

Die Thermodruckhydrolyse – ein alternatives Verfahren zur Klärschlammbehandlung?

Rudolf Stahl

Fa. Scheuchl GmbH
Ortenburg

1 Einleitung

Die Verwertung von Biomasse durch anaerobe Vergärung ist ein mehrstufiger Prozess, der in der Regel mit einer Zerkleinerung der Inputstoffe und einem anschließenden Anmaischen bis zur Förder- oder Pumpfähigkeit beginnt. Bei Klärschlamm findet diese Behandlung bereits vor Beginn des eigentlichen Klärprozesses statt.

Danach folgt eine Desintegration durch einen Hydrolyseschritt, der im natürlichen Ablauf zum Teil erhebliche Zeit in Anspruch nimmt. Vorhandene Cellulosen, Proteine und Fette oder Öle werden durch den Hydrolyseschritt in Glucose, Cellobiose, Pentose, Aminosäuren, Glycerin oder Fettsäuren gespalten. Schließlich erfolgt der weitere anaerobe Abbau mit der Bildung von Biogas, das als Produkt für die weitere Verwertung gewonnen wird.

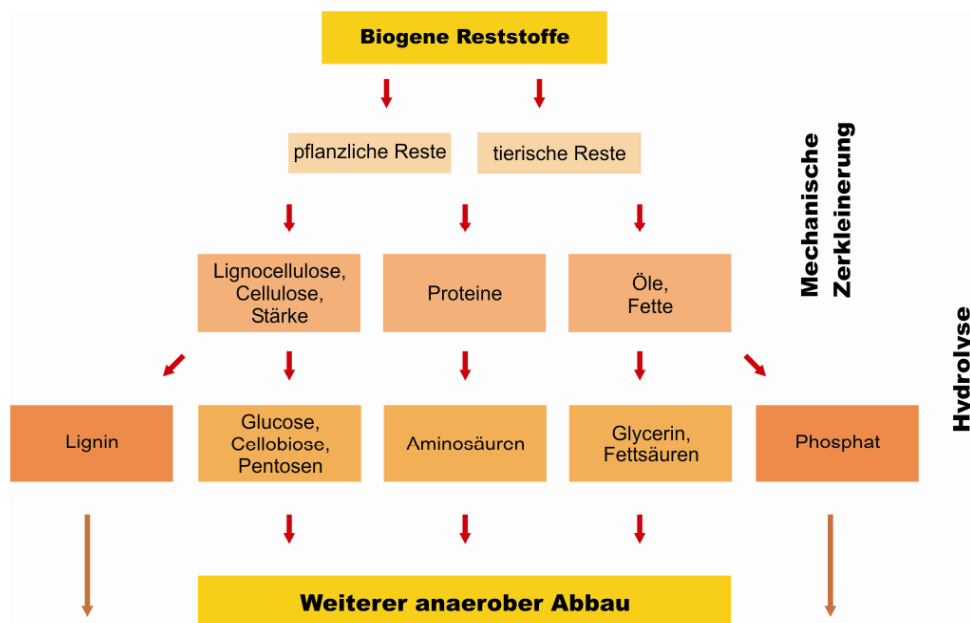


Bild 1 Anaerober Abbau biogener Reststoffe mit den Vorstufen Zerkleinerung und Hydrolyse

Im Rahmen der Vorbehandlung vor dem eigentlichen Vergärungsschritt kann ein weiterer technischer Prozessschritt der Desintegration/Hydrolyse eingeführt werden, bei dem durch Zellaufschluss eine Ertragssteigerung oder eine Prozessbeschleunigung erzielt wird.

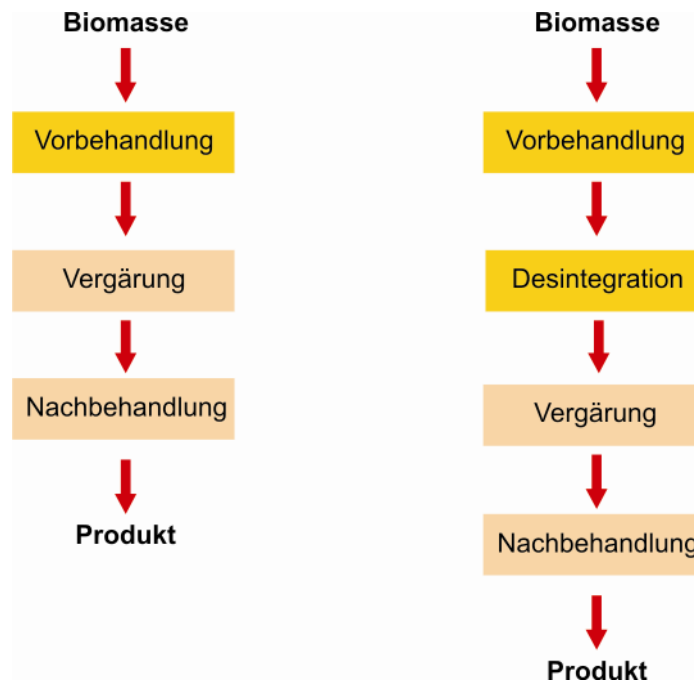


Bild 2 Links: Konventionelle Aufbereitung mit nachfolgender Vergärung
 Rechts: Vorbehandlung mit anschließender Desintegration und nachfolgender Vergärung

2 Desintegrations- Verfahren / Hydrolyse

Unter Hydrolyse versteht man die Spaltung langkettiger, organischer Moleküle in monomere Bausteine durch Anlagerung von Wasser [1]. Die Hydrolyse erfolgt

- chemisch durch den Einfluss von Säuren oder Laugen,
- biochemisch katalysiert durch Enzyme,
- physikalisch durch Druck- und Temperaturerhöhung oder
- in Kombination dieser verschiedenen Mechanismen.

Im natürlichen Ablauf erfolgt der Hydrolyseschritt durch enzymatische, biologische Hydrolyse vor der nachfolgenden anaeroben Vergärung. Dieser Prozessschritt nimmt im gesamten Ablauf die längste Zeit in Anspruch. Aus diesem Grund wird sehr häufig ein technischer Hydrolyseschritt in den Prozess integriert, der die Verweilzeiten deutlich absenkt. Bezüglich der Klärschlammverwertung existieren umfangreiche Untersuchungen und eine Vielzahl von Verfahren, die jedoch nicht immer das Kriterium der Wirtschaftlichkeit erfüllen.

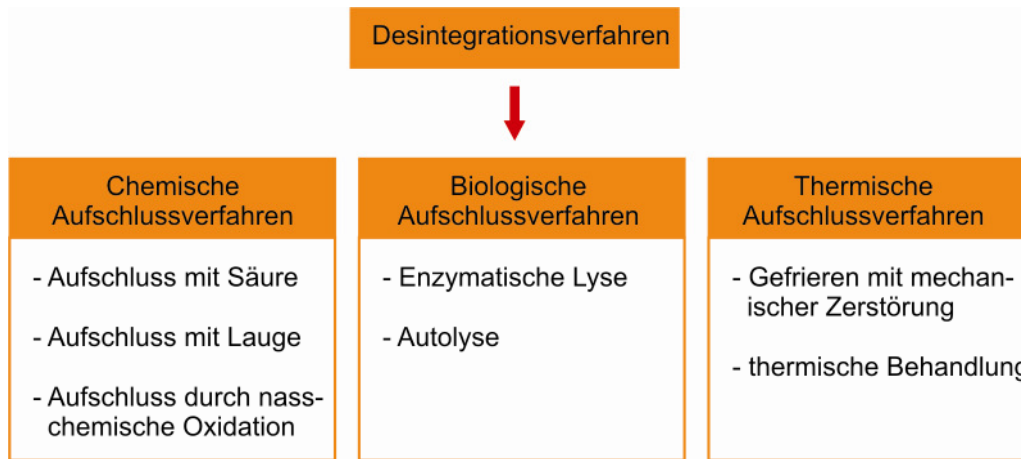
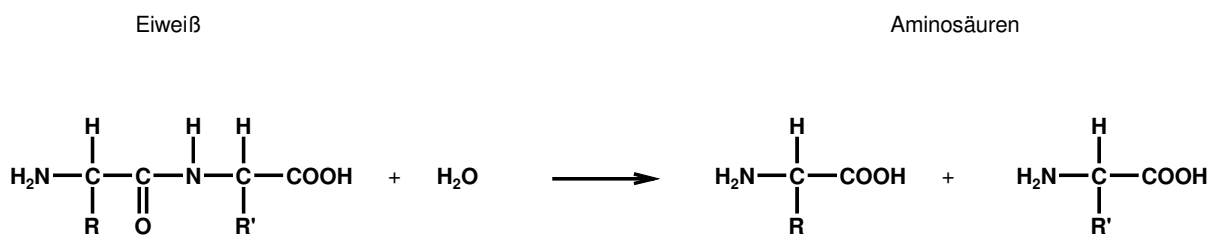


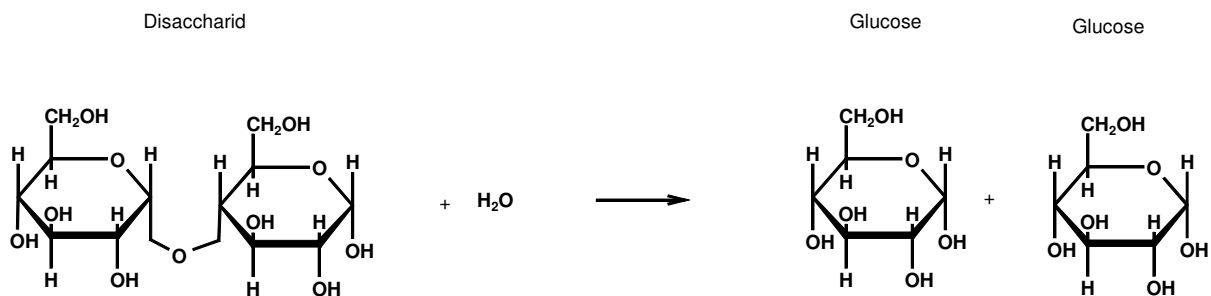
Bild 3 Einteilung der Desintegrationsverfahren

Vereinfacht dargestellt, verlaufen für verschiedene Ausgangsstoffe die Hydrolysereaktionen wie folgt:

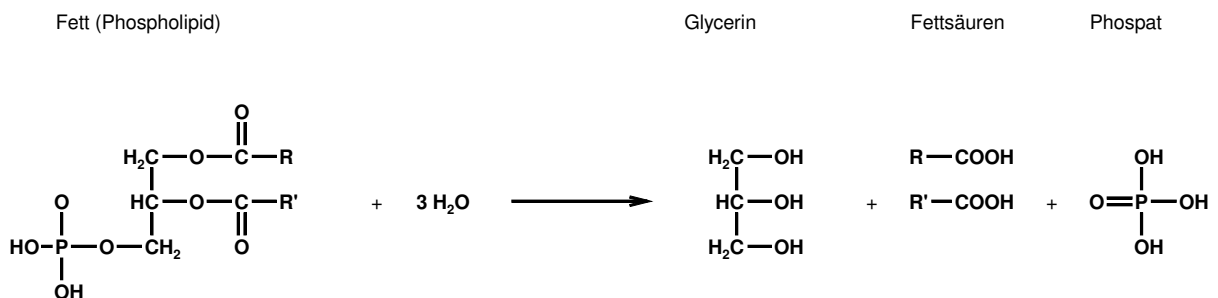
Hydrolyse von Eiweiß:



Hydrolyse von Kohlenhydraten:



Hydrolyse von Fett:



2.1 Chemische Desintegration

Durch Zugabe von starken Säuren oder Laugen (z.B. HCl, H₂SO₄, NaOH) beschleunigt sich die Hydrolysegeschwindigkeit proportional zur H⁺- oder OH⁻ -Konzentration in der Lösung.

Komplexe Moleküle, wie Zucker, Stärke oder Proteine werden in Monomere gespalten. Die Zellwandstrukturen von Mikroorganismen werden aufgelöst, wodurch der Zellinhalt für den nachfolgenden, anaeroben Abbau verfügbar wird [2]. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, kann die chemische Hydrolyse auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Nachteilig bei dem Verfahren ist der teilweise recht hohe Bedarf an Säuren oder Laugen.

2.2 Biologische Desintegration

Die biologische Hydrolyse erfolgt durch die Aktivität von Enzymen. Enzyme sind Proteine (Zellulasen, Proteasen, oder Carbohydrasen), die bereits in geringer Menge als Biokatalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeiten bei normalen Umgebungsbedingungen beschleunigen [3]. Die Zugabe der Enzyme bewirkt häufig über die Hydrolyse hinaus ein verbessertes Entwässerungsverhalten der Gärreste. Im natürlichen Ablauf erfolgt die Hydrolyse immer durch biologische Desintegration.

2.3 Thermische Desintegration

Bei der thermischen Desintegration sind Verfahren bei Temperaturen unter 100°C und bei Temperaturen über 100°C zu unterscheiden.

Bei der niederthermischen Vorbehandlung von zum Beispiel kommunalen Klärschlämmen wurden ein gesteigerter oTR-Abbau sowie höhere Biogaserträge festgestellt. Bereits bei einer Behandlung mit einer Temperatur von ca. 80°C konnte eine Erhöhung der Methanproduktion von ca. 15% nachgewiesen werden [4]. Darüber hinaus zeigen sich bereits bei Beaufschlagung mit niedrigen Temperaturen ab 70°C positive Effekte bezüglich der Schaumbildung im Faulbehälter.

Deutlich stärkere Effekte ergeben sich jedoch bei der Behandlung mit Desintegrationstemperaturen von über 100°C.

3 TDH[®]-Verfahren

Die Thermo-Druck-Hydrolyse wurde bereits in den frühen 40-er-Jahren zur Konditionierung von Klärschlamm untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, Zellstrukturen aufzubrechen und den Zellinhalt biologisch verfügbar zu machen. Neben der Erhöhung der Biogausausbeute ergaben sich zusätzlich deutlich verbesserte Entwässerungseigenschaften der Schlämme [5].

Von der Still Otto GmbH wurden die Untersuchungen zur Hydrolyse mikrobieller Biomassen in den späten 80-er-Jahren fortgeführt. Das Verfahren wurde in einer Technikumsanlage erfolgreich bei Hydrolysetemperaturen von bis zu 300°C eingesetzt. Insbesondere bei höheren Temperaturen wurden jedoch auch nachteilige

Reaktionen festgestellt. Aus firmeninternen Gründen wurden die Untersuchungen Mitte der 90-er Jahre eingestellt.

Das ATZ-Entwicklungszentrum hat schließlich die Untersuchungen aufgegriffen und eine weitreichende Erforschung des Verfahrens mit einer Vielzahl verschiedener biogener Reststoffe durchgeführt [6]. Im Ergebnis liegen heute Prozessparameter (Temperaturbereiche, Druckwerte und Verweilzeiten) für diese untersuchten Ausgangsstoffe vor, mit denen eine optimale Steigerung der Biogasproduktion beziehungsweise eine maximal mögliche Verkürzung der Faulzeiten erreicht werden können.

Zusammen mit der R. Scheuchl-GmbH wurde das Verfahren zur Serienreife entwickelt und auch im großtechnischen Maßstab realisiert.

3.1 Verfahrensbeschreibung TDH[®]-Verfahren

Bei dem TDH[®]-Verfahren handelt es sich um einen kontinuierlichen Prozess zur beschleunigten Hydrolyse unter Anwendung hoher Temperaturen bei hohem Druck. Die Inputstoffe werden zunächst in einer Vorbehandlungsstufe mechanisch auf eine Partikelgröße mit maximaler Kantenlänge von 10 bis 12mm zerkleinert und anschließend so angemischt, dass die entstehende Suspension gut pumpbar ist.

Nach dem Anmischen gelangt der Inputstoff in die TDH[®]-Anlage. Dort wird mit einer Hochdruckpumpe je nach Inputstoff ein Druck zwischen 20 und 30 bar erzeugt. In einem ersten Wärmeaustauschersystem erhöht sich die Temperatur der Suspension unter Ausnutzung der im bereits behandelten Hydrolysat enthaltenen Wärmeenergie auf eine Temperatur von ca. 140°C bis 180°C. Anschließend erfolgt eine weitere Temperaturerhöhung auf die notwendige Hydrolysetemperatur von je nach Inputmaterial zwischen 170°C und 220°C über einen thermalölgespeisten Wärmeaustauscher. Das Thermalöl wird im Normalfall unter Ausnutzung der im Rauchgas des BHKW vorhandenen Wärmemenge erhitzt. Es kann aber jede andere Form von Hochtemperaturenergie genutzt werden. Mit der Hydrolysetemperatur bei einem Druck über dem Dampfdruck gelangt die Suspension in flüssiger Form in den Hydrolysereaktor. Dort erfolgt bei einer Verweilzeit von etwa 20 Minuten die Hydrolyse der Suspension.

Das hydrolysierte Material wird dem oben beschriebenen Wärmeaustauschersystem zugeführt, ein Großteil der mitgeführten Wärmeenergie wird auf das Inputmaterial übertragen und das Hydrolysat wird in einem speziell entwickelten Entspannungssystem auf Umgebungsdruck entspannt. Schließlich erfolgt je nach Temperaturanforderung im Faulbehälter eine weitere Abkühlung, bevor das Hydrolysat dem Fermenter zugeführt wird. Das im Fermenter entstehende Biogas wird in einem BHKW verstromt, wobei bereits die thermische Energie aus dem Rauchgas ausreicht, den Wärmebedarf für den TDH[®]-Prozess zur Verfügung zu decken.

3.2 TDH[®]-Verfahren bei Klärschlamm

Anstelle der konventionell betriebenen Ausfäulung von Klärschlamm bietet das TDH[®]-Verfahren eine Reihe von Vorteilen. Konventionell findet die Hydrolyse parallel im Faulurm statt. Dadurch werden nachfolgende Schritte der Versäuerung und der Methanisierung begrenzt. Schwer abbaubare Substanzen werden nur langsam oder unvollständig abgebaut. Durch den nur teilweisen Zellaufschluss kann es zu

unerwünschten Folgeerscheinungen, wie zum Beispiel schlechten Entwässerungseigenschaften kommen.

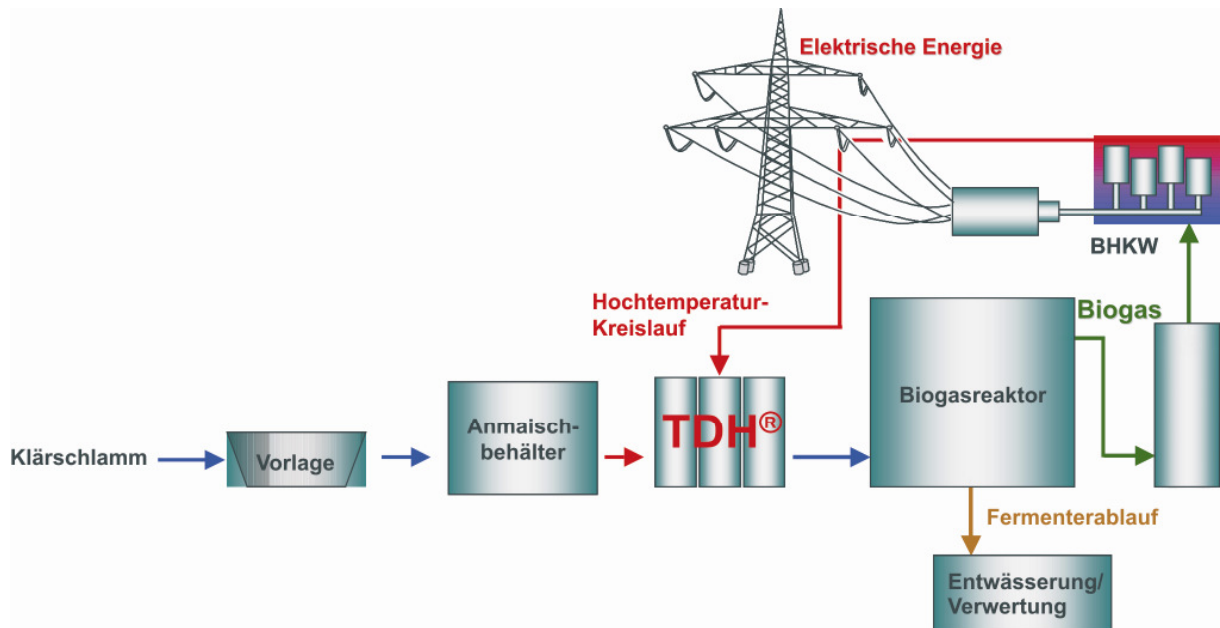


Bild 4 TDH®-Verfahren mit anschließender anaerober Vergärung am Beispiel von Klärschlamm

Für die Vorbehandlung der Klärschlämme mit dem TDH®-Verfahren werden die Inputstoffe ohne weitere Zerkleinerung direkt der Hochdruckpumpe zugeführt. Anschließend erfolgt über das Wärmeaustauschersystem eine Erhöhung der Temperatur auf ca. 170 °C. Im Reaktor findet die Hydrolyse während eines Zeitraums von ca. 20 Minuten statt. Darüber hinaus werden die Zellwände vorhandener Bakterien aufgeschlossen und deren Zellinhalt für die Vergärung zusätzlich verfügbar gemacht.

Untersuchungen am ATZ-Entwicklungszentrum ergaben neben einem deutlich erhöhten Gasertrag und der verkürzten Ausfallzeit eine erheblich verbesserte Entwässerungseigenschaften des Schlamms.

Bei Anwendung des TDH®-Verfahrens lassen sich damit bezüglich der anaeroben Vergärung von Klärschlamm folgende Hauptvorteile erzielen:

- Erhebliche Steigerung des technischen Ausfallgrades auf 60% bis 70% bei entsprechender Steigerung des Gasertrags
- Verringerung des Restschlammes durch den erhöhten Ausfallgrad und durch die verbesserte Entwässerungseigenschaften
- Hygienisierung des Klärschlammes

3.3 TDH[®]-Verfahren bei nachwachsenden Rohstoffen

Durch die Anwendung des TDH[®]-Verfahrens wird neben dem Effekt der beschleunigten Hydrolyse auf Grund der hohen Temperaturen auch eine Hygienisierung der Inputstoffe gewährleistet. Aus diesem Grund ist das TDH[®]-Verfahren besonders in den Fällen interessant, in denen laut Gesetz oder Genehmigungsaufgabe eine Hygienisierung ohnehin erforderlich wäre.

Im Jahr 2005 wurden von der R. Scheuchl GmbH verschiedene kommerziell betriebene TDH[®]-Anlagen zur Verwertung biologischer Reststoffe realisiert. Die Anlagen werden jeweils mit Inputstoffen wie z.B. Maissilage, Getreideschlempe und Gülle mit einem Jahresdurchsatz von jeweils ca. 35.000 t/a betrieben.

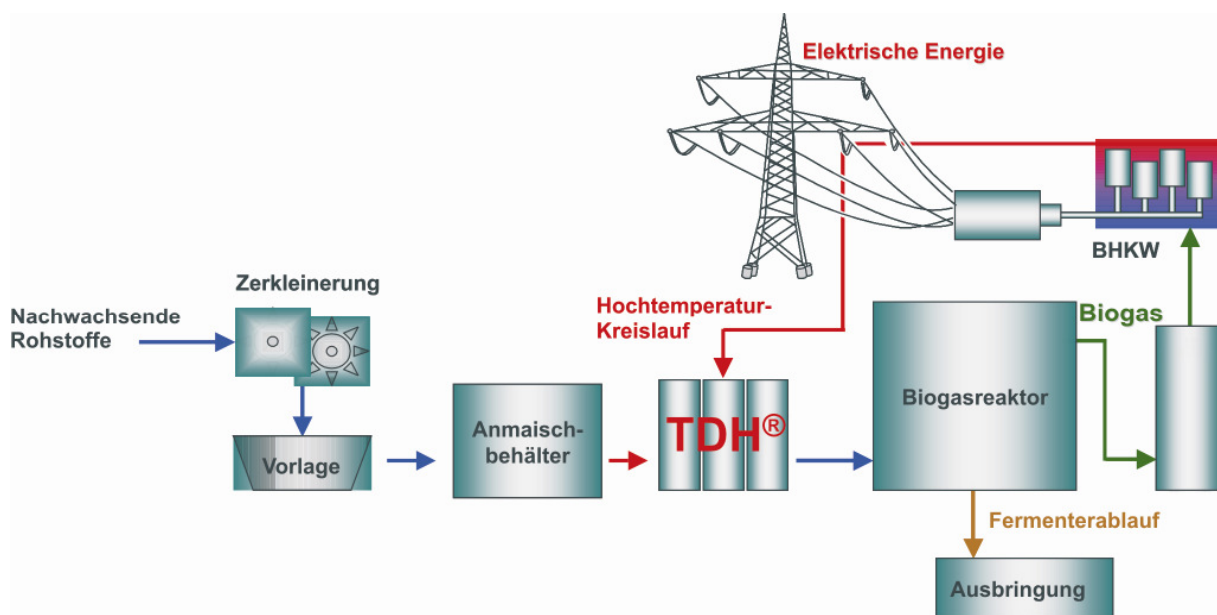


Bild 5 TDH[®]-Verfahren mit anschließender anaerober Vergärung am Beispiel von nachwachsenden Rohstoffen

In dieser Anwendung wird zunächst der Inputstoff zerkleinert und auf einen TS-Gehalt von ca. 10% angemischt. Die Suspension wird anschließend der TDH[®]-Anlage zugeführt. Mit der Hochdruckpumpe wird die Suspension auf einen Druck von ca. 20 bar komprimiert und auf eine Hydrolysetemperatur von ca. 190°C erhitzt. Im Reaktor erfolgt die Hydrolyse bei einer Verweilzeit von ca. 20 Minuten. Anschließend wird das Hydrolysat der anaeroben Vergärung einem vordurchmischten Fermenter zugeführt.

Durch den Einsatz der TDH[®]-Technologie konnte die Verweilzeit im Fermenter erheblich verkürzt und der Gasertrag um ca. 20% bis 30% gesteigert werden.



Bild 6 TDH®-Anlage zur Vorbehandlung biogener Reststoffe (Jahresdurchsatz ca. 35.000 t/a)

4 Zusammenfassung

Es ist daher sinnvoll, den im natürlichen Verlauf sehr langsam stattfindenden Prozessschritt der Desintegration und der Hydrolyse durch Einbau eines technischen Hydrolyseschritts zu beschleunigen. Eine technische Hydrolyse kann durch chemische, biologische oder thermische Verfahren realisiert werden. Insbesondere mit dem TDH®-Verfahren ist es möglich, auch problematische Inputstoffe, wie zum Beispiel tierische Nebenprodukte effektiv aufzubereiten, zu hydrolysieren und gleichzeitig zu hygienisieren.

Bei allen betrachteten Inputstoffen (Klärschlämme, nachwachsende Rohstoffe, tierische Nebenprodukte) wird mit dem TDH®-Verfahren eine Steigerung des Biogasertrags bei gleichzeitig verkürzter Ausfallzeit erreicht.

In der Zwischenzeit liegen fundierte Erfahrungen sowohl aus dem Versuchsbetrieb mit tierischen Nebenprodukten als auch aus dem mehrjährigen Produktionsbetrieb verschiedener Anlagen mit nachwachsenden Rohstoffen vor.

Literatur

- [1] Böcker, K.: 3. Arbeitsbericht der ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 Klärschlammdeintegration, 24.3.2003
- [2] Chishti, S.S., Hasnain, S.N., Khan, M.A.: Studies on the recovery of sludge protein; Water research, Vol. 26, S. 241 – 248
- [3] Scheidet, B.: Bioverfahrenstechnische Aspekte zum Einsatz von technischen Enzymen am Beispiel der kommunalen Abwasserreinigung, Dissertation TU Hamburg-Harburg, Shaker Verlag, 2000
- [4] Li, Y-Y., Noike, T.: Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment. Wat. Sci. Tech., Vol. 38, No. 8-9, S. 29-34
- [5] Brooks, R.B.: Heat Treatment of activated sludge. Wat.Pollut. Control (1968): S. 592 – 601
- [6] Prechtel, S.: Einfluss der Vorbehandlung auf die anaerobe Verwertung organischer Abfälle, Dissertation, VDI Verlag, Düsseldorf, 2001

