Viskositäts- und Dichtemessungen zu  $960 \mu\text{Pas}$  und  $1006 \text{ kg/m}^3$  bestimmt (Liefeldt, 2020).

Durch Umstellung der Korrelationen für A und B nach Gleichung 3.2 und 3.3 wurden die beiden gesuchten Größen  $R_M$  und  $\alpha_H$  ermittelt.

$$\frac{t}{m_F(t)} = \frac{\kappa_{Fil} \cdot \eta \cdot \alpha_H}{2 \cdot A_{Fil}^2 \cdot \Delta p_{Fil} \cdot \rho_F^2} \cdot m_F(t) + \frac{R_M \cdot \eta}{A_{Fil} \cdot \Delta p_{Fil} \cdot \rho_F} = A \cdot m_F(t) + B \quad (3.1)$$

$$\alpha_H = A \cdot \frac{2A_{Fil}^2 \cdot \Delta p_{Fil} \cdot \rho_F^2}{\kappa_{Fil} \cdot \eta} \quad (3.2)$$

$$R_M = B \cdot \frac{A \cdot \Delta p_{Fil} \cdot \rho_F}{\eta} \quad (3.3)$$

Unter Berücksichtigung der feuchten Kuchenhöhe zum Filtrationsende H wurde das Verhältnis des absoluten Kuchenwiderstands  $R_K$  und Filtermittelwiderstands  $R_M$  gemäß Gleichung 3.4 abgeleitet. Die Kuchenhöhe wurde entweder direkt nach der Filtration mit einem Messschieber bestimmt oder unter Zuhilfenahme der Dichte des feuchten Kuchens  $\rho_{WC}$  aus Gleichung 3.5 ermittelt.  $m_{WC}$  steht dabei für die Masse des feuchten Filterkuchens.

$$\frac{R_K}{R_M} = \frac{H \cdot \alpha_H}{R_M} \quad (3.4)$$

$$H = \frac{m_{WC}}{\rho_{WC} \cdot A_{Fil}} \quad (3.5)$$

### 3.1.4. Statistische Versuchsplanung und Auswertung

#### Statistische Auswertung der Versuche

In den Versuchsreihen HP1, HP2 und FH wurden statistische Versuchspläne genutzt und teilweise empirische Modelle abgeleitet. Ziel war die Untersuchung mehrerer Einflussfaktoren mit Berücksichtigung von eventuellen Wechselwirkungen. Im Weiteren wird die Erstellung der Versuchspläne und deren Auswertung erläutert.

Für die statistische Versuchsplanung und die anschließende Auswertung wurde die Software OriginPro der OriginLab Corporation mit dem Add-in „Design of Experiments“ genutzt.

In den Versuchsreihen HP2 und FH wurde im Zuge der statistischen Versuchsplanung („Design of Experimentes“, DoE) ein vollfaktorielles Design gewählt. Damit wurde jede Kombination der Eingangsparameter durch Versuche abgedeckt. Die Gesamtversuchsanzahl  $n$  ergibt sich gemäß Gleichung 3.6. Darin sind  $r$  die Wiederholungen je Parameterkombination,  $k$  die Anzahl der Eingangsparameter und  $l_i$  die Anzahl der Niveaus des Parameters  $i$ .

$$n = r \cdot \sum_{i=1}^k l_i \quad (3.6)$$

In der Versuchsreihe HP1 wurde ein rotierbares CCD als Versuchsplan gewählt. Die Verteilung der numerischen Parameter ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Bei den Versuchspunkten werden der Zentralpunkt, die Eckpunkte und die Sternpunkte unterschieden. Die Parameterlevel wurden linear skaliert, sodass die Eckpunkte die Parametereinstellungen die Koordinatenwerte  $\pm 1$  annahmen. Die Sternpunkte liegen vom Zentralpunkt in der skalierten Darstellung ebenso weit entfernt wie die Eckpunkte. Die Skalierung bringt Vorteile für die folgende Varianzanalyse der Ergebnisse. Die Koordinatenwerte ergeben sich hieraus zu  $\pm \sqrt{k_{\text{num}}}$ , mit  $k_{\text{num}}$  als Anzahl der numerischen Parameter.

Zur Abschätzung des statistischen Fehlers und zur genaueren Bestimmung des Zentralpunkts wird bei einem CCD der Zentralpunkt mehrmals mit der Anzahl  $n_0$  wiederholt. Im vorliegenden Fall wurde das CCD mit einem kategorischen Faktor erweitert. Mit der Anzahl der verschiedenen Einstellungen des kategorischen Faktors  $l_{\text{kat}}$  ergibt sich die Gesamtversuchszahl nach Gleichung 3.7. (Otto, 2017)

$$r = l_{\text{kat}} \cdot \left( 2^{k_{\text{num}}} + 2k_{\text{num}} + n_0 \right) \quad (3.7)$$

Die verwendeten Versuchspläne wurden, soweit möglich, randomisiert, also die Einzelversuche in zufälliger Reihenfolge durchgeführt, um den Einfluss eines systematischen Fehlers zu minimieren.

Zur Regression der analysierten Ergebnisse wurden empirische Polynomgleichungen maximal 2. Grades gebildet, die von den Eingangsparametern abhingen. Die Struktur der Polynome ist in Gleichung 3.8 ersichtlich. Darin ist  $\hat{y}$  der Modellschätzwert für die analysierten Parameter,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  und  $\beta_{ij}$  sind empirische Faktoren und  $x_i$  bzw.  $x_j$  sind die skalierten Eingangsvariablen. Die Gleichung zeigt, dass nur Wechselwirkungen zwischen maximal zwei Faktoren berücksichtigt wurden. Der quadratische Term  $\beta_{ii}$  wurde nur verwendet, falls im Versuchsdesign mindestens drei verschiedene Niveaus für die jeweilige Eingangsvariable  $i$  vorlagen.

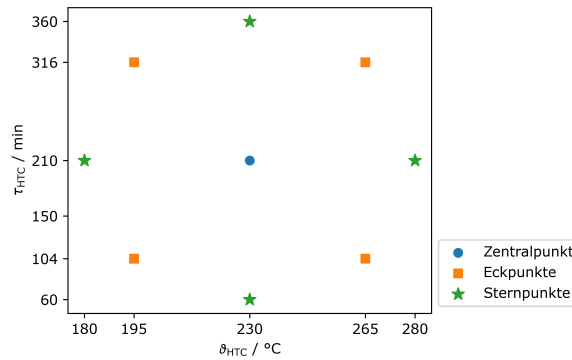


Abbildung 3.4.: Verteilung der Versuchsparameter des Central Composite Design nach Reaktionszeit und Reaktionstemperatur

Nicht signifikante Parameter wurden infolge der Varianzanalyse aus dem Modell gestrichen. Soweit keine signifikanten Faktoren gefunden wurden, wurde das Modell komplett verworfen und durch den Mittelwert aller Messungen ersetzt. Falls eine Modellgleichung abgeleitet wurde, wurde diese in die nicht parametrisierte Form überführt.

$$\hat{y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j=1}^n \sum_{i < j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.8)$$

### Varianzanalyse

Zur Modellbewertung wurde die multivariate Varianzanalyse („Analysis of Variance“, ANOVA) eingesetzt. Die Vorgehensweise folgte dabei der Beschreibung nach Siebertz et al. (2010), Kapitel 4. Die Berechnung ist im Folgenden erläutert. Die Parameterreduktion erfolgte nach einem iterativen Verfahren.

1. Die Fit-Parameter  $\beta$  wurden so angepasst, dass die Fehlerquadratsumme des Modells MFS minimal wurde (Gleichung 3.9). Im ersten Durchlauf wurden alle plausiblen Fit-Parameter berücksichtigt. Darin sind  $y_i$  die jeweiligen Messwerte und  $\hat{y}_i$  die dazugehörigen Modellwerte.

$$\text{MFS} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (3.9)$$

2. Die Fehlerquadratsumme innerhalb einer Gruppe  $\text{IFS}_a$  wurde definiert als die kumulierten Fehlerquadrate der Messungen, die hinsichtlich eines Fit-Parameters dieselbe Konfiguration haben. Die Berechnung ist in Gleichung 3.10 für einen Fit-Parameter  $a$  ersichtlich.  $a$  steht dabei nicht nur für die unterschiedlichen Eingangsparameter  $x_i$ , sondern auch für die quadratischen und Wechselwirkungsterme  $x_i^2$  und  $x_i x_j$  aller Versuche gemäß Gleichung 3.8.  $n_a$  ist die Anzahl aller Versuche mit demselben Niveau hinsichtlich Parameter  $a$  und die Anzahl der verschiedenen Niveaus ist durch  $l_a$  gegeben.

Am Beispiel der Versuchsreihe HP1 hat die Temperatur fünf verschiedene Niveaus, also gilt

### 3. Versuchsdurchführung

$I_{T_{HTC}} = 5$ . Der Zentralpunkt dieses Versuchsplans wurde jeweils fünf mal wiederholt, also gilt:  
 $n_{453,15K} = 5$ .

$$IFS_a = \sum_{i=1}^{I_a} \left( \sum_{j=1}^{n_{I_a=i}} (y_j - \hat{y}_j)^2 \right) \quad (3.10)$$

3. Die Fehlerquadratsumme zwischen verschiedenen Gruppen  $GFS_a$  hinsichtlich des Parameters  $a$  wurde nach Gleichung 3.11 ermittelt.  $\bar{y}_i$  ist der Mittelwert der Messwerte eines Niveaus.

$$GFS_a = \sum_{i=1}^{I_a} \left( n_{I_a=i} \cdot (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2 \right) \quad (3.11)$$

4. Für jeden einzelnen Fit-Parameter wurde die Nullhypothese getestet, ob er auf einem Signifikanzniveau von 0,05 keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hätte. Der Fit-Parameter  $a$  wurde als signifikant angenommen, wenn die Ungleichung 3.12 erfüllt war. Darin steht  $p_M$  für die Anzahl variiertes Parameter des Modells. Die Funktion  $F(x, f_1, f_2)$  ist die Dichtefunktion einer Fisher-Verteilung mit den Freiheitsgraden  $f_1 = 1$  und  $f_2 = n - p_M$  (Otto, 2017).

$$\int_0^x (F(x, 1, n - p_M)) dx \geq 0,95 \quad (3.12)$$

mit  $x = \frac{GFS_a}{MFS} \cdot (n - p_M)$

5. Insignifikante Fit-Parameter wurden hierarchisch einzeln eliminiert. Das heißt, dass zuerst insignifikante Wechselwirkungs- und quadratische Terme eliminiert wurden. Das Modell wurde neu berechnet und mit Schritt 1 neu begonnen, bis keine insignifikanten Parameter mehr vorhanden waren. Anschließend wurde das Gesamtmodell geprüft.

Zur Modellprüfung wurde ein Signifikanztest durchgeführt und Modellkennwerte errechnet. Das Modell wurde als signifikant angenommen, wenn die Ungleichung 3.13 erfüllt war. Der angepasste Bestimmtheitsgrad  $R_{ang}^2$  wurde nach Gleichung 3.15 berechnet. Eine weitere Variation ist der vorhergesagte Bestimmtheitsgrad  $R_{vorh}^2$ . Zu dessen Berechnung wurde systematisch je ein Messpunkt zur Modellbildung ausgelassen und überprüft, wie gut der ausgelassene Punkt durch das ohne diesen Punkt generierte Modell wiedergegeben wurde.

$$\int_0^x (F(x, n - p_M, p_M - 1)) dx \geq 0,95 \quad (3.13)$$

mit  $x = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \cdot \frac{n - p_M}{p_M - 1}$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.14)$$

$$R_{ang}^2 = 1 - \left( 1 - R^2 \right) \frac{n - 1}{n - p_M - 1} \quad (3.15)$$



## Bilanzrechnungen

Als Ausgangsbasis für die Massenbilanzen dienten die Massen und Zusammensetzungen des Ausgangsmaterials, der Carbonisats, des Gasprodukts, des Prozesswassers und gegebenenfalls des zu Reaktionsbeginn zugegebenen CO<sub>2</sub>. Die Feststoffausbeute  $Y_s$  wurde aus dem Quotienten der Trockenmassen des Carbonisats  $m_{TM}$  und des eingesetzten Klärschlammes  $m_{TM,0}$  gemäß Gleichung 2.8 bestimmt. Analog wurde die organische Feststoffausbeute  $Y_{org}$  gemäß Gleichung 3.16 berechnet. Die verwendeten Symbole bezeichnen die Feststoffmassen an Carbonisat und Ausgangsmaterial  $m_{TM}$  und  $m_{TM,0}$  sowie die dazugehörigen Aschegehalte, jeweils auf trockener Basis in g/(g TM).

$$Y_s = \frac{m_{TM}}{m_{TM,0}} \quad (2.8)$$

$$Y_{org} = \frac{m_{TM}}{m_{TM,0}} \cdot \frac{1 - AG}{1 - AG_0} \quad (3.16)$$

Der Massengehalt einer anorganischen Komponente  $i$  in der Trockenmasse der Probe  $w_{TM}(i)$  wurde nach Gleichung 3.17 ermittelt. Darin ist  $c_{mess}(i)$  die gemessene volumenspezifische Massenkonzentration nach Aufschluss.  $VF_{Aufschluss}$  ist der Verdünnungsfaktor von der vermessenen Probe zum Aufschlussvolumen,  $V_{Aufschluss}$  ist das Volumen der Aufschlusslösung und  $m_{Aufschluss}$  ist die ursprüngliche Masse an Asche im Aufschluss.

$$w_{TM}(i) = c_{mess}(i) \cdot VF_{Aufschluss} \cdot AG \cdot \frac{m_{Aufschluss}}{V_{Aufschluss}} \quad (3.17)$$

Analog wurde für Prozesswasserproben der Gehalt einer Komponente  $i$  gemäß Gleichung 3.18 ermittelt. Der Verdünnungsfaktor  $VF_{PW}$  bezieht sich dabei auf die Verdünnung des ursprünglichen Prozesswasser und als Dichte  $\rho_{PW}$  wurde 1000 kg/m<sup>3</sup> angenommen.

$$w_{PW}(i) = c_{mess}(i) \cdot VF_{PW} \cdot \rho_{PW} \quad (3.18)$$

Darauf aufbauend wurde die Feststoffausbeute für eine Komponente  $i$  anhand Gleichung 3.19 ermittelt. Die Menge der Komponente im ursprünglichen Substrat, dargestellt durch den Dividenden, setzt sich aus einem Teil der wässrigen Phase (PW,0) und des Klärschlammes zusammen. Soweit als flüssige Phase deionisiertes Wasser eingesetzt wurde, fällt der zweite Teil des Summanden weg.

$$Y_s(i) = Y_s \cdot \frac{w_{TM}(i)}{w_{TM,0}(i) + (1 - TS_0) \cdot w_{PW,0}(i)} \quad (3.19)$$

Die Brennwertberechnung der Feststoffe basierte auf den Massengehalten der Trockensubstanz an organischem Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Asche unter Anwendung der empirischen Gleichung 3.20 nach Channiwala und Parikh (2002). Der Brennwert bezogen auf die Trockenmasse  $HHV_{TM}$  berechnet sich dementsprechend anhand der Massenanteile der organischen und anorganischen Komponenten.

### 3. Versuchsdurchführung

$$\frac{\text{HHV}_{\text{TM}}}{\text{MJ/kg}} = 34,91 \cdot w_{\text{TM}}(\text{C}) + 117,83 \cdot w_{\text{TM}}(\text{H}) + 10,05 \cdot w_{\text{TM}}(\text{S}) - 10,34 \cdot w_{\text{TM}}(\text{O}) - 1,51 \cdot w_{\text{TM}}(\text{N}) - 2,11 \cdot \text{AG}_{\text{TM}} \quad (3.20)$$

Aus den spezifischen Brennwerten von Carbonisat und Klärschlamm  $\text{HHV}_{\text{TM}}$ ,  $\text{HHV}_{\text{TM},0}$  wurde der Energieverdichtungsgrad  $\text{EV}$  berechnet (Gleichung 2.2). Die Energieausbeute  $Y_{\text{E}}$  in Gleichung 3.21 stellt das Produkt von Feststoffausbeute und Energieverdichtungsgrad dar.

$$\text{EV} = \frac{\text{HHV}_{\text{TM}}}{\text{HHV}_{\text{TM},0}} \quad (2.2)$$

$$Y_{\text{E}} = \text{EV} \cdot Y_{\text{S}} \quad (3.21)$$

#### Berechnung der $\text{CO}_2$ -Masse

Die Berechnung der Masse an  $\text{CO}_2$  nach der HTC  $m(\text{CO}_2)$  erfolgte aufgrund des Drucks nach der Abkühlung des Reaktors und einer Berechnung der gelösten Menge an  $\text{CO}_2$  nach Fernandez-Prini et al. (2004), Kap. 3. Es wurde davon ausgegangen, dass die Gasphase vollständig aus  $\text{CO}_2$  und gesättigtem Wasserdampf besteht.

Die Berechnung der Masse an  $\text{CO}_2$  in der Gasphase  $m_{\text{G}}(\text{CO}_2)$  basierte auf dem Druck am Reaktionsende  $p_{\text{F}}$  bei  $30^\circ\text{C}$ . Nach Abzug des Sättigungsdrucks von Wasser ergab sich der Partialdruck von Kohlenstoffdioxid zu  $p(\text{CO}_2) = p_{\text{F}} - p^{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$ . Aus der idealen Gasgleichung 3.22 folgte die Masse an  $\text{CO}_2$  in der Gasphase  $m_{\text{G}}(\text{CO}_2)$ . Das Gasvolumen des Reaktors  $V_{\text{G}}$  wurde nach Abzug des Volumens von festem und flüssigen Substrat  $V_{\text{L}}$  vom Reaktorvolumen abgeleitet.  $M(\text{CO}_2)$  ist die molare Masse von Kohlenstoffdioxid,  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur in Kelvin ( $303,15\text{ K}$ ).

$$m_{\text{G}}(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2) \cdot V_{\text{G}} \cdot M(\text{CO}_2)}{R \cdot T} \quad (3.22)$$

Die gelöste Masse  $m_{\text{L}}(\text{CO}_2)$  wurde nach dem Henry-Gesetz ermittelt. Der Henry-Koeffizient wurde nach Gleichung 3.23 berechnet (Harvey, 1996).  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind empirische Faktoren der Werte  $-8,55445\text{ K}$ ,  $4,01195\text{ K}^{0,645}$  und  $9,52345\text{ K}^{0,41}$ . Die reduzierte Temperatur  $T_{\text{R}}$  folgt aus der Bezugnahme auf die kritische Temperatur von Wasser in Kelvin ( $T_{\text{R}} = T/T^{\text{ct}}(\text{H}_2\text{O})$ ). Mit dem Henry-Koeffizienten wurde der Molanteil von  $\text{CO}_2$  im Wasser  $x(\text{CO}_2)$  gemäß Gleichung 3.24 abgeleitet. Bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  wurde ein Henry-Koeffizient von  $1876\text{ bar}$  ermittelt.

$$\ln \frac{k_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} = \frac{A}{T_{\text{R}}} + B \cdot \frac{(1 - T_{\text{R}})^{0,355}}{T_{\text{R}}} + C \cdot T_{\text{R}}^{-0,41} \cdot e^{1-T_{\text{R}}} \quad (3.23)$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)}{k_{\text{H}}} \quad (3.24)$$

Es wurde angenommen, dass sich  $\text{CO}_2$  im Wasser löst und der Feststoff diese Lösung nicht beeinflusst. Somit folgte die gelöste  $\text{CO}_2$ -Masse aus Gleichung 3.26 mit  $M(\text{H}_2\text{O})$  als der molaren Masse von Wasser. Hierzu wurde gemäß Gleichung 3.25 die Masse an Wasser zu Reaktionsbeginn  $m_0(\text{H}_2\text{O})$  bestimmt.

$$m_0(\text{H}_2\text{O}) = (1 - \text{TS}_0) \cdot m_{\text{TM},0} \quad (3.25)$$

$$m_{\text{L}}(\text{CO}_2) = \frac{x(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2)}{1 - x(\text{CO}_2)} \cdot \frac{m_0(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \quad (3.26)$$

Eine weitere Differenzierung erfolgte anhand des Ursprungs von  $\text{CO}_2$ , entweder aus der HTC entstanden ( $m_{\text{HTC}}(\text{CO}_2)$ ) oder zur Reaktion zugegeben ( $m_0(\text{CO}_2)$ ). Hierfür gilt Gleichung 3.27.  $m_0(\text{CO}_2)$  wurde unter Vernachlässigung des gelösten Teils anhand des vorgegebenen Drucks ermittelt nach Gleichung 3.22. Die Grundlage hierfür war, dass aufgrund der kurzen Befüllungszeit von 2 min keine signifikante Gaslösung stattfand. Aus der Differenz wurde abgeleitet, welche Masse an  $\text{CO}_2$  während der HTC-Reaktion entstand. Unter der eingangs aufgestellten Annahme, dass die Gasphase völlig aus  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf besteht, wurde eine trockensubstanzbezogene Gasausbeute  $Y_{\text{G}}$  definiert, die Gleichung 3.28 zu entnehmen ist.

$$m(\text{CO}_2) = m_{\text{L}}(\text{CO}_2) + m_{\text{G}}(\text{CO}_2) = m_{\text{HTC}}(\text{CO}_2) + m_0(\text{CO}_2) \quad (3.27)$$

$$Y_{\text{G}} = \frac{m_{\text{HTC}}(\text{CO}_2)}{m_{\text{TM},0}} \quad (3.28)$$

### 3.1.5. Charakterisierung von Feststoffen

Feststoffproben von Klärschlamm und Carbonisat wurden hinsichtlich der Trockensubstanz, des Aschegehalts und der organischen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff sowie organisch gebundenem Schwefel aufgebaut. Weitere Analysen der anorganischen Zusammensetzung erforderten einen Aufschluss der Ascheproben. Weiterhin wurden Feststoffproben mittels Röntgenbeugungsmessung und Rasterelektronenmikroskopie im mikroskaligen Maßstab auf die partikuläre Struktur und Kristallinität hin untersucht.

#### Bestimmung des Trockensubstanzgehalts

Die Bestimmung des Trockensubstanzgehalts erfolgte in Anlehnung an die Norm DIN EN 12880. Als Abdampfschalen wurden gläserne Petrischalen verwendet, die vor Nutzung in einem mit Silicagel befüllten Exsikkator gelagert wurden. Die Masse der feuchten Probe  $m_{\text{FM}}$  von mindestens 1 g wurde auf einer Feinwaage ermittelt und anschließend in einem Trockenschrank für mindestens 24 h getrocknet. Dazu kamen zwei verschiedene Trockenöfen zum Einsatz. Zu Beginn der Versuche wurde ein Hareus (Deutschland) Trockenschrank bei einer Trocknungstemperatur von 105 °C eingesetzt. Um die Geruchsbelästigung zu minimieren, eine Probenverwirbelung durch die Ofenventilation vermeiden und um die Verdampfung flüchtiger organischer Bestandteile zu verringern, wurde später zur Bestimmung des Trockensubstanzgehalts ein Vakuumtrockenschrank (Hareus, Deutschland) bei 85 °C unter einem Absolutdruck von 100 mbar eingesetzt. Vergleichende Untersuchungen zeigten, dass beide Verfahren vergleichbare Ergebnisse von  $\pm 0,25 \%_{\text{FM}}$  lieferten.

### 3. Versuchsdurchführung

Nach vollständiger Trocknung der Proben wurde verbleibende Trockenmasse  $m_{TM}$  ausgewogen und anhand Gleichung 3.29 der Trockensubstanzgehalt TS der Probe in  $g/g_{FM}$  ermittelt. Bei Analysen von Teilproben wurde der arithmetische Mittelwert aus einer Mehrfachbestimmung gebildet. Bei Filtrationsversuchen wurde die vollständige Probe getrocknet und analysiert.

$$TS = \frac{m_{TM}}{m_{FM}} \quad (3.29)$$

#### Bestimmung des Aschegehalts

Die Aschegehalte AG von Klärschlamm- und Carbonisatproben wurden über die Massenreduktion bei der Veraschung gemäß der Norm DIN EN ISO 18122 bestimmt (DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2016). Auf einer Feinwaage wurden getrocknete Feststoffproben in keramischen Verbrennungstiegeln eingewogen. Die Probenmenge wurde dabei so bemessen, dass die zu erwartende Aschemasse größer als 0,5 g je Probe war. Die trockenen Proben wurden anschließend in einem Muffelofen des Modells Labertherm L5/11 (Deutschland) verascht. Dabei wurde unter freier Luftzufuhr die Ofentemperatur innerhalb von 50 min auf 250 °C und anschließend mit maximaler Heizleistung auf 550 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für zwei Stunden gehalten. Die Proben wurden zum Abkühlen einem Exsikkator gelagert, ehe die Aschemasse  $m_{anorg}$  ausgewogen wurde. Die Bestimmung des AG erfolgte gemäß Gleichung 3.30. Je Probe wurde mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt und der arithmetische Mittelwert gebildet.

$$AG = \frac{m_{anorg}}{m_{TM}} \quad (3.30)$$

#### Organische Elementaranalyse der Feststoffproben

Die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in der organischen Trockenmasse der Brennstoffe wurde mithilfe eines Euro EA 3000 Elementaranalysators der Firma Hekatech (Deutschland) ermittelt. Dazu wurden die zu untersuchenden Proben zermörsert und die zerkleinerte Probe durchmischt. In Dreifachbestimmung wurden von der jeweiligen Probe in Zinnprobenkartuschen Probenmengen von 1 – 3 mg auf 1 µg genau eingewogen und die Zinnkartuschen verschlossen. Die Bestimmung der Massenanteile in der Trockenmasse  $w_{TM}(i)$  der ursprünglichen Elemente  $i = (C, H, N, S_{org})$  erfolgte anhand der Mengen an  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  und  $SO_2$  nach vollständiger Verbrennung der Probe bei 980 °C im Abgas in Relation zur eingewogenen Probemasse. Der Schwefelanteil  $w_{TM}(S_{org})$  entsprach nicht notwendigerweise dem Gesamtschwefelgehalt der Probe, sofern anorganisch gebundener Schwefel im Zuge der Verbrennungsanalyse nicht in die Gasphase überging. Der Massenanteil organischen Sauerstoffs  $w_{TM}(O)$  wurde anhand der Massenanteile der Komponenten C,H,N,S und des Aschegehalts gemäß Gleichung 3.31 ermittelt.

$$w_{TM}(O) = 1 - AG - \sum_i w_{TM}(i) \quad (3.31)$$

mit  $i = (C, H, N, S_{org})$

### **Aufschluss der Ascheproben**

Für die weitere Analyse der Aschen hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung wurden die Proben aufgeschlossen, um anschließend nasschemische Verfahren anwenden zu können. Die Aufschlüsse erfolgten mit Königswasser in einem Mikrowellenaufschlussfen des Typs ETHOS der Firma MLS (Deutschland) normgemäß nach DIN EN 16174 (DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2012).

Dazu wurden jeweils 0,25–0,5 g Asche der zu untersuchenden Probe in einem Aufschlussgefäß aus PTFE eingewogen. Das Königswasser wurde direkt vor der Nutzung hergestellt, indem ein Gemisch aus konzentrierter Salzsäure (35 Vol.-%) und konzentrierter Salpetersäure (69 Vol.-%) im Volumenverhältnis 3:1 erstellt wurde. 10 ml Königswasser wurden zur jeweiligen Probe zugegeben und das Aufschlussgefäß mit Deckel und druckfestem Mantel fest verschlossen. Die Deckel verfügten über ein Druckausgleichsventil, das eine Explosion der Gefäße aufgrund zu hoher Drücke während des Aufschlusses verhinderte. Darüber hinaus wurde ein Deckel mit einem PTFE-ummantelten Innentemperaturfühler ausgestattet. Jeweils bis zu zehn Aufschlussgefäße wurden auf einem Rotor zeitgleich im Mikrowellenofen auf die Temperatur von 170 °C erhitzt und diese für 20 min gehalten. Nach Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur wurden die Proben aus den Aufschlussgefäßen entnommen. Eventuelle Rückstände wurden mit deionisiertem Wasser aus den Aufschlussgefäßen gespült. Die Proben wurden anschließend auf ein Gesamtvolumen von 50 ml verdünnt und bis zur weiteren Analyse gelagert.

Besonders inerte Verbindungen in den Aschen, vor allem Silikate sind verfahrensbedingt auch in Königswasser unlöslich. Diese bildeten einen Niederschlag innerhalb der Aufschlusslösungen. Bei 0,5 g Feststoffeinwaage nahm dieser Niederschlag bei einer angenommenen Dichte von 2300 kg/m<sup>3</sup> etwa 0,1 % des Volumens der Aufschlusslösung ein. Wegen des vernachlässigbaren Volumenanteils konnte auf eine explizite Entfernung des Niederschlags verzichtet werden.

### **Anorganische Analyse der Feststoffproben**

Die quantitativen Untersuchungen des anorganischen Anteils der Feststoffe erfolgte ausschließlich nach Aschenaufschluss mit nasschemischen Verfahren, die im Abschnitt 3.1.6 beschrieben sind.

### **Rasterelektronenmikroskopie mit energie-dispersiver Spektroskopie**

Verschiedene trockene Proben wurden einer mikroskopischen und semiquantitativen Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit gekoppelter energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) unterzogen. Das Ziel war eine Aufklärung der partikulären Oberflächenstruktur im Größenbereich unter 100 µm mit besonderem Fokus auf kristalline Strukturen. Weiterhin wurden die Probenoberflächen hinsichtlich der elementaren Zusammensetzung und Verteilung untersucht, um Aufschluss über die chemische Struktur und vorherrschende Verbindungen zu gewinnen.

Diesem Untersuchungsverfahren wurden Proben von Klärschlamm, Carbonisaten und dem kristallinen Niederschlag aus den Elutionsversuchen unterzogen. Soweit nicht bereits trocken vorliegend, wurden die Proben bei 85 °C gemäß der Beschreibung auf Seite 49 getrocknet. Die trockenen Proben wurden fein zermörsert und wenige Milligramm auf dem metallischen Probenhalter mit Kohlenstoffklebepad aufgebracht. Die Proben zeigten eine geringe elektrische Leitfähigkeit, was zu lokaler Oberflächenaufladung

### 3. Versuchsdurchführung

und Probenverdampfung durch den energiereichen Elektronenstrahl führen würde. Um diesen Problemen entgegen zu wirken, wurde mithilfe eines BAT-TEC SCD 050 sputter coaters ein dünner, elektrisch leitfähiger Goldfilm aufgebracht.

Nach der Probenvorbereitung fand die REM-EDX-Messung in einem DSM 940 A Rasterelektronenmikroskop der Firma Carl Zeiss (Deutschland) statt, das mit einem zusätzlichen EDX-Detektor ausgestattet war. Dabei wurden einerseits mikroskopische Abbildungen der Partikeloberflächen gewonnen und andererseits die lokale elementare Probenzusammensetzung von Elementen mit einer minimalen molaren Masse von 12 g/mol bestimmt. Das Rückstreuungssignal durch die Goldbeschichtung wurde vom Spektrum abgezogen und die Zusammensetzung der weiteren Elemente normiert. Durch das Kohlenstoffpad, auf dem die Probe fixiert wurde, bestand die Möglichkeit eines Kohlenstoffüberbegriffs. Diese quantitative Aussagekraft dieser Ergebnisse war durch mehrere Faktoren limitiert. Durch das EDX-Verfahren wurde vornehmlich die Zusammensetzung an der Oberfläche der Partikeln erfasst, schwerere Elemente werden sensitiver detektiert und die Probemenge ist sehr klein. Somit wurden diese Ergebnisse als semi-quantitativ eingestuft.

#### **Röntgendiffraktometrie**

Die Feststoffproben, die mittels REM-EDX untersucht wurden, wurden ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie (X-ray diffractometry, XRD) hinsichtlich kristalliner Strukturen untersucht. Die getrockneten und zerkleinerten Proben wurden auf einem Probenhalter angepresst, sodass die Probe auch bei Neigung des Probenhalters stabil haftete. Beim eingesetzten Diffraktometer handelte es um das Modell MiniFlex des Herstellers Rigaku (Japan). Als Röntgenquelle diente ein MoK $\alpha$ -Emitter und während einer Messreihe wurden simultan die horizontale Ausrichtung des Probenhalters und des Detektors variiert. Auf diese Weise war die Detektion im Bereich von Beugungswinkeln  $2-\Theta$  von  $3 - 90^\circ$  möglich, wobei in der Regel bis maximal  $65^\circ$  variiert wurde.

Die auf diesem Wege generierten generierten Beugungsmuster wurden unter Berücksichtigung der elementaren Zusammensetzung, die mittels EDX bestimmt wurden, den entsprechenden kristallinen Strukturen in der Crystallography Open Database (Quirós et al., 2018) zugeordnet.

#### **3.1.6. Charakterisierung von Flüssigproben**

Es wurden drei verschiedene Arten von flüssigen Proben einer weiteren Analyse unterzogen: a) Prozesswässer aus der HTC, b) Aufschlusslösungen der Aschen von Klärschlamm und Carbonisaten und c) Eluate aus Versuchen zur sauren Elution aus Carbonisaten. Eine Übersicht über die angewandten Untersuchungsverfahren liefert Tabelle 3.4. Die Vorgehensweise bei den unterschiedlichen Analyseverfahren ist im Weiteren erläutert.

#### **pH-Wert-Bestimmung**

Die pH-Wert-Bestimmung erfolgte an allen Prozesswasserproben und den Eluaten zur Phosphatfreisetzung mit elektrochemischen pH-Metern unterschiedlicher Hersteller und Typen. Vor jeder pH-Messreihe erfolgte eine 2-Punkt-Kalibrierung mittels pH-Pufferlösungen im zu erwartenden Messbereich, also bei Prozesswässern im neutralen Bereich von 4 – 7 und bei den Eluaten im sauren Bereich bei den pH-Werten

Tabelle 3.4.: Untersuchungsmethoden für unterschiedliche Proben

Parameter	Prozesswasser	Ascheaufschlüsse	Eluate
pH-Wert	X		X
Chemischer Sauerstoffbedarf	X		X <sup>a</sup>
Total Organic Carbon	X <sup>b</sup>		
Gesamter gebundener Stickstoff (TNb)	X <sup>b</sup>		
Phosphorkonzentration (photometrisch)	X	X	
Eisenkonzentration		X	X
Ionenchromatographie	X	X	X

<sup>a</sup>nicht in den Eluaten, nur in den Filtraten und Waschlösungen, siehe Abschnitt 3.1.3; <sup>b</sup>Bei Versuchsreihe HTS.

2 und 4. Die Temperatur der Proben lag jeweils bei Raumtemperatur (ca. 22 °C). Bei den sauren Eluatlösungen war ein starker Drift des Messergebnisses festzustellen, was häufige Rekalibration innerhalb einer Messreihe und eine Mehrfachbestimmung erforderlich machte.

### Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) der Prozesswässer erfolgte in kommerziellen Küvettentests des Herstellers Merck (Deutschland) im Messbereich 1.000–10.0000 mg/l beziehungsweise 10.000–90.000 mg/l. Das Messverfahren beruht auf der Oxidation von sechswertigen Dichromat-Ionen ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) zu dreiwertigem Chrom-Kationen ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Die Konzentrationsänderung wird photometrisch durch die Lichtabsorption bei einer Wellenlänge von 600 nm detektiert. Eine vorhergehende Kalibration ermöglichte die Berechnung des CSBs, die der äquivalenten Sauerstoffmasse zum oxidierten Dichromat entsprach.

Die Proben wurden mittels eines Spritzenvorsatzfilters der Filterfeinheit 45 µm vorfiltriert. Je nach zu erwartender Konzentration und Gültigkeitsbereichs des Küvettentests wurde die filtrierte Probemenge direkt in die Küvette pipettiert oder vorher um einen Verdünnungsfaktor 2 oder 10 mit deionisiertem Wasser verdünnt. Das zudosierte Probevolumen betrug, abhängig von der genutzten Küvette, 0,1–1,0 ml. In einem Blockofen wurden die Küvetten 60 min bei gelegentlichem Schwenken auf 120 °C erhitzt und damit die Oxidationsreaktion gestartet. Das anschließende Messergebnis für den CSB, der durch ein Spectroquant Nova Photometer (Merck, Deutschland) geliefert wurde, wurde gegebenenfalls mit dem Verdünnungsfaktor multipliziert, um den CSB-Wert in der ursprünglichen Probe zu erhalten.

### Analyse von Total Organic Carbon und gebundenem Stickstoff

Der Abwasserwert Total Organic Carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff, TOC) beschreibt die Kohlenstoffkonzentration in Wasserproben, der in organischen Verbindungen gebunden ist. Die TOC-Messungen in Doppelbestimmung erfolgten ausschließlich an den Prozesswässern der Versuchsreihe HTS (Seite 40). Im hier genutzten Messverfahren wurde zuerst gelöstes Carbonat durch Säurezugabe und Luftzufuhr ausgetrieben (gestrippt). Anschließend wurde die Probe bei 1000–1200 °C oxidiert und das  $\text{CO}_2$ , das aus dem in der Probe enthaltenen organischen Kohlenstoff entstand, wurde mittels eines nicht-dispersiven

### 3. Versuchsdurchführung

Nahinfrarotdetektors (NIR-Detektor) erfasst. Aufgrund der hohen organischen Fracht wurde 1 ml der Probe mit 49 ml deionisiertem Wasser mit einem Verdünnungsfaktor 50 verdünnt.

Der Analysator war weiter in der Lage, parallel den gebundenen Stickstoff (Total bound nitrogen, TNb) durch Erfassung von NO<sub>x</sub>-Komponenten im Verbrennungsgas via Chemolumineszenz zu erfassen. Durch dieses Messverfahren wurde Stickstoff erfasst, der in der ursprünglichen Probe als gelöstes Nitrat, Nitrit und Ammonium vorlag oder in der organische Masse eingebunden war. Elementarer Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Teile des anorganisch gebundenen Stickstoff wurden nicht mit erfasst.

#### **Photometrische Bestimmung des Phosphorgehalts**

Die Phosphatkonzentrationen wurden im Zuge der Versuchsreihe HP1 mittels einer photometrischen Methode bestimmt, die auf der Lichtabsorption eines Phosphorantimonymolybdat-Komplexes bei 882 µm beruht, wie durch Murphy und Riley (1962) und die Norm DIN EN ISO 6878 (Deutsches Institut für Normung e.V., 2004) beschrieben. Die Methode erfasst lediglich ortho-Phosphat, keine gebundenen organischen oder anorganischen Phosphorverbindungen. Durch die vorhergehende Veraschung und den Königswasseraufschluss der Ascheproben ist davon auszugehen, dass Phosphor vollständig in die ortho-Phosphatform überführt wurde. Die Messung erfolgte in Einmalküvetten aus Polypropylen in einem UV-Vis-Zweistrahlfotometer des Typs Specord 210 von Analytik Jena (Deutschland). Vor der Messung wurde die ursprüngliche Probe um einen Faktor verdünnt, der gewährleistete, dass die Phosphorkonzentration im kalibrierten Messbereich bis 2,0 mg/l lag.

Bei der photometrischen Bestimmung von ortho-Phosphat in Prozesswässern führte die hohe Konzentration von Organik zu unerwünschten Nebenreaktionen, die eine direkte photometrische Analyse nicht erlaubten. Daher wurden diese Proben vor Untersuchungen einem Mikrowellenaufschluss in einer Lösung aus konzentrierter Salpetersäure und 25 %-igem Wasserstoffperoxid im Volumenverhältnis 1:2 unterzogen. Dabei wurden 8,5 ml der Probe mit 1,5 ml der Aufschlusslösung kombiniert. Die Prozessbedingungen und die Vorgehensweise entsprechend dabei dem Vorgehen wie auf Seite 51 beschrieben.

#### **Photometrische Bestimmung von Eisen-Ionen**

Die quantitative Bestimmung von gelöstem Eisen basierte auf der Norm ISO 6332 (ISO, 1988). Innerhalb dieses Verfahrens wurden Fe(III)-Kationen in einem ersten Schritt durch Hydroxylammoniumchlorid ([NH<sub>2</sub>OH]Cl) in wässriger Lösung zu Fe(II) reduziert. Der pH-Wert der Lösung wurde durch eine saure Ammoniumacetat-Lösung auf etwa 4,5 eingestellt. Im zweiten Schritt wurde ein orange-roter photoaktiver Komplex durch die Zugabe von 1-10-Phenantrolinchloridmonohydrat (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) gebildet. Die Konzentration des Fe(II)-Komplexes wurde anhand der Absorption bei 510 nm im Konzentrationsbereich von 1 – 5 mg Fe/l erfasst. Höher konzentrierte Proben wurden entsprechend vor der Messung verdünnt. Für die Kalibration wurde eine Eisenstandardlösung von Merck (Deutschland) verwendet, die für die Atomabsorptionsspektroskopie spezifiziert war.

#### **Mehrkomponentenanalyse mittels Ionenchromatographie**

Für eine weitreichende quantitative Analyse von gelösten Kationen und Anionen in Prozesswässern, sauren Eluaten und Aufschlusslösungen wurde ein Ionenchromatographiesystem 930 Compact IC Flex



der Firma Metrohm (Schweiz) eingesetzt. Das System nutzte eine Probenvorbehandlung mittels Diffusionsdialyse, um Verschmutzungen, insbesondere organische Makromoleküle, von den Trennsäulen fernzuhalten. Dies war besonders für die Analyse von Prozesswasserproben notwendig. Für die Messung von Kationen und Anionen wurden verschiedene Säulen und Laufmittel verwendet. Zur Probenverdünnung ebenso wie für die Laufmittel wurde Reinstwasser mit einem elektrischen Widerstand von mindestens  $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$  verwendet.

Die Analyse der Anionen umfasste die Komponenten Fluorid, Chlorid, Bromid, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat und Oxalat im Konzentrationsbereich von  $0,025 - 100\text{ mg/l}$ . Der Konzentrationsbereich wurde durch drei Kalibrationsbereiche bis  $1\text{ mg/l}$ , von  $1 - 10\text{ mg/l}$  und über  $10\text{ mg/l}$  abgedeckt. Die Säulenkonfiguration und der eingesetzte Eluent sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Durch die Verwendung der Vorsäulen sollten Verunreinigungen von der Hauptsäule ferngehalten werden. Die Vorsäule „Metrosep C Trap 1“ diente explizit der Entfernung von mehrwertigen Kationen, insbesondere Eisen und Aluminium.

Die Messbedingungen bei der Kationenanalyse sind ebenfalls aus Tabelle 3.5 ersichtlich. Dabei wurden die Konzentrationen von Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Mangan, Magnesium, Calcium über die zwei Kalibrationsbereiche von  $0,025 - 1\text{ mg/l}$  und  $1 - 100\text{ mg/l}$  bestimmt. Die Proben waren teilweise zu sauer für eine direkte Bestimmung, was eine Zudosierung von Ammoniak zur Neutralisation erforderlich machte.

Tabelle 3.5.: Untersuchungsparameter die Ionenchromatographie für unterschiedliche Proben

<b>Parameter</b>	<b>Anionen</b>	<b>Kationen</b>
Vorsäule(n)	Metrosep C Trap 1, Metrosep A Supp 5 Guard/4.0	Metrosep C6 Guard
Hauptsäule	Metrosep A Supp 5-250	Metrosep C6
Leitfähigkeitssuppression	sequentielle $\text{CO}_2$ - und chemische Suppression	keine
Detektion	Leitfähigkeitsdetektor	Leitfähigkeitsdetektor
Laufmittel	$1,0\text{ mmol/l NaHCO}_2$ und $1,7\text{ mmol/l Na}_2\text{CO}_3$	$1,7\text{ mmol/l HNO}_3$ und $1,7\text{ mmol/l C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ (Dipicolinsäure)
Laufmittelstrom	$0,7\text{ ml/min}$	$1,3\text{ ml/min}$
Probenvolumen	$20\text{ }\mu\text{l}$	$20\text{ }\mu\text{l}$
Messdauer	$43\text{ min}$	$40\text{ min}$
Säulentemperatur	$30^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$

### 3.2. Vorgehensweise zur Modellierung

Die Modellierungen innerhalb dieser Arbeit hatten zwei Zielsetzungen. Einerseits wurde ein kinetisches Modell entwickelt, das die elementare Verteilung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff unter Berücksichtigung der HTC-Parameter beschreibt. Andererseits wurde eine Prozesssimu-

lation aufgebaut, die dazu diente, die Massen- und Energiebilanzen aus der thermischen Klärschlammverwertung mit Phosphorrückgewinnung in verschiedenen Systemen zu beschreiben und zu modellieren.

Die Simulationen wurden in der Programmiersprache Python angefertigt.

### 3.2.1. Modellierung der chemischen Konversion von Klärschlamm während der HTC

Das chemische Konversionsmodell zur HTC von Klärschlamm berücksichtigte nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, die für die Bilanz der organischen Substanz maßgeblich sind. Das chemische Modell war darauf ausgerichtet, die Verteilung dieser Elemente über die feste, flüssige und gasförmige Phase vorherzusagen, wenn die Ausgangszusammensetzung, die HTC-Temperatur und die Reaktionszeit gegeben waren.

Das kinetische Reaktionsmodell ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die vier Elemente der Organik werden darin als homogen verteilt über die feste und gelöste Phase angenommen. Dabei sind die Elemente entweder Teil des Feststoffs, als Teil organischer Moleküle in der wässrigen Phase gelöst oder treten als die anorganischen Moleküle Wasser, CO<sub>2</sub> oder Ammoniak auf.

Gemäß bestehender Reaktionsschemata findet ein Übergang von Feststoff in die Flüssigphase statt (Kruse et al., 2013). Die vier Reaktionen  $r_7 - r_{10}$  bilden diese Reaktion für jeweils ein Element ab. Durch Polymerisationsreaktionen findet der Übergang von gelösten Komponenten in die feste Phase statt, hier durch  $r_{11} - r_{14}$  dargestellt. Die CO<sub>2</sub>-Abspaltung durch Decarboxylierung aus der festen und gelösten Phase wird durch jeweils eine Reaktion ( $r_1, r_2$ ) dargestellt. Dies gilt analog für die Dehydroxylierung ( $r_3, r_4$ ) und die Deammonisierung ( $r_5, r_6$ ).

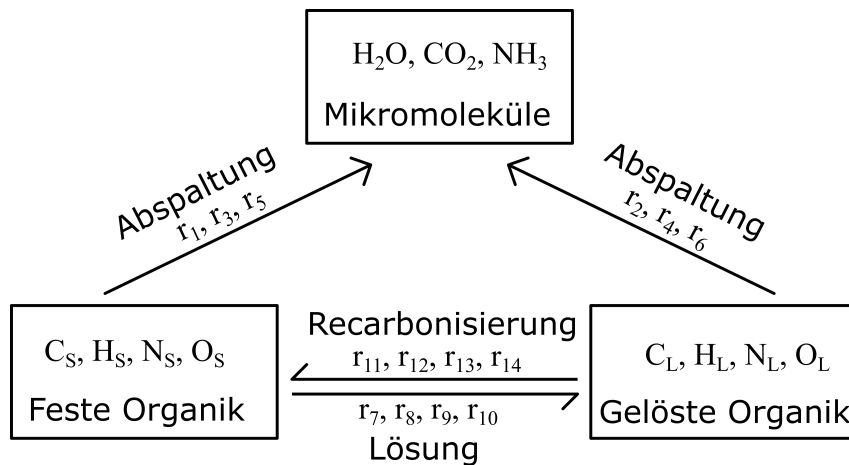


Abbildung 3.5.: Reaktionskinetisches Schema für die HTC-Modellierung

Für jede dieser 14 Reaktionen wurde aufgrund chemischer Überlegungen eine konzentrationsabhängige Reaktionsrate und eine stöchiometrische Reaktionsgleichung definiert, die in Tabelle 3.6 zusammengefasst sind. Die Gehaltangaben der jeweiligen Komponenten (C<sub>S</sub>, CO<sub>2</sub>, usw.) wurden als molare Gehalte bezogen auf die Gesamtfeuchtmasse zu Reaktionsbeginn angegeben. Die Indizes zeigen die feste (S) oder flüssige Phase (L) an. Damit waren die Reaktionsraten von Volumenänderungen unabhängig und es wurde eine über die Reaktion konstante Bezugsgröße gewählt.

Die Reaktionen von  $r_1 - r_{10}$  sind erster Ordnung hinsichtlich der geschwindigkeitslimitierenden Komponenten. Die Carbonisierungsreaktionen aus der flüssigen Phase haben eine Abhängigkeit höherer

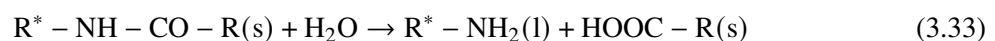
Ordnung ( $n'$ ), was durch Kruse et al. (2012) nahegelegt wird. Wasser ist im Überschuss vorhanden und hat keinen Einfluss auf die Kinetik.

Tabelle 3.6.: Reaktionsraten des kinetischen Modells

Reaktionsrate	Reaktionsgleichung
Decarboxylierung	
$r_1 = k_1 \cdot C_S^{-1} \cdot O_S^2$	$C_S + 2O_S \rightarrow CO_2$
$r_2 = k_2 \cdot C_L^{-1} \cdot O_L^2$	$C_L + 2O_L \rightarrow CO_2$
Dehydroxylierung	
$r_3 = k_3 \cdot H_S^{2/3} \cdot O_S^{1/3}$	$2H_S + O_S \rightarrow H_2O$
$r_4 = k_4 \cdot H_L^{2/3} \cdot O_L^{1/3}$	$2H_L + O_L \rightarrow H_2O$
Deammonisierung	
$r_5 = k_5 \cdot N_S$	$N_S + 2H_2O \rightarrow NH_3 + H_S + 2O_S$
$r_6 = k_6 \cdot N_L$	$N_L + 2H_2O \rightarrow NH_3 + H_L + 2O_L$
Lösung	
$r_7 = k_7 \cdot C_S$	$C_S \rightarrow C_L$
$r_8 = k_8 \cdot H_S$	$H_S \rightarrow H_L$
$r_9 = k_9 \cdot N_S$	$N_S + H_2O \rightarrow N_L + H_L + H_S + O_S$
$r_{10} = k_{10} \cdot O_S$	$O_S + H_2O \rightarrow H_L + H_S + 2O_L$
Carbonisierung	
$r_{11} = k_{11} \cdot C_L^{n'}$	$C_L \rightarrow C_S$
$r_{12} = k_{12} \cdot H_L^{n'}$	$H_L \rightarrow H_S$
$r_{13} = k_{13} \cdot N_L^{n'}$	$N_L \rightarrow N_S$
$r_{14} = k_{14} \cdot O_L^{n'}$	$O_L \rightarrow O_S$

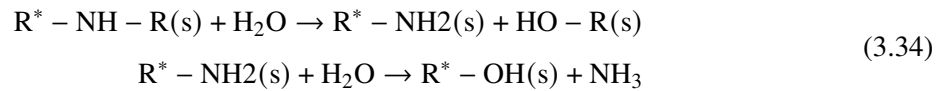
Die Decarboxylierung wurde als durch Sauerstoff getrieben angenommen. Die Triebkraft der Reaktion wurde als Produkt des molaren  $O_S/C_S$ -Verhältnisses und des Gehalts  $O_S$  festgelegt, sodass die Gesamtreaktion wiederum erster Ordnung war. Dies galt analog für die Decarboxylierung gelöster Stoffe in der flüssigen Phase ( $r_2$ ).

Für einen Großteil der Reaktionen wurden die Gleichungen in der einfachst möglichen Form definiert. Die Lösungsreaktionen für Stickstoff und Sauerstoff ( $N_S, N_L, O_S, O_L$ ) sind hingegen so konzipiert, dass sie die Hydrolyse einer Peptidbindung oder eines Esters nachahmen, wie in Gleichung 3.32 und 3.33 dargestellt. Durch die Hydrolyse der Ester- oder Peptidbindung löst sich ein organischer Teil unter Verbrauch von Wasser. Die Lösung des Fragments  $R^* - C$  wurde durch die Reaktionen 7 und 8 bereits abgedeckt. Aus der Hydrolysereaktion geht ein Wassermolekül bilanziell in die organische Fraktion über, gleichzeitig wird ein Atom von N bzw. O abgespalten.



### 3. Versuchsdurchführung

Die Stöchiometrie der Deammonisierung wurde an die Hydrolyse eines sekundären Amins angelehnt, die in Gleichung 3.34 exemplarisch für Reaktion 5 dargestellt ist.



Durch die Inkohlungsgleichung 2.5 wird in der Reaktionsintensität  $f$  die Reaktionszeit  $t$  mit dem Exponenten 0,2 einbezogen (Ruyter, 1982). Dies wurde für das postulierte Reaktionsmodell übernommen, indem die zeitabhängigen Konzentrationsgleichungen in Tabelle 3.6 eine Substitution in der Form  $t' = t^{0,2}$  erfuhren.

Das Reaktionssystem beinhaltet mit den vier Elementen, jeweils in fester und gelöster Form,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $NH_3$ , elf Komponenten, die an einer Reaktion teilnehmen. Die zeitabhängigen Gleichungen für die Konzentrationsänderungen in Abhängigkeit der Reaktionsraten sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Tabelle 3.7.: Konzentrationsänderungen des kinetischen Modells

$$\begin{aligned} \frac{\partial CO_2}{\partial t'} &= r_1 + r_2 \\ \frac{\partial H_2O}{\partial t'} &= r_3 + r_4 - 2 \cdot r_5 - 2 \cdot r_6 - r_9 - r_{10} \\ \frac{\partial NH_3}{\partial t'} &= r_5 + r_6 \\ -\frac{\partial C_S}{\partial t'} &= -r_1 + r_7 - r_{11} \\ -\frac{\partial H_S}{\partial t'} &= 2 \cdot r_3 - r_5 + r_8 - r_9 - r_{10} - r_{12} \\ -\frac{\partial N_S}{\partial t'} &= r_5 + r_9 - r_{13} \\ -\frac{\partial O_S}{\partial t'} &= 2 \cdot r_1 + r_3 - 2 \cdot r_5 + r_9 + r_{10} - r_{14} \\ \frac{\partial C_L}{\partial t'} &= -r_3 + r_7 - r_{11} \\ \frac{\partial H_L}{\partial t'} &= -2 \cdot r_4 + r_6 + r_8 + r_9 + r_{10} - r_{12} \\ \frac{\partial N_L}{\partial t'} &= -r_6 + r_9 - r_{13} \\ \frac{\partial O_L}{\partial t'} &= -2 \cdot r_2 - r_4 + 2 \cdot r_6 + 2 \cdot r_{10} - r_{14} \end{aligned}$$

Die Reaktionskonstanten  $k_i$  nach Tabelle 3.6 wurden durch eine modifizierte Arrheniusgleichung 3.35 beschrieben. Darin stehen  $k_{0,i}^*$ ,  $EA_i$  und  $R$  für den modifizierten präexponentiellen Faktor, die Aktivierungsenergie und die allgemeine Gaskonstante von 8,3145 J/(mol K). Durch die Modifikation erreicht  $k_i$  bei der maximalen HTC-Temperatur von 553,15 K (280 °C) den Wert von  $k_{0,i}^*$  und die Aktivierungsenergie definiert dessen Temperaturabhängigkeit. Der klassische präexponentielle Faktor nach Arrhenius  $k_{0,i}$  kann durch Gleichung 3.36 abgeleitet werden. Somit waren für jede der 14 definierten HTC-Reaktionen zwei empirische Faktoren zu bestimmen. Zusätzlich war die Ordnung der sekundären Carbonisatbildung  $n'$  unbekannt. Insgesamt ergaben sich mit somit 29 Unbekannte des Reaktionssystems.

$$k_i = k_{0,i}^* \cdot \frac{e^{\frac{-E_{A_i}}{R \cdot T_{HTC}}}}{e^{\frac{-E_{A_i}}{R \cdot 553,15K}}} \quad (3.35)$$

$$k_{0,i} = \frac{k_{0,i}^*}{e^{\frac{-E_{A_i}}{R \cdot 553,15K}}} \quad (3.36)$$

Die Bestimmung der Faktoren stellte ein Optimierungsproblem dar, bei der durch Parameteranpassung die Ergebnisvorhersagen durch das Differentialgleichungssystem aus Tabelle 3.7 eine möglichst gute Annäherung an Realdaten liefern sollte.

Die Realdaten entstammten Literaturquellen und aus eigenen Experimenten. Eine Übersicht über die verschiedenen Datenquellen gibt Tabelle 3.8. Versuchsdaten wurden berücksichtigt, falls als Substrat Klärschlamm eingesetzt wurde, keine externen Katalysatoren zugegeben wurden und die Reaktionstemperatur bei 180 – 280 °C lag. Ferner mussten folgende Informationen aus der Datenquelle verfügbar sein: die elementare Zusammensetzung des Substrats und des Carbonisats, die Feststoffausbeute  $Y_S$ , der Trockensubstanzgehalt zu Versuchsbeginn  $TS_0$ , die Reaktionstemperatur  $T_{HTC}$  und die Reaktionszeit  $\tau_{HTC}$ . Soweit verfügbar wurden Informationen zur Gasausbeute und zur elementaren Zusammensetzung der gelösten Komponenten berücksichtigt.

Da die elementare Zusammensetzung der gelösten Organik kaum in der Literatur verfügbar war, wurde diese mithilfe von anderen Parametern abgeschätzt. Dazu wurden der TOC, CSB, gelöste Ammoniumkonzentration, der TNb und der Kjeldahlstickstoff berücksichtigt. Die Methodik dazu ist in Anhang A.2 beschrieben.

Insgesamt wurden 172 Versuchsdatensätze berücksichtigt. Die Versuchsreihe „RES“ ist nicht direkt Teil dieser Arbeit, es wurden lediglich deren Ergebnisse für die Modellierung herangezogen.

Zur Optimierung wurde das Differentialgleichungssystem aus Tabelle 3.7 mit bekannten Ausgangswerten unter Variation der Kinetikparameter gelöst. Mit  $X(t)$  als Vektor aller Konzentrationen und  $k$  als Vektor aller Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_i$  ließ sich das zu lösende Gleichungssystem in Form von Gleichung 3.37 darstellen.  $f(X(t))$  ist darin der konzentrationsabhängige Teil der Reaktionsraten  $r$ . Die Integration dieser Differentialgleichung ist in Gleichung 3.38 dargestellt.

$$\frac{\partial X}{\partial t'} = r = k(T_{HTC}) \cdot f(X(t')) \quad (3.37)$$

$$X(t') = \int_0^{t'} (k(T_{HTC}) \cdot f(X(t'))) dt' \quad (3.38)$$

Der Vektor  $X(t')$  beinhaltet nicht nur die Ergebnisse einer Versuchsreihe, sondern ist eine Zusammenstellung von mehreren Versuchsreihen. Dies wird mit einer Gesamtversuchsanzahl  $n$  in Gleichung 3.39 dargestellt

$$\begin{pmatrix} X_1(t') \\ X_2(t') \\ \vdots \\ X_n(t') \end{pmatrix} = \int_0^{t'} \left( \begin{pmatrix} k(T_{HTC,1}) \\ k(T_{HTC,2}) \\ \vdots \\ k(T_{HTC,n}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} f(X_1(t)) \\ f(X_2(t)) \\ \vdots \\ f(X_n(t)) \end{pmatrix} \right) dt' \quad (3.39)$$

Tabelle 3.8.: Datenquellen für die HTC-Modelldaten; die Linie trennt eigene Versuchsdaten von Literaturdaten; Rezi.: Prozesswasserrezirkulation; CO<sub>2</sub>: Beaufschlagung mit CO<sub>2</sub>

Bezeichnung	Anzahl	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}} / ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{HTC}} / \text{min}$	Variablen
HP1	18	Faulschlamm	180–280	60–360	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}$
HP2	16	Faulschlamm	180, 280	60, 210	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}, \text{Rezi.}, \text{CO}_2$
HTS	6	Faulschlamm	230	210	$TS_0$
HS	2	Faulschlamm	230	210	–
RES	9	Faulschlamm	220	150	Rezi.
Aragon-TS <sup>1</sup>	8	Faulschlamm	250	30	$TS_0$
Aragon-T <sup>2</sup>	2	Faulschlamm	220, 250	30	$T_{\text{HTC}}$
Becker <sup>3</sup>	2	Faulschlamm	190, 220	120	$T_{\text{HTC}}$
Berge <sup>4</sup>	1	Faulschlamm	250	1200	–
Blöhse <sup>5</sup>	32	Faulschlamm	180–260	30–240	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}, \text{Rezi.}$
Danso-Boateng <sup>6</sup>	9	Primärschlamm	180, 200	15–240	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}$
Ekpo <sup>7</sup>	1	Faulschlamm	250	60	–
Escala <sup>8</sup>	1	Faulschlamm	202	420	–
Marin-Batista <sup>9</sup>	3	Faulschlamm	180–240	60	$T_{\text{HTC}}$
Ohlert <sup>10</sup>	21	Faulschlamm	180–240	120–720	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}, TS_0$
Paneque <sup>11</sup>	8	Faulschlamm, Aerob stab. Schlamm	200, 260	30, 180	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}, \text{Schlammart}$
Peng <sup>12</sup>	8	Klärschlamm	180–260	30–480	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}$
Tasca <sup>13</sup>	20	Belebtschlamm	180–230	85–240	$T_{\text{HTC}}, \tau_{\text{HTC}}, TS_0$

<sup>1</sup>Aragón-Briceño et al. (2020); <sup>2</sup>Aragón-Briceño et al. (2017); <sup>3</sup>Becker et al. (2019); <sup>4</sup>Berge et al. (2011); <sup>5</sup>Blöhse (2017); <sup>6</sup>Danso-Boateng et al. (2015c); <sup>7</sup>Ekpo et al. (2016b); <sup>8</sup>Escala et al. (2013); <sup>9</sup>Marin-Batista et al. (2020); <sup>10</sup>Ohlert (2015); <sup>11</sup>Paneque et al. (2017); <sup>12</sup>Peng et al. (2016); <sup>13</sup>Tasca et al. (2020b).

Die Reaktionskonstanten  $k$  sind zeitunabhängig und können daher vor die Integration gezogen werden. Damit das System innerhalb einheitlicher Integrationsgrenzen gelöst werden konnte, wurde die relative Reaktionslaufzahl  $\tau'_R = t'/\tau'_{\text{HTC}}$  eingeführt und damit die Reaktionszeit substituiert. Dabei ist  $\tau'_{\text{HTC}}$  die mit dem Exponenten 0,2 transformierte Gesamtreaktionszeit. Die Lösung des Gleichungssystems ist aus Gleichung 3.40 oder kurz in Gleichung 3.41 zu entnehmen.

$$\begin{pmatrix} X_1(\tau'_{\text{HTC},1}) \\ X_2(\tau'_{\text{HTC},2}) \\ \vdots \\ X_n(\tau'_{\text{HTC},n}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k(T_{\text{HTC},1}) \\ k(T_{\text{HTC},2}) \\ \vdots \\ k(T_{\text{HTC},n}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tau'_{\text{HTC},1} \\ \tau'_{\text{HTC},2} \\ \vdots \\ \tau'_{\text{HTC},n} \end{pmatrix} \cdot \int_0^1 \begin{pmatrix} f(X_1(\tau'_R)) \\ f(X_2(\tau'_R)) \\ \vdots \\ f(X_n(\tau'_R)) \end{pmatrix} d\tau'_R \quad (3.40)$$

$$X(\tau'_{\text{HTC}}) = k(T_{\text{HTC}}) \cdot \tau'_{\text{HTC}} \cdot \int_0^1 f(X(\tau'_R)) d\tau'_R \quad (3.41)$$

Der auf diese Weise ermittelte Vektor  $X(\tau'_{\text{HTC}}) = \hat{X}_f$  lieferte  $11 \cdot 172 = 1892$  modellierte Endkonzentrationswerte. Dem gegenüber stehen die experimentellen Endkonzentration  $X_f$ . Um eine gegenüber Ausreißern robuste Regression zu erreichen, wurde der Verlustfunktionswert  $L_X$  nach Gleichung 3.42 gemäß der Huber-Verlustfunktion genutzt (Huber, 1964). Der Schwellenwertvektor  $\delta$  wurde so gewählt, dass der Übergang von der quadratischen zur linearen Fehlergewichtung mit dem 80 %-Quantil der jeweiligen Konzentrationsabweichung einer Komponente übereinstimmt und eine stetige Funktion erhalten bleibt. Durch die lineare Gewichtung von Abweichungen jenseits des Schwellenwerts  $\delta$  wurde der Einfluss aus Ausreißern im Vergleich zum quadratischen Fehler abgeschwächt. Durch die Erweiterung der Huber-Verlustfunktion um den vorgestellten Faktor 2 war ein stetiger Verlauf nach Gleichung 3.42 erreicht.

$$L_X \cdot (\hat{X}_f - X_f) = 2 \cdot \begin{cases} 0,5(\hat{X}_f - X_f)^2 & \text{für } |\hat{X}_f - X_f| \leq \delta \\ \delta(|\hat{X}_f - X_f| - 0,5\delta) & \text{für } |\hat{X}_f - X_f| > \delta \end{cases} \quad (3.42)$$

Zusätzlich zur Verlustfunktion aus der Abweichung der Konzentrationen wurde eine Verlustfunktion aus der organischen Ausbeute  $L_{\text{org}}$  bestimmt. Nach Gleichung 3.43 wurde  $L_{\text{org}}$  durch eine weitere Huberfunktion aus der Abweichung der modellierten organischen Ausbeute  $\hat{Y}_{\text{org}}$  und der experimentellen organischen Ausbeute  $Y_{\text{org}}$  bestimmt. Der Schwellenwert  $\delta$  wurde wiederum so gewählt, dass der Übergang vom quadratischen zum linearen Wachstum dem 80 %-Quantil der Modellabweichungswerte  $|\hat{X}_f - X_f|$  entsprach.

$$L_{\text{org}} \cdot (\hat{Y}_{\text{org}} - Y_{\text{org}}) = 2 \cdot \begin{cases} 0,5(\hat{Y}_{\text{org}} - Y_{\text{org}})^2 & \text{für } |\hat{Y}_{\text{org}} - Y_{\text{org}}| \leq \delta \\ \delta(|\hat{Y}_{\text{org}} - Y_{\text{org}}| - 0,5\delta) & \text{für } |\hat{Y}_{\text{org}} - Y_{\text{org}}| > \delta \end{cases} \quad (3.43)$$

Als Kriterium für die Güte der Parameteranpassung wurde eine Modellgüte  $\sigma_{\text{Mod}}$  nach Gleichung 3.44 aus der gewichteten Wurzelsumme der Verlustfunktionen der Konzentrationen und der organischen Ausbeute abgeleitet.

$$\sigma_{\text{Mod}} = \frac{1}{11 \cdot n} \cdot \sum (\psi \cdot \sqrt{L_X}) + \frac{1}{n} \cdot \sum (\psi_{\text{org}} \cdot \sqrt{L_{\text{org}}}) \quad (3.44)$$

Der komponentenspezifische Gewichtungsfaktor  $\psi$  relativierte die Einflüsse der unterschiedlichen Komponenten basierend auf der Datenqualität (siehe Tabelle 3.9) sowie deren molaren Massen. Die Gehalte im Feststoff waren durch die Messdaten am besten abgedeckt und wurden dementsprechend stärker gewichtet. Die Gelöstkonzentrationen waren kaum aus direkten Versuchsdaten verfügbar und wurden aus Näherungsrechnungen abgeleitet. Die Massenbilanz für Wasser ist in keiner der Untersuchungen berücksichtigt und diente hier vorwiegend dem Ausgleich der Elementarbilanz, so dass der entsprechende Gewichtungsfaktor gleich null gesetzt wurde. Durch die Gewichtung der organischen Ausbeute wurde diese in ein als sinnvoll erachtetes Größenverhältnis zu den Konzentrationsfehlern gesetzt.

Das Gleichungssystem wurde durch die im Python-Package Scipy implementierten Funktion „solve\_ivp“ gelöst. Für die numerische Integration wurde der Runge-Kutta3(2)-Algorithmus eingesetzt (Bogacki und Shampine, 1989).

Der Solver für das Gleichungssystem wurde durch einen globalen Optimierungsalgorithmus aufgegriffen, der in einem iterativen Prozess die Faktoren in gegebenen Grenzen minimierte. Dazu wurde

Tabelle 3.9.: Gewichtungsfaktoren der Verlustfunktionen

$\psi$	Komponenten
$3 \cdot M(i)/M(C)$	$C_S, H_S, N_S, O_S$
$1,5 \cdot M(i)/M(C)$	$C_L$
$1 \cdot M(i)/M(C)$	$NH_3$
$0,5 \cdot M(i)/M(C)$	$CO_2, H_L$
$0,25 \cdot M(i)/M(C)$	$N_L, O_L$
0	$H_2O$
15	$Y_{org}$

der ebenfalls im Scipy-package implementierte „differential-evolution“-Algorithmus aus der Familie der stochastischen, populationsbasierten Optimierer genutzt (Storn und Price, 1997).

Um die oben beschriebene Ermittlung des Kinetikmodells zur bewerkstelligen, mussten für einen Großteil der Datensätze die Konzentration organischer, gelöster Elemente im Substrat und Produkt ( $X_{0,i,l}$ ,  $X_{e,i,l}$ ) abgeschätzt werden. Die Vorgehensweise ist in Abschnitt A.2 des Anhangs erläutert. Soweit Werte aus den Rohdaten verfügbar waren, wurden diese verwendet.

Die Modellgüte wurde einem parameterlosen Referenzmodell gemäß Gleichung 3.45 gegenübergestellt. Der Endgehaltsvektor des Referenzmodells  $\bar{X}_f$  wurde aus dem Vektor der Anfangskonzentrationen  $X_0$  und aus den auf den Gesamtfeststoffgehalt  $\sum_i X_{i,0}$  bezogenen Mittelwert der komponentenspezifischen Gehalte im Summenterm hergeleitet.

$$\bar{X}_f = X_0 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{n} \cdot \frac{X_i - X_0}{\sum_i X_{i,0}} \right) \cdot \sum_i X_{i,0} \quad (3.45)$$

mit  $i = C_S, H_S, N_S, O_S$

### 3.2.2. Aufbau der Modelle zum Vergleich der HTC von Klärschlamm mit alternativen Klärschlammverwertungspfaden

Zur Bilanzierung der Stoff- und Energieströme der Klärschlammverwertung mit Rückgewinnung von Phosphor als Phosphorsäure wurden drei Szenarien erstellt und verglichen. Als Ausgangsmaterial wurde jeweils Faulschlamm vor einer mechanischen Entwässerung angenommen. Die drei Szenarien waren generell wie folgt aufgebaut:

1. Hydrothermale Carbonisierung, saure Elution von Phosphat aus dem Carbonisat und Verbrennung des Carbonisats mit Dampfkreislauf zur Strom- und Wärmergewinnung.
2. Hydrothermale Carbonisierung, Verbrennung des Carbonisats mit Dampfkreislauf zur Strom- und Wärmergewinnung und anschließende saure Elution von Phosphat aus der Verbrennungasche
3. Direkte Verbrennung mit Dampfkreislauf zur Strom- und Wärmergewinnung und saure Elution von Phosphat aus der Verbrennungasche.

Die Szenarien wurden in einer eigens aufgebauten Prozesssimulation in Python erzeugt. Das Modell wurde in einer modular-sequentiellen Form aufgebaut, ähnlich der Struktur etablierter Programme wie



AspenPlus oder COCO Simulator und wurde als kontinuierlicher Prozess angenommen. Damit bestand das Modell aus Stoffströmen und verschiedenen Prozesseinheiten wie Pumpen, Wärmeübertragern oder Reaktoren, durch deren Verbindung und Einstellung das Gesamtfließbild erstellt wurde. Die thermodynamischen Annahmen und die Berechnungsansätze der Prozesseinheiten wurden spezifisch für die Aufgabenstellung implementiert. Thermische und elektrische Energieströme wurden als skalare Werte abgeleitet.

Zur Beschreibung physikalischer Zustandsgrößen und Prozessgrößen wurden durchgehend das SI-Einheitensystem gewählt. Die Temperaturskala bezieht sich stets auf Angaben in Kelvin.

Die Stoffströme und Prozesseinheiten wurden als Objekte in Python definiert, die verschiedenen Klassen zugeordnet waren. Im Weiteren wird der Aufbau der verschiedenen Klassen erläutert.

### Stromklassen

In dem angestrebten Prozessmodell waren verschiedene Arten von Stoffströmen zu berücksichtigen. Die Klasse „Stream“ bildete Ströme ab, in der Feststoffe in Kombination mit einer wässrig-fluiden Phase auftreten konnten. Dies betraf feuchten oder trockenen Klärschlamm, Carbonisate, Verbrennungaschen, reines Wasser und Prozesswasser. Gasströme, die innerhalb der Verbrennungsprozesses auftraten, wurden der Klasse „Gasstream“ zugeordnet. Für die saure Elution von Phosphor aus Feststoffen wurde die Klasse „Acidstream“ eingeführt. Im Zuge der Elution wurde der Ausfall von Kristallen festgestellt, die als Objekte der Stromklasse „Crystal“ beschrieben wurden.

Einige Parameter und Funktionen zur stofflichen und thermodynamischen Beschreibung von Stoffströmen waren für alle Klassen weitgehend implementiert. Aus Tabelle 3.10 ist ersichtlich, dass der Massenstrom, die Temperatur und der Druck für alle Ströme gleichermaßen angegeben bzw. durch eine Berechnung bereitgestellt werden musste. Die spezifische Enthalpie und die Dichte waren als Funktionen in Abhängigkeit dieser Größen sowie der Zusammensetzung verfügbar. Die Stromzusammensetzung war auf unterschiedliche Weise in die Stromklassen implementiert.

Tabelle 3.10.: Gemeinsame Parameter und Funktionen der verwendeten Stromklassen. Funktionen gekennzeichnet durch nachgestellte Klammer

Eigenschaft	Dimension	Beschreibung
mdot	kg/s	Massenstrom
temp	K	Temperatur
pressure	Pa	Druck
enthalpy() <sup>a</sup>	J/kg	spezifische Enthalpie
density() <sup>a</sup>	kg/m <sup>3</sup>	Dichte

<sup>a</sup> Funktionen nicht für Klasse Crystal verfügbar.

**Stromklasse Stream.** Tabelle 3.11 liefert einen Überblick über die Parameter zur Zusammensetzung und die Funktionen innerhalb der Klasse Stream. Mit Ausnahme von sauren Eluat, Gasströmen und kristallinen Niederschlägen wurden alle Ströme durch Objekte dieser Klasse abgebildet.

### 3. Versuchsdurchführung

Die Stream-Klasse bestand aus einer festen, einer fluiden, und einer gelösten Fraktion, deren thermodynamische Eigenschaften unabhängig voneinander betrachtet wurden. Dabei war die fluide Fraktion mit einer „Conventional Compound“ und die feste und gelöste Fraktion mit einer „Nonconventional Compound“ in AspenPlus vergleichbar. Für die fluide Fraktion wurden die drei Stoffe Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak berücksichtigt, die in flüssiger, gasförmiger oder zweiphasiger Form vorliegen konnten. Innerhalb der folgenden Beschreibung bezieht sich die fluide Fraktion auf diese drei Stoffe, unabhängig vom Aggregatzustand, während die flüssige Phase die Flüssigkeit inklusive gelöster Komponenten meint.

Der Trockensubstanzgehalt von Stream-Objekten wurde durch den Parameter „drymatter“ wiedergegeben, der Anteil der gelösten Fraktion durch „solmatter“. Für die Feststoffe und die gelösten Komponenten in Klärschlamm und Carbonisaten ist keine chemische Struktur verfügbar, sodass diese beiden Fraktionen vereinfacht durch ihre elementare Zusammensetzung charakterisiert werden. Die Gehalte der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel in der Organik dieser beiden Fraktionen wurden jeweils durch die Eigenschaft „orgcomp“ beschrieben.

Der Aschegehalt der festen Fraktion war als Eigenschaft „\_AC()“ verfügbar. Der Aschegehalt folgte unter Einhaltung von Gleichung 3.31 durch die Differenz aus dem Wert 1 und der Summe der organischen Gehalte des Parameters „orgcomp“. Die Zusammensetzung der Asche wurde anhand von zehn Elementen, mit Ausnahme von Chlor, als Massenanteil der Oxide angegeben, also als Na<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl, K<sub>2</sub>O, CaO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die dafür verwendete Eigenschaft trug den Namen „ashcomp“. Diese Darstellungsart ist der Deklaration von Düngemitteln entlehnt. Die Differenz der Summe über den Array ashcomp zum Wert 1 wurde als Anteil inerter Komponenten angenommen, die zwar im Feststoff auftreten, aber während der betrachteten Prozesse unverändert blieben. Damit wurde der Anteil von Silikaten und Titanoxiden im Klärschlamm wiedergegeben. Auf die Berücksichtigung von Schwermetallen wurde verzichtet, weil diese in der Massenbilanz eine untergeordnete Rolle einnehmen.

Die Zusammensetzung der gelösten Komponenten wurde durch die Eigenschaft „Solstream“ festgelegt, deren Berechnung analog zum Feststoff erfolgte.

Die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften der gelösten und festen Fraktion, wie Dichte und spezifische Wärmekapazität („density()“, „cp()“), wurden gemäß ihrer anorganischen und organischen Anteile beschrieben. Die Unterscheidung von fester und gelöster Fraktion war für Prozesse mit Phasenseparation relevant, beispielsweise der mechanischen Entwässerung von Klärschlamm oder die Auftrennung von Carbonisat und Prozesswasser durch Filtration.

Die Zusammensetzung der fluiden Phase aus den drei Stoffen Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak wurde durch „lvcomp“ gegeben. Zur Bestimmung des Flüssig-Dampfgleichgewichts der fluiden Phase mit der Eigenschaft „vle()“ wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass der Feststoff und gelöste Komponenten keinen Einfluss auf das Gleichgewicht hatten. Weiterhin wurde in der Berechnung die Temperatur, der Druck und die Zusammensetzung berücksichtigt. Die Gleichgewichtsberechnung erfolgte auf molarer Basis, deren Ergebnisse wurden anschließend auf den Massenbezug umgerechnet.

Für ein unterkritisches Einstoffsystem (z. B. nur Wasser) wurde die fluide Phase bei einem Absolutdruck über dem Sättigungsdampfdruck  $p^{\text{sat}}(i)$  des Stoffs als vollständig kondensiert bzw. unter dem Sättigungsdampfdruck als dampfförmig angenommen. Der Sättigungsdampfdruck wurde gemäß Gleichung 3.46 berechnet (Gmehling et al. (2019), Tabelle A.2). Darin sind  $p^{\text{cr}}(i)$  und  $T^{\text{cr}}(i)$  der kritische Druck und die

Tabelle 3.11.: Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Stream; nicht-feste Phase beschreibt die wässrige Phase inklusive gelöster Komponenten, fluide Phase ohne gelöste Komponenten

Eigenschaft	Dimension	Objekt	Beschreibung
drymatter	kg/kg <sub>FM</sub>	Skalar	Trockensubstanzgehalt bezogen auf die Gesamtmasse
lvcomp	kg/kg <sub>Fluid</sub>	3-Array	Massenanteile von Wasser, CO <sub>2</sub> und Ammoniak an der fluiden Phase (Summe ist 1)
orgcomp	kg/kg <sub>TM</sub>	5-Array	Massenanteile der Elemente C, H, N, O und organischem S <sub>org</sub> am Feststoff
ashcomp	kg/kg <sub>AM</sub>	10-Array	Massenanteile verschiedener anorganischer Elemente an der anorganischen Masse des Feststoffs mit Ausnahme von Chlor angegeben als Oxide.
solmatter	kg/kg <sub>FM</sub>	Skalar	Massenanteil gelöster Komponenten an der Gesamtmasse.
Solstream		„Solstream“	Zusammensetzung der gelösten Komponenten mit den Parametern orgcomp und ashcomp, analog zu den gleichnamigen Parametern der Stream-Klasse, allerdings mit Bezug auf die Fraktion gelöster Komponenten (Untergeordnete Klasse).
v0	kg/kg <sub>Fluid</sub>	Skalar	Gegebener Dampfanteil der fluiden Phase; nur relevant im Nassdampfgebiet, falls nur eine fluide Komponente gegeben.
s0	J/(kg K) <sub>Fluid</sub>	Skalar	Gegebene Entropie der fluiden Phase; sekundäre optionale Angabe zur Bestimmung des Dampfanteils im Nassdampfgebiet einer Einstofffluidphase.
h_lvest	J/kg <sub>Fluid</sub>	Skalar	Gegebene Enthalpie der fluiden Phase; tertiäre optionale Angabe zur Bestimmung des Dampfanteils im Nassdampfgebiet einer Einstofffluidphase.
_AC()	kg/kg <sub>TM</sub>	Skalar	Berechneter Aschegehalt aus der Differenz der Summe über den Array orgcomp zum Wert 1.
vle()	kg/kg <sub>Fluid</sub>	3-Tupel	Berechneter Dampfanteil der fluiden Phase sowie Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase.
HHV(basis)	kg/kg <sub>basis</sub>	Skalar	Spezifischer Brennwert nach Gleichung 3.20 mit Bezugsangabe (basis); entweder Bezug auf Trockenmasse („TM“), oder Feuchtmasse („FM“); Bei Bezug auf die Feuchtmasse werden die Gelöstkomponenten („solmatter“) berücksichtigt.
cp()	J/(kg K) <sub>FM</sub>	Skalar	Spezifische isobare Wärmekapazität.
entropy()	J/(kg K) <sub>Fluid</sub>	Skalar	Entropie der fluiden Phase.
TOC()	kg/m <sup>3</sup>	Skalar	Gesamter organischer Kohlenstoff in der flüssigen Phase.
COD()	kg/m <sup>3</sup>	Skalar	Organischer Sauerstoffbedarf CSB in der flüssigen Phase nach Gleichung A.15.

### 3. Versuchsdurchführung

kritische Temperatur,  $T_R(i)$  die reduzierte Temperatur  $\frac{T}{T_{cr}(i)}$  und  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  und  $D_i$  empirische Faktoren zur Beschreibung der Dampfdruckkurve der Komponente  $i$ .

$$\ln \frac{p^{sat}(i)}{p^{cr}(i)} = \frac{1}{T_R(i)} \left( A_i(1 - T_R(i)) + B_i(1 - T_R(i))^{1,5} + C_i(1 - T_R(i))^{2,5} + D_i(1 - T_R(i))^5 \right) \quad (3.46)$$

Falls der Absolutdruck um weniger als 1 Pa vom Sättigungsdampfdruck abwich, wurde ein Zweiphasensystem angenommen, durch das ein weiterer Freiheitsgrad hinzukam. Um das System lösen zu können, wurde ein weiterer Parameter herangezogen. Entweder wurde der massenspezifische Dampfanteil  $v$  direkt durch den Parameter „ $v_0$ “ gegeben oder die Berechnung erfolgte anhand einer gegebenen massenspezifischen Entropie „ $s_0$ “ oder Enthalpie „ $h_{lvest}$ “ nach Gleichung 3.47 oder 3.48. Durch die Multiplikation mit der molaren Masse  $M(i)$  wurden die massenspezifischen Parameter auf eine molare Basis überführt. Im Einstoffsystem entsprach der massenspezifische Dampfanteil  $v$  auch dem molaren Dampfanteil  $v$ .

$$v = \frac{s_0 \cdot M(i) - s'(i)}{s''(i) - s'(i)} \quad (3.47)$$

$$v = \frac{h_{lvest} \cdot M(i) - h'(i)}{h''(i) - h'(i)} \quad (3.48)$$

In den Gleichungen 3.47 und 3.48 sind  $s'(i)$ ,  $h'(i)$ ,  $s''(i)$  und  $h''(i)$  die Entropie und Enthalpie der siedenden Flüssigkeit bzw. des gesättigten Dampfes in J/(mol K) und J/mol. Der Wert für  $h'(i)$  wurde mithilfe der CoolProp-library in Referenz zur siedenden Flüssigkeit bei 298.15 K ermittelt (Bell et al., 2014). Durch Summation von  $h'(i)$  mit der Verdampfungsenthalpie  $h^{LV}(i)$ , die aus einer Polynomgleichung in Gmehling et al. (2019), Tabelle A.4 abgeleitet wurde, wurde die Satttdampfenthalpie ermittelt :  $h''(i) = h^{LV}(i) + h'(i)$ . Die Verdampfungsenthalpie folgt aus Gleichung 3.49. Es ist zu beachten, dass die Anpassungsfaktoren des Polynoms  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$  und  $E_i$  sich für die beiden Gleichungen 3.46 und 3.49 unterscheiden.

$$h^{LV}(i) = R \cdot T^{cr}(i) \cdot \left( A_i(1 - T_R(i))^{\frac{1}{3}} + B_i(1 - T_R(i))^{\frac{2}{3}} + C_i(1 - T_R(i)) + D_i(1 - T_R(i))^2 + E_i(1 - T_R(i))^6 \right) \quad (3.49)$$

Die Satttdampfentropie  $s'(i)$  wurde durch die Realgasentropie nach der Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong ermittelt (Soave, 1972; Gmehling et al., 2019), die Herleitung hierzu ist im Anhang A.1 erläutert. Der entsprechende Wert der siedenden Flüssigkeit wird durch Subtraktion der Verdampfungsentropie  $s^{LV}(i)$  bestimmt, die aus der Verdampfungsenthalpie berechnet wurde (siehe Gleichung 3.50).

$$s'(i, T) = s''(i, T) - s^{LV}(i, T) = s''(i, T) - \frac{h^{LV}(i, T)}{T} \quad (3.50)$$

Für die Berechnung von zweiphasigen Mehrkomponentengemischen bei Temperaturen unter dem kritischen Druck von Wasser wurde ein Gleichungssystem unter der Berücksichtigung der Phasengleichgewichtskonstanten der Stoffe  $K^{LV}(i)$  (Gleichung 3.51) und der Rachford-Rice-Gleichung 3.52 iterativ

gelöst (Gmehling et al., 2019; Kooijman und Taylor, 2000). Dabei stehen  $x(i)$ ,  $y(i)$  und  $z(i)$  für die molaren Anteile in der Flüssigkeit, im Dampf und über beide Phasen.

$$K^{LV}(i) = \frac{y(i)}{x(i)} \quad (3.51)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{(K^{LV}(i) - 1) \cdot z(i)}{1 + (K^{LV}(i) - 1)v} = 0 \quad (3.52)$$

Abhängig vom Temperaturbereich wurde  $K^{LV}(i)$  durch das  $\gamma$ - $\phi$ -Modell nach Gleichung 3.53 oder nach der Henry-Gleichung 3.54 mit temperaturabhängigen Henrykoeffizienten  $k_H(i)$  ermittelt. Innerhalb des  $\gamma$ - $\phi$ -Modells wurden der Poynting-Realgasfaktor  $\Pi_{0,i}$ , der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  nach dem NRTL-Modell sowie die Fugazitätskoeffizienten der beiden Phasen  $\phi_i^V$  und  $\phi_i^L$  berücksichtigt. Letztere wurden anhand der Zustandsgleichung Soave-Redlich-Kwong (SRK) ermittelt (Gmehling et al., 2019). In Tabelle 3.12 sind die Anwendungsbereiche der Berechnungsansätze dargestellt. Die stoffspezifischen Werte für das NRTL-Modell und die Henry-Koeffizienten entstammen der AspenPlus-Datenbank und für die SRK-Zustandsgleichung aus der Chemsep-Datenbank (Aspen Technology Inc., 2001; Kooijman und Taylor, 2000).

$$K^{LV}(i) = \frac{\gamma_i \cdot \phi_i^L \cdot p^{\text{sat}}(i)}{\phi_i^V \cdot p} \Pi_{0,i} \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} K^{LV}(i) &= k_H(i)/p \\ \ln(k_H(i)) &= A \cdot T + B \cdot \ln(T) + C \cdot D \end{aligned} \quad (3.54)$$

Tabelle 3.12.: Temperaturbereiche und Modelle zur Berechnung des Fluidphasengleichgewichts

	$\gamma$ - $\phi$ -Modell	Henry-Modell
Wasser	< 647,096 K	–
CO <sub>2</sub>	< 274,15 K	274,15 – 647,096 K
Ammoniak	< 364,65 K	364,65 – 647,096 K

Die spezifische Enthalpie  $h$  eines Objekts der Streamklasse Stream in J/kg wurde nach Gleichung 3.55 anteilmäßig aus dem spezifischen Brennwert des Feststoffs  $\text{HHV}_{\text{TM}}$  und der Gelöstsubstanz  $\text{HHV}_{\text{GM}}$ , den Integralen über die Wärmekapazitäten  $c_{p,\text{TM}}$ ,  $c_{p,\text{GM}}$  und der spezifische Enthalpie der fluiden Phase  $h_{\text{Fluid}}$  aus Gleichung 3.55 abgeleitet.

$$h = \text{TS} \cdot \left( \text{HHV}_{\text{TM}} + \int_{T_0}^T c_{p,\text{TM}} dT \right) + \text{GS} \cdot \left( \text{HHV}_{\text{GM}} + \int_{T_0}^T c_{p,\text{GM}} dT \right) + (1 - \text{TS} - \text{GS}) \cdot h_{\text{Fluid}} \quad (3.55)$$

Der Brennwert der festen Phase und der gelösten Stoffe wurde anhand des Ansatzes von Channivala ermittelt (Gleichung 3.20), wobei die gelösten Bestandteile wie der Feststoff behandelt wurden. Die

### 3. Versuchsdurchführung

spezifischen Wärmekapazitäten der festen und gelösten Fraktion wurden als über die Temperatur konstant angenommen und hingen nach Gleichung 3.56 nur vom Aschegehalt AG in kg/kg<sub>TM</sub> ab (Dünnebil, 2021).

$$c_{p,i} = AG_i \cdot 1801 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} + (1 - AG_i) \cdot 809 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \quad (3.56)$$

Die Fluidenthalpie  $h_{\text{Fluid}}$  setzte sich aus einem idealen Teil  $h_{\text{id,Fluid}}$  und einem Exzessanteil  $h_{\text{ex,Fluid}}$  nach Gleichung 3.57 zusammen. Die Referenzenthalpie  $h_{i,0}$  wurde jeweils so festgelegt, dass sie dem spezifischen Brennwert der Komponente  $i$  bei 298,15 K und 1,013 bar entsprach. Der Idealteil berechnete sich gemäß Gleichung 3.58 aus den Reinstoffenthalpien der drei Komponenten Wasser, CO<sub>2</sub> und Ammoniak im Referenzzustand  $h_{i,0}$ , dem Integral über die spezifische Wärmekapazität der Reinstoffe über die Temperatur und einem Enthalpieterm, der die temperaturabhängige Verdampfungsenthalpie abdeckte. Die Korrelation für die spezifische Wärmekapazität wurde dem VDI-Wärmeatlas entnommen (VDI, 2013). Die partielle Verdampfung einer Komponente  $i$  wurde über den jeweiligen Dampfanteil  $v(i)$  und die spezifische Verdampfungsenthalpie  $h^{\text{LV}}(i, T)$  berücksichtigt.

$$h_{\text{Fluid}} = h_{\text{Fluid}}^{\text{id}} + h_{\text{Fluid}}^{\text{ex}} \quad (3.57)$$

$$h_{\text{Fluid}}^{\text{id}} = \sum_i \left( w(i) \cdot \left( h_0(i) + \int_{T_0}^T c^{\text{id}}(i) dT - (1 - v(i)) \cdot h^{\text{LV}}(i, T) \right) \right) \quad (3.58)$$

Der Exzessanteil wurde aus der SRK-Zustandsgleichung abgeleitet.

Zur Berechnung der Dichte von Stream-Objekten wurden konstante Werte von  $\rho_{\text{org}} = 1300 \text{ kg/m}^3$  für die Organik und von  $\rho_{\text{anorg}} = 2500 \text{ kg/m}^3$  für die Anorganik der gelösten und festen Fraktion angenommen. Die Dichte der fluiden Flüssigphase  $\rho_L$  wurde unter der Annahme einer idealen Mischung aus den Dichten der Reinstoffe ermittelt. Die Flüssigkeitsdichten wurden anhand temperaturabhängiger Näherungsgleichungen bestimmt (Gmehling et al., 2019; VDI, 2013). Für in der Flüssigphase gelöste überkritische Komponenten, z. B. CO<sub>2</sub> über 304 K in Wasser, wurde die Flüssigkeitsdichte am kritischen Punkt angenommen.

Die Gasdichte wurde aus der SRK-Zustandsgleichung abgeleitet. Die Berechnung der Dichte eines Stroms ( $\rho$ ) oder einer Teilfraktion  $k$  ( $\rho_k$ ) erfolgte anhand der jeweiligen Massenanteile  $w(i)$  und Dichten  $\rho(i)$  gemäß Gleichung 3.59. Somit war beispielsweise auch die Dichte der flüssigen Phase inklusive gelöster Bestandteile zugänglich, was für die Ermittlung des CSB und TOC notwendig war.

$$\rho_k = \frac{\sum_i w(i)}{\sum_i \frac{w(i)}{\rho(i)}} \quad (3.59)$$

Der CSB wurde anhand des Sauerstoffbedarfs der vollständigen Oxidation der gelösten Organik nach Gleichung A.15 bestimmt und auf das Flüssigvolumen bezogen. Die Konzentration gelösten organischen Kohlenstoffs TOC wurde anhand der Kohlenstofffracht in der Gelöstfraktion, bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen, abgeleitet.

Die Entropiekalkulation bezog sich nur auf die fluide Phase. Die Referenzpunkte der Entropie- und Enthalpiesysteme waren nicht identisch, so dass eine Bezugnahme nur innerhalb von Differenzen möglich ist. Die Referenztemperatur und der Referenzdruck sind in beiden Systemen zwar identisch (298,15 K,

1,013 bar), allerdings wurde bei der Enthalpieberechnung der Nullpunkt so gewählt, dass von flüssigen Wasser ausgegangen wurde. Bei der Entropiekalkulation wurde für die idealen Gase der Nullpunkt so gewählt, dass diese bei den Referenzbedingungen den Wert  $0 \text{ J}/(\text{kg K})$  erreichen. Die Enthalpieberechnung der Gasphase basierte wiederum auf der SRK-Gleichung und der flüssigen Fluidphase auf der Differenz zwischen Gasphasenentropie auf der Taulinie und Verdampfungsentropie nach Gleichung A.9.

Die Parameter und Funktionen dieser Klasse ermöglichten die modellmäßige Berechnung wichtiger Prozessschritte innerhalb der Klärschlammbehandlung und HTC bis hin zur Verbrennung. Für die Gase innerhalb der Verbrennung wurde die Gasstream-Klasse eingeführt, die die wichtigsten Gasbestandteile abdeckte.

**Stromklasse Gasstream.** Die relevantesten Parameter und Funktionen der Stromklasse „Gasstream“ sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst. Das Attribut `gascomp` gibt die Massenanteile von Sauerstoff, Stickstoff, Argon, Wasser und den relevantesten Verbrennungsgaskomponenten Kohlenstoffdioxid, Ammoniak, Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid wieder.

Tabelle 3.13.: Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Gasstream

Eigenschaft	Dimension	Object	Beschreibung
<code>gascomp</code>	kg/kg	10-Array	Massenanteile von $\text{O}_2$ , $\text{N}_2$ , Ar, $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{NH}_3$ , CO, NO, $\text{NO}_2$ und $\text{SO}_2$ .
<code>M_av()</code>	mol/kg	Skalar	Mittlere molare Masse.
<code>cp_mean()</code>	J/(kg K)	Skalar	Mittlere spezifische isobare Wärmekapazität.
<code>cv_mean()</code>	J/(kg K)	Skalar	Mittlere spezifische isochore Wärmekapazität.
<code>kappa()</code>	–	Skalar	Isentropenexponent.
<code>rel_humidity()</code>	–	Skalar	Relative Feuchte in Bezug auf Wasser.
<code>dew_point()</code>	K	Skalar	Taupunkt von Wasser.
<code>HHV()</code>	J/kg	Skalar	Brennwert des feuchten Gases.
<code>Bimschcheck()</code>	–	4-Tupel	Testfunktion für die Einhaltung der Abgasgrenzwerte für $\text{NH}_3$ , CO, $\text{NO}_x$ und $\text{SO}_2$ mit einem Bezugssauerstoffgehalt von 11 Vol.-% nach 17. BImSchV; gibt umgerechnete Konzentrationswerte in $\text{kg}/\text{m}^3$ und einen Vergleich mit dem Grenzwert aus (Bundesregierung, 02.05.2013).

Die mittlere spezifische isobare Wärmekapazität  $\bar{c}_p$  wurde anhand der anteiligen Wärmekapazitäten nach einer temperaturabhängigen Regression ermittelt (VDI, 2013). Die mittlere isochore Wärmekapazität wurde aus dieser Berechnung nach Gleichung 3.60 unter Berücksichtigung der mittleren molaren Masse  $\bar{M}$  berechnet. Der Isentropenexponent  $\kappa$  wurde durch Division als  $\kappa = \bar{c}_p/\bar{c}_v$  bestimmt.

$$\bar{c}_p = \bar{c}_v - \frac{R}{\bar{M}} \quad (3.60)$$

Die relative Luftfeuchte `hum` wurde durch die Funktion `rel_humidity()` bestimmt. Dieser wurde in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Wasser  $z(\text{H}_2\text{O})$ , dem Druck und dem Sättigungsdampfdruck

### 3. Versuchsdurchführung

nach Gleichung 3.61 mit der Randbedingung  $hum \leq 1$  ermittelt. Die Taupunkttemperatur wurde durch Lösung dieser Gleichung mit der Randbedingung  $hum(T_{\text{Tau}}) = 1$  berechnet.

$$hum(T) = \frac{z(\text{H}_2\text{O}) \cdot p}{p^{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O}, T)} \quad (3.61)$$

Die Gasdichte wurde nach dem idealen Gasgesetz bestimmt.

Der Brennwert eines Gasstream-Objekts folgte aus den anteiligen Reinstoffbrennwerten, wobei Ammoniak und Kohlenstoffdioxid einen positiven und die Stickstoffoxide einen negativen Beitrag zum Brennwert lieferten. Letztere nehmen innerhalb der Verbrennungsrechnung bei der Reduktion zu  $\text{N}_2$  Energie auf.

Die Enthalpieberechnung erfolgte nach Gleichung 3.62, wobei für den Dampfanteil von Wasser bei un-  
tersättigter Zusammensetzung galt:  $v(\text{H}_2\text{O}) = 1$ . Darin ist  $\bar{c}_p(T)$  die mittlere spezifische Wärmekapazität des Gases in  $\text{J}/(\text{kJ K})$  und HHV der Brennwert in  $\text{J}/\text{kg Gas}$ .

$$h = \int_{T_0}^T \bar{c}_p(T) dT + \text{HHV} + w(\text{H}_2\text{O}) \cdot v(\text{H}_2\text{O}) \cdot h^{\text{LV}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (3.62)$$

Die Funktion Bimschcheck() war rein deskriptiver Natur, denn damit wurden die Schadstoffmassen auf das trockene Gasvolumen mit gegebenem Bezugssauerstoffgehalt umgerechnet und mit den gegebenen Grenzwerten abgeglichen.

Die hier geschilderten Eigenschaften der Gasstream-Klasse erlaubten innerhalb der Verbrennungsrechnung eine energetische Bilanz aufzustellen und die Abgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Brennstoffkomposition zu beschreiben. Staubpartikeln wurden nicht berücksichtigt und als gesonderter Strom der Stream-Klasse behandelt.

**Stromklasse Acidstream.** Bei der sauren Elution von Phosphor aus Carbonisaten oder Klärschlamm-  
sche werden naheliegenderweise Säuren eingesetzt. Zur Beschreibung der Elution und der anschließenden  
Aufreinigung der Säuren war eine weitere Stromklasse notwendig, die Informationen über Spezies und  
Konzentration von Säuren, aber auch eluierter Kationen aufnahm. Zu diesem Zweck wurde die Stromklas-  
se „Acidstream“ eingeführt, deren wichtigste Parameter und Funktionen in Tabelle 3.14 zusammengefasst  
sind.

Die Massenanteile acidcomp, metalcomp und ammoniacomp wurden jeweils gemäß der undissozi-  
iertem Form angegeben, um den Ladungsausgleich sicherzustellen. Die Metalle wurden als Hydroxide  
angegeben, die vollständig dissoziierten. Damit wurde die basische Wirkung der Metalle abgebildet und  
gleichzeitig die Elektroneutralität der individuellen Komponenten sichergestellt. Ammoniak wurde im  
Gleichgewicht  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  angenommen. Wasser wurde als Solvent betrachtet und dessen Massenanteil  
folgte aus der Lücke der anderen Massenanteile zum Wert 1 und einem zusätzlichen Teil, der durch  
die Dissoziation der Metallhydroxide hinzukam. Salpeter- und Salzsäure wurden stets als vollständig  
deprotoniert angenommen. Für die anderen Säuren, Wasser und Ammoniak wurde das Gleichgewicht  
anhand der implementierten Säurekonstanten  $K_{s,i}$  mit dem pH-Wert als Kerngröße ermittelt. Dabei wur-  
den je nach Dissoziationssystem bis zu drei Säurekonstanten verwendet ( $i = 1, 2, 3$ ). Die ermittelten  
Gehalte für die dissoziierten Komponenten wurden als Molalität berechnet, also als Stoffmenge bezogen



Tabelle 3.14.: Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Acidstream

Eigenschaft	Dimension	Objekt	Beschreibung
acidcomp	kg/kg	7-Array	Massenanteil der sieben berücksichtigten Säuren Oxalsäure, Essigsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, angegeben in undissoziierter Form
metalcomp	kg/kg	7-Array	Massenanteil der sieben berücksichtigten Metalle Natrium, Magnesium, Aluminium, Kalium, Calcium, Mangan und Eisen, angegeben als deren Hydroxide.
ammoniacomp	kg/kg	Skalar	Massenanteil von Ammoniak, angegeben als NH <sub>3</sub>
true_comp()	mol/kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	7-Tupel	Tupel, das für die schwachen Säuren (ohne Salz- und Salpetersäure), Wasser und Ammoniak die molaren Gehalte der verschiedenen Protonierungszustände ausgibt.
pH()	–	Skalar	berechnet den pH-Wert.
w_H2O()	kg/kg	Skalar	berechnet den Massenanteil von Wasser, angegeben in undissoziierter Form.
to_Stream()	–	Stream	Funktion zur Konversion eines Acidstream-Objekts in ein Stream-Objekt
from_Stream(S,ac)	–	Acidstream	Funktion zur Konversion der gelösten und fluiden Phase eines Stream-Objekts in ein Acidstream-Objekt; nimmt als Attribut den Namen der Säure, als welche gelöster organischer Kohlenstoff interpretiert wird.
CO2_desorption()	–	2-Tupel	separiert undissoziierte Kohlensäure aus dem Acidstream und gibt diese als gesondertes Streamobjekt (nur CO <sub>2</sub> ) aus; berechnet, die veränderte Zusammensetzung des Acidstream-Objekts.

auf Solventmasse. Die detaillierte Vorgehensweise zur Ermittlung der Realgehalte ist Anhang A.3 zu entnehmen.

Die beiden Funktionen `to_Stream()` und `from_Stream()` erlauben die Konversion der Acidstream-Objekte in Stream-Objekte und umgekehrt. Bei der Umrechnung wurden Kohlensäure und Ammoniak des Acidstream-Objekts mit den entsprechenden Angaben der fluiden Fraktion des Stream-Objekts verknüpft. Die Metalle wurden entsprechend ihres Massenanteils als anorganischer Teil der gelösten Fraktion betrachtet. Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure wurde in Form ihrer Elemente dem organischen Teil der gelösten Fraktion zugeordnet. Kohlenstoff aus der Gelöstfraktion wurde bei der Konversion eines Stream-Objekts in ein Acidstream-Objekt unter Einhaltung der Elementarbilanz durch die Konzentration einer organischen Säure berücksichtigt. Dabei war die Angabe der organischen Säure (Oxalsäure oder Essigsäure) als Attribut für die `fromStream()`-Funktion notwendig.

CO<sub>2</sub> wurde innerhalb der Acidstream-Klasse als Kohlensäure betrachtet. Unter realen Bedingungen dissoziiert die Kohlensäure im sauren Milieu zu Wasser und CO<sub>2</sub>, welches desorbiert. Die Funktion `CO2_desorption()` diente dazu, diesen Vorgang abzubilden und lieferte einen CO<sub>2</sub>-Strom und einen

Tabelle 3.15.: Relevante spezifische Parameter und Funktionen der Klasse Crystal

Eigenschaft	Dimension	Objekt	Beschreibung
comp	kg/kg	9-Array	Massenanteile der verschiedenen Kristalle
to_Acidstream()	–	Acidstream	Konversion in ein Acidstream-Objekt

kohlensäureabgereicherten Strom, wobei die Abreicherung vom pH-Wert abhing.

Zur Abschätzung der Dichte  $\rho_{\text{Acidstream}}$  wurde die temperaturabhängige Dichte von Wasser zugrunde gelegt. Für die Änderung durch die Massenanteile der anderen Komponenten wurden aus den Daten von Söhnel und Novotný (1985) linearisierte Ableitungsterme  $\frac{\partial \rho}{\partial w(i \neq \text{H}_2\text{O})}$  berechnet. Die Korrelation ist in Gleichung 3.63 dargestellt.

$$\rho_{\text{Acidstream}} = \rho(\text{H}_2\text{O}, T) + \sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} \left( \frac{\partial \rho}{\partial w(i)} \cdot w(i) \right) \quad (3.63)$$

Die Stromklasse Acidstream war als wässriger, saurer, flüssiger Strom für die Verwendung in Elutionsschritten vorgesehen.

Die Enthalpieberechnung wurde nur für die Berechnung des Wärmebedarfs bei Temperaturänderungen berücksichtigt. Die Enthalpiebilanzierung erfolgte unter Konversion des fraglichen Stroms in die Stream-Klasse, sodass das dort verwendete Berechnungsmodell verwendet werden konnte. Damit wurde gewährleistet, dass die Enthalpieergebnisse in beiden Klassen kompatibel sind.

Bei Phosphorrückgewinnungsverfahren treten an verschiedenen Stellen Kristallisationsprozesse auf. Innerhalb der hier geschilderten Arbeit betraf dies beispielsweise die Ausfällung von Oxalatsalzen aus den sauren Eluaten. Für diese Salze ist im Gegensatz zu Klärschlamm oder Carbonisat die chemische Struktur weitgehend verfügbar. Daher wurde zur Beschreibung dieser Fällungsprodukte die Stromklasse Crystal eingeführt.

**Stromklasse Crystal.** Die Stromklasse Crystal verfügt im Vergleich zu den drei vorher geschilderten Stromklassen über eine eingeschränkte Funktionalität, wie Tabelle 3.15 zeigt.

Die implementierten Kristalle, die im Parameter comp erfasst wurden, waren: Magnesiumoxalatdihydrat ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Calciumoxalatmonohydrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Mangan(II)-oxalatdihydrat ( $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Eisen(II)-oxalatdihydrat ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Calciumhydrogenphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ), Calciumphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) und Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

Die Konversionsfunktion in ein Acidstream-Objekt war notwendig, um in der Simulation die Mischung eines kristallinen Feststoffs in einer Flüssigkeit abbildbar zu machen.

### Grundlegende Prozess-Klassen

Die definierten Prozessklassen sind gemäß ihres Anwendungsfelds hier aufgeschlüsselt. Die grundlegenden Prozess-Klassen, die über verschiedene Verfahrensteile Anwendung fanden, sind im Folgenden erläutert.

**Pchanger** Durch die Klasse Pchanger wurden Druckänderungen in Pumpen, Turbinen und isenthalpen Drosseln abgebildet. Als zusätzliche Parameter waren der Enddruck sowie der mechanische und Isentropenwirkungsgrad erforderlich.

Die Druckänderung von Gasen und Dämpfen wurde über die Entropie beziehungsweise den Isentropenexponenten berechnet. Die Druckänderungsleistung bei Flüssigkeiten wurde als Produkt des Druckunterschieds und des Volumenstroms kalkuliert. Bei zweiphasigen Eingangsströmen wurden die beiden Phasen individuell berechnet und anschließend zusammengefügt. Die Energiebilanz wurde mithilfe der Heater-Klasse ermittelt.

Als Ausgangsgrößen lieferte die Klasse den komprimierten oder entspannten Strom, die innere Leistung und die äußere Leistung, wobei bei Leistungsabgabe konventionsgemäß negative Leistungen ausgegeben wurden.

**Heater** Die Heater-Klasse wurde verwendet, um die Enthalpieänderung eines Stroms bei gegebener Wärmezufuhr oder einer angegebenen Endtemperatur zu ermitteln. Als weitere Parameterangaben wurde entweder ein Wärmestrom oder die gewünschte Endtemperatur, optional mit Angabe des Dampfzustands, benötigt.

Die Berechnung des Wärmeübergangs erfolgte über eine iterative Minimierungsstrategie. Bei einem Ergebnis im Nassdampfgebiet wurde die entsprechende Information über die Dampfqualität an den ausgehenden Strom weitergegeben. Zusätzlich war die Berechnung der Wärme-Temperatur-Kurve ( $\dot{Q}$ -T-Kurve) verfügbar, die für Pinch-Objekte benötigt wurde.

Die Klasse lieferte als Ergebnisse den Strom nach der Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr und einen ausgehenden Wärmestrom. Der ausgehende Wärmestrom entsprach 0 W, falls das Objekt nicht über die Endtemperatur, sondern den eingehenden Wärmestrom definiert wurde.

**Heatx** Eine weitere Klasse für die Wärmeübertragung war die Heatx-Klasse, durch die der Wärmeübergang zwischen zwei Stoffströmen simuliert wurde. Daher waren zwei Eingangsströme notwendig. Weiterhin musste durch zwei weitere Parameter das Zielkriterium der Wärmeübertragung und optional die minimale Temperaturdifferenz angegeben werden.

Als Auslegungskriterien konnten die Endtemperatur eines Stroms, der übergehende Wärmestrom oder beide Endtemperaturen definiert werden. Zur Berechnung wurden für die beiden Wärmeströme je ein Heater-Objekt angesetzt und die Wärmeströme beider Heaterobjekte in Übereinstimmung gebracht. Bei Festlegung beider Ausgangstemperaturen wurde dazu der zweite Eingangsmassenstrom angepasst. Abschließend folgte eine Plausibilitätsprüfung des Wärmeübergangs anhand einer vereinfachten Pinch-Berechnung.

Als Ergebnisse waren die Ströme nach dem Wärmeübergang und der Wärmestrom verfügbar.

**Streammixer** Die Streammixer-Klasse wurde genutzt, um zwei Ströme in einem gemeinsamen Strom zu vereinen. Dazu mussten beide Eingangsströme derselben Klasse angehören. Zusätzlich zu den beiden Strömen waren keine weiteren Parameter notwendig.

Als Enddruck wurde der niedrigere der beiden Drücke herangezogen. Die Temperatur und Zusammensetzung des Ausgangstroms folgte der Massen-, Stoff- und Energiebilanz.

### 3. Versuchsdurchführung

**Flash** Die Flash-Klasse berechnete das Flüssigdamfgleichgewicht eines Stream-Objekts mit den zwei optionalen Angaben eines neuen Enddrucks und einer Zu- bzw. Abfuhr von Wärme. Die Klasse gab einen Dampfstrom und einen fest-flüssigen Strom aus.

**Mechdew** Zur Beschreibung der mechanischen Entwässerung von Klärschlamm und Carbonisaten wurde die Mechdew-Klasse verwendet. Als zusätzliche Parameter waren die Angabe des Abscheidegrads der Feststoffe, der Apparatetyp und für die Carbonisatentwässerung die Reaktionstemperatur und -zeit einer vorherigen HTC notwendig.

Durch die Angabe des Apparatetyps wurden der spezifische Bedarf an Flockungshilfsmittel („Polymer“), der finale Trockensubstanzgehalt sowie der volumenspezifische Energiebedarf festgelegt. Diese typspezifischen Daten basieren auf den Angaben nach DWA (2008). Der Polymerstrom, der als Stream-Objekt mit gelöster Organik entsprechend der elementaren Zusammensetzung von Polyacrylamid modelliert wurde, wurde mit dem zu entwässernden Strom vermischt. Daraus wurden unter Berücksichtigung der apparatespezifischen Angaben und des Abscheidegrads die beiden Ausgangsströme und der Leistungsbedarf ermittelt. Dabei wurde angenommen, dass die Antriebsleistung in einem externen Motor anfiel und der Energieeintrag nicht an den zu behandelnden Strom weitergegeben wurde.

Zwei weitere Apparatetypen bildeten eine teilweise bzw. vollständige Entwässerung einer Carbonisatsuspension ab. Der damit erreichbare Trockensubstanzgehalt des entwässerten Materials wurde in Abhängigkeit der HTC-Reaktionstemperatur und Filtrationstemperatur berechnet. Die Korrelation zur Reaktionstemperatur wurde Blöhse (2017) entnommen und die Verbesserung des Entwässerungsergebnisses um bis zu 5 %<sub>TM</sub> durch erhöhte Temperatur folgte den Ergebnissen aus Versuchsreihe FH (siehe Seite 40).

Als Ausgangsgrößen lieferte die Mechdew-Klasse die Leistungsaufnahme des Trennapparats, die beiden Ausgangsströme sowie den notwendigen Polymerstrom, jeweils als Stream-Objekte.

**SepSol** Die SepSol-Klasse war eine reine Hilfsklasse, die die feste Fraktion eines Stream-Objekts von dessen fluider und gelöster Fraktion trennte. Sie fand vornehmlich innerhalb von anderen Klassen Anwendung, bei denen eine Feststofftrennung erfolgte.

**Thermaldryer** Um die Berechnung des Wärmebedarfs zur thermischen Trocknung eines Klärschlammes zu erleichtern, wurde die Thermaldryer-Klasse angelegt. Als Eingangsgrößen waren der zu trocknende Strom und der gewünschte Trockensubstanzgehalt nach der Trocknung notwendig.

Die Thermaldryer-Klasse war als indirekter Wärmeübertrager konzipiert, daher wurde keine Durchmischung eines Heißgasstroms mit Dampf betrachtet, sondern nur die eingehende Wärme berechnet. Dazu wurde iterativ die Wärmezufuhr zu einem Flash-Objekt variiert, um nach der Flashberechnung den angestrebten Trockensubstanzgehalt zu erreichen.

Dementsprechend lieferte ein Thermaldryer-Objekt je einen dampfförmigen und einen fest-flüssigen Produktstrom und den Wärmebedarf als Skalar. Außerdem war die Wärme-Temperatur-Kurve zur Einbindung des Wärmebedarfs in Pinch-Objekte verfügbar.

**Pinch** Um das Ausmaß der möglichen Wärmeintegration zu berechnen, wurde die Pinch-Klasse eingeführt. Die Pinch-Klasse nahm als Parameter eine beliebige Anzahl von Q-T-Kurven eines Heater-Objekts, 2-Tupel eines Strom-Objekts mit einer neuen Endtemperatur des Stroms und 2-Tupel aus einem Wärmestrom mit einer angegebenen fixen Temperatur. Zusätzlich war die Angabe der minimalen Temperaturdifferenz der Wärmeintegration notwendig.

Mit den eingehenden Wärmeströmen wurde eine Pinch-Analyse durchgeführt und die kumulativen Kurven der warmen und kalten Ströme ermittelt (Ebrahim und Kawari, 2000). Unter Berücksichtigung der minimalen Temperaturdifferenz am Pinch-Punkt wurden der externe Kühl- und Heizbedarf sowie deren Temperaturniveaus bei idealer Wärmeintegration ausgegeben. Ein weitere heuristische Bewertung erfolgte nicht.

Die Ausgangsparameter eines Pinch-Objekts waren verschiedene Energiestromangaben zur Wärmeintegration und Wirkungsgrade der Wärmeintegration.

**HTC** Die HTC-Klasse ist die Implementierung des unter Abschnitt 3.2.1 geschilderten kinetischen Modells zur hydrothermalen Carbonisierung. Zusätzlich zum Substrat als Stream-Klasse war die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und eine Angabe zum Reaktionsdruck erforderlich. Die Druckangabe war entweder als absoluter Wert oder als Differenz zum Sättigungsdampfdruck von Wasser möglich.

Die gelöste und die Feststofffraktion wurden so interpretiert, wie sie in der eingehenden Stream-Klasse aufgeführt wurden. Die Konversion der organisch gebundenen Elemente und der fluiden Phase folgte den Ergebnissen nach Abschnitt 3.2.1. Der Anteil der anorganischen Komponenten, die in der Feststoffphase des Produkts gebunden wurden, wurde mit Ausnahme von Phosphor durch konstante Anteile wiedergegeben. Diese konstanten Anteile sind in Tabelle 3.16 aufgelistet. Für Phosphor wurde eine lineare Regression in Abhängigkeit des Massenanteils multivalenter Metalle an der Substratfeststoffmasse herangezogen. Der Wert für anorganische Schwefelverbindungen wurde auch für organischen Schwefel angewandt. Zusätzlich zur Massen- und Stoffbilanz wurde die Energiebilanz aufgestellt, wobei die Enthalpiedifferenz von Feed und Produkt durch einen zusätzlichen Wärmestrom zu decken war. Wärmeverluste werden durch eine Kühlung des Eingangstroms berücksichtigt. Die Kühlung entsprach der Temperaturdifferenz zur Umgebung von 20 °C, multipliziert mit einem konstanten Faktor. Beispielsweise wurde der Eingangstrom bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C und einem Verlustwärmeverhältnis von standardmäßig eingestellten 2 % um 4 K gekühlt.

Als Ergebnisse generierte ein HTC-Objekt den Produktstrom und die notwendige Wärmezufuhr. Weiterhin waren verschiedene Ausbeutekenngrößen direkt abrufbar.

### **Prozess-Klassen zur Verbrennung**

Für die Modellierung des Verbrennungsprozesses wurden verschiedene weitere Prozess-Klassen eingeführt, die zur Darstellung einer Klärschlammverbrennungsanlage mit anschließender Stromproduktion und Abgasreinigung notwendig waren.

**Combustion** Die Klasse Combustion diente zur Modellierung einer Wirbelschichtfeuerung mit zweistufiger Luftzufuhr. Die notwendigen Feedströme waren der Brennstoff, die Primärluft und die Sekundärluft. Zur Charakterisierung des Bettmaterials standen als einstellbare Parameter die Feststoffdichte, der

### 3. Versuchsdurchführung

Tabelle 3.16.: Angenommene Feststoffausbeute der Elemente  $i$  im Carbonisat  $Y_S(i)$

Element	$Y_S(i)$ kg/kg	Begründung / Quelle
Na	0,1	Gut löslich.
Mg	0,95	Schätzung.
Al	1,0	Multivalente Metalle sind kaum löslich.
S	0,768	Mittelwert aus den Literaturdaten nach Tabelle 3.8.
Cl	0,25	Gut löslich.
K	0,3	Nach Funke (2015)
Ca	0,99	Multivalente Metalle sind kaum löslich.
Mn	0,995	Multivalente Metalle sind kaum löslich.
Fe	1,0	Multivalente Metalle sind kaum löslich; Übereinstimmung mit eigenen Daten.

Sauterdurchmesser, die Schüttungshöhe im ruhenden Zustand und das Massenverhältnis von Bettmaterial zu Brennstoff zur Verfügung. Außerdem konnte die Verweilzeit des Brennstoffs im Brennraum und der Enddruck eingestellt werden. Für diese Parameter war eine Voreinstellung vorhanden. Zusätzlich war die Rauchgastemperatur einstellbar. In diesem Fall wurde angenommen, dass in die Verbrennungsanlage bereits Wärmeübertrager mit Dampferzeugung eingebaut waren und eine Wärmeauskopplung stattfand.

Basierend auf diesen Parametern wurde innerhalb der Combustion-Klasse die Querschnittsfläche der Schüttung berechnet. Weiter wurde angenommen, dass der Brennstoff und die Sekundärluft über dem Wirbelbett eingebracht wurden, während die Primärluft von unten einströmte und damit die Fluidisation bewirkte. Der Druckverlust über dem Wirbelbett wurde anhand des statischen Drucks über das Bettmaterial und den Brennstoff kalkuliert. Weiterhin wurde geprüft, ob die Primärluftgeschwindigkeit ausreichend für die Bettfluidisation war (VDI, 2000; Ergun, 1952).

Innerhalb der Verbrennungsrechnung wurde angenommen, dass ein vollständiger Ausbrand stattfand. Für die Berechnung der gasförmigen Emissionen wurden vereinfachte Korrelationen gebildet. Für die Schwefeldioxidemissionen wurde angenommen, dass organisch gebundener Schwefel vollständig in die Gasphase überging, während anorganisch gebundener Schwefel in der Verbrennungssasche verblieb. Die Stickoxidemissionen wurden als NO zusammengefasst. Aufgrund der relativ niedrigen Verbrennungstemperatur und der Luftstufung wurde angenommen, dass 0,5 % des Brennstoff-Stickstoffs zu Stickoxiden konvertierte und thermisches oder promptes NO<sub>x</sub> vernachlässigbar war (Sänger et al., 2001; Shimizu und Toyono, 2007). Die Emissionen von Kohlenstoffmonoxid wurde als sigmoidale Funktion in Abhängigkeit des Luftverhältnisses abgeschätzt. Dieser Korrelation basiert lose auf den Ergebnissen von Pang et al. (2018). Es wurde für die Staubemissionen angenommen, dass 50 % der Staubmasse innerhalb der Verbrennungsanlage abgeschieden wurde und der Rest durch Sekundärmaßnahmen zur Entstaubung entfernt werden musste. Die elementare Zusammensetzung der Asche wurde dabei als homogen betrachtet. Kohlenstoff wurde komplett zu CO oder CO<sub>2</sub> umgesetzt. Ammoniak wurde vollständig mit Sauerstoff zu Wasser und molekularen Stickstoff konvertiert. Lachgasemissionen (N<sub>2</sub>O) wurden nicht betrachtet.

Zur Plausibilitätsprüfung wurde das primäre und sekundäre Luftverhältnis  $\lambda_{\text{prim}}$  und  $\lambda_{\text{sek}}$  berechnet und geprüft. Für die Primärluft war ein unterstöchiometrisches Luftverhältnis gefordert, da ansonsten

mit hohen  $\text{NO}_x$ -Emissionen zu rechnen wäre (Werther und Ogada, 1999). Insgesamt war ein Luftverhältnis von 1 – 1,8 gefordert. Weiterhin erfolgte eine Überprüfung der adiabaten Verbrennungstemperatur, die bei mindestens  $850^\circ\text{C}$  liegen sollte und  $950^\circ\text{C}$  nicht übersteigen sollte, wenn keine Wärmeabfuhr implementiert wurde.

Nach Lösung der Massen- und Energiebilanzen lieferte ein Combustion-Objekt den Rauchgasstrom als Gasstream-Objekt, zwei Ascheströme als Stream-Objekte sowie einen Wärmestrom als  $\dot{Q}$ -T-Linie, falls die Gasaustrittstemperatur vorgegeben wurde.

**Comb\_w\_Rec** Die Comb\_w\_Rec-Klasse ist eine Erweiterung der Combustion-Klasse mit Implementierung einer Rauchgasrezirkulation in die Primärluft der Verbrennung. Als Parameter nahm diese Klasse ein Combustion-Objekt für die Verbrennungsparameter, ein Pchanger-Objekt für die Rekompensation des Rauchgases und das Rauchgasrezirkulationsverhältnis  $R_{RG}$ .

Die Zusammensetzung und die Temperatur des rezirkulierten Abgases wurde iterativ berechnet. Außerdem wurde die Leistungsaufnahme für die Kompression innerhalb der Rauchgasrezirkulation ermittelt. Ansonsten wurden dieselben Ergebnisse bereitgestellt wie bei der Combustion-Klasse.

**Combustion\_air\_control** Um die Frischluftmenge der Verbrennung auf ein gewünschtes Luftverhältnis anzupassen, wurde die Hilfsklasse Combustion\_air\_control eingeführt. Als Parameter waren der Brennstoffstrom, die zwei Gasströme für die Primär- und Sekundärluft und die zugehörigen Luftverhältnisse benötigt. Weiterhin konnte das Rauchgasrezirkulationsverhältnis angegeben werden.

Unter der Annahme einer vollständigen und schadstofffreien Verbrennung wurden die Massenströme der Primär- und Sekundärluft so angepasst, dass bei dem angegebenen Brennstoff die angezielten Werte für das Luftverhältnis erreicht wurden. Im Falle einer Rauchgasrezirkulation wurde die frische Primärluft entsprechend der zurückgeführten Sauerstofffracht weiter verringert.

Als Ausgangsströme lieferte die Klasse die Massenströme für die Primär- und Sekundärluft als skalare Werte, mit denen die entsprechenden Luftverhältnisse erreicht wurden.

**Boiler** Die Boiler-Klasse modellierte einen Dampferzeuger mit vorgegebenen Dampfparametern unter Angabe einer Wärmequelle sowie der Temperatur und den Dampfanteil des Speisewassers.

Die Wärmequelle konnte entweder ein heißer Stoffstrom oder ein Wärmestrom sein. Bei einem Stoffstrom als Wärmequelle konnte die Temperatur des Wassers vor und nach der Wärmezufuhr direkt oder als Differenz zur Temperatur der Wärmequelle erfolgen, wobei von einem Gegenstromwärmeübertrager ausgegangen wurde. Der Dampfmassenstrom wurde als Ergebnis der Energiebilanz kalkuliert.

Damit wurden der generierte Dampf und das Speisewasser als Stream-Objekte und ggf. die gekühlte Wärmequelle in Form ihrer ursprünglichen Klasse berechnet und ausgegeben.

**CRC** Der Wärmekraftprozess in Form eines Clausius-Rankine-Cycles infolge einer Klärschlammverbrennung wurde durch die CRC-Klasse berechnet. Diese nahm dieselben Eingangsparameter wie die Boiler-Klasse und zusätzlich die Kondensationstemperatur im Kreislauf sowie die isentropen und mechanischen Wirkungsgrade der Dampfturbine und der Speisewasserpumpe. Zudem bestand die Möglichkeit, den Prozess mit einer Zwischenüberhitzung mit Einführung eines Mitteldruckniveaus zu kalkulieren.

### 3. Versuchsdurchführung

Die vier Zustandsänderungen Speisewasserkompression, Wärmezufuhr mit Dampferzeugung, Entspannung mit Stromgewinnung und Dampfkondensation wurden durch zwei Pchanger-Objekte, ein Boiler-Objekt, und ein Heater-Objekt berechnet. Der Dampfmassenstrom wurde anhand der Wärme und der spezifischen Enthalpieänderung des Wassers berechnet. Der Mitteldruck  $p_M$  im Falle einer Zwischenüberhitzung wurde so berechnet, dass die Dampfaustrittstemperatur der ersten Turbine der Verdampfungs-temperatur vor der ersten Turbine entsprach.

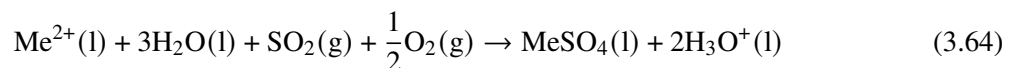
Die vier Prozessobjekte waren inklusive all ihrer Eigenschaften als Ergebnis eines CRC-Objekts verfügbar. Darüber hinaus war der elektrische Wirkungsgrad des Prozesses und die elektrische Nettoleistung verfügbar.

**E\_filter** Zur Staubabscheidung wurden die zwei Prozess-Klassen E\_filter und Fabric\_filter eingeführt. Als Eingangsströme wurden für den E\_filter ein zu reinigender Gasstrom und ein Feststoffstrom für den abzuscheidenden Staub benötigt. Zur Berechnung konnten die voreingestellten Parameter für den Abscheidegrad, den volumenspezifischen elektrischen Energiebedarf und den Druckverlust angepasst werden.

Der Leistungsbedarf wurde aufgrund des Gasvolumenstroms ermittelt. Die Abscheidung wurde durch eine Teilung des Partikelstroms anhand des Abscheidegrads dargestellt. Somit lieferte die E\_filter-Klasse vier Ergebnisse: Das gereinigte Abgas, der abgeschiedene und der emittierte Aschestrom und eine elektrische Leistung für die Gasreinigung.

**Fabric\_filter** Die Funktionalität der Fabric\_filter-Klasse entspricht der weitgehend der E\_filter-Klasse, jedoch ohne elektrische Leistungsaufnahme. Der Energieverbrauch eines Tuchfilters wurde in Form des Druckverlusts berücksichtigt, welcher frei einstellbar war.

**Scrubber** Die Prozess-Klasse Scrubber diente der Darstellung der Entschwefelung von Rauchgas durch absorptive Bindung von Schwefeldioxid nach Oxidation mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid in einem erdalkalireichen Strom nach Gleichung 3.64. Als Eingangsparameter waren der zu reinigende Gasstrom, ein Absorbensstrom als Acidstream-Objekt, eine skalare Entschwefelungseffizienz, ein Absorbensüberschussverhältnis und ein Druckverlust notwendig.



Der Massenstrom des eingehenden Absorbens wurde so angepasst, dass unter Berücksichtigung der eingehenden Erdalkalikonzentrationen das Absorbensüberschussverhältnis eingehalten wurde. Die Stoffbilanz wurde anhand der angegebenen Entschwefelungseffizienz berechnet. Die Desorption von  $\text{CO}_2$  in die Gasphase bei Verwendung eines carbonathaltigen Absorbens wurde unter Zuhilfenahme der entsprechenden Funktion der Acidstream-Klasse berücksichtigt. Weitere Phasenübergänge, wie etwa eine Zunahme der Gasfeuchte wurden nicht berücksichtigt.

Als Ergebnisse lieferte ein Scrubber-Objekt das beladene Absorbens und das entschwefelte Abgas als Strom-Objekte.



**Chimney** Abgaskamine wurden innerhalb der Klasse Chimney in einem vereinfachten Modells berechnet. Die berücksichtigten Eingangswerte waren der zu emittierende Abgasstrom, die Kaminhöhe sowie Druck und Temperatur der Umgebungsluft.

Im Zuge der Berechnung wurde überprüft, ob der Abgasdruck am Kaminaustritt den Umgebungsdruck überstieg (Junge, 2015). Andernfalls wurde eine Fehlermeldung ausgegeben. Der Abgaszustand am Kaminaustritt wurde durch eine isenthalpe Druckänderung mithilfe eines eingebetteten Pchanger-Objekts ermittelt.

#### **Prozess-Klassen zur Filtration und Elution**

Für die Filtration und saure Elution der Carbonisatsuspension wurden Prozessschritte modelliert, die eine technische Umsetzung der Laboruntersuchungen gemäß Abschnitt 3.1.3 darstellt. Hierzu wurden die im Folgenden erläuterten Prozess-Klassen eingeführt. Für die saure Elution an Klärschlammasche, die nicht Teil der hier geschilderten Laborversuche war, eine Prozess-Klasse zur sauren Elution in einem kontinuierlichen Rührkessel eingeführt.

**Filtration** Die Klasse Filtration ermöglichte die Übertragung der Laborergebnisse zur Carbonisatfiltration in das Prozessmodell. Es wurde dadurch eine druckgetriebene Kuchenfiltration simuliert, wie sie durch Band-, Teller- oder Trommelfilter erreicht werden kann. Dazu waren verschiedene Kuchenparameter, die Filtrationstemperatur und der filtratseitige Druck einstellbar. Als zu filtrierende Suspension wurde ein Stream-Objekt akzeptiert.

Sofern die Filtrationstemperatur von der Suspensionstemperatur verschieden war, wurde mittels eines Heater-Objekts der Wärmebedarf ermittelt. Die Trennung erfolgte durch ein Mechdew-Objekt unter Berücksichtigung der HTC-Reaktionsbedingungen, durch das auch der Trockensubstanzgehalt des Kuchens ermittelt wurde. Eine Kuchenkompressibilität oder Wechselwirkungseinflüsse waren im Modell nicht berücksichtigt. Eine Anpassung an diese Effekte musste über die Parameter der Kuchenfiltration erfolgen. Mithilfe der Kuchengleichung 3.1 wurde unter Berücksichtigung des Kuchenwiderstands, des Filtermittelwiderstands, der Kuchenhöhe, des Druckunterschieds von Suspension zum Filtrat und der Filtratviskosität die Filtrationsdauer bestimmt. Die Filtratviskosität wurde vereinfacht als Viskosität von Wasser angenommen, die durch eine temperaturabhängige Korrelation bestimmt wurde (Gmehling et al., 2019). Mit dem Suspensionsvolumenstrom und der Filtrationszeit wurde die notwendige Filterfläche berechnet (Stieß, 1997).

Somit lieferte ein Filtration-Objekt je einen Stoffstrom für den Filterkuchen und das Filtrat. Als weitere Kenngrößen wurden die Filterfläche und -zeit verfügbar.

**Cake\_Washing** Die Kuchenwäsche nach der Filtration oder nach der sauren Elution wurde mit der Klasse Cake\_Washing modelliert. Als apparatetechnisches Konzept lag eine Verdrängungskuchenwäsche zugrunde. Als Parameter waren der zu waschende Kuchen und das Waschwasser als Stoffströme anzugeben. Darüber hinaus wurden Kenndaten der Kuchendurchströmung und der Flüssigkeitsdurchmischung berücksichtigt. Weiterhin konnte optional der Waschwassermassenstrom über ein Volumenverhältnis zum Fluidvolumen des Kuchens angepasst werden.

### 3. Versuchsdurchführung

Für die Kuchenfiltration wurde angenommen, dass die Kuchenfeuchte während der Filtration konstant blieb. Dabei wurde von einer Verdrängungswäsche ausgegangen, in der die vorliegende Flüssigkeit in den Kuchenporen durch zuströmendes Waschwasser ausgespült und ersetzt wurde und keine Aufwirbelung des Filterkuchens stattfand. Gemäß Anlauf (2019) kann die Verdrängungswäsche in Abhängigkeit des Volumenverhältnisses von Waschwasser zur Kuchenflüssigkeit in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Diese Abhängigkeit wurde durch drei justierbare Parameter abgebildet und eine Kuchenwascheffizienz  $\eta_{\text{Wäsche}}$  ermittelt (siehe Abbildung 3.6). Dabei steht  $\eta_{\text{Wäsche}}$  für den Volumenanteil der durch Waschwasser ersetzten Kuchenflüssigkeit. Die Zusammensetzung und Mengen des gewaschenen Kuchens und des Waschwassers wurde unter Berücksichtigung der Wascheffizienz berechnet.

Die Ermittlung der Stoffstromzusammensetzung von Filterkuchen und permeiertem Waschwasser startete mit der Separation der fluiden und festen Phase des frischen Kuchens mittels eines internen SepSol-Objekts. Das Flüssigvolumen an Kuchenwaschwasser wurde bestimmt und anhand des gegebenen Waschwasserhältnisses und den Kenndaten der Kuchendurchströmung die Wascheffizienz berechnet (vgl. Abbildung 3.6). Der Flüssigkeit des Kuchens wurde gemäß der Wascheffizienz geteilt und entweder dem Permeat oder dem gewaschenen Kuchen zugeschlagen. Der Verbleib von Waschwasser wurde so verteilt, dass das Flüssigkeitsvolumen innerhalb des Kuchenwassers konstant blieb. Die Filterfläche und die Waschdauer wurden analog zur Filtration-Klasse bestimmt.

Die resultierenden Ströme waren der gewaschene Kuchen, das verbrauchte Waschwasser, und gegebenenfalls das im Massenstrom angepasste frische Waschwasser.

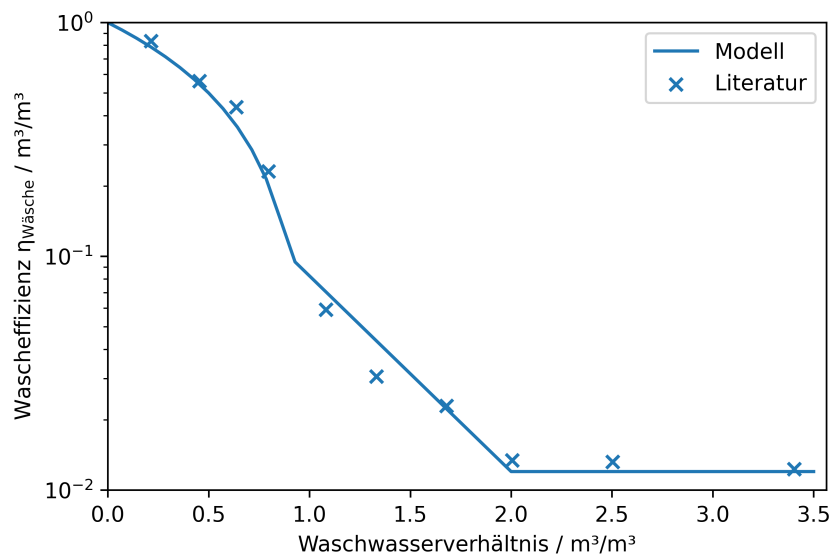


Abbildung 3.6.: Kuchenwascheffizienz  $\eta_{\text{Wäsche}}$  in Abhängigkeit des Waschwasserhältnisses nach Anlauf (2019) und als abgeleitetes Modell der Cake\_Washing-Klasse

**Leach** Die Berechnung der Durchströmung bei der sauren Elution nach der Kuchenwäsche innerhalb der Leach-Klasse nutzte dieselben Parameter wie in der Filtration- und Cake\_Washing-Klasse. Zusätzlich waren Parameter für eine Flüssigkeitskompression integriert. Spezifisch für die saure Elution wurde eine Elutionsäure als Acidstream gefordert. Die Elutionszeit und das massenbezogene Säure-Feststoff-

Verhältnis waren einstellbar und es war möglich, vorangegangene Elutionsausbeuten anzugeben, was für einen mehrstufigen Prozess von Bedeutung war.

Als Randbedingung wurde angenommen, dass der organische Feststoff und der inerte Anteil der Anorganik durch die Elution unberührt blieb. Für die Durchströmung wurde eine ideale Verdrängung angenommen. Die Lösung anorganischer Bestandteile wurde durch elementspezifische Ausbeuten in Abhängigkeit der molaren Säurekonzentration und der Elutionszeit ermittelt. Die Abhängigkeit basierte auf den Ergebnissen nach Abschnitt 4.4.5. Falls eine mehrstufige Elution vorgesehen war, wurde ein Hystereseeffekt vorheriger Elutionsschritte berücksichtigt. Die effektive Elutionsausbeute des berechneten Objekts für ein Element  $i$   $Y^{\text{eff}}(i)$  wurde anhand der Gesamtausbeute  $Y^{\text{total}}(i)$  und der vorherigen Ausbeute  $Y_0(i)$  aus Gleichung 3.65 abgeleitet. Der Trockensubstanzgehalt des Kuchens wurde als konstant modelliert. Die Zusammensetzung des Eluats wurde durch den mit gelösten Komponenten angereicherten Eluenten abgebildet. Die optionale Festlegung der Elutionszeit passte den Säuredruck an und kalkulierte dadurch eine schnellere oder langsamere Durchströmung. Die Festlegung des Säure-Feststoff-Verhältnisses justierte den Massenstrom des frischen Eluenten. Der Wärmebedarf bei einer Elutionstemperatur, die von Feed-Temperaturen abwich, wurde über ein integriertes Heater-Objekt ermittelt.

$$Y^{\text{eff}}(i) = \frac{Y^{\text{total}}(i) - Y_0(i)}{1 - Y_0(i)} \quad (3.65)$$

Das Eluat wurde als Acidstream ausgegeben, der aus einer Mischung des verdrängten Kuchenwassers und des Eluenten erstellt wurde. Weiterhin wurden die Kompressionsleistung und der Wärmebedarf ausgegeben. Außerdem waren die Elutionsfläche und die Ausbeuten für weitere Berechnungen verfügbar.

**Leach\_CSTR** Zur sauren Elution von Klärschlammaschen werden als Reaktorkonzepte Strömungsrohre oder Rührkessel verwendet. Die für die Leach-Klasse essentiellen Parameter der Kuchenfiltration waren somit hier nicht anwendbar. Daher wurde die Leach\_CSTR-Klasse eingeführt, bei der der Druckunterschied direkt angegeben wurde und nicht auf einer Kuchendurchströmung beruhte.

Die Berechnung der Klasse und die Ausgangsparameter waren ansonsten identisch mit der Leach-Klasse. Anstatt der nicht anwendbaren Filterfläche wurde das Reaktorvolumen angegeben.

Auch die ausgegebenen Ergebnisse entsprechen der Leach-Klasse.

### Prozess-Klassen zur Produktaufreinigung

Für die Simulation der Aufreinigung der erzeugten Phosphorsäure wurden die im Weiteren geschilderten Prozess-Klassen eingeführt. Diese wurden ebenfalls für die Modellierung der Wiederaufbereitung von Eluaten eingesetzt.

**Crystallizer** Die Klasse Crystallizer diente zur Berechnung der Ausfällung von Salzen aufgrund überschrittener Löslichkeitsprodukte. Als Feed wurde ein Acidstream gefordert und als Parameter wurden Druck, Temperatur und Leistungsspezifikationen einer eventuell erforderlichen Förderpumpe verwendet. Weiterhin wurde ein Sättigungskennwert zur Verfügung gestellt, durch den eine vom berechneten Gleichgewicht abweichende, unvollständige Kristallisation abgebildet werden konnte.

### 3. Versuchsdurchführung

Die Berechnung basierte auf den Löslichkeitsprodukten der in der Stromklasse Crystal verfügbaren Salze (siehe Seite 72). Die Berechnung der Ionenaktivität ist im Abschnitt A.5 genauer geschildert und bezog sich auf die Molalitäten der jeweiligen Ionen genau eines Protonierungszustands. Damit konnte auch die pH-Abhängigkeit von Löslichkeiten wiedergegeben werden, da die Säureprotonierung vom pH-Wert abhing. Die Masse und Zusammensetzung des Niederschlags wurde durch eine numerische, multivariate Nullstellenfindung gelöst.

Als Ergebnis lieferte die Klasse einen Acidstream nach der Fällung, das gefällte Salz als Crystal-Objekt und je nach Prozesskonfiguration Bedarf für Wärme und elektrische Leistung.

**CCrystallizer** Die CCrystallizer-Klasse („Controlled Crystallizer“) war eine Erweiterung der Crystallizer-Klasse mit der Möglichkeit, Komponenten durch die Zugabe eines Fällungsreaktanden auszufällen. Dazu waren als Eingangsparameter der zu behandelnde Acidstream, ein Fällungsreaktand als Acidstream- oder Crystal-Objekt, der Name einer zu fällenden Komponente sowie die gewünschte Fällungseffizienz notwendig.

Beispielsweise war es auf diese Weise möglich, Oxalsäure zu 98 % durch die Zugabe von Calciumcarbonat auszufällen und die notwendige Menge an Fällungsreaktand zu ermitteln. Nebenfällungsprodukte wurden bei dieser Vorgehensweise ebenso ermittelt, wie innerhalb der zugrunde liegenden Crystallizer-Klasse. Die Ausgangsparameter entsprechen denen der inneren Klasse.

**Ionexchange** Kationenaustauschanlagen wurden durch die Klasse Ionexchange modelliert. Die Klasse wurde so konzipiert, dass sequentiell Beladung, Spülung und Regeneration erfolgten. Als Eingangströme waren die zu behandelnde Lösung, die Regenerationslösung und die Spülflüssigkeit als Acidstream-Objekte notwendig. Die Einstellung der Parameter zur Beschreibung der Durchströmung und des Ionenaustauschharzes war optional, ebenso wie die Entfernungseffizienz. Außerdem war als weiteres Auslegungskriterium die Beladungszeit des Ionenaustauschers anpassbar.

Eine detaillierte Erläuterung der Berechnung der Ionenaustauscher-Klasse findet sich im Anhang A.5. Zusammenfassend wurde die Massenbilanz für den zu reinigenden Strom über den Ionenaustausch der Kationen durch Protonen gelöst. Als Kationen wurden die Metalle und Ammonium betrachtet, wobei Ammoniak als vollständig protoniert angenommen wurde. Die Spüllösung wurde als ideale Propfenströmung betrachtet und die dabei anfallende Lösung mit der gereinigten Lösung kombiniert. Der Regenerantmassenstrom wurde an die Ladung der entfernten Kationen angepasst und berücksichtigte einen Überschussfaktor  $\beta_{\text{tex}}$ . Die hydrodynamische Berechnung wurde mit der Ergun-Gleichung für die Durchströmung von Festbetten durchgeführt (Ergun, 1952).

Die Produktströme dieser Klasse waren damit der Produktstrom aus gereinigter Säure und Spüllösung und die verbrauchte Regenerationslösung. Als weitere Ergebnisse wurde die Anzahl mindestens notwendiger paralleler Ionenaustauscher für einen kontinuierlichen Ablauf und die gesamte Prozesszeit inklusive Spülung und Regeneration ausgegeben. Des Weiteren wurde die eventuell notwendige Kompressionsleistung ermittelt.

**Vacuum\_Evaporator** Zur Konzentrierung von Säurelösungen wurde die Vacuum\_Evaporator-Klasse eingeführt. Das apparatetechnische Pendant zu dieser Klasse sind kommerziell verfügbare, elektrisch

betriebene Vakuumverdampfer zur Behandlung von Prozesswässern mit mechanischer Brüdenkompression. Die Eingangsparameter waren der behandelnde Strom als Acidstream, der finale Wasseranteil des Konzentrats und der spezifische Leistungsbedarf bezogen auf den Brüdenmassenstrom.

Der abzutrennende Gasstrom wurde durch desorbiertes CO<sub>2</sub> und Wasserdampf abgebildet. Anhand dieses Massenstroms wurde die Leistungsaufnahme kalkuliert. Die Temperatur und der Druck wurden als identisch zum Eingangsstrom angenommen.

**Rezi\_conditioner** Die Prozess-Klasse Rezi\_conditioner diente dazu, Verluste einer oder mehrerer Säurekomponenten während der Elution und Aufreinigung durch einen Seitenstrom zu kompensieren und die ursprüngliche Säurekonzentration wiederherzustellen. Beispielsweise konnte auf diese Weise ein Eluatstrom so behandelt werden, dass die ursprüngliche Säurekonzentration des Eluents wieder erreicht wurde. Als Eingangsparameter war der zu behandelnde Strom erforderlich. Weiterhin musste für jeden Seitenstrom die Säurekomponente benannt werden, ein Acidstream-Objekt gegeben und die Zielkonzentration nach der Konditionierung benannt werden.

Die Massenströme der Seitenströme wurden entsprechend der Anforderungen angepasst. Das aus Mischung dieser Ströme generierte Zwischenergebnis wurde mittels eines integrierten Vacuum\_Evaporator-Objekts auf gewünschte Konzentration aufkonzentriert.

Somit wurden durch diese Klasse die notwendigen Seitenströme, die Leistungsaufnahme durch den Vakuumverdampfer und die beiden Ausgangsströme ausgegeben.

### Prozess-Klassen zur Faulung

Die anaerobe Faulung mit Produktion von Biogas aus Prozesswässern der HTC wurde mithilfe von zwei Klassen abgebildet.

**Digestion** Die Faulung selbst stellte die Klasse Digestion dar. Als Eingangsgrößen waren der zu behandelnde Strom sowie die Temperatur und die Reaktionszeit während der vorhergehenden HTC erforderlich. Außerdem konnte die Verweilzeit in der Faulung in Tagen angepasst werden. Aus praktischen Gründen wurde hier auf die SI-Konformität verzichtet.

Zur Abschätzung des Wärmebedarfs wurde von einer mesophilen Fermentation bei 38 °C ausgegangen. Die spezifische Methanausbeute wurde nach Gaur et al. (2020) in Abhängigkeit der HTC-Bedingungen abgeschätzt und bezog sich auf die absolute CSB-Fracht des Feedstroms. Der Volumenanteil von CO<sub>2</sub> im Biogas wurde nach Gleichung 3.66 in Abhängigkeit des CSB und TOC des Feed abgeschätzt (Franco et al., 2007; Danso-Boateng et al., 2015c). Die Emission von anderen Gasen, wie etwa Schwefelwasserstoff, wurde vernachlässigt.

$$x(\text{CO}_2) = \frac{3}{16} \cdot \frac{\text{CSB}_0}{\text{TOC}_0} \quad (3.66)$$

Als Ausgangsströme wurden der Gärrückstand des Prozesswassers und ein Biogas ausgegeben, wobei das Biogas nicht in einer Stromklasse, sondern als Tupel mit den Massenströmen von Methan und CO<sub>2</sub>, der Temperatur und dem Druck ausgegeben wurde.

**Biogas\_CHP** Die Klasse Biogas\_CHP berechnete mit gegebenem Biogasstrom und Wirkungsgraden die elektrische und thermische Leistung eines Biogas-BHKW. Der Biogasstrom war in der Form erforderlich, wie durch die Digestion-Klasse geliefert. Außerdem war das Luftverhältnis einstellbar.

Die elektrische und thermische Leistung wurde bezogen auf den Heizwertstrom des im Biogas enthaltenen Methans kalkuliert. Zusätzlich wurde die dafür benötigte Menge an Verbrennungsluft sowie die Zusammensetzung und die Temperatur des Abgases bei idealer Verbrennung kalkuliert.

Somit lieferte die Klasse die thermische und elektrische Energie, jeweils als skalare Werte, sowie die Verbrennungsluft und das Abgas als Gasstream-Objekte.

#### 3.2.3. Beschreibung der drei Vergleichsszenarien

Folgende drei Szenarien zur thermischen Verwertung von Klärschlamm mit Phosphorrückgewinnung wurden modelliert:

**Szenario 1:** HTC und saure Elution aus dem Carbonisat, Verbrennung des Carbonisats und anaerobe Fermentation des HTC-Prozesswasser.

**Senzario 2:** Monoverbrennung von Klärschlamm und saure Elution aus der Verbrennungsgasche.

**Szenario 3:** HTC, Verbrennung des Carbonisats, saure Elution aus der Verbrennungsgasche und anaerobe Fermentation des HTC-Prozesswasser.

Zum Zwecke der Vergleichbarkeit wurden einige Prozessparameter in allen Szenarien als identisch angenommen. Diese sind im Folgenden aufgelistet:

- Der mechanische und der Isentropenwirkungsgrad von Pumpen wurden jeweils auf 0,9 festgelegt. Bei Gaskompressoren wurden für den mechanischen und Isentropenwirkungsgrad 0,80 und 0,90 angenommen und bei der Gasturbine auf 0,95 und 0,90 festgelegt.
- Das Eluent-/Feststoffverhältnis der sauren Elution betrug jeweils  $15 \text{ m}^3/\text{m}^3$ .
- Die Dampfparameter des Wärmekraftprozesses, durch den die Verbrennungswärme zur Stromproduktion genutzt wurde, waren 40 bar und  $400^\circ\text{C}$ . Diese Dampfparameter sind den Klärschlammmonoverbrennungsanlagen in Hamburg und München entlehnt (Roskosch und Heidecke, 2018). Der Dampf wurde in zwei Stufen mit Zwischenüberhitzung entspannt. Die Dampfkondensation fand bei 298,15 K statt.
- Zum Antrieb der Wärmekraftprozesses wurde die Wärme genutzt, die bei der Abkühlung des Rauchgases auf  $150^\circ\text{C}$  anfiel.
- Wärmebedarf oder Abwärme unter  $60^\circ\text{C}$  wurden in der Energiebilanz mangels exergetischer Nutzbarkeit generell nicht berücksichtigt.
- 20 % des Rauchgases wurden in die Verbrennung rezirkuliert.
- Das Sauerstoffverhältnis der Primärluft  $\lambda_{\text{prim}}$  betrug 0,5, wobei der Sauerstoffanteil des rezirkulierten Rauchgases berücksichtigt wurde. Bei der sekundären Luftzufuhr wurde das Luftverhältnis  $\lambda_{\text{sek}}$  auf 1,2 festgelegt.

- Soweit zutreffend wurde innerhalb der HTC 20 % des durch Filtration abgetrennten Prozesswassers rezirkuliert.
- Die Reaktionstemperatur  $\vartheta_{\text{HTC}}$  betrug 230 °C und die Reaktionszeit  $\tau_{\text{HTC}}$  180 min.
- Für die Einengung der Säuren mittels mechanisch angetriebener Vakuumverdampfung wurde ein spezifischer Energiebedarf von 180 kJ/kg verdampftes Wasser angenommen. Dies entspricht nach Liang et al. (2013) und Zhou et al. (2014) etwa dem Energiebedarf bei einer Temperaturdifferenz von 15 K in einem Vakuumverdampfer.

Die Benennung der Prozessobjekte erfolgte durch ein Kürzel mit aufsteigender Nummer. Die Ausgangsströme eines Prozessobjekts erhielten als numerischen Indikator den nächsthöheren Wert. Prozessobjekte mit gleicher Bezeichnung in verschiedenen Szenarien wiesen identische Prozesseinstellungen auf, konnten aber aufgrund unterschiedlicher Eingangströme abweichende Ergebnisse generieren.

Der für alle Szenarien zugrundeliegende Klärschlammstrom SS\_01 stellte einen nicht entwässerten Faulschlamm aus einer Kläranlage mit eisenbasierter Phosphoreliminierung dar (siehe Tabelle 3.17). Die Klärschlamm-trockenmasse von rund 15.800 t/a liegt in der Größenordnung der Verbrennungskapazität einer kleineren Monoverbrennungsanlage (Roskosch und Heidecke, 2018). Bezogen auf das Gesamtklärschlamm-aufkommen in Deutschland entspricht dies 0,91 % (Destatis, 2021).

Die organische Zusammensetzung orientierte sich an den Werten der in Tabelle 3.8 genannten Untersuchungen. Die Zusammensetzung der Asche war an die Ergebnisse von Krüger und Adam (2014) angelehnt. 94,7 % des Phosphors wurden als im Feststoff gebunden angenommen, der Rest lag gelöst vor. Die Zusammensetzung in der gelösten Organik wurde so gewählt, dass sich ein CSB von 0,99 g/l<sub>PW</sub> und ein TOC von 0,26 g/l<sub>PW</sub> ergab. Die gelöste Anorganik wurde vornehmlich als gelöstes Natriumchlorid (NaCl) angenommen.

**Szenario 1: HTC und integrierter Phosphorrückgewinnung** Das Verfahrensfliessbild des ersten der auf Seite 62 erwähnten Szenarien ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Als Startmaterial wurde Faulschlamm angenommen (SS\_01). Die mechanische Entwässerung erfolgte im Apparat Dew\_01 unter Polymereinsatz Poly\_01. Das Prozesswasser PW\_02 wurde nicht weiter betrachtet, da dies als Rückbelastung der Kläranlage, nicht der Klärschlammbehandlung, sondern der Abwasserreinigung zugeordnet wurde. Der Druck des entwässerten Klärschlammes wurde durch die Pumpe Pump\_02 erhöht. Dabei entsprach der Druck des komprimierten Stroms SS\_03 dem Druck während der HTC.

Die folgende Verfahrenslinie betrifft die hydrothermale Carbonisierung inklusive Wärmerückgewinnung und Entwässerung. Der komprimierte Schlamm SS\_03 wurde mit rezirkuliertem Prozesswasser PL\_03, das durch die Pumpe Pump\_03 komprimiert wurde, vermischt und durch den Wärmeübertrager Heat\_04 erwärmt. Der vorgewärmte Schlamm SS\_05 wurde dem HTC-Reaktor HTC\_05 zugeführt, wo die thermische Konversion des Schlammes zum feuchten Carbonisat HC\_06 stattfand. Die Reaktionsbedingungen im Standardfall lagen bei 220 °C und 3 h. Der Reaktionsdruck  $p_{\text{HTC}}$  wurde auf das 1,2-fache des Wassersattdampfdrucks eingestellt. Das Carbonisat wurde über drei Druckstufen entspannt und dabei die Gasphasen Gas\_07, Gas\_08 und Gas\_09 abgezogen, wobei Gas\_07 hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> bestand. Das Verhältnis der Druckniveaus  $p(\text{Flash}_06)/p(\text{Flash}_07) = 0,36$  und  $p(\text{Flash}_07)/p(\text{Flash}_08) = 2$  wird

### 3. Versuchsdurchführung

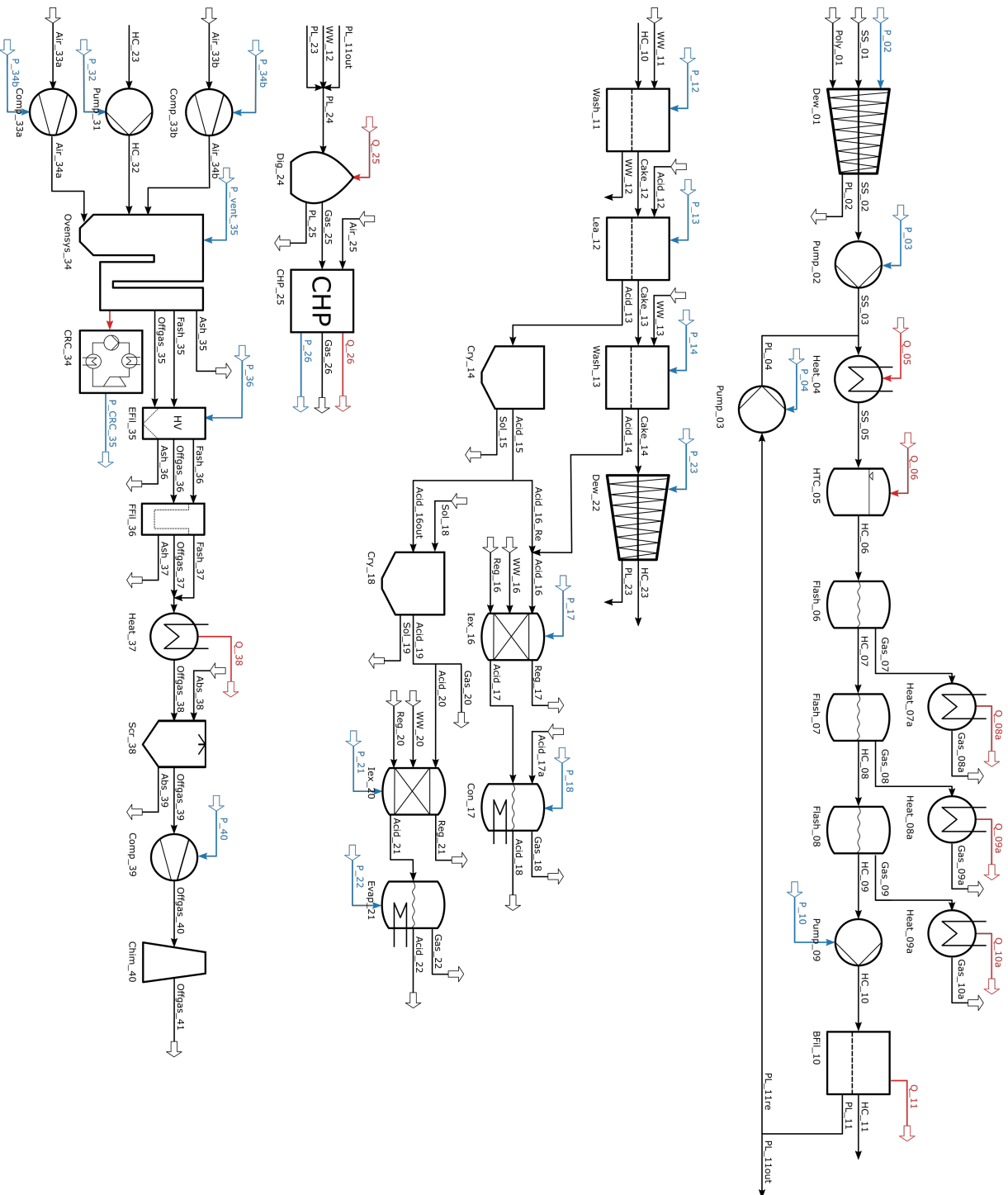


Abbildung 3.7.: Verfahrensfleßbild Szenario 1: Krätschlammbehandlung durch HTC, saure Elution am Carbonisat und Carbonisatverbrennung; abgesetzte Pfeile zeigen externe Eingangs- und Ausgangsströme an; einfache Pfeile verweisen auf Ströme innerhalb des Fließbilds; ; blaue und rote Pfeile zeigen Wärmeströme und elektrische Leistungen.



Tabelle 3.17.: Zusammensetzung des zu behandelnden Modellklärschlammstroms SS\_01

Parameter	Einheit	Wert	Parameter	Einheit	Wert
$\dot{m}_{FM}$	kg/s <sub>FM</sub>	10	$\dot{m}_{TM}$	t <sub>TM</sub> /a	15.779
TS	g/kg <sub>FM</sub>	50			
$\vartheta$	°C	25			
Trockensubstanz			Flüssigphase		
AG	g/kg <sub>TM</sub>	450	w <sub>L,org</sub>	g/kg <sub>FI</sub>	1
HHV <sub>TM</sub>	MJ/kg <sub>TM</sub>	13,6	w(CO <sub>2</sub> )	g/kg <sub>FI</sub>	4,75
HHV <sub>FM</sub>	MJ/kg <sub>FM</sub>	0,69	w(NH <sub>3</sub> )	g/kg <sub>FI</sub>	4,75
w <sub>S</sub> (C)	g/kg <sub>TM</sub>	300	w <sub>L</sub> (C)	mg/kg <sub>FI</sub>	250
w <sub>S</sub> (H)	g/kg <sub>TM</sub>	80	w <sub>L</sub> (H)	mg/kg <sub>FI</sub>	40
w <sub>S</sub> (N)	g/kg <sub>TM</sub>	70	w <sub>L</sub> (N)	mg/kg <sub>FI</sub>	35
w <sub>S</sub> (O)	g/kg <sub>TM</sub>	330	w <sub>L</sub> (O)	mg/kg <sub>FI</sub>	165
w <sub>S</sub> (S <sub>org</sub> )	g/kg <sub>TM</sub>	10	w <sub>L</sub> (S <sub>org</sub> )	mg/kg <sub>FI</sub>	5
w <sub>S</sub> (Na)	g/kg <sub>TM</sub>	2,7	w <sub>L</sub> (Na)	mg/kg <sub>FI</sub>	101
w <sub>S</sub> (Mg)	g/kg <sub>TM</sub>	5,85	w <sub>L</sub> (Mg)	mg/kg <sub>FI</sub>	5,1
w <sub>S</sub> (Al)	g/kg <sub>TM</sub>	18	w <sub>L</sub> (Al)	mg/kg <sub>FI</sub>	0
w <sub>S</sub> (P)	g/kg <sub>TM</sub>	41	w <sub>L</sub> (P)	mg/kg <sub>FI</sub>	101
w <sub>S</sub> (S <sub>anorg</sub> )	g/kg <sub>TM</sub>	9	w <sub>L</sub> (S <sub>anorg</sub> )	mg/kg <sub>FI</sub>	5,05
w <sub>S</sub> (Cl)	g/kg <sub>TM</sub>	2,25	w <sub>L</sub> (Cl)	mg/kg <sub>FI</sub>	101
w <sub>S</sub> (K)	g/kg <sub>TM</sub>	4,5	w <sub>L</sub> (K)	mg/kg <sub>FI</sub>	1,08
w <sub>S</sub> (Ca)	g/kg <sub>TM</sub>	47,3	w <sub>L</sub> (Ca)	mg/kg <sub>FI</sub>	10,1
w <sub>S</sub> (Mn)	g/kg <sub>TM</sub>	0,59	w <sub>L</sub> (Mn)	mg/kg <sub>FI</sub>	0
w <sub>S</sub> (Fe)	g/kg <sub>TM</sub>	60,3	w <sub>L</sub> (Fe)	mg/kg <sub>FI</sub>	0
w <sub>S</sub> (Inerte)	g/kg <sub>TM</sub>	106	w <sub>L</sub> (Inerte)	mg/kg <sub>FI</sub>	0

bei Variation der Reaktionstemperatur beibehalten. Dieses Konzept der mehrstufigen Entspannung findet sich auch bei Erlach et al. (2012).

Das feuchte Carbonisat HC\_10, dessen Temperatur infolge der Entspannung bereits niedriger war, wurde in einer Filtration BFil\_10 in das Prozesswasser PL\_11 und das entwässerte Carbonisat HC\_11 getrennt. Die Filtrationstemperatur wurde auf 60 °C festgelegt und dabei weiter Wärme abgeführt. Gemäß eines Rezirkulationsverhältnisses von standardmäßig 0,2 g/g<sub>PW</sub> wurde das Prozesswasser in das Rezirkulat (PL\_11re) und den Abstrom (PL\_11out) geteilt. Die Zusammensetzung des Stroms wurde iterativ ermittelt. Durch ein externes Pinch-Hilfsobjekt (nicht dargestellt) wurde das Potential zur Wärmeintegration über die Stufen Heat\_04 bis BFil\_10 berechnet.

Das entwässerte Carbonisat HC\_11 des HTC-Prozessstrangs wurde zur sauren Elution und Phosphat-aufreinigung zurückgeführt. Die Schritte Wash\_11, Lea\_12 und Wash\_12 stellten die Kuchenwäsche nach der Filtration, die saure Elution und die zweite Kuchenwäsche nach der Elution dar. Die Massenströme von WW\_11 und WW\_13 wurden anhand eines volumenspezifischen Waschwasserverhältnisses von 2 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> festgelegt. Die Elutionssäure Acid\_12 wurde mit einem Fest-/Flüssigvolumenverhältnis von 15 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

### 3. Versuchsdurchführung

angenommen. Die Säurekonzentrationen betragen standardmäßig 0,7 mol/l  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 0,1 mol/l  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Oxalsäure) und die Elutionszeit wurde auf 18 min festgesetzt. Nach der zweiten Kuchenwäsche folgte die abschließende Entwässerung in der Stufe Dew\_22 mit den Ausgangsströmen HC\_23 und PL\_23.

Die Aufreinigung der Eluatströme erfolgte in einem mehrstufigen Prozess, wo einerseits die Elutions-säure rückgewonnen und andererseits konzentrierte Phosphorsäure als Produktstrom bereitgestellt wurde. Um die Ausfällung innerhalb der Eluate zu berücksichtigen, wurde aus dem Eluatstrom Acid\_13 durch den Kristallisationsreaktor Cry\_14 ein Niederschlag Sol\_15 abgetrennt. Entsprechend des zu rezyklierenden Phosphorsäurebedarfs wurde der resultierende Strom Acid\_15 in Acid\_16re und Acid\_15out geteilt. Der säurereiche Waschstrom Acid\_14 wurde ebenfalls zur Säurerückgewinnung genutzt und gemeinsam mit Acid\_16re in den Kationenaustauscher Iex\_16 geleitet. Darin wurden unter Zuhilfenahme des Waschwäscherstroms WW\_16 und der Regeneratorsäure Reg\_16 Kationen aus dem Säurestrom Acid\_16 entfernt. Die metallentfrachtete Säure Acid\_17 beinhaltete zwar den notwendigen Phosphorsäuremassenstrom entsprechend Strom Acid\_12, aber Oxalsäure musste wieder zugegeben und der Strom aufkonzentriert werden. Die Rezyklatkonditionierung erfolgte in der Prozessstufe Con\_17, die den Säurestrom Acid\_18 lieferte. Innerhalb der Simulation erfolgte hier aus Gründen der Berechnungsdauer kein vollständiger Kreislaufschluss durch Verbindung von Acid\_18 und Acid\_12, welche allerdings einander entsprechen.

Phosphorsäure, die aus dem Klärschlamm rückgewonnen wurde, gelangte als Teil des Stroms Acid\_15out in den Kristallisationsreaktor Cry\_16, bei dem durch Zudosierung von Calciumhydroxid ( $\text{CaOH}$ ) mit einer Effizienz von 90 % Oxalsäure als Feststoff Sol\_19 ausgefällt wurde. Nach Abtrennung von säureunlöslichem  $\text{CO}_2$  als Strom V\_20 wurde die oxalsäurearme Fraktion Acid\_20 durch den Kationenaustauscher Iex\_20 von metallischen Komponenten gereinigt. Die als technisch rein angenommene Phosphorsäure Acid\_21 wurde durch den Vakuumverdampfer Evap\_21 aufkonzentriert, sodass der Wasseranteil auf 0,2 kg/kg gesenkt wurde.

Um das energetische Potential der HTC-Prozesswässer auszunutzen, wurde der kurze Verfahrensstrang zur anaeroben Fermentation in das Modell implementiert. Dazu wurden die Ströme PL\_11out, WW\_12 und PL\_23 der Faulung Dig\_24 zugeführt. Das Biogas des Fermenters wurde im Blockheizkraftwerk CHP\_25 zur Strom- und Wärmegewinnung eingesetzt.

Die energetische Verwertung des Carbonisats wurde durch den Verfahrensstrang zur Monoverbrennung simuliert. Als Brennstoff diente das entwässerte Carbonisat nach der Elution HC\_23 und wurde über eine Pumpe Pump\_31 in die Verbrennung gefördert. Die Massenströme der Frischluft Air\_33a und Air\_33b wurden mittels eines Combustion\_air\_control-Hilfsobjekts (nicht dargestellt) kalkuliert, damit die gewünschten Luftverhältnisse  $\lambda_{\text{prim}}$  und  $\lambda_{\text{sek}}$  eingehalten wurden. Diese wurden über die zwei Frischluftkompressoren Comp\_33a und Comp\_33b in das Verbrennungssystem Ovensys\_34 eingebracht. Diese Prozessstufe deckte die Rauchgasrezirkulation mit einem Rezirkulationsverhältnis von 0,2 kg/kg und die Abkühlung des Rauchgases auf 150 °C mit ab. Für den Rauchgasventilator wurde die el. Leistung P\_vent\_34 zugeführt.

Der Wärmekraftprozess CRC\_34 war über die abzuführende Verbrennungswärme mit dem Verbrennungssystem verknüpft. Bei der ausgekoppelten elektrischen Leistung P\_CRC\_35 handelt es sich um die elektrische Nettoleistung des Kreislaufprozesses.

Das warme Rauchgas Offgas\_35, die abtrennte Asche Ash\_35 und die Flugasche Fash\_35 strömten aus der Verbrennungsanlage heraus. Durch eine zweistufige Partikelabscheidung mittels Elektro- und

Tuchfilter Efil\_35 und FFil\_36 wurden zwei Fraktionen von Filterasche Ash\_36 und Ash\_37 erzeugt. Anschließend wurde das Abgas Offgas\_37 zusammen mit der restlichen Flugasche Fash\_36 weiter gekühlt (Heat\_37) und einer Entschwefelung (Scr\_38) zugeführt, wobei Calciumhydroxid in wässriger Lösung als Absorptionsmittel Abs\_38 eingesetzt wurde. Abschließend wurde das Abgas über einen Abgasventilator Comp\_39 und einem Kamin Chim\_40 als Gastrom Offgas\_41 in die Umgebung emittiert.

**Szenario 2 mit Klärschlammverbrennung und Phosphorrückgewinnung aus der Asche** Im Modellszenario zur Monoverbrennung von thermisch getrocknetem Klärschlamm erfolgte die Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlamm-Asche, wie im Verfahrensfliessbild gemäß Abbildung 3.8 dargestellt. Dieses wird im Weiteren erläutert.

Das Ausgangsmaterial und die Klärschlamm-Twässerung entsprechen dem Szenario 1. Um eine ausreichende Verbrennungstemperatur von mindestens 850 °C erreichen zu können, wurde der Verfahrensstrang zur Verbrennung mit einer Klärschlammvortrocknung und Luftvorwärmung ausgestattet. Die Phosphorrückgewinnung fand in einem angepassten Elutionsstrang statt.

Zur Trocknung wurde der Klärschlamm SS\_02 innerhalb eines Thermal dryer-Objekts Dry\_28 auf standardmäßig 0,50 g/g<sub>FM</sub> getrocknet. Der Brüden Gas\_29 wurde zur Vorwärmung der komprimierten Verbrennungsluftströme Air\_26a und Air\_26b genutzt und anschließend aus dem Prozess ausgeschleust.

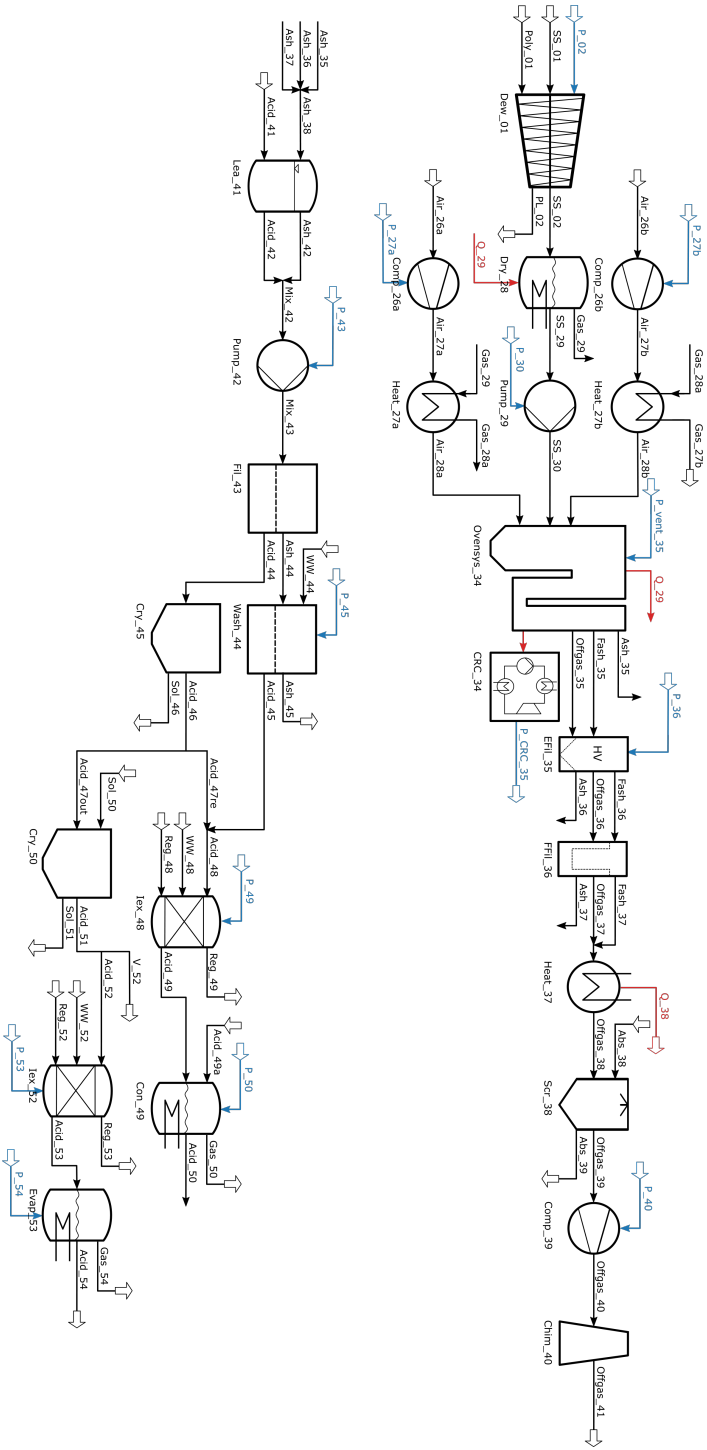
Der weitere Verbrennungsprozess entsprach weitgehend dem Modell nach Szenario 1 (Seite 85). Jedoch wurde ein Teilstrom der Verbrennungswärme Q\_29 zur Vortrocknung eingesetzt, sodass diese nur teilweise zum Antrieb des Wärmekraftprozesses verfügbar war.

Die saure Elution aus der gesamten abgeschiedenen Asche Ash\_38 erfolgte innerhalb des Leach-CSTR-Objekts Lea\_41. Die Konzentrationen von Phosphorsäure und Schwefelsäure in der Elutionssäure Acid\_42 betragen 0,7 mol/l bzw. 0,1 mol/l. Die Parametereinstellungen der beiden Elutionseinheiten Lea\_41 und Lea\_12 (Szenario 1) waren ansonsten identisch. Bei einer sauren Elution in einem Rührkessel ist anschließend eine Filtration notwendig, um Ascherückstände vom Eluat zu trennen. Die Eluat/Asche-Suspension wurde durch den Strom Mix\_42 dargestellt. Die Phasenseparation wurde nach Druckerhöhung durch Pump\_42 im Mechdew-Objekt Fil\_43 abgebildet. Der Trockensubstanzgehalt des Filterrückstands Ash\_44 wurde auf 0,50 g/g<sub>FM</sub> festgelegt. Analog zur sauren Elution an Carbonisat wurde der Filterkuchen gewaschen (Wash\_44), um die Säureverluste zu minimieren.

Die Aufreinigung der Elutionssäure und die Gewinnung von Phosphorsäure als Produkt aus den Strömen Acid\_44 und Acid\_45 war wie in Szenario 1 aufgebaut. Bei den Niederschlägen aus dem Kristallisatoren Cry\_45 und Cry\_50 handelte es sich vornehmlich um Calciumsulfat (CaSO<sub>4</sub>). Im Zuge der Säurerezyklierung und Produktaufreinigung wurde je ein Kationenaustauscher (Iex\_48, Iex\_52) genutzt und die Säuren durch Vakuumverdampfung aufkonzentriert (Con\_49, Evap\_53). Um die Verluste an Schwefelsäure auszugleichen, wurde mit Acid\_49a frische Schwefelsäure zugeführt, so dass Acid\_50 als Recyclingstrom für Acid\_41 einsetzbar war. Die Produktsäure wurde durch den Strom Acid\_54 dargestellt.

**Szenario mit HTC und Phosphorrückgewinnung aus der Asche.** Im Szenario 3 wurde die HTC von Klärschlamm mit einer Phosphorrückgewinnung aus der Verbrennungsgasasche kombiniert. Dementsprechend setzt sich das Verfahrensfliessbild nach Abbildung 3.9 zusammen.

Abbildung 3.8.: Verfahrensfliedbild Szenario 2: Klärschlammbehandlung und saure Elution an der Klärschlammassache; abgesetzte Pfeile zeigen externe Eingangs- und Ausgangsströme an; einfache Pfeile verweisen auf Ströme innerhalb des Fließbilds; blaue und rote Pfeile zeigen Wärmerströme und elektrische Leistungen.

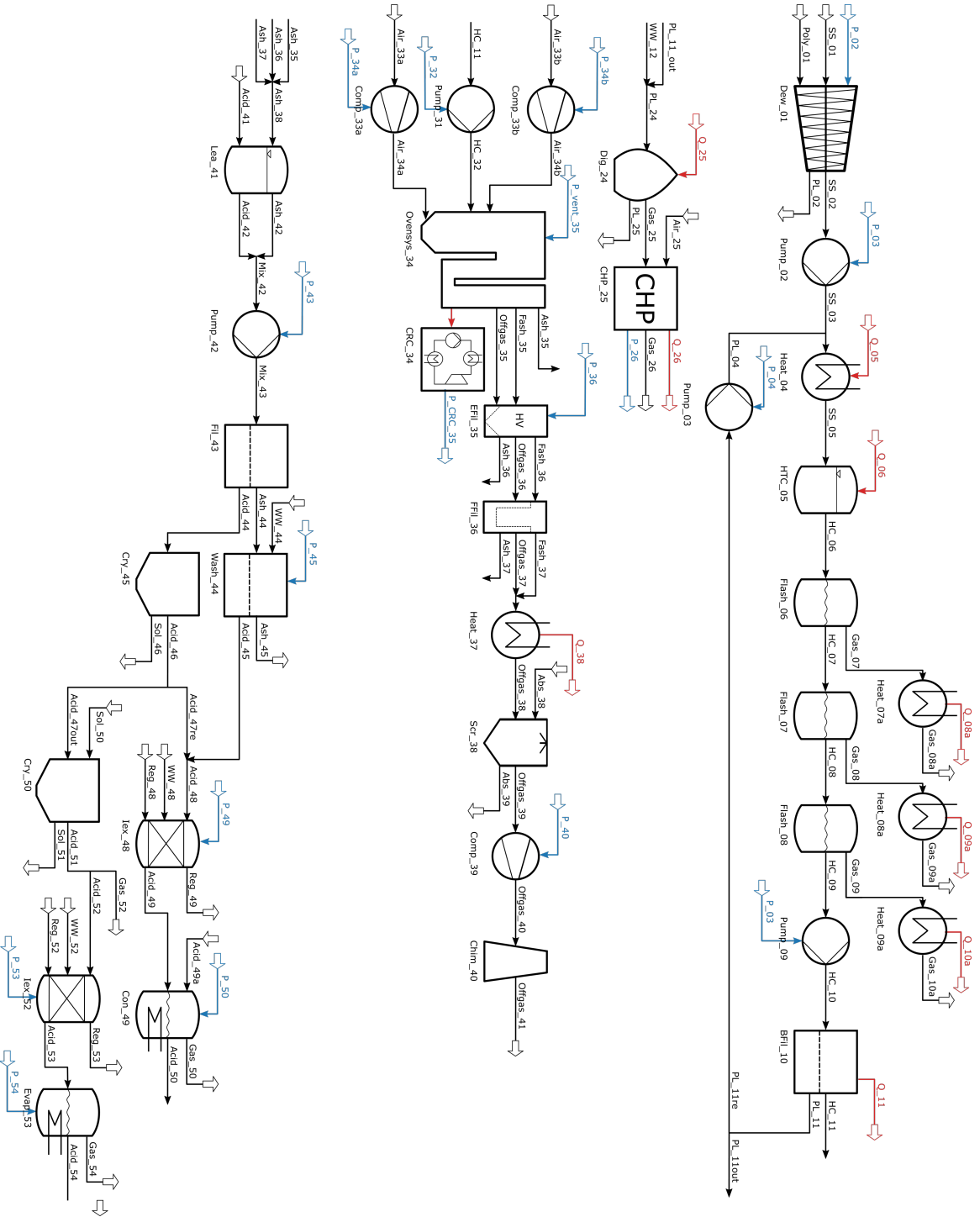


Für die Beschreibung der Prozessstränge zur HTC, zur Prozesswasserfäulung und zur Verbrennung sei auf die Beschreibung von Szenario 1 verwiesen. Dabei unterscheiden sich nur die Prozessschritte zur Fest-Flüssigtrennung der Carbonisatsuspension HC\_10. Die Filtration BFil\_10 in Szenario 1 geht von einer vollständigen Kuchensättigung nach der Filtration aus, um die anschließende Kuchenwäsche und saure Elution nicht durch Rissbildung zu beeinträchtigen. In Szenario 3 ist keine saure Elution am Carbonisatfilterkuchen vorgesehen, sodass hier ein höherer Entwässerungsgrad angenommen wurde.

Die saure Elution aus der gesammelten Verbrennungsasche entspricht der Vorgehensweise in Szenario 2, auf die hiermit verwiesen sei.

### 3. Versuchsdurchführung

Abbildung 3.9.: Verfahrensfliessbild Szenario 3: Klärschlammbehandlung durch Monoverbrennung und saure Elution an der Klärschlammassche; abgesetzte Pfeile zeigen externe Eingangs- und Ausgangsströme an; einfache Pfeile verweisen auf Ströme innerhalb des Fließbilds; blaue Pfeile zeigen elektrische Leistungen und rote Pfeile zeigen Wärmeströme und elektrische Leistungen.



## 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

Die experimentellen Untersuchungen betrachteten den Einfluss verschiedener Parameter der HTC, der Carbonisatfiltration und der sauren Elution am Carbonisat. Im folgenden Abschnitt dieses Kapitels werden die Einflüsse der HTC-Parameter, gemäß der entstehenden festen, flüssigen und gasförmigen Phase strukturiert, dargestellt. In einem weiteren Abschnitt werden die Resultate zur Filtration und sauren Elution dargelegt. Zuletzt werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zusammengeführt.

### 4.1. Einfluss von HTC-Prozessparametern auf das Carbonisat

Die Einflüsse der unterschiedlichen HTC-Prozessparameter auf die Eigenschaften des entstehenden Feststoffs sind im Folgenden erläutert.

In den dazu gewählten Darstellungen werden als signifikant bestimmte Abhängigkeiten durch gepunktete Linien gekennzeichnet. Die dazugehörigen statistischen Kennwerte sind in Anhang A.8 zu finden. Dort sind auch die entsprechenden Parameterwerte der Regressionsmodelle gegeben.

#### 4.1.1. Trockensubstanzgehalt nach der mechanischen Entwässerung

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die mechanische Entwässerbarkeit des Carbonisats ist in Abbildung 4.1 anhand der Ergebnisse der Versuchsreihen HP1 und HP2 dargestellt. Die mittels Vakuumfiltration erreichten Trockensubstanzgehalte rangieren zwischen 31 und 44 %<sub>FM</sub>. In beiden Versuchsreihen wurde eine signifikante Abhängigkeit des TS nach der Entwässerung von der HTC-Temperatur gefunden. Eine Temperaturerhöhung um 50 K führt zu einer Steigerung des TS gemäß der Regression um 3,6 – 3,7 %<sub>FM</sub>.

Bei Versuchsreihe HP2 wird auch eine signifikante Wechselwirkung von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur festgestellt. Gemäß dieser Wechselwirkung führt eine Steigerung der Reaktionsdauer bei 230 °C zu einer weiteren Verbesserung des Entwässerungsergebnisses um etwa 2 %<sub>FM</sub>. Bei geringerer Reaktionstemperatur ist dieser Einfluss nicht feststellbar. Diese Wechselwirkung ist aus den Ergebnissen der Versuchsreihe HP1 nicht ableitbar.

Zum Einfluss der CO<sub>2</sub>-Zugabe liefern HP1 und HP2 widersprüchliche Ergebnisse. HP1 zeigt eine signifikanten Steigerung des TS um ca. 2 %<sub>FM</sub> durch die Zugabe von CO<sub>2</sub> mit einem Druck von 11 bar. Bei HP2 ist kein solcher Einfluss festzustellen, wobei die Gaszugabe auf einen Reaktordruck von 30 bar erfolgte. Der Versuchsplanung nach ist das 2-Level-Design ohne Wiederholung von HP2 darauf ausgerichtet, Haupteffekte ausfindig zu machen. Das Erkennen von Nebeneffekten wird durch die breite statistische Streuung und den dominanten Einfluss der Temperatur erschwert. Die Versuchsreihe HP1 ist aufgrund eines anderen Versuchsdesigns eher dazu geeignet, Nebeneffekte zu detektieren, wobei auch hier die

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

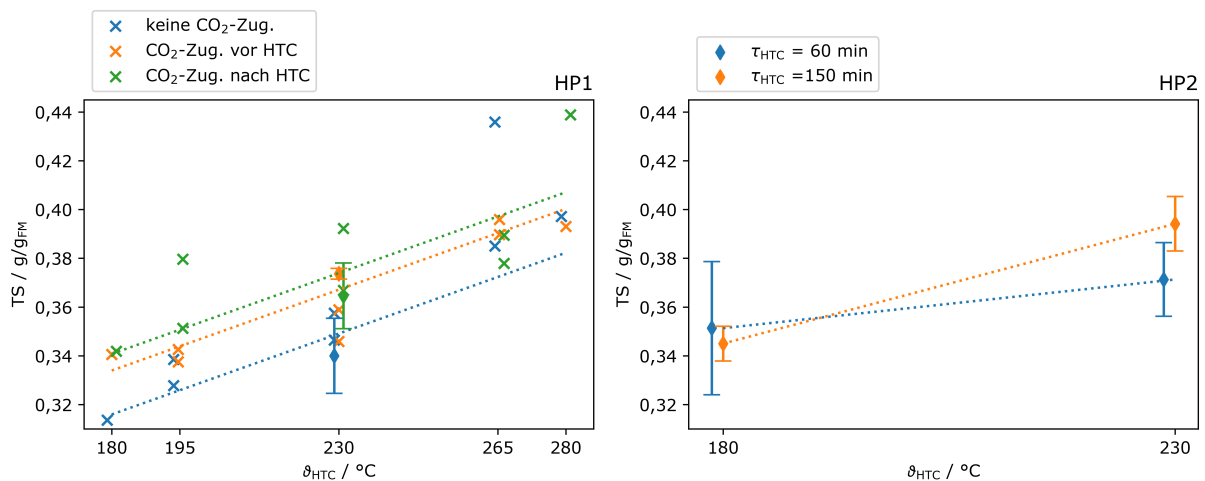


Abbildung 4.1.: Trockensubstanzgehalt des Carbonisats nach Entwässerung mittels Saugnutsche in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus der Versuchsreihe HP1; Symbole: Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung

große Varianz und der dominante Temperatureinfluss zu beachten sind. Demzufolge kann hier eindeutiger Schluss gezogen werden, inwiefern die CO<sub>2</sub>-Zugabe zur HTC von Klärschlamm die Entwässerung des Carbonisats beeinflusst.

Ein Erklärungsansatz für die unterschiedliche Bewertung des Zeiteinflusses hinsichtlich der Entwässerbarkeit kann in der Wahl der Temperatur-Zeit-Kombinationen liegen, die sich bei den beiden Versuchsreihen unterschieden. HP2 deckt mit der Kombination aus  $\vartheta_{\text{HTC}} = 180$  °C und  $\tau_{\text{HTC}} = 60$  min einen Bereich niedrigerer Reaktionsintensität ab, der in HP1 nicht enthalten ist (vgl. Abbildung 3.4). Es ist bekannt, dass gerade nach HTC mit niedriger Temperatur und geringer Reaktionszeit die Entwässerung des Klärschlammcarbonisats gegenüber Klärschlamm kaum verbessert wird. (Blöhse, 2017; Ohlert, 2015). Da die Versuchsreihe HP2 ebendiese geringe Reaktionsintensitäten mit abdeckt, kann daraus erklärt werden, dass im Gegensatz zu Versuchsreihe HP1 ein signifikanter Zeiteinfluss feststellbar ist.

Für die Prozesswasserrezirkulation kann nach Versuchsreihe HP2 kein Einfluss auf das Entwässerungsergebnis festgestellt werden.

Der Trockensubstanzgehalt nach der Entwässerung zeigt keine Abhängigkeit vom anfänglichen Trockensubstanzgehalt oder der Zugabe von Schwefelsäure in der HTC, wie in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Die Entwässerungsversuche wurden mit einer Druckfiltration, nicht mit einer der offenen Vakuumfiltration durchgeführt. Mit der Druckfiltration wird mit 39,5 – 45 %<sub>FM</sub> bei  $\vartheta_{\text{HTC}} = 230$  °C und  $\tau_{\text{HTC}} = 150$  min in den Versuchsreihen HTS und HS wesentlich bessere Entwässerungsergebnisse erzielt als mit der Vakuumfiltration bei Versuchsreihe HP1 und HP2.

Die breite Streuung der Entwässerungsergebnisse bei gleicher Versuchsdurchführung erschwert die quantitative Auswertung. An den Zentralpunkten der Versuchsreihe HP1 ergeben sich Standardabweichungen von 0,2 – 1,5 %<sub>FM</sub>. Auch in Versuchsreihe HTS ist für die Wiederholungsversuche eine Standardabweichung von bis zu 1,1 %<sub>FM</sub> feststellbar. Diese Streuung ist auf die Quereinflüsse in der Versuchsdurchführung zurückzuführen, beispielsweise in der Bestimmung des Abbruchkriteriums der Filtration mittels Büchner-Trichter oder Schwankungen in der Suspensionstemperatur.



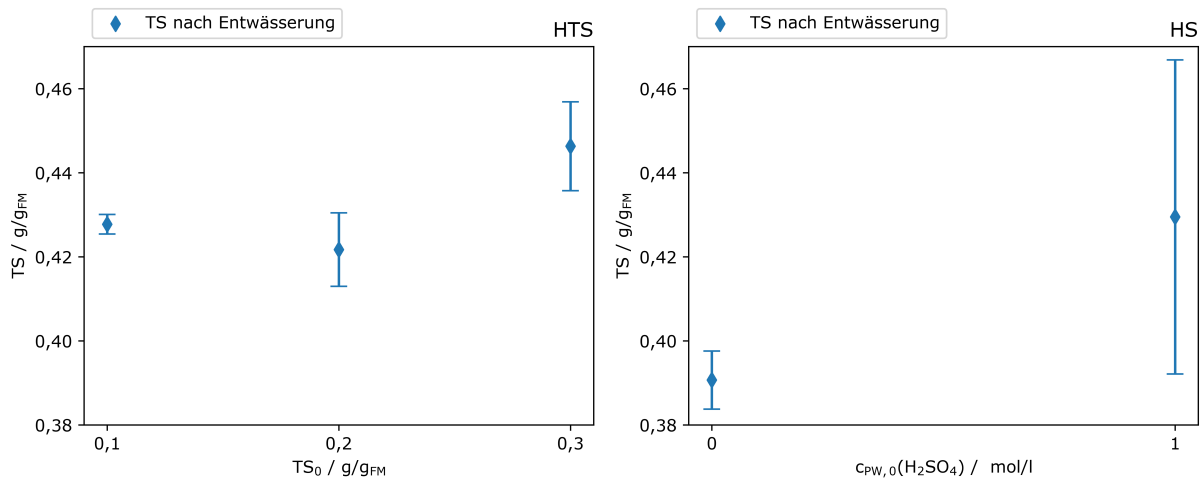


Abbildung 4.2.: Trockensubstanzgehalt des Carbonisats nach Entwässerung mittels Druckfiltration in Abhängigkeit der Edukt-Trockensubstanz nach Versuchsreihe HTS (links) und Säurezugabe nach Versuchsreihe HS (rechts); Symbole: Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells

#### 4.1.2. Aschegehalt

Der Aschegehalt des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur ist in Abbildung 4.3 für HP1 und HP2 dargestellt. Es geht übereinstimmend aus beiden Versuchsreihen ein Anstieg des Aschegehalts mit der HTC-Temperatur hervor. Durch die Carbonisierung nimmt der Aschegehalt um 9–20 %<sub>TM</sub> zu. Die eingesetzten Klärschlämme wiesen mit 49 %<sub>TM</sub> (HP1) bzw. 40 %<sub>TM</sub> (HP2) deutlich unterschiedliche Aschegehalte auf, was sich auch in den Aschegehalten der Carbonisate niederschlägt.

Die beiden Versuchsreihen HP1 und HP2 liefern übereinstimmend eine signifikante Korrelation des Aschegehalts von der CO<sub>2</sub>-Zugabe mit einer Reduktion von 1,2–2,2 %. Eine Korrelation zur Reaktionszeit oder zur Prozesswasserrezirkulation ist aus den Messdaten nicht ableitbar.

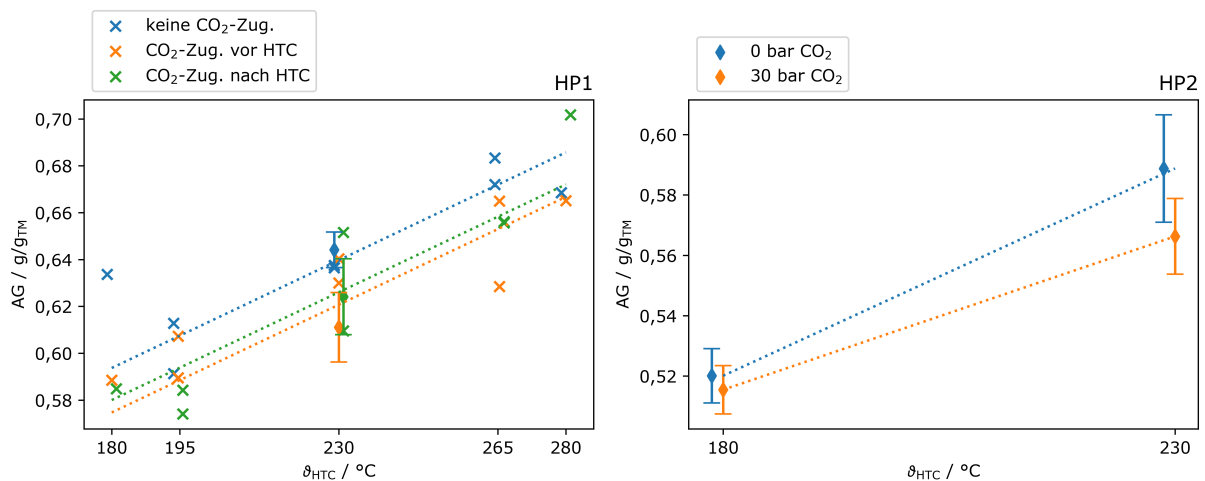


Abbildung 4.3.: Aschegehalt des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus den Versuchsreihen HP1 (links) und HP2 (rechts); Symbole: x: einzelner Versuchspunkt; Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

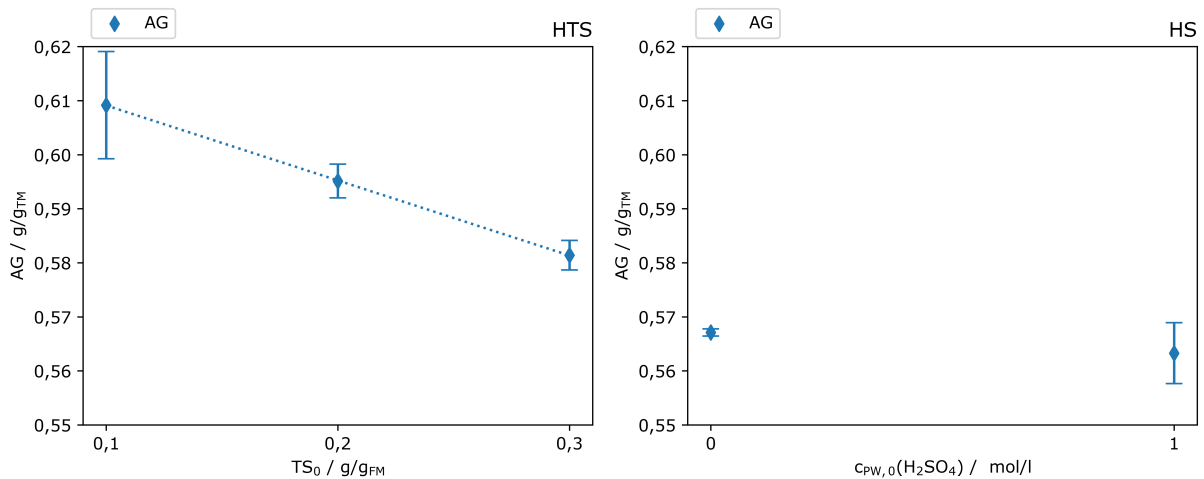


Abbildung 4.4.: Aschegehalt des trockenen Carbonisats der Edukt-Trockensubstanz nach Versuchsreihe HTS (links) und einer Säurezugabe nach Versuchsreihe HS (rechts); Symbole: x: einzelner Versuchspunkt; Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells

Weiterhin geht aus Abbildung 4.4 links eine eindeutige Abnahme des Aschegehalts mit höherer Substrattrockensubstanz gemäß Versuchsreihe HTS hervor. Im Bereich von 0,1 – 0,3 g/g<sub>FM</sub> nimmt der Carbonisataschegehalt von  $60,9 \pm 1,0 \text{ ‰}_{\text{TM}}$  zu  $58,1 \pm 0,3 \text{ ‰}_{\text{TM}}$  ab.

Mit Blick auf die Schwefelsäurezugabe zeigt sich an Versuchsreihe HS keine signifikante Auswirkung auf den Carbonisataschegehalt, der bei  $56,5 \pm 0,4 \text{ ‰}_{\text{TM}}$  liegt (4.4 rechts). Gerade im direkten Vergleich mit den Auswirkungen des Trockensubstanzgehalts wird offensichtlich, dass kein wesentlicher Unterschied in den Aschegehalten mit oder ohne Schwefelsäurezugabe erkennbar ist.

#### 4.1.3. Feststoffausbeute

Die Auswirkung der HTC-Temperatur auf die Feststoffausbeute  $Y_S$  ist in Abbildung 4.5 illustriert. Die Versuchsreihen HP1 und HP2 legen in Übereinstimmung eine signifikante Verringerung der Feststoffausbeute mit höheren Reaktionstemperaturen dar. Die lineare Regression für Versuchsreihe HP1 zeigt eine Abnahme um  $3,4 \text{ ‰}_{\text{TM}}$  bei einer Steigerung der Temperatur um 50 K. Die große Streuung der Resultate führt allerdings zu einem sehr niedrigen Bestimmtheitsgrad  $R^2$  von 0,254 für die Regression. Damit ist das Ergebnis nur für eine qualitative, keine quantitative Interpretation geeignet, zudem wird dadurch erschwert, nachrangige Einflüsse auf signifikanter Basis zu erkennen.

Nach Versuchsreihe HP2 führt bei niedrigen Temperaturen eine längere Reaktionszeit zu einer deutlichen Reduktion der Massenausbeute um im Mittel  $15 \text{ ‰}_{\text{TM}}$ , während diese bei  $230 \text{ °C}$  eine geringe Auswirkung zeigt. Der Bestimmtheitsgrad für HP2 ist mit 0,502 zwar deutlich größer als für HP1, aber ebenfalls auf einem schlechten Niveau. Aus HP1 ist eine solche Zeitabhängigkeit auf keinem signifikanten Niveau erkennbar.

Bei  $180 \text{ °C}$  und 60 min bei Versuchsreihe HP2 ist eine starke Streuung der Feststoffausbeute mit einer Standardabweichung von  $\pm 0,13 \text{ g/g}_{\text{TM}}$  erkennbar. Diese Streuung wird auf die schlechte Filtrierbarkeit und die Schwierigkeiten bei der Handhabung der Carbonisatsuspension zurückgeführt. Gerade bei niedriger Reaktionsintensität weist die Suspension eine gelartige, zähe Struktur mit sehr schlechter

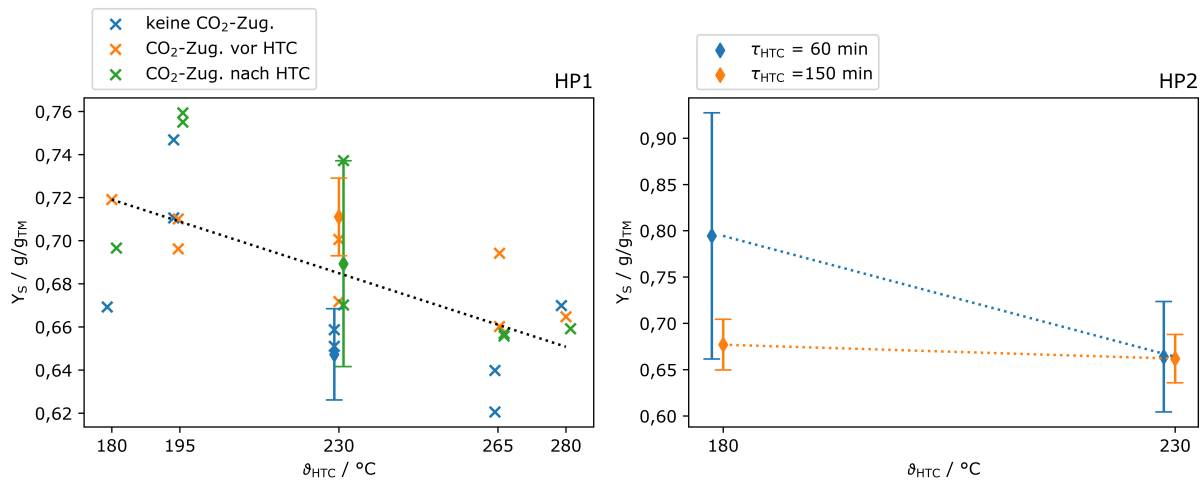


Abbildung 4.5.: Feststoffausbeute  $Y_S$  des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus den Versuchsreihen HP1 (links) und HP2 (rechts); Symbole: x: einzelner Versuchspunkt; Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; gepunktete Linie: Verlauf eines Regressionsmodells ohne Unterscheidung nach CO<sub>2</sub>-Zugabe

Filtrierbarkeit auf. Es ist anzunehmen, dass die Hydrolyse der mikrobiellen Schlammstruktur unvollständig ist und die Zellwände in Kombination mit extrazellulären polymeren Substanzen eine schlecht entwässerbare Struktur bilden (Amrullah et al., 2019). Daher war es innerhalb der Versuchsreihe HP2 nicht möglich, die Proben vollständig zu abzufiltrieren. Bei unvollständiger Filtration werden wiederum organische Bestandteile der Feststofffraktion zugeordnet, die zwar gelöst sind, aber trotzdem im Filterkuchen verbleiben. Durch diese Fehlbefunde und Anhaftungen von klebrigem Carbonisat in Filtermedien, Gefäßen und Apparaten wird angenommen, dass dies zu der genannten breiten Streuung führt.

Eine Auswirkung der CO<sub>2</sub>-Zugabe oder der Prozesswasserrezirkulation ist aus den Resultaten nicht festzustellen. Gleiches gilt für die Prozesswasserrezirkulation.

Aus Abbildung 4.6 sind die signifikanten Abhängigkeiten der Feststoffausbeute zur Klärschlamm-trockensubstanz und zur Schwefelsäurezugabe erkennbar. Zusätzlich sind die ebenfalls signifikanten Korrelationen für die organische Feststoffausbeute  $Y_{org}$  gegeben. Mit Steigerung der anfänglichen Trockensubstanz  $TS_0$  um 0,1 g/g<sub>FM</sub> wird nach der linearen Regression die Feststoffausbeute  $Y_S$  um 1,3 g/100 g<sub>TM</sub> gesteigert. Die Zugabe von Schwefelsäure bewirkt eine Minderung von  $Y_S$  um 4,4 g/100 g<sub>TM</sub>.

Die Feststoffausbeute rangiert innerhalb aller Experimente zwischen 60 %<sub>TM</sub> und 92 %<sub>TM</sub>. Die Massenreduktion ist maßgeblich durch den Abbau organischer Masse geprägt, was aus der Betrachtung der organischen und anorganischen Feststoffausbeute ( $Y_{org}$ ,  $Y_{anorg}$ ) deutlich wird. Mit Bezug auf die im Klärschlamm enthaltenen Aschegehalt  $AG_0$  sind diese nach Gleichung 4.1 bzw. 4.2 zu ermitteln.

$$Y_{org} = Y_S \cdot \frac{1 - AG}{1 - AG_0} \quad (4.1)$$

$$Y_{anorg} = Y_S \cdot \frac{AG}{AG_0} \quad (4.2)$$

Mit Ausnahme der Experimente mit Zugabe von Schwefelsäure liegt die anorganische Ausbeute im Carbonisat für alle Versuchsreihen im Mittel bei 0,95–0,995 g/g<sub>TM</sub>. Mit Schwefelsäure ist die anor-

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

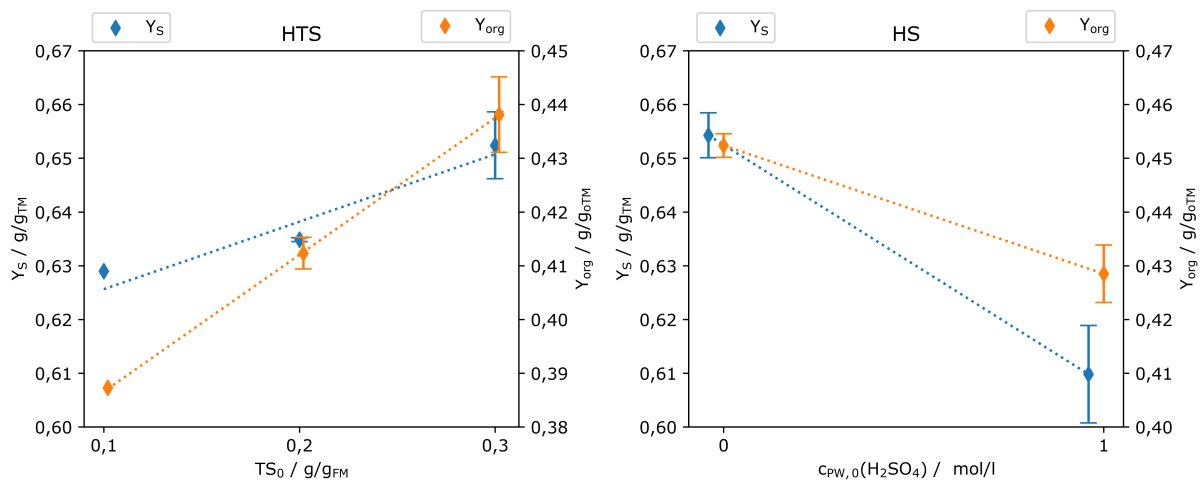


Abbildung 4.6.: Feststoffausbeute  $Y_S$  und organische Feststoffausbeute  $Y_{org}$  des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der Klärschlamm Trockensubstanz nach der Versuchsreihe HTS (links) und der Konzentration von Schwefelsäure im zugegebenen Substrat nach der Versuchsreihe HS (rechts); Symbole: Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; gepunktete Linie: Verlauf der linearen Regression

ganische Ausbeute mit  $0,91 \pm 0,01$  g/g<sub>TM</sub> etwas geringer. Demzufolge bewirkt als einziger betrachteter Parameter die Zugabe von Schwefelsäure die Lösung anorganischer Bestandteile in die Flüssigphase.

Demgegenüber steht die organische Feststoffausbeute, die jeweils in Abbildung 4.6 und 4.7 dargestellt ist.  $Y_{org}$  liegt dabei zwischen  $0,39$  g/g<sub>TM</sub> und maximal  $0,78$  g/g<sub>TM</sub> und ist damit deutlich geringer als die anorganische Ausbeute.

Für die Temperatur, die Reaktionszeit und den Trockensubstanzgehalt nimmt  $Y_{org}$  deutlich stärker ab als  $Y_S$ . Somit ist die Abnahme der Feststoffausbeute  $Y_S$  bei diesen Parametern hauptsächlich auf die Zersetzung organischer Feststoffmasse rückführbar. Gleichzeitig führt die hohe Ascheausbeute zur relativen Anreicherung von Asche im Carbonisat.

Die Schwefelsäurezugabe bewirkt als einziger Parameter eine signifikante Reduktion der anorganischen Ausbeute. Die Reduktion  $7,8 \pm 1,2$  g/100 g/g<sub>AM</sub> hat zur Folge, dass Gesamtausbeute stärker abnimmt als die organische Ausbeute.

#### 4.1.4. Organische Zusammensetzung

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse der Carbonisate zeigt sich, dass die maßgeblichen HTC-Parameter für die organische Carbonisatzusammensetzung die Reaktionstemperatur, die Anfangstrockensubstanz und die Säurezugabe sind. Die  $CO_2$ -Zugabe, die Reaktionszeit und die Prozesswasserrezirkulation beeinflussen die Zusammensetzung so geringfügig, dass kaum signifikante Schlüsse gezogen werden können. Daher wird auf die Darstellung der letztgenannten Effekte an dieser Stelle verzichtet.

Die Korrelationen der organischen Massenanteile sowie des Aschegehalts am Carbonisat ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Darstellung erfolgt in Abhängigkeit von Temperatur, Trockensubstanzgehalt und Säurezugabe gemäß der Versuchsreihen HP2, HTS und HS. Als Referenz ist jeweils der entsprechende Gehalt im ursprünglichen Klärschlamm dargestellt.

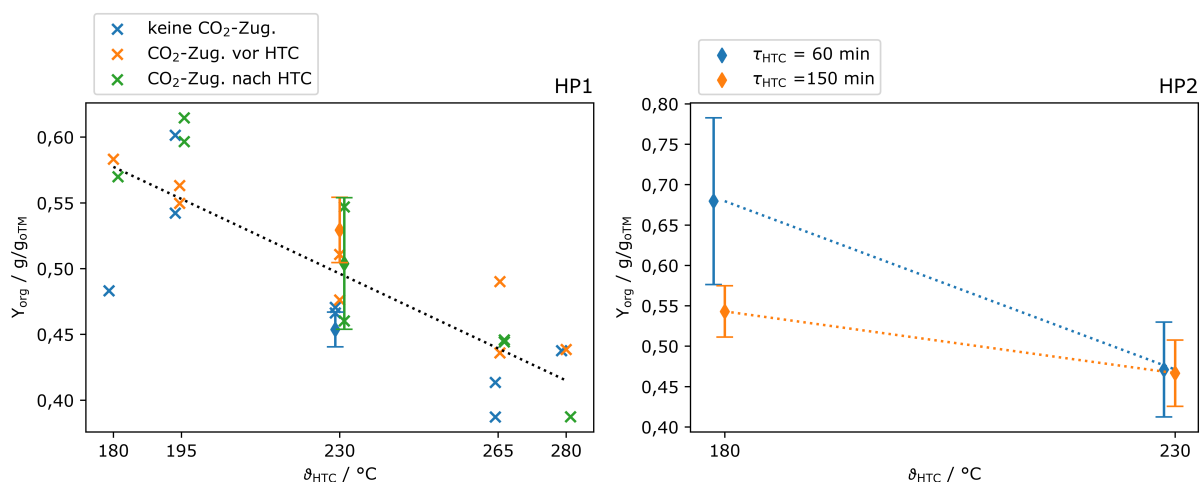


Abbildung 4.7.: Organische Feststoffausbeute  $Y_{org}$  des trockenen Carbonisats in Abhängigkeit der HTC-Temperatur aus den Versuchsreihen HP1 (links) und HP2 (rechts); Symbole: x: einzelner Versuchspunkt; Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; gepunktete Linie: Verlauf eines Regressionsmodells ohne Unterscheidung nach CO<sub>2</sub>-Zugabe

Der Kohlenstoffgehalt ändert sich nicht signifikant bei Temperaturvariation und die Änderung gegenüber dem Klärschlamm beträgt weniger als  $0,01 g/g_{TM}$ . Den Kohlenstoffgehalt steigt mit höherem Anfangstrockensubstanzgehalt um  $0,02 g/g_{TM}$  und nimmt in schwefelsaurem Milieu um  $0,02 g/g_{TM}$  ab. Im Allgemeinen nimmt der Kohlenstoffgehalt gegenüber dem Klärschlamm geringfügig ab oder bleibt konstant.

Die HTC wirkt sich deutlich auf Sauerstoffgehalt aus und senkt diesen bei den gegebenen Bedingungen von  $0,20 - 0,22 g/g_{TM}$  auf  $0,05 - 0,10 g/g_{TM}$ , wobei eine höhere Reaktionstemperatur und die Säurezugabe den Sauerstoffanteil weiter senken. Der Trockensubstanzgehalt wirkt sich nicht signifikant aus.

Der Wasserstoffgehalt im Carbonisat nimmt ebenso durch die HTC ab, jedoch deutlich weniger als Sauerstoff. Nach anfangs  $4,7 - 5,0 \%_{TM}$  beträgt er nach der Carbonisierung noch  $3,5 - 4,2 \%_{TM}$ . Der statistischen Auswertung zufolge führen die Temperaturerhöhung und die Schwefelsäurezugabe zu einer weiteren Reduktion, mit höherem Trockensubstanzgehalt zu Beginn resultiert ein wasserstoffreicheres Carbonisat.

Der Stickstoffgehalt von anfangs  $4,2 - 4,6 \%_{TM}$  wird infolge der HTC auf  $1,8 - 3,0 \%_{TM}$  reduziert, wobei eine höhere Reaktionstemperatur und geringerer Feststoffanteil diesen Effekt verstärken.

Der Schwefelgehalt wird nur geringfügig durch die HTC beeinflusst, wenn keine Schwefelsäure zugegeben wird. In vorliegenden Fall nimmt Schwefel im Klärschlamm ebenso wie im Carbonisat einen Anteil von  $0,7 - 1,4 \%$  ein. Aus der Zugabe von unimolarer Schwefelsäure zur HTC resultiert ein Schwefelgehalt von  $4,5 \pm 0,5 \%_{TM}$  im Carbonisat. Hierzu ist anzumerken, dass das Carbonisat vor der Trocknung nur entwässert, aber nicht mit Wasser gewaschen wurde. Daher wird hier Schwefel mitanalysiert, der als Teil der Kuchenfeuchte als gelöste Schwefelsäure vorliegt.

#### 4.1.5. Energetische Ausbeute und Brennwert

Die Berechnung des Brennwertes des trockenen Carbonisats  $HHV_{TM}$  und der energetischen Ausbeute erfolgen nach Gleichung 3.20 (Channiwala und Parikh, 2002) und 3.21.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

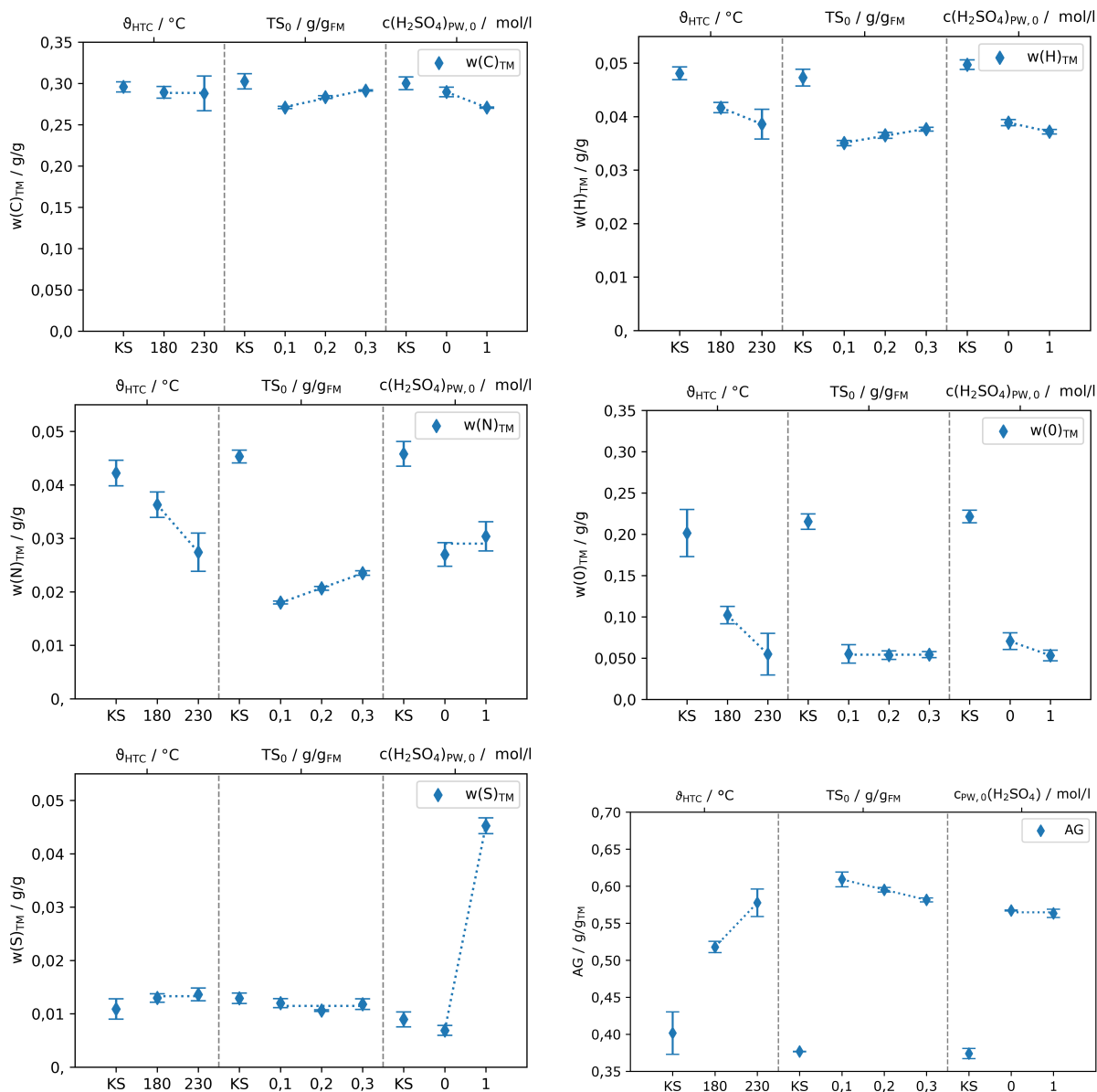


Abbildung 4.8.: Gehalte des trockenen Carbonisats und Klärschlamms (KS) der organisch gebundenen Elemente und der Asche mit Berücksichtigung unterschiedlicher Prozessparameter. Die grau-gestrichelten Linien trennen Ergebnisse unterschiedlicher Versuchsreihen, links: HP2, Mitte: HTS, rechts: HS. Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung an und die gestrichelte Linie jeweils eine lineare Regression

Der Varianzanalyse zum Carbonisatbrennwert legt eine signifikante Abhängigkeit vom Anfangstrockensubstanzgehalt der HTC nahe. Wie Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, nimmt der spezifische Brennwert mit größerem Feststoffanteil während der HTC von 12,3 auf 13,4 MJ/kg<sub>TM</sub> zu. Für alle Versuchsreihen erfährt das Substrat eine Senkung des spezifischen Brennwertes im Vergleich zum Klärschlamm um 0,2–2,9 MJ/kg<sub>TM</sub>.

Es ist aus der Standardabweichung des Carbonisatbrennwertes von  $\pm 0,9$  MJ/kg<sub>TM</sub> bei den Versuchsreihen HP1 und HP2 erkennbar, dass innerhalb der jeweiligen Versuchsreihen der Carbonisatbrennwert

Tabelle 4.1.: Mittlerer Brennwert von Klärschlamm und Carbonisat (HHV(KS)), HHV(HC)), Energieverdichtungsgrad (EV) und energetische Ausbeute durch das Carbonisat, nach Versuchsreihen aufgeteilt

		HHV(KS)	HHV(HC)	EV	Y <sub>E</sub>
		MJ/kg <sub>TM</sub>	MJ/kg <sub>TM</sub>	J/J	J/J
HP1		12,7 ± 0,7	11,6 ± 0,9	0,92 ± 0,07	0,63 ± 0,06
HP2		13,1 ± 0,5	12,9 ± 0,9	0,98 ± 0,07	0,69 ± 0,09
HTS	0,1 g/g	15,2 ± 0,5	12,3 ± 0,1	0,81 ± 0,00	0,51 ± 0,00
HTS	0,2 g/g	15,2 ± 0,5	13,0 ± 0,1	0,85 ± 0,01	0,54 ± 0,00
HTS	0,3 g/g	15,2 ± 0,5	13,4 ± 0,01	0,88 ± 0,00	0,58 ± 0,00
HS		15,3 ± 0,6	13,2 ± 0,3	0,86 ± 0,02	0,55 ± 0,03

variiert. Infolge dieser Streuung liefern einzelne Experimente auch Carbonisate mit einer Brennwertzunahme.

Die Energieausbeute Y<sub>E</sub> zeigt wie der Carbonisatbrennwert nur in Hinblick auf den Trockensubstanzgehalt eine signifikante Korrelation zu den variierten Parametern. Innerhalb der Versuchsreihe HTS liefert die Erhöhung der Anfangstrockensubstanzgehalts eine Steigerung der Energieausbeute von 51 % auf 58 %. Für alle Versuchsreihen liegt sie zwischen 51 % und 69 %.

Der spezifische Brennwert nimmt vor allem aufgrund des hohen Anteils von Asche im Klärschlamm und dessen Verbleib im Feststoff ab. Carbonisat besteht zu mehr als 50 %<sub>TM</sub> aus Anorganik, die nach Gleichung 3.20 den Brennwert senkt. Substrate mit Aschegehalten unter 20 %<sub>TM</sub>, wie beispielsweise Holz oder Grünschnitt, führen zu einer relativen Brennwertzunahme nach der HTC (Smith et al., 2016; Toptas Tag et al., 2018). Die Lösung der Aschebestandteile würde den Brennwert zudem steigern, weil damit auch der relative Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff ansteige.

Für die HTC-Parameter Temperatur und Reaktionszeit ist keine signifikante Auswirkung auf den Brennwert erkennbar, weil dadurch der Sauerstoffgehalt sinkt, aber gleichzeitig der Aschegehalt steigt. Diese beiden Tendenzen sind aus Abbildung 4.8 zu entnehmen. Der Wasserstoff- und Stickstoffgehalt variieren zwar auch, aber um weniger als 0,01 g/g<sub>TM</sub>, so dass diese nachrangig sind. Nun führt einerseits ein höherer Aschegehalt zu einer Senkung, andererseits aber ein höherer Sauerstoffgehalt zu einem Anstieg des Brennwertes. Diese beiden Effekte scheinen sich bei Variation der Temperatur aufzuheben, so dass durch die reine Variation der Reaktionsintensität kein signifikanter Einfluss feststellbar ist.

Für die Energieausbeute würde nahe liegen, dass diese mit höherer Reaktionsintensität abnimmt, wie auch durch Tasca et al. (2020b) gezeigt, insbesondere da für die Feststoffausbeute eine negative Korrelation gefunden wurde. Mutmaßlich kann diese Relation aufgrund von Schwankungen in der Substratzusammensetzung und den Ergebnissen, die zur Berechnung der Energieausbeute führen, nicht nachvollzogen werden. In den Versuchsreihen mit Variation von Temperatur und Reaktionszeit HP1 und HP2 wurde mechanisch entwässerter Klärschlamm direkt als Substrat verwendet. Dadurch besteht trotz gründlicher Durchmischung, die Problematik, dass das Substrat in jedem Experiment eine schwankende Zusammensetzung und einen variablen Feuchtegehalt aufweist. Dies zeigt die Variation der Zusammensetzung und des Brennwertes des Klärschlammes innerhalb einer Charge (vgl. Tabelle 3.1 und 4.1). Weiterhin ist beim Probentransfer stets mit Verlusten zu rechnen, die den statistischen Fehler bei der Feststoffausbeute erhöhen. Zudem ist auch die Elementaranalyse Fehlern unterworfen. Weiterhin wur-

Tabelle 4.2.: Gehalt verschiedener Elemente in der Asche des Klärschlammes (KSA) und des Carbonisats (HCA) nach Versuchsreihen (VR) aufgeschlüsselt; <sup>oS</sup>: ohne Schwefelsäurezugabe; <sup>mS</sup>: mit Schwefelsäurezugabe

VR	W <sub>anorg</sub> (i)	HP2		HTS		HS		
		KSA	HCA	KSA	HCA	KSA	HCA <sup>oS</sup>	HCA <sup>mS</sup>
P	g/kg <sub>AM</sub>	73,2 ± 8,7	73,2 ± 9,2	73,9 ± 6,0	78,6 ± 1,6			
S	g/kg <sub>AM</sub>	21,3 ± 3,6	22,4 ± 6,2	14,1 ± 1,6	17,3 ± 1,5			
Na	g/kg <sub>AM</sub>			4,3 ± 0,1	0,8 ± 0,3	7,0 ± 0,6	2,3 ± 0,1	1,0 ± 0,3
Mg	g/kg <sub>AM</sub>	11,1 ± 0,4	11,3 ± 0,7	13,2 ± 0,3	13,3 ± 0,5	11,3 ± 0,7	10,6 ± 0,1	7,5 ± 0,7
K	g/kg <sub>AM</sub>	9,9 ± 1,4	6,4 ± 0,6	9,0 ± 0,3	4,7 ± 0,5	9,4 ± 1,0	5,1 ± 0,3	3,4 ± 0,5
Ca	g/kg <sub>AM</sub>	78,8 ± 2,8	80,6 ± 2,3	40,1 ± 1,4	40,7 ± 1,2	41,3 ± 1,2	41,5 ± 0,8	36,4 ± 2,3
Mn	g/kg <sub>AM</sub>	7,1 ± 1,1	5,7 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,4 ± 0,1	4,9 ± 0,7	3,8 ± 0,1	3,0 ± 0,3
Fe	g/kg <sub>AM</sub>			135,3 ± 2,4	135,3 ± 1,4			

den in beiden Versuchsreihen mehrere Parameter gleichzeitig evaluiert, die einen weiteren Störeinfluss darstellen. Aufgrund der Fehlerfortpflanzung beeinflussen all dieser Schwierigkeiten die nach Gleichung 3.21 berechnete Energieausbeute.

Als Maßnahme zu Verringerung des Substrateinflusses wird daher empfohlen, das Substrat vor Verwendung vollzutrocknen und zu zerkleinern, um eine homogenere Probe zu generieren. Es wird zwar damit die physikalische Integrität beeinflusst, was aber bei ausreichender Reaktionstemperatur keine Auswirkung haben sollte, da die physikalische Struktur während der Reaktion ohnehin zersetzt wird. Durch Wasserzugabe kann anschließend der angestrebte oder ursprüngliche Trockensubstanzgehalt eingestellt werden.

#### 4.1.6. Anorganische Zusammensetzung

Die durch die Ionenchromatographie ermittelten Gehalte verschiedener Elemente in der Carbonisat- und Klärschlamm-Asche sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Es wird deutlich, dass die Gehalte der multivalenten Metalle Magnesium, Calcium, Mangan und Eisen sich zwischen Carbonisat und Klärschlamm kaum verändern. Nur bei den Experimenten mit Schwefelsäurezugabe zeigt sich eine deutliche Reduktion an Magnesium, Calcium und Mangan von 11,3 g/kg<sub>TM</sub>, 41,3 g/kg<sub>TM</sub> und 4,9 g/kg<sub>TM</sub> in der Klärschlamm-Asche auf 7,5 g/kg<sub>TM</sub>, 36,4 g/kg<sub>TM</sub> und 3,0 g/kg<sub>TM</sub> in der Carbonisat-Asche.

Auch in Bezug auf den Phosphor- und Schwefelgehalt ist ohne schwefelsaures Prozesswasser keine wesentliche Änderung im Vergleich zum Klärschlamm feststellbar.

Der Gehalt an Natrium sinkt um mindestens 68 % und an Kalium um 37 – 63 %, verglichen mit dem ursprünglichen Klärschlamm. Auch hier zeigt sich, dass die Schwefelsäurezugabe die Freisetzung der Organik verstärkt.

Die Röntgenbeugungsspektren von Feststoffproben aus der Versuchsreihe HS sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Es finden sich darin die Beugungsspektren trockenen Klärschlammes und des Carbo-



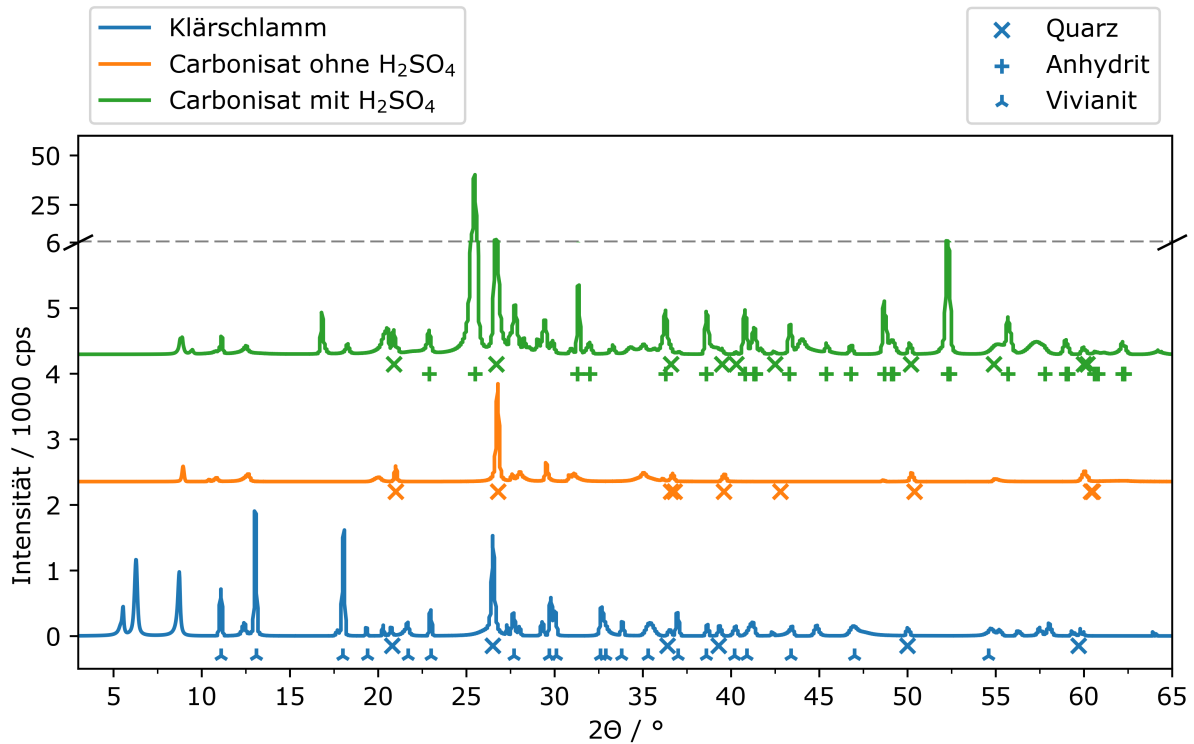


Abbildung 4.9.: Geglättete Röntgenbeugungsspektren nach Abzug des Hintergrundsignals über den Beugungswinkel  $\Theta$  für Klärschlamm und Carbonisate aus der Versuchsreihe HS mit versetzter Basislinie; Symbole der kristallinen Strukturen finden sich unter den jeweiligen Verläufen.

nisats mit und ohne Schwefelsäurezugabe. Die deutlichsten Kristallstrukturen sind, durch die Symbole unterhalb der der jeweiligen Kurve dargestellt.

Den Maxima bei den Beugungswinkeln  $\Theta$  von  $20,76^\circ$ ,  $26,53^\circ$ ,  $36,40^\circ$  und  $50,46^\circ$  finden sich in allen Proben und sind auf die Anwesenheit von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) zurückzuführen.

Im Klärschlamm ist das Eisen(II)-phosphat Vivianit ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) anhand des Beugungsspektrums deutlich erkennbar. Vor allem die Maxima bei  $11,10^\circ$ ,  $13,08^\circ$  und  $26,57^\circ$  sind auf Vivianit zurückzuführen. In den Carbonisaten ist kein Vivianit mehr nachweisbar.

Einige weitere Peaks im Klärschlammsspektrum deuten auf silikatische Mischkristalle Muscovit ( $8,74^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) und Vermiculit ( $6,27^\circ$ ,  $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{O}_{12}\text{Si}_4$ ) hin. Weitere charakteristische Maxima sind aufgrund des starken Hintergrundsignals und Signalrauschens nicht detektierbar (siehe auch Anhang A.7).

Das Carbonisat nach schwefelsaurer HTC zeigt sehr intensive Beugungsmaxima bei  $25,45^\circ$ ,  $31,34^\circ$  und  $52,25^\circ$ , die auf die Präsenz von Calciumsulfat in der Form von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) zurückzuführen sind.

Vivianit ist ein häufiger Bestandteil kommunalen Klärschlammes aus Kläranlagen, bei denen Eisen(II)-Salze zur Phosphoreliminierung eingesetzt werden und der Klärschlamm anaerob behandelt wird (Wilfert et al., 2018). Aufgrund der geringen Löslichkeit wird eine aktive Vivianitfällung auch als Methode zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm vorgeschlagen (Liu et al., 2018; Priambodo et al., 2017; Prot et al., 2020).

Es bildet sich mit Schwefelsäurezugabe wasserfreies Anhydrit anstelle von Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) infolge der hohen HTC-Temperatur. Bei Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  ist Anhydrit die thermodynamisch stabili-

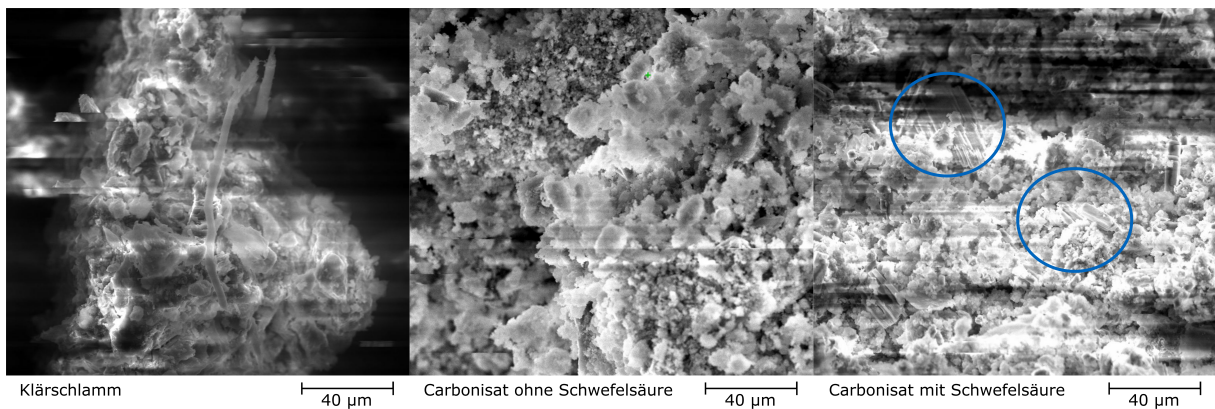


Abbildung 4.10.: Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie von Klärschlamm und Carbonisatproben

lere Form von Calciumsulfat (Gilmour, 2017). Offensichtlich bleibt die kristalline Struktur auch nach Abkühlung erhalten.

#### 4.1.7. Mikroskalige Oberflächencharakterisierung

Um den Einfluss der HTC auf die partikuläre Struktur zu klären, sind in Abbildung 4.10 verschiedene REM-Aufnahmen gegeben, die innerhalb der Versuchsreihe HS entstanden.

Es ist zu erkennen, dass die faserige und flockige Struktur des Klärschlammes (links) im Carbonisat von einer deutlich feineren Partikelstruktur mit unregelmäßigen Strukturen abgelöst sind (Mitte). So finden sich in der beispielhaften Aufnahme des Klärschlammes Fasern mit einer Länge von etwa 100 µm, die mit einer glatten Oberfläche erscheinen. Die Oberflächenstruktur der Carbonisate ist hingegen von kleineren, fraktalartigen Strukturen geprägt.

Kristalline Strukturen finden sich nur im Carbonisat, bei dem Schwefelsäure dem Prozesswasser zugegeben wurde. Rechts in Abbildung 4.10 sind zwei Kristalle markiert, bei denen es sich um Anhydrit handelt.

Die Partikeloberflächencharakterisierung mittels REM, die im Zuge der Versuchsreihe HS durchgeführt wurden, war mit Schwierigkeiten behaftet. Durch die poröse, unregelmäßige Struktur der Proben wurde trotz aufgebracht Goldschicht keine durchgehende, leitfähige Oberfläche erzeugt. Die damit verbundene Aufladung der Proben durch den Elektronenstrahl der Messung beeinträchtigt die Bildqualität.

Weitere Proben unter Zuhilfenahme der energiedispersiven Spektrometrie hinsichtlich ihrer elementaren Oberflächenzusammensetzung charakterisiert. Anhand exemplarischer Oberflächenquadrate mit einer Kantenlänge von 25,8 µm wird in den Abbildungen 4.11 und 4.12 die gewichtsmäßige Verteilung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Aluminium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Calcium und Eisen wiedergegeben. Es ist zu beachten, dass die Farbskala für jedes Element spezifisch ist.

Abbildung 4.11 bezieht sich auf eine Carbonisatprobe ohne Schwefelsäurezugabe. Darin ist eine deutliche Trennung der organischen Phase mit Kohlenstoff und Wasserstoff sowie der anorganischen Phase mit hohem Anteil an Silicium, Calcium und Eisen erkennbar. Die qualitative Analyse weist auf eine eher anorganische Bindung des Phosphors hin.

Abbildung 4.12 zeigt einen Oberflächenausschnitt aus einem Carbonisat aus einer HTC mit Schwefelsäure, was auch aus den lokal hohen Schwefelgehalten ersichtlich ist. Es zeigt sich dabei besonders

#### 4.1. Einfluss von HTC-Prozessparametern auf das Carbonisat

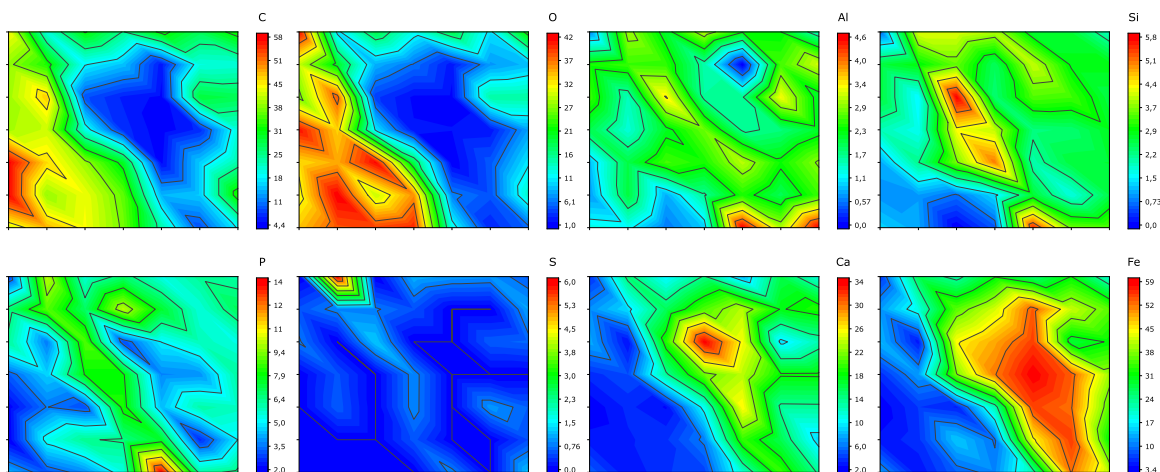


Abbildung 4.11.: Lokale Elementarverteilung auf der Carbonisatoberfläche ohne Zugabe von Schwefelsäure zur HTC aus Versuchsreihe HS; Aufnahme mittels REM-EDX in einem 7x7-Raster mit dem Punktabstand 4,3  $\mu\text{m}$ ; Gesamtfläche: 666  $\mu\text{m}^2$

die positive Korrelation von Calcium und Schwefel. Die Trennung von organischer und anorganischer Phase ist ebenfalls erkennbar. Es ist aus dem Ausschnitt eine mögliche Korrelation von Aluminium und Phosphor an der Oberfläche zu erkennen.

Magnesium wird ebenfalls häufig detektiert. Weitere gefundene Elemente nach Häufigkeit des Auffindens sind Kalium, Chlor, Mangan Natrium und Titan.

Als Oberflächenuntersuchungen liefern die gefundenen Resultate keine direkten Rückschlüsse über die Elementarverteilung im Partikelinneren der Carbonisate, können aber zur allgemeinen Strukturklärung beitragen. Offensichtlich bindet Phosphor in Carbonisaten nicht in kristalliner Form, sondern ist Teil von anorganischen Mischphasen oder adsorbiert an deren Oberflächen. Dies wird durch XRD-Ergebnisse bestätigt, die ebenfalls keinen Hinweis auf kristalline, phosphathaltige Strukturen geben. Die Ergebnis-

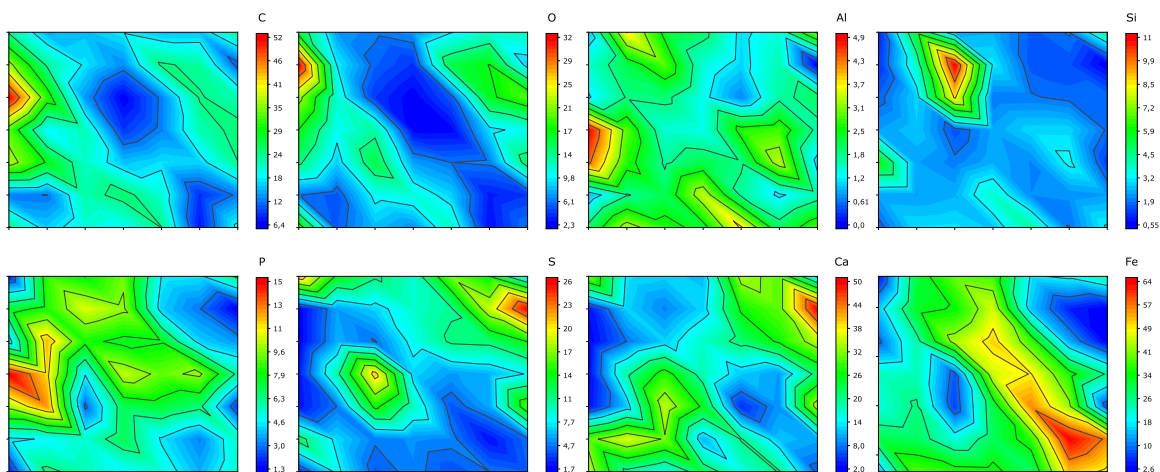


Abbildung 4.12.: Lokale Elementarverteilung auf der Carbonisatoberfläche mit Zugabe von Schwefelsäure zur HTC aus Versuchsreihe HS; Aufnahme mittels REM-EDX in einem 7x7-Raster mit dem Punktabstand 4,3  $\mu\text{m}$ ; Gesamtfläche: 666  $\mu\text{m}^2$

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

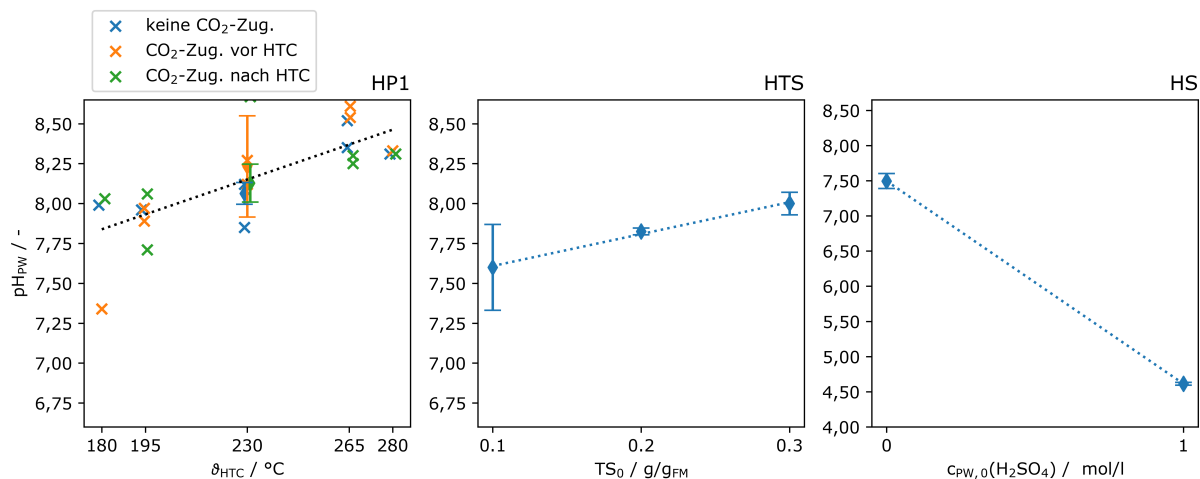


Abbildung 4.13.: pH-Wert des Prozesswassers in Abhängigkeit der HTC-Temperatur nach den Versuchsreihe HP1 (links), dem anfänglichen Trockensubstanzgehalt nach HTS (Mitte) und der Zugabe von Schwefelsäure nach HS und HP2 (rechts); Symbole: x: einzelner Versuchspunkt; Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells ohne Unterscheidung nach CO<sub>2</sub>-Zugabe

se bestätigen, dass die HTC zur Konversion von organisch gebundenen Phosphaten in anorganische Phosphorverbindungen führt (Huang und Tang, 2015, 2016).

Über die Verteilung von Stickstoff und Wasserstoff kann aufgrund dieser Methode keine Aussage getroffen werden, weil diese hiermit kaum bzw. nicht detektiert werden.

## 4.2. Einfluss von HTC-Prozessparametern auf das Prozesswasser

### 4.2.1. pH-Wert

Die aufgrund der multivariaten Untersuchung nach den Versuchsreihen HP1, HTS und HS als signifikant bestimmten Einflüsse sind die HTC-Temperatur, die Anfangstrockensubstanz und die Schwefelsäurezugabe. Im Regelfall stellt sich gemäß Abbildung 4.13 der pH-Wert nach der HTC neutral bis leicht alkalisch im Bereich 6,8–8 ein, wobei eine höhere Reaktionstemperatur und höhere Feststoffkonzentration zu einem pH-Wertanstieg führen (links, Mitte).

Dagegen wird mit Säurezugabe ein pH-Wert von  $4,61 \pm 0,18$  ermittelt (Abbildung 4.13 rechts). Dies stellt nach Versuchsreihe HTS eine deutliche Absenkung zur Referenz ohne Schwefelsäurezugabe dar, bei der ein pH-Wert von  $7,49 \pm 0,1$  ermittelt wurde. Die Schwefelsäurezugabe führt zwar zu einer deutlichen pH-Wertverschiebung, ist aber mit übermäßigen chemischen Aufwand verbunden. Ein Verbrauch von 0,19 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je 1 kg Klärschlamm ist beträchtlich.

Die Auswertung der Versuchsreihe HP2 legt signifikante Einflüsse aller vier variierten Parameter Temperatur, Reaktionszeit, Prozesswasserrezirkulation und CO<sub>2</sub>-Zugabe auf den pH-Wert nahe. Eine Darstellung der individuellen Einflüsse erfolgt in Abbildung 4.14. Im Allgemeinen liegt der pH-Wert im oben genannten Bereich des neutralen bis leicht alkalischen Milieus.

Der Temperatureffekt aus HP1 wird durch die Versuchsreihe HP2 bestätigt. Abweichend von HP1 wird aus HP2 ein pH-steigernder Einfluss der Reaktionszeit und ein pH-senkender Einfluss der CO<sub>2</sub>-Zugabe

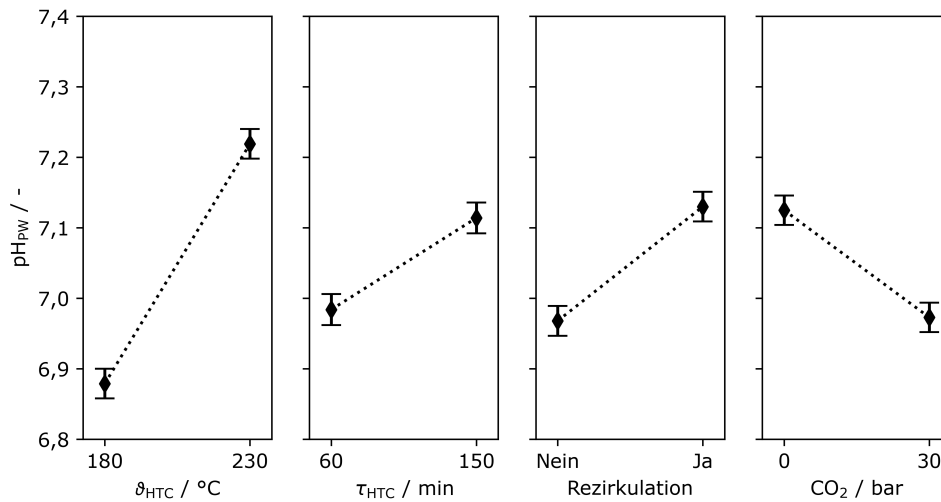
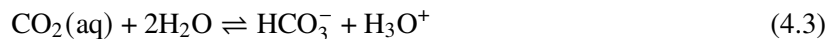


Abbildung 4.14.: Darstellung der Hauptwirkungen auf den pH-Wert durch die Parameter der Versuchsreihe HP2; Symbole: Fehlerbalken: Standardfehler der jeweiligen Modellparameter; punktierte Linie: Regression des Effekts

festgestellt. Die Prozesswasserrezirkulation führt zu einer leichten Zunahme des pH-Werts. Der pH-Wertanstieg infolge Temperaturerhöhung liegt bei etwa 0,34. Die quantitative Auswirkung der drei anderen Parameter erwirkt eine deutlich geringere pH-Änderung von 0,13–0,16.

Gegebenenfalls führt der höhere CO<sub>2</sub>-Druck in Versuchsreihe HP2 dazu, dass ein Einfluss auf den pH-Wert erkennbar ist, indem das Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure nach Gleichung 4.3 auf die rechte Seite verschoben wird. Quantitativ ist eine pH-Wert-Senkung um 0,16 als gering zu erachten.



Ein Erklärungsansatz zum Einfluss der Rezikulation kann die Pufferkapazität gelöster Komponenten im rezirkulierten Prozesswasser bieten. Das Gemisch der gelösten Komponenten aus organischen Substanzen, Phosphat, Carbonat oder Ammonium wirkt sowohl gegen Säuren als auch gegen Basen puffernd, was den eher neutralen pH-Wert erklärt.

#### 4.2.2. CSB und TOC

Der chemische Sauerstoff CSB des Prozesswassers ist über alle Versuchsreihen hinweg verfügbar. Gemäß Abbildung 4.15 wirken sich alle drei Faktoren aus Versuchsreihe HP1 signifikant auf den CSB aus, wobei eine höhere Reaktionsintensität durch Steigerung von  $\vartheta_{\text{HTC}}$  (links) und  $\tau_{\text{HTC}}$  (rechts) die organische Fracht senkt. In der Darstellung ist zu beachten, dass alle Messpunkte ungeachtet ihrer Messparameter dargestellt werden. Das heißt beispielsweise, dass die rechten Abbildung beim Abszissenwert 104 min Versuche enthält, die mit 195 °C und 265 °C in der HTC arbeiteten.

Der starke Temperatureinfluss wird durch eine quadratische Regression abgebildet. Der CSB nimmt bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur von ca. 65 g/l um bis zu 22,5 g/l ab. Die Anpassung der Reaktionstemperatur wirkt sich mit einer Abnahme des CSB von 5,5 g/l vergleichsweise gering aus.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

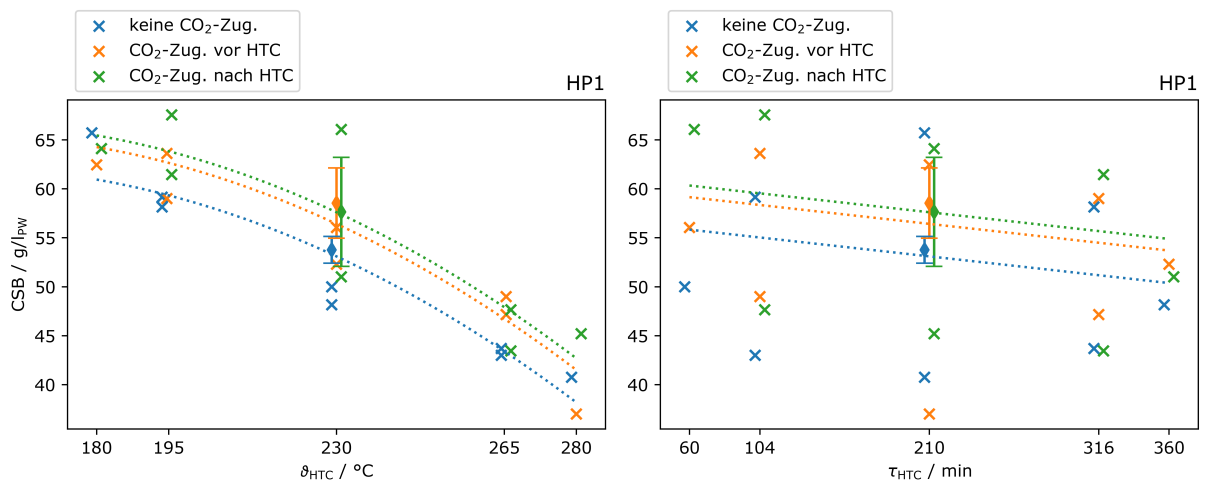


Abbildung 4.15.: Chemischer Sauerstoffbedarf des Prozesswassers der Versuchsreihe HP1; links: in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; rechts: in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Die eingezeichneten Messpunkte (x) wurden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten bzw. Temperaturen erfasst. Die gepunkteten Linien zeigen das Regressionsmodell bei konstanter Zeit (links) bzw. Temperatur (rechts); Symbole: x: einzelner Versuchspunkt; Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells ohne Unterscheidung nach CO<sub>2</sub>-Zugabe

Der Varianzanalyse nach zu urteilen erhöht die Zugabe von CO<sub>2</sub> zur HTC den CSB um 3,3–4,5 g/l. Allerdings bleibt zu berücksichtigen, dass die Wiederholungsversuche am Zentralpunkt des Versuchsplans eine Standardabweichung aufweisen, die den Effekt der CO<sub>2</sub>-Zugabe überwiegt.

Aus der Analyse der Versuchsreihe HP2 ergibt sich ebenfalls eine signifikante Reduktion des CSB mit steigender Temperatur und Zeit (siehe Abbildung 4.16 links, Mitte), die quantitativ mit Versuchsreihe HP2 etwa übereinstimmt. Die absoluten CSB-Werte liegen ohne Rezirkulation bei gleichartigen Bedingungen, z.B. bei 230 °C geringfügig höher als nach Versuchsreihe HP1. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Substrat in Versuchsreihe HP2 einen höheren organischen Anteil mitbringt als in Versuchsreihe HP1 und somit mehr Organik in die Flüssigphase übergehen kann.

In Bezug auf den Einfluss der CO<sub>2</sub>-Zugabe zeigt sich nach Versuchsreihe HP2 ebenfalls eine signifikante Wechselwirkung, die allerdings dem Ergebnis aus HP1 widerspricht. Hier deutet die Varianzanalyse auf eine Senkung des CSB um 2,5 g/l hin, dargestellt in Abbildung 4.16 rechts.

Naheliegenderweise führt die Rezirkulation von Prozesswasser zu einer deutlichen Erhöhung des CSB um ca. 20 g/l nach einer neuerlichen HTC. Dies ist geringfügig weniger als durch die Rezirkulation wieder eingebracht wurde. Der Einfluss der Rezirkulation ist jeweils durch die beiden Graphen in Abbildung 4.16 dargestellt

Die CSB-Gehalt, der durch Prozesswasserrezirkulation zurückgeführt wird, kann anhand folgender Überlegung abgeschätzt werden. Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurden bei Versuchsreihe HP2 220 g Rezirkulat mit 480 g entwässerten Klärschlamm eines Trockensubstanzgehalts von 0,28 g/g<sub>FM</sub> eingesetzt. Das Rezirkulat mit einem angenommenen CSB von 65 g/l erfährt eine Verdünnung durch die  $(1 - 0,28)g/g \cdot 480 g = 345,6 g$  Wasser im Klärschlamm. Wenn für dieses Wasser angenommen wird, dass es eine organische Fracht von 1 g/l CSB mitführt, liefert die Mischung aus Rezirkulat und Klärschlammwasser einen mittleren CSB von 25,9 mg/l.

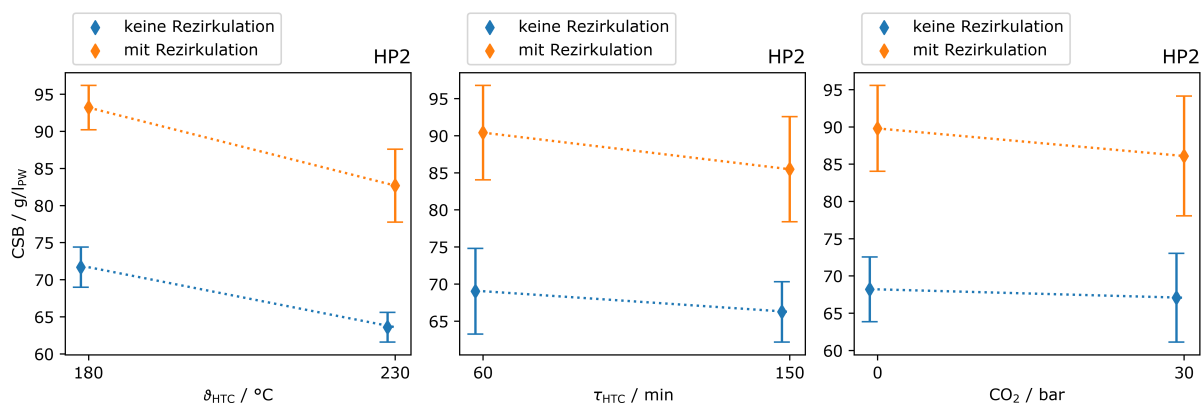


Abbildung 4.16.: Chemischer Sauerstoffbedarf des Prozesswassers der Versuchsreihe HP2; links: in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; rechts: in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Die eingezeichneten Messpunkte (x) wurden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten bzw. Temperaturen erfasst. Die gepunkteten Linien zeigen das Regressionsmodell bei konstanter Zeit (links) bzw. Temperatur (rechts); Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells ohne Unterscheidung nach  $CO_2$ -Zugabe

Weitere Einflüsse auf den CSB des HTC-Prozesswassers finden sich im TS-Gehalt des Substrats und der Zugabe von Schwefelsäure, wie in Abbildung 4.17 ersichtlich. Für die Versuchsreihe HTS ist überdies der TOC in der Flüssigphase mit in die Darstellung aufgenommen.

Sowohl der TOC als auch der CSB korrelieren annähernd linear mit dem TS-Gehalt zu Versuchsbeginn. Der CSB nimmt mit Verdreifachung des TS von 30,1 g/l auf 86,9 g/l zu und der TOC erhöht sich von 11,5 g/l auf etwa 35,7 g/l. Das Verhältnis von CSB zu TOC liegt bei 2,43 – 2,60.

Nach den Resultaten der Versuchsreihe HS führt der Einsatz von Schwefelsäure innerhalb der HTC zu einer Reduktion des CSB um etwa 3,2 g/l (rechts).

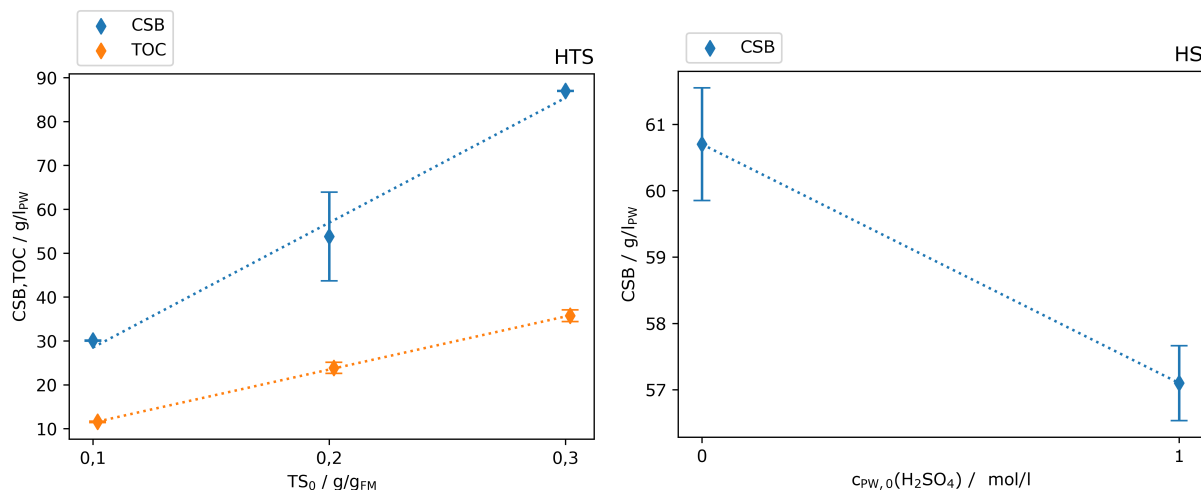


Abbildung 4.17.: Kennwerte für die organische Beladung im Prozesswasser: Chemischer Sauerstoffbedarf und gesamter organischer Kohlenstoff in Abhängigkeit anfänglichen Trockensubstanzgehalts aus Versuchsreihen HTS (links) und Chemischer Sauerstoffbedarf in Abhängigkeit der Zugabe von Schwefelsäure aus Versuchsreihe HS (rechts); Symbole: Diamant mit Fehlerbalken: Mittelwert aus mehreren Versuchen +/- Standardabweichung; punktierte Linie: Verlauf eines Regressionsmodells.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

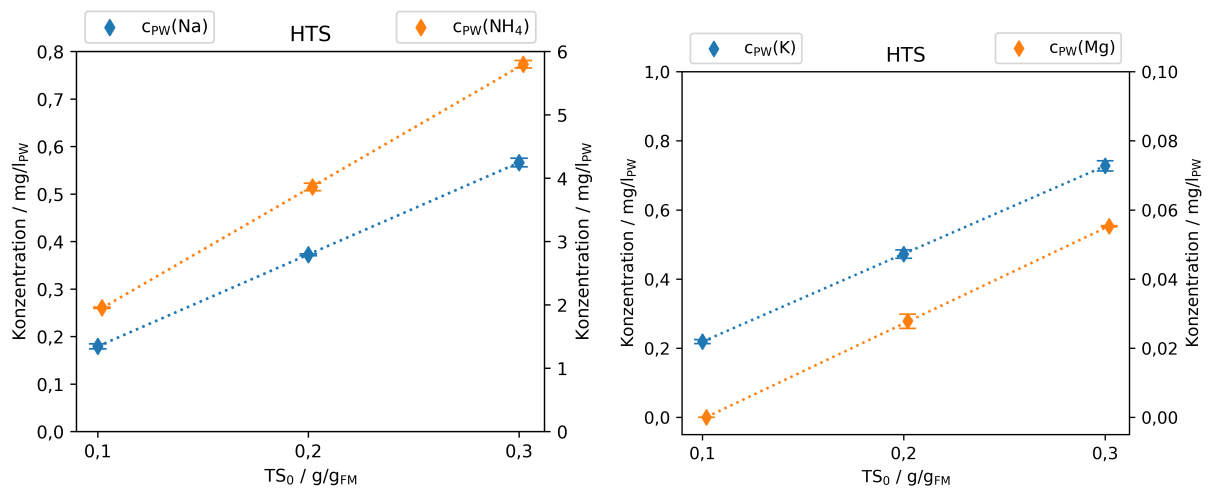


Abbildung 4.18.: Kationenkonzentrationen im Prozesswassern in Abhängigkeit des anfänglichen Trockensubstanzgehalts: links: Natrium und Ammonium, rechts: Kalium und Magnesium; Abszissenwerte wurden aus Darstellungsgründen leicht verschoben

#### 4.2.3. Kationen im Prozesswasser

Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse aus den Versuchsreihen HP2, HTS und HS in Bezug zu den Konzentrationen verschiedener Kationen im Prozesswasser dargestellt.

Die Konzentrationen anorganischer Kationen im Prozesswasser zeigen teilweise eine Korrelation mit dem Trockensubstanzgehalt zu Versuchsbeginn. In Abbildung 4.18 ist die Korrelation für Natrium, Ammonium (links), Kalium und Magnesium (rechts) dargestellt. Für diese monovalenten Kationen ist ein näherungsweise linearer Verlauf zu erkennen, dessen Verlängerung annähernd den Ursprung des Koordinatensystems schneidet. Die Magnesium-Konzentration unterschreitet bei 0,1 g/g<sub>FM</sub> anfänglicher Trockensubstanz die Bestimmungsgrenze der verwendeten Messtechnik und Probenverdünnung von 5 mg/l.

Ammonium weist mit 1,9–5,8 g/l die höchsten Konzentrationen auf. Die Alkalimetalle Natrium und Kalium erreichen mit maximaler Anfangstrockensubstanz bis zu 0,73 bzw. 0,56 mg/l im Prozesswasser und die Magnesiumkonzentration ist mit maximal 0,055 mg/l am geringsten.

Für Calcium und Mangan ist keine Korrelation der Gelöstkonzentration zum Feststoffeinsatz in der HTC erkennbar. Die ermittelten Konzentrationen im Prozesswasser liegen bei  $0,05 \pm 0,02$  g/l für Calcium und bei  $0,025 \pm 0,005$  g/l für Mangan (nicht dargestellt).

Aus einer Bilanzrechnung kann die jeweilige Ausbeute für ein Element  $i$  im abfiltrierten Prozesswasser  $Y_{PW}(i)$  bestimmt werden, die in Tabelle 4.3 zusammengefasst ist. Es wird ersichtlich, dass Natrium zu über 75 % und Kalium zu 41,3–50,2 % in das Prozesswasser übergehen. Calcium und Magnesium gehen zu weniger als 2 % und Mangan zu maximal 10 % das Filtrat wieder. Es ist generell festzustellen, dass die Erhöhung der Trockensubstanz zur einer Verschiebung in das feuchte Carbonisat führt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei der Filtration eine größere Fraktion der Flüssigkeit im entwässerten Carbonisat zurückbleibt. Bei einer homogenen Verteilung der gelösten Komponenten vor der Separation bleibt damit eine größere Fraktion im Filterkuchen zurück. Diese Annahme wird dadurch untermauert, dass die Kuchenwäsche Natrium aus dem feuchten Kuchen auswäscht (siehe Seite 122ff).



Tabelle 4.3.: Elementare Ausbeute von Metallionen im abfiltrierten Prozesswasser  $Y_{PW(i)}$  in Abhängigkeit der Anfangstrockensubstanz  $TS_0$  des Substrats aus Versuchsreihe HTS

$TS_0$	g/100 g <sub>FM</sub>	10	20	30
$Y_{PW}(Na)$	%	$83,9 \pm 6,6$	$77,7 \pm 0,0$	$78,4 \pm 7,6$
$Y_{PW}(Mg)$	%	$0,0 \pm 0,0$	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
$Y_{PW}(K)$	%	$50,2 \pm 4,0$	$47,6 \pm 1,4$	$41,3 \pm 3,0$
$Y_{PW}(Ca)$	%	$1,4 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$
$Y_{PW}(Mn)$	%	$10,6 \pm 2,2$	$6,1 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,3$

#### 4.2.4. Einfluss von HTC-Prozessparametern auf die Phosphorverteilung

Die Phosphorausbeute in der flüssigen Phase  $Y_{PW}(P)$  nach Gleichung 3.19 wird als Bewertungskriterium herangezogen, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Phosphorfreisetzung zu bewerten.

Die Auswertung der Versuchsreihe HP1 liefert keinen Nachweis über die Lösung von Phosphor in das Prozesswasser, soweit keine  $CO_2$ -Zugabe erfolgt. Mit  $CO_2$ -Zugabe legen die Ergebnisse eine Phosphatfreisetzung mit einer Ausbeute in der Flüssigphase von  $Y_{PW}(P) = 1,68 \pm 0,68$  % nahe.

Aufgrund dieses Befunds wurde in Versuchsreihe HP2 in Erwartung weiterer Phosphorlösung die  $CO_2$ -Zugabe auf einen Druck von 30 bar angehoben. Dennoch ist aus dieser Versuchsreihe keine verstärkte Phosphatfreisetzung infolge einer  $CO_2$ -Zugabe erkennbar. Die mittlere Phosphorausbeute im Prozesswasser aus Versuchsreihe HP2 beträgt  $0,32 \pm 0,08$  % ohne signifikante Wechselwirkung zu einem Prozessparameter.

Auch innerhalb der Versuchsreihe HTS liegt  $Y_{PW}(P)$  unter 0,5 % ohne feststellbare Abhängigkeit von der Anfangstrockensubstanz.

Durch den Einsatz von Schwefelsäure zeigt sich eine signifikante Wirkung auf die Phosphorverteilung. Nach den Resultaten der Versuchsreihe HS erreicht  $Y_{PW}(P)$  mit Schwefelsäure  $11,8 \pm 3,0$  %. Rechnerisch werden unter Aufwendung von 21,6 g Schwefelsäure etwa 0,53 g Phosphor gelöst oder auf molarer Basis 12,9 mol Schwefelsäure je mol Phosphor aufgewendet.

Damit bewirkt als einziger untersuchter Parameter der Säureeinsatz eine Phosphorlösung während der HTC. Die mutmaßliche Phosphorlösung durch  $CO_2$ , die aus Versuchsreihe HP1 nahegelegt wurde, scheint durch die Ergebnisse aus HP2 widerlegt. Eine Erklärung für die Fehldetektion könnte durch Matrixeffekte bei der Untersuchung der Prozesswasserproben mittels photometrischer Methode liegen. Bei den weiteren Versuchsreihen wurde mit der Ionenchromatographie eine andere Messtechnik eingesetzt, die infolge der Probenvorbehandlung und Ionenseparation auf der Chromatographiesäule besser dazu geeignet ist, möglichen Matrixeffekten entgegenzuwirken.

### 4.3. Einfluss von HTC-Prozessparametern auf die Gasphase

#### 4.3.1. Reaktordruck

Der Reaktordruck wurde während der HTC ( $p_{HTC}$ ) und final nach Abkühlung auf 30 °C ( $p_F$ ) bestimmt. Die Auswertung anhand der Versuchsreihen HP1, HP2 und HTS.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

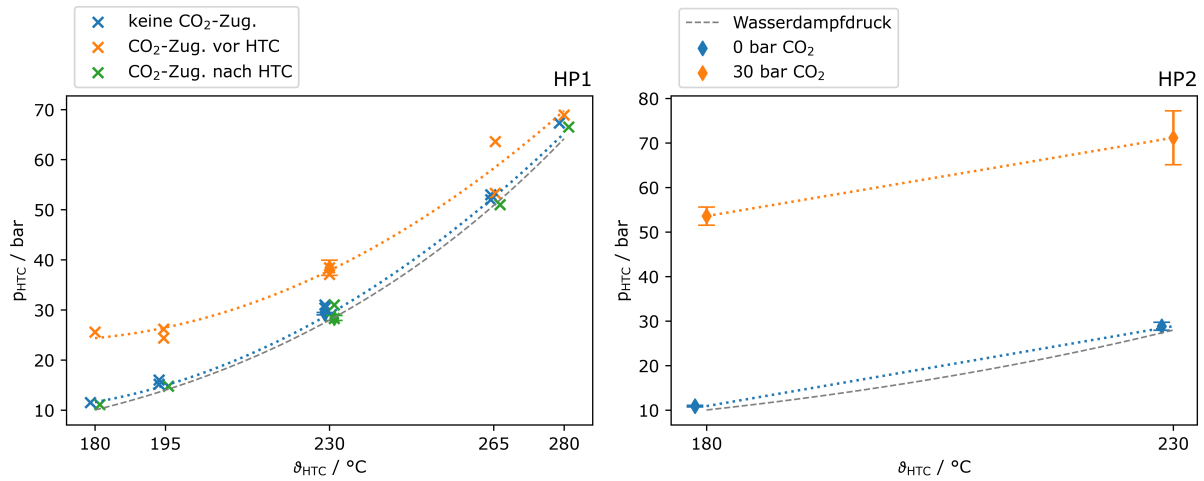


Abbildung 4.19.: Reaktor-Druck während HTC in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur der Versuchsserien HP1(links) und HP2(rechts); Abszissenwerte wurden aus Darstellungsgründen leicht verschoben

Abbildung 4.19 zeigt  $p_{\text{HTC}}$  in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und unter Berücksichtigung der  $\text{CO}_2$ -Zugabe zu den Versuchsserien HP1 und HP2. Die graue, gestrichelte Linie zeigt den temperaturabhängigen Wasserdampfdruck als Referenz an. Naheliegenderweise korreliert der Reaktor-Druck mit der Temperatur und der Zugabe von  $\text{CO}_2$ . Der Reaktor-Druck übersteigt den Wasserdampfdruck ohne  $\text{CO}_2$ -Zugabe um 1,2–1,8 bar. Mit  $\text{CO}_2$  erreicht diese Differenz bei HP1 7,3–14, bar und bei HP2 im Mittel 42,3 bar. Diese größere Differenz bei HP2 folgt daraus, dass hierbei 30 bar zu Beginn angelegt wurden und bei HP1 nur 11 bar.

Insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen fällt bei HP1 auf, dass die Differenz von Wasserdampfdruck und Reaktor-Druck abnimmt. Es ist anzunehmen, dass durch den Anstieg im absoluten Druckniveau das  $\text{CO}_2$ -Gas stärker komprimiert wird und damit einen geringeren Partialdruckanteil einnimmt.

Zur Bewertung von signifikanten Einflüssen wurde der Enddruck  $p_{\text{F}}$  einer Ordinaten-Substitution unterzogen, wobei die neue Ordinate  $y'$  durch Logarithmierung des Drucks in bar bestimmt wurde  $y' = \ln(p_{\text{F}}/10^5 \text{ Pa})$ .

Aus Abbildung 4.20 ist der Enddruck in Abhängigkeit der Parameter von HP1 zu entnehmen, wobei als Referenz der Anfangsdruck bei  $\text{CO}_2$ -Zugabe eingezeichnet ist. Es ist anzumerken, dass für die grün markierten Versuchspunkte „ $\text{CO}_2$ -Zugabe nach HTC“ den Druck nach Abkühlung des Reaktors, aber vor  $\text{CO}_2$ -Zugabe zeigen. Damit unterscheiden sich diese Versuchspunkte in Hinblick auf  $p_{\text{HTC}}$  und  $p_{\text{F}}$  nicht von den blau markierten Versuchspunkten „keine  $\text{CO}_2$ -Zugabe“.  $p_{\text{F}}$  rangiert bei 3,1–7,1 bar und 10,7–14,2 bar ohne bzw. mit  $\text{CO}_2$ -Zugabe. Auffällig ist dabei ebenfalls, dass der Enddruck bei geringer Reaktionsintensität unter dem Anfangsdruck liegt. Dies deutet auf eine Lösung von  $\text{CO}_2$  und damit einer Abnahme gasförmiger  $\text{CO}_2$ -Menge hin.

Die Auswertung der Versuchsserie HP2 bestätigt den signifikanten Einfluss der Reaktionstemperatur und der  $\text{CO}_2$ -Zugabe (Abbildung 4.21, links). Der verhältnismäßig kleine Einfluss der Reaktionszeit geht aus HP2 nicht klar hervor. Auch für die Prozesswasserrezirkulation ist keine Auswirkung auf den Enddruck erkennbar.

Im Hinblick auf anfängliche Trockensubstanzgehalte kann aus der Versuchsserie HTS geschlossen

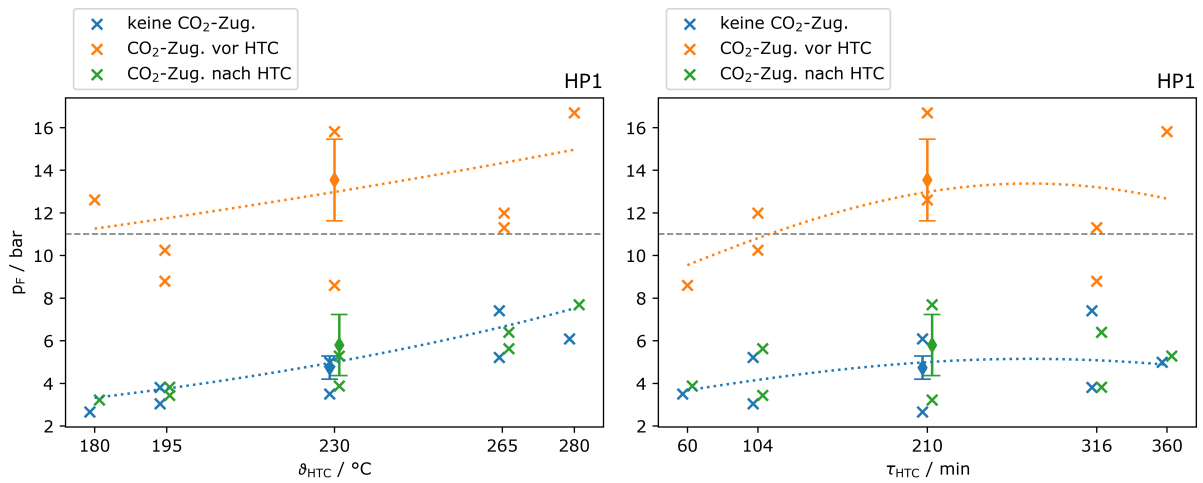


Abbildung 4.20.: Reaktordruck nach der HTC-Reaktion nach Abkühlung auf 30 °C  $p_F$  in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur (links) und Reaktionszeit (rechts); gepunktete Linien zeigen die Regressionswerte bei 210 min Reaktionszeit (links) bzw. bei 230 °C Reaktionstemperatur. Die grau-gestrichelte horizontale Linie zeigt das Druckniveau der CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung; Abszissenwerte wurden aus Darstellungsgründen leicht verschoben.

werden, dass dessen Steigerung den Druck sowohl während als auch nach der Reaktion anhebt, wie durch Abbildung 4.21 rechts illustriert ist. Mit steigendem anfänglichen Trockensubstanzgehalt nimmt der Reaktionsdruck von 27,3 bar auf 29,1 bar und der Enddruck von 5,1 bar auf 10,2 bar zu.

Das Überschreiten des Wasserdampfdrucks während der HTC findet bereits durch Basso et al. (2016) Erwähnung. Bei deren Untersuchung der HTC von Weinstrester mit 250 °C überstieg der Reaktionsdruck den Wasserdampfdruck um ca. 10 bar und nahm über die Reaktionszeit langsam zu. Das absolute Druckniveau hängt vom Befüllungsgrad des Reaktors und der Zusammensetzung des Substrats ab. Beispielsweise führt der hohe Sauerstoffanteil in Weinstrester von 37,57 %<sub>TM</sub> zu höherer CO<sub>2</sub>-Produktion und damit größerem Druck (Basso et al., 2016). Eine relative Verkleinerung des freien Gasraums, etwa

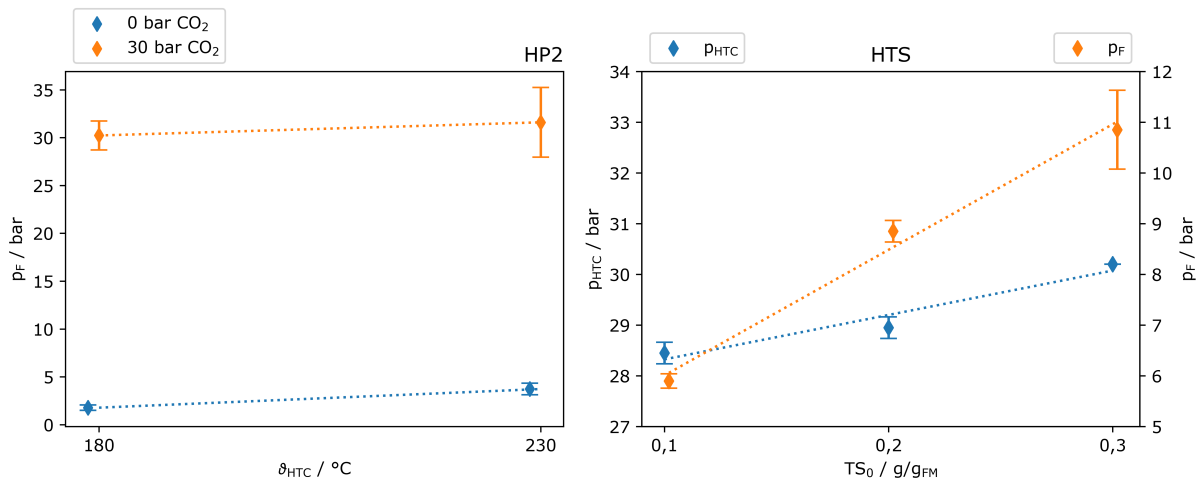


Abbildung 4.21.: Reaktordruck nach Abkühlung auf 30 °C in Versuchsreihe HP2 (links), Reaktor während HTC und nach Abkühlung in Versuchsreihe HTS (rechts); Abszissenwerte wurden aus Darstellungsgründen leicht versetzt.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

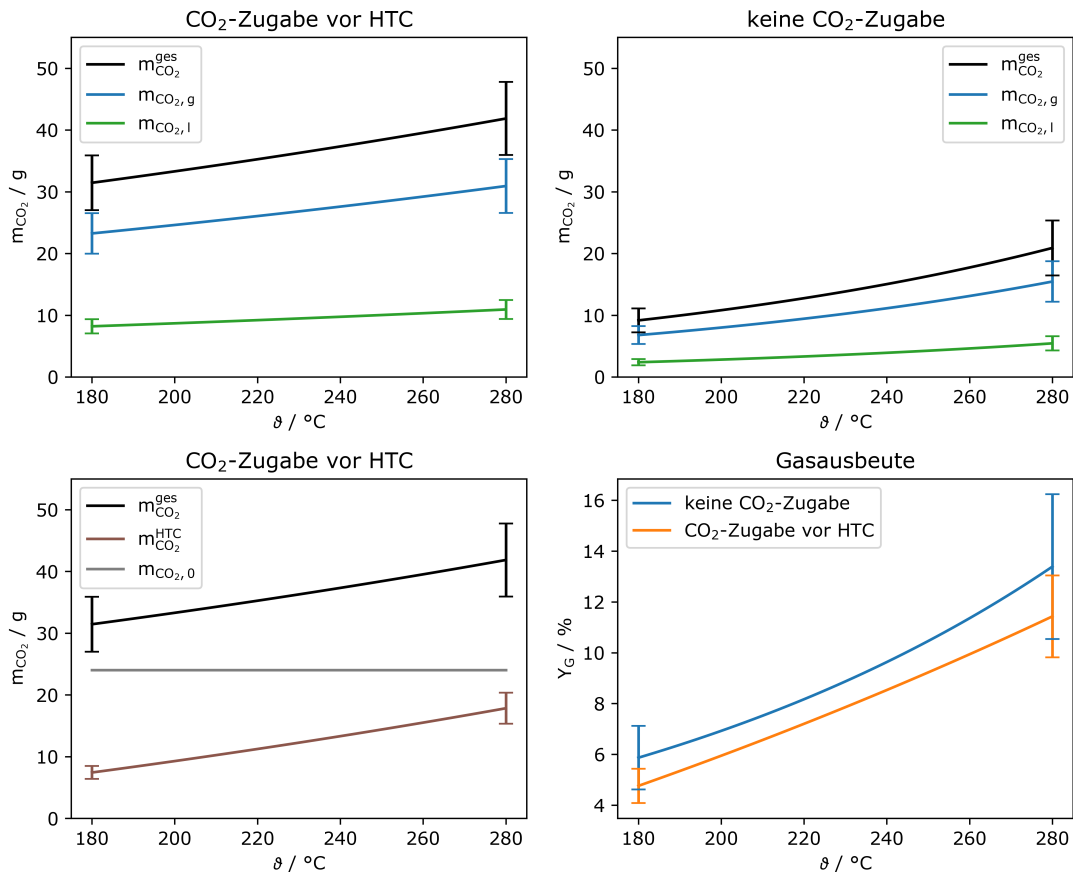


Abbildung 4.22.: Entstehung und Verteilung von CO<sub>2</sub> nach Versuchsreihe HP1 mit und ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe vor der HTC in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur; oben: Verteilung über flüssige (L) und Gasphase (G); unten links: CO<sub>2</sub> nach Ursprung aus Zugabe (0) oder Reaktion (HTC); unten rechts: Gasausbeute mit Bezug die Anfangsklärschlamm-trockenmasse

durch eine höhere Reaktorbeladung mit flüssigem Substrat, erhöht das Druckniveau während und nach der HTC.

Die Steigerung des Enddrucks  $p_F$  durch höhere Temperatur, längere HTC-Zeit und höheren Trockenstoffgehalt weist auf einen Anstieg der entstehenden Gasmenge hin. Darauf aufbauend erfolgt in Abschnitt 4.3.2 eine quantitative Abschätzung der Gasproduktion.

#### 4.3.2. Modellierte Gasausbeute

Die Gasausbeute wurde gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.1.4 kalkuliert und bezieht sich auf die Resultate aus Versuchsreihe HP1. In Abbildung 4.22 sind die kalkulierten Massen an CO<sub>2</sub>, mit und ohne vorheriger Zugabe, nach Abschluss der HTC dargestellt. Auf der Ordinate ist jeweils die HTC-Temperatur aufgetragen. Die Verläufe beziehen sich auf eine Reaktionszeit von 210 min. Als Randannahme gilt, dass während der Reaktion nur CO<sub>2</sub> als Gas entsteht. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung innerhalb der Berechnung, vor allem infolge der Streuung des experimentellen Enddrucks.

Der Berechnung nach liegen 26,1 % des gesamten CO<sub>2</sub>-Gases gelöst in der Flüssigphase vor, wie in Abbildung 4.22 oben links dargestellt. Unten links wird für die Versuche mit CO<sub>2</sub>-Zugabe die Verteilung nach Herkunft, also aus vorheriger Zugabe ( $m_0(\text{CO}_2)$ ) oder aus der Reaktion ( $m_{\text{HTC}}(\text{CO}_2)$ ) unterschieden.

Die Beaufschlagung der Reaktion erfolgt mit 24 g, während durch die HTC 7,4–17,8 g CO<sub>2</sub> entstehen. Ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe wird eine produzierte Gasmenge von 9,1–20,9 g ermittelt.

Daraus resultiert auch die größere, modellierte CO<sub>2</sub>-Ausbeute ohne vorherige Beaufschlagung. Demzufolge werden von den 156,7 ± 6,4 g<sub>TM</sub> Klärschlamm temperaturabhängig 5,9–13,4 % beziehungsweise 4,8–11,4 % in CO<sub>2</sub>-Gas umgesetzt. Dabei beträgt die relative Standardabweichung 21,2 % bzw. 14,2 % mit und ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe der berechneten Ausbeute.

Inwiefern die CO<sub>2</sub>-Beaufschlagung tatsächlich Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Emission hat, kann gerade in Hinblick auf die große Unsicherheit nicht abschließend bewertet werden. Es ist möglich, dass durch die CO<sub>2</sub>-Einbringung Luftsauerstoff aus dem Reaktor ausgetrieben wird. Dies verhindert die nassoxidative Bildung von CO<sub>2</sub>. Diese Annahme ist auch im Einklang mit dem geringeren CSB des Prozesswassers und der geringeren organischen Ausbeute ohne CO<sub>2</sub>-Zugabe.

Die hier berechnete Gasausbeute übersteigt Werte, die in der Literatur zu finden sind (Basso et al., 2016; Lucian und Fiori, 2017). Dort werden für die HTC von Bioabfällen bei 180–250 °C mit 180 min Reaktionszeit Gasausbeuten von 2–8 % angegeben. Es geht allerdings aus der Versuchsbeschreibung nicht hervor, bei welcher Reaktionstemperatur die Gasproduktion bestimmt wurde und daher eventuell die Gaslösung in der Flüssigkeit zu berücksichtigen wäre.

Ein weiterer Aspekt ist, dass in dieser Arbeit von reinem CO<sub>2</sub> als Produktgas ausgegangen wird. Gerade bei höherer Reaktionsintensität werden aber auch andere Gase, wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff oder Methan, deren Volumenanteil bis zu 9 % bei 250 °C erreichen kann, generiert (Basso et al., 2016; Lucian und Fiori, 2017; Koottatep et al., 2016). Diese Gase sind alle leichter als CO<sub>2</sub> und deutlich schlechter in Wasser löslich. Durch die getroffenen Annahmen wird daher die CO<sub>2</sub>-Produktion überschätzt, falls auch andere Gase gebildet werden.

## 4.4. Filtrierbarkeit und oxalsaure Eluierbarkeit von Carbonisaten

### 4.4.1. Einfluss von Druck und Temperatur auf die Filtration

Die Ergebnisse der Versuchsreihe FH zeigen den Einfluss der Filtrationstemperatur und des Filtrationsdrucks auf die Leistung einer kuchenbildenden Druckfiltration einer Carbonisatsuspension. Die trockene Kuchenmasse beträgt dabei 16,8 ± 0,02 g je Versuch bei 100 g Suspension. Als Filtrat fallen jeweils 60,3 ± 2,3 g an. Die Kuchenhöhe zum Filtrationsende beträgt 16–18 mm und zeigt keine Korrelation zu den variierten Parametern. Die Filtration dauert 348–954 Sekunden.

Abbildung 4.23 links zeigt den Trockensubstanzgehalt des Filterkuchens in Abhängigkeit der Filtrationstemperatur  $T_{\text{Fil}}$  und des Filtrationsdrucks  $p_{\text{Fil}}$ . Der erkennbare Anstieg des Trockensubstanzgehalts zu Versuchsende mit Temperatur und Druck ist deutlich erkennbar und die Varianzanalyse zeigt eine signifikante Korrelation an. Der Wert für den TS steigert sich von 40,8 ± 0,2 g/100 g<sub>FM</sub> auf 44,7 ± 1,1 g/100 g<sub>FM</sub> und damit um maximal 3,9 g/100 g<sub>FM</sub>.

Das mittlere Diagramm in Abbildung 4.23 zeigt den spezifischen Filterkuchenwiderstand  $\alpha_H$  gemäß der Filterkuchengleichung 3.1. Dessen Größenordnung liegt innerhalb der Versuchsreihe FH bei 1,8–8,1·10<sup>14</sup>/m<sup>2</sup>. Der signifikante Anstieg des spezifische Filtermittelwiderstands mit höherem Filtrationsdruck ist klar ersichtlich. Der Filtermittelwiderstand  $R_M$ , rechts dargestellt, variiert von 0,43–

$1,62 \cdot 10^{12}/\text{m}$ , ebenfalls mit einer signifikanten positiven Korrelation zum Filtrationsdruck. Eine Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_H$  und  $R_M$  ist nicht feststellbar.

Die Größenordnung des Filterkuchenwiderstands deutet auf eine eher mäßig bis schlechte Filtrierbarkeit der Suspension hin (Stieß, 1997), jedoch etwas besser als für Primärschlamm ohne Filterhilfsmittel (Biller et al., 2018).

Die starke Druckabhängigkeit des Filterkuchenwiderstands weist auf eine Kompressibilität des Kuchens hin. Kuchenkompression verringert die Porosität des Filterkuchens und erhöht damit den Filterkuchenwiderstand. Die unter Abschnitt 3.1.3 gegebene Berechnung bezieht sich allerdings auf eine konstante Porosität ohne Änderung des Volumenverhältnisses  $\kappa_{\text{Fil}}$ , das nach Entspannung der Filterapparatur bestimmt wurde (siehe Abschnitt 3.1.3).

Die Kompressibilität des Filterkuchens von Carbonisatsuspensionen aus Klärschlamm wurde durch eine Masterarbeit weiter analysiert (Liefeldt, 2020). Dabei erfolgte eine stufenweise Änderung des Filtrationsdrucks innerhalb eines Filtrationsversuchs. Zur Auswertung und Illustration der Kuchenkompressibilität wird der inverse, druckspezifische und zeitabhängige Filtratmassenstroms  $(p_{\text{Fil}} \cdot t)/m_F$  über die zeitabhängige Filtratmasse  $m_F$  aufgetragen. Abbildung 4.24 links zeigt, dass durch die Druckerhöhung die Steigung bei Filtration bei Umgebungstemperatur zunimmt. Wäre der Kuchen inkompressibel, würde sich die Steigung in dieser Darstellung nicht ändern (Liefeldt, 2020; Anlauf, 2019). Die Kompressibilität bei höherer Filtrationstemperatur gemäß Abbildung 4.24 rechts ist deutlich geringer. Demnach gezeigt ist der Filterkuchen ist insbesondere bei niedrigerer Filtrationstemperatur kompressibel. Da durch Liefeldt (2020) vergleichbare Carbonisate untersucht wurden wie in dieser Arbeit, kann dieses Erkenntnis auf die hier untersuchten Carbonisate übertragen werden.

Der Anstieg des Filtermittelwiderstands durch höheren Filtrationsdruck kann auf das verstärkte Eindringen von Partikeln in die Filterporen zurückgeführt werden.

#### 4.4.2. Filtrations- und Elutionscharakteristika mit saurer Elution

Teile der folgenden Ergebnisse, die sich auf die Versuchsreihe FOx beziehen, wurden bereits durch den Autor publiziert (Waldmüller et al., 2021).

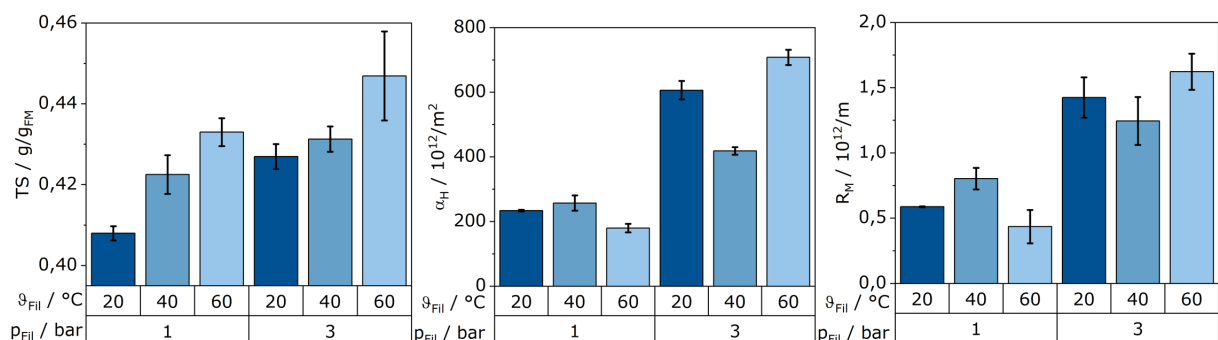


Abbildung 4.23.: Eigenschaften der Kuchenfiltration einer Carbonisatsuspension in Abhängigkeit der Filtrationstemperatur  $\vartheta_{\text{HTC}}$  und des Filtrationsdrucks  $p_{\text{Fil}}$ ; links: Trockensubstanzgehalt des Filterkuchens; Mitte: spezifischer Filterkuchenwiderstand  $\alpha_H$ ; rechts: Filtermittelwiderstand  $R_M$

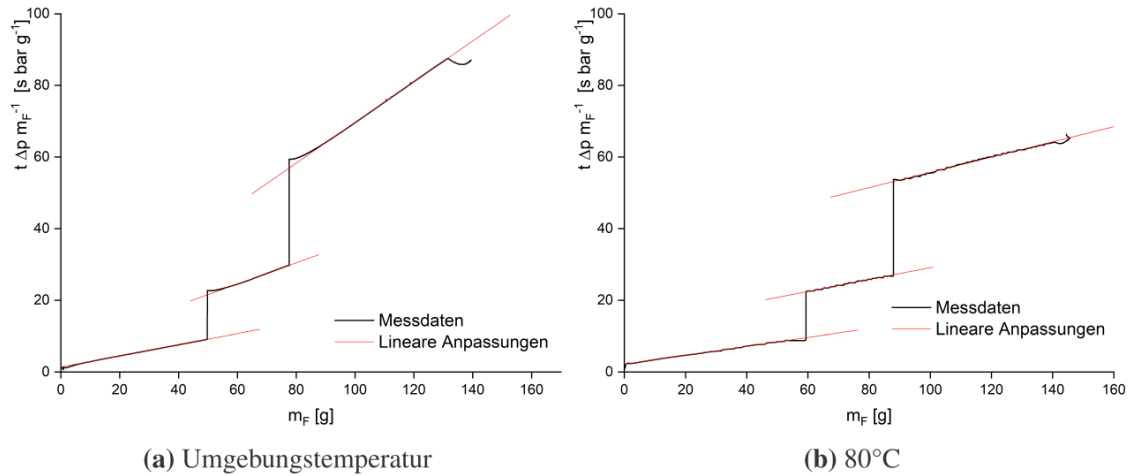


Abbildung 4.24.: Zeitabhängige Filtratmasse  $m_F$ , aufgetragen gegen den die Inverse des druckspezifischen, zeitabhängigen Regenerantmassenstrom  $(p_{\text{Fil}} \cdot m_F)/t$  bei zwei verschiedenen Filtrationstemperaturen; Abbildung aus Liefeldt (2020)

### Filtrationswiderstände

Der spezifische und der absolute Kuchenwiderstand  $\alpha_H$  und  $R_{\text{WC}}$  sowie der dazugehörige Filtermittelwiderstand  $R_M$  zu den Versuchsreihen FOx und FOP sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Größenordnung des spezifischen Kuchenwiderstands von  $10^{14} - 10^{15}/\text{m}^2$  weist auf eine schlechte Filtrierbarkeit der Suspension hin (Anlauf, 2019).

Die Versuchsreihe FOx liefert eine bessere Filtrierbarkeit als die Versuchsreihe FOP, obwohl dieselbe Suspension verwendet wurde, die gleichen Filtrationsparameter eingestellt wurde und für jeden Durchlauf ein neuer Filter verwendet wurde.

Überdies wird in der Versuchsreihe FOP beobachtet, dass mit jeder Durchführung der spezifische Filterwiderstand  $\alpha_H$  von anfangs  $7,2 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$  auf zuletzt  $16 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$  ansteigt. Während die Filtrationsdauer somit über die Versuche zunimmt, ist keine Abhängigkeit der Dauer der Wasch- und Elutionsschritte der Versuchsreihe FOP vom Filterkuchenwiderstand erkennbar.

Der sehr hohe Filterwiderstand kann auf das Eindringen feiner Partikel in das Filtermedium und dessen Verstopfung zurückgeführt werden. Dadurch nimmt der freie Querschnitt des Filters deutlich ab und seine Porengröße sinkt. Vergleichbare Beobachtungen sind für die Querstromfiltration von Kohleschlamm erkennbar (Anlauf, 2019). Der Filterwiderstand ist bei Kohleschlamm um mehrere Größenordnungen

Tabelle 4.4.: Spezifischer Filterkuchenstand  $\alpha_H$ , Kuchenwiderstand  $R_{\text{WC}}$  und Filtermittelwiderstand  $R_M$  bei der Filtration in Versuchsreihe FOx und FOP

Parameter	Einheit	Versuchsreihe	
		FOx	FOP
$\alpha_H$	$10^{14}/\text{m}^2$	$4,5 \pm 2,2$	$10,4 \pm 2,7$
$R_{\text{WC}}$	$10^{11}/\text{m}$	$19 \pm 8$	$46 \pm 12$
$R_M$	$10^{11}/\text{m}$	$6 \pm 2$	$15 \pm 5$

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

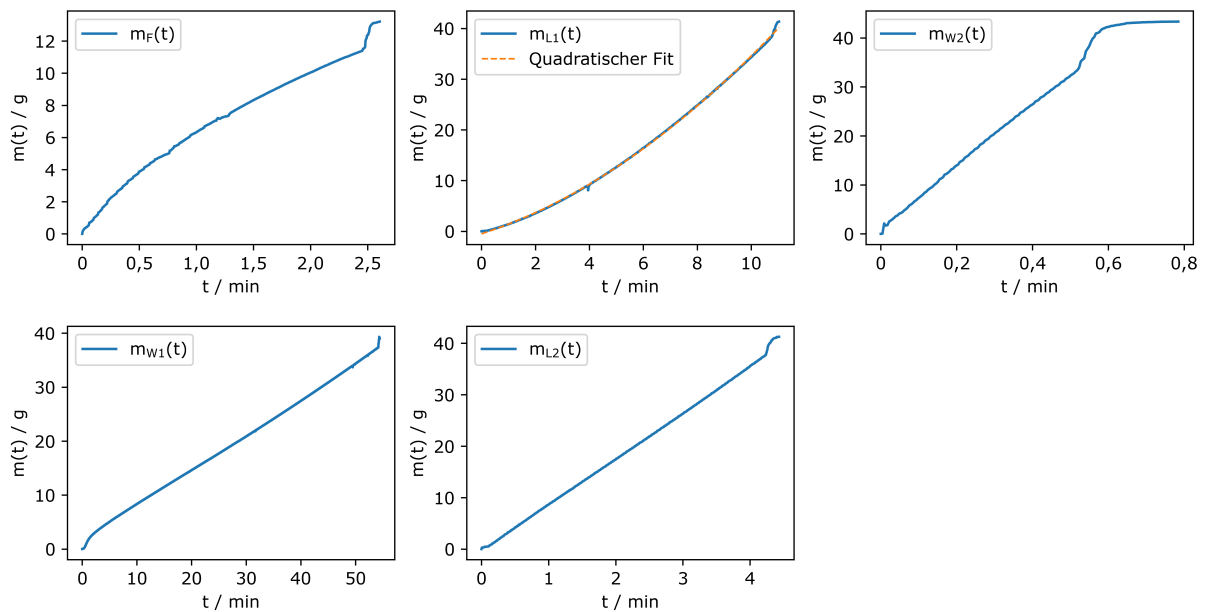


Abbildung 4.25.: Beispiel des gesammelten Permeatmasse  $m_i(t)$  innerhalb der fünf Behandlungsschritte in Abhängigkeit der Zeit  $t$  für die Versuchsreihe FOx; F: Filtration; W1: erste Kuchenwäsche; L1: erster Elutionsschritt; L2: zweiter Elutionsschritt; W2: zweite Kuchenwäsche

höher als bei der Permeation von reinem Wasser. Dieser Anstieg des Filterwiderstands ist auf Änderungen im Filtermittel zurückzuführen. Diese Beobachtung ist auch auf die in dieser Arbeit durchgeführte Filtration mit einer Carbonisatsuspension anwendbar.

#### Filtrations- und Elutionsdauer

Der zeitabhängige Permeatstrom während der verschiedenen Behandlungsschritte zeigt innerhalb von Versuchsreihe FOx unterschiedliche Tendenzen. Typische Profile der Permeatmenge in Abhängigkeit der Zeit sind Abbildung 4.25 zu entnehmen. Der Filtratstrom  $\dot{m}_F$ , als Steigung von  $m_F(t)$  nimmt mit der Zeit ab, wie es typisch für eine kuchenbildende Filtration mit konstantem Antriebsdruck ist und aus der Kuchengleichung 3.1 folgt. Die Kuchenwäschen sowie die zweite Elution liefern konstante Permeatströme, erkennbar am linearen Verlauf von  $m_{W1}(t)$ ,  $m_{L2}(t)$  und  $m_{W2}(t)$ . Die Eluatmasse  $m_{L1}(t)$  folgt dagegen in guter Näherung einen quadratischen Verlauf. Der Eluatstrom, als Steigung des zeitlichen Verlaufs der Eluatmasse, nimmt somit linear zu und erreicht zum Ende das Zwei- bis Dreifache anfänglichen Werts.

Die Laufzeiten der fünf Behandlungsschritte der Versuchsreihe FOx unterscheiden sich stark. In Tabelle 4.5 sind diese zusammengefasst. Die gesamte Prozedur dauert bei der Versuchsreihe FOx etwa 60 Minuten. Die erste Wäsche beansprucht trotz erhöhtem Filtrationsdruck von 2 bar mit durchschnittlich 44 min die meiste Zeit. Die Filtration und Elution werden nur mit 0,5 bar Differenzdruck angetrieben. Die Filtration und die beiden Elutionsschritte dauern jeweils im Mittel kaum länger als 9 Minuten und der zweite Waschschrift ist längstens nach einer Minute abgeschlossen.

Die Werte der Standardabweichung verdeutlichen die breite Streuung der Versuchsergebnisse zwischen verschiedenen Einzelparametern innerhalb einer Versuchsreihe. Die höchste Standardabweichung



Tabelle 4.5.: Dauer der Behandlungsstufen Filtration (F), erste Kuchenwäsche (W1), erste und zweite Elution (L1, L2) und zweite Kuchenwäsche (W2) nach Versuchsreihe FOx; für L1, L2 und W2 aufgeschlüsselt nach Oxalsäurekonzentration im Eluent

		Alle Versuche		
$t_F$	min	$3,6 \pm 0,8$		
$t_{W1}$	min	$43,7 \pm 21,0$		
$c_{L0}(C_2H_2O_4)$	g/l	18	36	72
$t_{L1}$	min	$8,4 \pm 3,3$	$8,1 \pm 2,3$	$9,1 \pm 0,6$
$t_{L2}$	min	$3,1 \pm 2,5$	$4,6 \pm 2,2$	$3,1 \pm 1,7$
$t_{W2}$	min	$0,53 \pm 0,17$	$0,48 \pm 0,21$	$0,48 \pm 0,17$

(21,0 min) ist für die erste Wäsche zu finden. Innerhalb der 18 Versuchsdurchführungen dauert dieser Schritt 10–80 min.

Das Abbruchkriterium der Filtration mit dem ersten Luftdurchbruch hat zur Folge, dass der Filterkuchen teilweise entsättigt wird. Leichte Schwankungen beim Erreichen des idealen Zeitpunkts sind unvermeidlich und führen zu einer teilweisen Entfeuchtung des Kuchens. Bei stärkerer Entsättigung ist im Anschluss eine schnellere Durchströmung durch die Waschlösung festzustellen.

Diese höhere Permeabilität infolge der Entfeuchtung bleibt auch nach der Kuchenwäsche erhalten. Es folgt auf eine „langsame“ erste Wäsche ebenfalls ein langsamer erster Elutionsschritt. Der Einfluss der variierenden Elutionszeit auf die Elutionswirkung ist in Abschnitt 4.4.6 erläutert.

Die Versuchsdurchführung der Versuchsreihe FOP ist gegenüber FOx angepasst. Die aus der Versuchsreihe FOP ermittelten Zeitintervalle für die verschiedenen Behandlungsschritte sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Der in Tabelle 4.4 gezeigte höhere Filtrationswiderstand führt zur Verdopplung der Filtrationszeit  $t_F$ .

Die erste Waschschrift der Versuchsreihe FOP unter Einsatz einer unimolaren, wässrigen Natriumchloridlösung begünstigt eine zügigere Kuchenwäsche, die im Mittel 31 min kürzer ist als bei Versuchsreihe FOx. Die Elutionsgeschwindigkeit ist über die Filtrationsdauer konstant und zeigt damit nicht den in Abbildung 4.25 ersichtlichen Anstieg. Eine signifikante Korrelation der Elutionsdauer zur Zusammensetzung des Eluenten ist nicht erkennbar. Die mittlere Elutionsdauer beträgt 11,0 min und ist damit

Tabelle 4.6.: Dauer der Behandlungsstufen Filtration (F), erste Kuchenwäsche (W1), erste und zweite Elution (L1+L2) und zweite Kuchenwäsche (W2) nach Versuchsreihe FOP; für die Elution aufgeschlüsselt nach Säurekonzentrationen im Eluent L0

		Alle Versuche				
$t_F$	min	$7,4 \pm 1,7$				
$t_{W1}$	min	$12,3 \pm 1,2$				
$c_{L0}(H_2C_2O_4)$	g/l	72	66	54	36	18
$c_{L0}(H_3PO_4)$	g/l	0	6	18	36	54
$t_{L1+L2}$	min	$12,9 \pm 1,3$	$11,2 \pm 1,9$	$12,7 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,9$	$10,6 \pm 0,2$
$t_{W2}$	min	$8,1 \pm 1,2$	$7,7 \pm 1,6$	$9,5 \pm 0,1$	$7,9 \pm 2,0$	$10,3 \pm 0,7$

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

Tabelle 4.7.: Eigenschaften des Carbonisats aus Versuchsreihe FOX nach Filtration und saurer Elution, nach Oxalsäurekonzentration im frischen Eluenten ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,\text{L0}}$ ) aufgeschlüsselt; erste Datenspalte ( $c_{\text{L0}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0 \text{ g/l}$ ): Referenzversuche ohne Elution; Tabelle nach Waldmüller et al. (2021)

$c_{\text{L0}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	g/l	0	18	36	72
$Y_{\text{S}}$	g/100 $g_{\text{TM}}$	100 ± 0	94,9 ± 3,7	93,2 ± 4,2	91,4 ± 4,1
TS	g/100 $g_{\text{FM}}$	37,0 ± 2,3	42,2 ± 3,8	44,1 ± 3,9	45,4 ± 1,9
AG	g/100 $g_{\text{TM}}$	61,0 ± 1,1	50,9 ± 2,0	44,0 ± 2,4	44,0 ± 3,4
HHV	MJ/kg $g_{\text{TM}}$	12,5 ± 0,2	13,1 ± 0,3	14,0 ± 0,8	13,6 ± 0,9
$w_{\text{HC}}(\text{C})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	27,9 ± 0,4	30,2 ± 0,6	32,6 ± 1,5	32,1 ± 2,0
$w_{\text{HC}}(\text{H})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	3,78 ± 0,03	4,08 ± 0,05	4,35 ± 0,15	4,25 ± 0,15
$w_{\text{HC}}(\text{N})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	2,15 ± 0,01	2,08 ± 0,04	1,95 ± 0,02	2,00 ± 0,04
$w_{\text{HC}}(\text{S})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,90 ± 0,04	0,82 ± 0,12	0,91 ± 0,02	0,88 ± 0,03
$w_{\text{HC}}(\text{O})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	4,26 ± 0,42	11,95 ± 1,84	16,19 ± 1,78	16,67 ± 2,45
$w_{\text{HC}}(\text{P})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	4,93 ± 0,13	3,26 ± 0,80	1,98 ± 0,55	0,96 ± 0,42
$w_{\text{HC}}(\text{Fe})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	11,27 ± 0,26	9,05 ± 0,85	7,69 ± 0,45	7,69 ± 1,10
$w_{\text{HC}}(\text{Ca})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	4,80 ± 0,08	4,36 ± 0,70	4,22 ± 0,07	4,20 ± 0,14
$w_{\text{HC}}(\text{K})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,31 ± 0,03	0,25 ± 0,03	0,27 ± 0,04	0,24 ± 0,02
$w_{\text{HC}}(\text{Mg})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,60 ± 0,01	0,43 ± 0,07	0,31 ± 0,02	0,30 ± 0,08
$w_{\text{HC}}(\text{Mn})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,23 ± 0,01	0,18 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01
$w_{\text{HC}}(\text{Na})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,07 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02

geringfügig kürzer als bei Versuchsreihe FOx. Die Senkung des Förderdrucks auf 0,5 bar während der zweiten Kuchenwäsche W2 und der vorzeitige Abbruch der Elution führen zu einer deutlichen Verlängerung auf durchschnittlich 8,5 min. Insgesamt bedarf die sequentielle Filtration, Elution und Wäsche in Versuchsreihe FOP ca. 38 min. Insbesondere die Optimierung der ersten Waschstufe führt im Vergleich zur Versuchsreihe FOx zu einer deutlichen Verkürzung der Gesamtdauer.

#### Eigenschaften des Carbonisats

Der Trockensubstanzgehalt der Carbonisatsuspension beträgt vor der Filtration 0,14 g/ $g_{\text{FM}}$ . Bei der Filtration von 40 g Suspension werden dementsprechend  $2,80 \pm 0,01 \text{ g}$  trockenes Carbonisat abfiltriert, was aus den Referenzfiltrationen ohne Elution ermittelt wurde.

In Tabelle 4.7 sind die Carbonisateigenschaften aus Versuchsreihe FOX zusammengefasst.

Die Feststoffausbeute  $Y_{\text{S}}$  ein Bezug zur einfachen Filtration nimmt infolge der sauren Elution ab, bleibt aber über 91 %. Der Trockensubstanzgehalt des eluierten Carbonisats ist um 0,05 – 0,07 g/ $g_{\text{TM}}$  höher als im filtrierten Carbonisat. Somit wird sowohl die Trocken- als auch die Feuchtmasse des Filterkuchens durch die Elution verringert.

Die Gehalte des Carbonisats an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff steigen infolge der Elution um 2,3 – 4,7 % $g_{\text{TM}}$ , 0,2 – 0,5 % $g_{\text{TM}}$  und 7,9 – 15,6 % $g_{\text{TM}}$ . Der Stickstoff- und der Schwefelgehalt bleiben annähernd konstant und der Aschegehalt wird um 10,1 – 17,0 % $g_{\text{TM}}$  beträchtlich reduziert.

Offensichtlich werden alle erfassten anorganischen Elemente durch die saure Elution zumindest teilweise eluiert, was die geringeren Gehalte nach der Elution belegen. Mit einer Reduktion auf 20 – 66 % im

Vergleich zur Referenz nehmen die Gehalte von Phosphor und Natrium am stärksten ab. Für die anderen metallischen Elemente sinkt der Gehalt auf 56–91 % des ursprünglichen Werts.

Die Änderung der elementaren Zusammensetzung hat einen geringen Anstieg des Carbonisatbrennwerts zur Folge. Dieser nimmt um 0,6–1,1 MJ/kg<sub>TM</sub> zu, wobei die Streuung insbesondere bei hoher Oxalsäurekonzentration anwächst.

Die Zunahme und der organischen Gehalte und die Abnahme der anorganischen Gehalte deckt sich mit den Resultaten aus der zitronensauren und salzsauren Carbonisatelson (Becker et al., 2019; Marin-Batista et al., 2020).

Die Oxalsäure eluiert Aschebestandteile mit unterschiedlicher Effizienz, während die organischen Bestandteile stabiler gegenüber der Säure sind. Diese Säurestabilität der Organik ist eine Folge der HTC. Eine säurekatalysierte Zersetzung von Organik greift vornehmlich hydrolysierbare Verbindungen, wie Ester-, Ether- und Peptidbindungen, an (Meunier et al., 1996). Die Hydrolyse dieser Verbindungen findet als erster Reaktionsschritt bei der HTC statt, sodass die entsprechenden funktionalen Gruppen kaum mehr im Carbonisat zu finden sind. Daraus leitet sich die Säurestabilität des Carbonisats ab.

Die Elementarbilanz zeigt, dass nicht nur der relative Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt im Carbonisat nach der sauren Elution steigen, sondern auch dessen absolute Menge. Diese Anreicherung ist auf Rückstände von Oxalsäure im Carbonisat, auch nach der abschließenden Kuchenwäsche, zurückzuführen. Der Verbleib der Oxalsäure ist durch eine ineffiziente Kuchenwäsche oder aufgrund einer Bindung an das Carbonisat erklärbar. Oxalsäure als Ligandbildner für Metallkationen substituiert möglicherweise eluierte Phosphate oder Sulfate oder bindet an freien Adsorptionspositionen.

Unter der Annahme, dass die Sauerstoffanreicherung vollständig auf die Akkumulation von Oxalsäure rückführbar ist, kann der Oxalsäureanteil des Carbonisats  $w_{HC}(H_2C_2O_4)$  nach Gleichung 4.4 berechnet werden. Darin stehen  $w_{HC,0}(O)$ ,  $w_{HC}(O)$  für die Sauerstoffgehalte im nicht filtrierten (HC,0) und eluierten Carbonisat (HC),  $Y_S$  für die Feststoffausbeute der Elution und  $M(i)$  für die jeweiligen molaren Massen.

Nach dieser Abschätzung nimmt  $w_{HC}(H_2C_2O_4)$  mit höherer Eluentkonzentration auf 10,5 %<sub>TM</sub>, 16,3 %<sub>TM</sub> und 16,9 %<sub>TM</sub> zu.

$$w_{HC}(H_2C_2O_4) = \left( w_{HC}(O) - \frac{w_{HC,0}(O)}{Y_S} \right) \cdot \frac{M(H_2C_2O_4)}{4M(O)} \quad (4.4)$$

Tabelle 4.8 zeigt die Ergebnisse zur Carbonisatzusammensetzung aus Versuchsreihe FOP. Die Feststoffausbeute ist mit 77–87 % deutlich geringer als für die Versuchsreihe FOx. Gleichzeitig ist auch der Aschegehalt niedriger, steigt aber mit höherer Phosphorsäurekonzentration des Eluenten. Der Sauerstoffgehalt ist vergleichbar, nimmt aber geringerer Oxalsäurekonzentration im Eluenten ab.

Die Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff korrelieren in keiner feststellbaren Weise mit der Eluentkomposition und sind höher als in der Versuchsreihe FOx. Damit verbunden ist auch der Brennwert auf trockener Basis um bis 3,3 MJ/kg<sub>TM</sub> größer als nach Versuchsreihe FOx.

Der Phosphorgehalt nimmt im Carbonisat mit der Phosphorsäurekonzentration zu. Der Maximalwert von 2,83 %<sub>TM</sub> ist allerdings noch deutlich geringer als die 4,83 %<sub>TM</sub> des Carbonisats vor der Elution.

In Bezug auf Schwefel, Magnesium, Mangan und Kalium sind keine relevanten Veränderungen der Gehalte feststellbar. Allerdings ist der Eisengehalt mit teilweise über 11 %<sub>TM</sub> höher als in der Versuchs-

Tabelle 4.8.: Eigenschaften des Carbonisats nach Filtration und saurer Elution der Versuchsreihe FOP nach Oxal- und Phosphorsäurekonzentration im frischen Eluenten ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,\text{L0}}$ ) aufgeschlüsselt

$c_{\text{L0}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	g/l	72	66	54	36	18
$c_{\text{L0}}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	g/l	0	6	18	36	54
$Y_{\text{S}}$	g/100 $g_{\text{TM}}$	76,9 ± 3,1	86,8 ± 9,4	82,6 ± 5,2	77,5 ± 8,4	81,7 ± 1,3
TS	g/100 $g_{\text{FM}}$	34,1 ± 0,5	35,1 ± 0,8	32,5 ± 0,9	31,3 ± 3,3	32,1 ± 0,3
AG	g/100 $g_{\text{TM}}$	39,0 ± 0,3	41,9 ± 3,6	40,0 ± 1,9	42,7 ± 0,8	44,3 ± 0,9
HHV	MJ/kg $g_{\text{TM}}$	16,3 ± 0,3	15,0 ± 1,2	15,9 ± 0,1	15,4 ± 0,5	16,9 ± 0,5
$w_{\text{HC}}(\text{C})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	37,6 ± 0,4	35,0 ± 2,7	36,7 ± 0,3	35,2 ± 0,8	37,6 ± 1,1
$w_{\text{HC}}(\text{H})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	4,66 ± 0,10	4,44 ± 0,21	4,63 ± 0,03	4,60 ± 0,07	4,83 ± 0,07
$w_{\text{HC}}(\text{N})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	2,23 ± 0,03	2,16 ± 0,10	2,24 ± 0,03	2,26 ± 0,05	2,57 ± 0,07
$w_{\text{HC}}(\text{S})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	1,06 ± 0,03	0,99 ± 0,10	1,01 ± 0,01	0,92 ± 0,04	0,92 ± 0,03
$w_{\text{HC}}(\text{O})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	15,45 ± 0,22	15,51 ± 1,05	15,42 ± 1,57	14,31 ± 1,19	9,82 ± 0,34
$w_{\text{HC}}(\text{P})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,14 ± 0,03	0,98 ± 0,93	0,80 ± 0,62	1,74 ± 0,34	2,83 ± 0,17
$w_{\text{HC}}(\text{Fe})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	9,48 ± 0,41	11,10 ± 1,61	9,67 ± 1,56	9,81 ± 0,77	11,29 ± 0,41
$w_{\text{HC}}(\text{Ca})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	4,55 ± 0,08	4,37 ± 0,19	4,08 ± 0,01	3,91 ± 0,14	3,15 ± 0,23
$w_{\text{HC}}(\text{K})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,31 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,28 ± 0,02	0,29 ± 0,01	0,31 ± 0,00
$w_{\text{HC}}(\text{Mg})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,27 ± 0,00	0,26 ± 0,04	0,20 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,25 ± 0,02
$w_{\text{HC}}(\text{Mn})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,11 ± 0,01
$w_{\text{HC}}(\text{Na})$	g/100 $g_{\text{TM}}$	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01

reihe FOx. Der Natriumgehalt steigt mit unter 0,5 mg/ $g_{\text{TM}}$  trotz des natriumreichen ersten Waschschriffs mit einer NaCl-Lösung nicht an.

Der Trockensubstanzgehalt nach der Kuchenwäsche ist mit 32,1–35,1 % $_{\text{FM}}$  geringer als nach Versuchsreihe FOx.

Die Brennwertsteigerung in den beiden Versuchsreihen FOx und FOP folgt vor allem aus der Anreicherung von Kohlenstoff und der Abreicherung von Asche. Durch die Anreicherung von Oxalsäure wird der spezifische Brennwert der Carbonisatrockenmasse eher gesenkt, weil Oxalsäure selbst einen sehr geringen Brennwert von 2,7 MJ/kg $g_{\text{TM}}$  mitbringt (Wilhoit und Shiao, 1964). Durch die verbesserte Kuchenwäsche in Versuchsreihe FOP wird der spezifische Brennwert gesteigert.

Im Hinblick auf eine energetische Verwertung des Carbonisats ist Oxalsäure als Elutionssäure anorganischen Säulen vorzuziehen. Bei der Verbrennung von Oxalsäure entsteht nur  $\text{CO}_2$  und Wasser, während Salz-, Schwefel-, und Salpetersäure in einer Verbrennung korrosive, saure Abgase oder die Bildung anderer Schadstoffe, wie Stickoxide, unterstützen.

#### 4.4.3. Eigenschaften der flüssigen Phasen

Innerhalb der Versuchsreihe FOx treten mit dem Filtrat (F), dem ersten Waschwasser (W1), den zwei Eluatfraktionen (L1, L2) und dem zweiten Waschwasser (W2) fünf flüssige Fraktionen auf.

Tabelle 4.9.: pH-Wert, CSB und Konzentration verschiedener Kationen in den Filtraten und ersten Waschwässern der Versuchsreihe FOx

		Filtrat	Wachwasser 1
pH	–	8,58 ± 0,09	8,51 ± 0,08
CSB	g/l	62,8 ± 0,5	
c <sub>i</sub> (Ca)	mg/l	10,5 ± 6,7	14,3 ± 0,2
c <sub>i</sub> (K)	mg/l	271,3 ± 8,6	54,6 ± 2,7
c <sub>i</sub> (Mg)	mg/l	41,0 ± 3,5	9,7 ± 0,5
c <sub>i</sub> (Mn)	mg/l	35,1 ± 1,7	7,3 ± 1,2
c <sub>i</sub> (Na)	mg/l	246 ± 7	52 ± 4
c <sub>i</sub> (NH <sub>4</sub> )	mg/l	3971 ± 88	843 ± 84

### Filtrat und erstes Waschwasser

Die Filtrate und ersten Waschwasserproben der einzelnen Versuche werden zusammen betrachtet, da hier keine Variation der Versuchsparameter erfolgte. In Tabelle 4.9 sind einige Konzentrationskennwerte für diese beiden Fraktionen zusammengefasst. Die Filtratkomposition entspricht den anderen Prozesswässern, wie bereits unter Abschnitt 4.2.3 beschrieben.

Naheliegenderweise weist das Waschwasser niedrigere Konzentrationen als das Filtrat auf. Für alle Komponenten mit Ausnahme von Calcium beträgt die Konzentration etwa ein Fünftel der Konzentration im Filtrat.

Bei 40 g Waschwasser entspricht dies der Fracht von ca. 8 g Prozesswasser. Pro Charge werden 25 g Suspension eingesetzt, wobei  $14,9 \pm 1,0$  g als Filtrat abgeführt wird und  $2,80 \pm 0,01$  g Feststoff enthalten ist. Nach dieser Überschlagsrechnung sind nach der Filtration noch etwa  $7,3 \pm 1,1$  g Prozesswasser enthalten. Dies ist in akzeptabler Übereinstimmung mit der Fracht aus 8 g verbleibenden Prozesswassers nach dem Filtrationsschritt. Es darf dementsprechend abgeleitet werden, dass die Kuchenwäsche effizient gelöste Organik des Prozesswassers aus dem Kuchen verdrängt.

### Eluat nach Versuchsreihe FOx

Die Konzentrationen im Eluenten (L0) sowie der ersten und zweiten Eluatfraktion L1, L2 aus der Versuchsreihe FOx sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Allgemein gilt, dass alle eluierten Komponenten in der ersten Eluatfraktion stärker konzentriert sind und eine höhere Oxalsäurekonzentration im frischen Eluenten die Konzentration gelöster Komponenten steigert. Nach Oxalat ist Phosphat im Eluat mit 1,3–5,7 g/l am stärksten konzentriert, die nächsthöheren Konzentrationen finden sich für Eisen, Ammonium und Magnesium.

Die Konzentrationen der monovalenten Kationen Natrium, Kalium und Ammonium in den Eluaten erreichen 11–53 % der Konzentrationen im ersten Waschwasser. Die Calcium- und Mangankonzentrationen sind unter 20 mg/l. Auch die beiden Alkalimetalle Natrium und Kalium sind in den Eluaten mit 9–30 mg/l eher niedrig konzentriert.

Im Vergleich mit dem frischen Eluenten reduziert sich die Oxalsäurekonzentration und  $9,4$ – $12,9$  g/l, wobei die Reduktion für die zweite Fraktion geringer ausfällt.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

Tabelle 4.10.: pH-Werte und Ionenkonzentrationen in den Eluatfraktionen L1 und L2 in Abhängigkeit der Oxalsäurekonzentration des frischen Eluents  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,\text{L}0}$  nach Versuchsreihe FOx nach Waldmüller et al. (2021)

$c_{\text{L}0}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	g/l	18	36	72
pH <sub>L0</sub>	-	1,17 ± 0,01	1,06 ± 0,01	0,90 ± 0,01
pH <sub>L1</sub>	-	1,28 ± 0,05	1,11 ± 0,03	0,96 ± 0,06
pH <sub>L2</sub>	-	1,20 ± 0,05	1,06 ± 0,03	0,90 ± 0,06
$c_{\text{L}1}(\text{PO}_4)$	g/l	3,2 ± 0,8	3,6 ± 0,5	5,7 ± 0,7
$c_{\text{L}2}(\text{PO}_4)$	g/l	1,3 ± 0,6	2,7 ± 0,9	3,2 ± 1,0
$c_{\text{L}1}(\text{C}_2\text{O}_4)$	g/l	8,6 ± 2,5	27,9 ± 3,6	59,1 ± 3,0
$c_{\text{L}2}(\text{C}_2\text{O}_4)$	g/l	15,6 ± 3,8	35,9 ± 3,0	77,3 ± 2,3
$c_{\text{L}1}(\text{Fe})$	g/l	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1
$c_{\text{L}2}(\text{Fe})$	g/l	0,2 ± 0,05	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2
$c_{\text{L}1}(\text{Ca})$	mg/l	13,8 ± 4,0	13,6 ± 3,9	16,5 ± 2,5
$c_{\text{L}2}(\text{Ca})$	mg/l	8,6 ± 3,1	10,5 ± 2,5	12,9 ± 2,9
$c_{\text{L}1}(\text{K})$	mg/l	17,5 ± 4,8	15,7 ± 3,3	29,1 ± 5,3
$c_{\text{L}2}(\text{K})$	mg/l	9,9 ± 6,2	13,6 ± 6,1	14,1 ± 5,2
$c_{\text{L}1}(\text{Mg})$	mg/l	66 ± 22	64 ± 16	122 ± 12
$c_{\text{L}2}(\text{Mg})$	mg/l	36 ± 25	49 ± 22	74 ± 20
$c_{\text{L}1}(\text{Mn})$	mg/l	5,1 ± 1,6	5,4 ± 1,5	8,1 ± 3,1
$c_{\text{L}2}(\text{Mn})$	mg/l	4,0 ± 1,5	4,0 ± 1,4	8,4 ± 1,9
$c_{\text{L}1}(\text{Na})$	mg/l	15,0 ± 4,4	12,1 ± 2,5	22,6 ± 3,0
$c_{\text{L}2}(\text{Na})$	mg/l	8,8 ± 5,5	13,9 ± 4,8	11,9 ± 3,7
$c_{\text{L}1}(\text{NH}_4)$	mg/l	164 ± 41	144 ± 32	270 ± 38
$c_{\text{L}2}(\text{NH}_4)$	mg/l	101 ± 61	145 ± 49	132 ± 48

Der stark saure pH-Wert des frischen Eluents weist konzentrationsabhängig einen pH-Wert von 0,90 – 1,17 auf. In der ersten Eluatfraktion ist der pH-Wert um 0,05 – 0,11 höher, in der zweiten Eluatfraktion ist keine pH-Erhöhung mehr feststellbar. In der ersten Fraktion ist die Oxalsäurekonzentration niedriger und gleichzeitig sind höhere Niveaus der basisch wirksamen Kationen, wie Ammonium, Natrium und Kalium zu finden.

Der Rückgang der Oxalsäurekonzentration ist teilweise durch die Verdünnung der ersten Fraktion durch Waschwasser begründet. Die relative Abnahme der Oxalsäurekonzentration nimmt aber mit höheren Konzentrationen im Eluenten nur geringfügig zu: die relative Reduktion der Oxalsäurekonzentration beträgt 51,1 %, 21,2 % und 16,1 % mit 16, 36 und 72 g/l Oxalsäure im Eluenten. Dies untermauert die These einer chemischen oder physikalischen Bindung der Oxalsäure zum Feststoff. Derzufolge wird durch den ersten Elutionsschritt einer Oxalsäuresättigung erreicht, sodass die Säure der zweiten Eluatfraktion ungehindert das Carbonisat durchströmt.

Die niedrigeren Konzentrationen eluierter Komponenten folgt einerseits aus der kürzeren Kontaktzeit des zweiten Eluats (siehe Tabelle 4.5) und andererseits aus der Vorelution durch das erste Eluat.

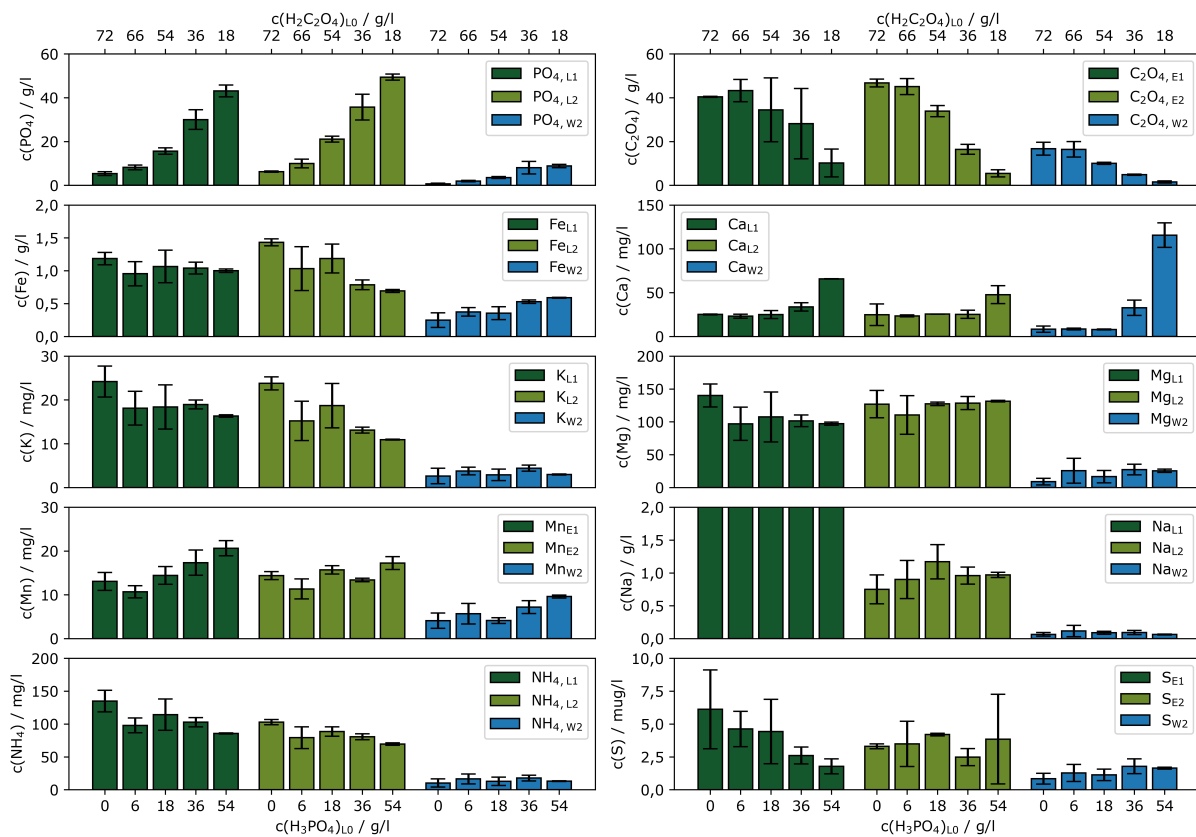


Abbildung 4.26.: Konzentrationen in den Eluatfraktionen L1 und L2 und den zweiten Waschwasser der Versuchsreihe FOP in Abhängigkeit der Säurekonzentrationen im Eluent L0;  $c(\text{Na})_{L1} > 2 \text{ g/l}$

### Eluat nach Versuchsreihe FOP

Die Konzentrationen in den Eluaten und dem zweiten Waschwasser der Versuchsreihe FOP sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Die dazugehörigen Zahlenwerte sind Tabelle A.8 im Anhang zu entnehmen.

Naheliegenderweise steigt die Phosphatkonzentration am stärksten mit mehr Phosphorsäure im Eluenten an. Die Anfangskonzentration von  $6 \text{ g/l H}_3\text{PO}_4$  wird im Eluat mit  $8,2 \text{ g/l}$  und  $10 \text{ g/l}$  übertroffen. Dieser Trend wird mit hohen Phosphorsäurekonzentrationen im Eluent umgekehrt, das heißt, die Konzentration an Phosphat im Eluat ist geringer als im Eluenten.

In Bezug auf Oxalsäure ist die entsprechende Eluatkonzentration immer um mindestens  $8 \text{ g/l H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  geringer als im Eluenten. Es kommt zu einer deutlichen Verschiebung von Oxalat in das Waschwasser mit Konzentrationen bis  $16,7 \text{ g/l}$ .

Die Ergebnisse für Kalium, Mangan und Magnesium decken sich weitestgehend mit den Resultaten aus Versuchsreihe FOx mit der höchsten Oxalsäurekonzentration. Die Kaliumkonzentrationen liegen mit  $10,9$ – $24,8 \text{ mg/l}$  nahe dem, was in Versuchsreihe FOx gefunden wird. Für Magnesium liegen die Werte ebenfalls im bekannten Konzentrationsbereich bei  $97$ – $140 \text{ mg/l}$ . Jedoch zeigt sich keine Abnahme der Konzentration im zweiten Eluat. Die Mangankonzentrationen von  $8,1$ – $8,4 \text{ mg/l}$  liegen etwas höher als bei Versuchsreihe FOx.

Für die monovalenten Kationen ist das Konzentrationsverhältnis von zweitem Eluat zu zweitem Waschwasser deutlich größer als bei den multivalenten Metallen mit Ausnahme von Magnesium. Im zweiten

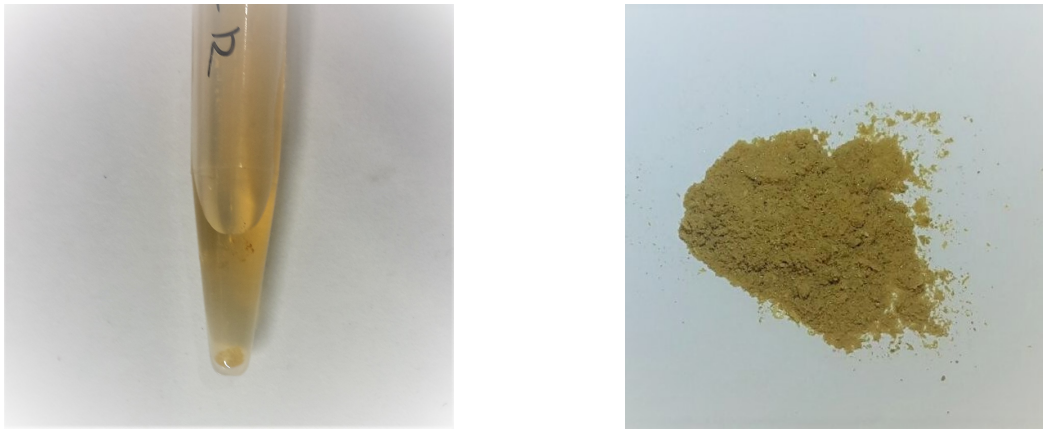


Abbildung 4.27.: Niederschlag in den oxalsauren Eluaten der Versuchsreihe FOx in der Flüssigkeit (links) und nach Vakuumentrocknung (rechts)

Eluat ist die Konzentration der monovalenten Kationen 3,5-fach bis 12-fach größer als im Waschwasser. Für Mangan und Calcium ist dieses Verhältnis nicht größer als 3 und für Eisen nähert es sich mit steigender Phosphorsäurekonzentration dem Wert 1 an.

Es ist weiter erkennbar, dass mit der höchsten Phosphorsäurekonzentration die Calciumkonzentrationen über die drei Phasen zunehmen.

Die Natriumkonzentration ist aufgrund der vorhergehenden Kuchenwäsche mit einer Natriumchloridlösung in allen drei wässrigen Phasen deutlich höher als bei Versuchsreihe FOx. In der ersten Eluatfraktion überschreitet Natrium den verdünnungsabhängigen Messbereich bis 2 g/l. Im Waschwasser finden sich nurmehr 10 – 16 mg/l Natrium, was etwa der Konzentration in den FOx-Eluaten entspricht.

Anders als in Versuchsreihe FOx ist keine ausgeprägte Konzentrationsdifferenz zwischen der ersten und zweiten Eluatfraktion erkennbar. Hierbei ist zu bemerken, dass die Elutionszeit des ersten und zweiten Elutionsschritts bei FOP sich nicht wesentlich unterscheiden.

Der pH-Wert der Eluate variiert zwischen 0,86 und 0,96 ohne Unterschied zwischen erster und zweiter Fraktion. Mit der der höchsten Phosphorsäurekonzentration im Eluent liegt er mit  $1,07 \pm 0,04$  und  $1,14 \pm 0,03$  etwas höher. Auch das Waschwasser W2 ist mit pH 1,3 – 1,82 stark sauer.

#### 4.4.4. Beschreibung des Niederschlags im sauren Eluat

##### Primärer Niederschlag

Wie im Abschnitt 3.1.3 erwähnt, bildet sich in den sauren Eluaten der Versuchsreihe FOx bereits nach wenigen Minuten ein gelber Niederschlag. Der in Abbildung 4.27 exemplarisch gezeigte primäre Niederschlag wurde nach der Abfiltration und Vakuumentrocknung mittels REM, REM-EDX und XRD analysiert. Dabei zeigen sich keine qualitativen Unterschiede hinsichtlich der unterschiedlichen Oxalsäurekonzentrationen im Eluenten.

Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich Kristalle mit einer quaderförmigen Struktur, wobei die Stirnseite der Partikeln eine Kantenlänge von bis zu 40  $\mu\text{m}$  aufweist. In Abbildung 4.28 A und B ist zu erkennen, dass an den größeren Partikeln weitere kleinere Partikeln anhaften.



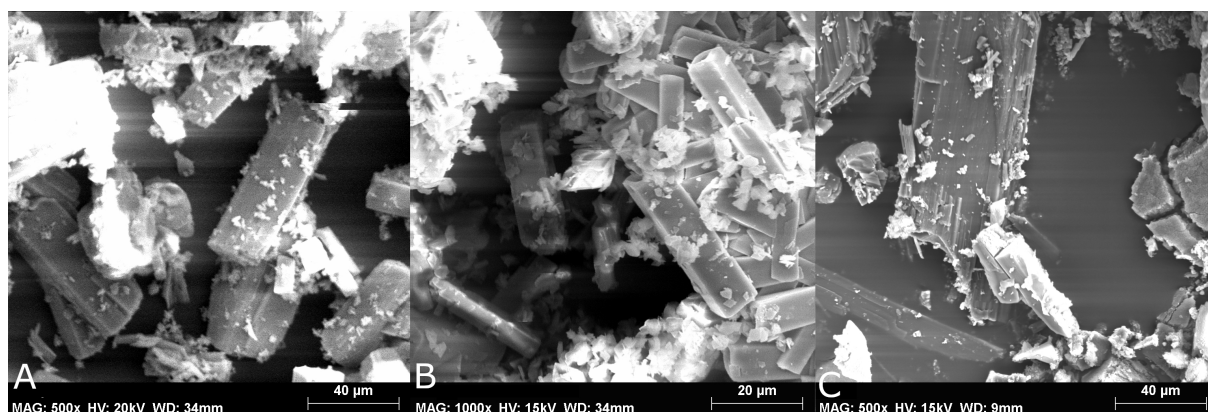


Abbildung 4.28.: REM-Aufnahmen des Niederschlags aus den oxalsauren Eluaten aus Versuchsreihe FOx: A und B: Primärer Niederschlag direkt nach der Elution; C: sekundärer Niederschlag nach Zugabe des Reduktionsmittels  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Tabelle 4.11 zeigt die Ergebnisse der semiquantitativen Elementaranalyse des Niederschlags mittels REM-EDX. Die detektierbaren Elemente sind Sauerstoff, Kohlenstoff, Eisen und Calcium. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der quantitative Anteil von Kohlenstoff überschätzt werden kann, weil die Proben auf einem Kohlenstoffpad fixiert sind. Die ebenfalls mehrmals nachgewiesenen Elemente Magnesium, Mangan, Natrium und Schwefel sind in deutlich geringerer Menge nachweisbar. Phosphor konnte nicht detektiert werden.

Tabelle 4.11.: Elementare Verteilung der Elemente, nachgewiesen durch REM-EDX in den primären Niederschlägen der Versuchsreihe FOx

$w_{\text{NS}}(i)$		O	C	Fe	Ca	Mg	Mn	Na	S
Median	g/100 g	35,5	20,1	24,6	9,6	0,1	0,0	0,0	0,0
Mittelwert	g/100 g	33,1	24,3	28,7	13,3	0,2	0,2	0,1	0,1
Minimum	g/100 g	10,9	6,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	g/100 g	52,3	84,2	76,4	49,2	1,6	1,6	0,5	2,9
Häufigkeit	%	100	100	92	100	50	27	19	8
Molarer Median	mol/100 mol	48,5	36,6	9,6	5,2	0,1	0,0	0,0	0,0

Mit Kenntnis der elementaren Bestandteile sind die Maxima des Röntgenbeugungsspektrums den entsprechenden Kristallen zuzuordnen. Wie in Abbildung 4.29 zu sehen, liefert die XRD-Untersuchung ein klares Spektrum. Das Maximum der weitaus größten Intensität bei  $18,48^\circ$  und weitere Maxima bei  $22,92^\circ$ ,  $29,24^\circ$  und  $34,28^\circ$  liefern einen klaren Fingerabdruck für Eisen(II)-oxalatdihydrat ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Die scharfen Peaks bei  $14,92^\circ$ ,  $15,28^\circ$ ,  $24,38^\circ$  und weitere sind auf Calciumoxalatmonohydrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zurückzuführen. Die Identifikation von Magnesiumoxalatdihydrat ( $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ist weniger eindeutig, da dessen charakteristischste Maxima durch die Eisen- und Calciumoxalate überlagert sind. Dennoch finden sich Hinweise, insbesondere das Maximum bei  $60,65^\circ$  wird dem Magnesiumoxalatsalz zugeschrieben.

Die quantitative Bestimmung des primären Niederschlags ergibt Mengen von 0,05 – 0,20 g je Eluatfraktion, jedoch ohne systematische Korrelation zur Eluentkomposition. Die mittlere Niederschlagsmenge in

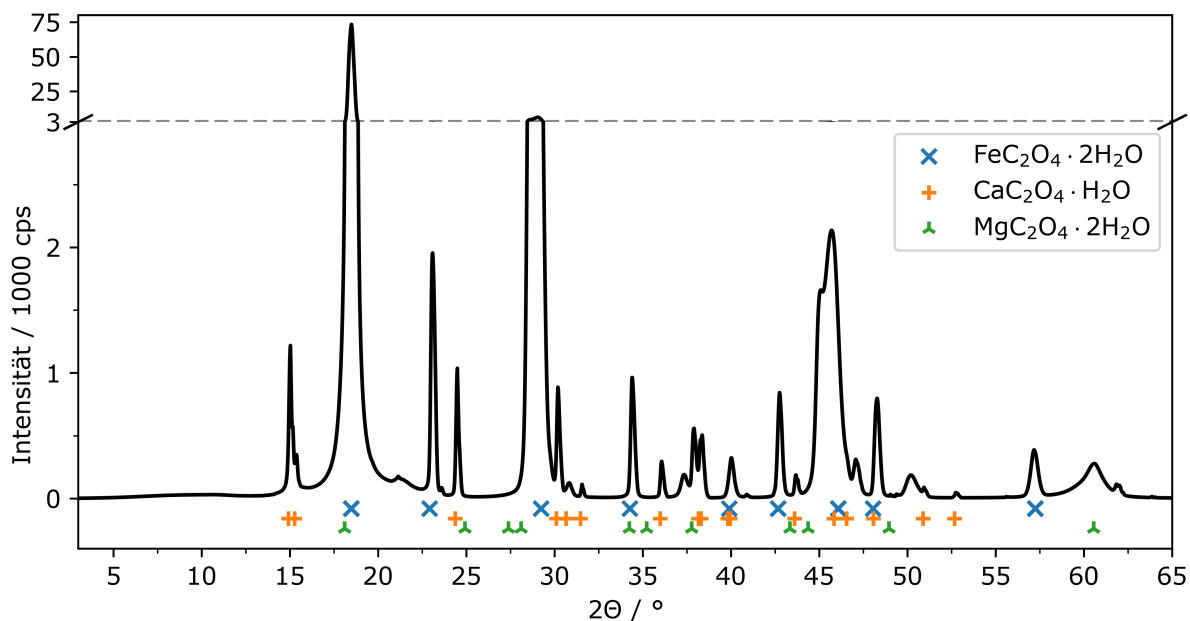


Abbildung 4.29.: Röntgenbeugungsspektrum des primären Niederschlags aus der Eluate der Versuchsreihe FOx

der ersten und zweiten Eluatfraktion sind  $0,10 \pm 0,05$  g und  $0,12 \pm 0,05$  g. Die semiquantitative Elementaranalyse mittels EDX weist Kohlenstoff, Sauerstoff, Calcium und Eisen als Hauptbestandteile aus.

Darüber hinaus wird in Proben aus Versuchsreihe FOP mit 36 g/l und 54 g/l Phosphorsäure Phosphor als Bestandteil ermittelt, wobei der Anteil unter 2,5 mg/g liegt. Die Niederschläge aus den Elutionen mit der höchsten Phosphorsäurekonzentration weisen ein verändertes Calcium/Eisenmassenverhältnis auf. Während bei den niedrigeren Konzentrationen die Massenanteile von Calcium und Eisen etwa identisch sind, steigt dieses Verhältnis auf  $5,1 \pm 2,4$  g Ca/g Fe (siehe auch Abbildung A.5).

### Sekundärer Niederschlag

Der sekundäre Niederschlag, der durch die Zugabe von Natriumsulfit angeregt wurde, dient zur Überprüfung der These, dass das gelöste Eisen vor allem zweiwertiges Eisen darstellt.

Eine REM-Aufnahme des sekundären Niederschlags ist in Abbildung 4.28 C zu sehen. Die räumliche Struktur ist ähnlich im primären Niederschlag, allerdings sind deutlich größere Kristalle zu erkennen. Die elementare Zusammensetzung nach der EDX-Analyse, gegeben in Tabelle 4.12, bestätigt die Detekten des Eisenoxalatsalzes. Des Weiteren sind Natrium, das aus dem Reduktionsmittel stammt, Magnesium und Calcium im primären Niederschlag enthalten.

Das Röntgenbeugungsspektrogramm in Abbildung 4.30 zeigt die Präsenz von Eisen(II)-oxalatdihydrat sowie von Natriumoxalatmonohydrat ( $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Die nicht zugeordneten Maxima stammen möglicherweise aus sulfit- oder sulfathaltigen Verbindungen, die aber nicht weiter betrachtet werden.

Durch die Zugabe des Reduktionsmittels wird dreiwertiges, gelöstes Eisen in zweiwertiges Eisen umgesetzt und damit dessen Fällung als Oxalatsalz begünstigt. Die Überschusszugabe von Natriumsulfit führt weiterhin zu Überschreitung der Löslichkeit von Natriumoxalatmonohydrat.

Tabelle 4.12.: Elementare Verteilung der Elemente, nachgewiesen durch REM-EDX in den sekundären Niederschlägen infolge Zugabe eines Reduktionsmittels der Versuchsreihe FOx

	$w_{NS}(i)$	O	C	Fe	Na	Mg	Ca
Median	g/100 g	42,2	17,2	35,1	0,3	0,5	0,4
Mittelwert	g/100 g	38,8	23,1	36,5	0,4	0,5	0,4
Minimum	g/100 g	24,7	11,4	15,9	0,0	0,0	0,0
Maximum	g/100 g	49,0	57,6	58,4	1,2	1,1	1,1
Molarer Median	mol/100 mol	54,3	29,2	15,0	0,7	0,3	0,6

#### 4.4.5. Bilanzierung der Elution

##### Bilanzierung unter Variation der Säurekonzentration

Im Zuge der sauren Elution werden die Komponenten auf verschiedene Fraktionen verteilt. Die Bilanz in Abhängigkeit der Oxalsäurekonzentration im Eluenten der Versuchsreihe FOx für die untersuchten Komponenten ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Die Verteilung wird als Prozentangabe in Bezug auf die Gesamtheit der kalkulierten Massen über die fünf Fraktionen Carbonisat, erste und zweite Eluatfraktion, Niederschlag im ersten Eluat und Niederschlag im zweiten Eluat angegeben.

Für alle eluierten Elemente nimmt der im Carbonisat verbleibende Anteil mit der Säurestärke ab. Mit Ausnahme von Mangan ist der Anteil in der ersten Eluatfraktion größer als in der zweiten Fraktion. Die größten eluierten Anteile finden sich für Phosphor und Natrium, die zu 44–83 % bzw. 37–78 % in die flüssige Phase übergehen.

Eisen, Calcium, Kalium und Mangan werden zu einem geringeren Teil eluiert, 69–89 % verbleiben im Carbonisat. Der eluierte Magnesiumanteil nimmt mit der Säurestärke von 18 % auf 52 % zu.

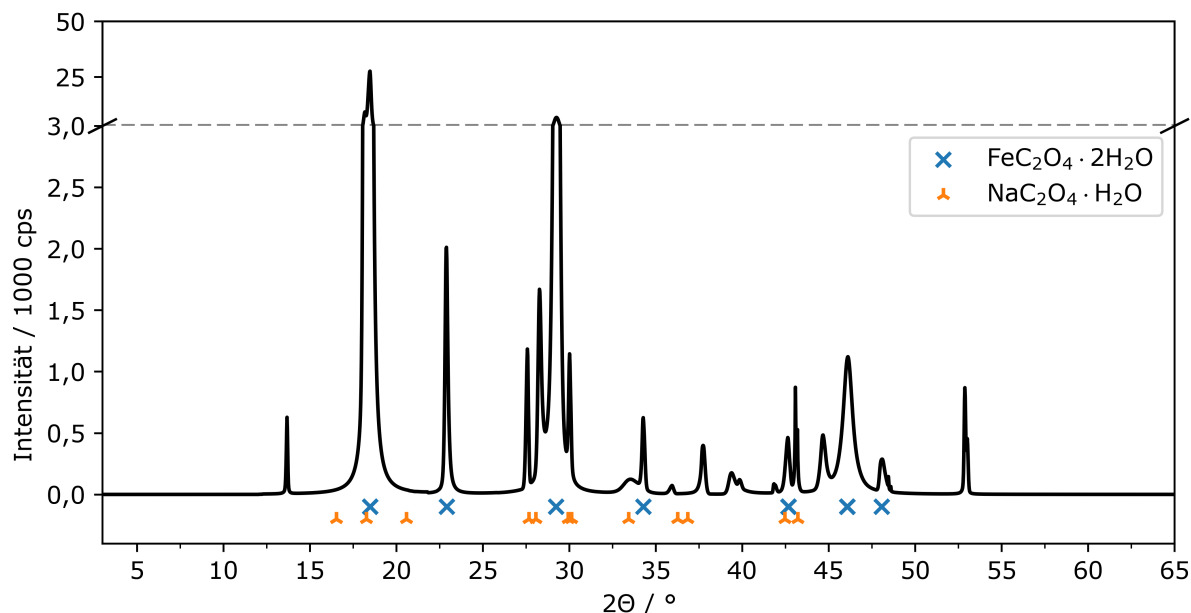


Abbildung 4.30.: Röntgenbeugungsspektrum des sekundären Niederschlags aus der Eluaten der Versuchsreihe FOx nach Zugabe von Natriumsulfid

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

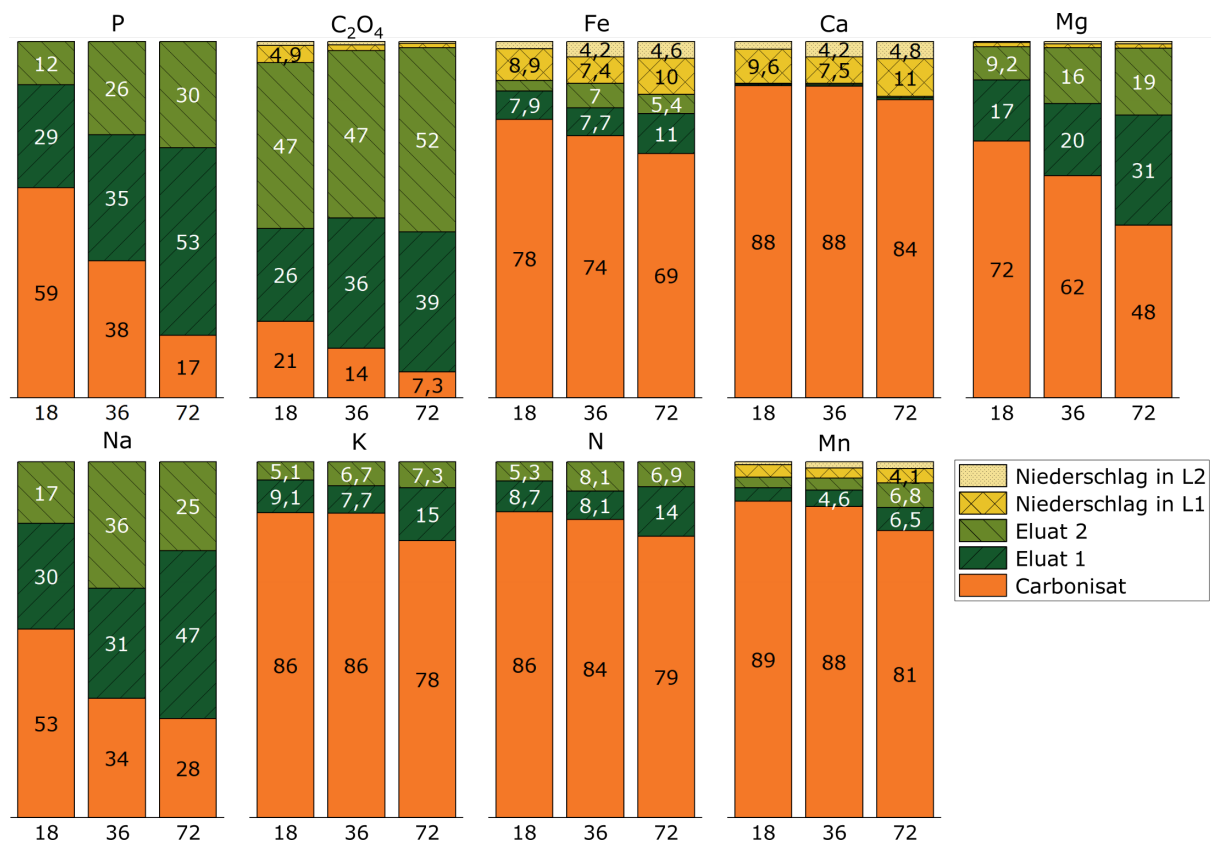


Abbildung 4.31.: Verteilung der über den Säulen angegebenen Komponenten nach Versuchsreihe FOx über die fünf berücksichtigten Fraktionen in Abhängigkeit der Oxalsäurekonzentration im Eluenten in g/l (Ordinate); Angaben in Prozent der Gesamtheit

Die unter Abschnitt 4.4.4 geschilderte Ausfällung von Oxalatsalzen führt dazu, dass das Eluat beinahe frei von Calcium ist. Eluiertes Eisen verteilt sich etwa gleichmäßig über das Eluat und den Niederschlag. Eluiertes Mangan wird zu 39 % im Niederschlag gebunden, wobei bei dieser Angabe aufgrund der geringen absoluten Konzentrationen eine große Unsicherheit zu berücksichtigen ist. Es ist keine Korrelation zwischen der Säurestärke und der elementaren Distribution über Niederschlag und Eluat erkennbar.

Ohne Berücksichtigung des zweiten Waschschriffs betragen die Oxalsäureverluste aus der flüssigen Phase 9–27 %, wobei die relativen Verluste mit höherer Konzentration geringer ausfallen. Der größere Verlustanteil verbleibt im Carbonisat, wie auch aus Abschnitt 4.4.2 ersichtlich ist. Mit steigender Eluentkonzentration nimmt der Verlustanteil in den Niederschlag von 6,0 % auf 1,7 % ab.

Aus der nicht dargestellten Verteilung von Schwefel folgt, dass 97–99 % im Feststoff verbleiben.

#### **Einfluss des Phosphorsäure-Oxalsäureverhältnisses**

Die Verteilung der untersuchten eluierten Komponenten mit Berücksichtigung des Phosphorsäureanteils im frischen Eluenten aus Versuchsreihe FOP ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Dabei wird als weitere Fraktion die zweite Waschlösung berücksichtigt.

Die Natriumkonzentration innerhalb des ersten Eluats übersteigt den kalibrierten Messbereich bis 2000 mg/l deutlich. Der tatsächliche Wert kann daher nicht angegeben werden. Für die Darstellung wird in Abbildung 4.32 eine Ersatzwert von 3000 mg/l herangezogen, was 13 % der Natriumkonzentration im

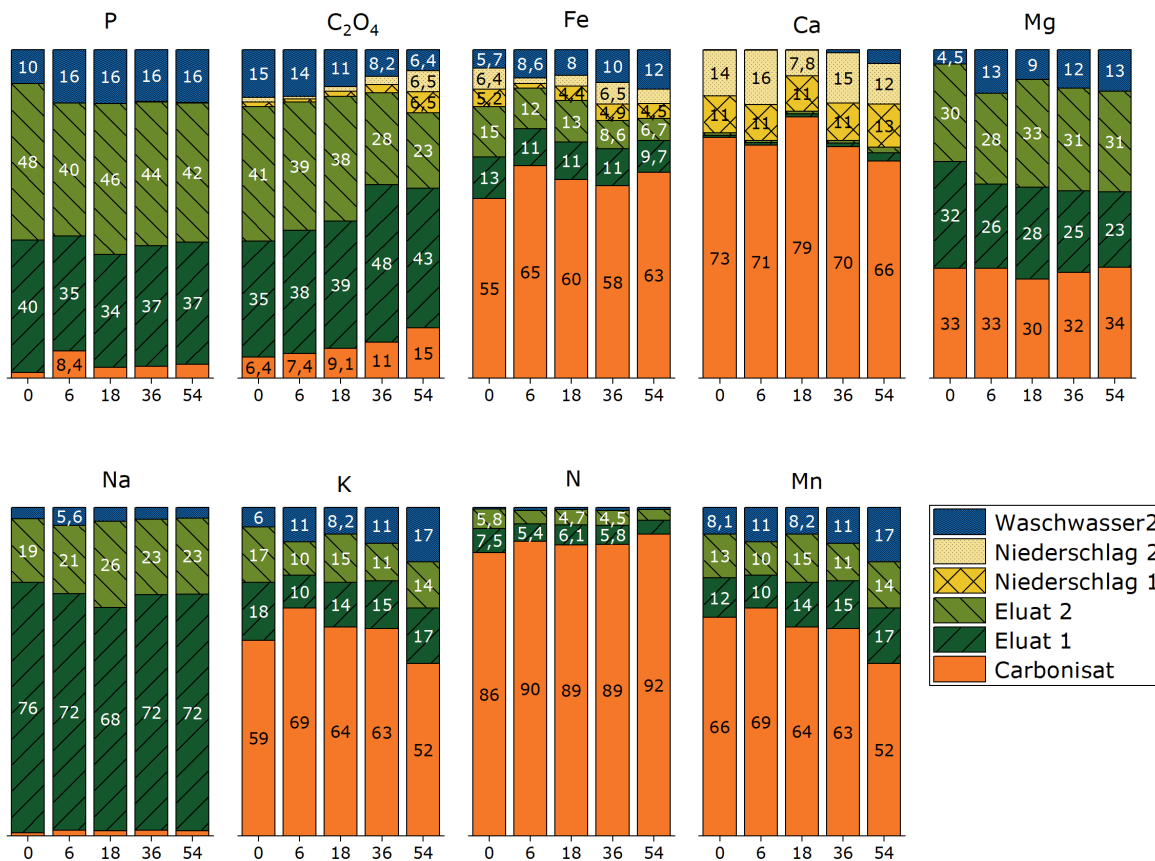


Abbildung 4.32.: Verteilung der über den Säulen angegebenen Komponenten nach Versuchsreihe FOP über die sechs berücksichtigten Fraktionen in Abhängigkeit der Phosphorsäurekonzentration im Eluenten in g/l (Ordinate); Angaben in Prozent der Gesamtheit; Natriumkonzentration im Eluat 1 mit 3000 mg/l angenommen

ersten Washwasser entspricht. Trotz der relativ hohen Natriumfracht wird dies durch die Elution beinahe vollständig ausgespült. In den zweiten Washwässern finden sich 60–120 mg/l Natrium, was etwa 10 % der Konzentration im zweiten Eluat entspricht. Es wird damit deutlich, dass kaum Natrium im Carbonisat verbleibt und effizient im Zuge der Elution und zweiten Kuchenwäsche ausgespült wird.

Die Variation der Eluentzusammensetzung wirkt sich kaum auf den Verbleib der Metalle Eisen, Calcium, Mangan und Kalium aus. Der eluierte und ausgewaschene Anteil beträgt jeweils mindestens 21 %, jedoch in keinem Fall mehr als 50 %. Auch für Magnesium, für das etwa ein Drittel im Carbonisat verbleibt, ist keine Korrelation zur Eluentzusammensetzung feststellbar. Da in keiner der EDX-Untersuchungen der Versuchsreihe FOP Magnesium oder Mangan im Niederschlag nachgewiesen wird, wird dies auch nicht in der Bilanzierung veranschlagt.

Der Eluent mit 0 g/l Phosphorsäure aus Versuchsreihe FOP entspricht demjenigen aus der Versuchsreihe FOx mit der Oxalsäurekonzentration von 72 g/l. Die Unterschiede der beiden Versuchsreihen sind auf die angepasste Versuchsdurchführung zurückzuführen. So stammt das in den Eluaten und zweiten Washwasser vorhandene Natrium zum sehr größten Teil aus dem vorhergehenden Waschschritt mit der Natriumchlorid-Lösung und wird auf diesem Weg wieder ausgespült.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

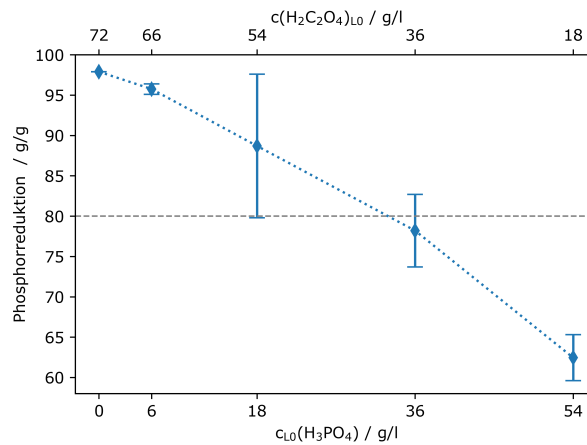


Abbildung 4.33.: Phosphorreduktionsquote im Carbonisat in Abhängigkeit der Säurekonzentrationen des Eluenten der Versuchsreihe FOP

Phosphor findet sich zu 79–88 % in den beiden Eluatfraktionen und zu 10–16 % im zweiten Waschwasser. Weniger als 9 % des Phosphors aus dem Carbonisat und dem Eluenten verbleibt im Carbonisat. Auffällig ist der relativ große Residualanteil von 8,4 % im Carbonisat bei 6 g/l  $H_3PO_4$  im Eluenten. Phosphor im Niederschlag erreicht nicht mehr als 0,12 % und ist daher in der Darstellung nicht erkennbar.

Bei hohen Phosphorsäurekonzentration und der damit verbundenen niedrigeren Oxalsäurekonzentration steigen die Oxalsäureverluste, sowohl in das Carbonisat, als auch in den Niederschlag. Bei der höchsten Konzentration verbleiben noch 72 % in den drei flüssigen Fraktionen. Zusätzlich nimmt mit jeder Senkung der Oxalsäurekonzentration der im Carbonisat verbleibende Anteil von Phosphor auf bis zu 17 % zu.

Anders als in Versuchsreihe FOx sind keine systematisch höheren Konzentrationen in der ersten der beiden Eluatfraktionen zu finden.

Die Wirksamkeit der abschließenden Wäsche zeigt sich darin, dass Anteile von bis 17 % für die jeweiligen Elemente auftauchen. Der Vergleich zur Versuchsreihe FOx legt nahe, dass die verbesserte zweite Kuchenwäsche die Elutionsausbeute signifikant steigert.

#### Phosphorausbeute mit phosphorsauren Eluenten

Um darzulegen, wie die Phosphorsäurekonzentration im Eluenten die Effizienz der sauren Elution beeinflusst, ist in Abbildung 4.33 die Phosphorelutionsquote, bezogen auf die ursprüngliche Phosphormenge im Carbonisat, dargestellt. Als Referenz ist die geforderte 80 %-Quote der Klärschlammverordnung (Bundesregierung, 27. September 2017) eingezeichnet.

Bis einschließlich 18 g/l  $H_3PO_4$  im Eluenten wird unter den gegebenen Rahmenbedingungen die notwendige Phosphorlösung erreicht. Mit der höchsten Phosphorsäurekonzentration wird dieses Ziel klar verfehlt.

Diese Ergebnisse besitzen eingeschränkte quantitative Gültigkeit. Die Carbonisatzusammensetzung, die Temperatur und Dauer der Elution, das Verhältnis von Eluent zu Feststoff ebenso wie eine veränderte Kuchenwäsche können die Phosphorausbeute steigern oder senken.

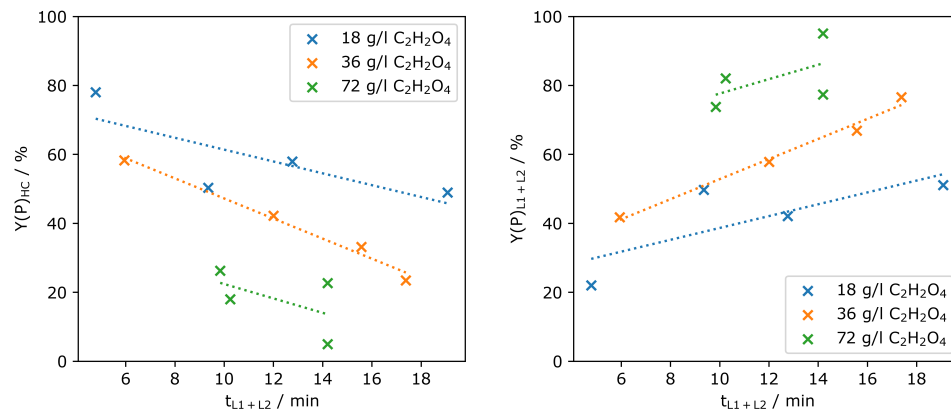


Abbildung 4.34.: Phosphorausbeute nach der Elution im Carbonisat (HC) und im Eluat in Abhängigkeit der Elutionsdauer  $t_{L1+L2}$  und der Oxalsäurekonzentration nach Versuchsreihe FOx; nach Waldmüller et al. (2021)

#### 4.4.6. Zeiteinfluss auf die Elutionsleistung

Um den Einfluss der Elutionsdauer zu illustrieren, ist in Abbildung 4.34 die Verteilung von Phosphor nach Abschluss der Elution über Eluat und Carbonisat für die Versuchsreihe FOx dargestellt. Auf der Abszisse ist die Gesamtelutionsdauer  $t_{L1+L2}$  aufgetragen.

Die bei jeder Filtration gebildeten Filterkuchen weichen stets voneinander ab, was in der Konsequenz zu unterschiedlichen Elutionszeiten führt. Innerhalb der Versuchsreihe FOx sind Elutionsdauern von 4,8 – 19,1 min feststellbar. Die Werte der Standardabweichung sind in Tabelle 4.7 relativ hoch und in Tabelle 4.10 noch höher. Dies ist eine Folge des störenden Einflusses der Elutionszeit. Die wird durch Abbildung 4.34 illustriert, die die Ausbeute an Phosphor, entweder im Carbonisat  $Y(P)_{HC}$  oder in den Eluaten  $Y(P)_{L1+L2}$ , in Abhängigkeit der Gesamtelutionszeit (L1+L2) jedes Einzelversuchs zu Versuchsreihe FOx dar.

Eine längere Elution bewirkt eine Verlagerung des Phosphors aus dem Carbonisat in das Eluat. Insbesondere für 18 und 36 g/l Oxalsäure folgt die Phosphorbeute einem annähernd linearen Verlauf. Dieser Effekt ist im Übrigen nicht nur für Phosphor, sondern auch für die anderen Elemente erkennbar. Die Variation der Elutionszeit ist nicht Teil des Versuchsplans, beeinflusst aber die Ergebnisse und erzeugt die hohe Standardabweichung der Resultate aus Versuchsreihe FOx. Die Standardabweichungen der Referenzmessungen in Tabelle 4.7 sind deutlich geringer, insbesondere für die Elemente Eisen, Phosphor und Sauerstoff, die am stärksten eluiert werden. Die variierende Elutionszeit der Elutionsversuche ist dementsprechend maßgeblich für die breite Streuung der Elutionsergebnisse verantwortlich. Über diesen Einfluss der Zeit auf die Phosphorelution wurde bereits durch Kleemann et al. (2017) berichtet.

Der Zeiteinfluss wird in der Versuchsreihe FOP reduziert, indem die Filtration und die Kuchenwäsche eher abgebrochen wurden, sodass eine Entfeuchtung der Filterkuchens vermieden wird.

## 4.5. Synthese und Einordnung

### 4.5.1. Parametereinflüsse in der HTC

Die in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 geschilderten HTC-Parameterstudien betrachten die Einflüsse der Reaktionstemperatur, Zeit, Prozesswasserzirkulation, CO<sub>2</sub>-Zugabe, des anfänglichen Trockensubstanzgehalts und der Schwefelsäurezugabe auf die Produkteigenschaften der HTC. Tabelle 4.13 gibt hierzu einen Überblick über die feststellbaren Korrelationen zu den Ergebnisparametern. Dabei bleibt zu beachten, dass die hier gefundenen Korrelationen und quantitativen Angaben auch von weiteren Einflussfaktoren, insbesondere der Klärschlammbeschaffenheit, abhängen.

Die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit beeinflussen die Intensität der Reaktion und deren Auswirkungen sind stets in dieselbe Richtung gewandt. Die Temperatur wirkt sich deutlich stärker als die Verweilzeit aus. Der Zeiteinfluss wird durch die experimentellen Unsicherheiten und den Temperatureinfluss überlagert. Generell führt eine höhere Reaktionsintensität der HTC zu fortschreitender Konversion der Organik, insbesondere Abspaltung von Wasser. Damit geht die bekannte Verbesserung der mechanischen Entwässerung einher (Afolabi et al., 2015; Escala et al., 2013).

Auch gelöste Moleküle in der Flüssigphase werden durch eine höhere Reaktionsintensität weiter abgebaut, was sich in geringerem CSB und größerer CO<sub>2</sub>-Produktion zeigt. Die Abnahme des CSB bei höherer Reaktionsintensität wird durch zwei Effekte verursacht. Erstens entstehen mehr apolare, wasserunlösliche Verbindungen aufgrund der Entfernung von Wasserstoff und Sauerstoff aus der organischen Substanz. Zweitens reagieren die wasserlöslichen Verbindungen, wie Essigsäure oder Hydroxymethylfurfural, weiter zu Wasser und CO<sub>2</sub> (Chen et al., 2019; Liebeck, 2015).

Die gegenläufigen Auswirkungen des zunehmenden Aschegehalts und des abnehmenden Sauerstoffgehalts auf den Brennwert heben sich gegenseitig größtenteils auf, sodass der Brennwert des Carbonisats temperatur- und zeitabhängig weitgehend konstant bleibt. Diese Auswirkungen dieser Zusammenhänge werden durch die Literatur bestätigt (Gaur et al., 2020; Tasca et al., 2020b; Blöhse, 2017; Ohlert, 2015). Mithin wird bei aschearmen Klärschlamm der Brennwert und der Kohlenstoffgehalt mit der Reaktionsintensität gesteigert (Danso-Boateng et al., 2015c)

Der mittels Filtration erreichbare Trockensubstanzgehalt hängt von der Wasserbindung im Carbonisat ab. Intermolekulares und intrazelluläres Wasser wird während der HTC in leichter entfernbare freies und interpartikuläres Wasser umgewandelt (Wang et al., 2017). Mit zunehmender Reaktionsintensität wird das Carbonisat hydrophober und damit die Entwässerbarkeit erhöht (Mau et al., 2018). Die Trockensubstanzgehalte der Carbonisate sind etwas größer als in mechanisch entwässertem Klärschlamm.

Die verbesserte Entwässerbarkeit ist auf den Abbau von extrazellulären polymeren Substanzen und negativ geladenen funktionalen Gruppen zurückzuführen. Dadurch wird die negative Oberflächenladung der Partikeln und die Bindungsfähigkeit von Wasser reduziert (Zhuang et al., 2018). Die Zugabe von CO<sub>2</sub> scheint die mechanische Entwässerbarkeit zu verbessern. Da nachfolgende und vorherige CO<sub>2</sub>-Zugabe ähnliche Effekte haben, ist der Grund dafür möglicherweise nicht in einer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Carbonisate zu suchen, sondern in einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften.



Tabelle 4.13.: Auswirkungen variierten Versuchsparameter auf Produkteigenschaften; Null: keine signifikante oder nicht eindeutige Korrelation

Ergebnisparameter		Spektrum	T <sub>HTC</sub>	τ <sub>HTC</sub>	CO <sub>2</sub> -Zug.	Rezi.	TS <sub>0</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zug.
TS	g/100 g <sub>FM</sub>	31 – 46	+	+	+/0	0	0	0
AG	g/100 g <sub>TM</sub>	51 – 70	+	+	0/-	0	-	0
w <sub>HC</sub> (C)	g/100 g <sub>TM</sub>	25 – 30	0	0	0	0	+	-
w <sub>HC</sub> (H)	g/100 g <sub>TM</sub>	3,3 – 5	-	0	0	0	+	-
w <sub>HC</sub> (N)	g/100 g <sub>TM</sub>	1,8 – 4	-	0	0	0	0	-
w <sub>HC</sub> (O)	g/100 g <sub>TM</sub>	4,7 – 12	-	0	0	0	0	-
w <sub>HC</sub> (S)	g/100 g <sub>TM</sub>	0,7 – 5	0	0	0	0	0	++
w <sub>HCA</sub> (P)	g/100 g <sub>AM</sub>	7,3 – 8	0	0	0	0	0	-
Y <sub>PW</sub> (P)	%	0 – 12	0	0	+/0	0	0	+
Y <sub>S</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	60 – 91	-	0/-	0	+	+	-
Y <sub>org</sub>	g/100 g <sub>oTM</sub>	38 – 78	-	0/-	0	+	+	-
Y <sub>anorg</sub>	g/100 g <sub>AM</sub>	91 – 100	0	0	0	0	0	-
HHV	MJ/kg <sub>TM</sub>	10,5 – 13	0	0	0	0	+	0/-
EV	J/100 J	81 – 100	0	0	0	0	+	0/-
Y <sub>E</sub>	J/100 J	51 – 69	0	0	0	0	+	0/-
pH <sub>PW</sub>		4,5 – 9	+	+/0	0/-	+	+	--
CSB	g/l <sub>PW</sub>	30 – 96	-	0/-	0	++	++	-
Y(CO <sub>2</sub> )	%	4,8 – 13	+	+/0	+/0			

Die CO<sub>2</sub>-Zugabe wirkt sich kaum auf die HTC aus. Durch die Versuchsreihe HP2 werden die für Versuchsreihe HP1 gefundenen Korrelationen der CO<sub>2</sub>-Zugabe nicht bestätigt oder legen den gegenläufigen Effekt nahe. Die Phosphorlösung in die flüssige Phase wird allenfalls in sehr geringen Maße bewirkt.

Ohne Schwefelsäurezugabe liegt die maximale Phosphorausbeute in der Flüssigphase unter 2 %. Da der pH-Wert des Prozesswasser ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe neutral bleibt, sind die Phosphatverbindungen unlöslich und bleiben am Carbonisat gebunden. Der pH-Wert des Prozesswassers wird in den alkalischen Bereich verschoben, was auf den Abbau saurer oder neutral puffernder organischer Verbindungen zurückzuführen ist.

Der leicht alkalische pH-Wert ist eine Folge der hohen Konzentration von Stickstoff im Klärschlamm, was in der Folge zu hohen Ammoniakkonzentrationen im Prozesswasser führt (Becker et al., 2019). Das Ammoniak-Ammonium-Puffersystem begünstigt einen pH-Wert höher als 8. Sauer wirkende organische Säuren reagieren bei höherer Reaktionstemperatur weiter zu CO<sub>2</sub> und Wasser. Daher verschiebt sich der pH-Wert mit der größerer Reaktionsintensität weiter ins Basische. Da keine in-situ-Messung des pH-Wertes im Reaktor möglich war, bleibt unklar, ob CO<sub>2</sub> einen Einfluss auf die Acidität und den pH-Wert während der Reaktion hat.

Erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Kombination mit einem sauren Milieu katalysieren die Hydrolyse und senken daher die Feststoffausbeute (Brunner, 2009). Saure Bedingungen treten in de HTC auf, wenn lignozelluläre Biomasse eingesetzt wird oder anorganische Säuren zugegeben werden (Ulbrich, 2019). Somit ist erklärbar, dass CO<sub>2</sub> die Feststoffausbeute unter regulären Bedingungen nicht beeinflusst.

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

Die Erhöhung des anfänglichen Trockensubstanzgehalts  $TS_0$  hat in energetischer Hinsicht verschiedene positive Auswirkungen. Die Carbonisat-Ausbeute wird sowohl auf energetischer als auch auf stofflicher Basis gesteigert. Die energetische Ausbeute im Carbonisat wird um bis zu 7 % gesteigert, weil sowohl der spezifische Brennwert als auch die Feststoffausbeute zunehmen. Der höhere kalorische Wert resultiert aus erhöhtem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bei reduziertem Aschegehalt.

Das Volumen abfiltrierten Prozesswassers wird durch einen größeren anfänglichen Trockensubstanzgehalt reduziert, sodass die gelöste Organik deutlich stärker aufkonzentriert wird. Im Prozesswasser konzentrieren sich weiterhin basisch wirksame Kationen, wie Natrium, Kalium und Ammonium auf, die zum Anstieg des pH-Werts führen (Aragón-Briceño et al., 2020; Berge et al., 2011). Diese Schlussfolgerung für die pH-Beeinflussung wird durch Kationenkonzentrationen im Prozesswasser gedeckt.

Die höhere Feststoffausbeute resultiert durch die konzentrationsbedingte verstärkte Polymerisation innerhalb des Feststoffs und zwischen Feststoff und gelöster Organik (Tasca et al., 2020b; Funke und Ziegler, 2010). Dadurch werden stabile Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet, die im Feststoff verbleiben. Konträr zu dieser Arbeit findet allerdings Ohlert (2015) keine Auswirkungen des Trockensubstanzgehalts trotz ähnlichem Substrats, wobei die Variation nach Ohlert (2015) in einem relativ engen Fenster von 0,10–0,17 g/g<sub>TM</sub> stattfand. An anderer Stelle werden die Ergebnisse dieser Arbeit gestützt (Tasca et al., 2020b; Aragón-Briceño et al., 2020).

Die Prozesswasserrezirkulation wirkt sich ähnlich wie eine erhöhte Feststofffracht in der HTC aus. Die organische Beladung im Produktprozesswasser und in geringerem Maße die organische Ausbeute nehmen dadurch zu. Eine Auswirkung auf die Feststoffzusammensetzung ist hierbei allerdings nicht feststellbar, wobei die Versuchsgestaltung innerhalb der Versuchsreihe HP2 die Interpretation erschwert. Durch die parallele Variation der Zeit und Temperatur wird eine Auswirkung der Prozesswasserrezirkulation gegebenenfalls von anderen Parametern und der experimentellen Unsicherheit überlagert. Die Zunahme des pH-Werts infolge der Rezirkulation kann auf höhere Konzentrationen basischer Komponenten zurückgeführt werden.

Es bleibt die Frage, ob die Rezirkulation tatsächlich die Feststoffbildung infolge höherer organisch-gelöster Konzentrationen anstößt oder nur durch mitgetrocknete gelöste Organik zustande kommt (Weiner et al., 2014). Innerhalb der hier beschriebenen HTC-Parameterstudien ist keine Kuchenwäsche integriert und damit bleibt organisch belastetes Prozesswasser im Carbonisat zurück. Diese Organik wird bilanziell dem Carbonisat zugeordnet, was im Hinblick auf eine anschließende Verbrennung des entwässerten Carbonisats durchaus naheliegend ist. Resultate mit Geflügelmist als Substrat und anschließender Kuchenwäsche legen eine chemische Wirksamkeit nahe (Kabadayi Catalkopru et al., 2017). Dagegen spricht, dass der TOC-Anstieg im Prozesswasser ohne wesentliche Abweichung auf die rezirkulierte Fracht zurückführbar ist.

Die Prozesswasserrezirkulation kann aus prozesstechnischen Gründen sinnvoll erscheinen. Die zähe Konsistenz von mechanisch entwässertem Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von über 20 %<sub>FM</sub> erschwert die Förderung. Üblicherweise müssen hier Förderschnecken eingesetzt werden. Insbesondere für die Vorwärmung ist aber eine niedrigere Viskosität wünschenswert, um den Durchfluss durch Wärmeübertrager und die Durchmischung innerhalb des Substrats zu verbessern. Die niedrigere Viskosität kann durch eine Vermischung mit rezirkuliertem Prozesswasser erreicht werden. Insbesondere ein warmes Rezirkulat trägt zu einer niedrigeren Substratviskosität bei.

Die Schwefelsäurezugabe wirkt sich deutlich auf die Produkteigenschaften nach der HTC aus. Die damit erzeugten sauren Bedingungen mit einem pH-Wert von ca. 4,5 katalysieren die Hydrolyse, Dehydratation und Decarboxylierung der Organik im Feststoff und in der flüssigen Phase. Auch anorganische Bestandteile gehen in die Flüssigphase über. Damit wird die organische und die Feststoffausbeute verringert (Stemann et al., 2013). Auch die energetische Ausbeute im Carbonisat wird herabgesetzt.

Die Carbonisatzusammensetzung wird auf vielfache Weise durch die Schwefelsäurezugabe beeinflusst. Die deutlichste Veränderung ist die massive Schwefelanreicherung infolge der Anhydritbildung im Carbonisat. Damit wird die Organik verdünnt, weil Anhydrit der Asche zugeordnet wird. Gleichzeitig werden aber anorganische Bestandteile in Lösung gebracht, was wiederum die Aschemasse reduziert. Zuletzt führt die katalytische Wirkung der Schwefelsäure zu einer Reduktion der organischen Gehalte im Carbonisat. Das Zusammenspiel dieser drei Einflüsse führt zur Reduktion der Gehalte der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Feststoff.

Im Gegensatz zur CO<sub>2</sub>-Zugabe bewirkt die Schwefelsäurezugabe eine Lösung von Phosphor, jedoch in für eine Phosphorrückgewinnung unzureichender Menge. Wie beispielsweise an Schweinedung gezeigt, wird im sauren Milieu auch bei Substraten, die reich an multivalenten Metallen sind, Phosphor gelöst (Ekpo et al., 2016a; Heilmann et al., 2011). Jedoch wirken diverse gelöste Komponenten in der HTC basisch oder puffernd auf einen pH-Wert von ca. 4,75. Letzteres trifft auf kurzkettige organische Säuren zu. Damit wird die Wirkung der Säure herabgesetzt und Phosphor unter 20 % in Lösung gebracht.

Somit birgt die Schwefelsäurezugabe in die HTC keine signifikanten Vorteile. Die Anreicherung von Schwefel im Carbonisat birgt das Risiko hoher Schwefeloxidemissionen in der Verbrennung und Phosphor wird nur unzureichend in Lösung gebracht. Außerdem wird gelöster Phosphor in einer Mischung mit organischen Bestandteilen gebracht, was die weitere Aufbereitung zu einem verwertbaren Produkt erschwert. Für einen Phosphatdünger muss das Prozesswasser zuerst gereinigt werden, wies es beispielsweise beim Stuttgarter Verfahren der Fall ist (Meyer et al., 2019).

Erfolgversprechender ist die saure Elution des Carbonisats nach einer HTC und Kuchenwäsche. Auf diese Weise wird Phosphor in deutlich sauberer Form bereitgestellt, die Verluste an Säure, z. B. als Anhydrit, werden verringert und die alkalischen Komponenten des Prozesswassers gelangen nicht in das Eluat. Dies leitet zu den Ergebnissen der Carbonisatfiltration und sauren Elution über.

### 4.5.2. Resümee zur Filtration und Elution

#### Filtration und Permeabilität

Die Carbonisatsuspensionen erweisen sich als schlecht filtrierbar. Die bei 230 °C generierten Suspensionen zeigen spezifische Filterkuchenwiderstände über 10<sup>14</sup>/m<sup>2</sup>.

Der hohe Filterkuchenwiderstand lässt sich durch die geringe Partikelgröße des Carbonisats und die Kompressibilität des Filterkuchens erklären. Kleine Partikel bilden einen dichteren Kuchen mit geringem Porendurchmesser und erhöhen damit den Filterkuchenwiderstand. Feine Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 80 µm machen 90 % der gesamten Partikelmasse nach der HTC aus (Afolabi et al., 2015).

Der Druckfiltrationsmodus erhöht den Widerstand des Filterkuchens weiter. Die Druckfiltration von komprimierbaren dispergierten Suspensionen zerstört metastabile Agglomerate und erzeugt einen dichter

#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

gepackten Kuchen (Alles et al., 1999). Dies steht im Einklang mit dem geringeren Kuchenwiderstand aus der Vakuumfiltration von hydrothermal verkohlten Primär- und Fäkalschlämme nach Danso-Boateng et al. (2015b). Die durch Vakuumfiltration bestimmten spezifischen Kuchenwiderstände sind um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die in dieser Arbeit mittels Druckfiltration ermittelten Werte.

Aufgrund der Kuchenkompressibilität ist es nur begrenzt möglich, durch Druckerhöhung die Filtrationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Es bleibt allerdings bei höherem Druck der Vorteil des höheren Entwässerungsgrads des Kuchens. Um die Filtrationsgeschwindigkeit zu steigern, empfiehlt sich der Einsatz von skelettbildenden Filterhilfsmitteln (Wang et al., 2020). Beispielsweise erreichten Biller et al. (2018) durch die Beimischung von Biomasse einen um den Faktor 10 verringerten Kuchenwiderstand.

Die Unterschiede in der Permeabilität, die während der verschiedenen Schritte festgestellt wurden, sind auf die Partikel-Oberflächen-Interaktionen bei unterschiedlichen pH-Werten und Flüssigphasenzusammensetzungen zurückzuführen. Die höhere Permeabilität für Säure im Vergleich zu deionisiertem Wasser resultiert aus dem niedrigeren pH-Wert, durch den das Zeta-Potential sich der Nullladung (point of zero charge, PZC), d.h. 0 mV, nähert. Das Zeta-Potential beschreibt das Restpotential an der diffusen Schicht zwischen fester und flüssiger Phase und ist geeignet, diese Partikel-Oberflächen-Wechselwirkungen zu charakterisieren. Für Carbonisate ist das Zeta-Potential in neutralen und leicht sauren Flüssigkeiten negativ, nähert sich aber in starken Säuren dem Punkt der Nullladung an.

Vergleichbare Ergebnisse wurden für Kohleabfallschlamm gefunden. Kohleabfallschlamm besteht aus feinen Partikeln mit sowohl anorganischen als auch organischen Bestandteilen und ist daher mit Carbonisat vergleichbar. Für jenen wurde mit geringerem pH-Wert eine höhere Permeabilität in Kombination mit einem Zeta-Potential, das sich dem Nullwert nähert, gefunden. (Raman und Klima, 2019)

Diese Schlussfolgerung wird durch den allmählich ansteigenden Permeatfluss während des ersten Elutionsschrittes gestützt. Die Säure verdrängt kontinuierlich das Waschwasser, der pH-Wert der flüssigen Phase sinkt und das Zeta-Potential steigt in Richtung 0 mV. Folglich nimmt die Permeabilität des Filterkuchens über die Elutionszeit zu.

Ein stark negatives Zeta-Potential erklärt auch die geringere Permeabilität für deionisiertes Wasser während der ersten Wäsche im Vergleich zur Filtration. Das Vorhandensein von Elektrolyten in der flüssigen Phase mildert das Zeta-Potential gegenüber dem PZC (Vinogradov et al., 2018). Da im ursprünglichen Filtrat mehr Elektrolyte vorhanden sind als in deionisiertem Wasser, tritt während der ersten Wäsche ein stärkeres negatives Zeta-Potential auf. Daher ist die Permeabilität während der ersten Wäsche geringer als während der Filtration.

Der Einsatz einer Kochsalzlösung bei der ersten Wäsche in Versuchsreihe FOP zeigt deutlich den Einfluss des Zeta-Potentials. Der Waschwasserstrom wird in Vergleich zu deionisiertem Wasser mindestens verdreifacht und die Waschzeit um über 30 min verringert. Durch die Elektrolyte wird das Zeta-Potential stark herabgesetzt und damit die Filtrierbarkeit gesteigert.

Die Kuchenwäsche als solche kann als erfolgreich angesehen werden, da mutmaßlich über 98 % des Prozesswassers aus dem Kuchen verdrängt werden. Die Kuchenwäsche arbeitet hier mit einem Volumenverhältnis Waschwasser zu Kuchenwasser von fünf. Für eine industrielle Anwendung liegt eine stufenweise Gegenstromwäsche nahe, durch die die Kuchenwäsche mit einem geringeren Volumenverhältnis arbeiten kann.

Außerdem ist darauf zu achten, dass der Kuchen zwischen Filtration und Wäsche nicht entfeuchtet wird. Die extrem kurze Kontaktzeit während der zweiten Kuchenwäsche innerhalb der Versuchsreihe FOx ist auf Rissbildung während oder nach der sauren Elution zurückzuführen. Dadurch strömt das Waschwasser durch einige große Risse, während die feineren Poren des Carbonisatkuchens nicht durchspült werden. Damit verfehlt die Kuchenwäsche aber ihren Zweck, weil größere Mengen des Eluats im Carbonisat verbleiben.

Um eine hohe Permeabilität zu erreichen, ist eine erhöhte Betriebstemperatur von mindestens 60 °C zu empfehlen. Ein hoher Druckgradient ist nur hilfreich, wenn durch Zugabe von Filterhilfsmitteln die Kompressibilität herabgesetzt wird. Als Waschlösung ist eine elektrolytreiche Lösung zu empfehlen.

### **Saure Elution**

Die Wirksamkeit der Phosphatelution hängt gemäß den hier geschilderten Ergebnissen von der Eluentkonzentration, der Eluentzusammensetzung, der Elutionsdauer und der Wäsche nach der Elution ab.

Für alle eluierten Komponenten gilt, dass mit stärker saurerem Eluent und längerer Elutionszeit jeweils ein größerer Anteil in das Eluat übergeht. Innerhalb der hier beobachteten Elutionszeiten von bis zu 19 min ist es nur mit der höchsten Säurekonzentration von 72 g/l möglich, mehr als 80 % des Phosphors zu eluieren.

Eine kurze Elutionszeit von 10–12 Minuten führt zu einer bevorzugten Freisetzung von Phosphor im Vergleich zu anderen Komponenten. Phosphor eluiert leichter aus dem Carbonisat als damit verbundene Kationen wie Eisen, Calcium oder Magnesium. Dieses Elutionsverhalten findet sich auch bei Klärschlamm, Klärschlammmasche (Herr et al., 2020; Semerci et al., 2020) oder Carbonisat aus Gülle (Heilmann et al., 2014) wieder. Eine Verlängerung über 15 min erscheint bei hoher Konzentration des Eluenten nicht zielführend (Kleemann et al., 2017).

Die hohe Freisetzung der Elemente, insbesondere Phosphor, unterstreicht die schnelle Kinetik der Elution (Herr, 2020), dementsprechend ist keine lange Kontaktzeit von mehreren Stunden zwischen Carbonisat und Säure für eine effiziente Elution notwendig. Eine kürzere Elutionszeit ermöglicht eine kleinere Bauform der Apparate und vermindert die Freisetzung langsam eluierender Komponenten, wie Eisen oder Calcium.

Die Eluentzusammensetzung aus Phosphorsäure und Oxalsäure erlaubt bei entsprechend hoher Konzentration in weitem Bereich eine effektive Phosphorelution. Die Lösung der Kationen ist weitgehend unabhängig von der Säurespezies. Probleme treten in erster Linie durch Rückstände von Phosphat im eluierten Kuchen bei einem Phosphorsäureanteil an der Säuremasse von mehr als 50 % auf. Diese Rückstände beeinträchtigen die Phosphorausbeute beträchtlich, sodass eine Rückgewinnungsquote von 80 % nicht mehr erreicht wird.

Das Verhältnis von Oxal- und Phosphorsäure beeinflusst weiter die Niederschlagsbildung im Eluat. Bei einem reduzierten Oxalsäureanteil von 25 % wird Calcium nicht mehr annähernd vollständig als Oxalatsalz gefällt, sondern bleibt teilweise in der Flüssigphase gelöst. Gleichzeitig fällt in geringen Mengen Calciumhydrogenphosphat aus.

Eine effiziente Kuchenwäsche in Anschluss an die saure Elution ist essentiell für eine möglichst große Phosphorausbeute in der Flüssigphase. Die Maßnahmen aus Versuchsreihe FOP führen zu einer verbesserten Kuchenwäsche im Vergleich zur Versuchsreihe FOx. Der Erfolg zeigt sich vor allem durch

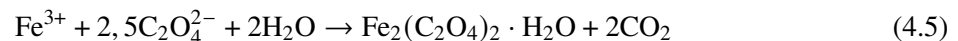
#### 4. Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils

das gründlichere Ausspülen bereits gelöster Komponenten und verbleibender Säuren, was angesichts der Zusammensetzung des Carbonisats und Prozesswassers deutlich wird (siehe Tabelle 4.7 und 4.8)

Parameterunabhängig ist die Ausfällung der Oxalatsalze bivalenter Kationen ein interessantes Phänomen. Offensichtlich fallen eluiertes Calcium und zweiwertiges Eisen mit Oxalsäure aus und bilden Niederschläge. Die Elution selbst findet bei 40 °C statt, sodass die Löslichkeit durch die Abkühlung auf Raumtemperatur weiter sinkt und die Oxalatsalze ausfallen. Magnesium und möglicherweise andere zweiwertige Metalle werden mutmaßlich in die Salzstruktur eingebaut. Diese Unreinheiten machen allerdings weniger als 1 % des Präzipitats aus. Auch die gelbe Färbung des Niederschlags und die räumliche Struktur der Kristalle, die mittels REM gezeigt wurde, weisen auf eine Zuordnung zu Eisen(II)-oxalatdihydrat und Calciumoxalatmonohydrat hin (Abdel-Ghafar et al., 2018).

Die drei detektierten Oxalatsalze sind schlecht wasserlöslich, wobei die Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur von Calciumoxalatmonohydrat (0,098 g/l) über Magnesiumoxalatdihydrat (0,38 g/l) zu Eisen(II)-oxalatdihydrat (0,78 g/l) zunimmt (Ishii und Kazuyoshi, 1991; Perry und Philipps, 1995). Damit folgt die Löslichkeit der Konzentrationsreihenfolge der Kationen in den Eluaten (vgl. Tabelle 4.10).

Die relativ hohe Eisenkonzentration in den Eluaten schließt auch dreiwertigen Eisen mit ein, dessen korrespondierendes Oxalatsalz ( $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) in Wasser löslich ist (Abdel-Ghafar et al., 2019). Da Oxalsäure auch als mildes Reduktionsmittel dient, wird die Eisenfällung durch Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) begünstigt (Verma et al., 2019; Virolainen et al., 2021). Die Reduktion mit anschließender Fällung ist durch Gleichung 4.5 dargestellt. Inwiefern Oxalsäure tatsächlich reduzierend wirkt, ist innerhalb dieser Arbeit nicht feststellbar.



Die vorhergehende HTC-Behandlung begünstigt die Phosphorfreisetzung. Denn durch die HTC wird Phosphat aus einer organischen in eine anorganische Bindungsform und in ortho-Phosphat konvertiert (Huang und Tang, 2016). Durch diese Umwandlung ist Phosphat leichter für den Säureangriff zugänglich. Außerdem muss die Säure nicht zuerst die Biomasse hydrolysisieren, sondern gelangt ohne Abbau von Zellstrukturen und phosphathaltigen Makromolekülen an die zu eluierenden Komponenten.

In Hinblick auf eine mögliche Phosphorrückgewinnung ist bemerkenswert, dass Phosphat nur bei sehr großem Phosphorsäureanteil im Eluenten in das Präzipitat eingebunden wird. So wurde bereits vorgeschlagen, phosphathaltige Säuren durch die Zugabe von Oxalsäure von Eisenverunreinigungen in der Lösung zu befreien (Abdel-Ghafar et al., 2019). Auch nach der Reduktion durch Natriumsilfit findet sich kein phosphorhaltiger Niederschlag. Vivianit wäre durch die Bildung von zweiwertigem Eisen begünstigt (Al-Borno und Tomson, 1994; Wilfert et al., 2018). Allerdings kann der stark saure pH-Wert die Viviantlöslichkeit erhöhen und damit dessen Kristallisation verhindern (Liu et al., 2018).

#### Technische Umsetzbarkeit

Im Folgenden werden die bedeutendsten Schlüsse aus den Ergebnissen zur sauren Elution an Carbonisat im Hinblick auf eine technische Umsetzbarkeit der HTC gezogen.

Die saure Elution ist zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammcarbonisat gut geeignet, erlaubt eine relativ geringe Behandlungszeit und ist mit etablierter Verfahrenstechnik umsetzbar.

Das Carbonisat weist nach der sauren Elution einen höheren Brennwert und eine verbesserte Entwässerbarkeit auf. Damit steigt das energetische Brennstoffpotential des Carbonisats, insbesondere mit einer gründlichen Kuchenwäsche nach der Elution.

Die sequentielle Filtration und Elution ist mit Band- oder Trommelfiltern gut in einem Apparat umsetzbar. Die Durchströmung kann durch Überdruck oder permeatseitiges Vakuum angetrieben werden.

Die Laborergebnisse aus Versuchsreihe FOP legen eine Gesamtbehandlungszeit von ca. 40 min nahe. Kontinuierliche, langsamlaufende Trommelfilter oder Bandfilter sind für eine solche Einsatzzeit geeignet, wobei noch ein Zeitfenster für Kuchenentwässerung und Bandwäsche vorzusehen ist. Ein Kriterium, das weiterer Beachtung bedarf, ist die Auswahl eines passenden Filtermediums. Den Kernanforderungen sind Säurestabilität bis zu einem pH-Wert von 1,0 und eine hohe Verstopfungsresistenz bzw. eine einfache Reinigung.

Die in der Klärschlammverordnung geforderte Phosphorrückgewinnungsquote ist mit einer Elutionszeit von 12–15 min mit einer molaren Säurekonzentration von 0,8 mol/l erreichbar. Bei entsprechendem Prozessdesign ist der Einsatz einer Mischsäure aus Phosphor- und Oxalsäure unproblematisch. Allerdings ist es notwendig, die hier erreichten Effizienzen auch bei der Behandlung von Carbonisaten aus anderem Klärschlamm aufzuzeigen. Insbesondere aluminiumreiche Klärschlamm bedürfen einer genaueren Untersuchung.

Die Ausfällung von zweiwertigem Metalloxalaten begünstigt die Phosphorrückgewinnung, da damit im Zuge der Aufreinigung weniger Kationen entfernt werden müssen. Durch gezielte Reduktion von Eisen(III) zu Eisen(II) kann dieser Effekt noch verstärkt werden.

Die Aufreinigung der Phosphorsäure bedarf einer weiteren Betrachtung. Eine direkte Neutralisation und Ausfällung von Phosphatsalzen ist wegen des damit verbundenen massiven Basenbedarfs nicht empfehlenswert. Die Produktion von Phosphorsäure als Produkt erscheint ein vielversprechenderer Ansatz. Die Oxalsäure kann durch Fällung mit Calcium entfernt werden. Metallische Vereinerung sowie Ammonium können durch Kationenaustauscher aus der Produktsäure entfernt werden. Ähnliche Verfahren eignen sich für auch die Aufreinigung von Eluaten aus Klärschlammmasche (Hanßen et al., 2018; Donatello et al., 2010; Herr, 2020).

Eine alternative Methode zur Entfernung von Oxalsäure aus dem Eluat wäre dessen Kühlung, um damit die Ausfällung von Oxalsäuredihydrat ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) zu erzwingen (Liu et al., 2019).

Das hier angesetzte Säure-Feststoff-Verhältnis von 28 g/g<sub>TM</sub> übersteigt deutlich die 2–20 g/g<sub>TM</sub> aus anderen Studien (Kleemann et al., 2017; Franz, 2008; Atienza-Martínez et al., 2014). Um hohe Kosten infolge des sehr hohen Säurebedarfs zu vermeiden, ist es daher angezeigt, auf Mischsäuren aus Phosphor- und Oxalsäure zurückzugreifen und eine möglichst große interne Säurerezirkulation anzustreben. Ein Gegenstromdesign der sauren Elution kann dazu beitragen, das Säure-Feststoff-Verhältnis ohne Verlust an Elutionseffizienz zu senken.

Die spezifischen Oxalsäureverluste in den Feststoff und den Niederschlag betragen nach Versuchsreihe FOx bei Elution mit 72 g/l Oxalsäure im Eluenten 2,67 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ /g P. Die verbesserte zweite Kuchenwäsche in Versuchsreihe FOP zeigt jedoch, dass eine nachträgliche Kuchenwäsche die maßgeblichen Verluste in das Carbonisat minimieren kann. Um Oxalsäure aus dem Präzipitat rückzugewinnen, ist es nach Liu et al. (2019) möglich, Eisen(II)-oxalatdihydrat in Salzsäure wieder aufzuschließen und durch

#### 4. *Ergebnisse und Interpretation des experimentellen Teils*

Kühlung Oxalsäuredihydrat auszukristallisieren. Für andere Oxalatsalze ist dieses Verfahren aber kaum anwendbar. Überdies bleibt, wie beschrieben, der größere Teil der Verluste im Carbonisat zurück.

Zusammenfassend bietet die sequentielle Filtration und Elution einen vielversprechenden Ansatz für die Rückgewinnung von Phosphorsäure aus Klärschlammcarbonisat. Die technische Umsetzbarkeit muss allerdings noch bewiesen werden.



# 5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

Im folgenden Kapitel werden sowohl die Ergebnisse des kinetischen HTC-Modells als auch der Verfahrensmodellierung der thermischen Klärschlammverwertung mit Phosphorrückgewinnung dargestellt.

## 5.1. Kinetisches HTC-Modell

Die spezifischen Reaktionskonstanten und Aktivierungsenergien der in Tabelle 3.7 aufgeführten Reaktionen, die das HTC-Reaktionsmodell bilden, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Aus den Aktivierungsenergien  $EA_i$  geht die Temperaturabhängigkeit hervor. Die Umrechnung des präexponentiellen Faktors von der modifizierten Form  $k_{0,i}^*$  in die ursprüngliche Formulierung  $k_{0,i}$  erfolgt nach Gleichung 3.36. Der Exponent 0,2 der Zeitdimension folgt aus der Substitution der Zeitskala (siehe Seite 58). Die Ordnung der Recarbonisierungsreaktionen  $n'$  ist auf 1,5136 bestimmt.

### 5.1.1. Demonstration des kinetischen Modells

Zur Veranschaulichung des Reaktionssystems ist in Abbildung 5.1 der zeitabhängige Verlauf der Massengehalte in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur dargestellt. Um eine konstante Bezugsbasis zu gewähren, beziehen sich die Gehalte auf ursprüngliche Gesamtfeuchtsubstanz. Als Ausgangszusammensetzung des Klärschlammes liegen die Angaben der Tabelle 3.17 zugrunde, jedoch mit einem Anfangstrockensubstanzgehalt von 25 %<sub>FM</sub>.

Mit Ausnahme von in der gelösten Organik gebundenem Stickstoff  $N_L$  und Sauerstoff  $O_L$  ist für alle Komponenten eine monotone Zeitabhängigkeit festzustellen. Die Steigerung des Umsatzes infolge höherer Reaktionsintensität, also Steigerung der Temperatur und der Reaktionszeit, ist deutlich erkennbar.

Die stärkste Veränderung erfährt der Feststoff durch die intensive Abspaltung von Sauerstoff  $O_S$ . Temperaturabhängig wird der Sauerstoffgehalt bei der maximal dargestellten Reaktionszeit von 5 h von 50 g/kg<sub>FM</sub> auf 5,7–27,8 g/kg<sub>FM</sub> reduziert. Dies entspricht einer Sauerstoffausbeute im Feststoff von 11,5–55,6 %. Der Kohlenstoffgehalt im Feststoff  $C_S$  fällt nach fünf Stunden temperaturabhängig auf 52–88 % des Anfangswerts von 75 g/kg<sub>FM</sub>. Der Anteil des als  $CO_2$  in die Gasphase konvertierten Feststoffkohlenstoffs steigt mit höherer Temperatur von 0,4 auf 7,5 %. Ein deutlich größerer Anteil von 11,6–40,4 % geht in die Flüssigphase ( $C_L$ ) über. Der im Feststoff gebundene Stickstoff  $N_S$  wird im Modell auf 53,7–66,8 % der anfangs 10 g/kg<sub>FM</sub> reduziert. Der Anteil gelösten Stickstoffs  $N_L$  bleibt annähernd konstant, da durch die Steigerung der Reaktionstemperatur vornehmlich mehr Ammoniak generiert wird.

Bezogen auf die organische Trockensubstanz sinkt der Sauerstoffgehalt auf 119–249 g/kg<sub>oTM</sub> und verteilt sich auf gelösten Sauerstoff,  $CO_2$  und Wasser. Der gelöste Sauerstoffgehalt steigt infolge der

5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

Tabelle 5.1.: Reaktionskonstanten und Aktivierungsenergien nach Gleichung 3.35 und 3.36

Reaktionsgleichung	$k_{0,i}^*$ $\text{mol}^{n_i}/\text{s}^{0,2}$	$k_{0,i}$ $10^{-6}\text{mol}^{n_i}/\text{s}^{0,2}$	$EA_i$ $\text{J}/(\text{mol K})$	$n'$ –
Decarboxylierung				
$C_S + 2O_S \rightarrow CO_2$	0,016	1,08	44294	
$C_L + 2O_L \rightarrow CO_2$	0,349	156,69	35456	
Dehydroxylierung				
$2H_S + O_S \rightarrow H_2O$	0,089	1227,46	19689	
$2H_L + O_L \rightarrow H_2O$	0,064	138,25	28231	
Deammonisierung				
$N_S + 2H_2O \rightarrow NH_3 + H_S + 2O_S$	0,056	0,18	58307	
$N_L + 2H_2O \rightarrow NH_3 + H_L + 2O_L$	0,075	3,70	45606	
Lösung				
$C_S \rightarrow C_L$	0,111	25,37	38560	
$H_S \rightarrow H_L$	0,066	1,73	48516	
$N_S + H_2O \rightarrow N_L + H_L + H_S + O_S$	0,290	1092,11	25676	
$O_S + H_2O \rightarrow H_L + H_S + 2O_L$	0,144	0,57	57213	
Carbonisierung				
$C_L \rightarrow C_S$	0,030	15,70	34721	1,5136
$H_L \rightarrow H_S$	0,000	2,15	14867	1,5136
$N_L \rightarrow N_S$	0,788	32040,92	14731	1,5136
$O_L \rightarrow O_S$	0,110	206,03	28877	1,5136

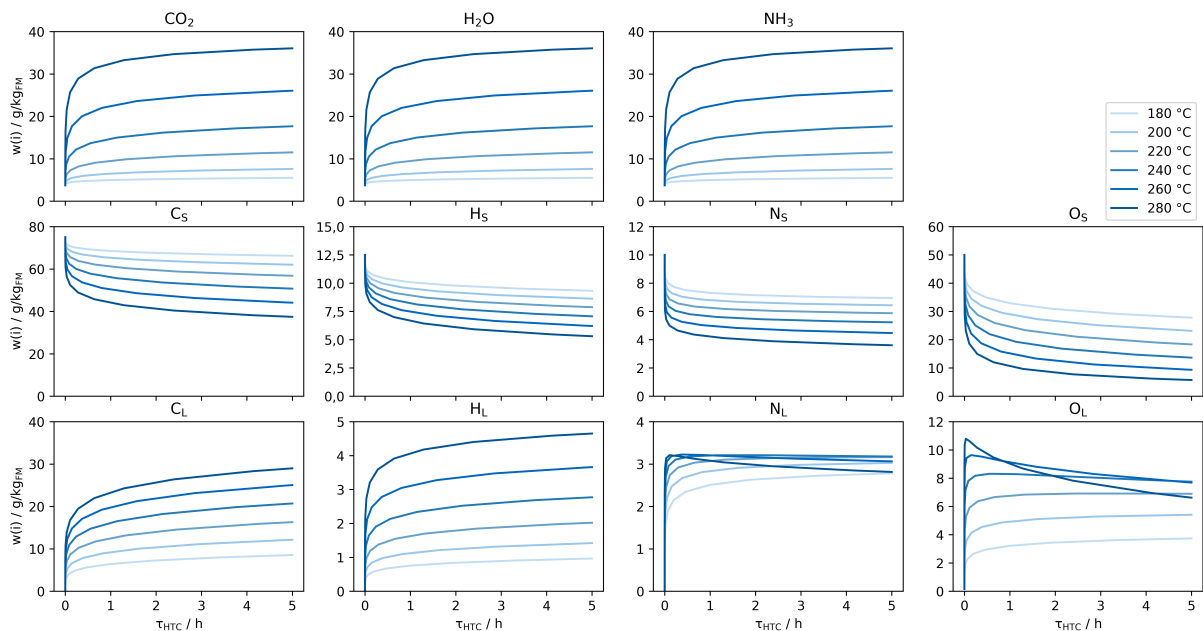


Abbildung 5.1.: Temperatur- und zeitabhängige Änderung der Massenanteile der betrachteten Komponenten der Elemente C, H, N und O mit einem Vergleichssubstrat gemäß Tabelle 3.17 als Ausgangsbasis nach dem kinetischen Modell

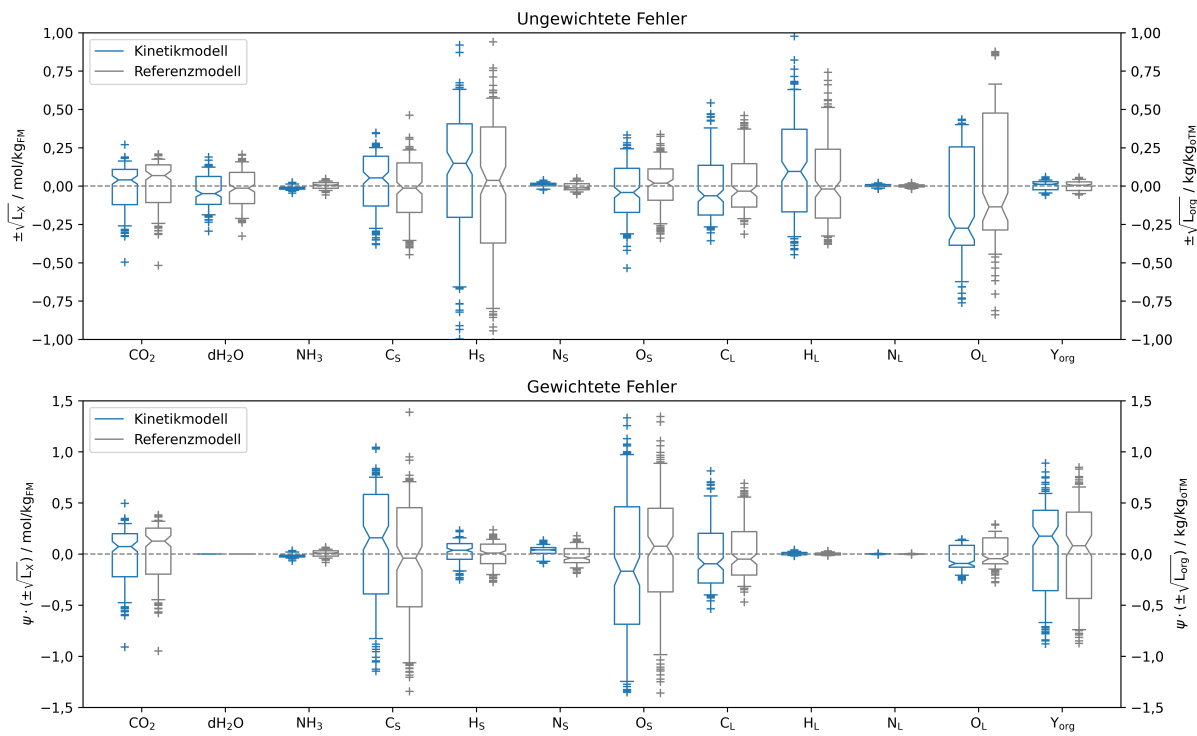


Abbildung 5.2.: Huber-Verlustfunktion mit Berücksichtigung des Vorzeichens mit und ohne Gewichtungsfaktor  $\psi$ ; blau: Kinetikmodell, grau: Referenzmodell; oben: der Gehalte, unten: mit Gewichtung; Linie in Box: Median, Box: Abgrenzung des zweiten und dritten Quartils, Whisker- Intervall von 5–95 %

Hydrolyse im Feststoff zu Reaktionsbeginn stark an und fällt nach ca. 30 min bei höherer Temperatur wieder ab. Dies charakterisiert die weitere Zersetzung des Feststoffs bei gleichzeitiger Decarboxylierung und Dehydratisierung der gelösten, organischen Fraktion.

### 5.1.2. Modellgüte

Aus dem T-Test des Kinetikmodells zeigt sich auf einem Signifikanzniveau von 0,95 keine signifikante Verbesserung gegenüber des Referenzmodells. Der Vergleich der beiden Modelle anhand des Bestimmtheitsgrads  $R^2$  und des angepassten Bestimmtheitsgrads  $R_{\text{ang}}^2$  liefert als Werte 0,27 und 0,09. Dies zeigt eine geringfügig bessere Anpassung durch das Kinetikmodell im Vergleich zum Referenzmodell.

Der Modellgüte  $\sigma_{\text{Mod}}$  nach Gleichung 3.44 beträgt 0,2111. Der Wert  $\sigma_{\text{Mod}}$  nimmt mit besserer Übereinstimmung der gewichteten Werte der Endgehalte und der organischen Ausbeute der Versuchsdaten und des Modells ab. Im Referenzmodell ist die Modellgüte mit  $\sigma_{\text{Ref}} = 0,2114$  geringfügig größer. Die Modellgüte ohne angenommene Konversion beträgt 1,7399. Dementsprechend bildet das kinetische HTC-Modell eine ähnlich gute Vorhersage wie das Referenzmodell.

Der Einfluss der einzelnen Komponenten auf die Gesamtmodellgüte ist aus Abbildung 5.2 ersichtlich. Die größten Abweichungen ohne Berücksichtigung der Gewichtungsfaktoren finden sich für die Vorhersage des molaren Feststoffgehalts von Wasserstoff ( $H_S$ ) und Sauerstoff in der gelösten Phase ( $O_L$ ). Die Gewichtung verschiebt den Einfluss zu größerer Auswirkung von Kohlenstoff in fester und gelöster Phase ( $C_S$ ,  $C_L$ ) sowie Sauerstoff und Wasserstoff im Feststoff ( $O_S$ ,  $H_S$ ). Der Einfluss der kleinen Moleküle  $CO_2$

## 5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

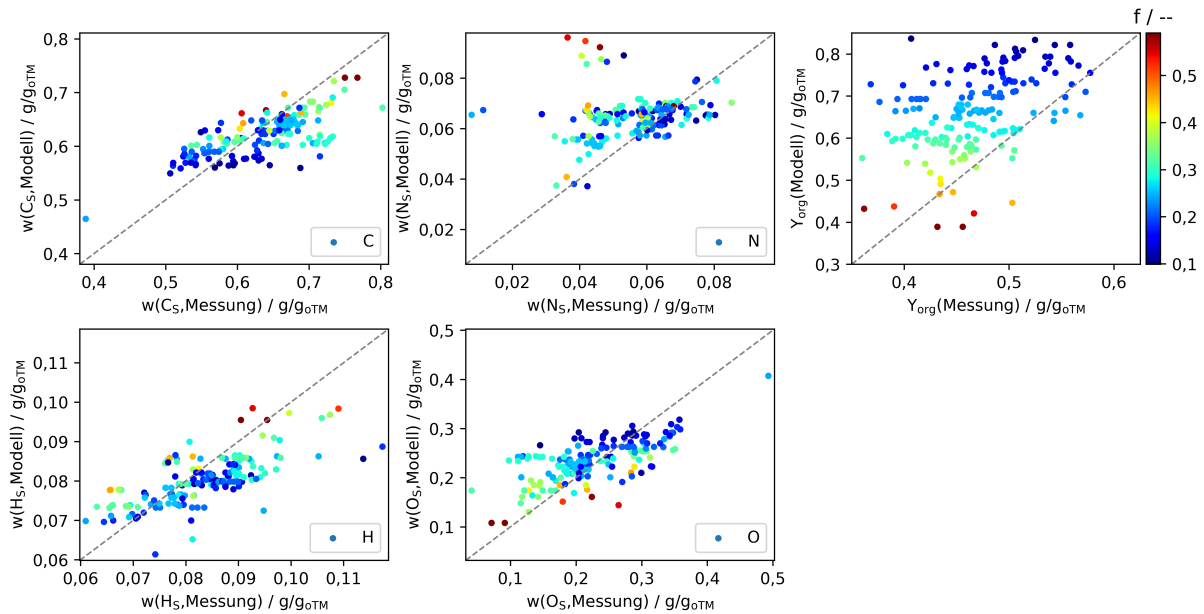


Abbildung 5.3.: Massenanteile der organischen Elemente ohne Schwefel ( $w(i)$ ) und gesamte organische Ausbeute  $Y_{org}$  im Vergleich von Modell- und Realdaten; Farbskalierung: Reaktionsintensität

und Ammoniak bleibt eher gering. Durch die Gewichtung wird der Einfluss der organischen Ausbeute auf die Berechnung der Modellgüte deutlich erhöht.

Eine weitere Darstellung zur Bewertung der Modellqualität liefert Abbildung 5.3. Darin sind die berechneten Feststoffgehalte für die organischen Elemente ohne Schwefel  $w(i, Modell)$  sowie organische Ausbeute  $Y_{org}(Modell)$  gezeigt und gegen die experimentellen Werte ( $w(i, Messung)$ ,  $Y_{org}(Messung)$ ) aller 172 berücksichtigten Versuche dargestellt. Farblich markiert ist zudem die Reaktionsintensität  $f$ , bei der die Versuche durchgeführt wurden. Bei einer idealen Anpassung liegen sämtliche Werte auf der gestrichelt eingezeichneten Diagonalen.

Der vorhergesagte Kohlenstoffgehalt  $w(C_s, Modell)$  liegt mit Ausnahme eines Datenpunkts aus Escala et al. (2013) zwischen 0,55 und 0,72  $g/g_{oTM}$  und nimmt mit der Reaktionsintensität zu. Das Modell prognostiziert im allgemeinen ähnliche Resultate wie durch die Versuche ermittelt, bei geringeren Reaktionsintensitäten wird allerdings der Kohlenstoffanteil in der Organik teilweise um bis zu 0,13  $g/g_{oTM}$  unterschätzt.

Der Massenanteil an Wasserstoff folgt sowohl in der Modellierung als auch den Experimenten einem leicht steigenden Trend mit höherer Reaktionsintensität. Der Wasserstoffgehalt bewegt sich im Bereich von 0,06–0,11  $g/g_{oTM}$  mit zwei stärkeren Ausreißern, die sich auf die Resultate von Peng et al. (2016) beziehen. Die Standardabweichung liegt bei 0,008  $g/g_{oTM}$  und im Mittel sind die modellierten etwas geringer als der experimentellen Resultate.

Der Stickstoffgehalt des Carbonisats nach Modellierung korreliert nicht signifikant mit den Messdaten. Durch das Modell wird ohne erkennbare Abhängigkeit von der Reaktionsintensität ein Stickstoffgehalt um etwa 0,06  $g/g_{oTM}$  prognostiziert, während die experimentellen Resultate deutlich weiter streuen.

Beim Sauerstoffgehalt ist sowohl bei den experimentellen als auch modellierten Werten eine breites Spektrum von 0,04–0,36  $g/g_{oTM}$  mit einem Ausreißer ((Escala et al., 2013) erkennbar, wobei der

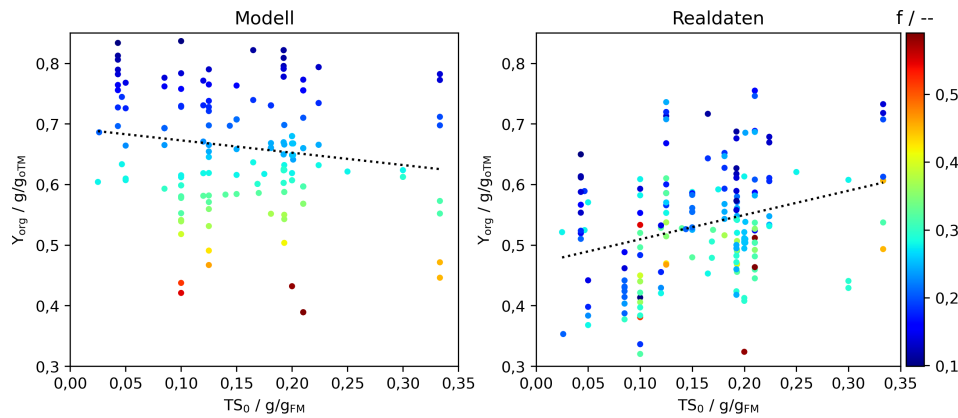


Abbildung 5.4.: Organische Feststoffausbeute in Abhängigkeit des Anfangstrockensubstanzgehalts  $TS_0$  für das Kinetikmodell und Realdaten; Farbskalierung: Reaktionsintensität; gestrichelte Linie: lineare Regression

modellierter Sauerstoffgehalt meist unter  $0,32 \text{ g/g}_{\text{oTM}}$  bleibt. Weiterhin zeigt sich die Reduktion des Sauerstoffgehalts mit höherer Reaktionsintensität sowohl bei den experimentellen als auch modellierten Werten. Die Standardabweichung zwischen modellierten und experimentellen Daten beträgt  $0,053 \text{ g/g}_{\text{oTM}}$  und legt die verhältnismäßig große Abweichung bei Sauerstoff dar.

Es ist zu erkennen, dass die organische Feststoffausbeute  $Y_{\text{org}}$  teilweise deutlich überschätzt wird. Insbesondere bei geringer Reaktionsintensität ( $f < 0,25$ ) liefert das Kinetikmodell hohe Ausbeuten von  $0,6$  bis  $0,8 \text{ g/g}_{\text{oTM}}$ , während die gemessenen Ausbeuten bei  $0,32$ – $0,75 \text{ g/g}_{\text{oTM}}$  rangieren. Die größte Abweichung findet sich wiederum zu den Daten von Peng et al. (2016).

Teilweise sind die Abweichungen mit der unzureichenden Beschreibung der Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration erklärbar. Wie in Abbildung 5.4 erkennbar ist, nimmt die organische Feststoffausbeute mit höherer Konzentration zu. In der Modellierung ist aber ein gegenläufiger Trend erkennbar. Die Ergebnisse der linearen Regressionen für die Modell- und die Versuchswerte, gezeigt durch die punktierte Linie, nähern sich bei großen Feststoffgehalten einander an. Offensichtlich hydrolysiert bei geringer Feststoffkonzentration ein größerer Teil der Organik, was sich auch bei der geringer Reaktionsintensität auswirkt. Durch Anstieg der Feststofffracht werden andere Reaktionen, die nicht zur Lösung von Organik führen, begünstigt und damit die Feststoffausbeute erhöht.

Die Modellierung von Experimenten mit expliziter Variation von  $TS_0$  zeigt diese negative Korrelation von Trockensubstanzgehalt zu organischer Feststoffausbeute nicht. In Übereinstimmung mit den Versuchsdaten aus Versuchsreihe HTS sowie Ohlert (2015) und Aragón-Briceño et al. (2020) zeigt die Modellierung eine leichte Zunahme mit steigendem Trockensubstanzgehalt des Substrats, allerdings auf erhöhtem Niveau (siehe Abbildung A.4). Die Reaktionsintensitäten liegen dabei zwischen  $0,27$  und  $0,32$ . Somit werden durch diese Untersuchungen geringe Reaktionsintensitäten nicht abgedeckt. Dementsprechend ist die Überschätzung der organischen Ausbeute durch das Modell vor allem aus ungenügender Datenanpassung bei geringer Reaktionsintensität zurückzuführen und keine intrinsische Folge des kinetischen Modells.

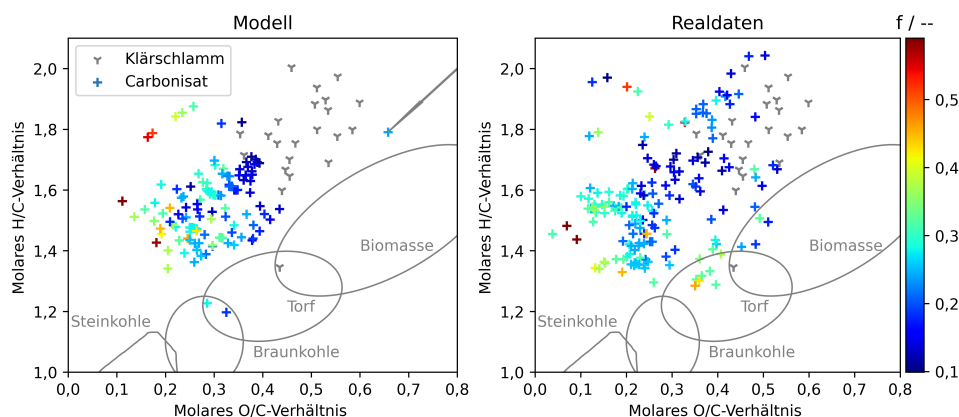


Abbildung 5.5.: Inkohlungsdiagramm nach van Krevelen und Schuyer (1957) für die modellierte und experimentellen Carbonisatzusammensetzung

### 5.1.3. Inkohlungsdiagramm

Der Fortschritt der Inkohlung durch die HTC ist in Abbildung 5.5 in Form eines van-Krevelen-Diagramms dargestellt. Die Farbskalierung gibt die Reaktionsintensität nach Gleichung 2.5 wieder. Der Klärschlamm, bei dem es sich vorwiegend um Faulschlamm handelt, weist ein anfängliches O/C-Verhältnis von 0,3 – 0,6 mol/mol und ein H/C-Verhältnis von 1,6 – 2,0 mol/mol auf. Ein Ausreißer mit O/C = 1,00 mol/mol und H/C = 2,29 mol/mol aus Escala et al. (2013) ist nicht durch die Abbildung abgedeckt.

Die Verschiebung zu geringeren H/C- und O/C-Verhältnissen beschreibt die relative Reduktion von Sauerstoff und Wasserstoff im Feststoff und findet sich in beiden Auftragungen. Die Realdaten sind deutlich weiter als die Modelldaten gestreut.

Gegenüber konventioneller Biomasse weist Klärschlamm höhere H/C-Verhältnisse aus. Der durch Ulbrich (2019) gegebene Bereich von Biomasse liegt bei einem O/C-Verhältnis von 0,45 – 0,6 mol/mol und einem H/C-Verhältnis von 1,2 – 1,6 mol/mol. Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in den untersuchten Klärschlämmen rangiert bei gleichem O/C-Verhältnis zwischen 1,6 und 2,0, daher liegen die Klärschlamm-Datenpunkte im van-Krevelen-Diagramm über dem typischen Bereich für Biomasse. Zwei Ausnahmen bilden der Faulschlamm nach Aragón-Briceño et al. (2017), der im Bereich von Biomasse liegt und der erwähnte Ausreißer nach Escala et al. (2013).

Die relative Veränderung der Zusammensetzung deckt sich somit in den Mess- als auch in den Modelldaten mit der Inkohlung, jedoch auf einem höheren Niveau des H/C-Verhältnisses. Damit bleibt das höhere H/C-Verhältnis im Carbonisat auch nach der HTC gegenüber anderen Materialien, wie etwa Torf oder Braunkohle, erhalten.

Es ist weiter zu erkennen, dass dem Modell nach auch eine geringe Reaktionsintensität  $f$  im Bereich von 0,1 – 0,2 zu einer signifikanten Konversion des Klärschlammes führt. Dies zeigt sich darin, dass fast alle Datenpunkte für das Carbonisat ein O/C-Verhältnis unter 0,4 mol/mol in der Modellierung aufweisen. Die führt zu einer relativ sauberen Trennung der Datenpunkte für Klärschlamm und Carbonisat im Inkohlungsdiagramm. In den Realdaten werden hingegen für zahlreiche Carbonisate aus HTC mit niedriger Reaktionsintensität auch höhere O/C-Verhältnisse im Bereich von 0,4 – 0,55 mol/mol bestimmt. Demzufolge kann durch das Modell bei geringer Reaktionsintensität der Einfluss der HTC auf die

Feststoffzusammensetzung überschätzt werden.

Auffallend ist weiter, dass das Modell nicht durch Störeffekte innerhalb einer Versuchsreihe beeinflusst ist und strikt der Inkohlung mit Decarboxylierung und Dehydratation folgt. So sind die Datenpunkte nach Peng et al. (2016) im oberen linken Bereich klar erkennbar, weil das Ausgangsmaterial gegenüber den anderen Experimenten ein deutlich höheres H/C-Verhältnis aufweist (Datenpunkt bei  $O/C = 0,46$  mol/mol und  $H/C = 2,00$  mol/mol). In den Modelldaten bilden die Carbonisatpunkte eine klare Linie, die mit steigender Reaktionsintensität vom Koordinatenpunkt  $0,26/1,87$  zu  $0,16/1,77$  führt (gegeben durch das molare O/C- und H/C-Verhältnis). Die experimentellen Daten liegen auch in dieser Größenordnung, wobei keine solche klare Tendenz auszumachen ist.

## 5.2. Vergleich der drei Verfahrensszenarien

Die Auswirkungen der HTC und Phosphorrückgewinnung mittels saurer Elution im Kontext einer industriellen Anlage werden innerhalb dieser Arbeit durch die drei Szenarien herausgearbeitet, die in Abschnitt 3.2.3 beschrieben sind. Der Vergleich der Szenarien unter Berücksichtigung der im Modell getroffenen Annahmen erfolgt sowohl auf stofflicher als auch auf energetischer Basis. Darüber hinaus wird der Einfluss einzelner Parameter der HTC auf das Gesamtsystem herausgearbeitet. Die Ergebnisse dieser Betrachtungen sind im Folgenden beschrieben.

### 5.2.1. Massenbilanzvergleich

In Tabelle 5.2 sind alle Eingangsmassenströme der drei Szenarien zusammengefasst. Demgegenüber stehen die Produktströme aus Tabelle 5.3.

In allen Szenarien wird als Ausgangsmaterial ein Massenstrom von  $10,0$  kg/s feuchtem Klärschlamm (SS\_01) angenommen. Die Einsatzmenge an Polyacrylamid als Flockungshilfsmittel Poly\_01 der Entwässerung und die abgeführte Strom Zentrat der Schlammentwässerung PL\_02 ist für alle drei Szenarien identisch. Zur weiteren Verarbeitung verbleibt  $1,906$  kg/s entwässerter Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von  $0,26$  g/g<sub>FM</sub>.

In allen drei Szenarien ist die Zufuhr von Verbrennungsluft notwendig (Air\_33a, Air\_33b bzw. Air\_26a, Air\_26b). Im Szenario 2 ohne HTC ist der Luftmassenstrom mit  $3,41$  kg/s etwas größer als in den beiden Szenarien mit vorgeschalteter HTC ( $2,71$  und  $2,94$  kg/s). Die HTC reduziert die organische Brennstoffmenge und senkt damit den Bedarf an Verbrennungsluft bei gleichem Luftverhältnis.

Auch für die aus der Vergärung des Carbonisats resultierende Biogasproduktion ist Verbrennungsluft (Air\_25) notwendig. In Szenario ist dieser Strom mit  $0,151$  kg/s um mehr als  $50\%$  größer als in Szenario 3.

Zur Entschwefelung des Rauchgases nach der Verbrennung wird wässriges Calciumcarbonat verwendet, das durch den Strom Abs\_38 im Modell dargestellt wird. Den größten Bedarf weist hier Szenario 2 mit  $0,398$  kg/s auf. Infolge des Übergangs von Schwefel in die flüssige Phase innerhalb der HTC nimmt dem Modell nach der Aufwand für die Rauchgasentschwefelung ab und es folgt damit ein geringerer Massenstrom von Abs\_38.

Der Spülwasserbedarf liegt in Szenario 2 und 3 bei ca.  $1,11$  kg/s. Dieser Bedarf folgt aus der Küchenwäsche nach der sauren Elution (WW\_44) sowie dem Spülen der Ionenaustauscher (WW\_48, WW\_52)

der Säureaufreinigung. In Szenario 1 ist der Waschwasserbedarf mit 3,43 kg/s etwa dreimal so hoch. Dies folgt aus dem zusätzlichen Waschschrift zwischen Filtration und Elution des Carbonisats (WW\_11) und dem größeren Waschwasserbedarf nach der sauren Elution (WW\_13).

Der Produktstrom der konzentrierten Phosphorsäure ist in allen drei Szenarien bei etwa 0,065 kg/s. Der rezirkulierte Säurestrom ist deutlich größer. Bei saurer Elution aus der Asche nach Szenario 2 und 3 werden nur etwa 43–45 % der Massenstroms aus Szenario 1 rezirkuliert. Der Massenstrom der Elutionssäure wurde anhand des Massenverhältnisses von Eluent zu Feststoff zu 15 g/g<sub>TM</sub> festgelegt. Aufgrund des größeren Massenstroms an Carbonisat im Vergleich zur Asche ist dementsprechend auch der Säuremassenstrom größer.

Auch der Bedarf an frischer Säure bei saurer Elution aus dem Carbonisat ist größer. Dabei werden 0,060 kg/s Oxalsäuredihydrat benötigt (Acid\_17a), während bei Elution aus der Asche nur 0,015 kg/s Schwefelsäure benötigt werden (Acid\_49a). Der höhere Frischsäurebedarf aus Szenario 1 resultiert aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der Eluenten. In Szenario 1 wird ein Säuregemisch mit jeweils 0,4 mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kg und 0,4 mol H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/kg verwendet. Bei den anderen beiden Szenarien besteht das Säuregemisch aus 0,2 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg bei 0,6 mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kg. Innerhalb der Aufreinigung der Produktphosphorsäure wird aus einem Teilstrom die zweite Säure jeweils durch Fällung und Ionenaustausch entfernt, um die Phosphorsäurereinheit zu erhöhen. Aufgrund des ungünstigeren molaren Verhältnisses wird auf diese Weise mehr Oxalsäure in Szenario 1 aus dem System ausgeschleust als Schwefelsäure in den Szenarien 2 und 3. Die Ausfällung von Oxalsäure liefert mit 0,067 kg/s Feststoff (Sol\_19) den elffachen Massenstrom wie die Sulfatfällung der beiden anderen Szenarien (Sol\_46).

Die Prozesswasserfermentation mit Biogasnutzung in Szenario 3 generiert 0,683 kg/s flüssigen Gärrest (PL\_25) und 0,112 kg/s Abgas (Gas\_26). In Szenario 1 werden aus dem gleichen Prozess 1,614 kg/s Gärrest und 0,683 kg/s Abgas erzeugt. Im Letzteren wird zusätzlich organisch belastetes Waschwasser aus der Kuchenwäsche in die Faulung geführt, was die größere Gärrestmenge erklärt.

Der geringere Anstieg der Abgasmenge des BHKWs im Vergleich zur Gärrestmenge in Szenario 1 folgt aus der geringeren organischen Konzentration des Biogassubstrats. Das unverdünnte Prozesswasser der HTC, das in beiden Szenarien genutzt wird, weist einen CSB von etwa 90,5 g/l<sub>FM</sub> auf. Die verdünnten Waschwässer WW\_11 und PL\_23 in Szenario 1 bringen mit 45,0 und 16,9 g/l<sub>FM</sub> CSB eine deutlich geringere organische Fracht mit. Durch die Waschwasserströme wird die Biogasproduktion von 0,014 kg/s auf 0,021 kg/s um 49 % gesteigert. Der Massenanteil von Methan ist 0,41 g/g bzw. 0,40 g/g (66 Vol.-%, 65 Vol.-%) in Szenario 1 und 2 und somit nahezu identisch. Die Abgasmenge skaliert entsprechend mit der Brennstoffzufuhr.

### 5.2.2. Gasförmige Schadstoffemissionen

Zur Bewertung der Emissionen über das Rauchgas werden die Grenzwerte nach 17. BimSchV herangezogen, die für Klärschlammverbrennungsanlagen relevant sind. Tabelle 5.4 stellt die Gasemissionen bei einem Referenzsauerstoffgehalt von 11 Vol.-% den Grenzwerten gegenüber.

Im Verbrennungsmodell sind keine Ammoniakemissionen berücksichtigt, so dass auch keine entsprechenden Emissionen ermittelt werden können. Die Kohlenstoffmonoxidemissionen liegen mit 445–457 mg/m<sup>3</sup> deutlich über dem entsprechenden Grenzwert. Auch die Schwefeldioxidemissionen von 133–



Tabelle 5.2.: Eigehende Ströme der Verfahrensszenarien

Komponente	Szenario 1		Szenario 2		Szenario 3		Verwendung
	Strom	kg/s	Strom	kg/s	Strom	kg/s	
Klärschlamm, feucht	SS_01	10,0	SS_01	10,0	SS_01	10,0	
Polyacrylamid, pur	Poly_01	0,006	Poly_01	0,006	Poly_01	0,006	Flockungshilfsmittel
Calciumhydroxidlösung, 0,5 mol/l	Abs_38	0,298	Abs_38	0,398	Abs_38	0,332	Rauchgasentschwefelung
Calciumhydroxid, pur	Sol_18	0,027	Sol_50	0,004	Sol_50	0,004	Nebenproduktfällung
Elutionssäure	Acid_12	5,642	Acid_41	2,951	Acid_41	2,857	Aus Rezirkulation
Salzsäure, 2,74 mol/kg	Reg_16	0,372	Reg_48	0,375	Reg_48	0,364	Ionenaustauscher Rezirkulat
Salzsäure, 2,74 mol/kg	Reg_20	0,077	Reg_52	0,110	Reg_52	0,108	Ionenaustauscher Produkt
Oxalsäuredihydrat, pur	Acid_17a	0,061					Frischer Eluent
Schwefelsäure, 0,96 g/g			Acid_49a	0,013	Acid_49a	0,013	Frischer Eluent
Washwasser	WW_11	1,114					Wäsche vor Elution
Washwasser	WW_13	1,637	WW_44	0,361	WW_44	0,350	Wäsche nach Elution
Washwasser	WW_16	0,601	WW_48	0,606	WW_48	0,588	Ionenaustauscher Rezirkulat
Washwasser	WW_20	0,122	WW_52	0,178	WW_52	0,174	Ionenaustauscher Produkt
Luft	Air_33a	0,625	Air_26a	0,787	Air_33a	0,673	Primärluft
Luft	Air_33b	2,082	Air_26b	2,623	Air_33b	2,243	Sekundärluft
Luft	Air_25	0,151	Air_25		Air_25	0,094	BHKW-Luft

Tabelle 5.3.: Ausgehende Ströme der Verfahrensszenarien

Komponente	Szenario 1		Szenario 2		Szenario 3		Verwendung/Erklärung
	kg/s		kg/s		kg/s		
Produktsäure	Acid_22	0,068	Acid_54	0,065	Acid_54	0,064	
Rezyklierte Elutionssäure	Acid_18	5,642	Acid_50	2,951	Acid_50	2,857	wird rezykliert
Regenerationslösung	Reg_17	0,393	Reg_49	0,394	Reg_49	0,381	Ionenaustauscher Rezyklat
Regenerationslösung	Reg_21	0,080	Reg_53	0,115	Reg_53	0,113	Ionenaustauscher Produkt
Calciumsulfatlösung	Abs_39	0,307	Abs_39	0,409	Abs_39	0,342	Rauchgasentschwefelung
Niederschlag	Sol_15	0,012	Sol_46	0,015	Sol_46	0,015	Autogener Niederschlag
Niederschlag	Sol_19	0,054	Sol_51	0,006	Sol_51	0,006	Nebenproduktfällung
Entwässerungszentrat	PL_02	8,100	PL_02	8,100	PL_02	8,100	aus Klärschlamm
Gärrest	PL_25	1,868	PL_25		PL_25	0,676	
HTC-Gas	Gas_08a	0,062			Gas_08a	0,062	1. Entspannung
Brüden	Gas_09a	0,200			Gas_09a	0,204	2. Entspannung
Brüden	Gas_10a	0,195			Gas_10a	0,199	3. Entspannung
Brüden	Gas_18	1,169	Gas_50	0,285	Gas_50	0,269	Einengung Rezi-Säure
Brüden	Gas_22	1,190	Gas_54	0,711	Gas_54	0,697	Einengung Produktsäure
Brüden			Gas_27b	1,198			Aus Klärschlamm Trocknung
Asche	Ash_35	0,060					Kessel
Asche	Ash_36	0,059					E-Filter
Asche	Ash_37	0,001					Tuchfilter
Abgas	Gas_20	0,000	Ash_45	0,253	Ash_45	0,245	Nach Elution
Abgas	Gas_26	0,171	Gas_52	0,000	Gas_52	0,000	CO2 aus Fällung
Abgas	Offgas_41	3,184	Offgas_41	3,910	Offgas_41	3,460	BHKW-Abgas
							Verbrennungsgas

Tabelle 5.4.: Schadstoffemissionen der Rauchgase der drei Szenarien, bezogen auf die 17. BimschV. Bezug auf 11 % Restsauerstoff, trockenes Abgas bei 0 °C und 1,013 bar.

		Grenzwert	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
CO	mg/m <sup>3</sup>	50	445	457	448
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	150	68	79	66
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	50	133	143	140

143 mg/l überschreiten den gesetzlichen Grenzwert. Die Stickoxidemissionen, angegeben als NO<sub>x</sub>, halten den Grenzwert ein.

Zum Verständnis dieser Berechnungsergebnisse muss die Modellierung der Gasemissionen berücksichtigt werden. Für die Kohlenmonoxidemissionen wird angenommen, dass Brennstoff-Kohlenstoff vollständig in CO und CO<sub>2</sub> umgesetzt wird. Ein unvollständiger Ausbrand und ein Verbleib von Kohlenstoff in der Asche ist nicht vorgesehen. Eine unvollständige Verbrennung wird durch eine vom Luftverhältnis abhängige Kennzahl beschrieben. Mit dem Luftverhältnis von 1,7 ergibt sich eine Konversion zu CO<sub>2</sub> zu 99,7 %. Der restliche Kohlenstoff von 0,3 % wird als Kohlenmonoxid angenommen. Eine Nachoxidation von Kohlenmonoxid ist nicht implementiert.

Die Berechnungen der Schwefel- und Stickoxidemissionen sind ebenfalls einfach gehalten. Der organisch gebundene Schwefel wird vollständig zu SO<sub>2</sub> umgesetzt. Der alkalische Gaswäscher entfernt diese Schwefelemissionen zu 95 %. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen werden basierend auf der Brennstoffzusammensetzung abgeschätzt. Es wird angenommen, dass 0,5 % der Brennstoff-Stickstoffs als NO gasförmig emittiert wird. Der restliche Stickstoff wird als Inertgas N<sub>2</sub> emittiert.

Für keines der Gase wird angenommen, dass durch die Rauchgasrezirkulation eine weitere Konversion stattfindet. Das heißt beispielsweise, dass rezirkuliertes CO unverändert wieder in das Rauchgas eintritt. Damit erhöht die Rauchgasrezirkulation die Schadstoffkonzentrationen weiter.

Die resultierenden Emissionen folgen demnach in erster Linie aus der Brennstoffzusammensetzung, der Rauchgasrezirkulation und der notwendigen Luftzufuhr. Die HTC führt zu einer veränderten Brennstoffzusammensetzung und damit offensichtlich zu geringfügiger Reduktion der damit verbundenen Emissionen. Aufgrund der Vereinfachungen ist eine Übertragung der Resultate auf den Realfall nicht zulässig.

### 5.2.3. Niederschlagsanalyse

Es treten je Szenario zwei Ströme Niederschlags aus den sauren Eluaten auf. Der primäre Niederschlag (Sol\_15 bzw. Sol\_46) folgt aus der Übersättigung des Eluats infolge der Lösung multivalenter Kationen. Der sekundäre Niederschlag (Sol\_19 bzw. Sol\_51) folgt aus der Entfernung von Oxalat bzw. Sulfat aus der Produktsäure durch Zugabe von Calciumhydroxid. Die berechneten Zusammensetzungen und Massenströme dieser Salze sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Die dominante Phase des primären Niederschlags Sol\_15 in Szenario 1 ist das Eisen(II)-oxalatsalz, mit Anteilen weiterer zweiwertiger Oxalatsalze. Das sekundäre Präzipitat Sol\_19 besteht infolge der Calciumhydroxid-Zugabe vor allem aus Calciumoxalathydrat. Im zweiten Niederschlag nimmt das Eisenoxalatsalz noch 6,34 % des Masse an.

Tabelle 5.5.: Massenströme der Präzipitate; Primärer Niederschlag: Sol\_15, Sol\_46; sekundärer Niederschlag: Sol\_19, Sol\_51

	Einheit	Szenario 1		Szenario 2		Szenario 3	
		Sol_15	Sol_19	Sol_46	Sol_51	Sol_46	Sol_51
Strom	kg/s	0,012	0,054	0,015	0,007	0,015	0,007
MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	g/100 g	0,00	0,75				
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	g/100 g	26,93	92,43				
MnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	g/100 g	3,61	0,20				
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	g/100 g	69,43	6,60				
CaSO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	g/100 g	0,00	0,02	100,00	100,00	100,00	100,00

Die verstärkte Bildung anderer Oxalatsalze als Eisen(II)-oxalatdihydrat bei geringerer Oxalkonzentration zeigt sich auch im experimentellen Teil dieser Arbeit. Wie in Abbildung A.5 dargestellt nimmt mit geringerer Oxalsäurekonzentration im Eluat der Eisenanteil im Niederschlag ab. Das Eisenoxalatsalz ist etwas besser in Wasser löslich als Calciumoxalat und Manganoxalat, sodass hierfür die Bildung der anderen Salze begünstigt wird (siehe auch Abschnitt 4.4.4).

Durch den ersten Fällungsschritt in Szenario 1 wird 26 % des Calciums im Eluat als Niederschlag abgetrennt. Durch die Zugabe von Calciumhydroxid (Sol\_18) in der zweiten Fällungsstufe zur Entfernung von Oxalsäure wird die Calciumfracht um den Faktor 2,2 vergrößert und die Eisenfracht um 13 % gesenkt. Gleichzeitig wird durch die sekundäre Fällung etwa die fünffache Menge an Niederschlag als im primären Schritt ausgetragen.

Durch die Zugabe von Calciumhydroxid wird der pH-Wert angehoben, was zu einer stärkeren Deprotonierung der Oxalsäure führt. Durch den postulierten Reaktionsmechanismus reagiert nur das C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion zu den Oxalatsalzen. Somit wird durch die Calciumhydroxid-Zugabe auch die Fällung des Eisenoxalatdihydrats begünstigt. Die beschriebene Annahme erklärt ebenso die Ausfällung von Mg<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in der zweiten Stufe.

In den Szenarien 2 und 3 wird ausschließlich Gips als Niederschlag nachgewiesen. Ein im Modell berücksichtigter möglicher Niederschlag von Calciumhydrogenphosphat wird in keinem der Szenarien prognostiziert.

Die Abtrennung des Gipsniederschlags nach der Elution ist nur möglich, wenn dieser nicht bereits während der Elution auf den vorliegenden Partikeln abgelagert wird. Aufgrund des relativ geringen Schwefelsäuremassenanteils von 9,8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg Eluent darf diese Randbedingung als erfüllt angesehen werden. Bei der industriellen Phosphorsäureherstellung aus Rohphosphat nach dem Dihydratverfahren werden maximal 20–30 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg Eluent verwendet (Herr, 2020). Da dieser Wert deutlich unterschritten wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Ausfällung tatsächlich erst im Anschluss an die Elution auftritt.

#### 5.2.4. Eluatzusammensetzung

In den drei Szenarien wird aus einem Eluat erst der primäre Niederschlag abgetrennt. Die Eluatfraktion, die zur Produktsäure aufbereitet wird, wird nochmals durch Calciumhydroxid-Zugabe von der Oxal- bzw.

Schwefelsäure gereinigt. Die modellierten Säure- und Metallkonzentrationen dieser drei Eluate sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Die Konzentrationen multivalenter Kationen direkt nach der Elution sind in Szenario 1 deutlich geringer als in den beiden Alternativen. Für Calcium, Aluminium, Magnesium und Mangan ist die Konzentration in Szenario 2 und 3 mehr als doppelt so hoch. Der Eluentstrom ist durch das fixe flüssig-fest-Verhältnis auf den 15-fache des Feststoffstroms festgelegt. Das Carbonisat vor der Elution (Cake\_12) in Szenario 1 stellt einen Trockenmassenstrom vom 0,375 kg<sub>TM</sub>/s dar, im Vergleich dazu ist der Aschestrom Ash\_38 in Szenario 2 und 3 mit 0,197 kg<sub>TM</sub>/s bzw. 0,190 kg<sub>TM</sub>/s nur etwa halb so groß. Des Weiteren wird das Eluat Acid\_13 in Szenario 1 durch Kuchenwaschwasser verdünnt. Dies vergrößert den Eluatstrom ebenfalls und zeigt sich in den Massenströmen gemäß Tabelle 5.6. Der drei Massenströme für Szenario 2 und 3 der Ströme Acid\_44, Acid\_46 und Acid\_51 sind deutlich kleiner als die Entsprechungen in Szenario 1 (Acid\_13, Acid\_15 und Acid\_19), weil nur ein Teil des Eluats zur Phosphorsäure aufgereinigt wird.

In den Eluaten des Szenario 1 finden sich überdies gelöste Organik und Ammoniak aus Prozesswasser-rückständen der vorhergehenden Kuchenwäsche, wobei die Organik als Essigsäure (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) angegeben ist.

Die höheren Metallkonzentrationen schlagen sich auch im pH-Wert nieder. In Szenario 1 ist der pH-Wert mit 1,26 bzw. 1,23 nach der Elution um 0,53–0,60 geringer als in Szenario 2. Die Calciumhydroxid-Zugabe ist in Szenario 1 deutlich größer als in den beiden Alternativszenarien. Der Modellierung zufolge muss deutlich mehr Oxalsäure gefällt werden und auch nach der Fällung bleibt eine relevante Calciumkonzentration von über 0,81 g/l im Eluat Acid\_15 zurück. In den Szenarien 2 und 3 fällt Calcium annähernd komplett aus und die zu fällende Sulfatmenge ist deutlich geringer als die Oxalmenge von Szenario 1.

Die Phosphorsäurekonzentration nimmt jeweils über die Elution zu. In Szenario 1 steigt der Phosphorgehalt von 36 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kg um 7,3–7,4 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kg und in Szenario 2 und 3 von 71 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kg um 12,9–14,0 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/kg. Auch diese Diskrepanz ist auf die unterschiedlichen Eluentströme zurückzuführen. Da Phosphate kaum ausfallen, wird die Phosphatkonzentration nur durch die Änderung der Massenströme beeinflusst.

Die autogene Fällung in Szenario 1 bewirkt, wie in Abschnitt 5.2.3 geschildert eine Reduktion Frachten an Eisen, Calcium und Magnesium, allerdings bleibt die Oxalsäurekonzentration vergleichsweise hoch. Durch die Calciumhydroxid-Zugabe wird der pH-Wert angehoben, was die Löslichkeit der Oxalatsalze verringert. Damit werden die Konzentrationen von Eisen, Magnesium und Mangan sowie Oxalsäure gesenkt. Calcium wird zwar auch als Oxalatsalz gefällt, allerdings führt die Basenzugabe zu einem Anstieg der Calciumkonzentration im Eluat nach der Oxalatfällung.

Die Fällung von Sulfat der Szenarien 2 und 3 ist deutlich effizienter, Calcium reagiert quantitativ weiter zu Gips. Sulfat wird damit nach dem stöchiometrischen Verhältnis aus der Säure entfernt und es bleibt kaum Calcium im Eluat zurück.

Die pH-Werte der Eluate nach der sekundären Niederschlagbildung Acid\_19 bzw Acid\_52 unterscheiden sich vom pH-Wert nach Zugabe von Calciumhydroxid. Der theoretische pH-Wert nach Zugabe des Fällungsmittels und vor Berechnung des Gleichgewichts ergibt für das Szenario 1 den Wert 3,13 und für die beiden anderen Szenarien den Wert 2,09.

Tabelle 5.6.: Konzentrationen in den Eluaten vor und nach der primären Niederschlagsbildung (A, B) sowie nach Abtrennung der Schwefel- und Oxalsäure durch Calciumhydroxid-Zugabe (C), Ströme in Szenario 1: Acid\_13, Acid\_15, Acid\_19; Ströme in Szenario 2/3: Acid\_44, Acid\_46, Acid\_51

Komponente		Szenario 1			Szenario 2			Szenario 3		
		A	B	C	A	B	C	A	B	C
m	kg/s	5,71	5,70	1,14	2,89	2,88	0,60	2,80	2,79	0,59
pH	–	1,26	1,20	1,75	1,78	1,74	2,03	1,79	1,76	2,04
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	g/kg	43,3	43,4	44,4	84,9	85,4	85,7	85,2	85,7	86,0
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	g/kg	32,1	31,0	3,1						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/kg	0,03	0,03	0,03	9,66	6,71	0,63	9,65	6,67	0,51
Fe	g/kg	3,27	2,42	0,70	6,98	7,01	7,04	7,09	7,13	7,16
Ca	g/kg	1,09	0,81	2,47	2,35	0,09	2,22	2,37	0,09	2,12
Al	g/kg	0,66	0,66	0,67	1,40	1,40	1,41	1,42	1,43	1,43
Mg	g/kg	0,57	0,58	0,48	1,25	1,25	1,26	1,25	1,26	1,27
Na	g/kg	0,44	0,44	0,45	0,71	0,71	0,71	0,68	0,68	0,68
K	mg/kg	42	43	44	266	267	268	153	154	155
Mn	mg/kg	158	121	73	338	340	342	343	345	346
HCl	mg/kg	171	171	175	381	383	384	206	207	208
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	mg/kg	113	113	116						
NH <sub>3</sub>	mg/kg	1,29	1,29	1,32						

### 5.2.5. Phosphorbilanz

Die Phosphorbilanz wird auf die Fracht im entwässerten Klärschlamm SS\_02 von 0,0180 kg P/s bezogen und als 100 % in Tabelle 5.7 angesetzt. Das Zentrat der Entwässerung wird zurück in die Kläranlage geführt und wird daher nicht dem Geltungsbereich der Klärschlammbehandlung zugeordnet. Phosphorsäure des Eluaten wird wieder rezirkuliert und steht damit ebenfalls außerhalb dieser Bilanz.

Mit den getroffenen Annahmen werden in jedem Szenario mindestens 89 % des Phosphors rückgewonnen. Die Hauptverluste liegen bei nicht eluiertem Phosphor im Feststoff ( $5,0 \pm 0,1$  %) und in der Aufreinigung der rezirkulierenden Säure mittels Kationenaustauscher (4,0–4,2 %). Phosphorverluste über den Niederschlag sind vernachlässigbar. Die beiden Szenarien mit HTC weisen mit dem HTC-Prozesswasser eine weitere Verlustquelle für 1,61 % des Phosphors auf.

Der Phosphorstrom im Eluaten ist um einen Faktor 3,4–3,9 größer als im Klärschlamm. Daher wird auch nach der Elution ein größerer Phosphorteilstrom über die Rezirkulataufreinigung geführt. Dementsprechend sind die damit verbundenen Verluste größer als in der Produktsäurereinigung.

Die Phosphorverluste innerhalb der Kationenaustauscher sind mit der größten Unsicherheit behaftet. Innerhalb dieser Untersuchung wird angenommen, dass 1 % des eingehenden Phosphorstroms als positiver Kationenkomplex, wie  $\text{Ca}(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$ , und ein weiterer Teil durch unvollständige Wäsche verloren geht.

Für die Reinigung von Eluat aus dem Aufschluss von Klärschlammmasche werden in der Literatur Verluste von 6–12 % genannt (Donatello und Cheeseman, 2013; Liang et al., 2019), allerdings sind diese Ergebnisse kaum auf den hier betrachteten Ansatz übertragbar. Durch die Verwendung von Phos-

Tabelle 5.7.: Phosphorbilanz bezüglich Klärschlamm nach Entwässerung SS\_02; Weitere Phosphorströme im Verhältnis zur Phosphorfracht von SS\_02

	Szenario 1		Szenario 2		Szenario 3	
	Strom	%	Strom	%	Strom	%
Produktsäure	Acid_22	85,26	Acid_54	90,67	Acid_54	89,26
Prozesswasser HTC	PL_11out	1,61			PL_11out	1,61
Kuchenwäsche nach Elution	PL_23	0,29				
Primärer Niederschlag	Sol_15	0,00	Sol_46	0,00	Sol_46	0,00
Sekundärer Niederschlag	Sol_19	3,59	Sol_51	0,00	Sol_51	0,00
Ionentauscher Rezirkulat	Reg_17	4,21	Reg_49	4,12	Reg_49	4,00
Ionentaucher Produkt	Reg_21	0,02	Reg_53	0,16	Reg_53	0,16
Rückstand Elution	HC_23	5,03	Ash_45	5,05	Ash_45	4,97
Nicht in Bilanz berücksichtigt						
Entwässerung Zentrat	PL_02	6,81	PL_02	6,81	PL_02	6,81
Eluent	Acid_12	388,62	Acid_41	355,77	Acid_41	345,91
Eluent rezirkuliert	Acid_18	388,62	Acid_50	355,77	Acid_50	345,91

phorsäure im Eluenten ist das Verhältnis multivalenter Kationen zu Phosphor Me/P deutlich geringer als in den genannten Literaturstellen. Dementsprechend wird ein geringerer Anteil Phosphors in einer ionischen Verbindung zu Metallen auftreten. Des Weiteren führt der niedrige pH-Wert unter 1,5 zur Protonierung von Phosphat zur Phosphorsäure und Dihydrogenphosphat, was ebenfalls der Bildung positiver Metallphosphatverbindungen entgegenwirkt.

Der Anteil nicht eluierten Phosphats aus dem Carbonisat beruht auf den Ergebnissen aus Abschnitt 4.4 dieser Arbeit. Soweit ein vergleichbarer Klärschlamm als Ausgangsmaterial verwendet wird, können somit die Resultate als verlässlich eingestuft werden. Die Elutionseffizienz für Phosphor aus Klärschlammasche von 95 % ist plausibel und in der Literatur werden vergleichbare und auch höhere Elutionsausbeuten bestimmt (Atienza-Martínez et al., 2014; Ottosen et al., 2013; Herr, 2020).

### 5.2.6. Phosphorspezifischer Chemikalienbedarf

Zur Bewertung des Chemikalienbedarfs innerhalb der Phosphorrückgewinnung und der Rauchgasreinigung sind diese auf die rückgewonnene Phosphormasse bezogen und in Tabelle 5.8 aufgeführt.

Calciumhydroxid wird für die Rauchgasreinigung und zur Fällung von Oxal- bzw. Schwefelsäure benötigt. Die Salzsäure weist quantitativ den größten Bedarf mit 8,10–8,51 kg/kg Phosphor auf. Der Oxalsäurebedarf in Szenario 1 übersteigt den Schwefelsäurebedarf in Szenario 2 und 3 deutlich.

Unter den gegebenen Rahmenbedingungen liegen die Chemikalienkosten für eine Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche unter 0,75 €/kg Phosphor. Für die Chemikalienkosten zur oxalsäuren Phosphorrückgewinnung aus dem Carbonisat werden mehr als die vierfachen Kosten abgeschätzt, die für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche anfallen. Hauptverantwortlich ist hierfür der Preis und der große Bedarf an Oxalsäure. Des Weiteren muss mehr Calciumhydroxid für die Phosphatfällung zugegeben werden, was sich kostenmäßig ebenfalls niederschlägt.

Tabelle 5.8.: Spezifischer Chemikalienbedarf je Kilogramm Phosphor und spezifische Chemikalienkosten; Chemikalienkosten berechnet nach EU-Handelsimportstatistik 2020 (Eurostat, 2020a); <sup>a</sup>nach Zauba (2021)

	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Preis
	kg/kg P	kg/kg P	kg/kg P	€/t
Calciumhydroxid, pur	1,71	0,25	0,25	350
Salzsäure, 0,35 g/g	8,10	8,51	8,44	67
Oxalsäuredihydrat, pur	3,83			<sup>a</sup> 500
Schwefelsäure, 0,96 g/g		0,82	0,81	72
Chemikalienkosten in €/kg P	3,06	0,72	0,71	

### 5.2.7. Energetische Bilanzierung

Zur energetischen Bilanzierung werden die internen und externen Wärme- und Leistungsströme der verschiedenen Szenarien betrachtet. Auf die Darstellung von Energieströmen unter 1 kW wird verzichtet. Darauf aufbauend wird die energetische Effizienz der Verbrennung sowie der Gesamtverfahren abgeleitet. In den Abbildungen sind elektrische Ströme blau und Wärmeströme rot dargestellt. Elektrischer oder thermischer Leistungsbedarf sind per definitionem positiv, das System verlassende Ströme negativ.

#### Energiebilanz des Szenarios 1

Die Energieströme des ersten Szenarios mit HTC ist in Abbildung 5.6 illustriert. Wie in allen Szenarien sind alle Größen auf den Durchsatz von 10 kg/s feuchten Klärschlamm (SS\_01) bezogen. Dies entspricht einer Verwertung von 15,78 Tonnen Klärschlamm-trockenmasse pro Jahr. Die grau gestrichelten Linien trennen optisch die Verfahrensstufen Klärschlamm-trocknung, HTC, Phosphorrückgewinnung, Prozesswasserfaulung und Carbonisatverbrennung.

Die mechanische Entwässerung des Klärschlammes benötigt 156 kW Antriebsleistung P\_01. Diese Separationsstufe ist Teil jedes Szenarios.

Der thermische Energiebedarf der HTC Q\_05 von 1567 kW ist für die Aufheizung des Substrats notwendig. Der HTC-Reaktor selbst ist exotherm und generiert 288 kW Abwärme (Q\_06) nach Abzug der Wärmeverluste des Reaktors von 47 kW. Nach der HTC-Reaktion wird die Produktsuspension und das Produktgas über die Entspannungsstufen geführt. Jeweils anfallende Gas- und Dampfströme werden gekühlt. Die drei Ströme Q\_08a, Q\_09a und Q\_10a weisen Wärmeleistungen von 117 kW, 503 kW und 478 kW auf. Eine Kühlung während der mechanischen Teilentwässerung auf 60°C stellt einen weiteren Wärmestrom Q\_11 bereit (332 kW).

Innerhalb der sequentiellen Filtration und Elution inklusive Säureaufbereitung fallen in erster Linie elektrische Energieströme an. Für den Betrieb des Ionenaustauschers zur Aufreinigung der Rezykulations-säure ist ein Stromeingang P\_17 von 32 kW notwendig, durch den die Kompressionsleistungen der Pumpen bereitgestellt werden. Die beiden elektrisch betriebenen Vakuumverdampfer Con\_17 und Evap\_21 beziehen 211 kW und 214 kW elektrische Leistung (P\_18 und P\_22).

Die Prozesswasserfaulung mit gekoppelter Kraftwärmekopplung des Faulgases benötigt für die Fermentertemperaturierung Q\_25 eine Wärmezufuhr von 173 kW. Dieser Wärmebedarf ist annähernd deckungs-



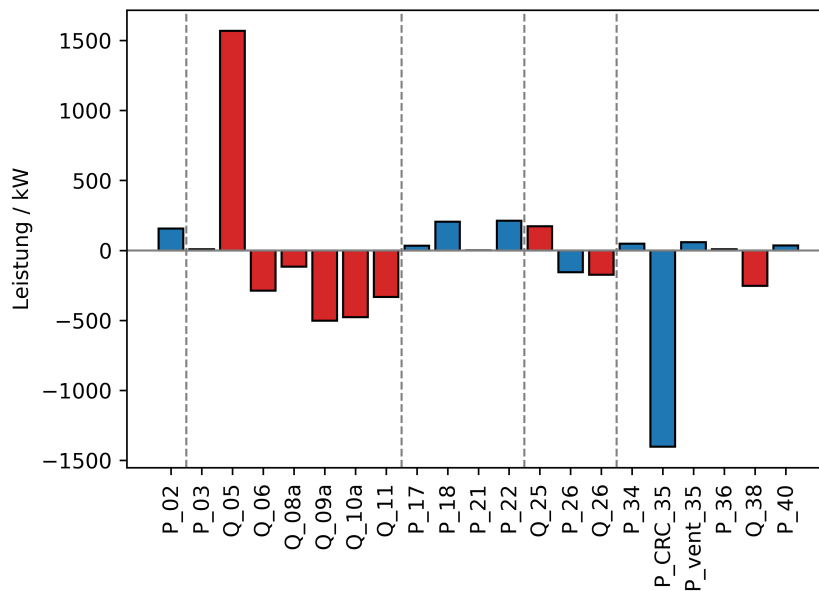


Abbildung 5.6.: Eingehende und ausgehende Ströme elektrischer und thermische Leistung der Verfahrensschritte in Szenario 1; blau: elektrisch; blau:thermisch, positive Werte: Leistungsbedarf, negative Werte: Leistungsabgabe

gleich mit dem Wärmegewinn Q\_26 von 174 kW aus dem Blockheizkraftwerk. Gleichzeitig werden 156 kW Strom erzeugt (P\_26).

Zur energetischen Verwertung des Carbonisats sind verschiedene Ströme zu berücksichtigen. Die Leistungsaufnahme der Frischluftventilatoren für die primäre und sekundäre Verbrennungsebene sind als P\_34 zusammengefasst und beanspruchen 47 kW. Bei den Kompressoren ist für die Primärluft ein Eintrittsdruck von 1,5 bar vorgesehen, für die Sekundärluft nur 1,2 bar. Die Primärluft dient zur Fluidisation der Wirbelschicht und muss daher stärker komprimiert werden. Das rezirkulierte Rauchgas wird dem primären Verbrennungsbereich zugeführt und die Rauchgaskompression und erfordert die Leistungsaufnahme P\_vent\_35 von 59 kW. Der Kompressionsleistung für die Frischluftzufuhr P\_34 bedarf mit 48 kW einer geringeren Leistung.

Der aus der Verbrennungsanlage ausgekoppelte Wärmestrom von 4025 kW dient zum Antrieb des Wärmekraftprozesses, der als Dampfkreislauf modelliert ist. Die Verbrennungswärme ist nicht in Abbildung 5.6 aufgenommen, da es sich um einen internen Wärmestrom handelt. Das Temperatur-Entropie-Diagramm des Wärmekraftprozesses ist Abbildung 5.7 rechts zu entnehmen. Es handelt sich um einen Clausius-Rankine-Kreislauf mit Zwischenüberhitzung. Der Dampfanteil nach der Turbine beträgt 0,90 g/g. Die Netto-Stromproduktion des Wärmekraftprozesses P\_CRC\_35 beträgt 1403 kW. Bezogen auf die Wärmezufuhr ergibt sich ein elektrischer Kreislaufwirkungsgrad von 34,8 %.

Weitere Energieverbraucher finden sich in der Abgasreinigung. Die Leistungsbedarfe des elektrischen Staubabscheiders P\_36 und des Rauchgasabzugs P\_40 betragen 7,3 kW und 35 kW. Der Energieverbrauch im Zuge des Gewebefilters und des Gaswäschers fließen über den Druckverlust ein. Der Druckverluste des Gewebefilters und des Wäschers sind mit 50 mbar und 20 mbar angenommen. Der Druckverlust geht damit indirekt in den Stromverbrauch P\_40 mit ein. Die vor dem Rauchgasventilator implementierten Wärmeübertrager berücksichtigt die Abgaskühlung auf 60 °C, bei der 254 kW Kühlleistung als Q\_38

## 5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

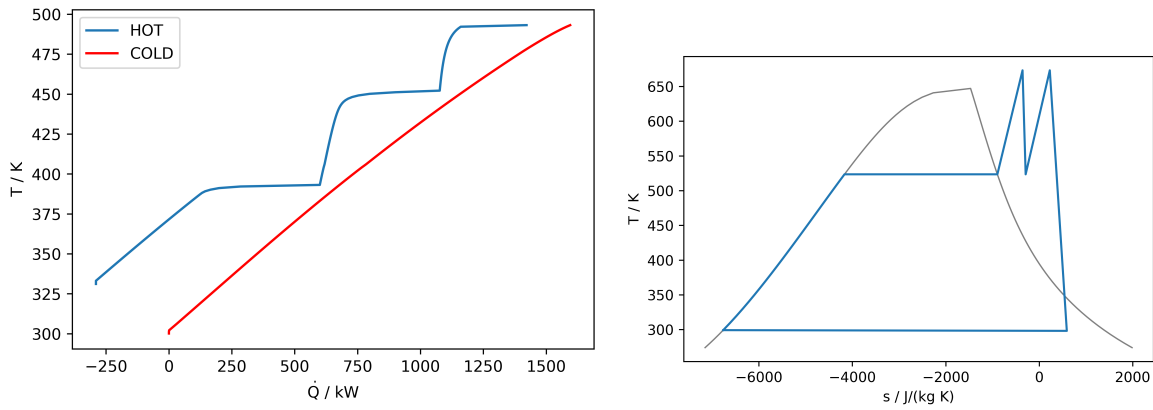


Abbildung 5.7.: Kompositkurven der HTC-Wärmeintegration: mit einer minimalen Temperaturdifferenz von 10 K (links); Temperatur-Entropie-Diagramm-des simulierten thermodynamischen Kreisprozesses (rechts)

anfallen.

Die oben erwähnte Energieintegration des HTC-Prozesses ist in Abbildung 5.7 links dargestellt. Darin sind die nach der Pinchmethode kumulierten kalten und warmen Ströme dargestellt, die im Zuge der HTC anfallen. Dies betrifft die Wärmeströme  $Q_{05}$  als Wärmebedarf und die Ströme  $Q_{06}$  bis  $Q_{11}$  als Wärmeüberschüsse. Die für das Pinch-Verfahren angesetzte minimale Temperaturdifferenz zwischen heißen und kalten Strömen ist mit 10 K angesetzt. Durch die Überlagerung der heißen und warmen Kurven ist erkennbar, dass unter den gegebenen Bedingungen 91,3 % der Prozesswärme für die HTC durch Wärmerückgewinnung bereitstellbar sind, was 1432 kW des Wärmebedarfs von 1568 kW entspricht. Daraus folgt weiter, dass 136 kW externer Wärmebedarf anfallen, die über der HTC-Temperatur von 230 °C im Basisszenario bereitzustellen ist. Für die Abkühlung der HTC-Produktströme auf 60 °C bedarf es einer Wärmesenke für 285 kW.

Drei Plateaus sind für die Kompositkurve der abzuführenden Wärmeströme (blaue Kurve) zu erkennen. Das oberste Plateau folgt aus dem Wärmeüberschuss des HTC-Reaktors, aus dem Wärme auf dem Niveau der Reaktortemperatur ausgekoppelt werden kann. Die beiden niedrigeren Plateaus sind der Kondensation der beiden Dampffrac-tionen der Flashsepartoren Flash\_07 und Flash\_08 zuzuordnen. Die entsprechenden Temperaturniveaus entsprechen den Sättigungstemperaturen bei 10 bar und 2 bar. Da die beiden Ströme Gas\_08 und Gas\_09 zu über 95 % aus Wasser bestehen, wird infolge der Wasserdampfkondensation annähernd isotherm Wärme abgeführt.

### Energiebilanz des Szenario 2

In Abbildung 5.8 sind die modellierten elektrischen und thermischen Energieströme des Szenarios 2 mit der Klärschlammmonoverbrennung dargestellt. Die grau gestrichelten Linien trennen die Energieströme der mechanischen Entwässerung, der Klärschlammverbrennung sowie der nachgeschalteten Phosphorrückgewinnung aus der Asche.

Der Strombedarf  $P_{02}$  der mechanischen Entwässerung ist identisch zu Szenario 1 bei 156 kW. Daran schließt die Verbrennungseinheit an. Um eine ausreichende Verbrennungstemperatur zu gewährleisten, wird der Klärschlamm in Szenario 1 von 0,26 g/g<sub>FM</sub> auf 0,70 g/g<sub>FM</sub> getrocknet, um eine ausreichende

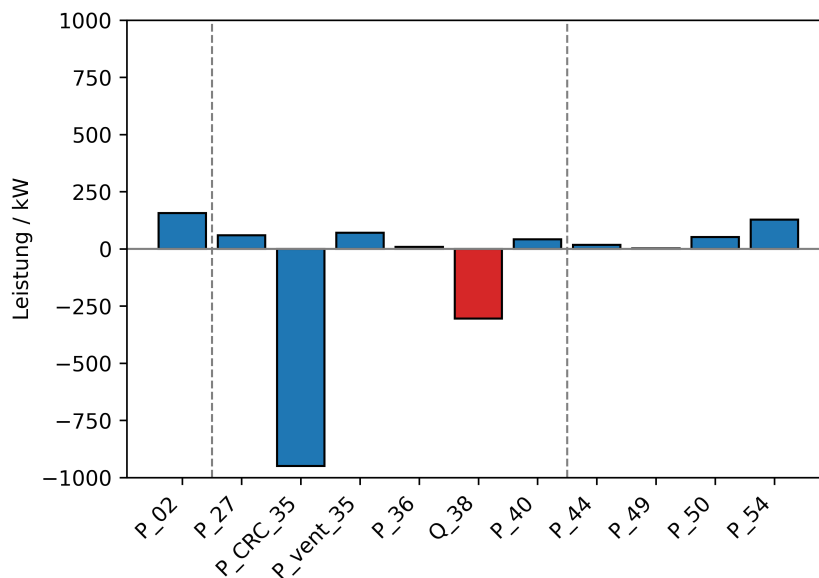


Abbildung 5.8.: Eingehende und ausgehende Ströme elektrischer und thermische Leistung der Verfahrensschritte in Szenario 2; blau: elektrisch; blau:thermisch, positive Werte: Leistungsbedarf, negative Werte: Leistungsabgabe

Verbrennungstemperatur zu gewährleisten und die Leimphase des Klärschlammes zu überwinden (Roskosch und Heidecke, 2018). Der damit verbundene Wärmebedarf  $Q_{29}$  beträgt 3177 kW und wird von aus der Verbrennungswärme als Teilstrom  $Q_{35a}$  abgezweigt. Dieser interne Strom, der im Fließbild (Abbildung 3.8) dargestellt ist, findet sich nicht in Abbildung 5.8. Die Abwärme des Klärschlamm-trocknung wird zur Luftvorwärmung eingesetzt. Die Vorwärmung der Luft auf nahe 90 °C nimmt als internen Wärmestrom 194 kW auf (nicht dargestellt).

Die Leistungsaufnahmen der Frischluftzufuhr  $P_{34}$  und der Rauchgasrekompresseion  $P_{vent\_35}$  sind mit 59 kW und 71 kW etwas höher als in Szenario 1. Durch die Wärmeabfuhr zur Klärschlamm-trocknung erreicht die elektrische Nettoleistung des Dampfkreislaufs  $Q_{CRC\_35}$  nur 949 kW. Die Leistungsbedarfe für die Rauchgasreinigung sind ebenfalls geringfügig größer als in Szenario 1. Der Elektrofilter und der Rauchgaskompressor bedürfen der Leistungen  $P_{36}$  von 8,7 kW und  $P_{40}$  von 42 kW. Zudem erfolgt eine Gaskühlung mit thermischer Wärmeabfuhr  $Q_{38}$  von 305 kW.

Die anschließende Phosphorrückgewinnung weist vor allem durch die Einengung der Produktsäure und Recyclingsäure in den Prozessstufen  $Con_{49}$  und  $Evap_{53}$  Energiebedarf auf. Für die beiden Einheiten werden 51 kW und 128 kW beansprucht ( $P_{50}$ ,  $P_{54}$ ). Kleinere Energieverbräuche resultieren aus der Filtration der Asche aus dem Eluat ( $P_{44}$ , 18 kW) und dem Ionenaustauscher für die Recyclingsäure ( $P_{49}$ , 2,1 kW).

### Energiebilanz des Szenario 3

Das Szenario 3 umfasst die hydrothermale Carbonisierung des Klärschlammes mit einer Phosphorrückgewinnung nach der Verbrennung des Carbonisats. Die elektrischen und thermischen Leistungen innerhalb des Szenarios sind in Abbildung 5.9 zusammengefasst. Die grau gestrichelten Linien trennen die mecha-

## 5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

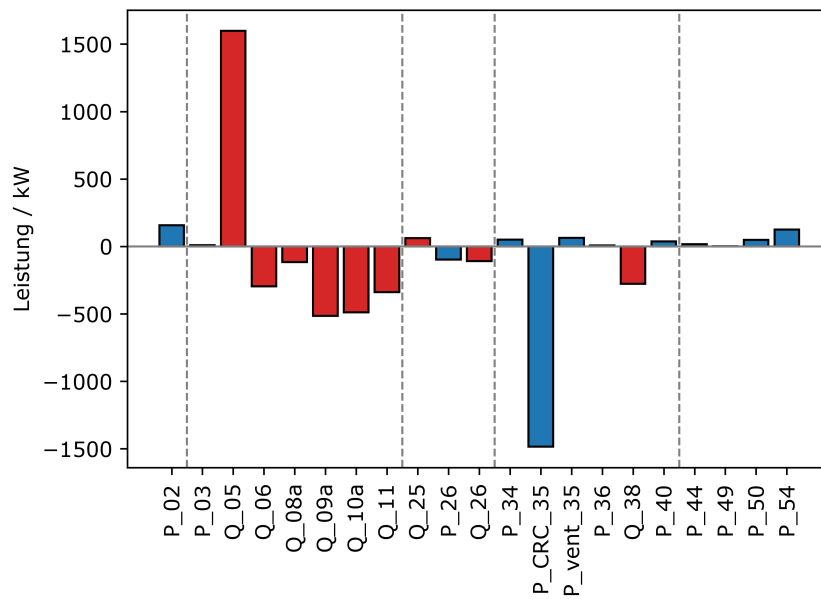


Abbildung 5.9.: Eingehende und ausgehende Ströme elektrischer und thermische Leistung der Verfahrensschritte in Szenario 3; blau: elektrisch; blau:thermisch, positive Werte: Leistungsbedarf, negative Werte: Leistungsabgabe

nische Klärschlammwässerung, die HTC, die Prozesswasserfäulung, die Carbonisatverbrennung mit Rauchgasreinigung sowie die Phosphorrückgewinnung aus der Verbrennungsgasche.

Der Energiebedarf der HTC entspricht weitestgehend dem Szenario 1. Der Wärmebedarf zur Aufheizung des Substrats Q\_05 ist mit 1598 kW etwas höher, da ein größerer Massenstrom als in Szenario 1 rezirkuliert wird. Der Reaktor selbst ist exotherm und generiert 160 kW Abwärme als Q\_06, in dem auch die Wärmeverluste von 31 kW berücksichtigt sind. Die Wärmeabgabe über die Ströme Q\_08a bis Q\_11 beläuft sich auf insgesamt 1460 kW.

Die Verbrennung des Biogases aus der Prozesswasserfäulung liefert als elektrische Leistung (P\_26) 97 kW. Der Wärmebedarf Q\_25 für die Fäulung von 61 kW wird durch die Abwärme des BHKWs Q\_26 von 108 kW bilanziell abgedeckt.

In der Verbrennung fallen für die Frischluftzufuhr und die Rauchgasrezirkulation die Leistungen P\_34 und P\_vent\_35 im Umfang von 51 kW und 64 kW an. Demgegenüber liefert der Wärmekraftprozess die el. Leistung P\_CRC\_35 von 1484 kW. Aus dem Abgas werden noch 277 kW Abwärme (Q\_38) ausgekoppelt. Der Strombedarf der Rauchgasreinigung P\_36 und P\_40 beträgt insgesamt 46 kW.

Die Phosphorrückgewinnung benötigt vor allem für die stromgetriebene Einengung el. Leistung. Die Summe der Ströme P\_44, P\_49, P\_50 und P\_54 beläuft sich auf 192 kW.

Der höhere Aufheizbedarf der HTC resultiert aus der tieferen Carbonisatentwässerung im Verfahrensschritt BFil\_10 im Vergleich zu Szenario 1. In Szenario 3 wird keine Rücksicht auf eine etwaige saure Elution am Carbonisat genommen, für die eine Filterkuchenentwässerung zu vermeiden ist. Somit wird in Szenario 3 ein größerer Filtratstrom PL\_11 generiert, der mit dem Rezirkulationsverhältnis von 20 % wieder zurückgeführt wird. Dies erhöht den Massenstrom an zu erwärmenden Substrat SS\_04 leicht von Szenario 1 zu 3 von 2,03 kg/s auf 2,07 kg/s. Dementsprechend sind auch die Wärmeströme in der Abkühlung der HTC etwas erhöht. Nach der Pinchanalyse ist eine Wärmerückgewinnung im Umfang von

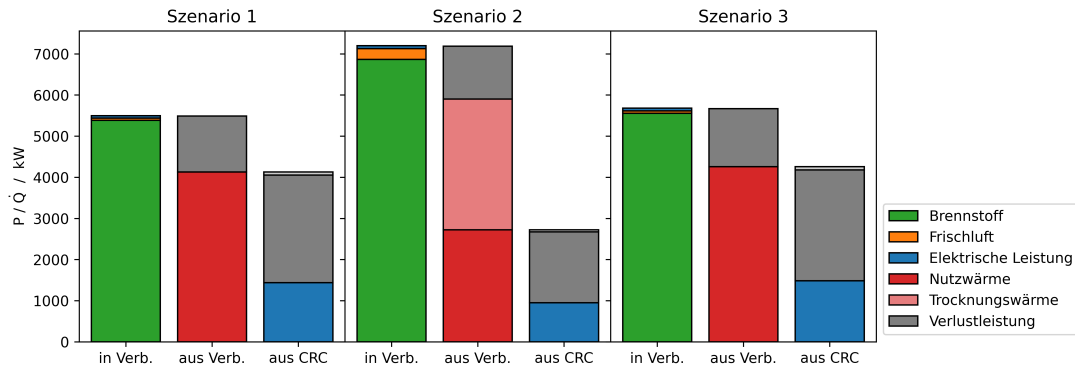


Abbildung 5.10.: Energieflüsse über die Verbrennung OvSys\_34 und den Dampfkraftprozess CRC\_34

91,3 % erreichbar (siehe Abbildung A.6). Der externe Wärmebedarf beträgt 139 kW und der verbleibende Kühlbedarf liegt bei 296 kW.

### Vergleich der energetischen Ausbeute der Verbrennung

Zur Verdeutlichung der geringeren elektrischen Leistung des Wärmekraftprozesses Szenario 2 sind in Abbildung 5.10 die ein- und ausgehenden Energieströme der Verbrennung der drei Szenarien zusammengefasst. Es sind jeweils die Enthalpieströme dargestellt, die in die Verbrennung gehen (in Verb.), die Verbrennung verlassen (aus Verb.) und den Wärmekraftprozess verlassen (aus CRC). Die Zufuhr zum Wärmekraftprozess ist durch den Balken „Nutzwärme“ dargestellt.

Folgende Enthalpieströme gehen in die Verbrennung: die Brennstoffenthalpie, die Enthalpie der Frischluft sowie die elektrische Leistung der Rauchgaskompression, wobei die Brennstoffenthalpie dominant ist. Diese Enthalpien entsprechen den Zuströmen zu Prozessschritt OvSys\_34 in den jeweiligen Szenarien.

In Szenario 1 ist die zugeführte Brennstoffenthalpie mit 6866 kW am größten, da die HTC in den beiden anderen Szenarien die Enthalpie des Brennstoffs reduziert (Szenario 1: 5384 kW, Szenario 3: 5557 kW). Im Fall von Szenario 2 führt die Luft zusätzlich 194 kW als energetischen Eintrag in die Verbrennung zu, wobei hier die Enthalpie der komprimierten und vorgewärmten Frischluft betrachtet wird. Mit der Leistung des Rezirkulationskompressors P\_vent\_35 werden demnach in Szenario 2 der Verbrennung 7199 kW in Form elektrischer Energie und Enthalpie der Stoffströme zugeführt. In Szenario 1 und 3 wird aufgrund der vorhergehenden HTC und der Tatsache, dass keine Luftvorwärmung berücksichtigt wird, mit 5499 kW und 5679 kW geht deutlich weniger Energie in die Verbrennung (76,3 %, 78,9 %).

Diese eingehenden Energieströme verlassen das Verbrennungssystem entweder in Form der ausgekoppelten Wärme zum Antrieb des Dampfkreislaufs (Nutzwärme Q\_CRC\_35) oder als Verluste. Der als Verlustleistung gekennzeichnete Anteil aus der Verbrennung ist auf die Restwärme und unvollständige Verbrennung des Rauchgases Offgas\_35 und der Verbrennungsrückstände nach Abkühlung auf 150 °C zurückzuführen (Fash\_35, Ash\_35). Der Verlustanteil in Szenario 2 ist mit 17,8 % etwas geringer als in Szenario 1 und 3 mit 18,9 % und 19,6 %. Dies lässt sich auf Unterschiede in der adiabaten Verbrennungstemperatur, des Wasseranteils im Rauchgas sowie im Brennwert des feuchten Brennstoffs zurückführen (siehe Tabelle 5.9). In Szenario 2 wird zusätzlich 3177 kW Wärme für die Trocknung des Klärschlammes benötigt (Q\_29), sodass letztlich noch 2723 kW als Nutzwärme für den Wärmekraftprozess verbleiben.

Tabelle 5.9.: Verbrennungsparameter: adiabate Verbrennungstemperatur, Wassergehalt des Rauchgases und Brennwert des Brennstoffs; bei Szenario 2 in vorgetrockneter Form

	Einheit	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
Adiabate Verbrennungstemperatur	°C	915	1059	881
Wassergehalt Offgas <sub>35</sub>	g/g <sub>FM</sub>	0,144	0,115	0,149
Brennwert des Brennstoffs HC <sub>32</sub> , SS <sub>30</sub>	MJ/kg <sub>FM</sub>	8,72	9,54	7,48

Mit 4130 kW und 4258 kW steht eine deutlich größere Nutzwärme in der Verbrennung zur Verfügung, falls der Klärschlamm vorher einer HTC unterzogen wurde.

Der elektrische Wirkungsgrad des Wärmekraftprozesses ist mit 34,9 % in allen drei Szenarien identisch, da identische Dampfparameter angesetzt werden. 1,8 % der eingebrachten Nutzwärme geht über die mechanischen Turbinenwirkungsgrad verloren, der Rest wird als nicht nutzbare Wärme in der Speisewasserkondensation abgeführt. Die größere Nutzwärme in Szenario 1 und 3 führt damit zur deutlich größeren elektrischer Nettoleistung (siehe auch Abschnitt 5.2.7).

### Energetische Nettobilanz

Zum Vergleich der energetischen Bilanz werden für die jeweiligen Verfahrensstränge der Szenarien in Tabelle 5.10 die Wärme- und Leistungsströme dargestellt. Abwärme wird dabei nicht berücksichtigt, da hierfür keine direkte Nutzbarkeit gegeben ist. Externer Wärmebedarf fällt nur für die HTC an.

Durch eine Wärmeintegration, dessen Potential in Abbildung 5.7 für Szenario 1 illustriert ist, kann in Szenario 1 und 3 der externe Wärmebedarf  $\dot{Q}_{HTC}$  auf 136 kW bzw 139 kW reduziert werden. Der elektrische Strombedarf  $P_{HTC}$  berücksichtigt die Kompression des frischen Klärschlammes sowie des recirkulierten Carbonisats. Ein etwaiger Bedarf für die Reaktorrührung wird als vernachlässigbar angenommen, da aufgrund der geringen Viskosität bei der Reaktionstemperatur die Rührung einen sehr geringen Leistungsbedarf aufweist. Einer konservativen Überschlagsrechnung nach Zlokarnik (1967, 1999) läge die Rührerleistung zur Erzeugung einer turbulenten Strömung unter 1 kW.

In Szenario 1 ist infolge der Kuchenwäsche die elektrische Ausbeute aus der Faulung im Vergleich zu Szenario 3 deutlich höher. Durch die bereits auf Seite 149 erwähnte Steigerung des Biogasausbeute

Tabelle 5.10.: Vergleich der Nettoenergiebilanzen der drei Szenarien nach Verfahrenssträngen

		Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
$\dot{Q}_{HTC}$	kJ/kg	136		139
$P_{HTC}$	kJ/kg	9		9
$P_{Faulung}$	kJ/kg	-156		-97
$P_{PRG}$	kJ/kg	426	197	191
$P_{Verbrennung}$	kJ/kg	-1255	-769	-1324
$\dot{Q}_{total}$	kJ/kg	136	0	139
$P_{total}$	kJ/kg	-976	-572	-1220
$\eta_{el,netto}$	%	14,5	8,5	18,1

wird 156 kW statt 97 kW Strom ( $P_{26}$ ) aus der Faulung und anschließenden Verstromung generiert. Eine alternative Nutzung des Biogases wäre zur Deckung des HTC-Wärmebedarfs möglich. Der Heizwertstrom des Biogases in Szenario 1 und 3 ist 434 kW und 269 kW, was in beiden Fällen den Wärmebedarf der HTC  $\dot{Q}_{\text{HTC}}$  decken würde.

Der Strombedarf für die saure Elution und Phosphorrückgewinnung  $P_{\text{PRG}}$  ist wegen der elektrisch getriebenen Einengung der Phosphorsäure sehr stromintensiv. Die beiden Szenarien 2 und 3 mit saurer Elution aus der Verbrennungsasche benötigen 197 bzw. 191 kW. In Szenario 1 ist der Strombedarf mit 426 kW mehr als doppelt so hoch. Der spezifische Strombedarf der Einengung ist auf 180 kJ/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$ , bezogen auf die abgetrennte Wassermasse, angesetzt.

Die Verbrennung inklusive Rauchgasreinigung und Dampfkraftprozess ist ein Netto-Stromlieferant. Szenario 2 setzt mit der Klärschlammvortrocknung und Luftvorwärmung zwei Maßnahmen ein, die den elektrischen Wirkungsgrad steigern und in den anderen Szenarien nicht berücksichtigt sind. Die Maßnahmen sind erforderlich, um eine minimale adiabate Verbrennungstemperatur von 850 °C zu gewährleisten. Wie bereits in Abschnitt 5.2.7 dargelegt, liefern die Szenarien mit HTC trotzdem um 63 % und 72 % mehr Strom als Szenario 2.

In der globalen Bilanz sind alle drei Szenarien Netto-Energielieferanten. Mit Bezug auf den Brennwertstrom des entwässerten Klärschlammes SS\_02 von 6753 kW liegen die elektrischen Wirkungsgrade bei 14,5 %, 8,5 % und 18,1 %.

Der Vergleich zeigt auf, dass die HTC aus energetischer Sicht sinnvoll sein kann. Die deutliche höhere Nettostromproduktion in Szenario 3 legt ein Verfahren nahe, bei dem Klärschlamm dezentral carbonisiert wird und in transportwürdiger Form zu einer Klärschlammmonoverbrennung mit angeschlossener Phosphorrückgewinnung verbracht wird. Szenario 1 bietet den Vorteil, dass das Carbonisat einer Mitverbrennung zuführbar ist und durch den spezifischen Brennwert von 8,50 MJ/kg $_{\text{FM}}$  auch im entwässerten Zustand ein geeigneter Brennstoff ist.

Um den Wärmebedarf der HTC zu decken, wird 0,0028 kg/s beziehungsweise 0,0033 kg/s Methan in einem Brenner bei einer Wärmeausnutzung von 85 % benötigt. Ohne Vorwärmung des Brenngases der Verbrennung ist mit diesem Wirkungsgrad eine minimale Temperaturdifferenz über 10 K in der Wärmeübertragung gewährleistet. Alternativ kann lokal verfügbares Faulgas als Wärmequelle verwendet werden.

Aus energetischer Sicht stellt die Einengung der Phosphorsäure die größte Schwachstelle im Verfahrensschritt Evap\_21 bzw. Evap\_53 dar. Insbesondere in Szenario 1 ist der Strombedarf aufgrund der relativ niedrig konzentrierten Phosphorsäure im Eluent hoch. Als primäre Maßnahmen zur Senkung der Verdampferleistung liegen eine höhere Phosphorsäurekonzentration im Eluent und eine Reduktion des Säure-Feststoffverhältnisses nahe. Bereits aus der Gegenüberstellung von Szenario 1 zu den beiden anderen wird deutlich, dass durch eine höhere Phosphorsäurekonzentration im Eluent und eine Reduktion des zirkulierenden Eluentmassenstroms der Energiebedarf zur Säureeinengung zurückgeht. In diesem Zusammenhang scheint auch die Reduktion des Säure-Feststoffverhältnisses von 15 g/g $_{\text{TM}}$  bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit zielführend. Jedoch muss gleichzeitig die Phosphorausbeute im Blick behalten werden, da beide Maßnahmen zu Lasten der Phosphorausbeute gehen können. Dies stellt eine Optimierungsaufgabe dar, die weitere Faktoren, wie die Säuretemperatur, Klärschlammzusammensetzung, Partikelgrößenverteilung und apparative Ausführung zu berücksichtigen hat.

Der Strombedarf kann auch durch eine geringere Aufkonzentration auf weniger als  $0,7 \text{ g H}_3\text{PO}_4/\text{g}_{\text{FM}}$  reduziert werden, welche „merchant grade“ entspricht ( $0,50 - 0,54 \text{ g P}_2\text{O}_5/\text{g}_{\text{FM}}$ , U.S (1993)). Für eine direkte Weiterverarbeitung zu einem Phosphordünger reichen bereits  $0,55 - 0,62 \text{ g H}_3\text{PO}_4/\text{g}_{\text{FM}}$  aus (Herr, 2020; UNI, 1998).

Um den spezifischen Strombedarf der Säurebehandlung weiter zu senken, ist eine intensive Ausnutzung von Abwärme zielführend. Für eine rein thermische Einengung ist jedoch das Abwärmepotential nicht ausreichend. Die größte Wärme liefert der Rauchgaskühler Heat\_37, in dem das Abgas auf  $150^\circ\text{C}$  abgekühlt wird, mit 254 kW, 305 kW und 277 kW in den drei Szenarien. Bei Szenario 2 und 3 kann die Erwärmung der Phosphorsäure durch diese zumindest teilweise den Strombedarf reduzieren. In Szenario 1 ist die HTC als von der Verbrennung räumlich getrennt angenommen, weswegen die Verbindung der Phosphorsäureeinengung mit der Rauchgasabwärme nicht umsetzbar ist.

Durch die direkte Fällung von Phosphorsäure, beispielsweise als Calciumhydrogenphosphat oder Struvit kann alternativ direkt ein Düngemittel erzeugt werden. Es bleibt zwar der Energiebedarf für die Rezirkulation der Säure erhalten, aber die Produktkonzentrierung (Evap\_21 / Evap\_53) und der damit verbundene Strombedarf wird obsolet. Dies reduziert den Strombedarf szenarienabhängig um 214 kW, 128 kW und 125 kW.

### 5.2.8. Auswirkung der Reaktionsintensität auf die Verfahrensbilanz

Die Reaktionsintensität, bedingt durch die Reaktionstemperatur ( $T_{\text{HTC}}/ \vartheta_{\text{HTC}}$ ) und die Reaktionszeit  $\tau_{\text{HTC}}$ , hat entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Carbonisate sowie auf die energetisch-stoffliche Bilanz der Verfahrenskette. Im Weiteren werden daher die Auswirkungen der Reaktionsintensität in Bezug auf Szenario 1 dargelegt.

#### Carbonisatzusammensetzung

Abbildung 5.11 zeigt die Zusammensetzung der Trockenmasse und organischen Trockenmasse sowie den Aschegehalt nach der HTC. Die Konversion von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff werden durch das unter Abschnitt 5.1 beschriebene kinetische Modell beschrieben. Der Verbleib der Anorganik und des organisch gebundenen Schwefels wird aufgrund temperaturunabhängiger Verhältniszahlen abgeleitet.

Im Klärschlamm betragen die Massenanteile  $30 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  für Kohlenstoff,  $5,0 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  für Wasserstoff,  $4,0 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  für Stickstoff,  $20 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  für Sauerstoff,  $1,0 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  und für organisch gebundenen Schwefel. Auf aschefreier Basis entspricht dies  $50, 8,3, 6,7, 33$  und  $1,6 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$ . Der Aschegehalt des Klärschlammes liegt bei  $40 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$ .

Aus dem kinetischen Modell folgt eine Reduktion der absoluten organischen Feststoffmasse, was sich auch in den Massenanteilen auf Trockenmassebasis zeigt. Für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff nimmt gemäß dem Modell der Gehalt im Carbonisat monoton mit der Reaktionstemperatur und -zeit ab. Beim Stickstoffgehalt ist bis  $240^\circ\text{C}$  nahezu keine Zeitabhängigkeit erkennbar. Die Ascheausbeute ist temperaturunabhängig auf  $97,8\%$  modelliert, sodass die Anorganik sich relativ im Carbonisat auf  $46,0 - 62,9 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  anreichert. Auch organischer Schwefel mit fixer Feststoffausbeute von  $78,5\%$  reichert sich auf  $0,9 - 1,2 \text{ g}/100 \text{ g}_{\text{TM}}$  an.



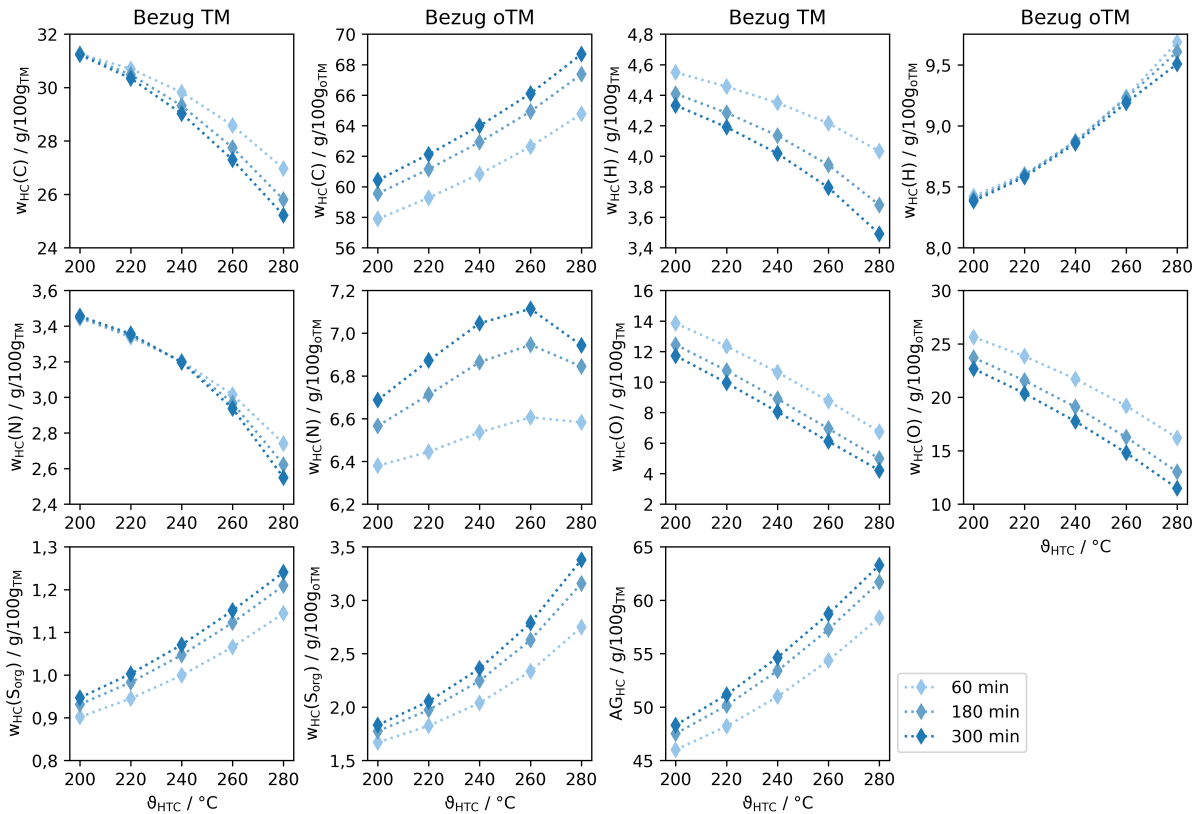


Abbildung 5.11.: Massengehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, organisch gebundenem Schwefels  $S_{\text{org}}$  und der Asche am Carbonisat in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur  $\theta_{\text{HTC}}$  und Reaktionszeit  $\tau_{\text{HTC}}$  aus Szenario 1; jeweils links auf Basis der Trockensubstanz TM und rechts der organischen Trockensubstanz oTM; Bezugsstrom: Cake\_12

Mit Bezug nur auf die organische Masse stellen sich andere Trends dar. Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel reichern sich mit höherer Temperatur in der Organik auf maximal 68, 6,0, 10 und 3,3 g/100  $g_{\text{oTM}}$  an. Der Stickstoffanteil bleibt annähernd konstant und Sauerstoff wird deutlich reduziert. Die relative Zunahme von Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel wird in erster Linie durch die Abnahme des Sauerstoffgehalts auf 25,6–11,7 g/100  $g_{\text{oTM}}$  getrieben.

In Bezug auf die organische Trockensubstanz erhöht sich der Wasserstoffanteil mit der Reaktionstemperatur, zeigt aber sehr hohen Temperaturen auch gegenläufigen Einfluss der Reaktionszeit. Bezogen auf die gesamte Trockenmasse sinkt der Wasserstoffanteil aber in Abhängigkeit beider Reaktionen. Nach Tabelle 3.6 partizipiert Wasserstoff im Feststoff an sechs der vierzehn festgelegten Reaktionen, ist demnach in komplexer Weise in die Kinetik eingebunden. Im Zuge der Hydrolyse von Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen ( $r_9$ ,  $r_{10}$ ) sowie der Abspaltung von Ammoniak ( $r_6$ ) wird bilanziell Wasserstoff im Carbonisat gebunden. Andererseits geht Wasserstoff durch Dehydratisierung und Lösung in die Flüssigphase über ( $r_3$ ,  $r_7$ ). Bei höheren Temperaturen spielt mutmaßlich die Recarbonisierung ( $r_{12}$ ) eine weitere Rolle. Aufgrund der damit verbundene Demnach ist eine direkte Korrelation zu den Versuchsparametern schwer darstellbar.

Das Verhältnis  $w(\text{C})/w_0(\text{C})$  des Kohlenstoffgehalts nach der HTC zum Kohlenstoffgehalt im Ausgangsmaterial (siehe Tabelle 3.8) zeigt im Modell für 200°C eine relative Kohlenstoffzunahme mit

## 5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

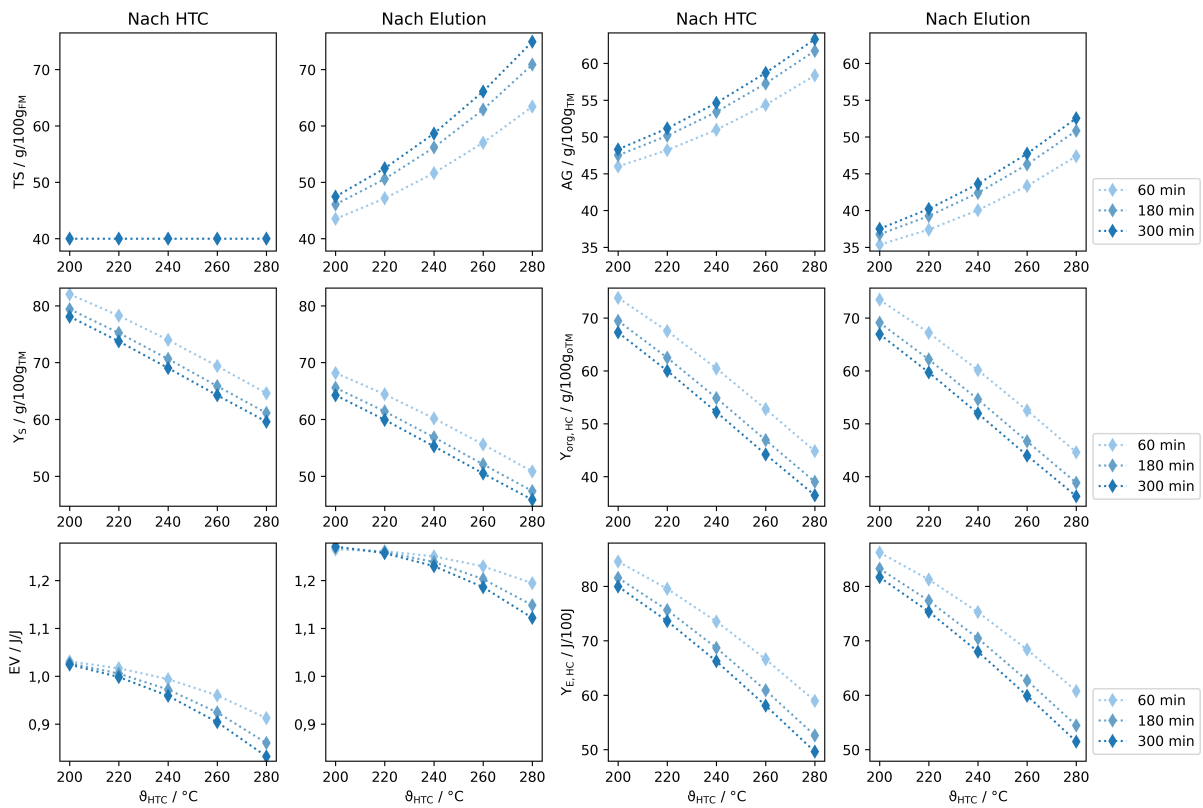


Abbildung 5.12.: Charakteristika des Carbonisats in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur  $\vartheta_{\text{HTC}}$  und  $\tau_{\text{HTC}}$  aus Szenario 1; jeweils links: vor der sauren Elution (Strom Cake\_12), rechts: nach der sauren Elution (Strom HC\_23)

Verhältnis 1,04 g/g an Mit höherer geht dieses Verhältnis auf 0,85 g/g zurück.

Ein Vergleich dieses modellierten Verhältnisses mit den experimentellen Referenzdaten nach Tabelle 3.8 ermöglicht dessen Einordnung. Gemäß der Versuchsergebnisse ergibt sich ein Verhältnis des Kohlenstoffgehalts nach und vor der HTC von 0,71 – 1,07 g/g mit dem Median 0,95 g/g und einer signifikanten Korrelation zum Aschegehalt des Klärschlammes. Ausgenommen ist hier ein Versuchsdatensatz nach Ekpo et al. (2016b), bei dem dieses Verhältnis aufgrund extrem hohen Ascheanteils im Klärschlamm von 61,2 g/100 g<sub>TM</sub> bei 0,55 g/g liegt. Für Reaktionstemperaturen ab 260 °C ist das Verhältnis stets < 1. Demnach stimmen die modellierten Werte für  $w(C)/w_0(C)$  sowohl in derselben Größenordnung als auch fallenden Tendenz mit höherer Reduktionstemperatur mit den Referenzdaten überein und sind daher als plausibel einzuordnen.

### Bilanzielle Kennwerte und Ausbeuten des Carbonisats

Die bilanziellen Auswirkungen der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit sind in Abbildung 5.12 für Szenario 1 jeweils vor und nach der HTC zusammengefasst. Das Spektrum variiert dabei von 200 – 280 °C und 1 – 5 h.

Vor der Elution ist der maximale Trockensubstanzgehalt auf 0,40 g/g<sub>FM</sub> limitiert, um eine Entfeuchtung des Kuchens vor der Elution zu vermeiden. Nach der HTC nimmt der Trockensubstanzgehalt mit steigender Temperatur und Zeit nach der sauren Elution auf 0,46 g/g<sub>FM</sub> bis 0,77 g/g<sub>FM</sub> zu. Auch der

Aschegehalt nimmt mit steigender Reaktionsintensität  $0,46 - 0,63 \text{ g/g}_{\text{TM}}$  vor der Elution im Vergleich zum Klärschlamm ( $0,40 \text{ g/g}_{\text{TM}}$ ) zu. Die saure Elution senkt den Aschegehalt etwa um  $0,11 \text{ g/g}_{\text{TM}}$ .

Durch die Lösung anorganischer Bestandteile nimmt auch die Feststoffausbeute  $Y_S$  um  $0,137 \text{ g/g}_{\text{TM}}$  ab, unabhängig von den Reaktionsbedingungen. Die organische Ausbeute ist dagegen stark abhängig von Reaktionstemperatur und -zeit abhängig und wirkt sich auf die Gesamtfeststoffausbeute aus. Diese nimmt mit größerer Reaktionsintensität von maximal  $73,5 \%$  bis etwa die Hälfte,  $36,9 \%$  ab. Da die Organik als inert gegenüber der Elution betrachtet wird, hat die Säurebehandlung nur insofern Einfluss auf die energetische Bilanz, als dass durch die Entwässerung des Carbonisats ein Teil des Feststoffs ins Filtrat PL\_23 der Kuchenentwässerung Dew\_22 ausgetragen wird.

Der Energieverdichtungsgrad EV beschreibt das Verhältnis des Brennwertes von Carbonisat und Klärschlamm ( $13,5 \text{ MJ/kg}_{\text{TM}}$ ) auf trockener Basis. Bei niedriger Reaktionstemperatur ( $200 - 220^\circ\text{C}$ ) ist der EV geringfügig größer als  $1 \text{ J/J}$ . Mit höherer Reaktionstemperatur sinkt der EV, wobei sich eine Verlängerung der Reaktionszeit verstärkend auswirkt. Bei der höchsten Reaktionstemperatur geht der Energieverdichtungsgrad auf  $0,84 \text{ J/J}$  zurück. Die Elution führt zu einer Steigerung des spezifischen Carbonisatbrennwerts auf  $15,2 - 17,1 \text{ MJ/kg}_{\text{TM}}$ . Diese Steigerung drückt sich durch einen Energieverdichtungsgrad von  $1,12 - 1,27 \text{ J/J}$  aus.

Da die Feststoffausbeute und der Energieverdichtungsgrad mit höherer Reaktionsintensität abnehmen, gilt dies auch für die Energieausbeute im Feststoff  $Y_E$  als Produkt der beiden Werte. Diese rangiert zwischen  $80 - 85 \text{ J/J}$  bei  $200^\circ\text{C}$  und  $50 - 59 \text{ J/J}$  bei  $280^\circ\text{C}$ . Nach Gleichung 3.20 liefert Brennstoffasche einen negativen Beitrag zur Energiebilanz. Daraus folgt eine nominelle Steigerung der Energieausbeute durch die saure Elution um  $1,7 - 1,8 \text{ J/J}$ .

Die saure Elution wird auf Basis der Ergebnisse mit Carbonisat aus HTC-Experimenten mit  $230^\circ\text{C}$  für  $210 \text{ min}$  modelliert (Abschnitt 4.4). Die Annahme, dass bei variablen HTC-Bedingungen das Elutionsverhalten unverändert bleibt, stellt eine Vereinfachung dar. Die Extrapolation zu höheren Temperaturen wird als unproblematisch betrachtet, da die Carbonisierung die Reaktivität der organischen Phase herabsetzt. Die saure Elution kann beeinträchtigt werden, wenn die Hydrolyse der mikrobiellen Struktur nur unzureichend stattfand, was für die HTC bei unter  $200^\circ\text{C}$  und kürzer als  $120 \text{ min}$  zutreffen kann (Blöhse, 2017). Eine unvollständige Hydrolyse kann zu höherem Säureverbrauch, Verunreinigung des Eluats durch organische Makromoleküle und geringerer Phosphorausbeute führen, wenn die Zellstruktur während der HTC nicht vollständig hydrolysiert wird.

### Kohlenstoffbilanz

Die Kohlenstoffbilanz in Szenario 1 ist durch das in Abschnitt 5.1 beschriebene Kinetikmodell festgelegt. Die Kohlenstoffzufuhr zur HTC erfolgt einerseits über den entwässerten Klärschlamm SS\_02, andererseits über das rezirkulierte Prozesswasser PL\_04. Über die gesamte HTC-Prozesskette gesehen ist nur der Klärschlamm eine externe Kohlenstoffquelle, weswegen dieser auch als Bezugswert in Abbildung 5.13 genutzt wird.

Durch eine höhere Reaktionsintensität nimmt die Kohlenstoffausbeute im Feststoff ab. Das Spektrum reicht von  $49,7 - 85,5 \%$ . Im Gegenzug steigen der Anteil des Kohlenstoffs sowohl in der Gasphase als  $\text{CO}_2$  als auch gelöst in der Flüssigphase. Durch einen größeren Anteil Kohlenstoffs in der Flüssigphase nach der HTC enthält auch der Rezirkulationsstrom mehr Kohlenstoff. Die rezirkulierte Kohlenstofffracht

## 5. Ergebnisse und Interpretation der Modellierung

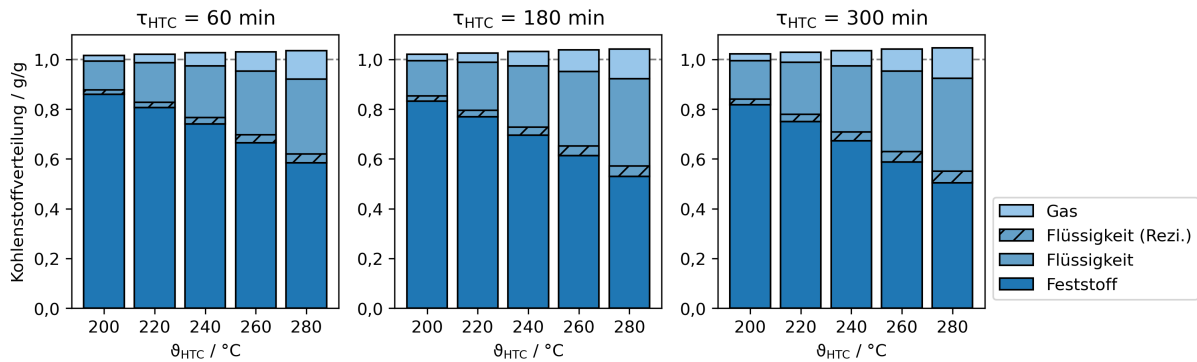


Abbildung 5.13.: Kohlenstoffverbleib in Abhängigkeit der HTC-Temperatur und -Zeit in Szenario 1; Bezug: Kohlenstoff in SS\_02

steigt von 1,8 % auf 7,5 %, bezogen auf die Fracht im Klärschlamm. Zuzüglich zur rezirkulierten Fracht verbleiben 11,7–36,8 % in der Flüssigphase. Der restliche Anteil in der Gasphase beläuft sich auf 2,3–11,9 % und steigert sich damit um einen Faktor 5 mit zunehmender Reaktionsintensität.

Die Kohlenstofffracht in der Flüssigphase nach der HTC kann auch über den TOC beschrieben werden. Dieser steigt gemäß der Modellierung von 11 g/l auf 48 g/l mit höherer Temperatur. In den Datenquellen nach Tabelle 3.8 sind nur durch Blöhse (2017) Vergleichswerte für den TOC nach Prozesswasserrezirkulation verfügbar. Eine HTC bei 220 °C für 60 min und 17,6 % der Flüssigphase aus Rezirkulat im Batch-Prozess liefert ein Prozesswasser mit einem TOC von 22,6–23,7 g/l. Das Modell mit dieser Reaktionstemperatur und -zeit einen TOC von 14,9 g/L, wobei das Rezirkulat nur 9,9 % des Flüssigphase im Modell ausmacht. Insofern liefert das Modell eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Zur Einordnung wurde aus den Datenquellen nach Tabelle 3.8 die Kohlenstoffausbeute im Gas berechnet, wobei zu beachten ist, dass unterschiedliche Schlämme und HTC-Bedingungen verwendet wurden. Ungeachtet dieser Störfaktoren ergibt der Vergleich der Kohlenstoffgasausbeuten 2,7–16,1 % mit einem Median von 6,4 % und ist damit in hinreichend guter Übereinstimmung mit dem HTC-Modell, das 2,3–11,9 % prognostiziert.

### Einfluss der Reaktionsintensität auf die Gesamtenergiebilanz

Die energetische Nettobilanz nach Abschnitt 5.2.7 wird auch durch die Reaktionsintensität beeinflusst. Diese Auswirkung ist in Abbildung 5.14 für Szenario 1 dargestellt. Die zugrunde liegende Variation bezieht sich jeweils auf nur auf die HTC-Temperatur und Reaktionszeit, andere Parameter, wie die Rezirkulationsrate oder die Druckstufung der Flashreaktoren wurden nicht verändert.

Der externe Wärmebedarf ist annähernd unabhängig von der Reaktionstemperatur, nimmt aber mit längerer HTC-Laufzeit ab. Mit steigender Reaktionszeit liegt der externe Wärmebedarf bei  $210 \pm 11$  kW,  $136 \pm 6$  kW und  $116 \pm 5$  kW.

Der externe Wärmebedarf der HTC wird maßgeblich durch die Güte der Wärmeintegration determiniert. Die Möglichkeit der Wärmeintegration wird wiederum maßgeblich durch die Druckniveaus der Flashentspannungen und die Wärmebilanz der HTC bestimmt. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5.15 die Pinch-Diagramme bei drei unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die beiden unteren Plateaus sind dem Wärmeübergang bei der Kondensation des Ströme Gas\_08a und Gas\_09a zuzuordnen, die zu über

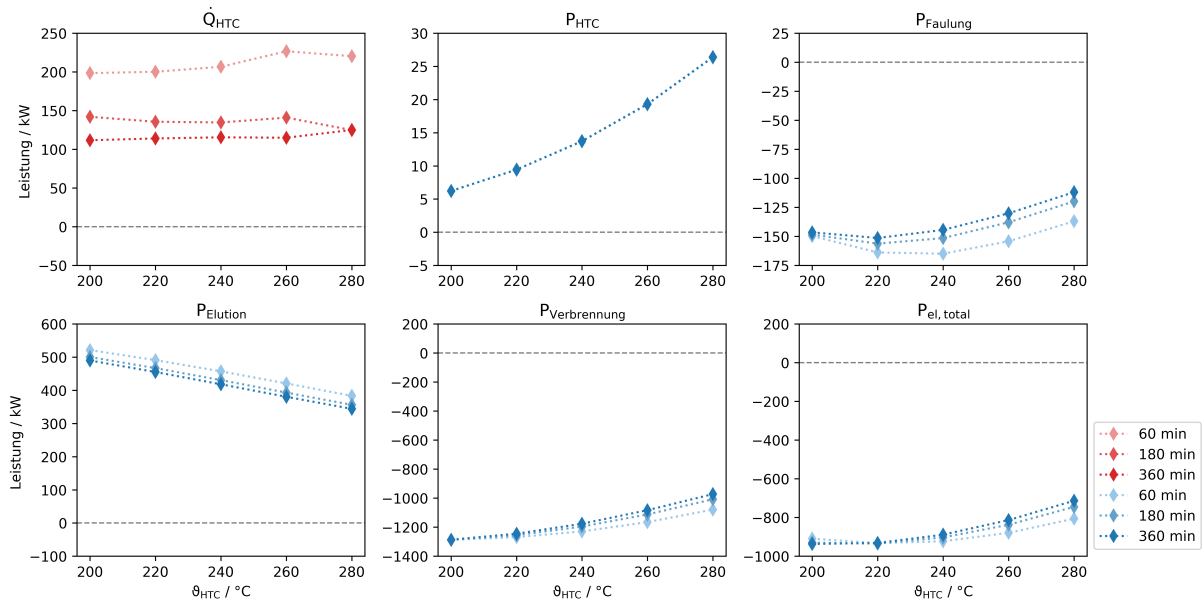


Abbildung 5.14.: Nettoenergiebilanz nach den jeweiligen Verfahrensschritten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur  $\vartheta_{HTC}$  und Reaktionszeit  $\tau_{HTC}$  in Szenario 1

96 % aus Wasser bestehen. Bei einer passenden Wahl der Druckniveaus sind beide Knicks möglichst nahe an der kalten Kurve, wobei die minimale Temperaturdifferenz von 10 K für einen effizienten Wärmeübergang sichergestellt bleibt. Dies ist für alle drei Reaktionslaufzeiten der Fall.

Die Wärmebilanz des HTC-Reaktors selbst ist exotherm, was zur Ausbildung des obersten Plateaus führt, bei dem konstant Wärme aus dem Reaktor abgeführt wird. Die Wärmetönung entspricht der Reaktionswärme der HTC abzüglich den Wärmeverlusten, die mit 2 % gesamten zugeführten Wärme angesetzt wurden (bei  $T_{HTC} = 493,15$  K: 44 kW). Die überschüssige Wärme wird kontinuierlich abgeführt und deren Betrag nimmt mit fortschreitender Reaktionsintensität zu. Diese Abwärme fällt bei der HTC-Temperatur an und kann das Substrat auf bis zu 10 K unter die Reaktionstemperatur vorwärmen. Die restliche Wärme muss anderweitig, etwa durch einen Gasbrenner, zugeführt werden.

Der festgelegte Reaktordruck spielt hier ebenfalls eine wesentliche Rolle. Der Druck im Reaktor muss den Wasserdampfdruck signifikant übersteigen, insbesondere wenn große Mengen an  $CO_2$  entstehen. Mehr  $CO_2$  im Reaktor senkt den Wasserdampfpartialdruck, was zu mehr Wasserdampfbildung führt (siehe auch Gleichung 3.51 bis 3.54). Diese verstärkte Wasserdampfbildung führt zu höherem externen

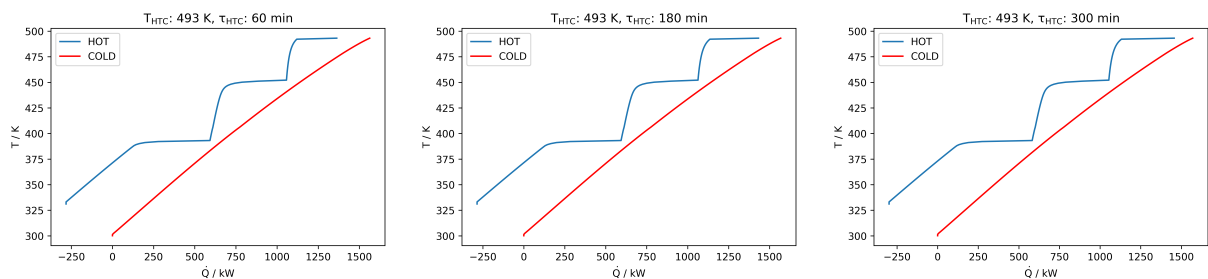


Abbildung 5.15.: Pinch-Diagramme der Wärmeintegration zur HTC in Szenario 1 in Abhängigkeit der Reaktionszeit mit  $\vartheta_{HTC} = 220$  °C

Wärmebedarf.

Die Betrachtungen der Druckniveaus spielen für die Auslegung einer realen HTC-Anlage eine Rolle, weil damit der Auslegungsdruck angepasst werden muss. In einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor muss der entsprechende Auslassdruck so gewählt werden, dass der Wasseranteil möglichst gering ist. In einem Batch-Reaktor stellt sich der Druck entweder autogen ein oder Prozessgas sollte in Intervallen entlassen werden.

Wie unter Abschnitt 3.2.3 erwähnt, sind die Druckniveaus entsprechend des Wasserdampfpartialdrucks in vorgebenden Verhältnissen festgelegt und hängen damit indirekt von der Reaktionstemperatur ab. Auch für andere Reaktionstemperaturen erweist sich diese Druckstufung als akzeptable Wahl, sodass der externe Wärmebedarf nicht ansteigt. Eine Darstellung der entsprechenden Pinch-Diagramme findet sich in Abbildung A.7.

Der elektrische Energiebedarf der HTC korreliert direkt mit dem Reaktionsdruck, auf den der Klärschlamm und das rezirkulierte Prozesswasser komprimiert werden muss. Dieser Druck wird im Modell nur in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur festgelegt, weswegen kein Zeiteinfluss auftritt. In Relation zu den Leistungen innerhalb der Verbrennung ist jedoch auch die maximale Leistungsaufnahme von 26,0 kW geringfügig.

Der Faulung des Prozesswassers erreicht den maximalen Stromertrag bei 240 °C und 60 min. Insgesamt variiert die Stromausbeute aus dem Prozesswasser in einem Spektrum von 112 – 164 kW. Bei geringerer Reaktionszeit ist die Biogasausbeute stets größer als bei längerer Versuchslaufzeit.

Die Energieproduktion aus der Prozesswasserfaulung in Abhängigkeit der Reaktionsintensität wird in Szenario 1 durch zwei gegenläufige Effekte beeinflusst. Einerseits führen harschere Reaktionsbedingungen zu einer Zunahme der organischen Kohlenstofffracht im Prozesswasser (Abschnitt 5.2.8), andererseits nimmt die anaerobe Abbaubarkeit der gelösten Organik ab (Gaur et al., 2020). Dadurch resultiert das detektierte Maximum der Biogasausbeute.

Andere Faktoren, die sich auf die Biogasausbeute beziehen, werden durch das Modell nicht beschrieben. So kann die Biogasausbeute durch ungünstige pH-Werte oder hohe Ammoniakkonzentrationen gehemmt werden. Die Ammoniumkonzentration im Biogassubstrat liegt bei 0,59 – 0,76 g NH<sub>3</sub>/kg<sub>FM</sub> und damit im selben Konzentrationsbereich experimenteller Untersuchungen (Aragón-Briceño et al., 2020; Wirth et al., 2015). In Abhängigkeit des pH-Werts liegt es entweder als unproblematisches Ammonium vor oder als Ammoniak, welches auf den biologischen Prozess inhibierend wirkt. Auch organische Verbindungen, die während der HTC entstehen, können eine hemmende Wirkung auf die biologische Abbaubarkeit haben (Wirth et al., 2015). Durch die Flash-Entspannungsstufen im Zuge der HTC geht Ammoniak in die Gasphase über und wird aus dem Prozesswasser entfernt.

Der Strombedarf für die saure Elution, insbesondere durch die Säureeinengung nimmt monoton mit der Reaktionsintensität ab. Das Spektrum reicht hierbei von 344 – 521 kW. Diese Korrelation folgt aus der geringeren Feststoffausbeute einer intensiveren HTC-Reaktion. Durch das fixe Säure-Feststoffverhältnis nimmt mit der Reaktionsintensität auch der zirkulierende Säuremassenstrom ab und bei identischer Phosphatfreisetzung wird eine geringere Einengung der Säure notwendig.

Die Nettostromproduktion der Verbrennung mit Rauchgasreinigung geht ebenfalls mit der Reaktionsintensität der HTC zurück, wobei sich die Reaktionszeit verstärkt mit zunehmender Reaktionstemperatur

auswirkt. Bei 200 °C werden zeitunabhängig ca. 1287 kW generiert. Bei der höchsten Temperatur nimmt der  $P_{\text{Verbrennung}}$  mit längerer Reaktionsdauer von 1079 kW auf 972 kW ab.

Mit Variation der HTC-Bedingungen ändert sich auch die adiabate Verbrennungstemperatur der Carbonisatfeuerung. Infolge der Reduktion des Wassergehalts im Brennstoff, bedingt durch die verbesserte Entwässerbarkeit, steigt die adiabate Verbrennungstemperatur auf bis zu 1067 °C. Bei HTC mit Reaktionsbindungen 200 °C und 60 min wird der Minimalwert von 850 °C als adiabate Verbrennungstemperatur unterschritten (838 °C). Dies würde eine Anpassung im Verbrennungsbetrieb wie in Szenario 2 erforderlich machen, etwa eine thermische Vortrocknung des Brennstoff oder eine Vorwärmung der Verbrennungsluft.

Durch die höhere adiabate Verbrennungstemperatur steht prinzipiell Wärme mit einem höheren exergetischen Anteil parat. Dieses Potential wird allerdings in der Modellierung nicht ausgeschöpft, da die Dampfparameter des Dampfkreislaufes fixiert wurden. Aus thermodynamischer Sicht wäre eine Anhebung des Dampfdrucks und der Temperatur des überhitzten Dampfs, beispielsweise auf 60 bar und 500 °C, mit höherer Reaktionsintensität der HTC vorteilhaft. Dies würde den elektrischen Wirkungsgrad des Dampfkraftprozesses von 34,9 % auf 37,9 % anheben. Die Dampfparameter werden im Modell nicht variiert, um die Bedingungen an realen Klärschlammverbrennungsanlagen beizubehalten (Roskosch und Heidecke, 2018).

In der globalen Bilanz für Szenario 1 werden 713–937 kW elektrischer Strom ( $P_{\text{el,total}}$ ) produziert. Am meisten Strom wird gemäß der Modellierung bei den HTC-Parameterkombinationen 200 °C/360 min, sowie 220 °C/180 min generiert. Bei 200 °C wird durch eine längere Reaktionszeit die Stromproduktion gesteigert, bei Temperaturen ab 240 °C kehrt sich dieser Trend um.

Die HTC-Bedingungen beeinflussen die elektrische Energiebilanz an verschiedenen Stellen. Die Reduktion der Carbonisatmasse senkt den Eluentstrom der Phosphorrückgewinnung und damit den Strombedarf. Gleichzeitig sinkt damit aber auch die energetische Carbonisat Ausbeute und die Stromproduktion aus der Verbrennung nimmt ab. In der Prozesswasserfaulung wird durch eine höhere Reaktionsintensität die biologische Abbaubarkeit des Prozesswassers gesenkt und damit weniger Strom aus dem Blockheizkraftwerk ausgekoppelt.

Das Zusammenspiel dieser verschiedenen Einflussfaktoren legt ein Optimum der Reaktionstemperatur bei 220 °C nahe. Unter Berücksichtigung des Wärmebedarfs wird eine Reaktionszeit von mindestens 180 min als sinnvoll eingestuft.

### 5.2.9. Auswirkung der Prozesswasserrezirkulation auf die Verfahrensbilanz

Die Prozesswasserrezirkulation ist eine weitere Einflussgröße auf die Verfahrenskette. Die Massenströme und der externe Wärmebedarf der HTC in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses für Szenario 1 sind in Tabelle 5.11 aufgeführt.

Das Rezirkulationsverhältnis beschreibt den Anteil des rezirkulierten Filtrats aus der Entwässerung der Carbonisatsuspension. Dieser Rezirkulatstrom  $PL_{11re}$  wird zusammen mit den 1,91 kg<sub>FM</sub>/s entwässerten Klärschlamm  $SS_{02}$  der HTC zugeführt. Dadurch reduziert sich der Trockensubstanzgehalt des HTC-Substrats, im betrachteten Fall auf minimal 0,17 g/g<sub>FM</sub>. Durch den geringeren Trockensubstanzgehalt wird mehr Prozesswasser abfiltriert, was wiederum den Rezirkulatstrom steigert. Daher nimmt der Massenstrom  $\dot{m}_{PL_{11re}}$  annähernd quadratisch mit dem Rezirkulationsverhältnis zu. Der Anstieg des Wär-

Tabelle 5.11.: Auswirkung des Rezirkulationsverhältnisses  $R_{Rezi}$  auf den Massenstrom und den Trockensubstanzgehalt des HTC-Eingangstroms SS\_05 sowie auf den externen Heizbedarf für die HTC für Szenario 1; Weitere HTC-Parameter:  $\vartheta_{HTC} = 220\text{ °C}$  und  $\tau_{HTC} = 120\text{ min}$

$R_{Rezi}$	$\dot{m}_{PL\_11re}$	$\dot{m}_{SS\_05}$	$TS_0$	$\dot{Q}_{HTC,ext}$
g/g <sub>PL_11</sub>	kg/s	kg/s	g/g <sub>FM</sub>	kW
0	0,00	1,91	0,260	146,1
0,2	0,12	2,03	0,245	160,0
0,4	0,30	2,21	0,226	179,8
0,6	0,57	2,48	0,202	207,4
0,8	1,05	2,96	0,170	247,5

mebedarfs  $\dot{Q}_{HTC,ext}$ , der nicht durch Wärmeintegration abgedeckt werden kann, folgt aus dem größeren Massenstrom in die HTC (Strom SS\_05).

Der Trockensubstanzgehalt des Carbonisats nach der Entwässerung HC\_11 ist in Szenario 1 auf einen Wert festgelegt und hängt damit nicht mit dem Rezirkulationsverhältnis zusammen. Die Entwässerbarkeit nach der sauren Elution ist als Funktion der HTC-Temperatur und -zeit sowie der Filtrationstemperatur modelliert und damit ebenfalls unabhängig von der Rezirkulation.

### Carbonisatzusammensetzung und -ausbeute

Die Zusammensetzung des Carbonisats in Abhängigkeit der Prozesswasserrezirkulation ist in Abbildung 5.16 dargestellt, was vor allem das kinetische Modell illustriert. Im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit wirkt sich die Rezirkulation deutlich geringer auf die Carbonisatzusammensetzung aus.

Mit Bezug auf die gesamte Trockenmasse ändern sich die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und organisch gebundenem Schwefel um weniger als 3 g/100 g<sub>TM</sub> bei einer Erhöhung von  $R_{Rezi}$  von 0 g/g<sub>PL\_11</sub> auf 0,8 g/g<sub>PL\_11</sub> zu. Der Stickstoffgehalt wird um über 0,4 g/100 g<sub>TM</sub> durch die Rezirkulation gesteigert. Der Aschegehalt des Carbonisats nimmt steigender Rezirkulation ab. Auffällig ist weiterhin das Minimum des Kohlenstoffgehalts bei  $R_{Rezi} = 0,6\text{ g/g}_{PL\_11}$ . Bezogen auf die organische Trockensubstanz bildet der Kohlenstoffgehalt kein lokales Minimum, sondern nimmt monoton mit dem Rezirkulationsverhältnis ab.

Einen Überblick über den Einfluss der Prozesswasserrezirkulation auf bilanzielle Kennwerte erlaubt Abbildung 5.17. Die Feststoffausbeute sowohl vor als auch nach der sauren Elution steigt mit größerer Prozesswasserrezirkulation an. Die maximale Steigerung liegt bei 2,8 g/100 g<sub>TM</sub> vor der Elution und 2,5 g/100 g<sub>TM</sub> nach der Elution. Bezogen auf die organische Trockenmasse ist eine Steigerung der Feststoffausbeute von 63,6 g/100 g<sub>oTM</sub> und 63,9 g/100 g<sub>oTM</sub> um jeweils 3,0 g/100 g<sub>oTM</sub> erkennbar.

Der Energieverdichtungsgrad leitet sich in erster Linie aus der Zusammensetzung des Carbonisats ab. Da der Sauerstoffgehalt im Carbonisat mit der Rezirkulation ansteigt und die Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff abnehmen oder leicht sinken, nimmt der spezifische Brennwert und damit der Energieverdichtungsgrad geringfügig ab. Im Gegensatz zur Energiedichte nimmt die energiebezogene Feststoffausbeute um 0,019 J/J zu. Die höhere Energieausbeute aus dem eluierten Carbonisat resultiert aus dem negativen Beitrag der Asche zum Brennstoffbrennwert nach Channiwala und Parikh (2002).



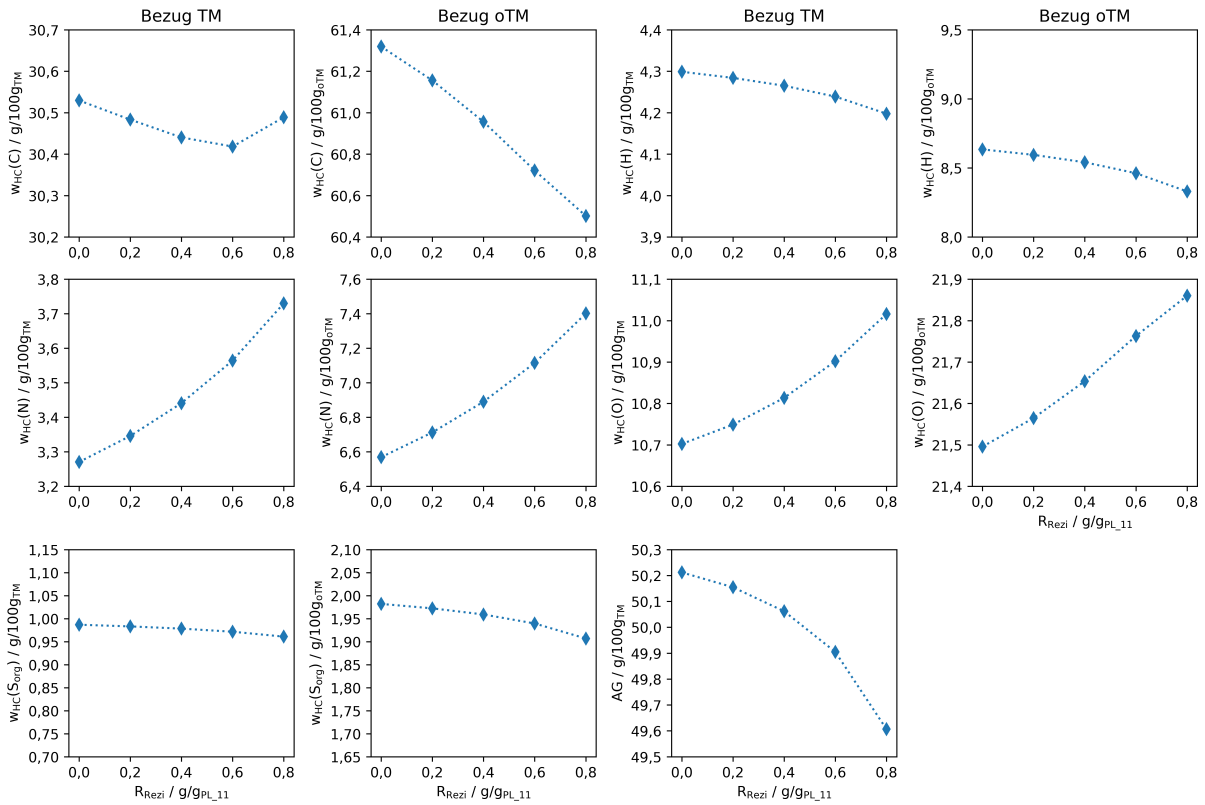


Abbildung 5.16.: Massengehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, organisch gebundenem Schwefel  $S_{org}$  und der Asche am Carbonisat in Abhängigkeit des Prozesswasserrezirkulationsverhältnisses  $R_{Rezi}$  bei  $\vartheta_{HTC} = 220^\circ C$  und  $\tau_{HTC} = 120$  min aus Szenario 1; jeweils links auf Basis der Trockensubstanz TM und rechts der organischen Trockensubstanz oTM; Bezugsstrom: Cake\_12

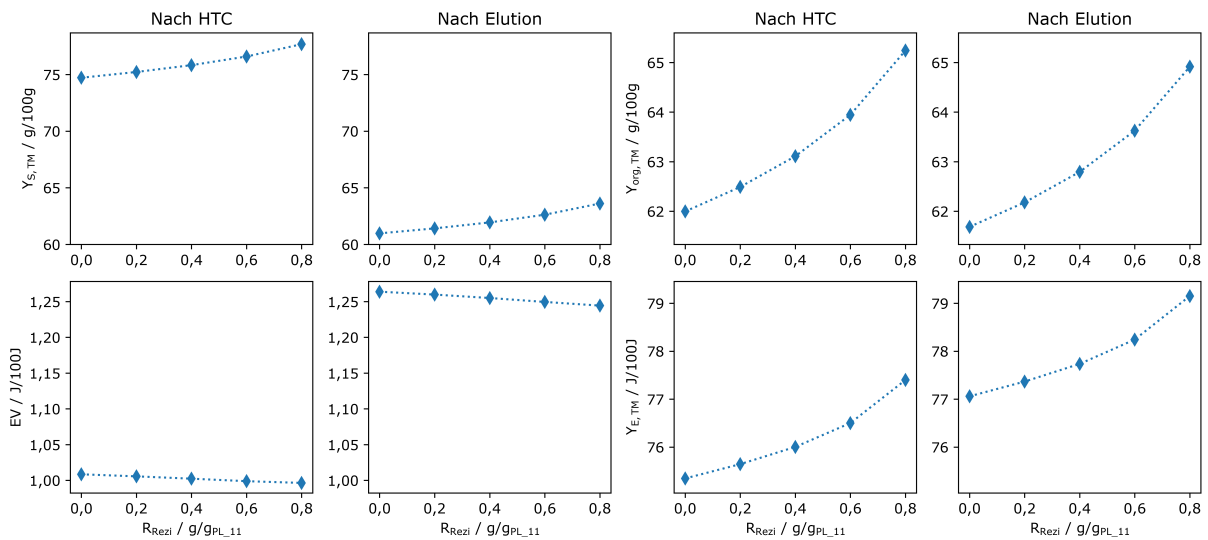


Abbildung 5.17.: Charakteristika des Carbonisats in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses  $R_{Rezi}$  bei  $\vartheta_{HTC} = 220^\circ C$  und  $\tau_{HTC} = 120$  min aus Szenario 1; jeweils links: vor der sauren Elution (Strom Cake\_12), rechts: nach der sauren Elution (Strom HC\_23)

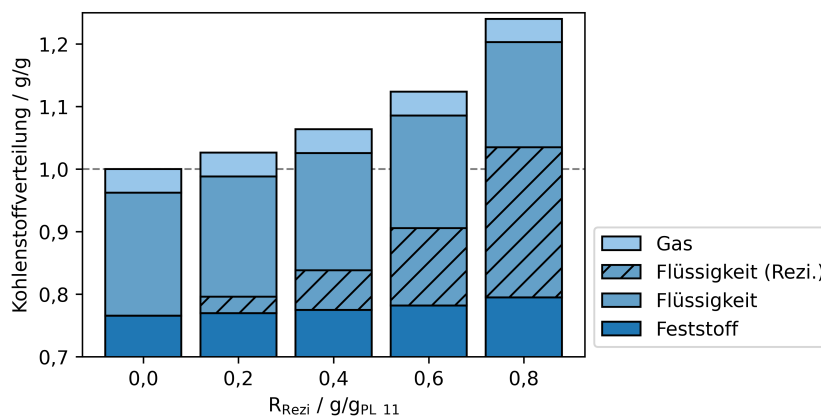


Abbildung 5.18.: Kohlenstoffverbleib in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses  $R_{Rezi}$  bei  $\vartheta_{HTC} = 220\text{ °C}$  und  $\tau_{HTC} = 120\text{ min}$  aus Szenario 1; Bezug: Kohlenstoff in SS\_02

### Kohlenstoffbilanz

Mit gesteigerter Prozesswasserrezirkulation nimmt einerseits der Kohlenstoffgehalt des Carbonisats ab, aber andererseits die organische Feststoffausbeute zu. Zur Erläuterung des quantitativen Verbleibs von Kohlenstoff ist dessen Verteilung in Abbildung 5.18 zu aufgetragen. Bezogen auf die Kohlenstoffmenge im entwässerten Klärschlamm wird 77,9–80,6 % im Carbonisat gebunden, wobei die Rezirkulation die Kohlenstoffbindung im Feststoff verstärkt. Das Rezirkulat enthält 2,4 %, 5,9 %, 11,5 % und 22,2 % der Kohlenstofffracht des Klärschlammes. Die Kohlenstofffraktion, die bilanziell vom Klärschlamm in die Flüssigphase übergeht, nimmt durch die Rezirkulation von 18,4 % auf 15,7 % ab. Dies ist durch die nicht schraffierte Fläche dargestellt. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion ist annähernd unabhängig von der Rezirkulation: 3,6–3,7 % des Klärschlammkohlenstoffs werden bilanziell zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt.

### Energetische Nettobilanz

Abbildung 5.19 zeigt die energetische Nettobilanz nach Verfahrenssträngen bei variierenden Rezirkulationsverhältnissen.

Der externe Wärmebedarf der HTC  $\dot{Q}_{HTC}$  folgt im Trend dem zunehmenden Massenstrom innerhalb der HTC. Die Zahlenwerte sind Tabelle 5.11 zu entnehmen. In ähnlicher Weise steigt der Strombedarf  $P_{HTC}$ , der in erster Linie als Kompressionsarbeit des HTC-Substrats zu betrachten ist. Der Anstieg um 3,3 kW wirkt sich kaum in der Gesamtbilanz aus.

Die Stromproduktion der Faulung  $P_{Faulung}$  nimmt mit der Prozesswasserrezirkulation von 157 auf 145 kW ab. Der Rückgang verstärkt sich mit zunehmendem Rezirkulationsverhältnis. Der Strombedarf der Elution  $P_{Elution}$  steigt mit der Prozesswasserrezirkulation von 418 kW auf maximal 441 kW an.

Aus der Zunahme der Energieausbeute im Carbonisat infolge Prozesswasserrezirkulation folgt eine Steigerung der Stromproduktion aus der Verbrennung um maximal 31 kW.

In der Gesamtbetrachtung wirkt sich die Prozesswasserrezirkulation nur geringfügig auf die elektrische Energieausbeute aus. Bei einem Rezirkulationsverhältnis von 0,8  $g/g_{PL\_11}$  werden 9 kW weniger Strom bereit gestellt, was weniger als 1 % der Nettostrommenge ausmacht. Die Effekte aus der Prozesswasserfaulung und sauren Elution heben die Auswirkung auf die Verbrennung weitestgehend auf.

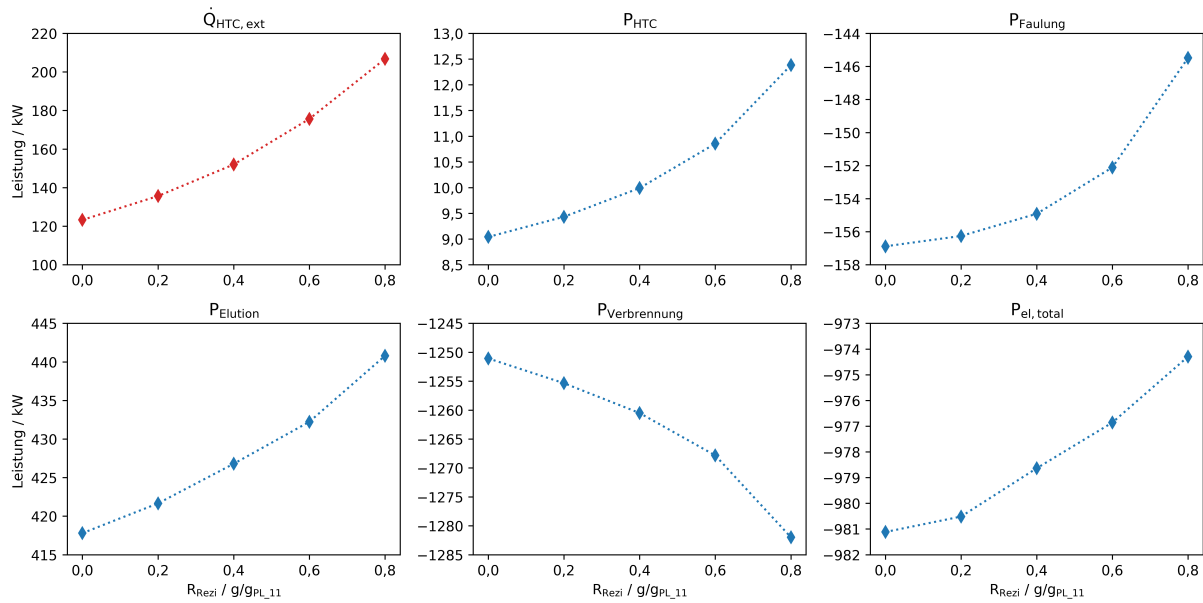


Abbildung 5.19.: Nettoenergiebilanz nach den jeweiligen Verfahrensschritten bei  $\vartheta_{HTC} = 220^{\circ}C$  und  $\tau_{HTC} = 120$  min aus Szenario 1 in Abhängigkeit der Prozesswasserrezirkulation in Szenario 1

Der Rückgang der Stromproduktion aus der Faulung ist mit Hinblick auf die geringere Kohlenstofffracht im nicht rezirkulierten Prozesswasser zu erklären. Wie anhand der Kohlenstoffbilanz dargelegt, nimmt die Kohlenstofffracht mit der Rezirkulation in der abgeführten Fraktion ab, was zu geringerer Biogasausbeute führt.

Der Einfluss auf den thermischen Bedarf  $\dot{Q}_{HTC}$  ist deutlicher. Die Veränderung von 123 kW auf 207 kW stellt eine Erhöhung um 68 % dar. Durch den Wassergehalt, der in die HTC rezirkuliert, wird mehr thermische Energie auf hohem Niveau benötigt, um das Medium zu temperieren.

## 5.3. Synthese und Einordnung

### 5.3.1. Gesamtbewertung des kinetischen Modells

Die kinetische HTC-Modell mit 14 Reaktionen und elf Reaktionsteilnehmern modelliert die elementare Verteilung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Abhängigkeit molarer Gehalte, einer skalierten Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur. Die Modellierung basiert auf Experimentaldaten aus 19 Versuchsreihen mit 172 Einzelexperimenten.

Die qualitativen Korrelationen der Temperatur- und Reaktionsabhängigkeit werden durch das Modell richtig wiedergegeben. Aus Abschnitt 4.1 geht hervor, dass mit höherer Reaktionsintensität die organische Feststoffausbeute sinkt, der Sauerstoffgehalt des Feststoffs abnimmt, der Kohlenstoffgehalt zunimmt und die produzierte  $CO_2$ -Menge steigt. Diese Trends sind im Inkohlungsdiagramm 5.5 und aus Abbildung 5.1 deutlich zu erkennen und decken sich mit dem bestehenden Wissensstand (siehe auch Abschnitt 2.3).

Die quantitative Vorhersage der Carbonisatousbeute und der Zusammensetzung trifft eher mäßig zu. Insbesondere bei geringen Reaktionsintensitäten wird die Feststoffausbeute durch das Modell systematisch

überschätzt (Abbildung 5.3 und 5.4). Daher wird auch keine signifikante Verbesserung der Modellgüte gegenüber dem temperatur- und zeitunabhängigen Referenzmodell erreicht.

Durch den kinetischen Ansatz wird die Einhaltung der Elementarbilanz sichergestellt und die Ableitung weiterer Kennwerte, wie die organische Feststoffausbeute oder die Kohlenstoffausbeute, erfolgt schlüssig aus der Kinetik. Dadurch ist die Modellierung besser als statistische Regressionsmodelle geeignet, die HTC von unbekanntem Substraten zu beschreiben. Bei Regressionsmodellen werden Kennwerte durch individuelle Parametersätze für jeden Kennwert und verschiedene Substrate abgebildet. Mit abweichender Zusammensetzung, wie einem anderen Sauerstoffgehalt des Feststoffs, sind statistische Modelle, die nur auf einer Temperatur- und Zeitkorrelation beruhen, nicht mehr anwendbar. Somit ist für die Modellierung unbekannter HTC-Vorgänge das kinetische Modell deutlich besser geeignet (Román et al., 2018).

Die Betrachtung der festen und gelösten Organik als homogene Phase, bestehend aus den jeweiligen Elementen, stellt eine Vereinfachung dar. Die Reaktivität chemischer Verbindungen wird im Modell nicht berücksichtigt. Insbesondere für die Hydrolyse ist die chemische Struktur der Moleküle ein relevanter Einflussfaktor. So ist für Biomasse bekannt, dass der chemische Aufbau in Cellulose und Lignin die Hydrolisierbarkeit innerhalb der HTC beeinflusst (Volpe et al., 2020). Diese zusätzliche Information wird durch das bestehende Modell allenfalls durch die unterschiedlichen elementaren Kompositionen von Lignin und Cellulose berücksichtigt.

Die zugrunde liegenden Reaktionskonstanten und Aktivierungsenergien sind nicht notwendigerweise der bestmögliche Datensatz zur Beschreibung des Systems. Aufgrund der vielfachen Wechselwirkungen der insgesamt 29 Variablen handelt es sich hier um ein komplexes globales Optimierungsproblem. Gegebenenfalls wäre alternative Ansätze bei der Lösungsfindung effizienter als der hier verwendete „differential evolution“-Algorithmus.

Ein Ansatz zur Weiterentwicklung des kinetischen Modells ist eine systematische Evaluation des a priori festgelegten Reaktionssystems, das eine für jedes Element im Feststoff unabhängige Reaktion erster Ordnung veranschlagt. Da aber in Realität stets Moleküle und keine Einzelatome abgespalten werden, muss diese Vereinfachung einer weiteren Betrachtung unterzogen werden. Auch die Reaktionsgleichungen für die Hydrolyse müssen geprüft werden. Das Modell orientiert sich zwar an chemischen Abläufen, ist aber stets eine Vereinfachung, wie beispielsweise auch aus dem Vergleich mit dem Reaktionsschema nach Liebeck (2015) hervorgeht, in dem gelöste Moleküle klar definiert sind und nicht durch die elementare Zusammensetzung angenähert werden. So wird hier für die Lösung des Feststoffs nach Tabelle 3.6 angenommen, dass Kohlenstoff und Wasserstoff unabhängig von anderen Komponenten in Lösung gehen. Mit einem verfeinerten physikalischen Fundament könnten die entsprechenden Reaktionsgleichungen revidiert und durch andere Reaktionsgleichungen ersetzt oder ergänzt werden.

Die Reaktionsordnung der Carbonisierung aus der flüssigen Phase ist eine weitere Variable, die ebenfalls weiter untersucht werden sollte. Lucian et al. (2019) nutzten für die Reaktionsordnung bei der sekundären Carbonisierung von Biomassen einen mit der Reaktionstemperatur ansteigenden Exponenten von 1,1 – 2,0, um der erst bei höheren Temperaturen signifikanten Carbonisatbildung aus der Flüssigkeit gerecht zu werden. Dies könnte auch innerhalb der Weiterentwicklung dieses Modell genutzt werden.

Eine Stärke des kinetischen Modells ist die Berücksichtigung der elementaren Zusammensetzung gelöster Organik. In anderen kinetischen Modellen wird die Organik beispielsweise als Essigsäure an-

genommen oder unspezifisch als gelöster Kohlenstoff betrachtet (Yin et al., 2015; Lucian et al., 2019). Überdies gewährt das hier dargestellte Modell die Berücksichtigung von Stickstoff im Reaktionssystem.

Zusammenfassend erfüllt das kinetische Modell das Ziel einer physikalisch-chemisch fundamentierten Beschreibung der organischen Carbonisatbildung mittels HTC auf qualitativer Ebene. Die quantitative Betrachtung liefert bei geringer Feststoffbeladung und einer geringen Reaktionsintensität zu hohe organische Ausbeuten.

Das kinetische Modell ist Teil des im Folgenden beschriebenen Vergleichs verschiedener thermischer Verwertungspfade von Klärschlamm. Aufgrund der oben genannten Limitationen ist innerhalb von Sensitivitätsanalysen der Prozesse die Reaktionstemperatur auf mindestens 200 °C und der anfängliche Trockensubstanzgehalt auf 0,1 g/g<sub>FM</sub> gesetzt.

### 5.3.2. Verfahrensmodellierung

Die Szenarien der Verfahrensmodellierung vergleichen drei Wege zur thermischen Verwertung von Klärschlamm mit Phosphorrückgewinnung. Weiterhin wird zu Szenario 1, der hydrothermalen Carbonisierung mit saurer Elution unter Verwendung von Phosphor- und Oxalsäure am Carbonisat, der Einfluss verschiedener HTC-Parameter untersucht.

In Szenario 2 und 3 wird Phosphor mit einem Gemisch aus Schwefel- und Phosphorsäure aus der Verbrennungsgasche eluiert. Die beiden Alternativszenarien unterscheiden sich dahingehend, dass in Szenario 2 der entwässerte Klärschlamm direkt verbrannt wird, während in Szenario 3 das entwässerte Carbonisat nach einer HTC verbrannt wird.

Im Grundszenario beträgt die Feststoffausbeute der HTC 76 g/100 g<sub>TM</sub> und die organische Ausbeute 63 g/100 g<sub>TM</sub>. Die Wärmeintegration ist essentieller Bestandteil der HTC und ermöglicht eine interne Wärmedeckung bis zu 91,3 %. Außerhalb des HTC-Reaktors ist kein externer Wärmebedarf im System gegeben. Dabei kommt den Druckniveaus bei der Flash-Entspannung des heißen Carbonisats eine entscheidende Rolle zu.

Die Stromproduktion aus der thermischen Verwertung wird durch die HTC um 60 – 73 % gesteigert, weil die Rauchgaswärme nicht zur Klärschlammvortrocknung genutzt werden muss. Zudem liefert die Prozesswasserfaulung einen weiteren Beitrag zur Stromproduktion von 12,4 % bzw. 7,3 % in Szenario 1 und 3, bezogen auf die elektrische Nettoleistung der Verbrennungsanlage.

Die Variation der Reaktionsintensität der HTC führt mit härteren Bedingungen zu abnehmender Ausbeute an Feststoff, Organik und Kohlenstoff sowie zu zunehmenden Aschegehalt und spezifischem Carbonisatbrennwert. Der Wärmebedarf der HTC bleibt durch die Reaktionstemperatur unverändert, aber nimmt mit geringerer Reaktionsdauer zu. Die Nettostromproduktion erreicht ein Maximum bei 220 °C und 180 min Reaktionszeit.

Die Prozesswasserrezirkulation hat auf die Carbonisatzusammensetzung geringe Auswirkungen. Der Aschegehalt nimmt geringfügig ab und die Gehalte von Sauerstoff und Stickstoff nehmen leicht zu. Auf bilanzieller Ebene wird die energetische und Feststoffausbeute leicht angehoben. Die mit der Rezirkulation verbundene Erhöhung der zu erwärmenden Substratmasse führt zu höherem Wärmebedarf der HTC. Die elektrische Bilanz steht kaum in Korrelation zur Prozesswasserrezirkulation.

Aus der Prozessparametervariation geht hervor, dass für den Betrieb der HTC eine Reaktionstemperatur von 220 °C mit einer Verweilzeit von mindestens drei Stunden angemessen ist. Durch diesen

Temperaturbereich wird sichergestellt, dass die mechanische Entwässerbarkeit der Suspension durch die HTC gesteigert wird. Mit höheren Temperaturen verringert sich die biologische Abbaubarkeit der Prozesswasserorganik, was vom energetischen Aspekt ungünstig ist und auch eine größere Herausforderung für die Prozesswasserbehandlung darstellt.

Eine Prozesswasserrezirkulation von mehr 20 % ist nur angebracht, wenn dies aus prozesstechnischen Gründen, etwa der einfacheren Durchmischung, Erwärmung und Förderung notwendig ist. Durch die Rezirkulation von warmem Prozesswasser wird der Wassergehalt des Substrats erhöht und es erfährt eine teilweise Vorwärmung. Die damit verbundene niedrigere Viskosität erleichtert die Förderung und den Wärmeübergang, weil Substratturbulenz und Anströmgeschwindigkeiten in Wärmetauschern einfacher gesteigert werden können.

Ein hoher Strombedarf wird durch die Phosphorsäureproduktion, insbesondere die Einengung der Produkt- und Recyclingsäure hervorgerufen. In Szenario 1 ist dieser Strombedarf nochmals deutlich größer als in den beiden anderen Szenarien. Aus Sicht der Stromerzeugung stellt sich Szenario 3 mit einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 18,1 % am besten dar. Dieser Wirkungsgrad bezieht sich auf die elektrische Nettoausbeute auf den Energieinhalt des zugeführten Klärschlammes. Am energetisch ungünstigsten ist Szenario 2 ohne HTC mit einem elektrischen Nettowirkungsgrad von 8,1 %.

In allen drei Szenarien wird eine Phosphorrückgewinnung von mindestens 88 % prognostiziert, wobei Szenario 1 am schlechtesten abschneidet. Etwa 4 % des Phosphors werden zwar eluiert, gehen aber infolge der Produktaufreinigung in andere Produktströme verloren. Weitere 5 % werden nicht aus dem Feststoff gelöst und bei Anwendung einer HTC gehen 1,6 % in das HTC-Prozesswasser. Damit scheint eine Rückgewinnungsquote von 80 % sicher erreichbar. Das größte Optimierungspotential liegt in der Kationenaustauschchromatographie, bei der ca. 4 % des eluierten Phosphors in die Regenerationslösung verloren gehen.

Der Chemikalienaufwand für die Phosphorrückgewinnung resultiert aus dem Bedarf für frische Oxal- bzw. Schwefelsäure, Salzsäure für die Regeneration der Ionenaustauschharze und Calciumhydroxid für die Aufreinigung der Produktsäure. Durch den höheren Preis von Oxalsäure im Vergleich zu Schwefelsäure und den größeren Bedarf sind die Chemikalienkosten in Szenario 1 größer als in beiden Alternativen. Die Chemikalienkosten je rückgewonnenem Kilogramm Phosphor betragen 2,96 €/kg, 0,72 €/kg und 0,71 €/kg in drei Szenarien.

Zur Einordnung dieser Kosten wird der EU-Importpreis für Phosphorsäure und Polyphosphorsäuren herangezogen, der 2020 im Mittel 630 €/t betrug. Bei einer Massenkonzentration von 0,54 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g und unter Berücksichtigung des Phosphorgehalts liegt der phosphorspezifische Importpreis bei 2,69 €/kg P. Damit übersteigen alleine die Chemikalienkosten in Szenario 1 den erwartbaren Preis des Hauptprodukts.

Die Kristallisation nach Abschnitt 5.2.3 und 5.2.4 legt nahe, dass Calciumsulfat im Vergleich zu den Oxalatzsalzen von Eisen, Calcium, Magnesium und Mangan deutlich leichter ausfällbar ist. Dies begünstigt die Aufreinigung des Eluats zur Phosphorsäure als Produkt.

Das Löslichkeitsprodukt von Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) liegt bei  $2,58 \cdot 10^{-5}$  (Bennett und Adams, 1972). Die Löslichkeitsprodukte von FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O und CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O sind bei  $2,51 \cdot 10^{-7}$  und  $2,32 \cdot 10^{-9}$  (Kim und Baek, 2019; Bolz und Tuve, 2019; Perry und Philipps, 1995). Dementsprechend sind diese beiden Oxalatzsalze deutlich schlechter löslich. Auch die Experimente innerhalb dieser Arbeit in den Niederschlägen zeigen eine nahezu vollständige Fällung von Calcium als Oxalat mit einer Restkonzentration

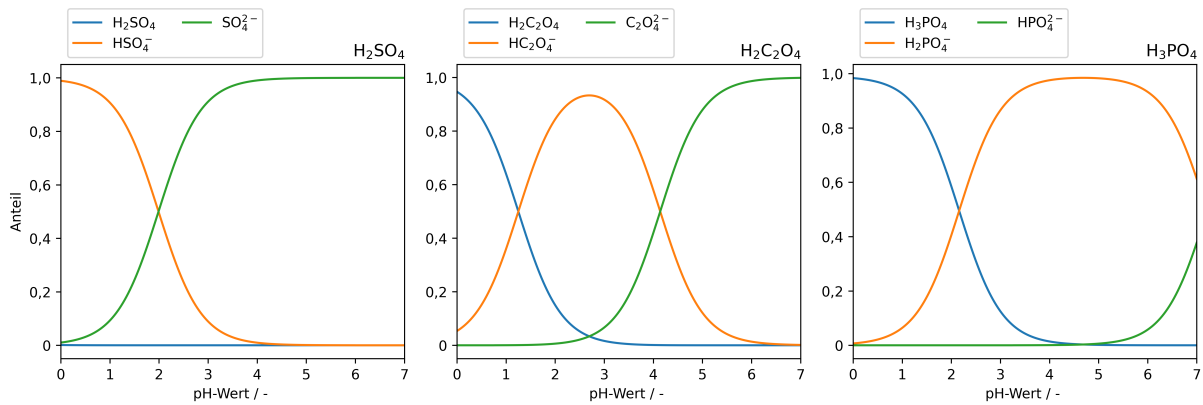


Abbildung 5.20.: Säuredissoziation von Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure in Abhängigkeit des pH-Werts bei Raumtemperatur; Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) wird erst im Basischen gebildet.

von unter 20 mg Ca/l (siehe auch Abschnitt 4.4.4). Eluiertes Eisen wird im Experiment zu 25 – 50 % als Oxalatsalz gefällt, wobei zu berücksichtigen ist, dass auch dreiwertige, lösliche Eisenkationen vorliegen können. Die experimentelle Residualkonzentration für Eisen beträgt 0,2 – 1,2 g/l und ist damit deutlich geringer als durch die Verfahrensmodellierung dargestellt (2,4 g/l, Tabelle 5.6).

Teilweise ist die effiziente Ausfällung von Gips im Vergleich zu Calciumoxalatdihydrat auf die pH-abhängige Säuredeprotonierung zurückzuführen, die in Abbildung 5.20 für unimolare Lösungen von Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure dargestellt ist. Im eingesetzten Kristallisationsmodell wird davon ausgegangen, dass das reaktive Säureanion im Gleichgewicht vorliegt. Gleichzeitig wird ein konstantes molares Verhältnis der verschiedenen Ionenspezies einer Säure angenommen.

Für die relevanten Calciumsalze betrifft dies jeweils die bivalenten Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ . In Anbetracht der Säurekonstanten liegt Schwefelsäure auch im stark sauren Bereich als  $\text{SO}_4^{2-}$  vor. Nach Abbildung 5.20 wird Oxalsäure über einem pH-Wert von 1,5 – 2,0 zumindest teilweise zweifach deprotoniert, während das Hydrogenphosphatanion  $\text{HPO}_4^{2-}$  erst ab einem pH-Wert von 4,5 auftritt. Der pH-Wert der Eluate mit Schwefelsäure von 1,7 – 1,8 führt nach dem Modell zu hinreichender Sulfat-Konzentration und damit zur Übersättigung hinsichtlich von Gips. Für Szenario 1 ist der pH-Wert dagegen mit 1,2 – 1,3 deutlich saurer und gleichzeitig wird eine schwächere Säure verwendet. Ein weiterer Faktor ist die geringere Konzentration von Kationen infolge des größeren Eluentmassenstroms. Hierdurch kristallisiert trotz nominell höherem Löslichkeitsprodukts Gips in Szenario 2 und 3 in stärkerem Ausmaß aus als das Calciumoxalatsalz in Szenario 1. Die Erkenntnisse sind auf weitere Oxalatsalze übertragbar.

Gleichzeitig erklärt die Dissoziation, warum kein  $\text{CaHPO}_4$  gebildet wird. Infolge der sauren Bedingungen liegt Phosphorsäure als undissoziierte Säure oder als Dihydrogenphosphat vor, nicht aber als mehrfach geladenes Anion Hydrogenphosphat oder Phosphat.

Die sekundäre Ausfällung durch Calciumhydroxid unterstützt die Ausfällung von Calciumoxalat somit einerseits durch eine pH-Anhebung auf über 3,1 und durch die Steigerung der Calciumkonzentrationen. Die Co-Fällung von Eisen- und Magnesiumoxalat leitet sich aus der pH-Verschiebung ab.

### 5.3.3. Belastbarkeit der Modellergebnisse

Eine Unwägbarkeit des Modells ist, inwiefern die Elution aus Klärschlammasche sich von der Elution aus Carbonisat unterscheidet. Unter den gegebenen Bedingungen kann Phosphor zu über 90 % eluiert werden. Offen ist allerdings, ob die Verbrennung die Co-Elution der mehrwertigen Kationen beeinflusst und wie sich der apparative Aufbau auswirkt.

In der vorliegenden Untersuchung erfolgt die Elution in einer Durchströmung des Festbetts durch die Säure. In Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche und Rohphosphaten wird häufiger der Feststoff in der Säure suspendiert und anschließend abfiltriert (Schrödter et al., 2000; Herr, 2020).

Schwermetalle, die in Spuren auftreten, sind nicht Teil des Modells. Es wird vereinfachend angenommen, dass Schwermetalle, wie Cadmium oder Quecksilber, durch die Ionenaustauscher von der Phosphorsäure getrennt werden. Auf diese Weise sei die Düngequalität der produzierten Phosphorsäure sichergestellt. Zink kann zu 99 % durch Ionenchromatographie aus einem sauren Eluat abgetrennt werden (Donatello et al., 2010) und im kommerziellen Phosphorrückgewinnungsverfahren wird der Ionenaustausch ebenfalls zu diesem Zweck genutzt. Die Annahme, dass auf diese Weise Schwermetalle entfernt werden können, ist somit berechtigt.

Die Schwachstelle der oxalsauren Elution liegt im großen Verbrauch an Oxalsäure innerhalb des Prozesses. Für eine Weiterentwicklung des Verfahrens muss an dieser Stelle angesetzt werden. Möglichkeiten bestehen hierzu in einer Rückgewinnung der Oxalsäure aus dem ausgefällten Calciumoxalat und dem direkt ausfallenden Mischoxalatsalzen.

Zur Verbesserung der energetischen Bilanz der Szenarien empfiehlt sich eine angepasste Aufreinigung der Phosphorsäure. Die dargestellte Aufkonzentration der Säure ist energieintensiv. Beispielsweise kann statt konzentrierter Phosphorsäure Calciumhydrogenphosphat als fester Dünger direkt durch Fällung produziert werden. Auch die Phosphorsäureverluste über die Ionenaustauscher gilt es zu minimieren.

In der vorliegenden Modellierung ist die Bildung oder Konversion von Nitraten nicht vorgesehen. Es trifft zwar zu, dass innerhalb der HTC organischer Stickstoff in erster Linie zu Ammoniak konvertiert, trotzdem sind 10 % Konversion zu Nitrat als Nebenreaktion plausibel (Becker et al., 2019).

Die in Abschnitt 5.3.1 erwähnten Schwächen des kinetischen Modells pflanzen sich in die Verfahrensmodellierung der HTC fort. Die organische Feststoffausbeute wird insbesondere bei niedriger Reaktionsintensität überschätzt und entgegen der realen Situation nimmt die organische Beladung des Prozesswassers mit der Reaktionsintensität zu statt ab. Ein optimiertes kinetisches Modell würde sich damit auch positiv auf die Güte der Verfahrenssimulation auswirken.

Die Modellierung der fluiden Fraktion, bestehend aus Wasser, Ammoniak und CO<sub>2</sub>, nutzt für die Modellierung der Gasphase die Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong, für die Flüssigphase eine Beschreibung nach dem NRTL-Modell für unterkritische Komponenten und nach Henry-Koeffizienten für überkritische Komponenten. Die hier gewählte Beschreibung liefert im Allgemeinen schlüssige Ergebnisse. Nahe dem kritischen Punkt von Wasser weicht die damit ermittelte Beschreibung des Nassdampfgebiets von der Realität ab, was im T-s-Diagramm des Wärmekraftprozesses erkennbar wird (Abbildung 5.7). In der Anwendung des Modells stellt dies kein Problem dar, da keine Phasengleichgewichte nahe dem kritischen Punkt von Wasser in der Modellierung vorkommen.



Für eine Verbesserung der thermodynamischen Beschreibung kann die Ionendissoziation von CO<sub>2</sub> und Ammoniak berücksichtigt werden. Im hier beschriebenen System wird die Dissoziation der Komponenten als unveränderlich angenommen. In Klärschlamm und Carbonisatsuspensionen liegt der pH-Wert im neutralen Bereich zwischen 6 und 8. Durch die geringe Variabilität kann davon ausgegangen werden, dass CO<sub>2</sub> und Ammoniak dissoziiert vorliegen. Erst im sauren bzw. alkalischen Milieu gehen die Komponenten in die undissoziierte Form über, was deren Wasserlöslichkeit stark beeinflusst. Um dieses Verhalten besser zu beschreiben, kann ein Elektrolyt-Modell, z. B. das elecNRTL, verwendet werden (Toro-Molina und Bouallou, 2014). Bei Verwendung eines Elektrolytmodells sollte auch der Einfluss des Feststoffs und gelöster Organik berücksichtigt werden.

Die Beschreibung der Rauchgaszusammensetzung, vor allem in Hinblick auf Schadstoffe wurde einfach gehalten, da dies nur ein Nebenaspekt ist und stark von der angewendeten Anlagentechnik abhängt (Werther und Ogada, 1999). Die Grenzwertüberschreitungen nach 17. BImSchV für Stickoxide und Schwefeldioxid sind nicht notwendigerweise im Realfall zutreffend. Gerade in Hinblick auf die diversen Einflüsse auf die Abgaszusammensetzung, wie Luftverhältnis, Luftstufung, Rauchgasrezirkulation, Temperaturverlauf, Verweilzeit, lokale Gaskomposition, Wirbelbettdruckaufladung oder Brennstoffkomposition (Sänger et al., 2001; Werther und Ogada, 1999; Gutjahr und Niemann, 2014) ist eine einfach gestaltete Abschätzung der Schadstoffemissionen stets mit hoher Unsicherheit behaftet. Wenn eine detaillierte Betrachtung der Gasemissionen notwendig ist, kann auf zahlreiche Literaturinformationen verwiesen werden (z. B. Cammarota et al. (2013); Folgueras et al. (2004); Hrdlička und Dlouhý (2019); Marias et al. (2015); Shimizu und Toyono (2007); van Caneghem et al. (2012) ).

Eine große Stärke des Modells ist, dass es ein physikalisch untermauertes HTC-Reaktionssystem verwendet, das insbesondere die elementare Verteilung der Organik unter Einhaltung der Massen- und Stoffbilanzen prognostiziert. Gleichzeitig wird die Wasserlöslichkeit von Natrium, Kalium und Chlorid berücksichtigt. Damit eignet sich das Modell nicht nur für eine einfache Massen- oder Kohlenstoffbilanz, sondern erlaubt auch die Berechnung der elementaren Zusammensetzung nach der HTC. Auf diese Weise wird es möglich, dass beispielsweise die Entstehung von Stickoxiden und Schwefeloxiden in Abhängigkeit der Brennstoffzusammensetzung abgeschätzt wird. Auch für die saure Elution ist es auf diese Weise möglich, die Co-Elution von Kationen und anderen Komponenten hinreichend zu beschreiben.

Die objektorientierte Struktur ermöglicht eine Weiterentwicklung des Modells sowohl auf thermodynamischer als auch auf verfahrenstechnischer Seite. Beispielsweise kann die Acidstream-Klasse zur Beschreibung von sauren Strömen mit einer detaillierteren thermodynamischen Beschreibung versehen werden oder weitere verfahrenstechnische Apparate eingefügt werden. Auch der Modellierung neuer Szenarien, zum Beispiel einer Produktion von Calciumphosphat statt Phosphorsäure steht nichts im Wege.

Für den Wärmeverlust werden 2 % der thermischen Energie angesetzt, die notwendig wäre, den HTC-Feedstrom von 20 °C auf Reaktionstemperatur zu erwärmen. Die kommt einer Abkühlung um 4 °C gleich. In Szenario 1 und 3 betragen die daraus fußenden Wärmeverluste 22,6 % bzw. 22,1 % des externen Wärmebedarfs. Die Wärmeverluste in der Modellierung nach Lucian und Fiori (2017) nehmen ca. 40 % des externen Wärmebedarfs an. Die Wärmeverluste nach Erlach et al. (2012) im HTC-Reaktor wurden durch eine Kühlung um 1 °C angesetzt, wobei in dem System noch an weiteren Stellen ein Wärmeverlust berücksichtigt wurde. Im Vergleich mit den Literaturdaten sind die Wärmeverluste des HTC-Modells in

einem plausiblen Bereich. Für eine Validierung des Modells ist ein Abgleich mit Realdaten notwendig.

In der Aufreinigung der Säuren stellen im Realfall Komplexe aus Oxalat und Aluminium ein Problem dar. In der Produktsäure wird vor dem Ionenaustauscher die Oxalsäure ausgefällt, sodass dies dort kein Problem darstellt. In der Recyclingsäure ist aber Oxalsäure höher konzentriert, so dass Aluminium in der Kationenaustauschchromatographie als Aluminiumoxalatkomplex maskiert die Säule durchlaufen kann (Liang et al., 2019). Eine mögliche Abhilfe stellt eine Erhöhung der Chromatographietemperatur dar, da bei einer Säulentemperatur von 55 °C das Komplexbildegleichgewicht zu freien  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen verschoben wird (Busch und Seubert, 1999). Entscheidend ist hier des Weiteren die Auswahl der Ionenaustauscherfunktionalität. Beispielsweise zeigte Petruzzelli et al. (1998) für Kationenaustauscher mit Carboxylgruppen als funktionale Gruppe eine Selektivität für dreiwertiges Aluminium. Durch die Adsorption von  $\text{Al}^{3+}$  verschiebt sich das Gleichgewicht von freiem Aluminium und Aluminiumkomplex in Richtung des freien Kations, was wiederum stark absorbiert. Wenn die Regeneration der Ionenaustauscher mit Salzsäure nicht effizient genug arbeitet, kann diese alternativ mit einer Kaliumoxalatlösung durchgeführt werden (Virolainen et al., 2021).

Die Kationentfernungseffizienz von 99 % für multivalente Kationen ist mit Blick auf die Resultate von Donatello et al. (2010) plausibel. Diese legen eine Reduktion der Elemente Mg, Al, Fe und Zn von über 99,8 % und von Ca über 99 % nahe. Als Kationenaustauschmaterial wurde mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol mit Sulfonat als funktionelle Gruppe genutzt.

Eine Weiterentwicklung des sequentiell arbeitenden Kationenaustauschs ist der Einsatz eines Kationenaustauschmaterials als Membran und die Verbindung mit einem elektrisch oder diffusiv getriebenem Dialyseverfahren (Khadem Modarresi et al., 2021; Zhong et al., 2021; Guedes et al., 2014)

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die oxalsäure Phosphorelution in effizienter und praktikabler Weise darstellbar ist. Auch die primäre Niederschlagsbildung kann so gestaltet werden, dass diese im Anschluss an die Elution stattfindet und damit das Carbonisat und der primäre Niederschlag separat anfallen. Schwierigkeiten treten in der weiteren Aufreinigung der Produktsäure auf. Die Modellierung zeigt, dass das Verhältnis von Phosphorsäure zu Oxalsäure weiter in Richtung Phosphorsäure im Eluent verschoben werden sollte. Dies reduziert den energetischen Aufwand in der Phosphorrückgewinnung und auch der Bedarf an frischer Oxalsäure geht zurück.

Die anfallenden Oxalatsalze müssen weiter genutzt werden, um einen wirtschaftlich und technisch sinnvollen Prozess zu ermöglichen. In Szenario 1 entstehen 4,14 kg Oxalatsalze je 1 kg rückgewonnen Phosphors. Eine naheliegende Option wäre die Rückgewinnung der Oxalsäure durch Aufschluss in Salzsäure und kryogene Fällung von Oxalsäuredihydrat als Salz (Liu et al., 2019), wobei der energetische und chemische Aufwand gegen den Wert der Oxalsäure aufzuwiegen ist. Die bivalenten Oxalatsalze könnten auch zur Phosphatfällung an Kläranlagen genutzt werden, sofern die Mikroorganismen in der Lage sind, die Oxalatsalze aufzuschließen. Eine weitere technische Anwendung wäre die Beimischung zu Verbrennungsanlagen als primäre Entschwefelungsmaßnahme oder in Zementöfen als Ersatz für Kalkstein.

Um die Herausforderungen und Kosten aus der Verwendung von Oxalsäure zu umgehen, kann auch Phosphor aus dem Carbonisat mit günstigeren, anorganischen Säuren, wie Schwefel- oder Salzsäure rückgewonnen werden. Sofern eine Kristallisation innerhalb des Filterkuchens vermieden werden kann und die Elutionseffizienz vergleichbar ist, bietet dies eine interessante Option. Für eine erfolgreiche Umsetzung bedarf es hierfür weiterer Untersuchungen.

Jedes der drei Szenarien weist individuelle Vorteile auf, sodass kein allgemein bestes Szenario definierbar ist. Szenario 1 ermöglicht die dezentrale Phosphorrückgewinnung durch die saure Elution am Carbonisat. Des Weiteren ist es der reinen Klärschlammverbrennung energetisch überlegen. Zuletzt kann eine thermische Mitverbrennung des Carbonisats erfolgen, insbesondere in Zementwerken. Szenario 2 ist durch den Wegfall der HTC in der Anschaffung und im Betrieb einfacher umsetzbar. Außerdem wird kein thermischer Aufwand für die HTC notwendig. Bei einer Möglichkeit Abwärme zur Klärschlamm-trocknung zu verwenden, kann auch der interne Trocknungsaufwand reduziert werden. Außerdem wird die Problematik der Prozesswasserbehandlung vermieden. Szenario 3 schneidet vom energetischen Aspekt am besten ab. Die HTC verbessert die Entwässerbarkeit des Klärschlammes und damit die Transportwürdigkeit des Schlammes. Durch die nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung ist das Carbonisat in Monoverbrennungsanlagen in Kombination mit Klärschlamm verwertbar und es wird nur eine Anlagentechnik zur Phosphorrückgewinnung erforderlich. Somit ist die Verfahrensauswahl von standortspezifischen Rahmenbedingungen abhängig.



## 6. Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit lag darin, den Kenntnisstand zur HTC in Verbindung mit der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm zu vertiefen. Diese geschilderten Ergebnisse legen das Erreichen dieses Ziels dar. Es wurde der Einfluss der HTC-Parameter Temperatur, Reaktionsdauer, Prozesswasserrezirkulation, Feststoffbeladung und Säurezugabe experimentell analysiert. Die Kombination der Filtration des Carbonisats mit einer sauren Elution wurde erfolgreich dargestellt. Ein physikalisch begründetes kinetisches Modell zur Konversion der Organik der HTC wurde aufgebaut. Mit diesen Erkenntnissen wurden die Massen- und Energiebilanzen verfahrenstechnischer Konzepte zur Klärschlammverwertung abgeleitet.

Gleichzeitig reißen diese Ergebnisse zahlreiche neue offene Forschungsfragen auf. Im Folgenden werden verschiedene relevante Forschungsthemen dargestellt, die aus dieser Arbeit abzuleiten sind.

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben kein vollständiges Bild über den Einfluss von  $\text{CO}_2$  auf die HTC. Um auch Reaktionen während der HTC weiter untersuchen zu können, ist eine in-situ-Messtechnik notwendig, mit der Reaktionen und Konzentration während der HTC zugänglich gemacht werden. Eine weiterer Untersuchungsansatz ist der Verbleib und der Einfluss von Nitrat und Chlorid während der HTC. Insbesondere bei Nitrat ist interessant, unter welchen Bedingungen eine Konversion zu anderen Stickstoffverbindungen stattfindet.

Die Filtration des Carbonisats zeigte im einfachen Verfahrensaufbau schwierige Filtrationseigenschaften. Von wissenschaftlichem und technischer Interesse ist daher, wie durch geeignete Parameterwahl die Carbonisatfiltration verbessert werden kann. Die Entwicklung muss sich auf die Auswahl und Konfiguration geeigneter Apparate richten. Insbesondere eine weitere Beleuchtung der Filtrationstemperatur sowie der Einsatz geeigneter Filtermedien und Filterhilfsmittel bietet Potential für neue Erkenntnisse.

Die für die Filtration relevanten Parameter Temperatur und Apparatechnik sind in Verbindung mit der sauren Elution zu betrachten. Die Ansätze dieser Arbeit sollten in Hinblick auf Elutionstemperatur und -dauer, Säureeigenschaften sowie Fest-/Flüssigverhältnis weiterentwickelt werden. Des Weiteren kann auch die Kinetik der Elution weiter untersucht werden, um auf grundlegender Ebene Rückschlüsse auf die Verfahrenstechnik ziehen zu können.

Die Anwendbarkeit des dargestellten Elutionsverfahrens auf Carbonisate aus anderen Klärschlämmen muss untersucht werden. Insbesondere aluminiumreiche Schlämme sollten in den Fokus weiterer Arbeiten rücken.

Eine Herausforderung, die mittelbar an diese Arbeit anknüpft, ist die wirtschaftlich und technisch effiziente Behandlung des HTC-Prozesswassers. Um die HTC zu einem für Kläranlagenbetreiber relevanten Prozess zu machen, muss auch die gekoppelte Aufgabe der Prozesswasserbehandlung gelöst sein. Dabei muss nicht nur die prinzipielle Machbarkeit, sondern auch die wirtschaftlich-technische Darstellbarkeit unter Beweis gestellt werden.

Das kinetische Modell für die Konversion der HTC bietet eine Grundlage, die es weiter zu entwickeln gilt. Durch weitere experimentelle Untersuchungen kann die Datengrundlage für das Modell verfeinert werden. Insbesondere die Komposition der flüssigen Phase und der Gasprodukte ist in der Literatur nur unzureichend beschrieben. Durch systematische bilanzielle Untersuchungen kann ein genaueres Bild über den Verbleib der organischen Komponenten gezeichnet werden.

Mit einer verbesserten Datengrundlage ist es zielführend, die postulierten Reaktionsgleichungen zu prüfen und ggf. anzupassen oder zu verwerfen. Des Weiteren kann das Reaktionssystem verfeinert werden, indem weitere Komponenten und Informationen in die Betrachtung mit aufgenommen werden. Beispielsweise wirkt sich die Präsenz von Nitrat wesentlich auf die Elementarbilanz aus. Auch die Milieubedingungen der HTC sind relevant, falls die katalytische Wirkung von sauren Bedingungen nachgezeichnet werden soll.

Im Hinblick auf das Milieu ist ebenfalls der Verbleib anorganischer Komponenten relevant. Die statische Beschreibung der Lösung anorganischer Komponenten, wie Phosphat, Chlorid oder Natrium sollte in Relation zu den HTC-Bedingungen und der Substratzusammensetzung gebracht werden. Hierzu sind weitere experimentelle sowie simulative Betrachtungen notwendig, die die chemischen Abläufe während der HTC, auch an Modellsubstanzen, untersuchen.

Die hier getätigten Untersuchungen befassen sich nur auf theoretischer Ebene mit der Rückgewinnung von Phosphor aus dem Eluat. Daher ist auch die Detailtiefe der Verfahrensmodelle zur Produktaufreinigung relativ gering. Hier ist ein weiterer Ansatzpunkt für Folgearbeiten. Insbesondere die Funktionalität der Ionenaustauscher und der Fällungsreaktoren benötigt eine detaillierte Betrachtung. Es bleibt in dieser Arbeit insbesondere offen, wie Oxalsäure den Kationenaustausch beeinflusst.

Mit einem tieferen Verständnis zur sauren Elution und Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm-carbonisat ist eine Weiterentwicklung der Verfahrensmodellierung möglich. So wird die Elution der verschiedenen Elemente durch ein rein empirisches Modell beschrieben. Hier wäre die Implementierung eines physikalisch fundierten Ansatzes zielführend. Auch für den Phosphorsäureaufreinigung ist ein detaillierteres Modell interessant.

Die für die Massenbilanzen nachrangigen Schadstoffe, wie Schwermetalle und gasförmige Emissionen, sind hier nicht bis stark vereinfacht dargestellt. Für die technische Anwendung von Phosphorzyklen oder die Klärschlammverbrennung spielen diese jedoch eine essentielle Rolle. Daher ist für weitere Arbeiten die Betrachtung dieser Komponenten notwendig. Dazu ist in einem ersten Schritt keine experimentelle Arbeit erforderlich, es können die Informationen des aktuellen Wissensstands in die Verfahrensmodellierung eingefügt werden.

Zur Einschätzung des Umsetzungspotentials ist eine Betrachtung des wirtschaftlichen Potentials notwendig. Hierzu ist zusätzlich zu den Bilanzen der Stoff- und Energieströme eine einfache apparatetechnische Auslegung und eine Abschätzung der Investitionskosten, Betriebs- und Materialkosten sowie der möglichen Einnahmen notwendig.

Aus dieser Auswahl an möglichen Forschungsaspekten zeigt sich die Vielzahl offener Fragestellungen, die noch einer Beantwortung harren. Wenn diese Fragen beantwortet werden, wird sich zeigen, wie die Klärschlammbehandlung mittels HTC und saurer Elution zur nachhaltigen Nutzung der essentiellen und endlichen Ressource Phosphor beitragen kann.

## 7. Literatur

- (1993); *Phosphoric Acid and Phosphatic Fertilizers: A Profile: Emission Standards Division: FITI Project Number 5428-49 DR*; Technischer Bericht; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation.
- (1998); *Fertilizer manual*; Kluwer Academic Publ, Dordrecht; 3. Auflage; ISBN 978-0-7923-5032-3.
- (2013); *Maschinelle Schlammwässerung; DWA-Merkblatt*, Band M 366; Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall, Hennef (Sieg); februar 2013 Auflage; ISBN 978-3-942964-80-7.
- (2013); *VDI-Wärmeatlas*; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg; ISBN 978-3-642-19980-6.
- (2015); *Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen*; Technischer Bericht; Bayerisches Landesamt für Umwelt; Augsburg.
- (2017); *Mitteilung der Kommission and das europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen über die List kritischer Rohstoffe für die EU 2017*; Technischer Bericht; Europäische Kommission; Brüssel.
- (2019); *Merkblatt DWA-M 383 Kennwerte der Klärschlammwässerung; DWA-Regelwerk*, Band 383; Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Hennef; juli 2019 Auflage; ISBN 978-3-88721-852-2.
- Abdel-Ghafar, H. M.; Abdel-Aal, E. A.; Ibrahim, M.; El-Shall, H.; Ismail, A. K. (2018); *Studying nucleation aspects and morphology of iron (II) oxalate dihydrate crystals in water and diluted phosphoric acid media*; Egyptian Journal of Petroleum; 27(4), 1235–1240; ISSN 11100621.
- Abdel-Ghafar, H. M.; Abdel-Aal, E. A.; Ibrahim, M.; El-Shall, H.; Ismail, A. K. (2019); *Purification of high iron wet-process phosphoric acid via oxalate precipitation method*; Hydrometallurgy; 184, 1–8; ISSN 0304386X.
- Afolabi, O. O. D.; Sohail, M.; Thomas, C. P. L. (2015); *Microwave Hydrothermal Carbonization of Human Biowastes*; Waste and Biomass Valorization; 6(2), 147–157; ISSN 1877-2641.
- Al-Borno, A.; Tomson, M. B. (1994); *The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite*; Geochimica et Cosmochimica Acta; 58(24), 5373–5378; ISSN 00167037.
- Alhnidi, M.-J.; Wüst, D.; Funke, A.; Hang, L.; Kruse, A. (2020); *Fate of Nitrogen, Phosphate, and Potassium during Hydrothermal Carbonization and the Potential for Nutrient Recovery*; ACS Sustainable Chemistry & Engineering; 8(41), 15.507–15.516; ISSN 2168-0485.

## 7. Literatur

- Alles, C. M.; Anlauf, H.; Stahl, W. (1999); *Fine particles in compressible filter cakes*; Advances in Filtration and Separation Technology; (13b), 898–905.
- Amrullah, A.; Paksung, N.; Matsumura, Y. (2019); *Cell structure destruction and its kinetics during hydrothermal treatment of sewage sludge*; Korean Journal of Chemical Engineering; 36(3), 433–438; ISSN 0256-1115.
- Anlauf, H. (2019); *Wet cake filtration: Fundamentals, equipment, and strategies*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany; ISBN 978-3-527-82063-4.
- Anonym (2013); *Verfahren zur Behandlung von Prozesswasser aus einem hydrothermalen Karbonisierungsprozess*.
- Aragón-Briceño, C.; Ross, A. B.; Camargo-Valero, M. A. (2017); *Evaluation and comparison of product yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment*; Applied Energy; 208, 1357–1369; ISSN 0306-2619.
- Aragón-Briceño, C. I.; Grasham, O.; Ross, A. B.; Dupont, V.; Camargo-Valero, M. A. (2020); *Hydrothermal carbonization of sewage digestate at wastewater treatment works: Influence of solid loading on characteristics of hydrochar, process water and plant energetics*; Renewable Energy; 157, 959–973; ISSN 0960-1481.
- Arauzo, P. J.; Atienza-Martínez, M.; Ábrego, J.; Olszewski, M. P.; Cao, Z.; Kruse, A. (2020); *Combustion Characteristics of Hydrochar and Pyrochar Derived from Digested Sewage Sludge*; Energies; 13(16), 4164; ISSN 1996-1073.
- Ashley, K.; Cordell, D.; Mavinic, D. (2011); *A brief history of phosphorus: from the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse*; Chemosphere; 84(6), 737–746; ISSN 1879-1298.
- Asimov, I. (1975); *Asimov on chemistry*; Anchor Books, New York; ISBN 0385040059.
- Aspen Technology Inc. (2001); *Aspen Physical Property System 11.1*; Technischer Bericht.
- Atienza-Martínez, M.; Fonts, I.; Ábrego, J.; Ceamanos, J.; Gea, G. (2013); *Sewage sludge torrefaction in a fluidized bed reactor*; Chemical Engineering Journal; 222, 534–545; ISSN 13858947.
- Atienza-Martínez, M.; Gea, G.; Arauzo, J.; Kersten, Sascha R. A.; Kootstra, A. Maarten J. (2014); *Phosphorus recovery from sewage sludge char ash*; 21st European Biomass Conference; 65(0), 42–50; ISSN 0961-9534.
- Baier, U.; Kühni, M.; Wanner, R.; Krebs, R. (2015); *Behandlung des Prozessabwassers aus hydrothermal karbonisiertem Klärschlamm vor der Einleitung in eine ARA*; GWF. Wasser, Abwasser.
- Basso, D.; Patuzzi, F.; Castello, D.; Baratieri, M.; Rada, E. C.; Weiss-Hortala, E.; Fiori, L. (2016); *Agro-industrial waste to solid biofuel through hydrothermal carbonization*; Waste management (New York, N.Y.); 47(Pt A), 114–121; ISSN 1879-2456.



- Batistella, L.; Silva, V.; Suzin, R. C.; Virmond, E.; Althoff, C. A.; Moreira, R. F. P. M.; José, H. J. (2015); *Gaseous emissions from sewage sludge combustion in a moving bed combustor*; Waste management (New York, N.Y.); 46, 430–439; ISSN 1879-2456.
- Becker, G. C.; Wüst, D.; Köhler, H.; Lautenbach, A.; Kruse, A. (2019); *Novel approach of phosphate-reclamation as struvite from sewage sludge by utilising hydrothermal carbonization*; Journal of Environmental Management; 238, 119–125; ISSN 0301-4797.
- Bell, I. H.; Wronski, J.; Quoilin, S.; Lemort, V. (2014); *Pure and Pseudo-pure Fluid Thermophysical Property Evaluation and the Open-Source Thermophysical Property Library CoolProp*; Industrial & Engineering Chemistry Research; 53(6), 2498–2508; ISSN 0888-5885.
- Bennamoun, L.; Arlabosse, P.; Léonard, A. (2013); *Review on fundamental aspect of application of drying process to wastewater sludge*; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 28, 29–43; ISSN 13640321.
- Bennett, A. C.; Adams, F. (1972); *Solubility and Solubility Product of Gypsum in Soil Solutions and Other Aqueous Solutions*; Soil Science Society of America Journal; 36(2), 288–291; ISSN 0361-5995.
- Benstoem, F.; Becker, G.; Firk, J.; Kaless, M.; Wuest, D.; Pinnekamp, J.; Kruse, A. (2018); *Elimination of micropollutants by activated carbon produced from fibers taken from wastewater screenings using hydrothermal carbonization*; Journal of Environmental Management; 211, 278–286; ISSN 0301-4797.
- Berge, N. D.; Ro, K. S.; Mao, J.; Flora, Joseph R V; Chappell, M. A.; Bae, S. (2011); *Hydrothermal carbonization of municipal waste streams*; Environmental Science & Technology; 45(13), 5696–5703; ISSN 0013-936X.
- Bergius, F. (1913); *Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*; Knapp, Halle (Saale).
- Biller, P.; Johannsen, I.; Dos Passos, J. S.; Ottosen, L. D. M. (2018); *Primary sewage sludge filtration using biomass filter aids and subsequent hydrothermal co-liquefaction*; Water Research; 130, 58–68; ISSN 0043-1354.
- Blöcher, C.; Niewersch, C.; Schröder, F.; Gebhardt, W.; Melin, T. (2009); *Optimierte Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration: Verbundprojekt PHOXNAN*; Technischer Bericht; Bayer Technology Services and Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- Blöhse, D. (2017); *Hydrothermale Karbonisierung: Nutzen dieser Konversionstechnik für die optimierte Entsorgung feuchter Massenreststoffe*; Dissertation; Universität Duisburg-Essen; Essen.
- BMEL (2019); *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln: DüMV*.
- Bogacki, P.; Shampine, L. F. (1989); *A 3(2) pair of Runge - Kutta formulas*; Applied Mathematics Letters; 2(4), 321–325; ISSN 08939659.

## 7. Literatur

- Bolz, R. E.; Tuve, G. L. (2019); *CRC Handbook of tables for Applied Engineering Science*; CRC Press; ISBN 9781315214092.
- Boráň, J.; Houdková, L.; Elsäßer, T. (2010); *Processing of sewage sludge: Dependence of sludge dewatering efficiency on amount of flocculant*; *Resources, Conservation and Recycling*; 54(5), 278–282; ISSN 09213449.
- Brasch, D. J.; Free, W. K. (1965); *Prehydrolysis-Kraft pulping of pinus radiata grown in New Zealand*; *TAPPI*; 48(4), 245–248.
- Breulmann, M.; Schulz, E.; van Afferden, M.; Müller, R. A.; Fühner, C. (2017); *Hydrochars derived from sewage sludge: Effects of pre-treatment with water on char properties, phytotoxicity and chemical structure*; *Archives of Agronomy and Soil Science*; 64(6), 860–872; ISSN 0365-0340.
- Brunner, G. (2009); *Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes*; *The Journal of Supercritical Fluids*; 47(3), 382–390; ISSN 08968446.
- Bundesregierung (02.05.2013); *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes: 17. BImSchV*.
- Bundesregierung (27. September 2017); *Verordnung über die Neuordnung der Klärschlammverwertung: AbfKlärV*.
- Busch, M.; Seubert, A. (1999); *Influence of column temperature on the ion chromatographic separation of aluminum species*; *Analytica Chimica Acta*; 399(3), 223–235; ISSN 00032670.
- Buttmann, M. (2011); *Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse*; *Chemie Ingenieur Technik*; 83(11), 1890–1896; ISSN 1522-2640.
- Cammarota, A.; Chirone, R.; Salatino, P.; Solimene, R.; Urciuolo, M. (2013); *Particulate and gaseous emissions during fluidized bed combustion of semi-dried sewage sludge: effect of bed ash accumulation on NOx formation*; *Waste management (New York, N.Y.)*; 33(6), 1397–1402; ISSN 1879-2456.
- Carvalho, I. T.; Santos, L. (2016); *Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario*; *Environment international*; 94, 736–757.
- Channiwala, S. A.; Parikh, P. P. (2002); *A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels*; *Fuel*; 81(8), 1051–1063; ISSN 0016-2361.
- Chen, H.; Rao, Y.; Cao, L.; Shi, Y.; Hao, S.; Luo, G.; Zhang, S. (2019); *Hydrothermal conversion of sewage sludge: Focusing on the characterization of liquid products and their methane yields*; *Chemical Engineering Journal*; 357, 367–375; ISSN 13858947.
- Cieślík, B.; Konieczka, P. (2017); *A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods*; *Journal of Cleaner Production*; 142, 1728–1740; ISSN 09596526.

- Cieřlik, B. M.; Namieřnik, J.; Konieczka, P. (2015); *Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods*; Journal of Cleaner Production; 90(0), 1–15; ISSN 09596526.
- Cordell, D.; White, S. (2013); *Sustainable Phosphorus Measures: Strategies and Technologies for Achieving Phosphorus Security*; Agronomy; 3(1), 86–116.
- Danso-Boateng, E.; Holdich, R. G.; Martin, S. J.; Shama, G.; Wheatley, A. D. (2015a); *Process energetics for the hydrothermal carbonisation of human faecal wastes*; Energy Conversion and Management; 105, 1115–1124; ISSN 01968904.
- Danso-Boateng, E.; Holdich, R. G.; Wheatley, A. D.; Martin, S. J.; Shama, G. (2015b); *Hydrothermal carbonization of primary sewage sludge and synthetic faeces: Effect of reaction temperature and time on filterability*; Environmental Progress & Sustainable Energy; 34(5), 1279–1290; ISSN 19447442.
- Danso-Boateng, E.; Shama, G.; Wheatley, A. D.; Martin, S. J.; Holdich, R. G. (2015c); *Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production*; Bioresource Technology; 177, 318–327; ISSN 0960-8524.
- Davies, C. W.; Shedlovsky, T. (1964); *Ion Association*; Journal of The Electrochemical Society; 111(3), 85C; ISSN 00134651.
- Destatis (2021); *Trockenmasse des aus Abwasserbehandlungsanlagen direkt entsorgten Klärschlamm: Bundesländer, Jahre, Entsorgungsarten des Klärschlamm: Genesis Online, Code 32214-0001*.
- Deutsche Phosphor-Plattform (2020); *Tabelle zur P-Recycling-Technologien: (05/2020 Update 08/2020)*.
- Deutsches Institut für Normung e.V. (2004); *DIN EN ISO 6878:2004-09, Wasserbeschaffenheit- Bestimmung von Phosphor- Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6878:2004*.
- DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2012); *DIN EN 16174:2012-11, Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden\_- Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen; Deutsche Fassung EN\_16174:2012*.
- DIN Deutsches Institut für Normung e. V. (2016); *DIN EN 12880:2001-02, Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts; Deutsche Fassung EN 12880:2000*.
- Donatello, S.; Cheeseman, C. R. (2013); *Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review*; Waste Management; 33(11), 2328–2340; ISSN 0956-053X.
- Donatello, S.; Tong, D.; Cheeseman, C. R. (2010); *Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)*; Waste management (New York, N.Y.); 30(8-9), 1634–1642; ISSN 1879-2456.
- Dräger, R.; Vosteen, B. W. (2004); *Monoklärschlammverbrennung in Etagenöfen, Wirbelschichtöfen und Etagenwirblern*; in Verein Deutscher Ingenieure (Herausgeber), Seminar 433625 über Klärschlamm, Tiermehl, Altholz, biogene Abfälle; VDI-Wissensforum; 1–25; München.

## 7. Literatur

- Dünnebil, A. (2021); *Spezifische Wärmekapazität von Schlämmen*.
- DWA (2008); Kennwerte der Klärschlammmentwässerung; Merkblatt DWA- 383; *DWA-Regelwerk*, Band M 383; DWA, Hennef; [stand] oktober 2008 Auflage; ISBN 3941089293.
- DWA (2014); Biologische Stabilisierung von Klärschlamm; *DWA-Regelwerk*, Band M 368; DWA, Hennef; juni 2014 Auflage; ISBN 978-3-944328-60-7.
- Ebrahim, M.; Kawari (2000); *Pinch technology: an efficient tool for chemical-plant energy and capital-cost saving*; Special Issue of Energy from algae: Current status and future trends; 65(1-4), 45–49; ISSN 0306-2619.
- Egle, L.; Rechberger, H.; Zessner, M. (2014); *Endbericht Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser*; Technischer Bericht; Wien.
- Eitner, J.; Klinger, N. (2020); *Fertilizer sourced from sewage sludge: Phosphorus recycling*; Technischer Bericht; Fraunhofer IWKS.
- Ekpo, U.; Ross, A. B.; Camargo-Valero, M. A.; Fletcher, L. A. (2016a); *Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water*; Bioresource Technology; 214, 637–644; ISSN 0960-8524.
- Ekpo, U.; Ross, A. B.; Camargo-Valero, M. A.; Williams, P. T. (2016b); *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; ISSN 0960-8524.
- Emter, J. (2021); *Thermische Verwertung*; <https://emter-gmbh.de/termverwertung.html>.
- Ergun, S. (1952); *Fluid flow through packed columns*; Chemical Engineering Progress; 48(2), 89–94.
- Erlach, B.; Harder, B.; Tsatsaronis, G. (2012); *Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture*; Energy; 45(1), 329–338; ISSN 0360-5442.
- Escala, M.; Zumbühl, T.; Koller, C.; Junge, R.; Krebs, R. (2013); *Hydrothermal Carbonization as an Energy-Efficient Alternative to Established Drying Technologies for Sewage Sludge: A Feasibility Study on a Laboratory Scale*; Energy & Fuels; 27(1), 454–460; ISSN 0887-0624.
- ESPP (2019); *ESPP Phosphorus Fact Sheet*.
- Eurostat (2020a); *EU trade statistics (including United Kingdom)*.
- Eurostat (2020b); *Population connected to wastewater treatment plants: online data code: ENV\_WW\_CON*.
- Eurostat (2020c); *Sewage sludge production and disposal from urban wastewater (in dry substance (d.s)): The accumulated settled solids separated from various types of water as a result of natural or artificial processes*.

- Fernandez-Prini, R.; Harvey, A. H.; Palmer, D. A. (2004); *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions*; Elsevier Science, Burlington; ISBN 9780125444613.
- Folgueras, M.; Maria Diaz, R.; Xiberta, J. (2004); *Sulphur retention during co-combustion of coal and sewage sludge*; *Fuel*; 83(10), 1315–1322; ISSN 0016-2361.
- Fonts, I.; Juan, A.; Gea, G.; Murillo, M. B.; Sánchez, J. L. (2008); *Sewage Sludge Pyrolysis in Fluidized Bed, 1: Influence of Operational Conditions on the Product Distribution*; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 47(15), 5376–5385; ISSN 0888-5885.
- Franck, J. (19.09.2018); *Thermische Verfahren der Klärschlammbehandlung*; DPP Forum; Frankfurt/Main.
- Franco, A.; Mosquera-Corral, A.; Campos, E. Roca, J.L. (2007); *Learning to Operate Anaerobic Bioreactors*; *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology*; 618–627.
- Franz, M. (2008); *Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)*; *Waste Management*; 28(10), 1809–1818; ISSN 0956-053X.
- Funke, A. (2015); *Fate of Plant Available Nutrients during Hydrothermal Carbonization of Digestate*; *Chemie Ingenieur Technik*; 87(12), 1713–1719; ISSN 1522-2640.
- Funke, A.; Ziegler, F. (2010); *Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering*; *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*; 4(2), 160–177; ISSN 1932104X.
- Gaur, R. Z.; Khoury, O.; Zohar, M.; Poverenov, E.; Darzi, R.; Laor, Y.; Posmanik, R. (2020); *Hydrothermal carbonization of sewage sludge coupled with anaerobic digestion: Integrated approach for sludge management and energy recycling*; *Energy Conversion and Management*; 224, 113.353; ISSN 01968904.
- Geissler, B.; Steiner, G.; Mew, M. C. (2018); *Clearing the fog on phosphate rock data - Uncertainties, fuzziness, and misunderstandings*; *The Science of the total environment*; 642, 250–263; ISSN 1879-1026.
- Geyer, J. (2013); *Klärschlamm-trocknung in Deutschland – Stand und Perspektiven –*; in Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Herausgeber), *Energie aus Abfall*; Band 10; 927–94/; TK-Verl., Neuruppin; ISBN 978-3-935317-92-4.
- Ghanim, B. M.; Kwapinski, W.; Leahy, J. J. (2017); *Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of initial pH on yields and chemical properties of hydrochars*; *Bioresource Technology*; 238, 78–85; ISSN 0960-8524.
- Ghaziaskar, A.; McRae, G. A.; Mackintosh, A.; d. Basu, O. (2019); *Catalyzed Hydrothermal Carbonization with Process Liquid Recycling*; *Energy & Fuels*; 33(2), 1167–1174; ISSN 0887-0624.

## 7. Literatur

- Gilmour, R. (2017); *Phosphoric acid: Purification, uses, technology, and economics*; CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton and London and New York; ISBN 9781138077416.
- Gmehling, J.; Kleiber, M.; Kolbe, B.; Rarey, J. (2019); *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*; Wiley; ISBN 9783527343256.
- Gonzalez Medeiros, J. J.; Perez, C. B.; Fernandez, G. E. (2005); *Analytical phosphorus fractionation in sewage sludge and sediment samples*; *Analytical and bioanalytical chemistry*; 381(4), 873–878; ISSN 1618-2642.
- Grüner, G.; Mallon, J.; Schaaf, M.; Reinmüller, F. (2017); *Phosphorrecycling mit dem Mephrec-Verfahren: - Stand der Entwicklung -*; Technischer Bericht.
- Guedes, P.; Couto, N.; Ottosen, L. M.; Ribeiro, A. B. (2014); *Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrolytic process*; *Waste management (New York, N.Y.)*; 34(5), 886–892; ISSN 1879-2456.
- Güney, K.; Weidener, A.; Krampe, J. (2008); *Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation*; *Water Research*; 42(18), 4692–4698; ISSN 0043-1354.
- Guo, S.; Dong, X.; Wu, T.; Zhu, C. (2016); *Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties*; *Energy Conversion and Management*; 123, 95–103; ISSN 01968904.
- Gutjahr, M.; Niemann, K. (2014); *Abgasreinigung für Mono-Klärschlammverbrennungsanlagen*; *Energie aus Abfall*; 11, 693–711.
- Hagan, M. T.; Demuth, H. B.; Beale, M. H.; de Jesus, O. (2014); *Neural network design*; Amazon Fulfillment Poland Sp. z o.o, Wrocław and Amazon and Wrocław; 2. Auflage; ISBN 978-0971732117.
- Hanßen, H.; Lebek, M.; Rak, A.; Schurig, H. (2018); *Phosphorrecycling aus Klärschlammasche in Hamburg – Rohstoffgewinnung von Hamburg Wasser nach dem TetraPhos®-Verfahren*; *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall*; 63(8), 886–893.
- Harvey, A. H. (1996); *Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges*; *AIChE Journal*; 42(5), 1491–1494; ISSN 0001-1541.
- Heidari, M.; Dutta, A.; Acharya, B.; Mahmud, S. (2019a); *A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion*; *Journal of the Energy Institute*; 92(6), 1779–1799; ISSN 17439671.
- Heidari, M.; Norouzi, O.; Salaudeen, S.; Acharya, B.; Dutta, A. (2019b); *Prediction of Hydrothermal Carbonization with Respect to the Biomass Components and Severity Factor*; *Energy & Fuels*; 33(10), 9916–9924; ISSN 0887-0624.
- Heidecke, P.; Six, J.; Lehrmann, F. (2018); *Stand der Klärschlamm-trocknung und Klärschlammverbrennung in Deutschland*; *Korrespondenz Abwasser, Abfall*; 65(7), 1–8.

- Heilmann, S. M.; Jader, L. R.; Harned, L. A.; Sadowsky, M. J.; Schendel, F. J.; Lefebvre, P. A.; von Keitz, Marc G.; Valentas, K. J. (2011); *Hydrothermal carbonization of microalgae II. Fatty acid, char, and algal nutrient products*; Special Issue of Energy from algae: Current status and future trends; 88(10), 3286–3290; ISSN 0306-2619.
- 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 & Technology; 48(17), 10.323–10.329; ISSN 0013-936X.
- Helmreich, B.; Huber, M.; Muntau, M.; Athanasiadis, K.; Steinle, E. (2017); *Analyse einer möglichst weitestgehenden Phosphorelimination bei kommunalen Kläranlagen: Abschlussbericht zum F + E-Vorhaben*; Technischer Bericht; Technische Universität München and Dr.-Ing. Steinle Ingenieurgesellschaft für Abwassertechnik mbH.
- Hermanussen, O.; Müller-Schaper, J.; Haun, E.; Weichgrebe, D.; Rosenwinkel, K.-H.; Esemén, T.; Dockhorn, T.; Dichtl, N. (2012); *Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der Kläranlage Gifhorn: Abschlussbericht: Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen und technisch-wirtschaftliche Betrachtung der Verfahrenstechnik*; Technischer Bericht.
- Herr, P. (2020); *Untersuchungen zur Mitverwertung von Klärschlammaschen bei der nasschemischen Phosphorsäureherstellung*; Dissertation; Technische Universität München; München.
- Herr, P.; Mocker, M.; Zollfrank, C.; Gaderer, M.; Mayer, W. (2020); *Phosphorrecycling durch Mitverwertung von Klärschlammaschen bei der Phosphorsäureherstellung*; Chemie Ingenieur Technik; 92(4), 395–404; ISSN 1522-2640.
- Herzel, H.; Krüger, O.; Hermann, L.; Adam, C. (2016); *Sewage sludge ash - A promising secondary phosphorus source for fertilizer production*; The Science of the total environment; 542(Pt B), 1136–1143; ISSN 1879-1026.
- Hrdlička, J.; Dlouhý, T. (2019); *Full-scale evaluation of SO<sub>2</sub> capture increase for semi-dry FGD technology*; Journal of the Energy Institute; 92(5), 1399–1405; ISSN 17439671.
- Huang, R.; Tang, Y. (2015); *Speciation Dynamics of Phosphorus during (Hydro)Thermal Treatments of Sewage Sludge*; Environmental Science & Technology; 49(24), 14.466–14.474; ISSN 0013-936X.
- Huang, R.; Tang, Y. (2016); *Evolution of phosphorus complexation and mineralogy during (hydro)thermal treatments of activated and anaerobically digested sludge: Insights from sequential extraction and P K-edge XANES*; Water Research; 100, 439–447; ISSN 0043-1354.
- Huang, Y.; Liu, J.; Feng, X.; Hu, G.; Li, X.; Zhang, L.; Yang, L.; Wang, G.; Sun, G.; Li, Z. (2021); *Fate of thallium during precalciner cement production and the atmospheric emissions*; Process Safety and Environmental Protection; 151, 158–165; ISSN 09575820.
- Huber, P. J. (1964); *Robust Estimation of a Location Parameter*; The Annals of Mathematical Statistics; 35(1), 73–101; ISSN 0003-4851.

## 7. Literatur

- Ischia, G.; Fiori, L. (2020); *Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling*; Waste and Biomass Valorization; 151, 630; ISSN 1877-2641.
- Ishii, Y.; Kazuyoshi, T. (1991); *Formation of Calcium Oxalate Precipitate an Aqueous Solution*; Analytical Sciences; 7(Supple), 391–394; ISSN 0910-6340.
- Ismail, H. Y.; Shirazian, S.; Skoretska, I.; Mynko, O.; Ghanim, B.; Leahy, J. J.; Walker, G. M.; Kwapinski, W. (2019); *ANN-Kriging hybrid model for predicting carbon and inorganic phosphorus recovery in hydrothermal carbonization*; Waste management (New York, N.Y.); 85, 242–252; ISSN 1879-2456.
- ISO (1988); *Water quality — Determination of iron — Spectrometric method using 1,10-phenanthroline*.
- Jardin, N. (1995); *Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung*; *Institut für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung <Darmstadt>*: *Schriftenreihe WAR*, Band 87; Bibliothek des Inst. WAR, Darmstadt; ISBN 9783923419807.
- Jeder, A.; Sanchez-Sanchez, A.; Gadonneix, P.; Masson, E.; Ouederni, A.; Celzard, A.; Fierro, V. (2018); *The severity factor as a useful tool for producing hydrochars and derived carbon materials*; Environmental science and pollution research international; 25(2), 1497–1507; ISSN 0944-1344.
- Jung, D.; Kruse, A. (2017); *Evaluation of Arrhenius-type overall kinetic equations for hydrothermal carbonization*; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; 127, 286–291; ISSN 01652370.
- Junge, G. (2015); *Einführung in die technische Strömungslehre*; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, München; 2. Auflage; ISBN 3446444300.
- Kabadayi Catalkopru, A.; Kantarli, I. C.; Yanik, J. (2017); *Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization*; Bioresource Technology; 226, 89–93; ISSN 0960-8524.
- Kapetanakis, T. N.; Vardiambasis, I. O.; Nikolopoulos, C. D.; Konstantaras, A. I.; Trang, T. K.; Khuong, D. A.; Tsubota, T.; Keyikoglu, R.; Khataee, A.; Kalderis, D. (2021); *Towards Engineered Hydrochars: Application of Artificial Neural Networks in the Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge*; Energies; 14(11), 3000; ISSN 1996-1073.
- Khadem Modarresi, Z.; Mowla, D.; Karimi, G. (2021); *Electrodialytic separation of phosphate from sewage sludge ash using electrospun ion exchange membranes*; Separation and Purification Technology; 275, 119.202; ISSN 1383-5866.
- Kim, E. J.; Baek, K. (2019); *Selective recovery of ferrous oxalate and removal of arsenic and other metals from soil-washing wastewater using a reduction reaction*; Journal of Cleaner Production; 221, 635–643; ISSN 09596526.
- Kläusli, T. (2014); *Studie bestätigt Vorteile der hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm*; Müll und Abfall; 46(03), 113–172.



- Kleemann, R.; Chenoweth, J.; Clift, R.; Morse, S.; Pearce, P.; Saroj, D. (2017); *Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC)*; Waste management (New York, N.Y.); 60, 201–210; ISSN 1879-2456.
- Kobayashi, N.; Nakayama, K.; Tachibana, S.; Tanabe, Y.; Itaya, Y. (2015); *Filtrate Properties of Hydrothermally Treated Sludge after High Temperature Filtration*; KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU; 41(1), 55–61; ISSN 0386-216X.
- Kooijman, H. A.; Taylor, R. (2000); The ChemSep book; Printed by Books on Demand, Norderstedt, Deutschland; ISBN 3-8311-1068-9.
- Koottatep, T.; Fakkaew, K.; Tajai, N.; Pradeep, S. V.; Polprasert, C. (2016); *Sludge stabilization and energy recovery by hydrothermal carbonization process*; Renewable Energy; 99, 978–985; ISSN 0960-1481.
- Kraft, D. (1988); *A software package for sequential quadratic programming: Ein Software-Paket zur sequentiellen quadratischen Optimierung*; Technischer Bericht; Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt; Braunschweig and Köln.
- Krüger, O.; Adam, C. (2014); *Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik*; Technischer Bericht.
- Krüger, O.; Adam, C. (2015); *Recovery potential of German sewage sludge ash*; Waste management (New York, N.Y.); 45, 400–406; ISSN 1879-2456.
- Kruse, A.; Badoux, F.; Grandl, R.; Wüst, D. (2012); *Hydrothermale Karbonisierung: 2. Kinetik der Biertreber-Umwandlung*; Chemie Ingenieur Technik; 84(4), 509–512; ISSN 1522-2640.
- Kruse, A.; Funke, A.; Titirici, M. M. (2013); *Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials*; Next generation therapeutics • Energy; 17(3), 515–521; ISSN 1367-5931.
- Kruse, A.; Koch, F.; Stelzl, K.; Wüst, D.; Zeller, M. (2016); *Fate of Nitrogen during Hydrothermal Carbonization*; Energy & Fuels; 30(10), 8037–8042; ISSN 0887-0624.
- Krylova, A. Y.; Zaitchenko, V. M. (2018); *Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Review*; Solid Fuel Chemistry; 52(2), 91–103; ISSN 0361-5219.
- Lehrmann, F. (2013); *Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung – Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung*; in Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Herausgeber), Energie aus Abfall; 901–926; TK-Verl., Neuruppin; ISBN 978-3-935317-92-4.
- Liang, L.; Han, D.; Ma, R.; Peng, T. (2013); *Treatment of high-concentration wastewater using double-effect mechanical vapor recompression*; Desalination; 314, 139–146; ISSN 0011-9164.
- Liang, S.; Chen, H.; Zeng, X.; Li, Z.; Yu, W.; Xiao, K.; Hu, J.; Hou, H.; Liu, B.; Tao, S.; Yang, J. (2019); *A comparison between sulfuric acid and oxalic acid leaching with subsequent purification and precipitation for phosphorus recovery from sewage sludge incineration ash*; Water Research; 159, 242–251; ISSN 0043-1354.

## 7. Literatur

- 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), 71–106; ISSN 1759-7269.
- Liebeck, M. (2015); *Untersuchung zur Hydrothermalen Carbonisierung an Modellsstoffen*; Dissertation; Technische Universität Darmstadt; Darmstadt.
- Liefeldt, S. (2020); *Untersuchung zur Filtrierbarkeit und Phosphat-Elution von Klärschlamm nach einer Hydrothermalen Carbonisierung*; Masterarbeit; Technische Universität München; München.
- Lim, B. H.; Kim, D.-J. (2017); *Selective acidic elution of Ca from sewage sludge ash for phosphorus recovery under pH control*; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 46, 62–67; ISSN 1226086X.
- Liu, F.; Peng, C.; Wilson, B. P.; Lundström, M. (2019); *Oxalic Acid Recovery from High Iron Oxalate Waste Solution by a Combination of Ultrasound-Assisted Conversion and Cooling Crystallization*; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*; 7(20), 17.372–17.378; ISSN 2168-0485.
- Liu, J.; Cheng, X.; Qi, X.; Li, N.; Tian, J.; Qiu, B.; Xu, K.; Qu, D. (2018); *Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization: Thermodynamics and influence of pH*; *Chemical Engineering Journal*; 349, 37–46; ISSN 13858947.
- Lucian, M.; Fiori, L. (2017); *Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis*; *Energies*; 10(2), 211; ISSN 1996-1073.
- Lucian, M.; Volpe, M.; Fiori, L. (2019); *Hydrothermal Carbonization Kinetics of Lignocellulosic Agro-Wastes: Experimental Data and Modeling*; *Energies*; 12(3), 516; ISSN 1996-1073.
- Ma, D.; Li, A.; Zhang, L.; Wang, D.; Ji, G. (2021); *Mechanical compression assisted conductive drying of thin-film dewatered sewage sludge: Process performance, heat and mass transfer behavior*; *Waste Management (New York, N.Y.)*; 126, 41–51; ISSN 1879-2456.
- Maas, R.; Stark, A. (2013); *Verfahren und Vorrichtung für die Behandlung von Prozesswasser aus einem organischen Materialumwandlungsverfahren*.
- MacDougall, F. H. (1951); *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions. By Herbert S. Harned and Benton B. Owen*; *The Journal of Physical Chemistry*; 55(2), 324; ISSN 0022-3654.
- Maier, J.; Scheffknecht, G. (2007); *Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern. Schriftenreihe zur Aufbereitung und Veredlung*; Technischer Bericht; Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, IVD.
- Mailler, R.; Gasperi, J.; Chebbo, G.; Rocher, V. (2014); *Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment*; *Waste Management*; 34(7), 1217–1226; ISSN 0956-053X.

- Mäkelä, M.; Fraikin, L.; Léonard, A.; Benavente, V.; Fullana, A. (2016a); *Predicting the drying properties of sludge based on hydrothermal treatment under subcritical conditions*; Water Research; 91, 11–18; ISSN 0043-1354.
- Mäkelä, M.; Fullana, A.; Yoshikawa, K. (2016b); *Ash behavior during hydrothermal treatment for solid fuel applications. Part I: Overview of different feedstock*; Energy Conversion and Management; 121, 402–408; ISSN 01968904.
- Marias, F.; Benzaoui, A.; Vaxelaire, J.; Gelix, F.; Nicol, F. (2015); *Fate of Nitrogen during Fluidized Incineration of Sewage Sludge. Estimation of NO and N<sub>2</sub>O Content in the Exhaust Gas*; Energy & Fuels; 29(7), 4534–4548; ISSN 0887-0624.
- Marin-Batista, J. D.; Mohedano, A. F.; Rodríguez, J. J.; de La Rubia, M. A. (2020); *Energy and phosphorous recovery through hydrothermal carbonization of digested sewage sludge*; Waste management (New York, N.Y.); 105, 566–574; ISSN 1879-2456.
- Mau, V.; Arye, G.; Gross, A. (2018); *Wetting properties of poultry litter and derived hydrochar*; PloS one; 13(10), e0206.299; ISSN 1932-6203.
- Meng, X.; Huang, Q.; Xu, J.; Gao, H.; Yan, J. (2019); *A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge*; Waste Disposal & Sustainable Energy; 1(2), 99–115; ISSN 2524-7980.
- Merzari, F.; Langone, M.; Andreottola, G.; Fiori, L. (2019); *Methane production from process water of sewage sludge hydrothermal carbonization. A review. Valorising sludge through hydrothermal carbonization*; Critical Reviews in Environmental Science and Technology; 49(11), 947–988; ISSN 1064-3389.
- Meunier, N.; Tyagi, R. D.; Blais, J. F. (1996); *Traitement acide pour la stabilisation des boues d'épuration*; Canadian Journal of Civil Engineering; 23(1), 76–85; ISSN 0315-1468.
- Mew, M. C. (2016); *Phosphate rock costs, prices and resources interaction*; The Science of the total environment; 542(Pt B), 1008–1012; ISSN 1879-1026.
- Mey, S. (4./5.10.2016); *Kopf–SynGas Klärschlammvergasung –Kraftwerk für die Kläranlage und saubere Klärschlammasche für die Phosphorrückgewinnung*; Innovationsforum THERMOLYPHOS; Halle.
- Meyer, C.; Preyl, V.; Steinmetz, H.; Maier, W.; Mohn, R.-E.; Schönberger, H. (2019); *The Stuttgart Process (Germany)*; in Ohtake, H.; Tsuneda, S. (Herausgeber), Phosphorus Recovery and Recycling; Band 30; 283–295; Springer Singapore, Singapore; ISBN 978-981-10-8030-2.
- Monea, M. C.; Löhr, D. K.; Meyer, C.; Preyl, V.; Xiao, J.; Steinmetz, H.; Schönberger, H.; Drenkova-Tuhtan, A. (2020); *Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery*; Journal of Cleaner Production; 247, 119.129; ISSN 09596526.

## 7. Literatur

- Montag, D. M. (2008); Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung: Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen; *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser*, Band 212; Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, Aachen; ISBN 3938996188.
- Mulchandani, A.; Westerhoff, P. (2016); *Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges*; *Bioresource Technology*; 215, 215–226; ISSN 0960-8524.
- Munir, M. T.; Li, B.; Boiarkina, I.; Baroutian, S.; Yu, W.; Young, B. R. (2017); *Phosphate recovery from hydrothermally treated sewage sludge using struvite precipitation*; *Bioresource Technology*; 239, 171–179; ISSN 0960-8524.
- Murphy, J.; Riley, J. P. (1962); *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*; *Analytica Chimica Acta*; 27, 31–36; ISSN 00032670.
- Niewersch, C.; Battaglia Bloch, A. L.; Yüce, S.; Melin, T.; Wessling, M. (2014); *Nanofiltration for the recovery of phosphorus — Development of a mass transport model*; *Desalination*; 346, 70–78; ISSN 0011-9164.
- Nowicki, L.; Markowski, M. (2015); *Gasification of pyrolysis chars from sewage sludge*; *Fuel*; 143(0), 476–483; ISSN 0016-2361.
- Ohlert, J. (2015); Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlamm; Dissertation; Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Oldenburg.
- Opitz, E.; Klein, S.; Gottschall, A.; Schnee, R.; Müßig, M.; Kotzbauer, U.; Poganski, M. (2019); *Verbessertes Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Extraktion von Phosphaten aus Rohstoffen: Offenlegungsschrift*.
- Otto, M. (2017); *Chemometrics: Statistics and computer application in analytical chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim; third edition Auflage; ISBN 9783527699377.
- Ottosen, L. M.; Kirkelund, G. M.; Jensen, P. E. (2013); *Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum*; *Chemosphere*; 91(7), 963–969; ISSN 1879-1298.
- Overend, R. P.; Chornet, E.; Gascoigne, A. (1987); *Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments*; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*; 321(1561), 523–536; ISSN 0080-4614.
- Paneque, M.; de La Rosa, J. M.; Kern, J.; Reza, M. T.; Knicker, H. (2017); *Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: What happen to carbon and nitrogen?*; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 128, 314–323; ISSN 01652370.
- Pang, L.; Shao, Y.; Zhong, W.; Liu, H. (2018); *Experimental investigation on the coal combustion in a pressurized fluidized bed*; *Energy*; 165, 1119–1128; ISSN 0360-5442.
- Pecchi, M.; Patuzzi, F.; Benedetti, V.; Di Maggio, R.; Baratieri, M. (2020); *Thermodynamics of hydrothermal carbonization: Assessment of the heat release profile and process enthalpy change*; *Fuel Processing Technology*; 197, 106.206; ISSN 0378-3820.

- Peng, C.; Zhai, Y.; Zhu, Y.; Xu, B.; Wang, T.; Li, C.; Zeng, G. (2016); *Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics*; Fuel; 176, 110–118; ISSN 0016-2361.
- Perry, D. L.; Philipps, S. L. (1995); *Handbook of inorganic compounds*; CRC Press, Boca Raton; ISBN 0849386713.
- Petruzzelli, D.; Limoni, N.; Tiravanti, G.; Passino, R. (1998); *Aluminum recovery from water clarifier sludges by ion exchange*; Reactive and Functional Polymers; 38(2-3), 227–236; ISSN 13815148.
- Petzet, S. (2012); *Phosphorrückgewinnung in der Abwassertechnik - neue Verfahren für Klärschlamm und Klärschlammaschen*; *Schriftenreihe IWAR*, Band 220; Inst. IWAR, Darmstadt; ISBN 978-3-940897-18-3.
- Petzet, S.; Peplinski, B.; Cornel, P. (2012); *On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both*; Water Research; 46(12), 3769–3780; ISSN 0043-1354.
- Pinnekamp, J.; Montag, D.; Gethke, K.; Goebel, S.; Herbst, H. (2007); *Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat - MAP aus Abwasser und Klärschlamm*.
- Prata, J. C. (2018); *Microplastics in wastewater: State of the knowledge on sources, fate and solutions*; Marine pollution bulletin; 129(1), 262–265.
- Priambodo, R.; Shih, Y.-J.; Huang, Y.-H. (2017); *Phosphorus recovery as ferrous phosphate (vivianite) from wastewater produced in manufacture of thin film transistor-liquid crystal displays (TFT-LCD) by a fluidized bed crystallizer (FBC)*; RSC Adv; 7(65), 40.819–40.828; ISSN 2046-2069.
- Prot, T.; Wijdeveld, W.; Eshun, L. E.; Dugulan, A. I.; Goubitz, K.; Korving, L.; van Loosdrecht, M. C. M. (2020); *Full-scale increased iron dosage to stimulate the formation of vivianite and its recovery from digested sewage sludge*; Water Research; 182, 115.911; ISSN 0043-1354.
- Puntke, S. (2004); *Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften*; Dissertation; Technische Universität Clausthal; Clausthal.
- Pyreg (2020); *Sewage Sludge*; [https://dev.pyreg.de/wp-content/uploads/2020\\_pyreg\\_brochure\\_sludge\\_EN.pdf](https://dev.pyreg.de/wp-content/uploads/2020_pyreg_brochure_sludge_EN.pdf).
- Quirós, M.; Gražulis, S.; Girdzijauskaitė, S.; Merkys, A.; Vaitkus, A. (2018); *Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database*; Journal of cheminformatics; 10(1), 23; ISSN 1758-2946.
- Raman, G. S.; Klima, M. S. (2019); *Evaluation of Pressure Filtration of Coal Refuse Slurry: A Fractional Factorial Design Approach*; International Journal of Coal Preparation and Utilization; 39(6), 332–344; ISSN 1939-2699.

## 7. Literatur

- Reza, M. T.; Lynam, J. G.; Uddin, M. H.; Coronella, C. J. (2013); *Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics*; Biomass and Bioenergy; 49, 86–94; ISSN 0961-9534.
- Reza, M. T.; Rottler, E.; Herklotz, L.; Wirth, B. (2015); *Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide*; Bioresource Technology; 182, 336–344; ISSN 0960-8524.
- Román, S.; Libra, J.; Berge, N.; Sabio, E.; Ro, K.; Li, L.; Ledesma, B.; Álvarez, A.; Bae, S. (2018); *Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review*; Energies; 11(1), 216; ISSN 1996-1073.
- Römer, W. (2013); *Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten*; Korrespondenz Abwasser, Abfall; 60(3), 202–215.
- Roskosch, A.; Heidecke, P. (2018); *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*; Technischer Bericht.
- Ruttenberg, K. C. (2014); *The Global Phosphorus Cycle*; in Treatise on Geochemistry; 499–558; Elsevier; ISBN 9780080983004.
- Ruyter, H. P. (1982); *Coalification model*; Fuel; 61(12), 1182–1187; ISSN 0016-2361.
- Sánchez Ruiz, C. (2015); *Technical Sheets for Effluent Treatment Plants in Textile Industry: Ion Exchange*; Technischer Bericht FS-TER-006; Universidade Da Coruna, Inditex.
- Sänger, M.; Werther, J.; Ogada, T. (2001); *NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emission characteristics from fluidised bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge*; Fuel; 80(2), 167–177; ISSN 0016-2361.
- Schaum, C. A. (2007); *Verfahren für eine zukünftige Klärschlammbehandlung: Klärschlammkonditionierung und Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche*; *Schriftenreihe WAR*, Band 185; Inst. WAR, Darmstadt; ISBN 3-932518-81-0.
- Schmidl, E. (2018); *Phosphorrecycling und Mitverbrennung von Klärschlamm in der Zementklinkerproduktion*; Müll und Abfall; 50(7), 345–348.
- Schnee, R. (2016); *Budenheim Extraphos-Verfahren - Wirkungsweise der Kohlensäure*; Kongress: Phosphor - Ein kritischer Rohstoff mit Zukunft; Stuttgart.
- Schnell, M.; Horst, T.; Quicker, P. (2020); *Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review*; Journal of Environmental Management; 263, 110.367; ISSN 0301-4797.
- Schröder, J. J.; Cordell, D.; Rosemarin, A. (2010); *Sustainable Use of Phosphorus: EU Tender ENV.B.1/ETU/2009/0025: Report 357*; Technischer Bericht; Plant Research International, part of Wageningen UR; Wageningen.
- Schrödter, K.; Bettermann, G.; Staffel, T.; Wahl, F.; Klein, T.; Hofmann, T. (2000); *Phosphoric Acid and Phosphates*; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany; ISBN 3527306730.

- Semerci, N.; Ahadi, S.; Coşgun, S. (2020); *Comparison of dried sludge and sludge ash for phosphorus recovery with acidic and alkaline leaching*; Water and Environment Journal; 142(4), 1728; ISSN 1747-6585.
- Shimizu, T.; Toyono, M. (2007); *Emissions of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a circulating fluidized bed combustor*; Fuel; 86(15), 2308–2315; ISSN 0016-2361.
- Siebertz, K.; Bebbler, David Theo van; Hochkirchen, T. (2010); *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DOE)*; VDI-Buch; Springer, Heidelberg and Dordrecht [u.a.]; 1. Auflage; ISBN 3642054935.
- Smith, A. M.; Singh, S.; Ross, A. B. (2016); *Fate of inorganic material during hydrothermal carbonisation of biomass: Influence of feedstock on combustion behaviour of hydrochar*; Fuel; 169, 135–145; ISSN 0016-2361.
- Soave, G. (1972); *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*; Chemical Engineering Science; 27(6), 1197–1203; ISSN 00092509.
- Söhnel, O.; Novotný, P. (1985); *Densities of aqueous solutions of inorganic substances; Physical sciences data*, Band 22; Elsevier, Amsterdam; ISBN 0-444-99596-X.
- Sporri, A.; Erny, I.; Hermann, L.; Hermann, R. (2017); *Beurteilung von Technologien zur Phosphor-Rückgewinnung: Gesamtheitliche Beurteilung der Nachhaltigkeit und Realisierbarkeit von P-Rückgewinnungstechnologien im Schweizer Kontext*; Technischer Bericht; Ernst Basler+Partner.
- Steckenmesser, D.; Vogel, C.; Adam, C.; Steffens, D. (2017); *Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance*; Waste management (New York, N.Y.); 62, 194–203; ISSN 1879-2456.
- Stemann, J.; Putschew, A.; Ziegler, F. (2013); *Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation*; Bioresource Technology; 143, 139–146; ISSN 0960-8524.
- Stieß, M. (1997); *Mechanische Verfahrenstechnik*; Springer-Lehrbuch; Springer, Berlin and Heidelberg; ISBN 978-3-662-08599-8.
- Storn, R.; Price, K. (1997); *Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for global Optimization over Continuous Spaces*; Journal of Global Optimization; 11(4), 341–359; ISSN 09255001.
- Stutzenstein, P.; Bacher, M.; Rosenau, T.; Pfeifer, C. (2018a); *Optimization of Nutrient and Carbon Recovery from Anaerobic Digestate via Hydrothermal Carbonization and Investigation of the Influence of the Process Parameters*; Waste and Biomass Valorization; 9(8), 1303–1318; ISSN 1877-2641.
- Stutzenstein, P.; Weiner, B.; Köhler, R.; Pfeifer, C.; Kopinke, F.-D. (2018b); *Wet oxidation of process water from hydrothermal carbonization of biomass with nitrate as oxidant*; Chemical Engineering Journal; 339, 1–6; ISSN 13858947.
- Sülzle Kopf (2021); *SynGas Klärschlammverwertungsanlage in Balingen*; [https://dev.pyreg.de/wp-content/uploads/2020\\_pyreg\\_brochure\\_sludge\\_EN.pdf](https://dev.pyreg.de/wp-content/uploads/2020_pyreg_brochure_sludge_EN.pdf).

## 7. Literatur

- Takahashi, M.; Kato, S.; Shima, H.; Sarai, E.; Ichioka, T.; Hatyakawa, S.; Miyajiri, H. (2001); *Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge*; Chemosphere; 44(1), 23–29; ISSN 1879-1298.
- Tasca, A. L.; Mannarino, G.; Gori, R.; Vitolo, S.; Puccini, M. (2020a); *Phosphorus recovery from sewage sludge hydrochar: process optimization by response surface methodology*; Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research; 82(11), 2331–2343; ISSN 0273-1223.
- Tasca, A. L.; Stefanelli, E.; Raspolli Galletti, A. M.; Gori, R.; Mannarino, G.; Vitolo, S.; Puccini, M. (2020b); *Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge: Analysis of Process Severity and Solid Content*; Chemical Engineering & Technology; 36, 539; ISSN 09307516.
- Tezcan, M. (2013); *Klärschlammensorgung in der Schweiz: Klärschlammhebung 2012: Projektarbeit BMS-Praktikum*; Technischer Bericht; Bundesamt für Umwelt BAFU.
- Toptas Tag, A.; Duman, G.; Yanik, J. (2018); *Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties*; Bioresource Technology; 250, 337–344; ISSN 0960-8524.
- Toro-Molina, C.; Bouallou, C. (2014); *Comparison of Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture by Solutions of Ammonia and Organic Amines: Assessment Using Direct and Indirect Contactors*; The 12th International Conference on Combustion & Energy Utilisation; 63, 550–558; ISSN 1876-6102.
- Ulbrich, M.; Preßl, D.; Fendt, S.; Gaderer, M.; Spliethoff, H. (2017); *Impact of HTC reaction conditions on the hydrochar properties and CO<sub>2</sub> gasification properties of spent grains*; Fuel Processing Technology; 167, 663–669; ISSN 0378-3820.
- Ulbrich, M. D. (2019); *Optimierung der Prozessparameter der Hydrothermalen Karbonisierung für den Einsatz in Vergasungsprozessen*; Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme; Verlag Dr. Hut, München; 1. Auflage; ISBN 978-3-8439-4162-4.
- US Geological Survey (2021); *Mineral commodity summaries 2021*; Technischer Bericht.
- van Caneghem, J.; Brems, A.; Lievens, P.; Block, C.; Billen, P.; Vermeulen, I.; Dewil, R.; Baeyens, J.; Vandecasteele, C. (2012); *Fluidized bed waste incinerators: Design, operational and environmental issues*; Progress in Energy and Combustion Science; 38(4), 551–582; ISSN 03601285.
- van Dijk, K. C.; Lesschen, J. P.; Oenema, O. (2016); *Phosphorus flows and balances of the European Union Member States*; The Science of the total environment; 542(Pt B), 1078–1093; ISSN 1879-1026.
- van Kauwenbergh, V. K. (2010); *World phosphate rock reserves and resources*; Muscle Shoals, Alabama; ISBN 978-9-88999-167-3.
- van Krevelen, D. W.; Schuyer, J. (1957); *Coal science : aspects of coal constitution*; Elsevier, Amsterdam.
- VDI (2000); *Energietechnische Arbeitsmappe*; VDI-Buch; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg; fünfzehnte, bearbeitete und erweiterte auflage Auflage; ISBN 3642630804.



- VDI (2010); *Mechanical solid-liquid separation by cake filtration - Determination of filter cake resistance: VDI 2762 Part 2*.
- Verma, A.; Kore, R.; Corbin, D. R.; Shiflett, M. B. (2019); *Metal Recovery Using Oxalate Chemistry: A Technical Review*; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 58(34), 15.381–15.393; ISSN 0888-5885.
- Vinogradov, J.; Jackson, M. D.; Chamerois, M. (2018); *Zeta potential in sandpacks: Effect of temperature, electrolyte pH, ionic strength and divalent cations*; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 553, 259–271; ISSN 09277757.
- Virolainen, S.; Wesselborg, T.; Kaukinen, A.; Sainio, T. (2021); *Removal of iron, aluminium, manganese and copper from leach solutions of lithium-ion battery waste using ion exchange*; *Hydrometallurgy*; 202, 105.602; ISSN 0304386X.
- Volpe, M.; Messineo, A.; Mäkelä, M.; Barr, M. R.; Volpe, R.; Corrado, C.; Fiori, L. (2020); *Reactivity of cellulose during hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass*; *Fuel Processing Technology*; 206, 106.456; ISSN 0378-3820.
- Waldmüller, W.; Gaderer, M. (2018); *Improving Energetic and Material Efficiency by Hydrothermal Carbonisation of Sewage Sludge; a Parametric Study*; *Technischer Bericht*.
- Waldmüller, W.; Herdzyk, S.; Gaderer, M. (2021); *Combined filtration and oxalic acid leaching for recovering phosphorus from hydrothermally carbonized sewage sludge*; *Journal of Environmental Chemical Engineering*; 9(1), 104.800; ISSN 22133437.
- Wang, J.; Liu, H.; Deng, H.; Jin, M.; Xiao, H.; Yao, H. (2020); *Deep dewatering of sewage sludge and simultaneous preparation of derived fuel via carbonaceous skeleton-aided thermal hydrolysis*; *Chemical Engineering Journal*; 402, 126.255; ISSN 13858947.
- Wang, L.; Li, A.; Chang, Y. (2017); *Relationship between enhanced dewaterability and structural properties of hydrothermal sludge after hydrothermal treatment of excess sludge*; *Water Research*; 112, 72–82; ISSN 0043-1354.
- Wei, H.; Gao, B.; Ren, J.; Li, A.; Yang, H. (2018); *Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review*; *Water Research*; 143, 608–631; ISSN 0043-1354.
- Weideler, A. (2010); *Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)*; *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 202; Oldenbourg Industrieverlag, München; ISBN 383563206X.
- Weiner, B.; Poerschmann, J.; Wedwitschka, H.; Koehler, R.; Kopinke, F.-D. (2014); *Influence of Process Water Reuse on the Hydrothermal Carbonization of Paper*; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*; 2(9), 2165–2171; ISSN 2168-0485.
- Werther, J.; Ogada, T. (1999); *Sewage sludge combustion*; *Progress in Energy and Combustion Science*; 25(1), 55–116; ISSN 03601285.

## 7. Literatur

- Wilfert, P.; Dugulan, A. I.; Goubitz, K.; Korving, L.; Witkamp, G. J.; van Loosdrecht, M. C. M. (2018); *Vivianite as the main phosphate mineral in digested sewage sludge and its role for phosphate recovery*; Water Research; 144, 312–321; ISSN 0043-1354.
- Wilhoit, R. C.; Shiao, D. (1964); *Thermochemistry of Biologically Important Compounds. Heats of Combustion of Solid Organic Acids*; Journal of Chemical & Engineering Data; 9(4), 595–599; ISSN 0021-9568.
- Wirth, B.; Reza, T.; Mumme, J. (2015); *Influence of digestion temperature and organic loading rate on the continuous anaerobic treatment of process liquor from hydrothermal carbonization of sewage sludge*; Bioresource Technology; 198, 215–222; ISSN 0960-8524.
- Wissemborski, R.; Schnee, R.; Stössel, E.; Gottschall (2017); *Phosphatgewinnung aus wertstoffhaltigen Rohstoffen: Offenlegungsschrift*.
- Xu, J. (2020); *Effect of spent liquor recycle during hydrothermal carbonization on the properties of hydrochar*; Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research; 82(12), 3017–3022; ISSN 0273-1223.
- Yin, F.; Chen, H.; Xu, G.; Wang, G.; Xu, Y. (2015); *A detailed kinetic model for the hydrothermal decomposition process of sewage sludge*; Bioresource Technology; 198, 351–357; ISSN 0960-8524.
- Zauba (2021); *Total Value & Volume of Exports in India*; <https://www.zauba.com/exportanalysis-oxalic+acid-report.html>.
- Zhai, Y.; Liu, X.; Zhu, Y.; Peng, C.; Wang, T.; Zhu, L.; Li, C.; Zeng, G. (2016); *Hydrothermal carbonization of sewage sludge: The effect of feed-water pH on fate and risk of heavy metals in hydrochars*; Bioresource Technology; 218, 183–188; ISSN 0960-8524.
- Zhong, Q.; Luo, T.; Yan, Z.; Yang, L.; Zhang, Z.; Wang, X. (2021); *Purification of Wet-Process Phosphoric Acid via Donnan Dialysis with a Perfluorinated Sulfonic Acid Cation-Exchange Membrane*; Membranes; 11(4); ISSN 2077-0375.
- Zhou, Y.; Shi, C.; Dong, G. (2014); *Analysis of a mechanical vapor recompression wastewater distillation system*; Desalination; 353, 91–97; ISSN 0011-9164.
- Zhuang, X.; Huang, Y.; Liu, H.; Yuan, H.; Yin, X.; Wu, C. (2018); *Relationship between physicochemical properties and dewaterability of hydrothermal sludge derived from different source*; Journal of environmental sciences (China); 69, 261–270; ISSN 1001-0742.
- Zlokarnik, M. (1967); *Eignung von Rührern zum Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen*; Chemie Ingenieur Technik; 39(9-10), 539–548; ISSN 1522-2640.
- Zlokarnik, M. (1999); *Rührtechnik*; Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg; ISBN 978-3-642-63675-2.

# A. Anhang

## A.1. Herleitung der Sättigungsentropien

Die Entropie eines Reinstoffs als Flüssigkeit oder Dampf im Sättigungszustand innerhalb der Stream-Klasse fußt auf der Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972). Die berechneten Entropiewerte beziehen auf die molare Basis und haben dementsprechend die Einheit J/(mol K). Es wird weiter angenommen, dass die spezifische Entropie eines realen Gases  $s_{M,i}^{re}$  nach Gleichung A.1 anhand der Entropie des idealen Gases  $s_{M,i}^{id}$  und der Realabweichung ( $s_{M,i}^{re} - s_{M,i}^{id}$ ) ermittelt werden kann.

$$s_{M,i}^{re} = s_{M,i}^{id} + (s_{M,i}^{re} - s_{M,i}^{id}) \quad (A.1)$$

Die Realgasabweichung kann aus der SRK-Zustandsgleichung abgeleitet werden, die auch in Gleichung A.2 dargestellt ist (Gmehling et al. 2019, Anhang F2).  $T$ ,  $v$ ,  $p$  und  $R$  stehen für die Temperatur, das molare Volumen, den Druck, die allgemeine Gaskonstante in K, Pa, mol/m<sup>3</sup> und J/(mol K). Der Term  $b$  folgt aus Gleichung A.3 unter Berücksichtigung der kritischen Temperatur  $T_i^{cr}$  und des kritischen Drucks  $p_i^{cr}$  des Stoffs  $i$  sowie  $\Omega_b = 0,08664$ .  $X$  folgt aus der Ableitung des Realgasfaktors der SRK-Gleichung  $a$  nach der Temperatur als  $X = -2 \cdot \frac{da}{dT}$  (Gmehling et al. 2019, Gleichung C.328).

$$(s_{M,i}^{re} - s_{M,i}^{id}) = R \cdot \ln \frac{p(v-b)}{R \cdot T} - \frac{X}{2b} \cdot \ln \frac{v+b}{v} \quad (A.2)$$

$$b = \Omega_b \cdot R \cdot \frac{T_i^{cr}}{p_i^{cr}} \quad (A.3)$$

Diese Ableitung kann für einen Reinstoff nach Gleichung A.4 bestimmt werden (Gmehling et al. 2019, Gleichung C.327).  $m_i$ ,  $\alpha_i$  und  $a_{ii}$  folgen aus den Gleichungen A.5 bis A.7 unter Berücksichtigung des azentrischen Faktors  $\omega_i$  und  $\Omega_a = 0,42748$ . Mit diesen Faktoren ist die Realgasabweichung zu bestimmen.

$$\frac{da}{dT} = -\frac{1}{\sqrt{T}} \cdot a_{ii} \cdot \frac{m_i}{\sqrt{\alpha_i \cdot T_i^{cr}}} \quad (A.4)$$

$$m_i = 0,48 + 1,574 \cdot \omega_i - 0,176 \cdot \omega_i^2 \quad (A.5)$$

$$\alpha_i = \left( 1 + m_i \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_i^{cr}}} \right) \right)^2 \quad (A.6)$$

$$a_{ii} = \Omega_a \cdot \frac{(R \cdot T_i^{cr})^2}{p_i^{cr}} \cdot \alpha_i \quad (A.7)$$

Die Idealgasentropie  $s_{M,i}^{\text{id}}$  wird anhand Gleichung A.8 von einem Referenzpunkt  $s_{0,i}(T_0, p_0) = 0 \text{ J}/(\text{mol K})$  durch Integration ermittelt, wobei die Referenztemperatur  $T_0$  und der Referenzdruck  $p_0$  auf 298,15 K bzw.  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  gesetzt sind. In der Gleichung A.8 ist weiterhin die spezifische isobare Wärmekapazität des Stoffs  $i$   $c_{p,M,i}$  mit der Dimension  $\text{J}/(\text{mol K})$  enthalten.

$$s_{M,i}^{\text{id}} = \int_{T_0}^T \frac{c_{p,M,i}(T)}{T} - R \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (\text{A.8})$$

Um zum Sättigungszustand zu gelangen, wird die Realgasentropie bei Sättigungstemperatur und -druck ermittelt:  $s_i'' = s_{M,i}^{\text{re}}(T, p_i^{\text{sat}}(T))$ . Der entsprechende Wert der siedenden Flüssigkeit wird durch Subtraktion der Verdampfungsentropie  $s_{M,i}^{\text{LV}}(T)$  bestimmt. Letztere folgte aus Gleichung 3.49 in Abhängigkeit der Verdampfungsenthalpie und der Temperatur.

$$s'_{M,i} = s''_{M,i} - s_{M,i}^{\text{LV}} = s''_{M,i} - \frac{h_{M,i}^{\text{LV}}}{T} \quad (\text{A.9})$$

## A.2. Abschätzung von fehlenden Daten gelöster Konzentrationen

Um die unter Abschnitt 3.2.2 beschriebene Ermittlung des Kinetikmodells zu bewerkstelligen, mussten für einen Großteil der Datensätze die Gehalte organischer, gelöster Elemente im Substrat und Produkt ( $X_{0,i,l}$ ,  $X_{e,i,l}$ ) abgeschätzt werden. Im Folgenden wird erläutert, wie fehlende Werte ermittelt wurden, soweit keine Angaben aus den Rohdaten verfügbar waren.

Für im feuchten Substrat enthaltene gelöste Stoffe wurden für die Abwasserkennwerte  $\text{TOC}_0$ ,  $\text{CSB}_0$ , Ammoniumstickstoffgehalt ( $c_0(\text{NH}_4)$ ) und Kjeldahlstickstoffgehalt ( $\text{TKN}_0$ ) folgende Werte angenommen: 450 g/l, 800 g/l, 1000 g/l und 1000 g/l. Die Werte entsprechen etwa einer Zusammensetzung eines Faulungszentrats. Falls der HTC Wasser zugeführt wurde, wurden die Konzentrationen entsprechend skaliert. Wurde beispielsweise vollgetrockneter Schlamm mit deionisiertem Wasser in einem Versuch verwendet, wurden die Gelöstgehalte auf 0 g/l gesetzt.

Die abgeschätzten Endkonzentrationen im Prozesswasser  $\hat{y}(i)$  in g/l wurden anhand polynomischer Regressionsmodelle unter Berücksichtigung des Trockensubstanzgehalts  $\text{TS}_0$  und der Reaktionsintensität  $\text{SF}$  nach Gleichung A.10 abgeleitet. Die Regression erfolgte anhand der bestehenden Datensätze. Bei den Termen  $a_0(i)$  bis  $a_5(i)$  handelt es sich um empirische Regressionsfaktoren, die auf Basis der zugrunde liegenden Daten bestimmt wurden.  $\hat{y}(i)$  steht dabei jeweils für die Differenz des chemischen Sauerstoffbedarfs vor und nach der Reaktion ( $\text{CSB} - \text{CSB}_0$ ), für das Verhältnis von  $\text{CSB}/\text{TOC}$  oder für das Verhältnis des Ammonium-Stickstoffs zum organischen Stickstoffs nach Kjeldahl  $\text{NH}_4\text{-N}/\text{TKN}$ .

$$\hat{y}(i) = a_0(i) + a_1(i) \cdot \text{SF} + a_2(i) \cdot \text{SF}^2 + a_3(i) \cdot \text{TS}_0 + a_4(i) \cdot \text{TS}_0^2 + a_5(i) \cdot \text{SF} \cdot \text{TS}_0 \quad (\text{A.10})$$

Für die Abschätzung von Endkonzentrationen wurde die Reaktionsintensität  $\text{SF}$  verwendet. Diese wurde in Anlehnung an Heidari et al. (2019b) unter Berücksichtigung der Reaktionstemperatur und -zeit aus Gleichung A.11 bestimmt.

$$\text{SF} = \ln \left( \frac{\tau_{\text{HTC}}}{60\text{s}} \right) + \frac{T_{\text{HTC}} - 453,15\text{K}}{14,75\text{K}} \quad (\text{A.11})$$

Für die Stickstoffbilanz wurde angenommen, dass die Bestimmung des organischen Stickstoffs nach Kjeldahl (TKN) und nach Verbrennung (“Total bound Nitrogen“, TNb) äquivalente Werte liefern und auch Ammoniakstickstoff erfassen.

Alle Werte wurden auf die gesamte Substratmasse skaliert. Damit wurden die volumenspezifischen Konzentrationen CSB, TOC und TKN auf massenbezogene Gehalte umgerechnet, also beispielsweise in Form des massenspezifischen Sauerstoffbedarfs  $w_{FM,0}(CSB)$  mit der Dimension kg/kg.

Der molare Gehalt gelösten Kohlenstoffs  $c_{M,L}(C)$  wurde entsprechend des TOC-Gehalts nach Gleichung A.12 abgeschätzt.

$$c_{M,L}(C) = \frac{w_{FM}(TOC)}{M(C)} \quad (A.12)$$

Aus einer Liste bekannter Komponenten in HTC-Prozesswässern wurde eine Regressionsgerade zur Beschreibung des molaren Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenstoff  $\left(\frac{c_{M,L}(H)}{c_{M,L}(C)}\right)$  gemäß Gleichung A.13 abgeleitet. Die Komponenten entstammen vornehmlich aus den Untersuchungen von Danso-Boateng et al. (2015c). Die Regressionsgerade ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die Komponenten waren Oxal-säure ( $C_2H_2O_4$ ), Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ), Propanol ( $C_3H_8O$ ), 1,3-Cyclopentandion ( $C_4H_6O_2$ ), Buttersäure ( $C_4H_8O_2$ ), Furfural ( $C_5H_4O_2$ ), Zitronensäure ( $C_6H_8O_7$ ), Capronsäure ( $C_6H_{12}O_2$ ), Methylphenol ( $C_7H_8O$ ), Cumarylalkohol ( $C_9H_{10}O_2$ ) und Methyl 2-(2-phenyl-1H-indol-3-yl)acetat ( $C_{17}H_{15}NO_2$ ). Durch die lineare Regression wurden die Regressionsfaktoren A und B bestimmt.

$$\frac{c_{M,L}(H)}{c_{M,L}(C)} = A + B \cdot \frac{w_{FM}(CSB)}{w_{FM}(TOC)} \quad (A.13)$$

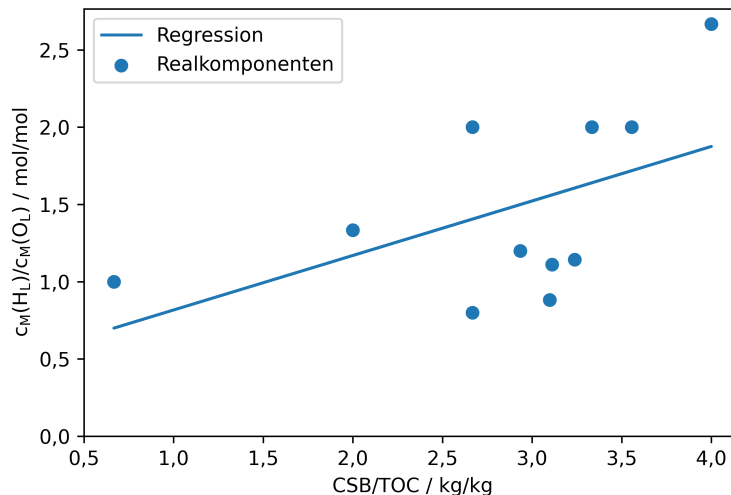


Abbildung A.1.: Lineare Regression des molaren Verhältnisses C/H in Abhängigkeit des Verhältnisses CSB/TOC für gelöste organische Komponenten anhand verschiedener Modellkomponenten

Durch Einsetzen von Gleichung A.12 in Gleichung A.13 wurde die Unbekannte eliminiert und die molare Wasserstoffkalkulation war nach Gleichung A.14 ableitbar.

$$c_{M,L}(H) = \left( A + B \cdot \frac{\widehat{w_{FM}(CSB)}}{w_{FM}(TOC)} \right) \cdot c_{M,L}(C) = \left( A + B \cdot \frac{\widehat{w_{FM}(CSB)}}{w_{FM}(TOC)} \right) \cdot \frac{w_{FM}(TOC)}{M(C)} \quad (A.14)$$

Somit wurde für die Flüssigphase der Kohlenstoffgehalt anhand des TOC und der Wasserstoffgehalt anhand eines empirischen C/H-Verhältnisses nach Gleichung A.14 abgeschätzt, wie es in gelösten Komponenten in Prozesswasser vorkam. Die Abschätzung de organisch gebundenen Sauerstoffgehalts auf molarer Basis  $c_{M,L}(O)$  knüpfte daran an und wurde, wobei hier die Stöchiometrie bei der vollständigen Oxidation der Organik zu  $CO_2$  und Wasser berücksichtigt wurde.

In der Formulierung der Reaktionsgleichung A.15 stehen  $x$ ,  $y$  und  $z$  jeweils für die Stoffmengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Organik und  $csb$  für die notwendige Stoffmenge elementaren Sauerstoffs für die Oxidation ( $O_2$ ). Die Stoffmenge für Sauerstoff  $z$  folgt aus der Reaktion in der Formulierung in Gleichung A.16. Mit Berücksichtigung der molaren Massen ist hieraus eine Formulierung für  $c_{M,L}(O)$  gemäß Gleichung A.17 ableitbar.



$$z = x + \frac{y}{2} - \frac{csb}{2} \quad (A.16)$$

$$c_{M,L}(O_l) = c_{M,L}(C) + \frac{c_{M,L}(H)}{2} - \frac{M(O_2)}{2M(C)} \cdot c_{M,L}(C) \quad (A.17)$$

Die noch fehlenden molaren Konzentrationen von Stickstoff in der Form von Ammoniak  $c_M(NH_3)$  und als organischer Stickstoff  $c_M(N)$  wurden aus der Elementbilanz abgeleitet, welche in Gleichung A.18 dargestellt ist. Für die Elementarbilanz wurden auch die molaren Gehalte an Stickstoff im Feststoff vor und nach der Reaktion berücksichtigt ( $c_{M,S,0}(N)$ ,  $c_{M,S}(N)$ ). Diese Angaben folgten aus den Angaben zur elementaren Zusammensetzung des Klärschlammes und des Carbonisats vor und nach der HTC innerhalb der verwendeten Datenquellen mit Berücksichtigung der damit verbundenen Trockensubstanzgehalte. Die Gehalte von Ammoniak und organisch gebundenem Stickstoff in der Organik zu Versuchsbeginn  $c_{M,0}(NH_3)$  und  $c_{M,S,0}(N)$  folgten ebenfalls aus den Angaben oder aus den Ersatzannahmen für Faulschlammzentrat (siehe Seite 210). Somit waren nur die beiden Terme auf der linken Seite von Gleichung A.18 unbekannt.

Offen war demnach noch das Verteilungsverhältnis von  $c_{M,L}(N)$  und  $c_M(NH_3)$ . Hierzu wurde das nach Gleichung A.10 bestimmte Verhältnis  $R_{\frac{NH_4-N}{TKN}}$  herangezogen. Mithilfe dieser Regressionsgröße wurden die gesuchten Konzentrationen gemäß Gleichung A.19 und Gleichung A.20 berechnet.

$$c_{M,L}(N) + c_M(NH_3) = c_{M,L,0}(N) + c_{M,0}(NH_3) + c_{M,S,0}(N) - c_{M,S}(N) \quad (A.18)$$

$$c_M(NH_3) = (c_{M,L}(N) + c_M(NH_3)) \cdot R_{\frac{NH_4-N}{TKN}} \quad (A.19)$$

$$c_{M,L}(N) = (c_{M,L}(N) + c_M(NH_3)) \cdot (1 - R_{\frac{NH_4-N}{TKN}}) \quad (A.20)$$

Die geschätzten Gelöstkonzentration wurden als Eingangskonzentration für die entsprechenden Versuche mit Rezirkulation im Substratprozesswasser zugrunde gelegt.

Die Masse an CO<sub>2</sub> wurde in der Art abgeschätzt, dass die Kohlenstoffmassenbilanz geschlossen wurde. Die Konversion an Wasser H<sub>2</sub>O diente zum Ausgleich der Elementarbilanz von Wasserstoff. Durch die getroffenen Vereinfachungen und Annahmen konnte die Sauerstoffbilanz nicht geschlossen werden.

### A.3. Berechnung der Säuredeprotonierung und des pH-Werts innerhalb der Acidstream-Klasse

Innerhalb der Acidstream-Klasse wurde der pH-Wert und die Säuredeprotonierung berechnet, die Vorgehensweise wird im folgenden erläutert.

Für alle schwachen, also unvollständig deprotonierten Säuren kann in Abhängigkeit vom pH-Wert und der jeweiligen Säurekonstanten die Verteilung der jeweiligen Deprotonierungsstufen ermittelt werden. Beispielsweise gelten für eine zweiprotonige Säure die Gleichungen A.21 bis A.23, wobei die eckigen Klammern jeweils Molalitäten der jeweiligen Spezies wiedergeben (Dimension: mol/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>). Durch den pH-Wert ist die Oxonium-Molalität [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] verfügbar und die Gesamtmolalität einer Säure [H<sub>2</sub>Ac]<sub>ges</sub> ist ebenfalls bekannt. Damit konnte das Gleichungssystem gelöst werden. Diese Vorgehensweise ist für alle Säuren identisch und auch für Ammoniak gültig. Die Säurekonstanten K<sub>S1,i</sub> und K<sub>S2,i</sub> waren in der Acidstream-Klasse hinterlegt.

$$K_{S1,i} = \frac{[\text{HAc}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{Ac}]} \quad (\text{A.21})$$

$$K_{S2,i} = \frac{[\text{Ac}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HAc}^-]} \quad (\text{A.22})$$

$$[\text{Ac}^{2-}] + [\text{HAc}^-] + [\text{H}_2\text{Ac}] = [\text{H}_2\text{Ac}]_{\text{ges}} \quad (\text{A.23})$$

Die negative dekadische Logarithmus der Wasserdissoziationskonstante pK<sub>H<sub>2</sub>O</sub> wurde temperaturabhängig nach Gleichung A.24 ermittelt (MacDougall, 1951). Mit gegebenem pH-Wert war damit auch die Hydroxid-Molalität verfügbar.

$$\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T}) = 14,94 - 0,04209 \cdot (\text{T} - 273,15\text{K}) + 0,0001718 \cdot (\text{T} - 273,15\text{K})^2 \quad (\text{A.24})$$

Zur pH-Wertbestimmung wurde zusätzlich die Ladungsbilanz nach Gleichung A.25 herangezogen, links mit den positiven und rechts den negativen Ladungen. Darin stehen [Me<sub>i</sub>] für die Metallmolalitäten und [Ac<sub>j</sub>] für die Molalitäten aller Säurespezies mit jedem Protonierungszustand inklusive der starken Säuren. Die Elementarladungen der jeweiligen Ionen werden durch z<sub>i</sub><sup>+</sup> beziehungsweise z<sub>j</sub><sup>-</sup> dargestellt. Die Metalle, angegeben als Hydroxide, wurden als vollständig dissoziiert angenommen, was für saure Bedingungen eine plausible Annahme ist.

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] + \sum_i \left( z_i^+ \cdot [\text{Me}_i^{z_i^+}] \right) = [\text{OH}^-] + \sum_j \left( z_j^- \cdot [\text{Ac}_j^{z_j^-}] \right) \quad (\text{A.25})$$

Durch die Lösung des gesamten Gleichungssystems A.21 bis A.25 wurden für alle vorkommenden Säuren, Ammoniak und Wasser die protonierten und deprotonierten Molalitäten ermittelt.

#### A.4. Berechnungsgrundlagen für Crystallizer-Klasse

Die Anfangsmolalitäten der Ionen, die an einer Fällungsreaktion teilhaben, wurden aus der Zusammensetzung eines Acidstream-Objekts berechnet, wobei der Dissoziationszustand schwacher Säuren berücksichtigt wurde.

Zur Bestimmung der Kristallisationsprodukte wurde ein nichtlineares Gleichungssystem formuliert, in dem als Unbekannte die Molalitäten der relevanten Kationen, Säuren und generierten Salze in mol/kg<sub>H2O</sub> nach der Fällung bestimmt wurden. Das Gleichungssystem bestand aus ebenso vielen Gleichungen wie es Unbekannte enthielt.

Als Kriterium, ob ein spezifisches Salz  $j$  gebildet wurde, musste die Ungleichung A.26 erfüllt sein. Darin sind  $\left[ \text{Kat}^{z_j^+} \right]_0$  und  $\left[ \text{An}^{z_j^-} \right]_0$  die Molalitäten des entsprechenden Anions und Kations und  $K_{\text{SP},j}$  ist das Löslichkeitsprodukt des Salzes. Die stöchiometrischen Faktoren sind hier durch  $v_j^+$  und  $v_j^-$  eingeführt. Beispielsweise gilt für  $j = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $v_j^+ = 3$  und  $v_j^- = 2$ .  $S$  ist ein Sättigungsfaktor, der für jedes Salz spezifisch durch den Anwender wählbar war. Mit einem Sättigungsfaktor größer 1 wurde eine unvollständige Kristallisation abgebildet, die nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreichte.

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{j,0}$  wurde nach der Davies-Gleichung bestimmt, die eine Erweiterung der Debye-Hückel-Gleichung darstellt (Davies und Shedlovsky, 1964; Niewersch et al., 2014).

$$S \cdot K_{\text{SP},j} < \left[ \text{Kat}^{z_j^+} \right]_0^{v_j^+} \left[ \text{An}^{z_j^-} \right]_0^{v_j^-} \cdot \gamma_{j,0} \quad (\text{A.26})$$

Alle Salze, für die die Ungleichung erfüllt war, wurden für die weitere Berechnung berücksichtigt. Für alle vorhandenen Spezies wurde die Stoffbilanz aufgestellt.

Durch die Stöchiometrie des jeweiligen Salzes ist offensichtlich, wie die Änderung der Ionenmolalitäten von der Salzmolalität  $[\text{R}_j]$  abhängt. Sie entsprechen den negativen Stöchiometriefaktoren  $v_{a,j}^-$  und  $v_{k,j}^+$ , wie in Gleichung A.27 und A.28 dargestellt. Für Salze, in denen das entsprechende Anion  $a$  oder Kation  $k$  nicht gebunden ist, wird der stöchiometrische Faktor 0.

$$\frac{\partial \left[ \text{An}^{z_j^-} \right]}{\partial \left[ \text{R}_j \right]} = -v_{a,j}^- \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{\partial \left[ \text{Kat}^{z_j^+} \right]}{\partial \left[ \text{R}_j \right]} = -v_{k,j}^+ \quad (\text{A.28})$$

Für Kationen wurde für jede Komponente angenommen, dass diese in einer spezifischen Oxidationsstufe auftraten:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Demzufolge wurde für jede Kationenspezies eine Elementarbilanz gemäß Gleichung A.29 aufgestellt. Darin beschreibt  $\Delta[\text{R}_j]$  die Änderung einer Salzmolalität in mol/kg<sub>H2O</sub>.

$$\left[ \text{Kat}^{z_k^+} \right] = \left[ \text{Kat}^{z_k^+} \right]_0 - \sum_j \left( v_{k,j}^+ \cdot \Delta[\text{R}_j] \right) \quad (\text{A.29})$$



Für die entsprechenden Anionenmolalitäten wurde eine Bilanz über die jeweilige Säure aufgestellt. Als Randbedingung wurde hierbei angenommen, dass der pH-Wert konstant war und sich damit das Verhältnis der verschiedenen Säurewertigkeiten nicht änderte. Aus Gleichung A.21 und A.22 folgen bei konstantem pH-Wert für eine zweiwertige Säure die Gleichungen A.30 und A.31. Mit den Konstanten  $C_{i,1}$  und  $C_{i,2}$  stellt sich die Stoffmengenbilanz je Säure unter Berücksichtigung von Gleichung A.23 und A.27 dar, wie durch Gleichung A.32 gezeigt. Die verschiedenen Protonierungszustände werden in Abhängigkeit der Molalität des unprotonierten Anteils  $[\text{H}_2\text{AC}]$  der Dissoziationsgleichgewichte zusammengefasst und der Reaktion in die entsprechenden Säuren zugeordnet.

$$\frac{K_{S1,i}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HAc}^-]}{[\text{H}_2\text{Ac}]} = C_{i,1} \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{K_{S2,i}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Ac}^{2-}]}{[\text{HAc}^-]} = C_{i,2} \quad (\text{A.31})$$

$$[\text{H}_2\text{Ac}] \cdot (1 + C_{i,1} + C_{i,1} \cdot C_{i,2}) = [\text{H}_2\text{Ac}]_0 \cdot (1 + C_{i,1} + C_{i,1} \cdot C_{i,2}) \sum_j \left( \sum_{a=(\text{HAc}^-, \text{Ac}^{2-})} (v_{a,j}^- \cdot \Delta[\text{R}_j]) \right) \quad (\text{A.32})$$

Das nichtlineare Gleichungssystem, das zu lösen war, wurde durch die Bilanzgleichungen für die Säuren und die Kationen zusammen mit der Gleichgewichtsbedingung der Reaktionsraten gebildet. Die Gleichgewichtsbedingung forderte, dass die Molalitäten nach der Fällung  $[\text{An}^{z_j^-}]$  und  $[\text{Kat}^{z_j^+}]$  im Gleichgewicht mit dem angepassten Löslichkeitsprodukt standen. Die um den Sättigungsfaktor angepasste Gleichgewichtsbedingung wurde aus der Ungleichung A.26 abgeleitet und kann durch die Gleichung A.33 beschrieben werden. Die Anionenspezies entspricht hierbei einer Säure in einem spezifischen Dissoziationszustand. Damit stehen  $j$  weitere Gleichungen zur Verfügung und es wurde ein lösbares Gleichungssystem mit dem Freiheitsgrad 0 erreicht.

$$S \cdot K_{\text{SP},j} = [\text{Kat}^{z_j^+}]^{v_j^+} [\text{An}^{z_j^-}]^{v_j^-} \cdot \gamma_j \quad (\text{A.33})$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems wurde mithilfe des „Sequential Least Squares Programming“-Algorithmus innerhalb des Python-Pakets Scipy gelöst (Kraft, 1988). Die molaren Massen der Salze wurden gemäß der chemischen Summenformel ermittelt. Damit wurde auch Kristallwasser berücksichtigt.

Durch die Lösung des Gleichungssystems wurden die Ionenmolalitäten nach der Fällung berechnet, und für die Ausgangsströme der Crystallizer-Klasse verwendet.

## A.5. Berechnungen innerhalb der Ionexchange-Klasse

Die Leistungscharakteristika des Ionenaustauschers einer Ionexchange-Klasse berücksichtigte verschiedene einstellbare Parameter, die in Tabelle A.1 zusammengefasst sind. Die Voreinstellungen sind den Angaben von Sánchez Ruiz (2015) entlehnt.

Tabelle A.1.: Parameter zur Einstellung eines Ionexchange-Objekts

Symbol	Einheit	Voreinstellung	Bezeichnung / Erläuterung
$\beta_{\text{Iex}}$	mol/mol	1,3	Regnerenatlösungsverhältnis als Stoffmengenverhältnis der zu ersetzenden Ladungen
$R_{\text{Sp}}$	$\text{m}^3/\text{m}^3$	1	Volumenverhältnis von Spüllösung zur Betthohlraumvolumen innerhalb eines Spülvorgangs
$\rho_{\text{Sch}}$	$\text{kg}/\text{m}^3$	300	Trockene Schüttungsdichte des Austauschharzes
$\rho_{\text{P}}$	$\text{kg}/\text{m}^3$	1300	Feststoffpartikeldichte des Austauschharzes
$d_{23}$	m	0,001	Sauterdurchmesser des Harzes
CEC	mol/kg	2000	massenspezifische Ionenaustauschkapazität
$L_{\text{max}}$	mol/mol	1	Maximalbeladung
$r_{\text{H/D}}$	m/m	2	Verhältnis von Höhe zum Durchmesser der Schüttung
$\tau_{\text{load}}$	s	3600	Beladungszeit bis zur Regeneration
$\eta_{\text{mech,Pu}}$	–	1	Mechanischer Pumpenwirkungsgrad
$\eta_{\text{Isen,Pu}}$	–	1	Isentropenwirkungsgrad der Pumpe

Die notwendige absolute Ladungskapazität  $C$  des Betts in mol wurde anhand des positiven Ladungsstroms gemäß Gleichung A.34 ermittelt. Darin stehen  $w(i)$  und  $w(\text{NH}_3)$  für die Massenanteile der positiv geladenen Teile im Feedstrom und  $M(i)$  sowie  $M(\text{NH}_3)$  für deren molare Massen. Zur Berücksichtigung multivalenter Metalle wurde deren Ladungszahl  $z_i^+$  berücksichtigt. Wie auch in Abschnitt A.4 beschrieben gilt auch hier, dass die Metallelemente komplett dissoziiert angenommen waren. Außerdem wurde Ammoniak vollständig in der Form von Ammonium angenommen.

$$C = \dot{m}_{\text{Feed}} \cdot \left( \sum_{i=\text{Metalle}} \left( \frac{w(i)}{M(i)} \cdot z_i^+ \right) + \frac{w(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} \right) \cdot \frac{\tau_{\text{load}}}{L_{\text{max}}} \quad (\text{A.34})$$

Das resultierende Schüttungsvolumen  $V_{\text{Bett}}$  und Hohlraumvolumen  $V_{\text{H}}$  wurden nach Gleichung A.35 und A.36 mit der Porosität  $\varepsilon$  berechnet.

$$V_{\text{Bett}} = \frac{C}{\text{CEC}} \cdot \frac{\rho_{\text{Sch}}}{\rho_{\text{P}}} \quad (\text{A.35})$$

$$V_{\text{H}} = \varepsilon \cdot V_{\text{Bett}} = \frac{\rho_{\text{P}} - \rho_{\text{Sch}}}{\rho_{\text{P}}} \cdot V_{\text{Bett}} \quad (\text{A.36})$$

Unter Zuhilfenahme des Längenverhältnisses  $r_{\text{H/D}}$  konnte die Höhe  $H_{\text{Bett}}$  und Querschnittsfläche  $A_{\text{Bett}}$  bestimmt werden. Diese Abmessungen bezogen sich ausschließlich auf das Ionenaustauschbett, nicht auf die Apparatebaugröße. Ein Aufquellen des Festbetts wurde nicht einkalkuliert.

Mit Festlegung des Bettdurchmessers war es möglich, nach Gleichung A.37 die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{v}$  durch das Bett zu bestimmen. Der Massenstrom und die Dichte des Feedstroms  $\dot{m}_{\text{Feed}}$  und  $\rho_{\text{Feed}}$  waren als Informationen im Acidstream-Objekt enthalten, das als Feed verwendet wurde.

$$\bar{v} = \frac{\dot{m}_{\text{Feed}}}{\rho_{\text{Feed}} \cdot A_{\text{Bett}}} \quad (\text{A.37})$$

Der Massenstrom an Regenerant  $\dot{m}_{\text{Reg}}$  wurde nach Gleichung A.38 so kalkuliert, als würde dieser kontinuierlich anfallen. Der erste Bruchterm  $\frac{M_{\text{Acid}}}{w_{\text{Acid,Reg}} \cdot z_{\text{Acid}}^-}$  drückt die inverse massenbezogene Ladungskonzentration aus und der zweite Bruchterm liefert  $\frac{C}{\tau_{\text{load}}}$  einen als kontinuierlich betrachteten Bedarfsterm zur Regeneration. Der Massenstrom der Spüllösung  $\dot{m}_{\text{Sp}}$  folgte aus dem angegebenen Volumenverhältnis.

$$\dot{m}_{\text{Reg}} = \beta_{\text{Iex}} \cdot \frac{M_{\text{Acid}}}{w_{\text{Acid,Reg}} \cdot z_{\text{Acid}}^-} \cdot \frac{C}{\tau_{\text{load}}} \quad (\text{A.38})$$

$$\dot{m}_{\text{Sp}} = R_{\text{Sp}} \cdot V_{\text{H}} \cdot \rho_{\text{Sp}} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{load}}} \quad (\text{A.39})$$

Für die Auslegung war weiter von Relevanz, wie lange die Spül- und Regenerationszeit ( $\tau_{\text{Sp}}$ ,  $\tau_{\text{Reg}}$ ) zu veranschlagen waren. Diese folgten aus Gleichung A.40.

$$\tau_i = \frac{\dot{m}_i}{\rho_i \cdot \tau_{\text{load}}} \quad (\text{A.40})$$

$i = \text{Reg, Sp}$

Die Zeit für einen vollständigen Durchlauf setzte sich aus der Zeit für Beladung, Spülung und Regeneration zusammen. Da die Auslegung aber von einer kontinuierlichen Beladung ausging, waren mehrere parallele betriebene Ionenaustauschbetten anzunehmen. Die Anzahl der notwendigen Apparate  $n_{\text{Iex}}$  kann mathematisch durch die Ungleichung A.41 ausgedrückt werden, wobei der nächsthöhere ganzzahlige Wert erlaubt ist.

$$n_{\text{Iex}} \geq \frac{\tau_{\text{load}} + \tau_{\text{Sp}} + \tau_{\text{Reg}}}{\tau_{\text{load}}} \quad (\text{A.41})$$

Mithilfe der Ergun-Gleichung (Gleichung A.42), der Flüssigkeitsviskosität  $\eta_{\text{F}}$  und der Dichte des Feeds  $\rho_{\text{Feed}}$ , die vereinfacht als die Viskosität von Wasser angenommen wurde, war es möglich den Druckverlust zu bestimmen (Ergun, 1952).

$$\Delta p = 4,5 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \eta_{\text{F}} \cdot d_{23}^2 \cdot \frac{\dot{m}_{\text{Feed}}}{\rho_{\text{Feed}}} \cdot \frac{H_{\text{Bett}}}{A_{\text{Bett}}} + 0,292 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \rho_{\text{Feed}} \cdot d_{23} \cdot \left( \frac{\dot{m}_{\text{Feed}}}{\rho_{\text{Feed}}} \right)^2 \cdot \frac{H_{\text{Bett}}}{A_{\text{Bett}}^2} \quad (\text{A.42})$$

Diese Auslegung wurde anhand verschiedener Randbedingungen auf hydraulische Plausibilität geprüft (Sánchez Ruiz, 2015). Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit sollte bei 3–20 m/h liegen und das Bett mindestens 0,6 m hoch sein. Außerdem sollte das Volumen der Regenerationslösung für einen Durchlauf das Hohlraumvolumen übersteigen. Eine Unterschreitung dieser Randbedingung ist mit einer

hoch konzentrierten Regenerationslösung möglich, weil daraus nach Gleichung A.38 ein sehr geringer Regenerationsmassenstrom folgt.

## A.6. Phosphorausbeute im Prozesswasser nach Versuchsreihe HP1

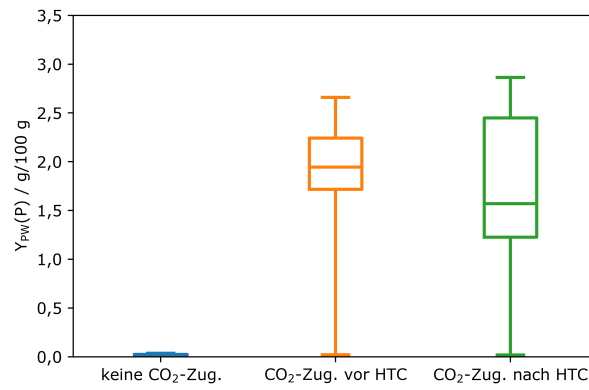


Abbildung A.2.: Phosphorausbeute im Prozesswasser bei unterschiedlicher CO<sub>2</sub>-Zugabe zur HTC innerhalb von Versuchsreihe HP1; die Darstellung zeigt Maximal- und Minimalwert, die 25 %- und 75 %-Quantile und den Mittelwert.

## A.7. Filterung des XRD-Messspektrums

Anhand eines beispielhaften Messdatensatzes wird die Filterung und Auswertung der Rohdaten gezeigt, die die Auswertbarkeit die Detektierbarkeit von Beugungsmaxima beeinflusste. Dazu ist in Abbildung A.3 das Vorgehen an einem Datensatz aus einer XRD-Untersuchung eines Carbonisats ohne Schwefelsäurebehandlung der Versuchsreihe HS dargestellt.

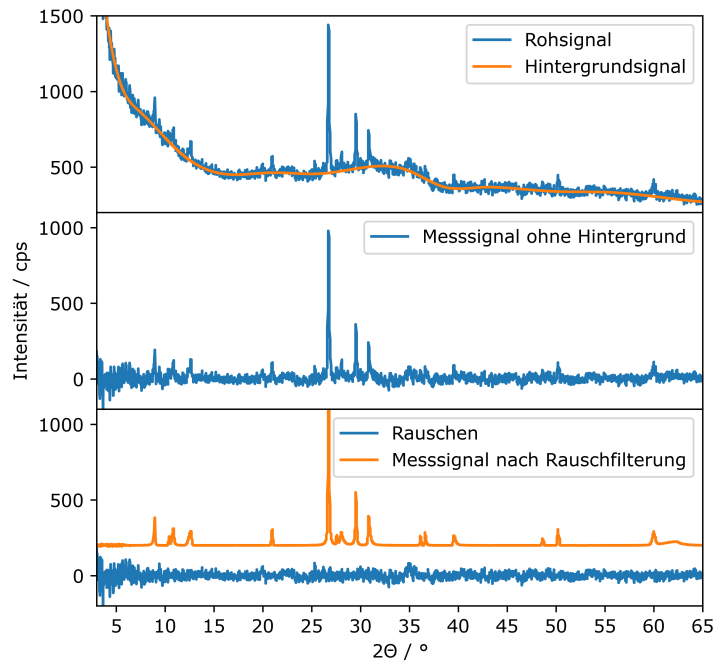


Abbildung A.3.: Filterung des XRD-Rohsignals mit Abzug des Hintergrundsignals und des Rauschens.

Im oberen Teil ist der für XRD-Messungen typische starke Intensitätsabfall bei kleinem Beugungswinkel feststellbar. Weiter ist zwischen  $25^\circ$  und  $35^\circ$  ein Anstieg des Hintergrundsignals zu erkennen. Diese Hintergrundbeugung wird durch die Kohlenstoffmatrix des Carbonisats hervorgerufen, die ein unregelmäßiges und breites Beugungsmuster liefert. Der mittlere Teil der Abbildung zeigt das Messsignal nach Abzug des Hintergrundsignals. Die Filterung des Signalausens erfolgte softwaregestützt anhand relativer Signaländerung und lokaler Steigung unter Berücksichtigung verschiedener Stellparameter. Das Messsignal nach der Filterung ist dem Rauschsignal im unteren Teil gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass bei Proben mit niedriger Kristallinität lokale Beugungsmaxima mit geringerer Intensität nicht mehr erkennbar sind, da diese nicht vom Rauschen unterschieden werden können.

## A.8. Ergebnisse der Regressionsanalyse

Tabelle A.2.: Varianzanalyse der Versuchsreihe HP1, Teil 1

	TS	AG	pH	pHTC	PF
	g/g <sub>FM</sub>	g/g <sub>TM</sub>		bar	ln(p <sub>F</sub> /1bar)
Signifikanz					
Gesamtmodell	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
x <sub>1</sub> : T <sub>HTC</sub>	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
x <sub>2</sub> : τ <sub>HTC</sub>					0,003
x <sub>3</sub> : CO <sub>2</sub> -Zugabe	0,0003	0,0032		< 0,0001	< 0,0001
x <sub>1</sub> <sup>2</sup>				< 0,0001	
x <sub>2</sub> <sup>2</sup>					0,027
x <sub>1</sub> x <sub>3</sub>					0,0188
Lack of Fit	0,19	0,19	0,58	0,002	0,75
R <sup>2</sup>	0,72	0,74	0,43	0,99	0,93
R <sub>ang</sub> <sup>2</sup>	0,70	0,72	0,41	0,99	0,92
R <sub>vorh</sub> <sup>2</sup>	0,65	0,67	0,36	0,98	0,89
Codierte Gleichungswerte					
β <sub>0</sub>	0,363	0,630	8,151	32,094	1,927
β <sub>1</sub>	0,023	0,030	0,221	17,994	0,226
β <sub>2</sub>					0,100
β <sub>3</sub> [1]	-0,014	0,013		-2,410	-0,376
β <sub>3</sub> [2]	0,004	-0,009		5,767	0,636
β <sub>11</sub>				4,601	
β <sub>22</sub>					-0,083
β <sub>13</sub> [1]				1,096	0,071
β <sub>13</sub> [2]				-1,946	-0,125

Tabelle A.3.: Varianzanalyse der Versuchsreihe HP1, Teil 2

	$w_{HC}(P)$ g/g <sub>TM</sub>	CSB g/l <sub>PW</sub>	$Y_{PW}(P)$ g/g <sub>PW</sub>	$Y_S$ g/g <sub>FM</sub>	$Y_{org}$ g/g <sub>oTM</sub>
<b>Signifikanz</b>					
Gesamtmodell	0,0003	< 0,0001	< 0,0001	0,001	< 0,0001
$x_1$ : $T_{HTC}$	< 0,0001	< 0,0001		0,001	< 0,0001
$x_2$ : $\tau_{HTC}$		0,013			
$x_3$ : CO <sub>2</sub> -Zugabe	0,156	0,014	< 0,0001		
$x_1^2$		0,034			
Lack of Fit	0,67	0,85	0,59	0,57	0,57
$R^2$	0,41	0,82	0,59	0,25	0,56
$R_{ang}^2$	0,36	0,79	0,57	0,23	0,52
$R_{vorh}^2$	0,27	0,75	0,52	0,18	0,75
<b>Codierte Gleichungswerte</b>					
$\beta_0$	2,413	55,700	0,011	0,685	0,496
$\beta_1$	0,220	-8,040		-0,024	-0,057
$\beta_2$		-1,927			
$\beta_3[1]$	0,100	-2,607	-0,011		
$\beta_3[2]$	-0,080	0,709	0,006		
$\beta_{11}$		-1,765			

Tabelle A.4.: Varianzanalyse der Versuchsreihe HP2, Teil 1

	TS g/g <sub>FM</sub>	AG g/g <sub>TM</sub>	pH	$p_{HTC}$ bar	$p_F$ ln( $p_F/1bar$ )	CSB g/l	$Y_{PW}(P)$ g/g
<b>Signifikanz</b>							
Gesamtmodell	0,005	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
$x_1$ : $T_{HTC}$	0,0015	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
$x_2$ : $\tau_{HTC}$	0,4935		0,0136			0,0041	
$x_3$ : RW-Rezi.			0,0034			< 0,0001	
$x_4$ : CO <sub>2</sub> -Zugabe		0,0503	0,0045	< 0,0001	< 0,0001	0,0381	
$x_1x_2$	0,075						
$x_1x_4$					0,0001		
$R^2$	0,644	0,878	0,894	0,985	0,992	0,975	
$R_{ang}^2$	0,555	0,859	0,852	0,983	0,991	0,966	
$R_{vorh}^2$	0,348	0,815	0,766	0,978	0,987	0,947	
<b>Codierte Gleichungswerte</b>							
$\beta_0$	0,366	0,548	7,048	41,125	2,181	112,74	0,0032
$\beta_1$	0,017	0,030	0,171	8,888		-0,19	
$\beta_2$	0,003		0,065			-0,05	
$\beta_3$			0,081			20,14	
$\beta_4$		-0,007	-0,076	21,250	0,195	-0,09	
$\beta_{12}$	0,008						
$\beta_{14}$					1,246		



Tabelle A.5.: Varianzanalyse der Versuchsreihe HP2, Teil 2

	$Y_S$	$Y_{org}$	$w(C)_{HC}$	$w(H)_{HC}$	$w(N)_{HC}$	$w(O)_{HC}$	$w(S)_{HC}$
	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>oTM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>
<b>Signifikanz</b>							
Gesamtmodell	0,0338	0,0027		0,0101	< 0,0001	0,0002	0,0123
$x_1$ : $T_{HTC}$	0,0431	0,0008		0,0101	< 0,0001	0,0002	
$x_2$ : $\tau_{HTC}$	0,0625	0,0456					0,0408
$x_3$ : RW-Rezi.		0,0586					
$x_4$ : CO <sub>2</sub> -Zugabe							0,0145
$x_1x_2$	0,069						
$x_1x_4$	0,502	0,711		0,387	0,709	0,630	0,492
$R^2$	0,377	0,632		0,343	0,689	0,603	0,413
$R_{ang}^2$	0,085	0,413		0,199	0,620	0,516	0,232
$R_{vorh}^2$							
<b>Codierte Gleichungswerte</b>							
$\beta_0$	1,799	0,540	28,86	4,01	3,19	27,18	1,33
$\beta_1$	-0,005	-0,071		-0,15	-0,44	-0,09	
$\beta_2$	-0,007	-0,035					-0,05
$\beta_3$							
$\beta_4$							-0,06
$\beta_{12}$	0,00003	0,033					
$\beta_{14}$							

Tabelle A.6.: Varianzanalyse der Versuchsreihe HTS

	TS	AG	pH	pHTC	pF	CSB	TOC
	g/g <sub>FM</sub>	g/g <sub>TM</sub>		bar	ln(p <sub>F</sub> /1bar)	g/l	g/g TM
Signifikanz							
x <sub>1</sub> : TS <sub>0</sub>		0,0067	0,0461	0,0027	0,0010	0,0006	< 0,0001
Lack of Fit	0,11	0,98	0,87	0,09	0,08	0,42	0,84
R <sup>2</sup>		0,87	0,67	0,92	0,95	0,96	0,99
R <sup>2</sup> <sub>ang</sub>		0,84	0,59	0,90	0,94	0,95	0,99
R <sup>2</sup> <sub>vorh</sub>		0,63	0,04	0,83	0,89	0,94	0,99
Codierte Gleichungswerte							
β <sub>0</sub>	0,432	0,62	7,41	27,45	1,50	0,1	-0,5
β <sub>1</sub>		-0,14	2	8,75	3,04	284,5	120,9
	Y <sub>S</sub>	Y <sub>org</sub>	w <sub>Hc</sub> (C)	w <sub>Hc</sub> (H)	w <sub>Hc</sub> (N)	w <sub>Hc</sub> (O)	w <sub>Hc</sub> (S)
	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>oTM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>
Signifikanz							
x <sub>1</sub> : TS <sub>0</sub>	0,0258	0,0024	0,0003	0,004	< 0,0001		
Lack of Fit							
R <sup>2</sup>	0,29	0,95	0,13	0,74	0,81	0,30	0,98
R <sup>2</sup> <sub>ang</sub>	0,85	0,97	0,97	0,90	0,99		
R <sup>2</sup> <sub>vorh</sub>	0,80	0,96	0,96	0,87	0,98		
	0,41	0,91	0,94	0,77	0,97		
Codierte Gleichungswerte							
β <sub>0</sub>	0,613	0,362	0,261	0,034	0,015	0,011	0,054
β <sub>1</sub>	0,126	0,255	0,103	0,013	0,027		

Tabelle A.7.: Varianzanalyse der Versuchsreihe HS

	TS	AG	pH	CSB	Y <sub>PW(P)</sub>	Y <sub>S</sub>
	g/g <sub>FM</sub>	g/g <sub>TM</sub>		g/l	g/g <sub>P</sub>	g/g <sub>TM</sub>
Signifikanz						
x <sub>1</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zugabe			< 0,0001	0,010	< 0,0001	0,024
R <sup>2</sup>			0,999	0,920	0,999	0,952
R <sup>2</sup> <sub>ang</sub>			0,998	0,893	0,998	0,928
R <sup>2</sup> <sub>vorh</sub>			0,995	0,745	0,995	0,808
Codierte Gleichungswerte						
β <sub>0</sub>	0,432	0,565	6,05	58,9	6,05	0,632
β <sub>1</sub>			-1,44	-1,8	-1,44	-0,022
	Y <sub>org</sub>	WHC(C)	WHC(H)	WHC(N)	WHC(O)	WHC(S)
	g/g <sub>oTM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>	g/g <sub>TM</sub>
Signifikanz						
x <sub>1</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zugabe	0,028	0,009	0,031		0,031	< 0,0001
R <sup>2</sup>	0,945	0,927	0,832		0,830	0,997
R <sup>2</sup> <sub>ang</sub>	0,917	0,902	0,777		0,774	0,996
R <sup>2</sup> <sub>vorh</sub>	0,779	0,711	0,481		0,376	0,993
Codierte Gleichungswerte						
β <sub>0</sub>	0,440	0,280	0,038	0,029	0,621	0,026
β <sub>1</sub>	-0,012	-0,009	-0,001		-0,011	0,019

## A.9. Konzentrationstabelle zu L1, L2 und W2 der Versuchsreihe FOP

Tabelle A.8.: pH-Werte und Ionenkonzentrationen in den Eluatfraktionen L1,L2 und dem zweiten Waschwasser W2 in Abhängigkeit der Konzentrationen von Phosphorsäure  $c_{L0}(H_3PO_4)$  und Oxalsäure  $c_{L0}(H_2C_2O_4)$  des frischen Eluenten nach Versuchsreihe FOP

$c_{L0}(H_2C_2O_4)$	g/l	72	66	54	36	18
$c_{L0}(H_3PO_4)$	g/l	0	6	18	36	54
pH <sub>L1</sub>	-	0,93 ± 0,07	0,86 ± 0,03	0,93 ± 0,01	0,94 ± 0,08	1,07 ± 0,04
pH <sub>L2</sub>	-	0,90 ± 0,14	0,87 ± 0,11	0,94 ± 0,07	0,96 ± 0,10	1,14 ± 0,01
pH <sub>W2</sub>	-	1,30 ± 0,31	1,38 ± 0,12	1,53 ± 0,01	1,51 ± 0,10	1,82 ± 0,03
$c_{L1}(PO_4)$	g/l	5,4 ± 0,8	8,2 ± 1,1	15,6 ± 1,5	30,0 ± 4,5	43,1 ± 2,7
$c_{L2}(PO_4)$	g/l	6,3 ± 0,3	10,0 ± 2,0	21,1 ± 1,4	35,7 ± 5,9	49,4 ± 1,4
$c_{W2}(PO_4)$	g/l	0,6 ± 0,3	1,9 ± 0,3	3,6 ± 0,4	8,1 ± 2,9	8,8 ± 0,8
$c_{L1}(C_2O_4)$	g/l	40,4 ± 0,2	43,3 ± 5,1	34,5 ± 14,6	28,2 ± 16,1	10,2 ± 6,3
$c_{L2}(C_2O_4)$	g/l	46,7 ± 1,8	45,1 ± 3,7	33,9 ± 2,5	16,4 ± 2,2	5,5 ± 1,6
$c_{W1}(C_2O_4)$	g/l	16,7 ± 2,9	16,4 ± 3,5	10,0 ± 0,5	4,9 ± 0,3	1,5 ± 0,5
$c_{L1}(Fe)$	g/l	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,0
$c_{L2}(Fe)$	g/l	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,3	1,2 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,0
$c_{W2}(Fe)$	g/l	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,0
$c_{L1}(Ca)$	mg/l	25,1 ± 0,5	23,1 ± 2,3	25,0 ± 4,5	33,7 ± 4,8	65,6 ± 0,2
$c_{L2}(Ca)$	mg/l	24,7 ± 12,3	23,4 ± 1,2	25,5 ± 0,1	25,2 ± 4,6	47,7 ± 10,2
$c_{W2}(Ca)$	mg/l	8,3 ± 3,6	8,5 ± 1,0	7,9 ± 0,5	24,5 ± 16,0	115,6 ± 14,0
$c_{L1}(K)$	mg/l	24,2 ± 3,5	18,1 ± 3,9	18,4 ± 5,0	19,0 ± 1,0	16,3 ± 0,3
$c_{L2}(K)$	mg/l	23,8 ± 1,5	15,2 ± 4,5	18,7 ± 5,1	13,1 ± 0,7	10,9 ± 0,1
$c_{W2}(K)$	mg/l	2,6 ± 1,8	3,8 ± 0,9	2,9 ± 1,3	3,3 ± 2,0	3,0 ± 0,1
$c_{L1}(Mg)$	mg/l	140 ± 17	97 ± 25	107 ± 38	101 ± 9	97 ± 2
$c_{L2}(Mg)$	mg/l	127 ± 21	111 ± 29	127 ± 3	129 ± 10	131 ± 1
$c_{W2}(Mg)$	mg/l	9,0 ± 5,2	25,6 ± 18,9	16,6 ± 9,5	20,5 ± 13,7	25,5 ± 2,6
$c_{L1}(Mn)$	mg/l	13,1 ± 2,1	10,7 ± 1,4	14,4 ± 2,0	17,3 ± 2,9	20,6 ± 1,7
$c_{L2}(Mn)$	mg/l	14,4 ± 0,9	11,3 ± 2,3	15,7 ± 0,9	13,4 ± 0,4	17,2 ± 1,5
$c_{W2}(Mn)$	mg/l	4,1 ± 1,8	5,7 ± 2,3	4,1 ± 0,7	5,4 ± 3,4	9,6 ± 0,3
$c_{L1}(Na)$	mg/l	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000
$c_{L2}(Na)$	mg/l	750 ± 220	900 ± 290	1170 ± 260	960 ± 130	970 ± 40
$c_{W2}(Na)$	mg/l	64 ± 28	115 ± 85	89 ± 23	69 ± 48	63 ± 7
$c_{L1}(NH_4)$	mg/l	135 ± 16	98 ± 11	114 ± 24	103 ± 7	86 ± 1
$c_{L2}(NH_4)$	mg/l	103 ± 4	79 ± 17	89 ± 7	81 ± 5	70 ± 2
$c_{W2}(NH_4)$	mg/l	10 ± 6	16 ± 8	13 ± 6	13 ± 9	13 ± 1
$c_{L1}(S)$	µg/l	6,1 ± 3,0	4,6 ± 1,3	4,4 ± 2,5	2,6 ± 0,6	1,8 ± 0,6
$c_{L2}(S)$	µg/l	3,3 ± 0,2	3,5 ± 1,7	4,2 ± 0,1	2,5 ± 0,6	3,9 ± 3,4
$c_{W2}(S)$	µg/l	0,8 ± 0,4	1,3 ± 0,7	1,1 ± 0,4	1,8 ± 0,6	1,6 ± 0,1

## A.10. Organische Feststoffausbeute in Abhängigkeit zum Feststoffgehalt

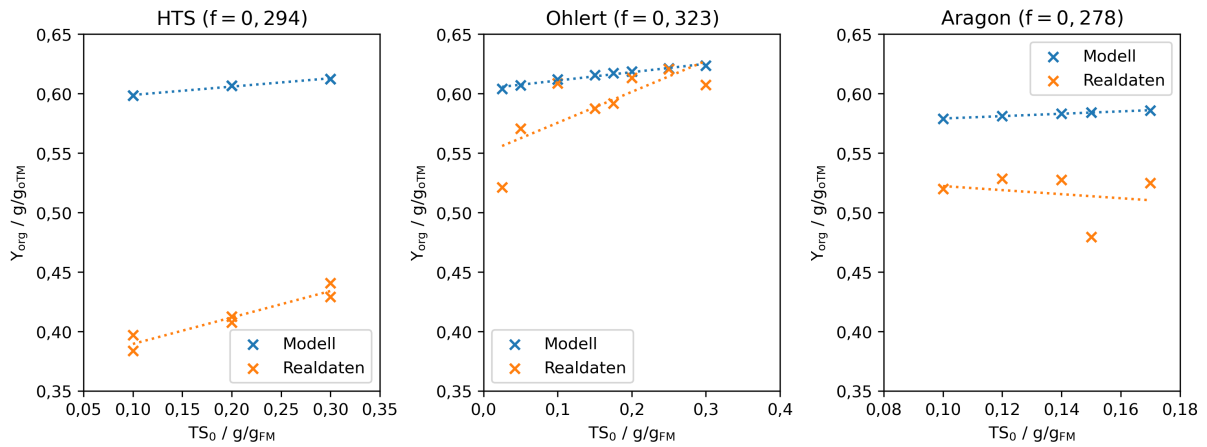


Abbildung A.4.: Modellierter organischer Feststoffausbeute im Vergleich zu den Realdaten bei Versuchsreihen mit expliziter Variation des anfänglichen Trockensubstanzgehalts. Berechnung basierend auf Versuchsreihe HTS, Ohlert (2015) und Aragón-Briceño et al. (2020).

## A.11. Elementare Zusammensetzung des Niederschlags mit phosphorsaurem Eluat

Abbildung A.5 zeigt das Massenverhältnis von Calcium zu Eisen sowie den Phosphorgehalt in Abhängigkeit der Phosphorsäurekonzentration des Eluenten aus Versuchsreihe FOP. Ab 36 g/l Phosphorsäure im Eluent wird Phosphor im Niederschlag nachgewiesen, was auf die Fällung von  $\text{CaHPO}_4$  hinweist. Außerdem nimmt bei der höchsten Phosphorsäurekonzentration das Verhältnis von Calcium zu Eisen stark zu. Die Erhöhung der Phosphorsäurekonzentration geht mit einer geringeren Oxalsäurekonzentration einher, sodass eine geringere Übersättigung für  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auftritt, das im Vergleich zu  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  etwas besser löslich ist. Daher steigt der Anteil an Calcium im Niederschlag.

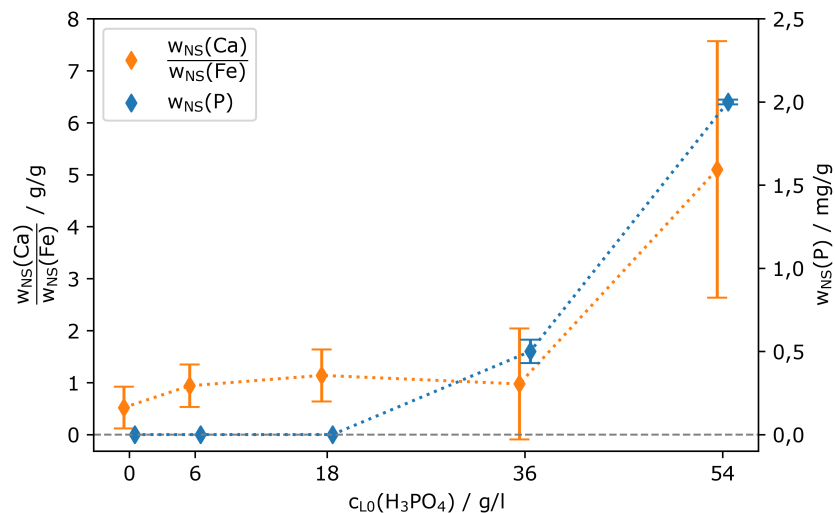


Abbildung A.5.: Verhältnis von Calcium zu Eisen sowie Phosphorgehalt im Niederschlag in Abhängigkeit der Phosphorsäurekonzentration im Elueant bei Versuchsreihe FOP.

## A.12. Kompositkurven zur Wärmeintegration

In Abbildung A.6 sind die Kompositkurven zur Wärmeintegration des HTC-Prozesses zu Szenario 3 bei Standardreaktionstemperatur und Reaktionszeit dargestellt. Dabei wird von einer minimalen Temperaturdifferenz zwischen heißen und kalten Strömen von 10 K ausgegangen. Eine analoge Darstellung für Szenario 1 liefert Abbildung 5.7.

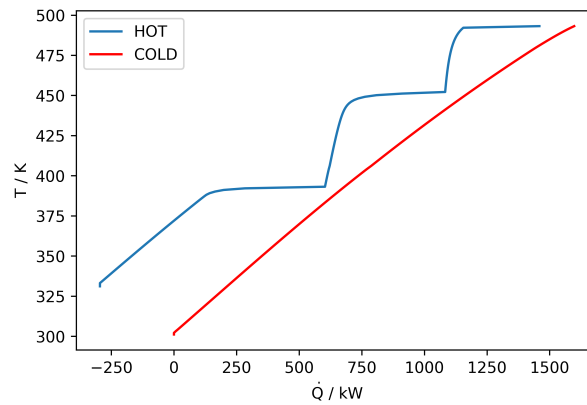


Abbildung A.6.: Pinch-Diagramm der HTC in Szenario 3 bei  $T_{\text{HTC}} = 493 \text{ K}$  und  $\tau_{\text{HTC}} = 180 \text{ min}$

Abbildung A.7 zeigt die Pinch-Diagramme zur HTC-Wärmeintegration für verschiedene HTC-Temperaturen für Szenario 1. Um für alle Szenarien einen einheitlichen Förderdruck zu gewährleisten erfolgt jeweils eine Entspannung bzw. Kompression auf 2 bar. Bei Reaktionstemperaturen über  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt das Druckniveau der zweiten Entspannungsstufe höher. Daher tritt nach der Druckänderung Pump\_09 Wasserdampf auf, der durch ein viertes Plateau bei  $393,15 \text{ K}$  erkennbar ist.

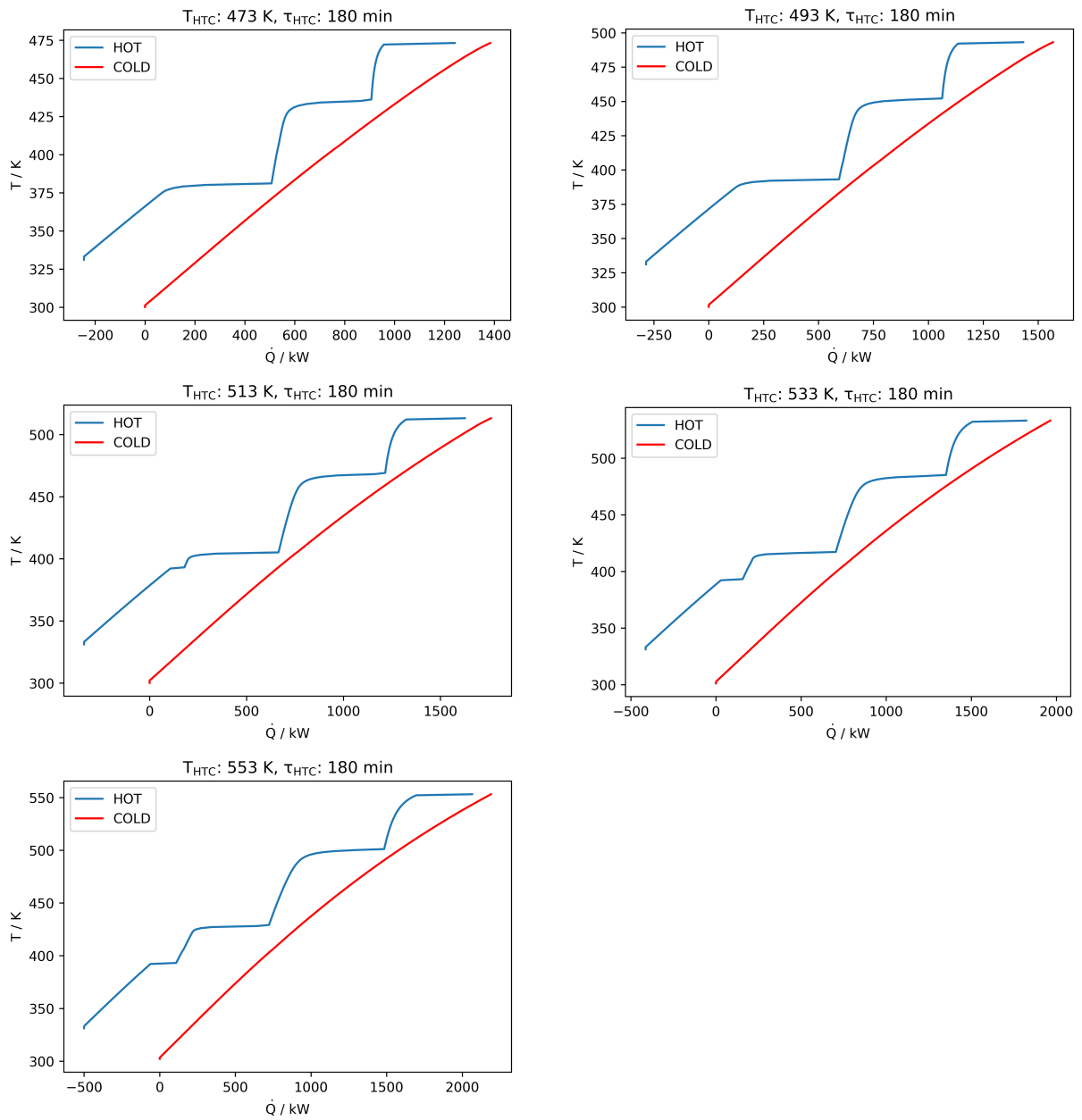


Abbildung A.7.: Pinch-Diagramme der Wärmeintegration zur HTC in Szenario 1 in Abhängigkeit der Reaktions-temperatur



## A.13. Literatur- und Versuchsdaten als Datengrundlage für Modellbildung

Tabelle A.9.: Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 1: Reaktionsbedingungen und Zusammensetzung der Carbonisatrockenmasse

Nr	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}}$ °C	$\tau_{\text{HTC}}$ min	$p_0(\text{CO}_2)$ bar	Rezi.	$w(i)_{\text{HC}}$ g/100 g <sub>TM</sub>					AG g/100 g <sub>TM</sub>
						C	H	N	S	O	
Datenquelle: Versuchsreihe HP1											
1	Faulschlamm	195	104	0	nein	26,3	3,3	2,0	1,0	8,3	59,1
2	Faulschlamm	195	316	0	nein	23,9	3,2	2,4	1,1	8,2	61,3
3	Faulschlamm	180	210	0	nein	19,7	2,8	1,9	1,1	11,2	63,4
4	Faulschlamm	280	210	0	nein	24,4	2,9	2,2	0,6	3,0	66,9
5	Faulschlamm	230	60	0	nein	25,0	3,2	2,8	1,1	4,1	63,8
6	Faulschlamm	230	360	0	nein	24,8	3,2	2,3	1,0	5,0	63,6
7	Faulschlamm	230	210	0	nein	27,1	3,2	3,2	1,1	1,0	64,4
8	Faulschlamm	230	210	0	nein	24,1	3,1	2,0	1,0	5,6	64,1
9	Faulschlamm	230	210	0	nein	23,8	3,0	2,5	1,2	4,0	65,6
10	Faulschlamm	195	104	10	nein	22,9	3,3	1,1	1,2	12,6	59,0
11	Faulschlamm	230	60	10	nein	24,3	3,1	2,6	1,1	5,9	63,0
12	Faulschlamm	230	360	10	nein	24,7	3,2	3,0	1,0	4,1	64,0
13	Faulschlamm	230	210	10	nein	24,4	3,2	2,3	1,4	5,2	63,5
14	Faulschlamm	195	104	10	nein	26,3	3,7	1,2	0,8	10,7	57,4
15	Faulschlamm	195	316	10	nein	25,4	3,5	0,5	0,5	11,7	58,4
16	Faulschlamm	280	210	10	nein	22,2	2,8	1,9	0,9	2,1	70,2
17	Faulschlamm	230	60	10	nein	25,0	3,1	0,3	1,1	9,6	61,0
18	Faulschlamm	230	210	10	nein	28,0	3,4	2,0	1,0	1,4	64,1
19	Faulschlamm	230	210	10	nein	23,6	3,1	2,6	0,7	5,9	64,1
Datenquelle: Versuchsreihe HP2											
20	Faulschlamm	180	90	0	nein	29,3	4,3	3,7	1,3	9,2	52,1
21	Faulschlamm	230	60	0	nein	28,6	4,3	3,2	1,5	4,5	58,0
22	Faulschlamm	180	150	0	nein	29,1	4,1	3,4	1,2	10,1	52,1
23	Faulschlamm	230	150	0	nein	25,0	3,4	2,2	1,5	6,7	61,2
24	Faulschlamm	180	60	0	ja	28,3	4,1	3,5	1,4	11,6	51,1
25	Faulschlamm	230	60	0	ja	26,6	3,6	2,5	1,5	7,5	58,4
26	Faulschlamm	180	150	0	ja	29,2	4,2	3,1	1,1	9,6	52,8
27	Faulschlamm	230	150	0	ja	30,7	4,1	3,0	1,3	4,1	56,9
28	Faulschlamm	180	60	30	nein	28,2	4,0	3,7	1,2	11,4	51,6
29	Faulschlamm	230	60	30	nein	29,5	4,0	2,6	1,4	4,8	57,7

Tabelle A.9.: (Fortsetzung)

Nr	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}}$	$\tau_{\text{HTC}}$	$p_0(\text{CO}_2)$	Rezi.	$w(i)_{\text{HC}}$					AG
		°C	min	bar		C	H	N	S	O	
30	Faulschlamm	180	150	30	nein	29,0	4,1	3,1	1,1	10,2	52,6
31	Faulschlamm	230	150	30	nein	29,1	3,9	2,7	1,2	7,5	55,6
32	Faulschlamm	180	60	30	ja	30,7	4,1	3,1	0,9	9,7	51,4
33	Faulschlamm	230	60	30	ja	28,6	3,9	2,6	1,3	8,1	55,5
34	Faulschlamm	180	150	30	ja	29,4	4,1	3,1	1,1	11,6	50,6
35	Faulschlamm	230	150	30	ja	29,3	3,9	3,2	1,2	4,6	57,8
Datenquelle: Versuchsreihe HTS											
36	Faulschlamm	230	150	0	nein	27,0	3,5	1,8	1,3	6,3	60,2
37	Faulschlamm	230	150	0	nein	29,2	3,7	2,3	1,3	5,2	58,3
38	Faulschlamm	230	150	0	nein	28,2	3,6	2,1	1,1	5,7	59,3
39	Faulschlamm	230	150	0	nein	27,2	3,5	1,8	1,1	4,7	61,6
40	Faulschlamm	230	150	0	nein	28,5	3,7	2,0	1,1	5,0	59,7
41	Faulschlamm	230	150	0	nein	29,1	3,8	2,4	1,1	5,7	58,0
Datenquelle: Versuchsreihe HS											
42	Faulschlamm	230	150	30	nein	29,4	3,9	2,9	0,8	6,3	56,8
43	Faulschlamm	230	150	30	nein	28,6	3,8	2,5	0,6	7,8	56,7
Datenquelle: Versuchsreihe RES											
44	Faulschlamm	220	150	0	nein					–	38,1
45	Faulschlamm	220	150	0	nein	42,1	4,8	2,7	0,4	12,4	37,6
46	Faulschlamm	220	150	0	ja	41,3	4,7	2,7	0,5	16,2	34,6
47	Faulschlamm	220	150	0	ja	41,3	4,7	2,9	0,5	13,2	37,5
48	Faulschlamm	220	150	0	ja					–	37,9
49	Faulschlamm	220	150	0	nein	41,3	4,7	2,5	0,4	13,6	37,6
50	Faulschlamm	220	150	0	ja	42,1	4,8	2,7	0,6	12,2	37,7
51	Faulschlamm	220	150	0	ja	41,3	4,7	2,7	0,5	12,5	38,2
52	Faulschlamm	220	150	0	ja					–	38,1
53	Faulschlamm	220	150	0	nein	40,8	4,6	2,4	0,5	13,0	38,8
54	Faulschlamm	220	150	0	ja	42,1	4,8	2,7	0,4	12,2	37,7
55	Faulschlamm	220	150	0	ja	41,9	4,8	2,8	0,5	11,7	38,4
56	Faulschlamm	220	150	0	ja					–	37,8
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2020)											
57	Faulschlamm	250	30	0	nein	32,1	4,2	1,9	1,2	9,4	51,2
58	Faulschlamm	250	30	0	nein	32,3	4,2	2,1	0,8	10,6	50,0
59	Faulschlamm	250	30	0	nein	33,1	4,4	2,3	1,2	10,6	48,4
60	Faulschlamm	250	30	0	nein	33,0	4,3	2,3	1,3	9,7	49,4
61	Faulschlamm	250	30	0	nein	33,1	4,2	2,3	1,3	9,4	49,7

Tabelle A.9.: (Fortsetzung)

Nr	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}}$ °C	$\tau_{\text{HTC}}$ min	$p_0(\text{CO}_2)$ bar	Rezi.	$w(i)_{\text{HC}}$ g/100 g <sub>TM</sub>					AG g/100 g <sub>TM</sub>
						C	H	N	S	O	
62	Faulschlamm	250	30	0	nein	33,8	4,3	2,4	1,3	9,6	48,6
63	Faulschlamm	250	30	0	nein	33,8	4,3	2,6	1,3	10,0	48,0
64	Faulschlamm	250	30	0	nein	34,4	4,4	2,8	1,2	8,7	48,5
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2017)											
65	Faulschlamm	220	30	0	nein	33,9	4,0	2,1	1,1	13,8	45,1
66	Faulschlamm	250	30	0	nein	39,1	5,0	4,4	1,2	13,4	36,9
Datenquelle: Becker et al. (2019)											
67	Faulschlamm	190	120	0	nein	24,6	3,8	2,7	0,7	15,8	52,4
68	Faulschlamm	220	120	0	nein	28,2	4,2	2,9	0,8	9,0	54,9
Datenquelle: Berge et al. (2011)											
69	Faulschlamm	250	1200	0	nein	27,8	3,9	2,0	0,8	9,7	55,8
Datenquelle: Blöhse (2017)											
70	Faulschlamm	180	120	0	nein	35,0	4,8	3,7	1,0	14,3	41,2
71	Faulschlamm	180	120	0	nein	34,9	4,6	3,8	0,9	14,7	41,1
72	Faulschlamm	200	120	0	nein	35,2	4,5	3,4	0,9	12,2	43,8
73	Faulschlamm	200	120	0	nein	35,2	4,8	3,4	0,9	12,0	43,7
74	Faulschlamm	220	120	0	nein	35,2	4,4	3,1	0,9	10,3	46,1
75	Faulschlamm	220	120	0	nein	35,4	4,6	3,1	0,9	8,1	47,9
76	Faulschlamm	220	240	0	nein	35,4	4,7	3,2	1,4	8,8	46,5
77	Faulschlamm	220	60	0	nein	32,5	3,9	3,1	1,7	10,9	47,9
78	Faulschlamm	220	60	0	nein	32,5	3,9	3,1	1,7	11,1	47,7
79	Faulschlamm	220	120	0	nein	32,8	3,9	2,9	1,8	9,9	48,7
80	Faulschlamm	220	120	0	nein	32,6	3,9	2,9	1,8	9,9	48,9
81	Faulschlamm	240	60	0	nein	32,7	3,9	2,8	1,8	9,0	49,8
82	Faulschlamm	240	60	0	nein	32,8	3,8	2,9	1,8	8,8	49,9
83	Faulschlamm	220	240	0	nein	32,6	3,8	2,9	1,8	9,0	49,9
84	Faulschlamm	240	120	0	nein	33,0	3,8	2,8	1,8	8,5	50,1
85	Faulschlamm	240	120	0	nein	33,0	3,8	2,9	1,8	7,8	50,7
86	Faulschlamm	260	60	0	nein	33,3	3,8	2,8	1,9	6,8	51,4
87	Faulschlamm	240	240	0	nein	33,2	3,8	2,8	1,9	6,7	51,6
88	Faulschlamm	260	120	0	nein	33,7	3,8	2,7	1,9	5,9	52,0
89	Faulschlamm	220	30	0	nein	31,5	3,9	3,3	1,8	11,0	48,5
90	Faulschlamm	220	30	0	nein	31,3	3,9	3,1	1,8	10,7	49,2
91	Faulschlamm	220	30	0	nein	31,1	3,8	3,0	1,9	9,9	50,3
92	Faulschlamm	240	30	0	nein	30,7	3,8	2,7	1,9	9,4	51,5
93	Faulschlamm	240	30	0	nein	30,3	3,6	2,7	1,7	8,5	53,2

Tabelle A.9.: (Fortsetzung)

Nr	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}}$	$\tau_{\text{HTC}}$	$p_0(\text{CO}_2)$	Rezi.	$w(i)_{\text{HC}}$					AG
		°C	min	bar		C	H	N	S	O	
94	Faulschlamm	220	120	0	nein	30,6	3,6	2,6	2,0	8,9	52,3
95	Faulschlamm	240	240	0	nein	32,0	3,6	2,6	2,1	6,0	53,7
96	Faulschlamm	220	120	0	nein	29,3	3,5	2,6	1,5	9,3	53,8
97	Faulschlamm	220	60	0	ja	30,8	3,7	2,6	1,9	7,9	53,1
98	Faulschlamm	220	60	0	ja	30,4	3,5	2,9	1,8	9,8	51,6
99	Faulschlamm	220	60	0	ja	31,1	3,8	3,0	1,9	8,9	51,3
100	Faulschlamm	220	60	0	ja	30,8	3,5	3,0	1,9	9,8	51,0
101	Faulschlamm	220	60	0	ja	31,3	3,9	2,9	1,9	8,6	51,4
Datenquelle: Danso-Boateng et al. (2015c)											
102	Primärschlamm	180	30	0	nein	37,8	5,5	4,1	0,0	19,1	33,5
103	Primärschlamm	180	60	0	nein	37,9	5,4	3,8	0,0	18,8	34,1
104	Primärschlamm	180	120	0	nein	38,2	5,3	2,8	0,0	16,1	37,7
105	Primärschlamm	180	240	0	nein	38,3	5,2	2,8	0,0	14,6	39,2
106	Primärschlamm	200	15	0	nein	37,7	5,4	3,1	0,0	17,9	35,9
107	Primärschlamm	200	30	0	nein	37,9	5,4	3,0	0,0	17,4	36,3
108	Primärschlamm	200	60	0	nein	38,0	5,2	2,8	0,0	18,1	35,9
109	Primärschlamm	200	120	0	nein	38,9	5,2	2,7	0,0	15,3	38,1
110	Primärschlamm	200	240	0	nein	39,2	5,1	2,6	0,0	14,1	38,9
Datenquelle: Ekpo et al. (2016b)											
111	Faulschlamm	250	60	0	nein	10,0	1,4	0,6	0,2	6,4	81,4
Datenquelle: Escala et al. (2013)											
112	Faulschlamm	202	420	0	nein	25,9	4,1	3,8	1,2	32,8	32,3
Datenquelle: Gaur et al. (2020)											
113	Faulschlamm	200	30	0	nein	38,4	5,2	2,7	1,0	11,9	40,8
114	Faulschlamm	200	60	0	nein	39,0	5,2	2,7	1,0	12,0	40,1
115	Faulschlamm	200	120	0	nein	40,1	5,2	2,4	1,0	10,7	40,6
116	Faulschlamm	250	30	0	nein	41,2	5,5	2,0	1,0	7,5	42,8
117	Faulschlamm	250	60	0	nein	39,5	5,1	2,0	1,0	6,1	46,3
118	Faulschlamm	250	120	0	nein	39,6	5,1	2,3	1,0	6,9	45,1
Datenquelle: Marin-Batista et al. (2020)											
119	Faulschlamm	180	60	0	nein	30,8	4,3	4,2	1,0	16,8	42,9
120	Faulschlamm	210	60	0	nein	31,8	4,3	4,1	1,0	14,9	43,9
121	Faulschlamm	240	60	0	nein	32,6	4,1	4,1	1,1	10,0	48,1
Datenquelle: Ohlert (2015)											
122	Faulschlamm	220	480	0	nein	27,9	3,1	2,1	0,5	13,1	53,3
123	Faulschlamm	220	480	0	nein	28,1	3,1	2,3	0,5	13,7	52,3

Tabelle A.9.: (Fortsetzung)

Nr	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}}$	$\tau_{\text{HTC}}$	$p_0(\text{CO}_2)$	Rezi.	$w(i)_{\text{HC}}$					AG
		°C	min	bar		C	H	N	S	O	
124	Faulschlamm	220	480	0	nein	28,0	3,0	2,2	0,5	14,7	51,6
125	Faulschlamm	220	480	0	nein	28,0	3,0	2,2	0,6	9,7	56,5
126	Faulschlamm	220	480	0	nein	28,1	3,1	2,4	0,6	14,3	51,5
127	Faulschlamm	180	120	0	nein	30,6	4,3	3,9	1,1	21,6	38,5
128	Faulschlamm	180	240	0	nein	29,0	3,9	3,6	0,9	19,2	43,3
129	Faulschlamm	180	480	0	nein	27,2	3,4	2,4	0,6	18,5	47,9
130	Faulschlamm	180	720	0	nein	27,2	3,2	2,4	0,6	17,5	49,2
131	Faulschlamm	200	120	0	nein	30,4	4,3	3,8	1,3	21,1	39,2
132	Faulschlamm	200	240	0	nein	27,8	3,6	2,4	0,9	17,8	47,5
133	Faulschlamm	200	480	0	nein	27,8	3,3	2,3	0,6	16,7	49,4
134	Faulschlamm	200	720	0	nein	28,4	3,4	2,2	1,1	15,0	49,9
135	Faulschlamm	220	120	0	nein	28,2	3,9	2,7	1,2	18,2	45,8
136	Faulschlamm	220	240	0	nein	27,6	3,3	2,4	0,6	14,5	51,6
137	Faulschlamm	220	480	0	nein	29,0	3,4	2,4	1,2	15,0	49,0
138	Faulschlamm	220	720	0	nein	28,3	3,3	2,0	1,0	13,6	51,9
139	Faulschlamm	240	120	0	nein	27,7	3,5	2,4	0,8	18,1	47,5
140	Faulschlamm	240	240	0	nein	27,7	3,2	2,1	1,1	15,0	50,9
141	Faulschlamm	240	480	0	nein	27,6	3,0	1,9	0,9	13,2	53,4
142	Faulschlamm	240	720	0	nein	27,5	3,0	1,9	0,9	12,8	54,0
Datenquelle: Paneque et al. (2017)											
143	Aerobschlamm	200	30	0	nein	22,4	3,0	1,6	1,1	10,8	61,1
144	Aerobschlamm	200	180	0	nein	21,4	2,7	1,4	1,0	11,0	62,5
145	Aerobschlamm	260	30	0	nein	21,3	2,6	1,1	1,2	8,2	65,6
146	Aerobschlamm	260	180	0	nein	22,1	2,7	1,2	1,1	7,2	65,7
147	Faulschlamm	200	30	0	nein	23,3	3,0	2,5	1,4	12,8	57,0
148	Faulschlamm	200	180	0	nein	23,3	2,7	2,4	1,5	8,9	61,2
149	Faulschlamm	260	30	0	nein	22,5	2,6	2,0	1,5	6,9	64,5
150	Faulschlamm	260	180	0	nein	22,4	2,5	1,9	1,4	5,7	66,1
Datenquelle: Peng et al. (2016)											
151	Klärschlamm	180	30	0	nein	21,2	3,5	1,6	0,7	4,5	68,5
152	Klärschlamm	220	30	0	nein	19,6	3,2	1,3	0,6	3,3	72,0
153	Klärschlamm	260	30	0	nein	24,3	3,9	1,6	0,5	7,3	62,5
154	Klärschlamm	260	60	0	nein	24,5	3,7	1,6	0,6	4,5	65,2
155	Klärschlamm	260	90	0	nein	24,1	3,7	1,5	0,6	8,1	62,0
156	Klärschlamm	260	360	0	nein	19,9	3,2	1,2	0,5	5,3	69,7
157	Klärschlamm	260	480	0	nein	24,1	3,7	1,5	0,7	10,5	59,5

Tabelle A.9.: (Fortsetzung)

Nr	Schlammart	$\vartheta_{\text{HTC}}$	$\tau_{\text{HTC}}$	$p_0(\text{CO}_2)$	Rezi.	$w(i)_{\text{HC}}$					AG
		$^{\circ}\text{C}$	min	bar		C	H	N	S	O	
Datenquelle: Tasca et al. (2020b)											
158	Belebtschlamm	220	85	0	nein	20,7	3,3	2,0	0,8	11,5	61,8
159	Belebtschlamm	190	240	0	nein	22,3	3,5	2,6	0,9	12,7	58,0
160	Belebtschlamm	205	163	0	nein	20,8	3,4	2,3	0,5	12,4	60,6
161	Belebtschlamm	220	240	0	nein	21,0	3,3	2,0	0,6	11,1	61,9
162	Belebtschlamm	190	85	0	nein	21,9	3,8	2,5	0,7	14,7	56,5
163	Belebtschlamm	205	163	0	nein	19,7	3,5	1,8	0,6	12,5	61,9
164	Belebtschlamm	190	240	0	nein	20,1	3,4	2,1	0,6	12,5	61,2
165	Belebtschlamm	220	85	0	nein	22,7	3,4	2,7	0,8	11,7	58,7
166	Belebtschlamm	205	293	0	nein	22,3	3,4	2,5	0,8	11,5	59,4
167	Belebtschlamm	205	163	0	nein	23,9	3,8	2,7	0,7	11,7	57,3
168	Belebtschlamm	205	32	0	nein	23,6	3,8	2,9	0,6	13,2	56,0
169	Belebtschlamm	205	163	0	nein	23,3	3,6	2,7	0,6	11,4	58,3
170	Belebtschlamm	230	163	0	nein	22,6	3,4	2,3	0,6	8,8	62,3
171	Belebtschlamm	205	163	0	nein	23,3	3,7	2,7	0,6	11,0	58,8
172	Belebtschlamm	220	240	0	nein	22,5	3,5	2,7	0,6	9,9	60,9
173	Belebtschlamm	205	163	0	nein	22,9	3,6	2,9	0,6	11,5	58,6
174	Belebtschlamm	180	163	0	nein	22,5	3,8	3,0	0,9	12,9	57,0
175	Belebtschlamm	190	85	0	nein	23,8	3,9	3,5	0,7	12,8	55,4
176	Belebtschlamm	205	163	0	nein	24,2	3,6	3,3	0,6	12,5	55,8
177	Belebtschlamm	205	163	0	nein	22,1	3,4	2,6	0,5	10,4	60,9

Tabelle A.10.: Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 2: Substratbeschaffenheit, Feststoffausbeute und CO<sub>2</sub>-Ausbeute aus der Substrattrockenmasse

Nr	w <sub>0</sub> (i)					TS <sub>0</sub>	AG <sub>0</sub>	Y <sub>S</sub>	Y(CO <sub>2</sub> )
	C	H	N	S	O				
	g/100 g <sub>TM</sub>					g/100 g <sub>FM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>
Datenquelle: Versuchsreihe HP1									
1	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	87,8	5,0
2	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	82,2	5,0
3	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	75,0	4,2
4	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	80,0	10,1
5	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	72,9	6,9
6	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	70,9	6,9
7	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	73,3	6,9
8	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	66,9	6,9
9	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	73,7	6,9
10	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	74,8	5,0
11	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	82,3	6,9
12	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	76,6	6,9
13	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	77,8	6,9
14	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	91,8	5,0
15	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	92,5	5,0
16	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	81,5	10,1
17	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	92,0	6,9
18	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	64,9	6,9
19	27,8	4,1	3,7	0,8	15,2	21,0	48,3	72,9	6,9
Datenquelle: Versuchsreihe HP2									
20	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	77,9	
21	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	66,7	
22	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	85,0	
23	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	66,7	
24	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	85,0	
25	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	61,2	
26	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	78,0	
27	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	67,8	
28	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	78,0	
29	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	71,0	
30	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	70,7	
31	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	64,2	
32	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	70,7	
33	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	68,0	

Tabelle A.10.: (Fortsetzung)

Nr	w <sub>0</sub> (i)					TS <sub>0</sub>	AG <sub>0</sub>	Y <sub>S</sub>	Y(CO <sub>2</sub> )
	C	H	N	S	O				
	g/100 g <sub>TM</sub>					g/100 g <sub>FM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>
34	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	71,7	
35	29,6	4,8	4,2	1,1	20,1	19,2	40,2	77,7	
Datenquelle: Versuchsreihe HTS									
36	30,3	4,7	4,5	1,3	21,5	10,0	37,7	62,9	
37	30,3	4,7	4,5	1,3	21,5	30,0	37,7	64,8	
38	30,3	4,7	4,5	1,3	21,5	20,0	37,7	63,5	
39	30,3	4,7	4,5	1,3	21,5	10,0	37,7	62,9	
40	30,3	4,7	4,5	1,3	21,5	20,0	37,7	63,5	
41	30,3	4,7	4,5	1,3	21,5	30,0	37,7	65,7	
Datenquelle: Versuchsreihe HS									
42	30,0	5,0	4,6	0,9	22,2	16,9	37,4	73,5	
43	30,0	5,0	4,6	0,9	22,2	16,9	37,4	69,2	
Datenquelle: Versuchsreihe RES									
44	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	58,7	
45	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,1	24,6	60,6	
46	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,1	24,6	61,8	
47	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	62,7	
48	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	62,7	
49	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	60,8	
50	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	61,8	
51	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	62,0	
52	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	62,6	
53	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	60,7	
54	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,1	24,6	61,5	
55	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	61,5	
56	40,1	5,7	4,5	0,8	24,3	20,0	24,6	61,1	
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2020)									
57	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	2,5	36,7	68,0	6,6
58	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	5,0	36,7	72,0	8,3
59	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	10,0	36,7	75,0	8,5
60	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	15,0	36,7	74,0	14,5
61	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	17,5	36,7	75,0	13,0
62	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	20,0	36,7	76,0	10,2
63	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	25,0	36,7	76,0	13,4
64	33,3	4,6	4,0	1,2	20,2	30,0	36,7	75,0	12,1



Tabelle A.10.: (Fortsetzung)

Nr	$w_0(i)$					$TS_0$	$AG_0$	$Y_S$	$Y(CO_2)$
	C	H	N	S	O				
g/100 g <sub>TM</sub>									
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2017)									
65	36,5	4,1	5,3	1,2	21,1	4,7	31,8	73,4	
66	36,5	4,1	5,3	1,2	21,1	4,7	31,8	56,8	
Datenquelle: Becker et al. (2019)									
67	29,6	4,2	3,7	0,1	21,1	15,0	41,3		
68	29,6	4,2	3,7	0,1	21,1	15,0	41,3		
Datenquelle: Berge et al. (2011)									
69	32,6	4,8	5,5	0,9	20,3	20,0	35,9	47,1	
Datenquelle: Blöhse (2017)									
70	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	77,0	4,7
71	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	77,8	4,0
72	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	72,8	7,3
73	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	73,3	7,3
74	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	68,7	11,3
75	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	69,3	10,0
76	36,0	5,3	4,6	1,2	20,6	22,4	32,3	67,8	21,3
77	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	73,3	7,3
78	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	71,9	7,3
79	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	72,2	6,0
80	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	70,8	4,7
81	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	64,5	9,3
82	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	71,4	6,7
83	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	68,6	10,7
84	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	62,0	7,3
85	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	61,1	12,0
86	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	67,1	8,0
87	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	69,4	7,3
88	34,3	4,8	4,2	1,5	20,4	19,3	34,8	64,8	8,0
89	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	79,1	3,3
90	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	77,2	3,3
91	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	74,8	6,0
92	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	71,8	8,7
93	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	72,6	4,7
94	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	74,9	8,7
95	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	18,1	38,0	70,4	6,0
96	31,3	4,8	4,1	1,9	18,0	18,1	39,9	84,2	8,0

Tabelle A.10.: (Fortsetzung)

Nr	w <sub>0</sub> (i)					TS <sub>0</sub>	AG <sub>0</sub>	Y <sub>S</sub>	Y(CO <sub>2</sub> )
	C	H	N	S	O				
	g/100 g <sub>TM</sub>					g/100 g <sub>FM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>
97	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	15,0	38,0	70,9	5,7
98	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	15,0	38,0	71,8	5,7
99	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	15,0	38,0	72,3	4,9
100	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	15,0	38,0	74,6	4,0
101	32,8	4,4	3,9	1,7	19,2	15,0	38,0	71,6	4,9
Datenquelle: Danso-Boateng et al. (2015c)									
102	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	70,7	
103	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	67,2	
104	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	64,3	
105	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	61,9	
106	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	69,3	
107	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	66,8	
108	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	64,1	
109	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	61,3	
110	36,6	5,8	5,3	0,0	24,8	4,3	27,5	60,5	
Datenquelle: Ekpo et al. (2016b)									
111	18,3	2,9	2,7	0,3	14,6	10,0	61,2	67,0	2,8
Datenquelle: Escala et al. (2013)									
112	24,9	4,8	3,9	1,1	33,1	20,1	32,3	68,6	
Datenquelle: Gaur et al. (2020)									
113	40,3	5,8	4,7	1,0	19,4	10,0	28,8	71,5	
114	40,3	5,8	4,7	1,0	19,4	10,0	28,8	65,9	
115	40,3	5,8	4,7	1,0	19,4	10,0	28,8	58,1	
116	40,3	5,8	4,7	1,0	19,4	10,0	28,8	72,7	
117	40,3	5,8	4,7	1,0	19,4	10,0	28,8	66,1	
118	40,3	5,8	4,7	1,0	19,4	10,0	28,8	57,3	
Datenquelle: Marin-Batista et al. (2020)									
119	32,7	4,9	5,1	1,0	15,4	16,5	40,9	74,2	
120	32,7	4,9	5,1	1,0	15,4	16,5	40,9	67,8	
121	32,7	4,9	5,1	1,0	15,4	16,5	40,9	51,8	
Datenquelle: Ohlert (2015)									
122	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	10,0	37,7	68,8	
123	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,0	37,7	68,5	
124	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	14,0	37,7	67,4	
125	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	15,0	37,7	68,3	
126	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	17,0	37,7	67,0	

Tabelle A.10.: (Fortsetzung)

Nr	$w_0(i)$					$TS_0$	$AG_0$	$Y_S$	$Y(CO_2)$
	C	H	N	S	O				
	g/100 g <sub>TM</sub>					g/100 g <sub>FM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>
127	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	72,2	
128	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	73,3	
129	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	71,2	
130	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	68,8	
131	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	73,8	
132	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	69,5	
133	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	86,5	
134	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	71,2	
135	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	84,9	
136	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	70,7	
137	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	71,9	
138	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	66,7	
139	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	72,2	
140	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	68,4	
141	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	62,8	
142	29,5	4,5	4,3	1,1	23,0	12,5	37,7	63,3	
Datenquelle: Paneque et al. (2017)									
143	22,8	3,4	1,9	1,1	16,8	33,3	54,0	87,0	
144	22,8	3,4	1,9	1,1	16,8	33,3	54,0	87,0	
145	22,8	3,4	1,9	1,1	16,8	33,3	54,0	82,0	
146	22,8	3,4	1,9	1,1	16,8	33,3	54,0	82,0	
147	24,5	3,7	3,2	1,2	16,7	33,3	50,7	83,0	
148	24,5	3,7	3,2	1,2	16,7	33,3	50,7	79,0	
149	24,5	3,7	3,2	1,2	16,7	33,3	50,7	76,0	
150	24,5	3,7	3,2	1,2	16,7	33,3	50,7	73,0	
Datenquelle: Peng et al. (2016)									
151	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	66,2	
152	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	60,6	
153	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	56,2	
154	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	58,5	
155	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	59,4	
156	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	63,3	
157	25,0	4,2	4,9	0,7	15,3	10,0	49,9	66,2	
Datenquelle: Tasca et al. (2020b)									
158	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	5,0	43,0	57,6	
159	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	12,0	43,0	62,2	

Tabelle A.10.: (Fortsetzung)

Nr	$w_0(i)$					$TS_0$	$AG_0$	$Y_S$	$Y(CO_2)$
	C	H	N	S	O				
	g/100 g <sub>TM</sub>					g/100 g <sub>FM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>	g/100 g <sub>TM</sub>
160	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	56,1	
161	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	5,0	43,0	55,3	
162	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	5,0	43,0	58,0	
163	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	2,6	43,0	53,0	
164	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	5,0	43,0	58,6	
165	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	12,0	43,0	59,6	
166	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	57,0	
167	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	56,7	
168	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	63,2	
169	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	58,9	
170	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	57,2	
171	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	59,8	
172	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	12,0	43,0	61,4	
173	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	60,8	
174	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	61,7	
175	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	12,0	43,0	68,1	
176	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	14,4	43,0	67,8	
177	27,8	4,4	4,5	0,8	19,6	8,5	43,0	60,4	

Tabelle A.11.: Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 3: Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigphase im Substrat

Nr	CSB <sub>0</sub>	TOC <sub>0</sub>	w <sub>L,0</sub> (NH <sub>4</sub> )	TKN <sub>0</sub>	w <sub>L,0</sub> (i)					
					C	H	N	O	S	
					g/l <sub>PW,0</sub>					
Datenquelle: Versuchsreihe HP2										
24	45,7									
25	39,8									
26	43,1									
27	40,6									
32	46,1									
33	39,7									
34	42,9									
35	37,7									
Datenquelle: Versuchsreihe RES										
47	62,8									
48	73,9									
50	42,0									
51	62,8									
52	73,9									
54	42,0									
55	62,8									
56	73,9									
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2020)										
57	2,1	0,66	1,65	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
58	2,1	0,66	2,02	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
59	2,1	0,66	2,74	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
60	2,1	0,66	3,08	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
61	2,1	0,66	3,17	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
62	2,1	0,66	3,73	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
63	2,1	0,66	4,37	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
64	2,1	0,66	5,26	1,46	0,66	0,08	0,05	0,70	0,00	
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2017)										
65	1,8	0,46	1,34	1,49	0,46	0,07	0,15	0,82	0,01	
66	1,8	0,46	1,34	1,49	0,46	0,07	0,15	0,82	0,01	
Datenquelle: Blöhse (2017)										
97	9,1	3,87	0,62		3,07		1,03			
98	9,1	3,87	0,62		3,07		1,03			
99	9,1	3,87	0,62		3,07		1,03			
100	9,1	3,87	0,62		3,07		1,03			

Tabelle A.11.: (Fortsetzung)

Nr	CSB <sub>0</sub>	TOC <sub>0</sub>	w <sub>L,0</sub> (NH <sub>4</sub> )	TKN <sub>0</sub>	w <sub>L,0</sub> (i)				
					C	H	N	O	S
g/l <sub>PW,0</sub>					g/l <sub>PW,0</sub>				
101	9,1	3,87	0,62		3,07		1,03		

Tabelle A.12.: Experimentelle Daten zur HTC von Klärschlamm aus dieser Arbeit und Literaturangaben für die Bildung des kinetischen Modells, Teil 4: Eigenschaften der ursprünglichen Flüssigphase im Substrat

Nr	pH <sub>PW</sub>	CSB	TOC	w(NH <sub>4</sub> )	TKN	w <sub>L</sub> (i)				
						C	H	N	O	S
						g/l <sub>PW</sub>				
Datenquelle: Versuchsreihe HP1										
1	7,96	59,2								
2		58,2								
3	7,99	65,7								
4	8,31	40,8								
5	7,85	50,0								
6	8,12	48,2								
7		52,3								
8	8,04	54,2								
9		54,9								
10	7,97	63,6								
11	8,12	56,1								
12	8,27	52,3								
13	8,14	52,2								
14	8,06	67,6								
15	7,71	61,5								
16	8,31	45,2								
17		66,1								
18	8,23	55,4								
19	8,17	49,6								
Datenquelle: Versuchsreihe HP2										
20	7,02	73,7								
21	7,11	64,1								
22	7,00	69,4								
23	7,34	65,5								
24	7,13	97,2								
25	7,36	88,5								
26	7,18	90,2								
27	7,54	83,3								
28	8,26	74,3								
29	7,10	64,0								
30	6,81	69,2								
31	7,31	60,8								
32	6,92	93,4								
33	7,20	82,5								

Tabelle A.12.: (Fortsetzung)

Nr	pH <sub>PW</sub>	CSB	TOC	w(NH <sub>4</sub> )	TKN	w <sub>L</sub> (i)				
						C	H	N	O	S
		g/l <sub>PW</sub>				g/l <sub>PW</sub>				
34	6,91	92,0								
35	7,43	76,5								
Datenquelle: Versuchsreihe HTS										
36	7,41	30,2	11,7	1,51	2,36					
37	7,95	87,1	34,8	4,48	7,56					
38	7,84	61,0	23,0	3,04	5,12					
39	7,79	30,0	11,4	1,53	2,38					
40	7,81	46,7	24,8	2,97	4,42					
41	8,05	86,9	36,7	4,54	7,63					
Datenquelle: Versuchsreihe HS										
42		60,7								
43		60,7								
Datenquelle: Versuchsreihe RES										
44										
45	5,82	67,2								
46	5,75	100,5								
47	5,77	118,2								
48	5,86	128,8								
49	5,82	67,2								
50	5,77	100,5								
51	5,95	118,2								
52		128,8								
53		67,2								
54		100,5								
55		118,2								
56		128,8								
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2020)										
57	7,90	9,6	3,6	1,65	2,11	3,6	0,39	0,46	3,62	0,12
58	7,80	14,9	7,0	2,02	2,72	7,0	0,81	0,99	5,53	0,20
59	8,10	24,1	10,0	2,74	4,17	10,0	1,30	1,50	6,14	0,23
60	8,10	33,3	12,3	3,08	4,63	12,3	1,51	1,77	7,81	0,31
61	8,10	35,5	13,7	3,17	4,89	13,7	1,72	1,99	8,72	0,34
62	8,20	44,3	16,2	3,73	5,73	16,2	2,15	2,06	10,06	0,31
63	8,30	53,2	19,9	4,37	6,59	19,9	2,55	2,81	11,78	0,45
64	8,30	72,3	29,8	5,26	8,06	29,8	3,59	3,87	18,17	0,62



Tabelle A.12.: (Fortsetzung)

Nr	pH <sub>PW</sub>	CSB	TOC	w(NH <sub>4</sub> )	TKN	w <sub>L</sub> (i)				
						C	H	N	O	S
g/l <sub>PW</sub>						g/l <sub>PW</sub>				
Datenquelle: Aragón-Briceño et al. (2017)										
65	7,14	13,0	4,6	1,70	2,07	4,6	0,59	1,15	2,77	0,22
66	8,08	12,2	4,9	1,69	2,19	4,9	0,47	0,47	0,78	0,13
Datenquelle: Berge et al. (2011)										
69		10,0	3,8							
Datenquelle: Blöhse (2017)										
70	6,90	79,4	32,1	2,80	8,30	22,8		5,92		
71	7,10	79,4	31,8	2,80	8,20	22,5		5,80		
72	7,50	78,7	31,0	3,50	8,70	23,9		6,57		
73	7,40	78,7	31,0	3,50	8,90	23,6		6,69		
74	7,80	80,8	31,3	4,10	9,20	25,7		7,30		
75	7,80	80,8	30,8	4,10	9,00	25,5		7,19		
76	8,30	86,5	27,9		8,90	22,7		6,95		
77	8,10	65,9	24,6	3,30	8,50	19,4		6,52		
78	8,20	76,7	26,5	3,70	9,10	21,1		7,08		
79	8,00	75,8	25,4		9,30	21,7		7,55		
80	8,00	72,8	26,4		9,40	22,8		7,75		
81	8,50	67,3	23,6	4,10	8,60	20,7		7,19		
82	8,20	67,3	24,4	4,50	9,70	21,2		7,88		
83	8,10	63,0	24,7	4,30	9,40	21,0		7,61		
84	8,20	66,4	22,8		9,00	21,0		7,72		
85	8,90	67,1	23,3		9,10	20,7		7,71		
86	8,20	61,8	22,5	5,00	9,60	21,0		8,15		
87	8,60	59,1	22,0	5,30	9,70	20,6		8,31		
88	8,10	62,1	21,6		9,50	21,0		8,34		
89	7,80	63,3								
90	7,50	65,8	24,2	3,50	8,80	19,2		6,74		
91	8,10	63,8	24,9	3,50		20,2				
92	8,00	63,5	23,2	4,10	8,00	20,3		6,54		
93	8,00	59,2	21,6	4,30	8,00	19,7		6,67		
94	8,00	68,3	23,3	3,90	7,60	20,7		6,36		
95	7,70	58,1	20,3		9,20	19,9		8,13		
96	7,40	63,6	21,6	4,80	8,80	19,2		7,07		
97	7,60	60,5	22,6		7,40	20,5		6,38		
98	7,90	60,0	23,0		7,50	20,4		6,39		
99	7,90	61,3	23,7		7,80	21,1		6,62		

Tabelle A.12.: (Fortsetzung)

Nr	pH <sub>PW</sub>	CSB	TOC	w(NH <sub>4</sub> )	TKN	w <sub>L</sub> (i)				
						C	H	N	O	S
		g/l <sub>PW</sub>				g/l <sub>PW</sub>				
	-									
100	7,70	60,4	23,5		7,80	20,7		6,53		
101	7,90	62,1	23,6	0,67	7,70	21,3		6,61		
Datenquelle: Danso-Boateng et al. (2015c)										
102		20,4	5,1							
103		20,6	6,5							
104		20,9	7,3							
105		21,6	10,1							
108		20,5	5,4							
109		20,8	6,7							
110		21,0	9,6							
Datenquelle: Ekpo et al. (2016b)										
111	7,70		62,4	10,79	18,61					
112		40,6								
Datenquelle: Gaur et al. (2020)										
113		51,4	18,6							
114		52,5	11,4							
115		45,2	18,3							
116		48,0	22,7							
117		45,8	11,5							
118		43,0	12,4							
Datenquelle: Marin-Batista et al. (2020)										
119	7,40	56,2	28,8	4,90	8,1					
120	7,90	61,5	28,3	5,20	8					
121	8,90	53,9	25,9	6,30	8,7					
Datenquelle: Ohlert (2015)										
122		25,1		2,71	4,10					
123		29,6		3,06	5,01					
124		32,8		3,61	5,41					
125		37,2		3,21	5,91					
126		38,8		4,21	6,21					
128		28,9		2,03	4,00					
129		31,8		2,30	4,50					
130		31,8		2,50	4,70					
131		29,8		1,90	3,40					
132		35,3		2,20	4,30					

Tabelle A.12.: (Fortsetzung)

Nr	pH <sub>PW</sub>	CSB	TOC	w(NH <sub>4</sub> )	TKN	w <sub>L</sub> (i)				
						C	H	N	O	S
						g/l <sub>PW</sub>				
133	-	32,7		2,50	4,80					
134		22,5		2,70	4,80					
135		32,9		2,10	3,91					
136		30,7		2,45	4,70					
137		28,6		2,80	4,60					
138		21,8		3,10						
139		34,0		2,40	4,90					
140		31,0		2,84	4,60					
141		27,1		3,36	4,60					
142		25,6		3,57	4,50					
Datenquelle: Paneque et al. (2017)										
143	6,50									
144	6,50									
145	6,50									
146	6,50									
147	6,70									
148	6,20									
149	6,30									
150	6,40									