

Bachelorarbeit

„Verbleib organischer und anorganischer Nähr- und Schadstoffe bei der hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm“

eingereicht von Katharina Schreider

geboren am 19.12.1984 in Pawlodar (Kasachstan)

Studiengang Prozessintegrierter Umweltschutz
Matrikelnummer: 218161

Hochschulbetreuer: Prof. Dr. Bernd Rudolph

Mentoren: PD Dr. Gerd Gleixner,
Dipl.-Geogr. Julia Baumert
Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena

Datum der Themenausgabe: 03.09.2009

Abgabedatum: 05.02.2010

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----------------------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 4 |
| 2 | Zielsetzung | 6 |
| 3 | Herstellung von Kohle aus Klärschlamm durch hydrothermale Karbonisierung und Bestimmung der Schwermetallgehalte | 7 |
| 3.1 | Materialien und Methoden | 7 |
| 3.1.1 | <i>Einstellung des pH-Wertes.....</i> | 7 |
| 3.1.2 | <i>Durchführung der hydrothermalen Karbonisierung.....</i> | 8 |
| 3.2 | Veränderung von Klärschlamm durch HTC..... | 11 |
| 3.2.1 | <i>Absetzbarkeit des Klärschlammes nach der HTC-Behandlung</i> | 11 |
| 3.2.2 | <i>Beschaffenheit der Kohleproben.....</i> | 11 |
| 3.2.3 | <i>Beschaffenheit der Flüssigphase der Kohle</i> | 11 |
| 3.2.4 | <i>Bilanz der Flüssig- und Festphase vor und nach HTC</i> | 12 |
| 3.2.5 | <i>Veränderung des pH-Wertes durch HTC</i> | 14 |
| 3.3 | Bestimmung der Schwermetalle | 15 |
| 3.3.1 | <i>Materialien und Methoden.....</i> | 15 |
| 3.3.2 | <i>Auswertung der Messergebnisse.....</i> | 17 |
| 4 | Bestimmung der Elemente C, N, H, S und O zur Aufstellung der Massenbilanz | 25 |
| 4.1 | Material und Methoden | 25 |
| 4.2 | Auswertung der Messwerte | 27 |
| 4.2.1 | <i>Präzision und Richtigkeit der Messwerte.....</i> | 27 |
| 4.2.1 | <i>Messergebnisse der Versuche I bis VI.....</i> | 29 |
| 4.3 | Aufstellen der Massenbilanz | 33 |
| 4.3.1 | <i>Kohlenstoffmassenbilanz.....</i> | 35 |
| 4.3.2 | <i>Stickstoffmassenbilanz</i> | 38 |
| 5 | Zusammenfassung und Fazit | 41 |
| Anhang | | 44 |
| A1 | Messwerte aus der Analyse der Schwermetalle | 44 |
| A2 | Messwerte aus der Analyse der Elemente C, N, H, S und O..... | 47 |
| A3 | Vertrauensbereich der Messwerte aus der Analyse der Elemente CNHSO..... | 49 |
| Tabellenverzeichnis | | 51 |
| Abbildungsverzeichnis | | 52 |
| Quellenverzeichnis | | 53 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|--|
| Bidest | bidestilliertes Wasser |
| HTC | Hydrothermale Karbonisierung |
| TS | Trockensubstanz |
| FS | Frischesubstanz |
| M | Mol (1 M = 1 Molare) |
| TOC | gesamter organischer Kohlenstoff |
| TIC | gesamter anorganischer Kohlenstoff |
| TC | gesamter Kohlenstoff |
| TN | gesamter Stickstoff |
| h | Stunde |
| WFR | Wiederfindungsrate |
| STD | Standardabweichung |
| rel.STD | relative Standardabweichung |
| abs.STD | absolute Standardabweichung |
| VB | Vertrauensbereich |
| rel.VB | relativer Vertrauensbereich |
| AM | Ausgangsmaterial |
| SFWV | Schlammfrischesubstanz-Wasser-Verhältnis |
| S. | Seite |

1 Einleitung

Im Sinne des Umweltschutzes gilt die Regel „Verwertung vor Beseitigung“. Dieser Grundsatz wird auch auf die in Deutschland jährlich produzierten 2,3 Mio. Tonnen Klärschlamm-Trockensubstanz übertragen, denn der Klärschlamm stellt eine wichtige Quelle von Pflanzennährstoffen und organischem Material dar. Jedoch ist die Möglichkeit der Ausbringung der Schlämme auf landwirtschaftlich genutzte Böden begrenzt, da der Gehalt an Schwermetallen und ökotoxischen organischen Schadstoffen im Klärschlamm die unbegrenzte Verwendung verbietet. [1]

Mit der Abwasserreinigung wird das Ziel verfolgt, die im kommunalen Abwasser enthaltenen Schadstoffe zu eliminieren, damit beim Ableiten des Wassers in den Vorfluter eine möglichst geringe Gefahr für die Gewässer besteht. Schadstoffe, wie z.B. die Schwermetalle gelangen über Regenrinnen und Trinkwasserleitungen der Haushalte sowie über die Metall verarbeitende Industrie, falls diese eine Einleitquelle darstellt, in die kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen. Sie liegen in ionischer Form vor und werden durch Einsatz von Fällungsmitteln wie Natriumhydroxid (NaOH) in schwerlösliche Metallhydroxyde überführt, die jedoch ein geringes Absetzvermögen aufweisen. Durch Flockungsmittel (AlluminiumIII-/EisenIII-Salze) sowie Flockungshilfsmittel (organische Polymere) werden die Absetzeigenschaften der kolloiden Feststoffe durch Aufheben der Abstoßungskräfte verbessert [2] und reichern sich im Klärschlamm an. Der landwirtschaftlich genutzte kommunale Klärschlamm ist somit die Hauptverunreinigungsquelle des Bodens mit toxischen Spurenmetallen. Diese sind persistent und reichern sich deswegen im Boden und Kulturpflanzen an. Somit gelangen die Schwermetalle über die Nahrungskette in den menschlichen Körper und beeinträchtigen dadurch die Gesundheit oder wirken sogar giftig. [3, 4]

Laut dem Statistischen Bundesamt wurden im Jahr 2007 in Deutschland 49,4 % des Klärschlammes thermisch entsorgt und 47,7 % im Landschaftsbau sowie in der Landwirtschaft verwertet [5]. Bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ist trotz der Grenzwerteinhalten nach Klärschlammverordnung im Laufe der Jahre eine Schadstoffanreicherung im Boden zu befürchten. Außerdem muss das hygienische Risiko des Klärschlammes Beachtung finden, denn mit dem Schlamm können auch Schadorganismen wie Bakterien (z.B. Salmonellen) oder Viren (z.B. Hepatitis B) [6] auf das Feld ausgebracht werden. Dem kommen potentielle Schadstoffe hinzu, deren Schadwirkung noch nicht untersucht wurde oder für die bis jetzt noch keine Grenzwerte für die Ausbringung auf die Felder vorgeschrieben sind (z.B. Arzneimittel-Wirkstoffe). Aber dennoch sind sehr viele Landwirte bereit den kommunalen Klärschlamm in dem Nahrungsmittelanbau einzusetzen. Denn dieser stellt durch unterschiedliche regionale Struktur geprägte Bundesländer Nord- und Ostdeutschlands mit ausgeprägter Landwirtschaft aber ohne bzw.

wenig Massentierhaltung ein günstiges Düngemittel dar [7], da die Transportkosten von den Kläranlagenbetreibern übernommen werden und der Klärschlamm chemisch hergestellte Düngemittel substituiert.

Es gibt aber das Verfahren der hydrothermalen Karbonisierung, durch welches möglicherweise die Schadstoffbelastung des Klärschlammes begrenzt werden kann. Bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) handelt es sich um die Umwandlung von Biomasse in Gegenwart von Wasser unter erhöhten Temperaturen bei etwa 240 °C und unter Luftabschluss in Braunkohle oder Humus. Dabei entstehen Drücke bis 24 bar. [8] Nach der Zuführung von Energie verläuft die Reaktion exotherm. Dabei werden bis zu einem Drittel der in den Kohlenhydraten gespeicherten Verbrennungsenergie durch die Abspaltung von Wasser freigesetzt [10] und können in den Prozess zurückgeführt werden. Es bleiben somit bis 66 % des ursprünglichen Brennwertes erhalten [9]. Bei der Inkohlung wird zunächst interzelluläres und danach molekulares Wasser aus der Biomasse abgespalten und dadurch die Kohlenstoffverbindung modifiziert. Das Ergebnis der Biomasse-Inkohlung sind fein verteilte Kohlepartikeln in der Flüssigphase. Dabei wird der Kohlenstoff bis nahe zu 99 % gebunden und der Rest geht in die Flüssigphase über. Die Verwendbarkeit der entstehenden HTC-Produkte ist dabei sehr vielfältig. Sie reicht von der Torf-Herstellung bis zur einfachen Produktion von Humus. [9, 10] Im Rahmen dieser Arbeit soll erstmals untersucht werden, ob durch die Wahl geeigneter Betriebsparameter die Verteilung von Schwermetallen und Nährstoffen zwischen der flüssigen und der festen Phase beeinflusst werden können.

2 Zielsetzung

Somit ergibt sich für diese Abschlussarbeit folgendes Ziel:

Im Rahmen von Laboruntersuchungen wird versucht durch hydrothermale Karbonisierung aus kommunalem Klärschlamm einen für die Landwirtschaft unbedenklichen Bodenhilfsstoff herzustellen, welcher als Langzeitdünger eingesetzt werden kann.

Hierzu werden folgende Untersuchungen angestellt:

- Es wird angestrebt die toxischen Schwermetalle, die sich im Klärschlamm anreichern, in Lösung zu bringen. Dazu soll der Schlamm auf einen pH-Wert von 4 bzw. 10 gebracht und durch HTC umgewandelt werden. Untersucht wird die Löslichkeit folgender Schwermetalle: Blei, Cadmium, Zink, Chrom, Nickel und Kupfer, für die nach der Klärschlammverordnung Grenzwerte festgelegt werden. (Quecksilber wird nicht untersucht, da das verwendete Aufschlussverfahren für den Quecksilber-Aufschluss nicht geeignet ist.)
- Eine Massenbilanz des gesamten Kohlenstoffs (TC) und gesamten Stickstoff (TN) wird aufgestellt. Hier wird der Gehalt dieser Elemente im Ausgangsmaterial, der Teil, welcher in die flüssige Phase übergeht, sowie der Teil, welcher in der Kohle verbleibt, untersucht. Es wird außerdem der Gehalt an den Elemente H, S und O im Ausgangsmaterial sowie in der hergestellten Kohle untersucht.

3 Herstellung von Kohle aus Klärschlamm durch hydrothermale Karbonisierung und Bestimmung der Schwermetallgehalte

3.1 Materialien und Methoden

Für die Herstellung der „Kohlen“ wurde Klärschlamm von vier verschiedene Kläranlagen mit unterschiedlichem Belastungsgrad an Schadstoffen beprobt. Die Kläranlagen haben unterschiedliche Abwasserherkunft und der Klärschlamm wird je nach Reinigungsleistung der Kläranlage auf verschiedenen Wegen weiter verwertet oder entsorgt. Die vollständigen Namen der Kläranlagen werden in dieser Arbeit nicht genannt, sondern als Abkürzungen SD, GO, JK, BK definiert.

Die Klärschlämme SD, GO und JK sind entwässert und weisen einen Trockensubstanzgehalt von mindestens 19 % (siehe *Tabelle 1* unten) auf. Der BK-Klärschlamm besitzt einen Trockensubstanzgehalt von nur 2,2 %. Dieser und der GO-Klärschlamm werden jedoch in der Landwirtschaft und dem Landschaftsbau verwertet, da diese eine geringe Schadstoffbelastung aufweisen bzw. diese befindet sich noch in dem Grenzwertbereich, die nach der Klärschlammverordnung vorgeschrieben wird. Die Klärschlämme SD und JK werden hauptsächlich der Verbrennung zugeführt.

Tabelle 1 – Trockensubstanzgehalt [%] der untersuchten Klärschlammproben

| | Kläranlage SD | Kläranlage GO | Kläranlage JK | Kläranlage BK |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Trockensubstanz- Gehalt [%] | 24,8 | 26,2 | 19,0 | 2,2 |

3.1.1 Einstellung des pH-Wertes

In wässrigen Lösungen können die Spurenmetalle als Ionen, Kolloide, organischer oder anorganischer Komplex oder gebunden an organische Makromoleküle, Kolloide oder Teilchen vorliegen, da die Stabilität der Schwermetallbindung von den Milieubedingungen wie pH-Wert, Redoxpotential, weiteren Mediuminhaltsstoffen und Matrixart abhängt. Im stark sauren sowie stark basischen Milieu nimmt die Löslichkeit der Metalle zu. Bei niedrigen pH-Werten liegen Schwermetalle in ionischer Form vor (z.B. Cu^{2+} , Zn^{2+}) und bei hohen pH-Werten werden lösliche Hydroxokomplexe (z.B. $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$) gebildet. [11]

Aus diesem Grund wurde versucht die in Klärschlamm enthaltenen Metalle bei der Inkohlung durch Variation des pH-Wertes in Lösung zu bringen. Dazu wurde der pH-Wert

des Klärschlammes (siehe Versuche III und IV, *Tabelle 2*, S. 9.) mit 1 M Zitronensäure bzw. 1 M Natriumhydroxid-Lösung auf pH 4 bzw. pH 10 eingestellt.

3.1.2 Durchführung der hydrothermalen Karbonisierung

Die ersten vier Versuche (I bis IV) wurden mit den vier unterschiedlichen kommunalen Klärschlämmen SD, GO, JK und BK (also pro Versuch vier Durchgänge) als Dreifachbestimmung durchgeführt (*Tabelle 2*, S. 9). Wobei der Versuch I zur Erprobung der Arbeitsbedingungen der hydrothermalen Karbonisierung ausgeführt wurde. Dieser wurde mit Klärschlammfrischesubstanz durchgeführt. In den nächsten drei Versuchen (II bis IV) wurde gefriergetrockneter Klärschlamm für die HTC verwendet. Bei den Versuchen I und II wurde die Inkohlung aus Klärschlamm mit bidestilliertem Wasser durchgeführt. Dadurch wird die Fraktionierung der Schwermetalle aber auch der Elemente CNHSO zwischen der künstlich hergestellten Kohle und der Flüssigphase im neutralen Medium im Vergleich zu den Versuchen III und IV untersucht. In diesen beiden Versuchen wurde die künstliche Kohle in sauerem bzw. in alkalischem Medium hergestellt.

Weiterhin liefen zwei weitere Versuche V bis VI, bei denen für die Kohleherstellung nur einer der vier unterschiedlichen Klärschlämme (SD) verwendet wurde. Der SD-Schlamm wurde einer HTC-Behandlung von unterschiedlicher Dauer (6 bis 24 Stunden) und nur einer Einfachbestimmung unterzogen. Hierdurch wird untersucht welchen Einfluss die längere HTC-Behandlung des Schlammes auf die Speicherung der Elementen C, N, H, S und O sowie der Schwermetalle Ni, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr in der produzierten Kohle nimmt.

Nähere Beschreibungen zu den einzelnen Versuchsdurchführungen sind im nachfolgenden Abschnitt (a. bis c., S. 9) zu finden.

Benötigte Geräte (pro Versuchsdurchgang):

- Säureaufschlussbombe mit Teflon-Einsatz (4744 von Parr, USA [*Abbildung 1*, S. 9])
 - o geeignet für Betriebstemperaturen bis 250 °C und bis 124 bar
 - o Fassvolumen von 45 ml; max. Füllvolumen etwa 70 % des Einsatzvolumens
 - o Proben-Einwaage im Verhältnis zu dem zugesetzten bidestillierten Wasser darf ca. 10 % nicht übersteigen
- Hakenschlüssel zum festen Verschließen von Reaktoren (264AC2, Parr, Illinois, USA)
- Trockenschrank mit Umluft (E28, Binder, Deutschland) in einem Geräteschuppen im Freien
- Apparatur für die Vakuumfiltration:
 - o Saugflasche, Nutschen, Gummistopfen, Glasfritten, Glasaufsätze
 - o Glasfaser-Mikrofilter (50 mm GF/A, Whatman, Deutschland)
- Zentrifugenröhrchen (Roth, Deutschland)
- pH-Meter (pH 538, WTW, Weilheim)
- PET-Flasche, 250 ml (verwendet in Versuchen III und IV)



Abbildung 1 - Säureaufschlussbombe mit Teflon-Einsatz (4744 von Parr, USA)

Benötigte Chemikalien:

- 1 M Zitronensäure-Monohydrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 99,5 bis 100,5 % $C_6H_8O_7$, Merck, Deutschland)
- 1 M Natriumhydroxid-Lösung (NaOH, 99 % Reinheit, Merck, Deutschland)
- Bidestilliertes Wasser (Milli-Q, Millipore, Moselheim)

a. Proben-Einwaage

Die Übersicht der durchgeführten Versuche wird in der *Tabelle 2* dargestellt. Die Teflon-Tubes wurden mit entsprechender Menge an Schlamm und bidestilliertem Wasser beladen. Die BK-Schlamm-Einwaage unterscheidet sich bei jedem Versuch von den übrigen Klärschlämmen (SD, GO und JK).

Tabelle 2 – Übersicht der durchgeführten HTC-Versuche

| Versuch | I | II | III | IV | V | VI |
|--------------------------------------|-----------|------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Einwaage an Schlamm (SD-, GO- & JK-) | ø 4 g FS | ø 4,2 g TS | ø 3,8 g TS | ø 4 g TS | 4 g FS (nur SD) | 16,2 g FS (nur SD) |
| Zugabe Bidest | ø 35 ml | ø 35 ml | ø 34 ml | ø 35 ml | 35 ml | 26 ml |
| Einwaage an BK-Schlamm | 34,6 g FS | 2 g TS | 2,1 g TS | 2,1 g TS | - | - |
| Zugabe Bidest (BK) | - | 35 ml | 36 ml | 35 ml | - | - |
| pH-Wert-Einstellung mit | - | - | 1 M Zitronens. (pH-Wert ~ 4) | 1 M NaOH (pH-Wert ~ 10) | - | - |
| HTC-Behandlung | 6 h | 18 h | 18 h | 18 h | 6 h, 12 h, 18 h, 24 h | 6 h, 12 h, 18 h, 24 h |
| Bestimmung | Dreifach | Dreifach | Dreifach | Dreifach | Einfach | Einfach |

Bei den Versuchen III und IV wurde in eine 250 ml PET-Flasche ca. 10 % gefriergetrockneter Klärschlamm aus den SD-, GO- und JK-Kläranlagen eingewogen und die Flasche mit Bidest aufgefüllt. Dies entspricht ungefähr 16 g Trockensubstanz und ca. 150 ml Wasser. Bei dem BK-Klärschlamm wurde die Flasche mit ca. 8 g gefriergetrocknetem Schlamm, also ca. 5 %, und etwa 140 ml Wasser beladen (aus Mangel an Probenvolumen wurde die geringere Konzentration gewählt). Die Mischung wurde gut geschüttelt und der pH-Wert überprüft. Danach wurde ein Volumen von 10 bis 20 ml in Zentrifugenröhrchen als Ausgangsprobe aufgehoben und der Rest mit entsprechender Menge an 1M Zitronensäure im Versuch III bzw. 1 M Natrihydroxyd-Lösung im Versuch IV bis zur Einstellung des pH-Wertes (auf ca. 4 im Versuch III bzw. 10 im Versuch IV) versetzt. Erneut wurden ca. 10 bis 20 ml Probe als C-Ausgangsprobe bzw. NaOH-Ausgangsprobe aufgehoben. Danach wurde eine mit der entsprechenden Menge (*Tabelle 2, S. 9*) an mit Zitronensäure bzw. NaOH versetzte Probe in die Teflon-Einsätze eingewogen.

Die Ausgangsproben wurden zentrifugiert. Die Flüssigphase wurde bei -20 °C gelagert und die feste Phase bei 60 °C getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt.

Mit dieser Verfahrensweise wird gewährleistet, dass die produzierten Kohleproben sowie die Ausgangsmaterialien unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden.

b. Weiterer Verlauf

Der Teflon-Einsatz wurde mit einem Deckel verschlossen und in den Edelstahlreaktor platziert. Dieser wurde mit einem Schraubdeckel per Hand fest zugezogen und mit einem Hakenschlüssel nachgezogen. Die Bomben wurden in einem Trockenschrank platziert und je nach Versuch 6 bis 24 Stunden lang einer Temperatur von 220 °C ausgesetzt. Danach wurden die Reaktoren aus dem Trockenschrank entnommen und bei Umgebungstemperatur abgekühlt. Anschließend konnten die Teflon-Einsätze entnommen werden.

c. Filtration und Lagerung der Proben

Zur Phasentrennung wurde eine Vakuum-Filtration durchgeführt. Hierzu wird eine Nutsche in einen Gummistopfen gesteckt und diese wiederum auf eine Saugflasche eingesetzt. Auf die Nutsche kommen eine Glasfritte, ein Glasfaserfilter und ein Glasaufsatz. Das Ganze wird mit einer Schnellverschlussklammer gesichert.

Nachdem an die Saugflasche ein Unterdruck (6 bis 100 mbar) angelegt war, wurde der Inhalt des Tubes in den Glasaufsatz geschüttet. Die Flüssigphase wurde in Zentrifugenröhrchen aufgefangen, die Masse bestimmt und bei -20 °C gelagert. Die entstandene Kohle wurde anschließend mit etwa 500 ml bidestelliertem Wasser gewaschen, vorsichtig von dem Filter abgetrennt und ebenfalls gewogen. Diese wurde dann bei 60 °C getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt.

3.2 Veränderung von Klärschlamm durch HTC

3.2.1 Absetzbarkeit des Klärschlammes nach der HTC-Behandlung

Das Ergebnis der Inkohlung der Klärschlämme aus den Versuchen I bis VI war eine auf den Tube-Boden als Niederschlag abgesetzte Kohle in der Flüssigphase. Damit wird durch die Behandlung von Klärschlamm durch die HTC eine repräsentative Absetzbarkeit der festen Partikel gewährleistet. Die gleichen Ergebnisse wurden auch im Versuch I mit frischem, nicht entwässerten BK-Klärschlamm (2,2 % TS) erzielt. Dies ist von Vorteil für die problematische Schlammentwässerung, denn die Klärschlämme haben die Fähigkeit große Mengen an Wasser (ungebundenes, Kapillar-, Adsorptions- sowie Innenwasser) zu binden, für deren Entwässerung mechanische und/oder thermische Energie benötigt wird [12].

3.2.2 Beschaffenheit der Kohleproben

Die hergestellten künstlichen Kohlen der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe *Tabelle 2*, S. 9) unterscheiden sich in ihrer Beschaffenheit. Beim Druckerhitzen des Klärschlammes mit reinem Wasser (Versuche I und II sowie V und VI) entsteht eine vollständig homogenisierte, matte und dunkel braune Substanz, die eher dem Humus ähnelt als einer Kohle. Durch Inkohlen des gefriergetrockneten Klärschlammes in alkalischem Medium entsteht eine vom Aussehen dem Inkohlungsprodukt aus Versuchen I und II ähnliche Kohle. Jedoch war diese hart und, wie es sich aus dem Filtriervorgang herausgestellt hat, bezüglich der Partikel sehr verdichtet, sodass das Filtrieren einer Kohleprobe über 1 ½ Stunden dauerte. Im Gegensatz dazu konnten die in sauerem Milieu hergestellte Klärschlammkohlen (Versuch III) innerhalb von ca. 15 min filtriert werden. Diese waren weicher und von der Farbe heller als die Kohlen in Versuchen I und II.

3.2.3 Beschaffenheit der Flüssigphase der Kohle

Die Flüssigphase der Kohle weist eine dunkelbraune bis grüne Farbe auf. In gefriergetrockneter Form ist diese sehr klebrig und stark hygroskopisch, wodurch sie sich, in trockener Form nicht verarbeiten lässt. Je länger die Dauer der Inkohlung, desto klebriger ist die gefriergetrocknete Flüssigphase.

Weiterhin bilden sich in der Flüssigphase trotz der Lagerung im Tiefkühlfach Feststoffpartikel. Nach jedem Auftauen entstehen immer mehr Partikel. Es wird angenommen, dass durch die niedrigen Temperaturen bedingte Fällungsreaktionen oder Oxidationsvorgänge stattfinden. Es können aber auch Stoffwechselprodukte aus mikrobiellem Abbau erzeugt werden. Diese festen Partikel könnten möglicherweise die Schwermetalle adsorbieren, was es zu Analyt-Verlusten führen kann.

3.2.4 Bilanz der Flüssig- und Festphase vor und nach HTC

Die Bilanz der Flüssig- und Festphase vor und nach HTC der Versuche I bis VI ist in der *Tabelle 3* dargestellt. Da bei der Dreifachbestimmung der HTC pro Durchgang immer die gleiche Menge an Klärschlamm und Bidest eingesetzt wurde, werden alle Daten als Mittelwerte dargestellt. Die Streuung der Werte um den Mittelwert beträgt bei der Schlammprobeneinwaage durchschnittlich $\pm 0,02$ g TS, der produzierten Kohleprobe bis $\pm 0,06$ g TS, bei der Gewichtsangabe der Flüssigphase vor der HTC $\pm 0,2$ g und nach der Inkohlung $\pm 0,8$ g. Die Ausbeute besitzt eine Standardabweichung von durchschnittlich 1,5 % und der Massenverlust der Gesamtprobe (Fest- und Flüssigphase) ca. 2 %. Das Gewicht des Teflon-Tubes wurde ohne Deckel aufgenommen.

Tabelle 3 – Menge an Flüssig- und Festphase [g] vor und nach HTC sowie Ausbeute an Kohle und Massenverlust der Gesamtprobe [%]
(Versuchsbedingungen siehe *Tabelle 2*, S. 9)

| Versuch | Probe | vor HTC | | | | nach HTC | | | | |
|---------|---------|-----------|--------------|-------------------|------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | | Einw. [g] | Einw. [g TS] | Zusatz Bidest [g] | Gesamtgewicht Tube [g] | Gesamtgewicht Tube [g] | Flüssig-Phase [g] | Kohle trocken [g] | Ausbeute an Kohle [%] | Verlust an Proben-Masse [%] |
| I | SD | 4,1 | 1,0 | 34,8 | 197,5 | 197,4 | 32,6 | 0,64 | 63,4 | 14,2 |
| | GO | 3,9 | 1,0 | 35,9 | 198,4 | 198,3 | 32,7 | 0,68 | 66,0 | 16,0 |
| | JK | 4,0 | 0,8 | 35,3 | 198,2 | 198,1 | 35,5 | 0,46 | 60,5 | 8,3 |
| | BK | 34,6 | 0,8 | - | 193,5 | 193,3 | 32,1 | 0,46 | 60,5 | 5,6 |
| II | SD | 37,3 | 4,1 | 33,2 | 195,0 | 194,8 | 26,3 | 2,45 | 59,9 | 22,4 |
| | GO | 40,1 | 4,1 | 36,0 | 198,1 | 197,9 | 30,2 | 2,80 | 68,3 | 17,2 |
| | JK | 38,9 | 4,3 | 34,6 | 196,9 | 196,3 | 29,1 | 2,68 | 62,0 | 17,2 |
| | BK | 37,1 | 2,0 | 35,0 | 195,9 | 195,8 | 32,2 | 1,18 | 58,0 | 9,9 |
| III | SD | 37,7 | 3,8 | 34,0 | 195,6 | 195,3 | 27,2 | 2,19 | 58,3 | 21,5 |
| | GO | 36,4 | 3,7 | 32,7 | 195,3 | 195,1 | 27,2 | 2,35 | 64,2 | 18,3 |
| | JK | 39,4 | 4,0 | 35,4 | 198,4 | 198,1 | 30,2 | 2,28 | 57,8 | 16,9 |
| | BK | 38,8 | 2,1 | 36,7 | 197,7 | 197,5 | 33,2 | 1,15 | 54,7 | 11,1 |
| IV | SD | 36,8 | 4,1 | 32,7 | 195,7 | 195,6 | 28,6 | 2,06 | 50,5 | 16,4 |
| | GO | 36,4 | 3,9 | 32,5 | 194,2 | 194,0 | 28,9 | 2,21 | 56,9 | 14,1 |
| | JK | 38,1 | 4,2 | 33,9 | 197,1 | 196,8 | 28,4 | 2,35 | 55,6 | 18,7 |
| | BK | 37,7 | 2,1 | 35,6 | 195,6 | 195,5 | 33,9 | 1,07 | 51,7 | 7,0 |
| V | SD 1 h | 4,04 | 1,00 | 35,33 | 197,1 | 197,1 | 31,04 | - | - | - |
| | SD 6 h | 4,03 | 1,00 | 35,86 | 198,0 | 197,9 | 33,54 | 0,64 | 64,0 | 14,3 |
| | SD 12 h | 4,04 | 1,00 | 35,25 | 197,2 | 197,0 | 33,89 | 0,57 | 56,6 | 12,3 |
| | SD 18 h | 4,04 | 1,00 | 35,46 | 197,4 | 197,3 | 32,22 | 0,59 | 58,6 | 16,9 |
| | SD 24 h | 4,02 | 0,99 | 35,80 | 197,9 | 197,6 | 34,15 | 0,57 | 57,3 | 12,8 |
| VI | SD 6 h | 16,24 | 4,02 | 25,89 | 199,8 | 199,5 | 25,87 | 2,48 | 61,8 | 32,7 |
| | SD 12 h | 16,33 | 4,04 | 25,88 | 200,0 | 199,7 | 27,18 | 2,52 | 62,4 | 29,6 |
| | SD 18 h | 16,26 | 4,02 | 25,91 | 200,2 | 199,9 | 26,16 | 2,52 | 62,5 | 32,0 |
| | SD 24 h | 16,26 | 4,02 | 25,89 | 200,1 | 199,7 | 25,24 | 2,47 | 61,4 | 34,2 |

Das Gewicht des beladenen Teflon-Einsatzes nach der Durchführung der HTC von Klärschlamm blieb nahezu unverändert (siehe *Tabelle 3*). Im Mittel verringerte sich die Masse der Gesamtprobe um ca. 0,2 g. Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass sich

während der HTC im Teflon-Tube in dem freien Raum über der Flüssigkeit Gase bilden, die beim Öffnen des Tubes entweichen. Eine weitere Ursache könnte sein, dass an dem Tube-Deckel Wassertröpfchen haften bleiben, wodurch es zur Verfälschung des Gesamtgewichts des Tubes kommt.

Bei der Phasentrennung „Fest“ von „Flüssig“ kommen Verluste an der Probensubstanz zustande (siehe *Tabelle 3*, S. 12). Diese errechnen sich aus dem Gewicht von dem Tube-Inhalt, also der Gesamtmenge an Probe nach der HTC und den Gewichten von der Flüssigphase und der Kohle, die sich nach der Filtration ergeben. Somit ergibt sich ein Verlust von durchschnittlich 17,5 %, dies entspricht etwa 7 g Proben-Substanz (Fest- und Flüssigphase). Die Ursachen für diese relativ hohen Verluste an Proben-Substanz sind:

- Das Anbacken eines geringen Anteils des hochgradig inkohlten Materials an der Innenseite des Teflon-Tubes.
- Das Vollaugen der Filter und der Fritte in der Vakuumfiltrations-Apparatur mit der Flüssigphase. Hier entstehen bei allen Proben relativ gleiche Verluste.
- Die aufschäumende Konsistenz der Flüssigphase – sobald der angelegte Unterdruck zu groß ist, schäumt die Flüssigkeit auf und quillt aus dem Röhrchen über. Diese Verluste an Flüssigphase sind eher unregelmäßig und verursachen die größten Abweichungen vom realen Probesubstanzvolumen.
- Das nicht vollständige Abtrennen der Festprobe vom Filter – es bleibt etwas von der Kohle daran haften. Hier werden ebenfalls relativ gleiche Verluste erzielt, die sich eher nur geringfügig auf die Probemenge auswirken.

Diese Massen- bzw. Volumenverluste an produzierter Kohle bzw. Flüssigphase werden sich auf weitere Berechnungen (z.B. bei der Aufstellung der Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Massenbilanz, siehe Abschnitt 4.3, S. 33 ff.) auswirken und werden durch die Wiederfindungsrate berücksichtigt.

Die Trockenmasse an Festphase nahm durch die HTC ab (*Tabelle 3*, S. 12). Die Ausbeute beträgt zwischen 51 und 68 %. Dies bedeutet, dass der Klärschlamm bis 49 % an gebundenem Wasser oder auch anderen Komponenten verloren hat. Jedoch muss beachtet werden, dass die Ausbeute mit der fehlerbehafteten Größe nämlich der produzierten Kohlemasse berechnet wurde. Dadurch würde die Ausbeute geringfügig höher ausfallen. Dennoch wird mit der Inkohlung des Schlamms in reinem Wasser höhere Ausbeute von durchschnittlich 62 % erzielt. Bei der HTC im alkalischen Milieu sind es nur etwa 54 % Ausbeute. Die kleinere Ausbeute im Versuch IV resultiert laut den Untersuchungen von Berl et al. (1938) aus dem Alkali-Zusatz. Mit steigender Konzentration an NaOH fällt die Ausbeute, während die Menge an löslichen und flüchtigen Stoffen steigt [13]. NaOH verhindert, dass aus den löslichen Stoffen, die zu Beginn der HTC schon bei 180 °C in die

Flüssigphase übergehen, „Kohlepartikel“ gebildet werden [14]. Im sauren Milieu beträgt die Ausbeute ca. 59 %. Dies hängt damit zusammen, dass die Zitronensäure zu Beginn der HTC, bevor diese selbst modifiziert wird, als Katalysator wirkt, sodass die Reaktion und dadurch die Abbaurrate des Klärschlammes beschleunigt werden. Die Forschungen von Bobleter et. al (1983, 1994) haben ergeben, dass die Hydrolyse der Biomasse in saurem Milieu höher ist als die Inkohlung im Wasser [Zitiert aus Referenz 15].

3.2.5 Veränderung des pH-Wertes durch HTC

Bei den Versuchen II bis IV wurde der pH-Wert des Klärschlamm(-Gemisch)es vor der hydrothermalen Behandlung und danach von der Flüssigphase bestimmt (Tabelle 4). Da beim Erfassen des pH-Wertes je Dreifachbestimmung pro Durchgang fast die gleichen Werte erhalten wurden, wird dieser als Mittelwert angegeben. Die Streuung der Werte um den Mittelwert beträgt höchstens $\pm 0,2$ pH-Einheiten.

Tabelle 4 – gemessene pH-Wert des Klärschlammes sowie der Flüssigphase nach der HTC für die Versuche II bis IV
(Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Probe | Versuch II | | Versuch III | | Versuch IV | |
|-------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| | pH vor HTC | pH nach HTC | pH vor HTC | pH nach HTC | pH vor HTC | pH nach HTC |
| SD | 7,4 | 6,9 | 4,0 | 6,3 | 10,0 | 7,2 |
| GO | 7,4 | 6,7 | 3,9 | 5,8 | 10,1 | 7,4 |
| JK | 8,0 | 6,8 | 4,1 | 6,0 | 10,2 | 7,1 |
| BK | 6,9 | 6,7 | 4,0 | 6,0 | 10,3 | 7,3 |

Im Versuch II hat sich der pH-Wert der Flüssigphase nach der Inkohlung in einem engen Bereich von 6,7 und 6,9 eingeepegelt, obwohl der pH-Wert der Ausgangssubstanzen zwischen 6,9 und 8,0 beträgt. Während des HTC-Verfahrens muss also ein bestimmtes Puffersystem in Kraft treten, das den pH-Wert immer in den neutralen Bereich leitet. Es ist jedoch auffällig, dass sich der pH-Wert nach der HTC bei allen drei Versuchen zwischen 6,0 und 7,4 eingeepegelt hat.

Im Versuch III wurde der pH-Wert des Klärschlammes vor der HTC mit 1 M Zitronensäure auf 4 gebracht. Dieser steigt während des Inkohlungsverfahrens auf durchschnittlich 6. Somit ergibt sich eine pH-Wert-Steigerung um ca. 2 pH-Einheiten. Dadurch besteht der Grund zur Annahme, dass die Kohlenstoffverbindung der Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) durch den Inkohlungs-Prozess ebenfalls modifiziert wurde, so dass ihre saure Eigenschaft nicht mehr bzw. nur eingeschränkt wirken kann. Der Klärschlamm im Versuch IV wurde mit 1 M NaOH auf einen pH-Wert von etwa 10,2 gebracht. Der pH-Wert sinkt jedoch durch die HTC-

Behandlung auf durchschnittlich 7,2. Möglicherweise ist die eingesetzte Menge an Zitronensäure bzw. NaOH nicht ausreichend, um die Pufferkapazität zu halten, sodass diese bei der Inkohlung schnell umgesetzt werden und der pH-Wert wieder neutral wird.

Diese Veränderungen des pH-Wertes wirken sich auf die Untersuchungen der Schwermetalllöslichkeit im Klärschlamm beim HTC-Verfahren erheblich aus. Es besteht also der Grund zur Annahme, dass die Schwermetalle, die nach der Versetzung des Klärschlammes mit Zitronensäure bzw. NaOH in Lösung gehen, durch die pH-Wert-Erhöhung während der HTC von 4 auf 6 im Versuch III bzw. durch die pH-Wert-Absenkung von 10 auf 7,2 im Versuch IV während der Inkohlung möglicherweise von der Festphase wieder adsorbiert werden.

3.3 Bestimmung der Schwermetalle

3.3.1 *Materialien und Methoden*

Zum Aufschließen der durch HTC (siehe Abschnitt 3.1.2, S. 8 ff.) hergestellten Kohle- und der Ausgangsproben wurde auf die Entwicklung eines standardisierten Verfahrens verzichtet und das Verfahren für das Aufschließen von Bodenproben angewandt, das von der Zentralen Serviceabteilung für Anorganische Analytik (SpecLab) am Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena entwickelt wurde. Die Festproben wurden jedoch im Anorganischen Umweltanalytiklabor an der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie Jena aufgeschlossen.

a. Probenvorbereitung und Aufschluss

Vor dem Aufschließen wurden die Kohle- und die Ausgangsproben in Keramikiegel gefüllt und im Muffelofen (M 110, Heraeus Instruments, Deutschland) 16 Stunden bei 450 °C vermuffelt. Damit wird gewährleistet, dass der hohe Kohlenstoffgehalt der künstlichen Kohlen und der Ausgangsproben die Detektion der einzelnen Spurenelemente nicht beeinflusst.

Im Anschluss werden 100 mg der vermuffelten Probe mit 4 ml 30 %-iger HCl, 1 ml 65 %-iger HNO₃ und 0,1 ml 40 %-iger HF (alle drei Chemikalien suprapur, Merck, Deutschland) in den PTFE-Gefäßen versetzt. In den Versuchen II bis IV wurde eine Doppelbestimmung und in Versuchen I, V und VI nur eine Einfachbestimmung durchgeführt. Die Gefäße wurden in den Roter mit 40 Positionen eingesetzt und anschließend in der Mikrowelle (Mars 5 express, CEM Corporation, USA) mittels des Druckaufschlussverfahrens 45 min bei zw. 170 bis 200 °C und 1600 Watt aufgeschlossen. Die wässrige Probe wurde während des Überführens in einen 50 ml Maßkolben filtriert (mit ø 70 mm S&S Faltenfilter, Schleicher & Schüll GmbH,

Deutschland). Danach wurde der Maßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt. Es wurden zwei Verfahrensblindwerte und zwei Standardproben (Montana Soil [Cd 21,8 mg/kg, Zn 6,95 g/kg, Cu 2,95 g/kg, Ni 14,3 mg/kg, Pb 5,53 g/kg], NIST[®], USA) pro Durchgang mitgeführt.

Die flüssigen Ausgangsproben und die Flüssigphase der Kohle werden mit einem Rundfilter (70 mm, 589/2, Whatman, Deutschland) filtriert, im Verhältnis 2 : 5 mit Bidest verdünnt und mit 65 %-iger HNO₃ auf einen pH-Wert von 1,5 gebracht.

Durch die Ansäuerung der Flüssigproben mit Salpetersäure wurden braune Flocken ausgefällt, weshalb die Proben erneut filtriert wurden. Es ist möglich, dass es sich hier um säureunlöslichen Huminstoffe handelt, die die Schwermetall-Ionen komplexieren und durch das Abfiltrieren mit den Fällungsprodukten aus der Flüssigprobe abgetragen wurden. Dadurch wird die Auswertung der Schwermetall-Konzentration in der Flüssigphase erschwert.

b. Analyse der Spurenelemente

Die Schwermetalle Cadmium, Zink, Kupfer, Nickel, Chrom und Blei werden mit Hilfe von optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, XSeriesII, ThermoFisher Scientific, Deutschland) analysiert. Es wird eine Vierfachbestimmung jeder Probe durchgeführt.

Die Flüssigproben werden über ein Zerstäubersystem mit Argon als Trägergas als Aerosol über das Injektionsrohr in die Fackel, in der ein Plasma aus Argon erzeugt wird, transportiert. Um eine Überhitzung des Fackelmaterials im Bereich der Induktionsspule zu vermeiden, wird ein Argonstrom hoher Flussrate eingespeist. Im Plasma wird das Probenaerosol bei etwa 5000 °C verdampft und ionisiert. Danach werden die Ionen durch die Blenden Sampler und Skimmer in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt. Durch die Ionenoptik wird der Ionen-Strom eingefangen, gebündelt und als feiner Strahl in Richtung des Massenspektrometers geleitet und dort in Ionen unterschiedlicher Masse getrennt. [16] Die Ionen, die durch den Massenfilter gelangt sind, werden vom Photomultiplier-Detektor registriert.

Betriebskenngrößen der ICP-MS:

| | |
|------------------------------|---|
| Leistung: | 1400 W |
| Zerstäubertgasstrom: | 0,94 l/min |
| Außerer Gasstrom: | 14,0 l/min |
| Hilfsgasstrom: | 0,7 l/min |
| Gasstrom in Kollisionszelle: | 4,2 ml/min (8 % H ₂ , 92 % He) |

3.3.2 Auswertung der Messergebnisse

Die Messergebnisse der Untersuchung der Schwermetalle Ni, Cu, Zn, Cd, Pb und Cr der einzelnen Versuche I bis VI sind im Anhang A1, *Tabellen 15 bis 17* (ab S. 44) zu finden.

a. Präzision und Richtigkeit der Messwerte

In Versuchen II bis IV wurden Festproben sowie die Ausgangssubstanz zweimal aufgeschlossen, nur drei Proben aus diesen Versuchen wurden einer Vierfachbestimmung unterzogen (*Tabelle 5*). Hierdurch wird die Präzision des Aufschlußverfahrens überprüft.

Tabelle 5 – berechnete Mittelwert aus der Vierfachbestimmung der Schwermetallmessung sowie die relative Standardabweichung [%]

(Bedingungen der Versuchsdurchführung III und IV siehe Tabelle 2, S. 9)

| Probe | Ni | | Cu | | Zn | | Cd | | Pb | | Cr | |
|---------------------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|------------------|------------|
| | Gehalt [µg/g] | STD [%] | Gehalt [mg/g] | STD [%] | Gehalt [mg/g] | STD [%] | Gehalt [µg/g] | STD [%] | Gehalt [µg/g] | STD [%] | Gehalt [µg/g] | STD [%] |
| Versuch III - SD-Kohle | 106,49 | 2,69 | 1,24 | 1,84 | 4,22 | 4,69 | 4,53 | 4,33 | 146,12 | 3,96 | 233,03 | 20,87 |
| Versuch III - GO-Kohle | 72,90 | 3,07 | 0,34 | 2,05 | 1,78 | 5,21 | 2,04 | 4,38 | 112,39 | 1,63 | 152,12 | 18,44 |
| Versuch IV - GO-Kohle | 68,48 | 2,14 | 0,32 | 2,16 | 1,68 | 4,57 | 1,92 | 5,10 | 109,33 | 0,73 | 131,52 | 24,88 |

Somit ergibt sich für alle Schwermetalle außer Chrom eine annehmbare Wiederholbarkeit des Aufschlußverfahrens. Bei Chrom beträgt die relative Standardabweichung selbst bei einer Vierfachbestimmung über 18 %. Die Bestimmung von Cr ist störungsanfällig, da die Detektion durch Interferenzen von in der Probe enthaltenem Kohlenstoff und durch Chlorid-Ionen gestört wird. Um diese Problematik zu unterbinden, wurde nur Cr mit der Kollisionszelle gemessen. Um weitere Interferenzen einschätzen zu können, müsste die komplette Matrixzusammensetzung bekannt sein. Da dieses Element aber trotz der separaten Messung so eine große Varianz aufweist, wird Chrom von weiteren Auswertungen ausgeschlossen. Bei allen anderen Schwermetallen beträgt die Standardabweichung unter 6 %.

Bei der Doppelbestimmung der Elemente Ni, Cu, Zn, Cd und Pb treten nur bei einzelnen Proben höhere Standardabweichungen als zulässig auf und betragen bis höchstens 11,5 % (siehe Anhang A1, *Tabellen 15 bis 17*, S. 44 ff.).

Da bei den Versuchen I, V und VI nur eine Einfachbestimmung durchgeführt wurde und von der Flüssigphase der Kohle sowie des Schlammes nur eine Probe vorhanden ist, wird die relative Standardabweichung angegeben, die nur die Präzision des Messverfahrens beurteilt. Diese beträgt nur bei der Cd-Bestimmung der Festproben der BK-Kohle knapp über 6 %. Bei den Flüssigproben beträgt die Abweichung ebenfalls nur bei der Cd-Bestimmung bis ca.

30 %. Als Ursache dafür wäre anzunehmen, dass die Cd-Konzentration bei den meisten Proben, bei denen Cd quantitativ detektiert wurde, knapp über der Nachweisgrenze (0,1 µg/l) liegt. Aus diesem Grund wird dieses Bestimmungselement in den Flüssigproben in der Auswertung nicht betrachtet.

Um die Richtigkeit des Aufschlußverfahrens beurteilen zu können, wurden pro Durchgang jeweils zwei Standardproben (Montana Soil) mitgeführt. Aus diesen vier Proben wurde ein Mittelwert gebildet und mit der Soll-Konzentration verglichen (*Tabelle 6*).

Tabelle 6 – berechneter Ist-Mittelwert des Standards „Montana Soil“ aus der Vierfachbestimmung der Schwermetall-Analyse und die abs.STD, die angegebene Soll-Konzentration und die zulässige abs.STD sowie die errechnete Abweichung vom Soll-Wert (Richtigkeit) [%]

| Montana Soil | Ni [µg/g] | | Cu [mg/g] | | Zn [mg/g] | | Cd [µg/g] | | Pb [mg/g] | |
|-----------------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| | Gehalt | STD | Gehalt | STD | Gehalt | STD | Gehalt | STD | Gehalt | STD |
| Soll-Konz. | 14,3 | 1,0 | 2,95 | 0,01 | 6,95 | 0,09 | 21,8 | 0,2 | 5,53 | 0,08 |
| Ist-Konz. | 12,74 | 0,53 | 3,05 | 0,07 | 7,56 | 0,24 | 20,07 | 0,72 | 5,44 | 0,16 |
| Richtigkeit [%] | 10,9 | | 3,3 | | 8,7 | | 7,9 | | 1,7 | |

Bei der Ni-, Cd- und Pb-Analyse wurde eine Unterbestimmung erzielt, während bei der Bestimmung der Elemente Cu und Zn höhere Konzentrationen detektiert wurden. Die Abweichung der Ist-Konzentration vom Soll-Wert beträgt zwischen 1,7 bis 10,9 %. Jedoch weist die Cu- sowie die Pb-Bestimmung die kleinsten Abweichungen vom Soll-Wert. Die Streuung der Messwerte um den Mittelwert liegt bei allen Elementen unter 4,2 %. Daraus resultiert, dass das Aufschluss- sowie das Messverfahren reproduzierbare Messergebnisse liefern.

Die Richtigkeit der Kalibrierung des Messgerätes wird mit Standardreferenzmaterialien überprüft. Interferenzen, die zusätzlich in den Proben durch die Matrix auftreten, lassen sich dadurch aber nicht erkennen.

b. Fehlerbetrachtung der Messwerte

Bei der Betrachtung der Messwerte aus der Schwermetall-Analyse (siehe Anhang A1, *Tabellen 15 bis 17*, S. 44 ff.) der aufgeschlossenen Festproben und der filtrierten und angesäuerten Flüssigproben wird beobachtet, dass der Gehalt an den untersuchten Schwermetallen nach der Inkohlung von Klärschlamm sowohl in der Fest- als auch in der Flüssigphase im Vergleich zu der Ausgangssubstanz abnimmt. In der Kohle beträgt die Abnahme bis zu 15 % und in der Flüssigphase der Kohle bis 76 % (*Tabelle 7*, S. 19). Dieses Phänomen entspricht nicht der Realität, denn die Schwermetalle können nicht aus beiden

Phasen gleichzeitig entfernt werden, da diese nicht flüchtig sind. Es müssen also Analytverluste in der Probenaufbereitung aufgetreten sein. Als Erklärung könnte gelten, dass die während der Inkohlung in Lösung gegangenen Schwermetalle bei der Lagerung der Flüssigphase an den Feststoffpartikeln (siehe Abschnitt 3.2.3, S. 11) oder an den durch Salpetersäure ausgefällten Huminstoffen (siehe Abschnitt 3.3.1 a., S. 16) adsorbieren, sodass diese bei der Filtration für die Messung am ICP aus der Flüssigphase abgetragen werden. Diese Annahme könnte Bestätigung finden, wenn der Filterkuchen der Flüssigphase vor und nach der Ansäuerung aufgeschlossen und auf die Metalle untersucht wird. Die eventuellen Analytverluste könnten jedoch vermieden werden, indem die Schwermetallanalyse gleich nach der HTC-Behandlung des Schlammes und der Phasentrennung erfolgen würde, sodass die Flüssigphase nicht filtriert und angesäuert werden müsste.

Es wird außerdem beobachtet, dass mit längerer HTC-Dauer der Gehalt an den Metallen in der Flüssigphase mehr verringert wird. Es führt zur Annahme, dass mit längerer Inkohlung mehr von den Spurenmetall adsorbierenden Verbindungen erzeugt werden, die bei der Phasentrennung in löslicher Form vorliegen und erst während der Lagerung im Tiefkühlfach bzw. Ansäuerung ausgefällt werden. Jedoch wird auch die Messanalyse der Schwermetalle durch den hohen Kohlenstoff-Gehalt der Flüssigphase der Kohle bedingt beeinflusst, sodass die Detektion der Elemente interferiert wird.

*Tabelle 7 – durchschnittliche Abnahme der Schwermetall-Konzentration in der Kohle und in der Flüssigphase im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%]
(Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)*

| Versuch | Probe | Ø Abnahme [%] | |
|---------|----------------------|---------------|--------------|
| | | Festphase | Flüssigphase |
| I | Kohle 6 h (4 g FS) | 13 | 24 |
| II | Kohle 18 h (4 g TS) | 11 | 73 |
| III | Kohle 18 h (4 g TS) | 6 | 13 |
| IV | Kohle 18 h (4 g TS) | 12 | 29 |
| V | Kohle 1 h (4 g FS) | | -20 |
| | Kohle 6 h (4 g FS) | 14 | 40 |
| | Kohle 12 h (4 g FS) | 13 | 45 |
| | Kohle 18 h (4 g FS) | 12 | 56 |
| | Kohle 24 h (4 g FS) | 9 | 76 |
| VI | Kohle 6 h (16 g FS) | 1 | 6 |
| | Kohle 12 h (16 g FS) | 8 | 24 |
| | Kohle 18 h (16 g FS) | 10 | 40 |
| | Kohle 24 h (16 g FS) | 15 | 53 |

Es ist jedoch auch zu beobachten, dass nach dem Zusatz von Zitronensäure die Schwermetall-Konzentration nicht nur im Schlamm um bis zu 18 % sondern auch in der

Flüssigphase noch vor der HTC dramatisch ansteigt. Es kann also angenommen werden, dass den Proben mit der Chemikalie, auch wenn diese einen Reinheitsgrad von 99,5 % (Schwermetalle ≤ 10 ppm – Pb ≤ 2 ppm, Cu ≤ 5 ppm) aufweist, bestimmte Konzentration an Schwermetallen zugesetzt wird. Diese beträgt aber nur ca. 1,26 $\mu\text{g/g}$ Schlamm-Wasser-Gemisch und ist damit weit niedriger als die errechnete Konzentrations-Erhöhung. Nur bei dem Element Zink nimmt der Gehalt nach dem Zusatz von Zitronensäure um durchschnittlich 0,57 mg/g Schlamm und sogar 10 mg/l Flüssigphase zu. Also stellt sich heraus, dass die Kontamination durch andere Ursachen bedingt ist.

Es muss also festgestellt werden, dass die Schwermetall-Konzentrationen in den Flüssigproben keine zuverlässigen Daten liefern, sodass diese in der Auswertung nicht berücksichtigt werden können.

c. Abhängigkeit der Schwermetall-Konzentration vom pH-Wert

Nach der Absenkung des pH-Wertes des Klärschlamm-Wasser-Gemisches auf 4 reichern sich die Schwermetalle zu durchschnittlich 18 % im Klärschlamm an und durch Erhöhung des pH-Wertes auf 10,2 gehen diese zu 10 % in Lösung (siehe *Tabelle 8*, S. 21; *Abbildungen 3* und *4*, S. 22). Bei der Inkohlung wird der pH-Wert jedoch wieder in den neutralen Bereich zwischen pH 6 und 7,4 geleitet. Im alkalischen Medium nimmt der Gehalt im Vergleich zu der Ausgangssubstanz um durchschnittlich 13 % ab. Jedoch wird Kupfer zu einem geringen Teil (~ 1 %) von der Kohle wieder adsorbiert. Der Gehalt an den Schwermetallen sinkt im Vergleich zu der Ausgangssubstanz nach der Inkohlung des Schlammes im sauren Milieu um 6 %. Jedoch ist dieser um durchschnittlich 5 % höher als die Konzentration in der Kohle, welche im neutralen Milieu unter Druck erhitzt wurde, denn im neutralen Bereich nimmt die Konzentration um etwa 11 % ab. Dies könnte mit der Kontamination des Klärschlammes bei der Ansäuerung mit Zitronensäure zusammen hängen. Da die Konzentration an den Schwermetallen im Schlamm durch die Zugabe von Zitronensäure erhöht wird, so wird diese während der HTC um durchschnittlich 12 % verringert und ist somit vergleichbar mit den Versuchen II und IV.

Tabelle 8 – durchschnittliche Änderung der Schwermetall-Konzentration in der Kohle und im Schlamm nach der Zugabe von Zitronensäure bzw. NaOH im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%] der Versuche II bis IV
 [(-) Abnahme; (+) Zunahme] (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | ø Änderung der Schwermetall-Konzentration der Festproben [%] | | | | | |
|---------|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|--------------|
| | | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb | alle Metalle |
| II | Kohle | -11,1 | -12,3 | -8,3 | -11,9 | -13,4 | -11 |
| III | Kohle | -6,7 | -7,1 | -5,6 | -2,1 | -7,0 | -6 |
| | Schlamm + Zitronens. | +5,8 | +23,5 | +15,7 | +24,1 | +19,5 | +18 |
| IV | Kohle | -11,0 | -12,9 | -9,8 | -12,4 | -13,1 | -12 |
| | Schlamm + NaOH | -10,0 | -13,8 | -6,8 | -10,0 | -9,7 | -10 |

Bei der Untersuchung der Schwermetallanreicherung in der Kohle in Abhängigkeit vom pH-Wert wird beobachtet, dass die Elemente Kupfer (*Abbildung 2 b.*, S. 22) und Zink (*Abbildung 2 c.*, S. 22) in der im basischen Medium hergestellten Kohle geringfügig weniger in der Kohle adsorbiert werden als in der „neutralen“ Kohle. Bei Zink unterscheiden sich die Kohlen der Versuche II bis IV durch die pH-Wert-Varianz im Vergleich zu anderen Schwermetallen minimal. Dies ist vor allem an den SD- und GO-Kohlen sichtbar (*Abbildung 2 c.*, S. 22). Die Erhöhung der Nickel-Konzentration in dem mit Zitronensäure versetzten Klärschlamm ist gegenüber anderen Spurenmetallen geringer, was besonders an den BK- und GO-Schlämmen erkennbar ist (*Abbildung 2 a.*, S. 22). Beim GO-Schlamm ist die Erhöhung aber auch die Verringerung der Konzentration an allen untersuchten Metallen nach der Zugabe von Zitronensäure bzw. NaOH allgemein niedriger als bei anderen Schlämmen, was daran liegen könnte, dass der Schwermetall-Gehalt im GO-Schlamm am geringsten ist (*Abbildungen 2 und 3*, S. 22).

Es wird jedoch festgestellt, dass die Variation des pH-Wertes keine großen Änderungen in der Schwermetall-Konzentration der produzierten Kohle hervorruft. Die Abnahme an den Spurenmetallen in der Kohle beträgt durchschnittlich 12 %. Außerdem ist für die pH-Wert-Einstellung ein enorm hoher Verbrauch an Chemikalien notwendig. Dieser beläuft sich auf ca. 10 bis 12 ml 1 M Zitronensäure sowie 6 bis 12 ml 1 M NaOH auf 200 g Klärschlamm-Wasser-Gemisch bei einem 10 %-igen (SD-, GO- und JK-Schlamm) bzw. 5 %-igen TS-Gehalt (BK-Schlamm). Dadurch ergibt sich bei einer Tonne Klärschlamm ein Verbrauch von ca. 50 l Zitronensäure (5 bis 6 %) und etwa 45 l NaOH (3 bis 6 %).

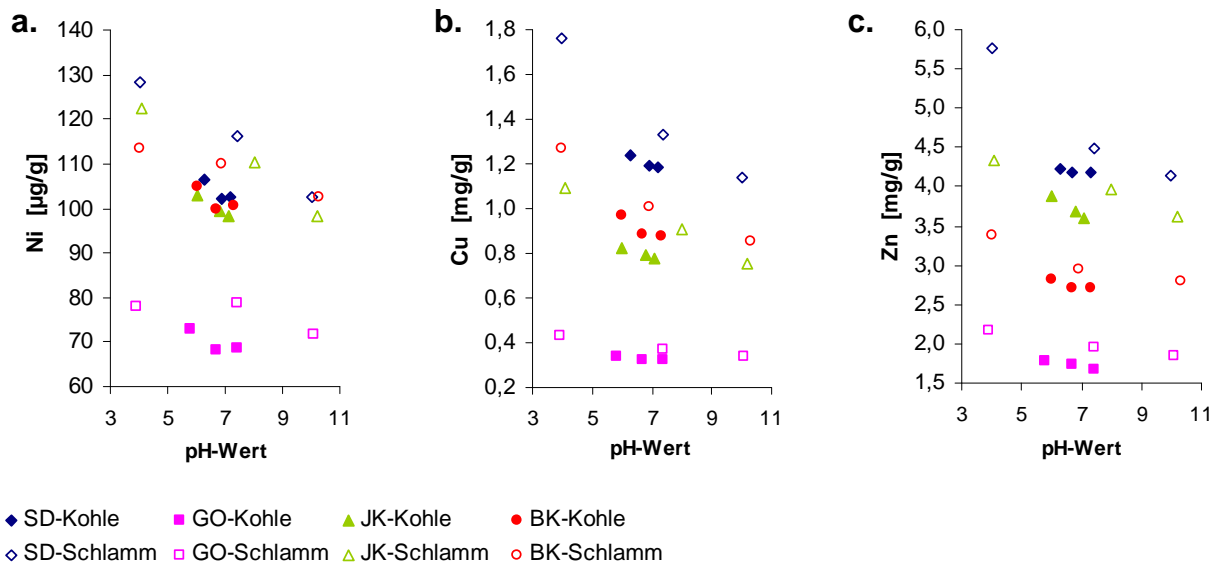


Abbildung 2 – Gehalt an a. Ni [$\mu\text{g/g}$], b. Cu [mg/g], c. Zn [mg/g] in Kohle & Klärschlamm in Abhängigkeit vom pH-Wert

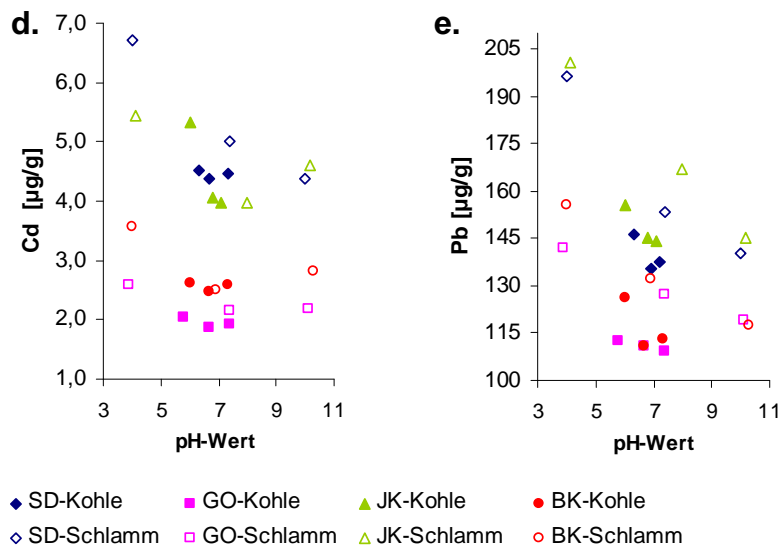


Abbildung 3 – Gehalt an d. Cd, e. Pb [$\mu\text{g/g}$] in Kohle & Klärschlamm in Abhängigkeit vom pH-Wert

d. Abhängigkeit der Schwermetall-Konzentration von der Dauer der HTC

Die Schwermetall-Konzentration in der Kohle nimmt im Vergleich zu der Ausgangssubstanz um durchschnittlich 11 % ab (siehe *Tabelle 9*, S. 23). Dabei steigt die Konzentration in der Kohle im Versuch V (1 g TS HTC-Einwaage) mit längerer Inkohlung (nach 6 h bis 24 h von 86 % bis 91 %). Es kann also festgestellt werden, dass die Schwermetalle zu Beginn der HTC in Lösung gehen und mit längerer Inkohlung wieder adsorbiert werden (*Abbildung 4 a.*, S. 23). Dabei scheint die Löslichkeit von Nickel nach 6 Stunden am höchsten (24 % Ni) und die von Zink am niedrigsten (6 % Zn) zu sein. Im Versuch VI (4 g TS HTC-Einwaage) werden

nach 6 Stunden HTC die Schwermetalle in Lösung freigesetzt und nach 12 Stunden werden diese in der Kohle wieder angereichert. Jedoch verringert sich die Konzentration an den Spurenmetallen mit weiterer Inkohlung. Dabei ist die Abnahme an Nickel (18 %) zu Beginn der HTC und an Cadmium (20 %) nach 24 Stunden am höchsten (*Abbildung 4 b.*). Die Konzentration an Blei nimmt sogar nach 6 Stunden in der Kohle um 43 % zu. Dadurch ergibt sich die durchschnittliche Abnahme an Schwermetallen in der Kohle von 1 % (*Tabelle 9*). Der Wert der Blei-Konzentration nach 6-stündiger Inkohlung kann also als Ausreißer angesehen werden und wird aus diesem Grund in der *Abbildung 4 b.* nicht dargestellt.

Tabelle 9 – durchschnittliche Änderung der Schwermetall-Konzentration in der Kohle und im Schlamm im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%] der Versuche I & II und V & VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Ø Abnahme der Schwermetall-Konzentration der Festproben [%] | | | | | |
|---------|---------------------|---|------|------|------|-------|--------------|
| | | Ni | Cu | Zn | Cd | Pb | alle Metalle |
| I | Kohle 6 h (1 g TS) | 14,3 | 14,5 | 10,2 | 14,8 | 13,3 | 13 |
| II | Kohle 18 h (4 g TS) | 11,1 | 12,3 | 8,3 | 11,9 | 13,4 | 11 |
| V | Kohle 6 h (1 g TS) | 24,4 | 13,2 | 6,3 | 13,9 | 12,6 | 14 |
| | Kohle 12 h (1 g TS) | 18,4 | 10,3 | 5,7 | 15,9 | 14,7 | 13 |
| | Kohle 18 h (1 g TS) | 18,3 | 11,1 | 5,6 | 13,1 | 14,0 | 12 |
| | Kohle 24 h (1 g TS) | 12,2 | 8,8 | 2,3 | 13,4 | 7,9 | 9 |
| VI | Kohle 6 h (4 g TS) | 18,0 | 10,9 | 5,4 | 12,7 | -43,1 | 1 |
| | Kohle 12 h (4 g TS) | 7,4 | 8,6 | 2,1 | 10,8 | 9,6 | 8 |
| | Kohle 18 h (4 g TS) | 10,6 | 8,2 | 3,1 | 14,7 | 12,0 | 10 |
| | Kohle 24 h (4 g TS) | 13,0 | 13,9 | 15,4 | 20,5 | 11,4 | 15 |

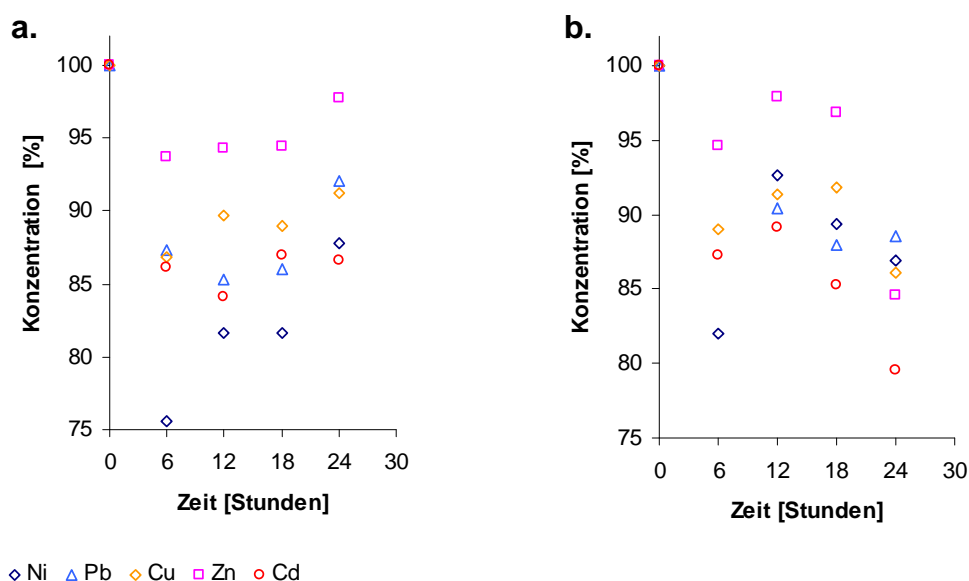


Abbildung 4 – Schwermetall-Gehalt [%] in den Kohlen im Vergleich zum Ausgangsmaterial (100 % bei 0 h) in Abhängigkeit von der Zeit [h]; a. Versuch V, b. Versuch VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

Diese relativ großen Schwankungen der Spurenmetall-Konzentration werden dadurch begründet, dass der Schlamm trotz der weitgehenden Vermengung vor dem Einsatz für die Inkohlung keine homogene Substanz darstellt, so dass bei einer Einfachbestimmung des HTC- sowie Aufschlußverfahrens keine genauen Werte in der Schwermetall-Bestimmung erzielt werden können.

Es kann aber angenommen werden, dass mit höherem Schlamm-Wasser-Verhältnis und längerer Inkohlung weniger Schwermetall in der Kohle gespeichert wird. Dies ist an den Versuchen I und II erkennbar, denn im Versuch II (4 g TS HTC-Einwaage) werden nach 18 Stunden 2 bis 3 % weniger Ni, Cu, Zn und Cd als nach 6 Stunden im Versuch I (1 g TS HTC-Einwaage) in der Kohle gespeichert (*Tabelle 9*). Nur die Konzentration an Pb bleibt unverändert. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, dass hier in der Kohleherstellung eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde. Dadurch wurden genaue Werte erzielt.

Ausgehend vom Ursprungsgehalt kann die Schwermetall-Konzentration im Klärschlamm nach der HTC-Behandlung um maximal 15 % verringert werden. Es ist jedoch zu beachten, dass die Schwermetall-Abnahme in der Kohle auf den Gehalt im eingesetzten Ausgangsmaterial bezogen wird und die Ausbeute an Kohle durchschnittlich 60 % beträgt. Wenn also der Gehalt an Metallen auf 1 g eingesetzten Schlamm und 0,6 g hergestellten Kohle bezogen wird, ergibt sich eine Abnahme von bis zu 55 %. So müssten sich die 55 % Schwermetalle in der Flüssigphase anreichern.

4 Bestimmung der Elemente C, N, H, S und O zur Aufstellung der Massenbilanz

Die produzierten Kohleproben sowie die Ausgangssubstanzen wurden einer Elementaranalyse unterzogen. Es wurden die Elemente C, N, H, S und O bestimmt. Weiterhin wurden in der Flüssigphase der Kohle sowie in den flüssigen Ausgangssubstanzen der gesamte organische und anorganische Kohlenstoff (TC) sowie der gesamte organische und anorganische Stickstoff (TN) gemessen. Diese Analysen wurden von der Abteilung „Routine Messungen und Analyse“ (AG RoMA) sowie durch die „Zentrale Serviceabteilung Stabile Isotope“ (IsoLab) am Max-Planck-Institut für Biogeochemie in Jena ausgeführt.

4.1 Material und Methoden

a. CNHS-Messung

Die Kohleproben und der Ausgangsklärschlamm wurden vor dem Einwiegen in Zinnschiffchen 24 Stunden bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Einwaage der beiden Substanzen betrug 10 mg mit jeweils 60 mg des Katalysators Wolfram(III)-oxid (Merck, Deutschland). Das Wolfram(III)-oxid dient der vollständigen Verbrennung von Schwefel sowie der Entfernung von Alkali- und Erdalkalielelementen. Die Zinnschiffchen wurden mit Hilfe einer Stanzvorrichtung luftdicht verpackt. Die vorbereiteten Proben (Dreifachbestimmung) wurden mittels des Elementaranalysators vario EL II (elementar, Deutschland) katalytisch unter Sauerstoffzufuhr und bei einer Temperatur von 1150 °C verbrannt. Die Verbrennungsgase werden im Reduktionsrohr von störenden Komponenten wie überflüssigen Sauerstoff, der bei der Verbrennung entsteht, und Halogenen gereinigt. Schwefel und Stickoxide werden dabei am metallischen Kupfer zu SO₂ und N₂ reduziert. Im Anschluss erfolgt die Messung, in dem die Reaktionsprodukte CO₂, H₂, N₂ und SO₂ mittels spezifischen Adsorptionssäulen von einander getrennt und nacheinander mit Hilfe des Wärmeleitfähigkeitsdetektors detektiert werden. Der absolute Elementgehalt kann dann über die Kalibrationskurve errechnet werden. Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgt durch das Messen der Standards „T100“ Buchenlaub (50,30 % C; 2,629 % N; 6,335 % H; 0,269 % S, Merck, Deutschland) und Sulfanilsäure C₆H₇NO₃S (41,61 % C; 8,09 % N; 4,07 % H; 18,51 % S, Merck, Deutschland) und durch die Bildung des Tagesfaktors. Dieser wird nach jeweils 20 Proben bestimmt, um eine mögliche Drift zu korrigieren. Der Nulllinien-Abgleich erfolgt mit reinem Sauerstoff, der auch zur Verbrennung der Proben verwendet wird. Als Trägergas diente reines Helium.

b. Sauerstoffmessung

Für die Sauerstoffmessung wurde aus der Dreifachbestimmung der Kohleproben eine Mischprobe hergestellt. Die homogenisierte Kohleprobe sowie die Ausgangssubstanz wurden in Silberkapseln eingewogen, nachdem sie 24 Stunden bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet wurden. Die Einwaage der Proben betrug zwischen 1,3 und 1,4 mg (Doppelbestimmung). Diese wurden über einen automatischen Probengeber in den Pyrolyseofen HTO (HEKAtech, Deutschland) gegeben unter Sauerstoffausschluss bei Temperaturen bis 1300 °C verbrannt. Die organische Probe wird dabei zu H₂ und CO umgesetzt und gaschromatographisch bei 75 °C aufgetrennt. Helium diente als Trägergas (100 ml/min). Der Sauerstoff wurde als stabiles Isotop ¹⁸O (in ‰) mittels eines Isotopenverhältnis-Massenspektrometers Delta^{plus}XL (Thermo Quest, Finnigan MAT GmbH, Deutschland) bestimmt.

Es wurden drei verschiedene Standards wie Benzoesäure (C₇H₆O₂ [26,20 % O]), 3,5-Dimethoxy-Benzoesäure (C₉H₁₀O₄ [35,13 % O]) und 3,4,5-Trimethoxy-Benzoesäure (C₁₀H₁₂O₅ [37,70 % O]) für die Kalibrierung verwendet. Pro Messesequenz werden 24 Kontrollstandards und 24 Proben gemessen. Mit Hilfe der Isotopenverhältnisse werden dann die Sauerstoffkonzentrationen der gemessenen Proben mittels einer Software berechnet. Nach der Quantifizierung werden die Rohdaten auf Linearität, Drift und Offset korrigiert. Die Präzision des Messgerätes für die verwendeten Standards liegt bei 0,2 bis 0,3 ‰.

c. Gesamtkohlenstoff TC

Die Flüssigphase der Kohle sowie die flüssigen Ausgangssubstanzen wurden je nach erwarteter C-Konzentration 1:100 oder 1:200 in einem 50 ml Maßkolben verdünnt und in für die TC-Messung vorgesehenen Gläser überführt. Die Messung erfolgte mit dem high TOC-Messgerät (elementar, Deutschland). Mit Hilfe eines Autosamplers wurde die Flüssigprobe in einen Sparger injiziert. Hier wird die Probe mit 0,8 %-iger Salzsäure (aus 32 %-igen HCl, Merck, Deutschland) angesäuert. Der anorganische Kohlenstoff (TIC) wird somit in Form von CO₂ ausgetrieben und der Elementanteil mit Hilfe eines Infrarot-Detektors bestimmt. Danach wird die Probe im Verbrennungsrohr bei 1050 °C verbrannt. Das dabei entstehende CO₂ wird im Reaktionsgasstrom zum IR-Detektor geleitet. Über eine Kalibrationskurve kann der Anteil des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) quantifiziert werden. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgt mittels Faktorbestimmung der Standards bekannter Konzentrationen (10 mg/L und 50 mg/L TOC/TIC). Nach diesem Faktor werden die gemessenen Werte korrigiert. Bei jeder Messung werden zusätzlich Kontrollstandards (10 mg/L TOC und 15 mg/L TIC) mitgeführt.

Betriebskenngrößen des high TOC:

| | |
|---------------------|--|
| Druck: | 0,65 bar |
| Durchfluss: | 200 ml/min TOC; 240 ml/min TIC |
| Arbeitsbereich: | 0,5 ... 150 mg/L TOC; 0,5 ... 150 mg/L TIC |
| Standardabweichung: | ≤ 5 % (bei Test-Substanzen $\beta \geq 10$ mg/L C) |
| Bestimmungsgrenze: | 0,50 mg/L TOC; 0,25 mg/L TIC |

d. Gesamtstickstoff TN

Die Flüssigphase der Kohle sowie die Ausgangssubstanzen wurden 1:100 bzw. 1:200 in 50 ml Maßkolben verdünnt und in 5 ml Vials (G4, CS GmbH, Deutschland) überführt. In der darin enthaltenen Probemenge wurde mit Hilfe des Mitsubishi TN-100 (a1 envirotech, Deutschland) der gesamte Stickstoff, d.h. gebundener Stickstoff in Nitrat und Ammonium sowie organischer Stickstoff, bestimmt. Die Proben werden mittels Autosampler (ASC 150L, Mitsubishi Chemical Corporation, Japan) in das Verbrennungsrohr, welcher einen Platinkatalysator beinhaltet, injiziert und unter Anwesenheit von Sauerstoff bei 800 °C zu NO verbrannt. Der Nachweis von NO mit O₃ erfolgt durch die Chemilumineszenz-Methode. Die Strahlungsemission wird in einem Bereich von 600 bis 3000 nm gemessen, wobei das Intensitätsmaximum bei ca. 1200 nm liegt. Die Kalibrierung des Messgerätes erfolgt in den Bereichen von 2 bis 20 ppm oder von 10 bis 100 ppm sowie mittels eines Mischstandards, für deren Herstellung Kaliumnitrat (KNO₃) und Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) in einem Verhältnis von 1 : 1 verwendet werden.

4.2 Auswertung der Messwerte

Die Messwerte aus der Bestimmung der Elemente C, N, H, S und O der hergestellten Kohlen sowie der Ausgangssubstanzen und des gesamten Kohlenstoffs sowie Stickstoffs der Flüssigphase der Kohle aller HTC-Versuche (I bis VI) sind im Anhang A2, *Tabellen 18 bis 21* (S. 47 ff.) zu finden.

4.2.1 Präzision und Richtigkeit der Messwerte

Die relative Standardabweichung der gemessenen CNS-Werte beträgt bei den hergestellten Kohleproben sowie bei den Ausgangsproben weniger als 5 %. Nur bei der Wasserstoff- sowie der Sauerstoffbestimmung liegt diese bei wenigen Proben über 5 % (siehe Anhang A2, *Tabelle 18 und 20*, S. 47 ff.). Die relative Standardabweichung der produzierten Kohleproben fasst die Abweichungen, die durch das Messverfahren zustande kommen, sowie die Abweichungen, welche durch das Verfahren der Inkohlung bedingt sind, zusammen. Somit kann festgestellt werden, dass bei dem HTC-Verfahren je Versuch und je

Durchgang drei relativ gleiche Proben hergestellt worden sind. Dadurch kann man davon ausgehen, dass die HTC ein reproduzierbares Verfahren ist.

Bei dem Gesamtkohlenstoff- sowie -stickstoffgehalt der Flüssigphase betragen die relativen Abweichungen bei allen gemessenen Proben weniger als 5 % (siehe Anhang A2, *Tabelle 19* und *21*, S. 47 ff.). Diese Standardabweichung berücksichtigt neben den Abweichungen für die Messtechnik und das HTC-Verfahren zusätzlich noch die Abweichungen, die durch das Verdünnen der Proben auftreten. Die Flüssigphase der Kohle schäumt leicht auf, so dass sich beim Abpipettieren der Probe Bläschen bilden, die sich beim Auffüllen des Maßkolbens bis zur Eichmarke problematisch auswirken. Aus diesem Grund fällt bei der Kohlenstoff- und Stickstoffmessung der Flüssigphase die relative Standardabweichung höher aus (bis 4,85 %), als bei der Bestimmung der Elemente C und N in der Kohle (bis 2,89 %).

Des Weiteren lagen fast alle gemessenen Werte der CNHS-Bestimmung des Ausgangsmaterials, der Kohle sowie der Flüssigphase in dem errechneten Vertrauensbereich (siehe Anhang A3, *Tabellen 22* bis *25*, S. 49 ff.). Bei den Elementen C, H und N liegt der relative Vertrauensbereich bei allen Proben unter 10 % (sogar unter 8 %). Nur bei der Schwefel-Bestimmung ist dieser bei manchen Proben knapp über 11 %. Da aber Schwefel ein etwas schwer bestimmbares Element und in den Proben in einem geringen Konzentrationsbereich vorfindbar ist, wird dieser Vertrauensbereich noch akzeptiert.

Aber dennoch werden durch den Vertrauensbereich die Präzision des Analyseverfahrens und die Reproduzierbarkeit des HTC-Verfahrens noch einmal bestätigt.

Für die Messwerte aus der Sauerstoffmessung wurde kein Vertrauensbereich gebildet, da die Kohleproben aus der Dreifachbestimmung als eine Mischprobe-Probe verwendet wurden und somit das Berechnen des Vertrauensbereiches aus nur zwei Werten nicht sinnvoll sein würde.

Die Richtigkeit der CNHS-Bestimmung in den produzierten Kohleproben wurde mit Hilfe des Kohlestandards NCS FC 28001 L (LGC Standards GmbH, Deutschland) überprüft (*Tabelle 10*, S. 29). Die höchste Abweichung mit mehr als 3 % vom Soll-Wert weist das Bestimmungs-Element H auf. Bei den Elementen C, N und S beträgt diese sogar unter 1,4 % und wird von der absoluten Abweichung der Soll-Wert-Konzentration noch abgedeckt. Beim Wasserstoff ist die Abweichung nur um 0,05 % höher als der berechnete Ist-Mittelwert.

Tabelle 10 – berechneter Ist-Mittelwert des Kohlestandards NCS FC 28001 L aus der Doppelbestimmung der CNHS-Analyse sowie die absolute Standardabweichung, die angegebene Soll-Konzentration und die zulässige absolute Standardabweichung sowie die errechnete Abweichung vom Soll-Wert [%]

| NCS FC 28001 L | C [%] | | N [%] | | H [%] | | S [%] | |
|-----------------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | Gehalt | STD | Gehalt | STD | Gehalt | STD | Gehalt | STD |
| Soll-Konz. | 78,75 | 0,47 | 1,33 | 0,06 | 4,32 | 0,11 | 0,53 | 0,03 |
| Ist-Konz. | 78,97 | 0,04 | 1,32 | 0,01 | 4,46 | 0,02 | 0,54 | 0,01 |
| Richtigkeit [%] | 0,28 | | -0,68 | | 3,33 | | 1,32 | |

Dadurch kann festgestellt werden, dass die gemessenen CNHS-Werte der hergestellten Kohleproben den wahren Konzentrationen entsprechen. Jedoch dürfen Matrixeffekte nicht vernachlässigt werden, da die durch HTC produzierten Proben aus einer Ausgangssubstanz hergestellt wurden, die zahlreiche andere Inhaltsstoffe enthält, die die Detektion der gemessenen Elemente stören könnten.

4.2.1 Messergebnisse der Versuche I bis VI

Der Gehalt an den Elementen C, N, H, S und O in der Kohle (siehe Anhang A2, *Tabelle 18*, S. 47) hat im Vergleich zu der Ausgangssubstanz abgenommen. Es ist jedoch auffällig, dass im Versuch IV gegenüber den Versuchen II und III die Abnahme an allen Elementen, mit Ausnahme von Wasserstoff, am höchsten ist (*Tabelle 11*, S. 30). Als Ursache wäre anzunehmen, dass die Verbindungen, die zu Beginn der HTC in Lösung übergehen, durch die Alkali-Zugabe weiterhin löslich bleiben oder teilweise flüchtig werden würden (Abnahme von 16 % C, 62 % N, 40 % H, 26 % S und 34 %). Im Versuch III nahm der Kohlenstoff-Gehalt am wenigsten ab und beträgt durchschnittlich 6 %, während im Versuch II eine Abnahme um 14 % statt gefunden hat. Somit würde die Annahme gelten, dass der Kohlenstoff der Zitronensäure (C₆H₈O₇), welche zum Ansäuern des Klärschlammes eingesetzt wurde, bei der HTC ebenfalls zu „Kohle“ modifiziert wird. Auch die Wasserstoff- sowie Sauerstoff-Abnahme ist im Versuch III gegenüber den Versuchen II und IV am niedrigsten und beträgt rund 37 % bzw. 12 %, was ebenfalls an der Zugabe der Zitronensäure liegen könnte, da dem Klärschlamm neben dem Kohlenstoff auch Wasserstoff und Sauerstoff zugesetzt werden. Im Versuch II nimmt der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt durchschnittlich um 42 % und 24 % ab. Der Schwefel-Gehalt der Kohle nahm im Versuch III um ca. 23 % ab, während er im Versuch II um weniger als 22 % gesunken ist. Auf den Stickstoff-Gehalt der Kohle nimmt die Zitronensäure keinen Einfluss, weshalb er in Versuchen II und III um durchschnittlich 61 % gesunken ist.

Tabelle 11 – Abnahme der Elementkonzentration in der Kohle im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%] der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Element | Versuch I | Versuch II | Versuch III | Versuch IV |
|---------|---------------|------------|-------------|------------|
| | ø Abnahme [%] | | | |
| C | 18,9 | 14,4 | 6,0 | 16,2 |
| N | 68,2 | 60,7 | 60,8 | 62,2 |
| H | 37,3 | 41,9 | 37,3 | 40,4 |
| S | 16,3 | 21,7 | 23,4 | 25,9 |
| O | 8,0 | 23,8 | 11,8 | 34,2 |

Mit erhöhter Klärschlamm-trockensubstanz-Einwaage wird in der Kohle mehr an den Elementen C und N gespeichert. Dies könnte zusätzlich mit der längeren Dauer der HTC-Behandlung zusammen hängen (6 h im Versuch I und 18 h im Versuch II). Im Versuch I bleiben etwa 31 % C in der SD-Kohle gebunden und im Versuch II ca. 33 % C, während im SD-Ausgangssubstrat 33,5 % C enthalten sind (siehe Anhang A2, *Tabelle 18*, S. 47). So verringert sich der Kohlenstoffgehalt der Kohle im Versuch I um durchschnittlich 19 % und im Versuch II um ca. 14 % (*Tabelle 11*). Der Stickstoffgehalt nimmt um ca. 68 % (im Versuch I) bzw. 61 % (im Versuch II) ab. Die Kohle verliert im Versuch I durchschnittlich 37 % an Wasser und im Versuch II sogar um 42 % und der Schwefelgehalt nimmt um ca. 16 % bzw. um 22 % ab. Der Sauerstoffgehalt nimmt jedoch mit der Dauer der Inkohlung ab. Im Versuch I beträgt die Abnahme durchschnittlich 8 % O und im Versuch II ca. 24 % O.

Zur Verdeutlichung dieses Phänomens wurden die Versuche V und VI mit unterschiedlicher Schlamm-Einwaage und unterschiedlicher HTC-Dauer durchgeführt. Diese Untersuchungen beziehen sich aber nur auf die aus SD-Schlamm produzierte Kohle. Laut den Untersuchungen der Versuche V und VI verbleiben die Elemente C und N nach längerer HTC-Behandlung zunehmend in der Kohle (siehe Anhang A2, *Tabelle 20*, S. 48). Es wird ein nahezu konstanter Anstieg beobachtet (*Abbildungen 5* und *6*, S. 31). Nur scheint es im Versuch VI (mit größerer Schlammeinwaage: 4 g TS) bei der Schwefelbestimmung genau umgekehrt zu sein, obwohl im Versuch V (mit kleinerer Schlammeinwaage: 1 g TS) der Schwefelgehalt der Kohle mit längerer Inkohlung zunimmt (siehe *Abbildung 6 d.*, S. 31). Also kann darauf geschlossen werden, dass bei höherer Schlammeinwaage bei der HTC Schwefel mit der Zeit eher abgespalten als gespeichert wird. Die Speicherung von Wasserstoff in der Kohle in Abhängigkeit von der Zeit nimmt zu (*Abbildung 5 c.*, S. 31), was im Kontrast zu den Versuchen I und II steht, denn im Versuch I (6 h) werden durchschnittlich 5 % mehr H in der Kohle gespeichert als im Versuch II (18 h). Weiterhin ist zu beachten, dass bei höherer Klärschlamm-Einwaage nach der HTC in der Kohle mehr C, N und H gespeichert wird. Der Sauerstoff-Gehalt nimmt jedoch mit der Dauer der Inkohlung ab, obwohl dieser relativ großen Schwankungen unterliegt (*Abbildung 6 e.*).

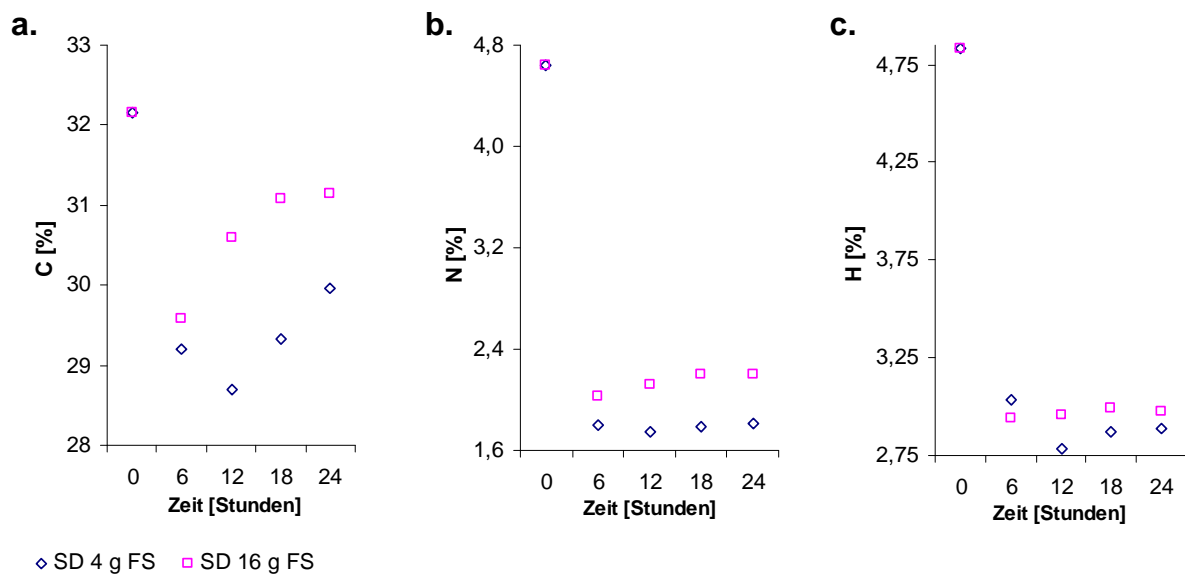


Abbildung 5 – Gehalt an a. Kohlenstoff, b. Stickstoff, c. Wasserstoff [%] des Ausgangsmaterials (bei 0 Stunden) und der SD-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit [h]

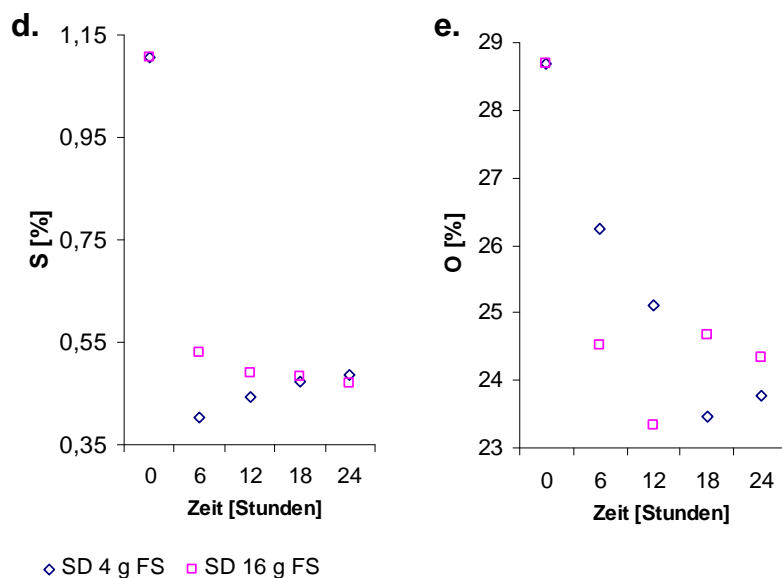


Abbildung 6 – Gehalt an d. Schwefel, e. Sauerstoff [%] des Ausgangsmaterials (bei 0 Stunden) und der SD-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit [h]

Da sich die Konzentrationen an Kohlenstoff und Stickstoff in der Kohle verringert haben, ist ein gewisser Anteil an den Elementen in die Flüssigphase übergegangen (siehe Anhang A2, Tabelle 19, S. 47).

Die Kohle im Versuch IV ist um 2 % kohlenstoffärmer als im Versuch II, jedoch scheint die Flüssigphase aus beiden Versuchen den gleichen Gehalt von durchschnittlich 8,5 g/l C zu haben. Dadurch ist festzustellen, dass durch die Alkali-Zugabe mehr flüchtige Produkte entstehen. Der Gehalt an Kohlenstoff im Versuch III beträgt etwa 9,2 g/l. Deshalb verbleibt

der Kohlenstoff der Zitronensäure zum Teil auch in der Flüssigphase und wird nicht vollständig zur „Kohle“ modifiziert.

Die Flüssigphase weist im Versuch II den höchsten Stickstoffgehalt von durchschnittlich 3 g/l und in den Versuchen III und IV etwa identische Gehalte von ca. 2,6 g/l auf. Es würde bedeuten, dass durch die Absenkung und vor allem durch die Erhöhung des pH-Wertes des Klärschlamm-Wassergemisches mit Zitronensäure bzw. NaOH der Stickstoff aus der Flüssigphase in die Gasphase entweichen würde. (Weitere Erläuterungen zu den aufgestellten Annahmen siehe Abschnitt 4.3 a. und b., S. 35 ff.)

Im Versuch I beträgt der Kohlenstoffgehalt der Flüssigphase etwa 2,7 g/l und der Stickstoffgehalt 0,8 g/l. Somit sind diese um mehr als das 3-fache niedriger als im Versuch II (8,5 g C/l, 3 g N/l). Dadurch wäre durch das erhöhte Schlamm-Wasser-Verhältnis die Flüssigphase kohlenstoff- und stickstoffreicher. Dieser Zusammenhang wird durch die Ergebnisse der Versuche V und VI verdeutlicht (siehe Anhang A2, *Tabelle 21*, S. 48). Die Flüssigphase im Versuch V enthält durchschnittlich 2,8 g C/l und 1 g N/l und im Versuch VI 9,7 g C/l und 4,1 g N/l. Jedoch zeigt die *Abbildung 7 a.*, dass der Gehalt an C bis 6 Stunden HTC-Behandlung in der Flüssigphase ansteigt und danach stetig abnimmt und somit verringert sich dieser mit längerer Inkohlung. Obwohl der Stickstoff-Gehalt sowie der Kohlenstoff-Gehalt zu Anfang der Inkohlung steigt, bleibt dieser bei weiter führender HTC-Behandlung relativ unverändert (*Abbildung 7 b.*).

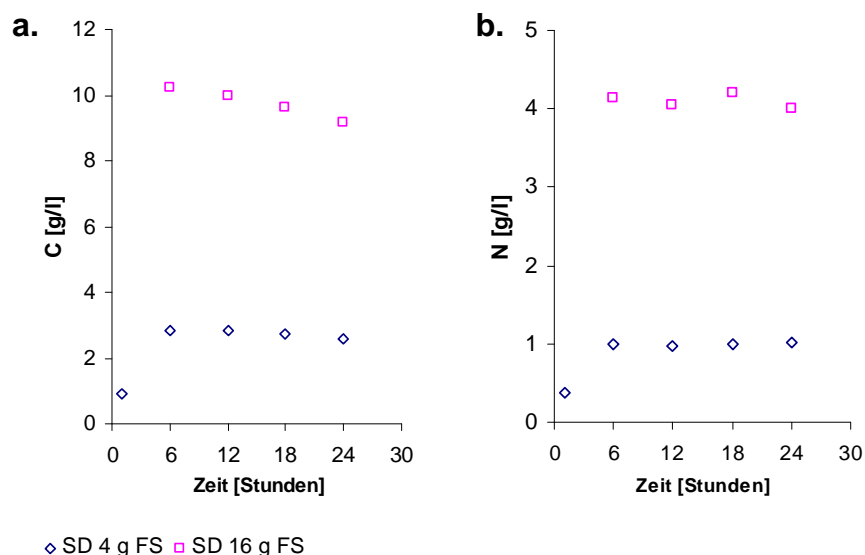


Abbildung 7 – Gehalt an a. Kohlenstoff, b. Stickstoff [g/l] der Flüssigphase der SD-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit [h]

4.3 Aufstellen der Massenbilanz

Mit den gemessenen Element-Konzentrationen von C und N der hergestellten Kohlen sowie der Ausgangssubstanzen und der Kohlenstoff- und Stickstoff-Konzentrationen der Flüssigphase der Kohle wird eine Massenbilanz aufgestellt. Hierzu werden folgende Ausgangsgrößen der bestehenden Bilanz (siehe *Tabelle 3*, S. 12) sowie die Kohlenstoff- und Stickstoff-Konzentrationen der Ausgangssubstanz und der Fest- und Flüssigphase benötigt und sind in der *Tabelle 12* zusammengefasst.

Tabelle 12 – Mengen an Fest- und Flüssigphase vor und nach HTC sowie die gemessenen Werte für den gesamten Kohlenstoffgehalt der Kohle, der Flüssigphase und der Ausgangssubstanz (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Einw. [g TS] | Flüssig-Phase vor HTC [g] | Flüssig-Phase nach HTC [ml] | Kohle [g TS] | C in Kohle [%] | C in Flüssig-Phase [g/l] | C in Ausgangssubstanz [%] | N in Kohle [%] | N in Flüssig-Phase [g/l] | N in Ausgangssubstanz [%] |
|---------|--------|--------------|---------------------------|-----------------------------|--------------|----------------|--------------------------|---------------------------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| I | SD | 1,01 | 37,89 | 32,86 | 0,64 | 29,88 | 3,30 | 33,52 | 1,66 | 0,99 | 4,76 |
| | GO | 1,03 | 38,82 | 32,85 | 0,68 | 16,65 | 2,29 | 23,67 | 1,25 | 0,78 | 3,80 |
| | JK | 0,76 | 38,53 | 35,68 | 0,46 | 23,79 | 2,55 | 29,19 | 1,33 | 0,67 | 4,18 |
| | BK | 0,76 | 33,85 | 32,24 | 0,46 | 20,15 | 2,90 | 27,32 | 0,95 | 0,84 | 3,79 |
| II | SD | 4,10 | 33,18 | 26,33 | 2,45 | 31,26 | 10,54 | 32,16 | 2,04 | 4,00 | 4,63 |
| | GO | 4,10 | 35,99 | 30,22 | 2,80 | 18,13 | 8,28 | 23,08 | 1,52 | 2,96 | 3,73 |
| | JK | 4,32 | 34,62 | 29,10 | 2,68 | 25,21 | 9,99 | 28,43 | 1,69 | 3,60 | 4,08 |
| | BK | 2,03 | 35,04 | 32,18 | 1,18 | 20,89 | 5,33 | 26,47 | 1,18 | 1,59 | 3,79 |
| III | SD | 3,76 | 33,95 | 27,21 | 2,19 | 32,98 | 10,93 | 32,16 | 1,84 | 3,22 | 4,63 |
| | GO | 3,65 | 32,74 | 27,17 | 2,35 | 19,75 | 9,90 | 23,08 | 1,45 | 2,66 | 3,73 |
| | JK | 3,95 | 35,40 | 30,17 | 2,28 | 28,27 | 9,68 | 28,43 | 1,77 | 2,90 | 4,08 |
| | BK | 2,11 | 36,66 | 33,17 | 1,15 | 23,86 | 6,14 | 26,47 | 1,36 | 1,55 | 3,79 |
| IV | SD | 4,08 | 32,74 | 28,57 | 2,06 | 30,08 | 10,56 | 32,16 | 1,93 | 3,32 | 4,63 |
| | GO | 3,88 | 32,50 | 28,90 | 2,21 | 17,17 | 8,26 | 23,08 | 1,44 | 2,49 | 3,73 |
| | JK | 4,23 | 33,88 | 28,37 | 2,35 | 24,98 | 9,88 | 28,43 | 1,66 | 2,96 | 4,08 |
| | BK | 2,07 | 35,64 | 33,90 | 1,07 | 21,20 | 5,09 | 26,47 | 1,16 | 1,45 | 3,79 |
| V | SD 6h | 1,00 | 35,86 | 33,54 | 0,64 | 29,21 | 2,83 | 32,16 | 1,80 | 1,00 | 4,63 |
| | SD 12h | 1,00 | 35,25 | 33,89 | 0,57 | 28,70 | 2,82 | 32,16 | 1,75 | 0,97 | 4,63 |
| | SD 18h | 1,00 | 35,46 | 34,22 | 0,59 | 29,33 | 2,73 | 32,16 | 1,79 | 1,00 | 4,63 |
| | SD 24h | 0,99 | 35,80 | 34,15 | 0,57 | 29,97 | 2,60 | 32,16 | 1,81 | 1,01 | 4,63 |
| VI | SD 6h | 4,02 | 25,89 | 25,87 | 2,48 | 29,58 | 10,25 | 32,16 | 2,03 | 4,13 | 4,63 |
| | SD 12h | 4,04 | 25,88 | 27,18 | 2,52 | 30,60 | 9,95 | 32,16 | 2,12 | 4,06 | 4,63 |
| | SD 18h | 4,02 | 25,91 | 26,16 | 2,52 | 31,07 | 9,61 | 32,16 | 2,20 | 4,20 | 4,63 |
| | SD 24h | 4,02 | 25,89 | 25,24 | 2,47 | 31,14 | 9,17 | 32,16 | 2,20 | 3,99 | 4,63 |

Die Massenbilanz wird nach folgender Beispielrechnung aufgestellt:

Beispielrechnung für SD-Kohle aus Versuch II - Kohlenstoffmassenbilanz:

Da die Kohlenstoff-Konzentration der Ausgangssubstanz sowie der Kohle eine Prozentangabe ist, die sich auf die eingesetzte bzw. erhaltene Masse bezieht, wird diese nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_C = \frac{m_{\text{Festphase}} \cdot c_C}{100 \%}$$

m_C ... Masse an Kohlenstoff in Festphase [g]

$m_{\text{Festphase}}$... Masse an Festphase [g]

c_C ... Kohlenstoffkonzentration [%]

$$m_{C, \text{SD A, Versuch II}} = \frac{4,1 \text{ g} \cdot 32,16 \%}{100 \%} = \underline{1,32 \text{ g C}}$$

$$m_{C, \text{SD Kohle, Versuch II}} = \frac{2,5 \text{ g} \cdot 31,26 \%}{100 \%} = \underline{0,78 \text{ g C}}$$

Somit ergeben sich nach dieser Formel 1,32 g C in der SD-Ausgangssubstanz sowie 0,78 g C in der SD-Kohle aus Versuch IV. Dies bedeutet, dass sich nach der HTC 0,54 g C (= 1,32 g C – 0,78 g C) in der Flüssigphase befinden müssen.

Da aber das Volumen der Flüssigphase der Kohle eine durch die Probenaufbereitung bedingte verlustbehaftete Größe darstellt, wird der Kohlenstoff- sowie der Stickstoffgehalt der Flüssigproben auf das für die Inkohlung eingesetzte Volumen an Bidest bezogen. Somit wird die Masse an Kohlenstoff in der Flüssigphase nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_C = \beta_C \cdot V_{\text{Flüssigphase}}$$

m_C ... Masse an Kohlenstoff in Flüssigphase [g]

β_C ... Kohlenstoffgehalt in Flüssigphase [g/l]

$V_{\text{Flüssigphase}}$... Volumen an Flüssigphase [ml]

$$m_{C, \text{SD Flüssigphase, Versuch II}} = 10,54 \text{ g/l} \cdot 0,0332 \text{ l} = \underline{0,35 \text{ g C}}$$

Somit befinden sich 0,35 g C in der Flüssigphase, etwas weniger als zuvor angenommen (0,78 g C). Dadurch ergeben sich 1,10 g C (= 0,78 g C + 0,32 g C) in der Fest- und Flüssigphase nach der Inkohlung im Vergleich zu 1,32 g C in der Ausgangssubstanz.

Die Wiederfindungsrate (WFR) wird nach folgender Formel berechnet:

$$WFR_C = \frac{m_{C, \text{ges}}}{m_{C, \text{Ausgangsm}}} \cdot 100 \%$$

WFR_C ... Wiederfindungsrate an Kohlenstoff [%]

$m_{C, \text{ges}}$... Masse an Kohlenstoff in Fest- & Flüssigphase [g]

$m_{C, \text{Ausgangsm}}$... Kohlenstoffmasse in Ausgangsmaterial [g]

$$WFR_C = \frac{1,10 \text{ g}}{1,32 \text{ g}} \cdot 100 \% = \underline{83,3 \%}$$

Nach dieser Formel ergibt sich eine Kohlenstoffwiederfindung in der Fest- und Flüssigphase im Vergleich zu dem eingesetzten Klärschlamm von etwa 83 %.

Wichtig ist außerdem zu erfahren, wie effizient das HTC-Verfahren in Bezug auf die Kohlenstoffbindung in der produzierten Kohle ist. Dieser Zusammenhang wird durch Kohlenstoffeffizienz ausgedrückt und nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Effizienz}_C = \frac{m_{C,Kohle}}{m_{C,Ausgangsm}} \cdot 100\%$$

$$\text{Effizienz}_C = \frac{0,78 \text{ g}}{1,32 \text{ g}} \cdot 100\% = \underline{59,1\%}$$

Effizienz_C ... Kohlenstoffeffizienz [%]

m_{C,Festphase} ... Masse an Kohlenstoff in Festphase [g]

m_{C,Ausgangsm} ... Masse an Kohlenstoff in Ausgangsm. [g]

Demnach beträgt die Kohlenstoffeffizienz etwa 59 %.

Nach diesem Rechen-Prinzip ergeben sich die Massenbilanzen für Kohlenstoff und Stickstoff der hergestellten HTC-Produkte (siehe Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2 unten, Tabellen 13 und 14).

4.3.1 Kohlenstoffmassenbilanz

Tabelle 13 – berechnete Massen an Kohlenstoff in der Fest- und Flüssigphase, der Ausgangssubstanz [g] sowie die Wiederfindungsrate und Kohlenstoffeffizienz der Kohle [%] (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Masse an C in Kohle [g] | Masse an C in Flüssig-Phase [g] | Verhältnis zw. Fest- & Flüssig-Phase | Masse an C in Kohle + Flüssig-Phase [g] | Masse an C in Ausgangssubstanz [g] | Wiederfindungsrate [%] | Kohlenstoffeffizienz der Kohle [%] |
|---------|--------|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| I | SD | 0,19 | 0,12 | 1 ½ : 1 | 0,31 | 0,34 | 91 | 57 |
| | GO | 0,11 | 0,08 | 1 ½ : 1 | 0,20 | 0,24 | 81 | 47 |
| | JK | 0,11 | 0,09 | 1 ¼ : 1 | 0,20 | 0,22 | 89 | 49 |
| | BK | 0,09 | 0,10 | 1 : 1 | 0,19 | 0,21 | 91 | 44 |
| II | SD | 0,77 | 0,35 | 2 : 1 | 1,12 | 1,32 | 85 | 58 |
| | GO | 0,51 | 0,30 | 2 : 1 | 0,81 | 0,95 | 85 | 54 |
| | JK | 0,68 | 0,35 | 2 : 1 | 1,02 | 1,23 | 83 | 55 |
| | BK | 0,25 | 0,19 | 1 ½ : 1 | 0,43 | 0,54 | 81 | 46 |
| III | SD | 0,72 | 0,37 | 2 : 1 | 1,09 | 1,21 | 91 | 60 |
| | GO | 0,46 | 0,32 | 1 ½ : 1 | 0,79 | 0,84 | 93 | 55 |
| | JK | 0,65 | 0,34 | 2 : 1 | 0,99 | 1,12 | 88 | 57 |
| | BK | 0,27 | 0,23 | 1 ¼ : 1 | 0,50 | 0,56 | 90 | 49 |
| IV | SD | 0,62 | 0,35 | 2 : 1 | 0,97 | 1,31 | 74 | 47 |
| | GO | 0,38 | 0,27 | 1 ½ : 1 | 0,65 | 0,90 | 72 | 42 |
| | JK | 0,59 | 0,33 | 2 : 1 | 0,92 | 1,20 | 77 | 49 |
| | BK | 0,23 | 0,18 | 1 ½ : 1 | 0,41 | 0,55 | 75 | 41 |
| V | SD 6h | 0,186 | 0,102 | 1 4/5 : 1 | 0,288 | 0,321 | 90 | 58 |
| | SD 12h | 0,162 | 0,099 | 1 3/5 : 1 | 0,262 | 0,322 | 81 | 51 |
| | SD 18h | 0,172 | 0,097 | 1 4/5 : 1 | 0,269 | 0,322 | 84 | 53 |
| | SD 24h | 0,171 | 0,093 | 1 4/5 : 1 | 0,264 | 0,320 | 82 | 53 |
| VI | SD 6h | 0,735 | 0,265 | 2 4/5 : 1 | 1,000 | 1,292 | 77 | 57 |
| | SD 12h | 0,771 | 0,258 | 3 : 1 | 1,029 | 1,300 | 79 | 59 |
| | SD 18h | 0,782 | 0,249 | 3 : 1 | 1,031 | 1,294 | 80 | 60 |
| | SD 24h | 0,779 | 0,237 | 3 1/3 : 1 | 1,019 | 1,294 | 79 | 60 |

Aus der Kohlenstoffmassenbilanz abgeleitet (siehe *Tabelle 13*, S. 35), beträgt das Verhältnis zwischen dem Verbleib des Kohlenstoffs in der Kohle und dem Übergehen in die Flüssigphase im Versuch II durchschnittlich $1\frac{4}{5}:1$, im Versuch III $1\frac{3}{5}:1$ und im Versuch IV $1\frac{1}{2}:1$. Dadurch beträgt die Kohlenstoffeffizienz der produzierten Kohle im Versuch IV durchschnittlich 45 % und ist somit im Vergleich zu den Versuchen II und III am niedrigsten (53 % bzw. 55 %). Somit kann festgestellt werden, dass bei der HTC-Behandlung des Klärschlammes im basischen Milieu eine Kohle produziert wird, die mehr Kohlenstoff freigibt und zwar 8 % mehr als im Versuch II, während bei beiden Versuchen ca. 30 % C in die Flüssigphase übergehen. Dadurch hat der höhere pH-Wert mehr Auswirkungen auf die produzierte Kohle als auf die Flüssigphase und es entweicht mehr Kohlenstoff als Gas als im Versuch II. Somit beträgt die Kohlenstoff-Wiederfindung im Versuch IV etwa 75 %, während im Versuch II ca. 83 % wieder gefunden werden.

Im Versuch III ist die Wiederfindungsrate am höchsten und beträgt über 90 %. In der Flüssigphase befinden sich etwa 35 % C. Die höhere Kohlenstoffkonzentration in der Flüssigphase und die hohe Wiederfindung sind auf die dem Klärschlamm zugegebene Zitronensäure zurückzuführen. Im Versuch III enthält die Kohle 2 % und die Flüssigphase 5 % mehr C als im Versuch II (siehe *Abbildung 8*, S. 37), d.h. dass die Zitronensäure in Bezug auf die Kohlenstoffspeicherung mehr Auswirkungen auf die Flüssigphase hat als auf die Festphase.

Im Versuch I beträgt das Verhältnis zwischen dem Verbleib des Kohlenstoffs in der Kohle und dem Übergehen in die Flüssigphase laut der Kohlenstoffmassenbilanz (siehe *Tabelle 13*, S. 35) durchschnittlich $1\frac{1}{3}:1$ und ist niedriger als im Versuch II ($1\frac{4}{5}:1$). Dadurch kann festgestellt werden, dass mit höherer Schlamm-Einwaage und weniger Zusatz an Bidest mehr Kohlenstoff in der Kohle gespeichert wird. Die Kohlenstoffeffizienz der durch HTC hergestellten Kohle beträgt somit im Versuch I durchschnittlich 49 % und im Versuch II etwa 53 %, während in die Flüssigphase ca. 39 % bzw. 30 % übergehen. Dadurch kann behauptet werden, dass bei längerer Inkohlung des Schlammes mehr Kohlenstoff in der Festphase gebunden wird (*Abbildung 8 a.*, S. 37). Dies ist aber auch an der Kohlenstoffeffizienz im Versuch VI zu erkennen. Sowohl im Versuch V als auch im Versuch VI sinkt der Kohlenstoff-Gehalt der Flüssigphase geringfügig mit der Dauer der Inkohlung (*Abbildung 9 b.*, S. 37). Somit werden nach 6 Stunden langer HTC-Behandlung des Klärschlammes ca. 57 % C, nach 12-stündiger ca. 59 % C und nach 18 bzw. 24 Stunden etwa 60 % C in der Festphase gespeichert (siehe *Abbildung 9 a.*, S. 37). Wobei nach 12-stündiger Inkohlung der Kohlenstoff-Gehalt in der Kohle nur noch geringfügig ansteigt. Im Versuch V schwanken die Werte der Kohlenstoffeffizienz zu sehr, um dieselbe Abhängigkeit zu erkennen. Dies kann wahrscheinlich dadurch erklärt werden, dass der Klärschlamm eine zu inhomogene Substanz und die Einsatzmenge von 1 g TS Schlamm zu gering ist, um verlässliche Werte zu liefern. Zudem wurde nur eine Einfachbestimmung der Kohleherstellung durchgeführt.

Die Kohlenstoff-Wiederfindung im Versuch V beträgt durchschnittlich 84 % und im Versuch VI 79 %. Somit ist erkennbar, dass mit höherer HTC-Einwaage mehr Kohlenstoff als Gas entweicht. Was auch an der Wiederfindungsrate im Versuch I und II ersichtlich ist. Im Versuch I beträgt diese durchschnittlich 88 % C und ist somit um 5 % höher als im Versuch II.

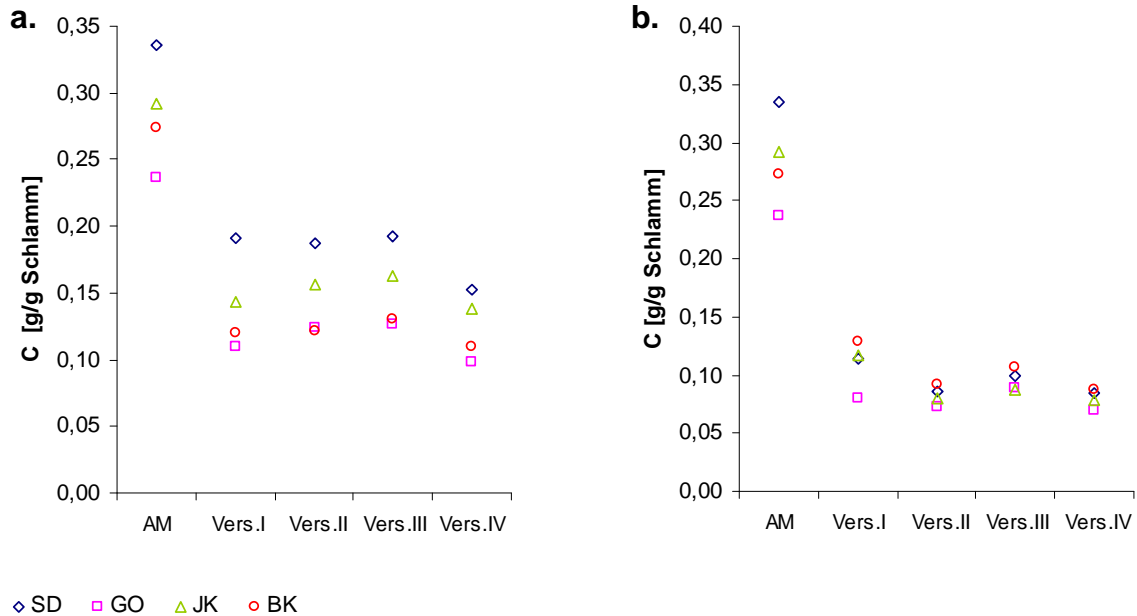


Abbildung 8 – Gehalt an C in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (AM) in g/g eingesetzten Klärschlamm der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

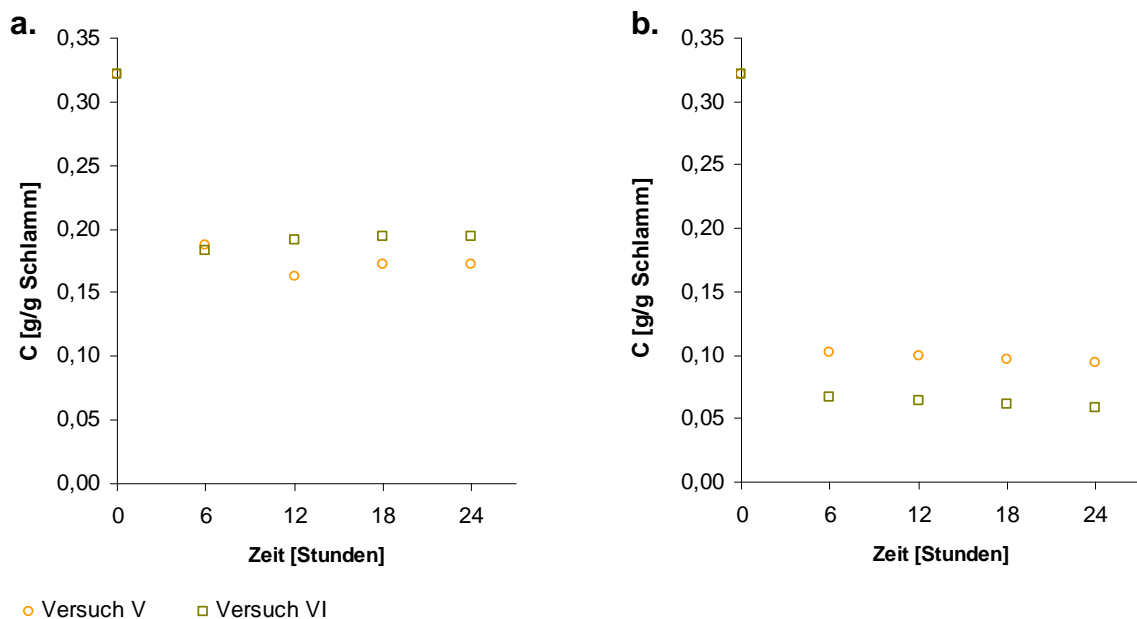


Abbildung 9 – Gehalt an C in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (bei 0 Stunden) in g/g eingesetzten Klärschlamm in Abhängigkeit von der Zeit der Versuche V und VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

4.3.2 Stickstoffmassenbilanz

Tabelle 14 – berechnete Massen an Stickstoff in der Fest- und Flüssigphase, in der Ausgangssubstanz [g] sowie die Wiederfindungsrate und Stickstoffeffizienz [%]
(Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Masse an N in Kohle [mg] | Masse an N in Flüssig-Phase [mg] | Verhältnis zw. Fest- & Flüssig-Phase | Masse an N in Kohle + Flüssig-Phase [mg] | Masse an N in Ausgangssubstanz [mg] | Wiederfindungsrate [%] | Stickstoffeffizienz [%] |
|---------|--------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| I | SD | 10,7 | 34,6 | 1:3 | 45,3 | 47,9 | 95 | 22 |
| | GO | 8,5 | 27,9 | 1:3 | 36,4 | 39,0 | 93 | 22 |
| | JK | 6,1 | 23,7 | 1:4 | 29,9 | 31,9 | 94 | 19 |
| | BK | 4,3 | 25,6 | 1:6 | 29,8 | 31,1 | 96 | 14 |
| II | SD | 50,0 | 132,7 | 1 : 2 | 182,7 | 190,0 | 96 | 26 |
| | GO | 42,5 | 106,5 | 1 : 2 | 149,1 | 152,8 | 98 | 28 |
| | JK | 45,2 | 124,7 | 1 : 2 $\frac{1}{3}$ | 170,0 | 176,2 | 96 | 26 |
| | BK | 13,9 | 55,7 | 1 : 4 | 69,6 | 76,8 | 91 | 18 |
| III | SD | 40,2 | 108,6 | 1 : 2 | 148,8 | 174,1 | 86 | 23 |
| | GO | 34,1 | 87,2 | 1 : 2 | 121,3 | 136,2 | 89 | 25 |
| | JK | 40,5 | 102,6 | 1 : 2 | 143,1 | 161,1 | 89 | 25 |
| | BK | 15,6 | 56,7 | 1 : 3 $\frac{1}{3}$ | 72,3 | 79,8 | 91 | 20 |
| IV | SD | 39,7 | 108,9 | 1 : 2 $\frac{1}{3}$ | 148,6 | 189,0 | 79 | 21 |
| | GO | 31,8 | 80,8 | 1 : 2 $\frac{1}{4}$ | 112,6 | 144,6 | 78 | 22 |
| | JK | 39,0 | 100,1 | 1 : 2 | 139,1 | 172,6 | 81 | 23 |
| | BK | 12,3 | 51,6 | 1 : 4 | 63,9 | 78,3 | 82 | 16 |
| V | SD 6h | 11,5 | 33,5 | 1 : 3 | 45,0 | 46,2 | 97 | 25 |
| | SD 12h | 9,9 | 32,8 | 1 : 3 $\frac{1}{3}$ | 42,8 | 46,3 | 92 | 21 |
| | SD 18h | 10,5 | 34,3 | 1 : 3 $\frac{1}{3}$ | 44,8 | 46,3 | 97 | 23 |
| | SD 24h | 10,3 | 34,6 | 1 : 3 $\frac{1}{3}$ | 44,9 | 46,1 | 97 | 22 |
| VI | SD 6h | 50,5 | 106,8 | 1 : 2 | 157,2 | 186,2 | 84 | 27 |
| | SD 12h | 53,5 | 110,3 | 1 : 2 | 163,7 | 187,3 | 87 | 29 |
| | SD 18h | 55,5 | 110,0 | 1 : 2 | 165,4 | 186,5 | 89 | 30 |
| | SD 24h | 54,4 | 100,8 | 1 : 1 $\frac{4}{5}$ | 155,2 | 186,5 | 83 | 29 |

Die Wiederfindungsrate des Stickstoffs im Versuch II beträgt durchschnittlich 95 % und ist somit gegenüber den Versuchen III (rund 88 % N) und IV (ca. 79 % N) am höchsten. Die Stickstoffeffizienz beträgt im Versuch II etwa 25 %, im Versuch III ca. 23 % und im Versuch IV nur 20 %. Dabei gehen im Versuch II durchschnittlich 70 %, im Versuchen III 65 % und im Versuch IV etwa 59 % des Stickstoffs in die Flüssigphase über. Dadurch werden bei der HTC von Klärschlamm im sauren Medium etwa 5 % und im basischen Medium sogar 11 % weniger Stickstoff in die Flüssigphase und gleichzeitig 2 % bzw. 5 % weniger Stickstoff in der Kohle gespeichert als im neutralen Milieu. Somit ist anzunehmen, dass durch die Absenkung und vor allem durch die Erhöhung des pH-Wertes mehr Stickstoff in die Gasphase überführt wird, während das Verhältnis der Stickstoffverteilung zwischen der Fest- und der Flüssigphase bei allen Versuchen durchschnittlich 1 : 2 $\frac{3}{4}$ beträgt

(Abbildung 10 a. und b.). Durch diesen Zusammenhang kann behauptet werden, dass die pH-Wert-Erhöhung des Klärschlamm-Wassergemisches mit NaOH mehr Einfluss auf Freisetzung des Stickstoffs in die Gasphase nimmt als die Zugabe von Zitronensäure.

Im Versuch II ist die Stickstoff-Wiederfindung um etwa 2 % höher als im Versuch I (94 % N). Dies führt zur Annahme, dass durch längere Inkohlung und durch erhöhte Schlamm-Einwaage mehr Stickstoff in der Kohle gespeichert wird (Abbildung 11, S. 40). Dieser Effekt ist auch an der Massenbilanz der Versuchen V und VI erkennbar. Im Versuch VI werden ca. 6 % mehr Stickstoff in der Kohle gespeichert als im Versuch V. Gleichzeitig steigt die Stickstoffeffizienz mit längerer Inkohlung (Tabelle 14, S. 38). Dadurch beträgt das Verhältnis des Stickstoffs zwischen der Fest- und der Flüssigphase im Versuch I fast 1 : 4 und im Versuch II ca. 1 : 3. Deshalb kann auch behauptet werden, dass bei größerer Zugabe an Bideist mehr Stickstoff in die Wasserphase übergeht.

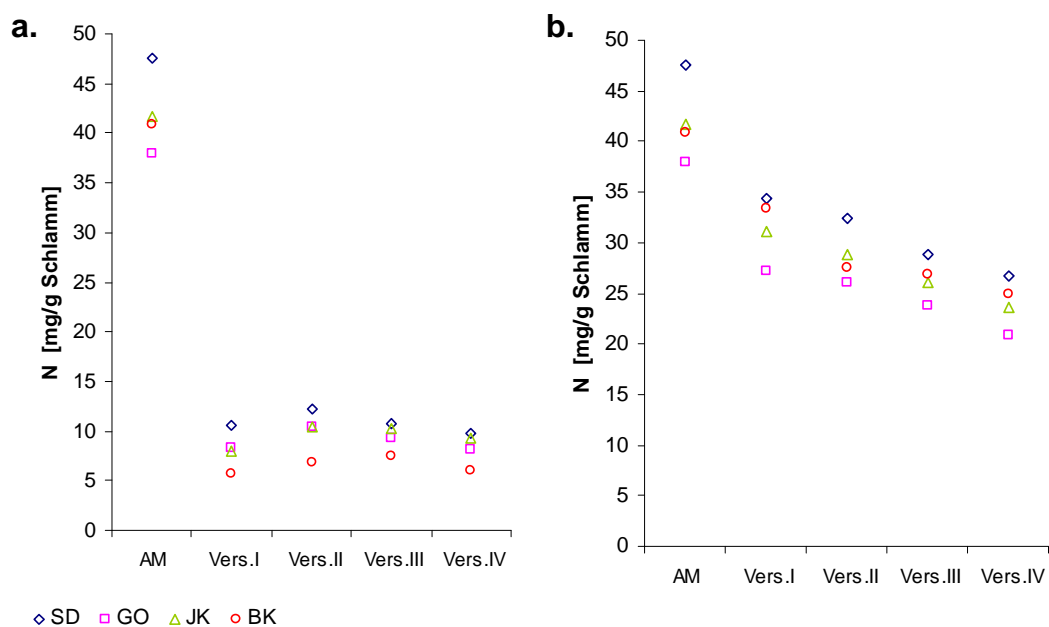


Abbildung 10 – Gehalt an N in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (AM) in g/g eingesetzten Klärschlammes der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

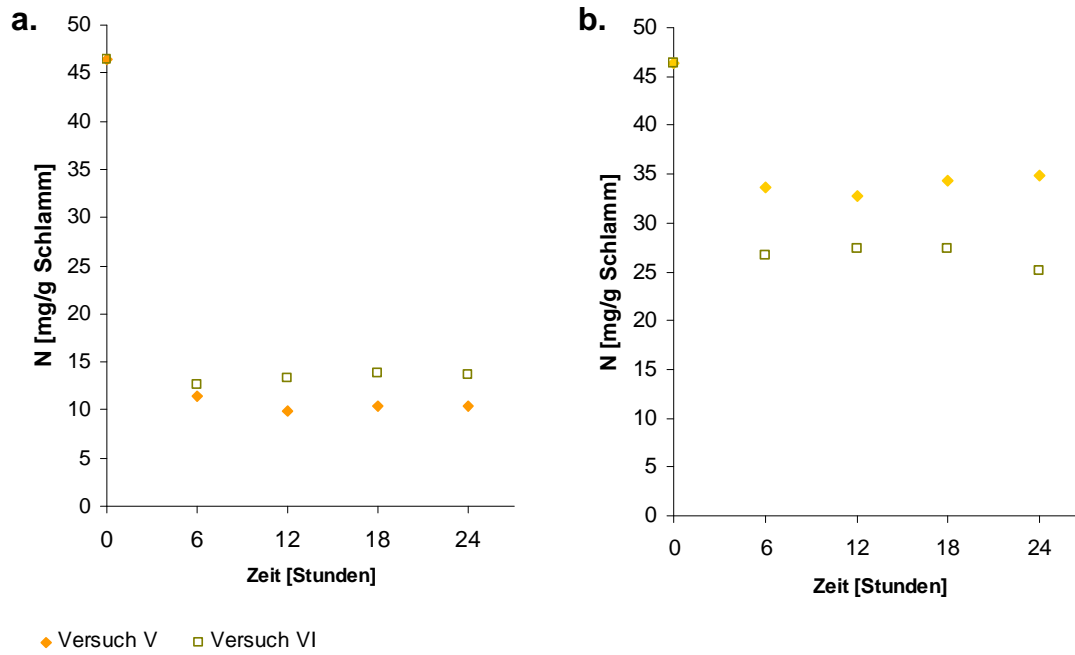


Abbildung 11 – Gehalt an N in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (bei 0 Stunden) in g/g eingesetzten Klärschlamm in Abhängigkeit von der Zeit der Versuche V und VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

5 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen von Laboruntersuchungen wurde versucht durch die hydrothermale Karbonisierung von kommunalem Klärschlamm einen für die Landwirtschaft unbedenklichen Bodenhilfsstoff herzustellen. Dabei wurde die Verteilung der Nährstoffe CNHSO zwischen der Fest- und Flüssigphase sowie die Löslichkeit der Schwermetalle während der HTC untersucht. In Batch-Druckreaktoren wurde bei 220 °C nach 6 bis 24 Stunden durch Inkohlung Kohlenstoff-Schlamm produziert. Dabei wurde die Kohle in saurem (pH 4), neutralem und alkalischem (pH 10) Milieu hergestellt. Außerdem wurden die HTC-Einwaage sowie die Dauer der Inkohlung im neutralen Medium variiert. Diese Betriebsparameter wirken sich auf die Beschaffenheit der produzierten Endprodukte aus. Dadurch wird das Löslichkeitsverhalten bestimmter Verbindungen und die Verringerung des Gehaltes an den untersuchten Elementen CNHSO sowie den Schwermetallen Ni, Cu, Zn, Cd und Pb in der Kohle im Vergleich zu der Ausgangssubstanz während der HTC beeinflusst.

Bei den Untersuchungen der Löslichkeit der Schwermetalle durch die HTC-Behandlung von Klärschlamm ist ersichtlich geworden, dass durch die pH-Wert-Variation des Schlamm-Wasser-Gemisches keine Änderungen der Schwermetall-Konzentration im Vergleich zu der HTC-Behandlung im neutralen Milieu in der Festphase erzielt werden können. Dies wird damit begründet, dass sich der pH-Wert nach der Druckerhitzung wieder in den neutralen Bereich verschiebt, wodurch sich die Schwermetall-Konzentration der in verschiedenen Medien produzierten Kohlen kaum ändert (durchschnittlich 11 %). Des Weiteren konnte keine Abhängigkeit bezüglich der Anreicherung der Schwermetalle in der Kohle von der HTC-Dauer erzielt werden. Bei längerer Inkohlung des Klärschlammes werden bei einem SFWV von 1 : 9 mehr (nach 6 h bis 24 h von 86 % bis 91 %) und bei einem SFWV 1 : 2 weniger (88 % nach 6 h, 92 % nach 12 h und 85 % nach 24 h) Schwermetalle in der Festphase angereichert. Somit besteht bei den Untersuchungen der Abhängigkeit der Schwermetall-Konzentration in der Kohle von der Inkohlungsdauer weiterer Forschungsbedarf.

Insgesamt ließe sich die Schwermetall-Konzentration in der Festphase im Vergleich zu der Ausgangssubstanz bis zu 15 % verringern. Dafür wird die Flüssigphase nach der Inkohlung mit Metallen angereichert, was aber nicht bewiesen wurde, da die Verringerung der Schwermetall-Konzentration in beiden Phasen vorfindbar ist. Die Schwermetalle könnten jedoch durch geeignete Fällungsmittel sowie darauf folgender Filtration oder Sedimentation aus der Flüssigphase abgetragen werden.

Es wurde jedoch festgestellt, dass durch die Variation der Betriebsparameter während der HTC die Löslichkeit der Elemente CNHSO und der Massenverlust der eingesetzten Klärschlämme beeinflusst werden können. Somit ist die Ausbeute an Kohle durch die

Inkohlung im alkalischen Milieu am geringsten, gefolgt von der Hydrolyse im sauren Medium und zuletzt folgt die HTC in Wasser. Demnach nimmt der Massenverlust des Klärschlammes in umgekehrter Reihenfolge und mit steigender Reaktionszeit zu. Im Vergleich zu der Inkohlung im saueren bzw. neutralen Medium werden bei der Inkohlung von Klärschlamm im alkalischen Milieu weniger C, N, S und O in der produzierten Kohle gespeichert. Die Menge an löslichen (10 % C und 5 % N) und flüchtigen (8 % C und 6 % N) Stoffen steigt somit an. Dadurch wäre die Inkohlung von mit NaOH versetztem Klärschlamm nicht zur Nährstoffspeicherung in der Kohle geeignet, außer es wird gewünscht die Nährstoffe in Lösung zu bringen. Der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff in der Kohle steigt jedoch um etwa 1 % mit längerer Inkohlung im neutralen Medium und um ca. 2 % durch höhere Schlamm-Einwaage. In der Flüssigphase nimmt dieser jedoch mit der Zeit geringfügig ab und mit höherer Schlamm-Einwaage zu. Der Sauerstoffgehalt nimmt in Abhängigkeit von der Dauer der Inkohlung ab und der Wasserstoff- sowie Schwefelgehalt steigen mit höherer HTC-Einwaage. Also sollte ein höheres Schlamm-Wasser-Verhältnis gewählt werden, um eine nährstoffreichere Fest- sowie Flüssigphase zu erhalten.

Die Verteilung des Kohlenstoffs zwischen Fest- und Flüssigphase liegt im Verhältnis 2 : 1, während das Stickstoff-Verhältnis etwa 1 : 3 beträgt. Daraus resultiert, dass bis zu 60 % des Kohlenstoffs und bis zu 30 % des Stickstoffs in der Kohle angereichert werden. Jedoch muss beachtet werden, dass die Masse der Kohle im Vergleich zu der Ausgangssubstanz nach der HTC abnimmt. Somit weist die hergestellte Kohle durchschnittlich 24 % C und 1,5 % N auf, während im Ausgangsmaterial 28 % C und 4 % N vor der HTC vorfindbar waren. Somit ist die Kohle nur geringfügig kohlenstoffärmer jedoch aber die Flüssigphase kohlenstoff- sowie stickstoffreich (bis zu 47 % C und 82 % N) geworden und kann somit als Flüssigdünger in der Landwirtschaft ebenfalls Verwendung finden.

Die Kohlenstoffeffizienz des hergestellten Endproduktes (Kohle und Flüssigphase) beträgt je nach Versuchsbedingungen zwischen 72 und 93 %. Im Vergleich zu der Kohlenstoffeffizienz des HTC-Verfahrens werden bei der anaeroben Umwandlung der Biomasse in Biogas bis zu 50 % des Kohlenstoffs und bei der Kompostierung sogar nur etwa 5 % gebunden. Dabei werden aber in beträchtlichem Maße die Treibhausgase CO_2 und CH_4 freigesetzt. Somit scheint das exotherme HTC-Verfahren umweltfreundlich zu sein und der gesamte Kohlenstoff steht nach der Inkohlung in gebundener Form der weiteren Verwendung als Bodenhilfsstoff zur Verfügung. [9]

Folglich ist die hydrothermale Karbonisierung ein zur Behandlung von kommunalem Klärschlamm geeignetes Verfahren. Denn neben der Tatsache, dass durch die HTC eine Kohle mit geringerer Schwermetall-Belastung und hoher Kohlenstoffeffizienz sowie eine stickstoffreiche Flüssigphase produziert werden, ist die HTC auch ein energieeffizientes Verfahren, denn es ist ein exothermer Prozess. Dabei können bis zu einem Drittel der

gespeicherten Energie freigesetzt und in den Prozess zurückgeführt werden. Der Rest der Energie bleibt in der Biomasse erhalten. Von Vorteil ist aber auch, dass die Absetzeigenschaften des Klärschlammes nach der Inkohlung verbessert werden, so dass die aufwendigen Klärschlammwässerungsverfahren nicht mehr von Nöten wären. Dieser kann auch unentwässert für die HTC eingesetzt werden. Weiterhin wird das Volumen um bis zu 40 % reduziert, was für Transportzwecke des produzierten Kohlenstoffschlammes für die landwirtschaftliche Verwertung von großem Nutzen ist. Außerdem werden Bakterien und Viren [6], wie Salmonellen [17], EHEC-Erreger [18] oder Hepatitis A-Viren [19], die bei 85 °C nicht mehr aktiv werden, bei 220 °C und erhöhtem Druck während der HTC mit Sicherheit abgetötet. Deshalb wird der Einsatz von Klärschlamm aber auch von Gülle und Mist bei der Inkohlung zur Produktion eines Bodenadditivs vorteilhaft.

Jedoch ist zu beachten, dass der Klärschlamm neben den Pflanzennährstoffen weitere toxische Schadstoffe enthält, die sich nach der Ausbringung des Klärschlammes auf das Feld in Böden anreichern können. Deshalb wäre es sinnvoll das Verhalten von organischen Schadstoffen wie polychlorierten Biphenylen (PCB), polychlorierten Dibenzofuranen und Dibenzodioxinen (PCDF/PCDD) oder Antibiotika-Wirkstoffen bei der HTC zu untersuchen, um abzusichern, dass von der aus Klärschlamm hergestellten Kohle keine Gefahren für die Landwirtschaft ausgehen kann. Denn der Boden ist ein wertvolles Gut für die Produktion von Nahrungsmitteln.

Anhang

A1 Messwerte aus der Analyse der Schwermetalle

Tabelle 15 – Messwerte der Bestimmung der Schwermetalle Ni und Cu der Fest- und Flüssigphasen vor und nach der HTC mit angegebener Standardabweichung [%] der Versuche I bis VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Ni | | | | Cu | | | |
|---------|-------------------------|---------|-------------|------------|-------------|---------|-------------|------------|-------------|
| | | Festph. | | Flüssigph. | | Festph. | | Flüssigph. | |
| | | [µg/g] | rel.STD [%] | [µg/l] | rel.STD [%] | [mg/g] | rel.STD [%] | [µg/l] | rel.STD [%] |
| | SD-Ausgangsmaterial | 116,07 | 5,21 | 256,23 | 0,59 | 1,33 | 2,53 | 196,18 | 0,27 |
| | GO-Ausgangsmaterial | 78,64 | 2,29 | 142,50 | 0,30 | 0,37 | 1,58 | 30,53 | 0,19 |
| | JK-Ausgangsmaterial | 110,41 | 3,71 | 212,80 | 1,00 | 0,91 | 7,80 | 94,27 | 0,09 |
| | BK-Ausgangsmaterial | 109,88 | 8,63 | 105,55 | 0,79 | 1,01 | 8,59 | 376,28 | 0,43 |
| I | SD-Kohle | 99,70 | 0,69 | 45,68 | 1,01 | 1,16 | 0,26 | 2,82 | 0,78 |
| | GO-Kohle | 65,83 | 1,29 | 39,86 | 0,45 | 0,32 | 0,37 | 3,72 | 1,12 |
| | JK-Kohle | 94,58 | 0,91 | 41,59 | 1,70 | 0,78 | 0,05 | 3,25 | 3,03 |
| | BK-Kohle | 96,10 | 0,27 | 9,82 | 2,21 | 0,84 | 0,65 | 3,55 | 2,39 |
| II | SD-Kohle | 102,19 | 0,23 | 95,66 | 0,77 | 1,19 | 2,09 | 3,52 | 4,81 |
| | GO-Kohle | 68,20 | 3,56 | 52,24 | 1,92 | 0,32 | 2,17 | 3,18 | 2,04 |
| | JK-Kohle | 99,55 | 0,77 | 77,16 | 1,12 | 0,79 | 3,28 | 3,24 | 1,03 |
| | BK-Kohle | 99,67 | 4,42 | 5,27 | 2,17 | 0,88 | 4,95 | 3,46 | 4,28 |
| III | SD-Kohle | 106,49 | 2,69 | 142,44 | 0,55 | 1,24 | 1,84 | 23,36 | 0,61 |
| | SD-Schlamm + Zitronens. | 128,16 | 4,36 | 786,94 | 0,67 | 1,76 | 3,53 | 39,23 | 1,02 |
| | GO-Kohle | 72,90 | 3,07 | 77,17 | 1,30 | 0,34 | 2,05 | 21,17 | 0,73 |
| | GO-Schlamm + Zitronens. | 77,89 | 3,30 | 892,19 | 0,96 | 0,43 | 2,08 | 58,70 | 0,74 |
| | JK-Kohle | 102,97 | 0,79 | 133,17 | 0,15 | 0,82 | 2,57 | 14,59 | 0,70 |
| | JK-Schlamm + Zitronens. | 122,28 | 4,57 | 939,75 | 0,05 | 1,09 | 2,19 | 18,10 | 2,82 |
| | BK-Kohle | 104,72 | 2,01 | 7,71 | 3,36 | 0,97 | 2,68 | 16,30 | 3,66 |
| | BK-Schlamm + Zitronens. | 113,31 | 2,19 | 604,44 | 0,37 | 1,27 | 4,03 | 220,96 | 0,71 |
| IV | SD-Kohle | 102,47 | 1,29 | 53,49 | 0,23 | 1,19 | 1,93 | 13,31 | 0,83 |
| | SD-Schlamm + NaOH | 100,05 | 9,16 | 410,70 | 0,32 | 1,14 | 9,31 | 1740,75 | 0,45 |
| | GO-Kohle | 68,48 | 2,14 | 58,64 | 0,86 | 0,32 | 2,16 | 17,07 | 3,19 |
| | GO-Schlamm + NaOH | 71,90 | 2,24 | 293,88 | 0,10 | 0,34 | 5,65 | 601,50 | 0,13 |
| | JK-Kohle | 98,11 | 1,93 | 33,53 | 2,47 | 0,77 | 2,66 | 19,02 | 3,48 |
| | JK-Schlamm + NaOH | 98,40 | 1,12 | 347,00 | 0,59 | 0,76 | 0,50 | 1459,25 | 0,94 |
| | BK-Kohle | 100,69 | 2,80 | 8,54 | 3,98 | 0,88 | 4,52 | 19,42 | 1,19 |
| | BK-Schlamm + NaOH | 102,38 | 6,04 | 110,35 | 0,34 | 0,86 | 4,32 | 1259,00 | 0,00 |
| V | Kohle 1 h (4 g FS) | | | 55,74 | 0,74 | | | 63,80 | 0,59 |
| | Kohle 6 h (4 g FS) | 87,73 | 1,12 | 100,18 | 0,71 | 1,16 | 0,48 | 11,50 | 3,04 |
| | Kohle 12 h (4 g FS) | 94,75 | 0,53 | 86,14 | 1,66 | 1,20 | 0,63 | 10,95 | 1,22 |
| | Kohle 18 h (4 g FS) | 94,81 | 0,17 | 63,63 | 0,97 | 1,19 | 0,15 | 10,05 | 4,17 |
| | Kohle 24 h (4 g FS) | 101,92 | 0,71 | 33,38 | 1,92 | 1,22 | 0,61 | 10,48 | 4,43 |
| VI | Kohle 6 h (16 g FS) | 95,21 | 0,43 | 304,08 | 0,13 | 1,19 | 0,39 | 28,74 | 0,52 |
| | Kohle 12 h (16 g FS) | 107,53 | 0,60 | 142,69 | 1,47 | 1,22 | 0,09 | 10,72 | 1,37 |
| | Kohle 18 h (16 g FS) | 103,71 | 0,15 | 90,37 | 1,72 | 1,22 | 0,18 | 10,93 | 3,65 |
| | Kohle 24 h (16 g FS) | 100,94 | 0,41 | 69,04 | 1,57 | 1,15 | 0,89 | 11,42 | 6,41 |

Tabelle 16 – Mittelwerte der Bestimmung der Schwermetalle Zn und Cd der Fest- und Flüssigphasen vor und nach der HTC mit angegebener Standardabweichung [%] der Versuche I bis VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Zn | | | | Cd | | | |
|---------|-------------------------|---------|-------------|------------|-------------|---------|-------------|------------|-------------|
| | | Festph. | | Flüssigph. | | Festph. | | Flüssigph. | |
| | | [mg/g] | rel.STD [%] | [µg/l] | rel.STD [%] | [µg/g] | rel.STD [%] | [µg/l] | rel.STD [%] |
| | SD-Ausgangsm. | 4,49 | 2,56 | 89,32 | 0,17 | 5,01 | 5,07 | 0,29 | 2,26 |
| | GO-Ausgangsm. | 1,96 | 1,26 | 25,11 | 1,49 | 2,20 | 1,60 | < 0,1 | |
| | JK-Ausgangsm. | 3,98 | 5,52 | 63,09 | 1,34 | 4,62 | 10,81 | 0,32 | 16,82 |
| | BK-Ausgangsm. | 2,95 | 8,40 | 39,09 | 1,34 | 2,83 | 11,57 | 0,12 | 30,41 |
| I | SD-Kohle | 4,12 | 0,16 | 73,35 | 0,20 | 4,23 | 0,81 | < 0,1 | |
| | GO-Kohle | 1,72 | 0,09 | 113,80 | 0,34 | 1,92 | 3,61 | < 0,1 | |
| | JK-Kohle | 3,67 | 0,07 | 98,62 | 0,72 | 3,96 | 5,33 | < 0,1 | |
| | BK-Kohle | 2,58 | 0,50 | 59,57 | 0,36 | 2,36 | 6,04 | < 0,1 | |
| II | SD-Kohle | 4,18 | 2,32 | 3,52 | 4,81 | 4,38 | 0,30 | < 0,1 | |
| | GO-Kohle | 1,75 | 4,12 | 3,18 | 2,04 | 1,88 | 1,62 | < 0,1 | |
| | JK-Kohle | 3,68 | 2,96 | 3,24 | 1,03 | 4,05 | 1,91 | < 0,1 | |
| | BK-Kohle | 2,71 | 4,30 | 3,46 | 4,28 | 2,59 | 1,88 | < 0,1 | |
| III | SD-Kohle | 4,22 | 4,69 | 96,49 | 1,85 | 4,53 | 4,33 | < 0,1 | |
| | SD-Schlamm + Zitronens. | 5,77 | 4,87 | 4741,25 | 0,43 | 6,72 | 2,46 | 0,26 | 9,56 |
| | GO-Kohle | 1,78 | 5,21 | 45,03 | 0,29 | 2,04 | 4,38 | < 0,1 | |
| | GO-Schlamm + Zitronens. | 2,17 | 5,51 | 24951,67 | 0,52 | 2,60 | 4,84 | 1,01 | 20,65 |
| | JK-Kohle | 3,87 | 0,93 | 64,89 | 0,83 | 5,34 | 10,60 | < 0,1 | |
| | JK-Schlamm + Zitronens. | 4,33 | 5,12 | 4936,88 | 0,61 | 5,44 | 4,29 | < 0,1 | |
| | BK-Kohle | 2,82 | 3,32 | 88,08 | 2,30 | 2,62 | 1,35 | < 0,1 | |
| | BK-Schlamm + Zitronens. | 3,38 | 5,34 | 8201,88 | 0,33 | 3,57 | 2,97 | 0,96 | 3,61 |
| IV | SD-Kohle | 4,17 | 3,49 | 94,47 | 1,37 | 4,48 | 2,94 | < 0,1 | |
| | SD-Schlamm + NaOH | 4,13 | 11,06 | 728,63 | 0,33 | 4,37 | 6,10 | 0,83 | 1,27 |
| | GO-Kohle | 1,68 | 4,57 | 100,73 | 0,32 | 1,92 | 5,10 | < 0,1 | |
| | GO-Schlamm + NaOH | 1,85 | 6,20 | 692,38 | 0,44 | 2,15 | 3,42 | 0,33 | 23,91 |
| | JK-Kohle | 3,59 | 3,76 | 66,99 | 1,49 | 3,98 | 2,00 | < 0,1 | |
| | JK-Schlamm + NaOH | 3,63 | 0,94 | 1437,50 | 1,08 | 3,96 | 1,28 | 1,32 | 3,78 |
| | BK-Kohle | 2,71 | 4,18 | 48,02 | 1,45 | 2,46 | 4,51 | < 0,1 | |
| | BK-Schlamm + NaOH | 2,80 | 3,94 | 115,05 | 0,48 | 2,51 | 0,09 | 0,19 | 14,29 |
| V | Kohle 1 h (4 g FS) | | | 240,42 | 0,70 | | | < 0,1 | |
| | Kohle 6 h (4 g FS) | 4,20 | 0,27 | 116,31 | 0,66 | 4,31 | 1,06 | < 0,1 | |
| | Kohle 12 h (4 g FS) | 4,23 | 0,34 | 113,02 | 1,32 | 4,21 | 1,79 | < 0,1 | |
| | Kohle 18 h (4 g FS) | 4,23 | 0,05 | 42,73 | 0,75 | 4,35 | 1,94 | < 0,1 | |
| | Kohle 24 h (4 g FS) | 4,38 | 0,03 | 23,25 | 4,48 | 4,34 | 0,80 | < 0,1 | |
| VI | Kohle 6 h (16 g FS) | 4,24 | 0,31 | 130,35 | 1,71 | 4,37 | 0,88 | < 0,1 | |
| | Kohle 12 h (16 g FS) | 4,39 | 0,16 | 102,38 | 1,24 | 4,47 | 1,58 | < 0,1 | |
| | Kohle 18 h (16 g FS) | 4,35 | 0,16 | 74,58 | 0,39 | 4,27 | 6,21 | < 0,1 | |
| | Kohle 24 h (16 g FS) | 3,80 | 0,41 | 63,45 | 2,55 | 3,98 | 0,43 | < 0,1 | |

Tabelle 17 – Mittelwerte der Bestimmung der Schwermetalle Pb und Cr der Fest- und Flüssigphasen vor und nach der HTC mit angegebener Standardabweichung [%] der Versuche I bis VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | Pb | | | | Cr | | | |
|---------|-------------------------|---------|-------------|------------|-------------|---------|-------------|------------|-------------|
| | | Festph. | | Flüssigph. | | Festph. | | Flüssigph. | |
| | | [µg/g] | rel.STD [%] | [µg/l] | rel.STD [%] | [µg/g] | rel.STD [%] | [µg/l] | rel.STD [%] |
| | SD-Ausgangsm. | 153,33 | 1,16 | 2,89 | 1,60 | 276,96 | 7,23 | 2,89 | 1,60 |
| | GO-Ausgangsm. | 127,09 | 3,71 | 1,73 | 1,41 | 164,96 | 4,30 | 1,73 | 1,41 |
| | JK-Ausgangsm. | 166,83 | 6,32 | 1,30 | 2,47 | 200,74 | 0,62 | 1,30 | 2,47 |
| | BK-Ausgangsm. | 132,28 | 8,85 | 1,78 | 0,28 | 202,55 | 10,91 | 1,78 | 0,28 |
| I | SD-Kohle | 143,25 | 0,44 | 1,28 | 7,22 | 247,64 | 0,08 | 1,28 | 7,22 |
| | GO-Kohle | 103,96 | 0,76 | 1,48 | 5,43 | 145,59 | 0,78 | 1,48 | 5,43 |
| | JK-Kohle | 148,72 | 0,71 | 1,08 | 0,99 | 177,62 | 1,28 | 1,08 | 0,99 |
| | BK-Kohle | 109,13 | 0,77 | 1,15 | 1,57 | 166,93 | 0,42 | 1,15 | 1,57 |
| II | SD-Kohle | 135,47 | 0,09 | 0,76 | 4,30 | 273,99 | 16,41 | 0,76 | 4,30 |
| | GO-Kohle | 110,62 | 1,48 | 1,14 | 1,45 | 156,29 | 15,59 | 1,14 | 1,45 |
| | JK-Kohle | 145,19 | 0,83 | 1,24 | 0,75 | 208,78 | 16,69 | 1,24 | 0,75 |
| | BK-Kohle | 110,96 | 0,67 | 1,46 | 1,23 | 189,71 | 17,46 | 1,46 | 1,23 |
| III | SD-Kohle | 146,12 | 3,96 | 2,26 | 1,63 | 233,03 | 20,87 | 2,26 | 1,63 |
| | SD-Schlamm + Zitronens. | 196,26 | 4,31 | 43,89 | 0,73 | 319,87 | 17,40 | 43,89 | 0,73 |
| | GO-Kohle | 112,39 | 1,63 | 1,91 | 0,67 | 152,12 | 18,44 | 1,91 | 0,67 |
| | GO-Schlamm + Zitronens. | 142,05 | 1,53 | 306,50 | 0,61 | 175,14 | 16,55 | 306,50 | 0,61 |
| | JK-Kohle | 155,29 | 3,10 | 2,23 | 0,79 | 179,65 | 13,82 | 2,23 | 0,79 |
| | JK-Schlamm + Zitronens. | 200,77 | 0,89 | 196,76 | 0,54 | 240,23 | 13,23 | 196,76 | 0,54 |
| | BK-Kohle | 126,08 | 2,43 | 2,30 | 2,72 | 176,09 | 13,80 | 2,30 | 2,72 |
| | BK-Schlamm + Zitronens. | 155,70 | 0,18 | 176,20 | 0,62 | 246,24 | 16,98 | 176,20 | 0,62 |
| IV | SD-Kohle | 137,33 | 0,88 | 0,93 | 3,32 | 260,67 | 18,49 | 0,93 | 3,32 |
| | SD-Schlamm + NaOH | 140,55 | 7,62 | 13,71 | 0,22 | 267,51 | 26,51 | 13,71 | 0,22 |
| | GO-Kohle | 109,33 | 0,73 | 0,95 | 2,44 | 131,52 | 24,88 | 0,95 | 2,44 |
| | GO-Schlamm + NaOH | 118,89 | 3,91 | 14,10 | 0,47 | 170,57 | 13,82 | 14,10 | 0,47 |
| | JK-Kohle | 144,27 | 1,21 | 1,26 | 3,44 | 193,90 | 15,05 | 1,26 | 3,44 |
| | JK-Schlamm + NaOH | 145,10 | 0,16 | 20,44 | 0,61 | 197,14 | 14,11 | 20,44 | 0,61 |
| | BK-Kohle | 113,06 | 1,32 | 0,76 | 2,01 | 184,40 | 16,23 | 0,76 | 2,01 |
| | BK-Schlamm + NaOH | 117,55 | 1,71 | 2,17 | 0,82 | 200,66 | 20,20 | 2,17 | 0,82 |
| V | Kohle 1 h (4 g FS) | | | 4,52 | 0,55 | | | 3,69 | 0,55 |
| | Kohle 6 h (4 g FS) | 133,97 | 0,64 | 1,89 | 2,60 | 243,72 | 0,10 | 34,43 | 2,60 |
| | Kohle 12 h (4 g FS) | 130,82 | 0,30 | 1,54 | 0,43 | 316,40 | 1,83 | 31,73 | 0,43 |
| | Kohle 18 h (4 g FS) | 131,94 | 0,36 | 2,89 | 0,36 | 304,95 | 0,73 | 20,28 | 0,36 |
| | Kohle 24 h (4 g FS) | 141,20 | 0,36 | 1,55 | 4,85 | 331,10 | 2,62 | 9,37 | 4,85 |
| VI | Kohle 6 h (16 g FS) | 219,35 | 0,74 | 2,79 | 1,40 | 319,68 | 0,68 | 121,98 | 1,40 |
| | Kohle 12 h (16 g FS) | 138,64 | 0,66 | 3,66 | 3,21 | 339,88 | 0,16 | 54,56 | 3,21 |
| | Kohle 18 h (16 g FS) | 134,88 | 0,36 | 3,31 | 1,76 | 322,10 | 0,47 | 31,93 | 1,76 |
| | Kohle 24 h (16 g FS) | 135,80 | 0,09 | 2,47 | 0,33 | 191,22 | 0,32 | 27,97 | 0,33 |

A2 Messwerte aus der Analyse der Elemente C, N, H, S und O

Tabelle 18 – Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen der Elemente CNHSO der Kohlen und des Ausgangsmaterials (AM) sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Element | Probe | AM | | Versuch I | | Versuch II | | Versuch III | | Versuch IV | |
|---------|-------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|-------------|---------|------------|---------|
| | | Gehalt [%] | STD [%] | Gehalt [%] | STD [%] | Gehalt [%] | STD [%] | Gehalt [%] | STD [%] | Gehalt [%] | STD [%] |
| C | SD | 33,52 | 0,31 | 29,88 | 0,47 | 31,26 | 0,77 | 32,98 | 0,72 | 30,08 | 0,45 |
| | GO | 23,08 | 1,01 | 16,65 | 1,38 | 18,13 | 0,74 | 19,75 | 0,93 | 17,17 | 0,95 |
| | JK | 28,43 | 1,85 | 23,79 | 1,32 | 25,21 | 1,21 | 28,27 | 1,14 | 24,98 | 0,55 |
| | BK | 26,47 | 0,49 | 20,15 | 1,05 | 20,89 | 0,96 | 23,86 | 1,05 | 21,20 | 1,01 |
| N | SD | 4,63 | 0,90 | 1,66 | 1,21 | 2,04 | 0,43 | 1,84 | 2,66 | 1,93 | 2,40 |
| | GO | 3,73 | 0,39 | 1,25 | 2,89 | 1,52 | 2,45 | 1,45 | 2,27 | 1,44 | 2,08 |
| | JK | 4,08 | 3,70 | 1,33 | 2,54 | 1,69 | 2,63 | 1,77 | 1,91 | 1,66 | 1,17 |
| | BK | 3,91 | 0,35 | 0,95 | 1,32 | 1,18 | 1,45 | 1,36 | 2,92 | 1,16 | 1,14 |
| H | SD | 4,83 | 0,49 | 3,33 | 1,45 | 3,28 | 1,90 | 3,26 | 2,73 | 3,03 | 1,75 |
| | GO | 3,42 | 1,39 | 1,95 | 2,86 | 1,76 | 2,10 | 1,85 | 2,11 | 1,75 | 4,44 |
| | JK | 4,14 | 0,09 | 2,60 | 1,43 | 2,40 | 2,40 | 2,75 | 1,53 | 2,62 | 1,29 |
| | BK | 3,74 | 0,90 | 2,23 | 5,05 | 1,94 | 1,53 | 2,25 | 2,56 | 2,21 | 3,33 |
| S | SD | 1,11 | 0,84 | 0,93 | 2,80 | 0,76 | 3,17 | 0,74 | 3,80 | 0,74 | 1,91 |
| | GO | 0,98 | 4,02 | 0,65 | 4,26 | 0,67 | 0,61 | 0,57 | 2,60 | 0,54 | 4,94 |
| | JK | 1,24 | 2,71 | 0,83 | 3,04 | 0,91 | 2,76 | 0,98 | 2,32 | 0,89 | 0,74 |
| | BK | 1,48 | 1,20 | 1,63 | 1,78 | 1,42 | 2,76 | 1,41 | 1,09 | 1,39 | 3,94 |
| O | SD | 28,70 | 2,90 | 28,26 | 1,32 | 24,56 | 1,23 | 28,98 | 0,47 | 19,96 | 7,66 |
| | GO | 22,38 | 3,49 | 18,42 | 1,60 | 16,11 | 4,37 | 19,62 | 1,69 | 13,22 | 1,83 |
| | JK | 25,76 | 0,81 | 25,92 | 2,43 | 19,81 | 2,09 | 23,74 | 4,30 | 17,81 | 0,68 |
| | BK | 24,81 | 0,51 | 20,93 | 0,93 | 17,00 | 3,75 | 17,35 | 3,13 | 15,93 | 0,41 |

Tabelle 19 – Mittelwerte der gemessenen Konzentration des gesamten Kohlenstoffs und Stickstoffs der Flüssigphase der Kohle sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Element | Probe | Versuch I | | Versuch II | | Versuch III | | Versuch IV | |
|---------|-------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| | | Gehalt [g/l] | STD [%] | Gehalt [g/l] | STD [%] | Gehalt [g/l] | STD [%] | Gehalt [g/l] | STD [%] |
| C | SD | 3,306 | 2,20 | 10,54 | 0,16 | 10,93 | 1,04 | 10,56 | 2,27 |
| | GO | 2,558 | 3,09 | 8,28 | 1,25 | 9,90 | 1,25 | 8,26 | 3,35 |
| | JK | 2,289 | 2,03 | 9,99 | 0,35 | 9,68 | 3,36 | 9,88 | 2,72 |
| | BK | 2,804 | 2,34 | 5,33 | 0,07 | 6,14 | 3,21 | 5,09 | 4,07 |
| N | SD | 0,993 | 2,08 | 4,00 | 0,98 | 3,22 | 1,78 | 3,32 | 2,73 |
| | GO | 0,776 | 3,89 | 2,96 | 0,70 | 2,66 | 3,27 | 2,49 | 3,41 |
| | JK | 0,673 | 3,08 | 3,60 | 1,04 | 2,90 | 1,77 | 2,96 | 1,70 |
| | BK | 0,820 | 1,42 | 1,59 | 2,73 | 1,55 | 4,85 | 1,45 | 4,68 |

Tabelle 20 – Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen der Elemente CNHSO der Kohlen und des Ausgangsmaterials (AM) sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche V und VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | C [%] | | N [%] | | H [%] | | S [%] | | O [%] | |
|---------|------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | | Gehalt | rel.STD | Gehalt | rel.STD | Gehalt | rel.STD | Gehalt | rel.STD | Gehalt | rel.STD |
| | Ausgangsm. | 32,16 | 0,62 | 4,76 | 0,37 | 5,03 | 2,33 | 1,25 | 4,43 | 40,66 | 1,6 |
| V | SD 6 h | 29,21 | 0,43 | 1,80 | 0,53 | 3,03 | 0,89 | 0,40 | 2,67 | 26,25 | 2,39 |
| | SD 12 h | 28,70 | 0,81 | 1,75 | 2,59 | 2,79 | 1,46 | 0,44 | 1,07 | 25,11 | 2,93 |
| | SD 18 h | 29,33 | 0,74 | 1,79 | 2,40 | 2,87 | 1,80 | 0,47 | 0,54 | 23,47 | 4,35 |
| | SD 24 h | 29,97 | 0,00 | 1,81 | 2,03 | 2,89 | 1,52 | 0,49 | 0,58 | 23,77 | 2,10 |
| VI | SD 6 h | 29,58 | 1,02 | 2,03 | 0,92 | 2,94 | 1,44 | 0,53 | 3,60 | 24,52 | 0,13 |
| | SD 12 h | 30,60 | 0,09 | 2,12 | 1,82 | 2,95 | 0,14 | 0,49 | 3,27 | 23,34 | 3,04 |
| | SD 18 h | 31,07 | 0,02 | 2,20 | 0,98 | 2,99 | 0,12 | 0,48 | 2,00 | 24,68 | 2,87 |
| | SD 24 h | 31,14 | 0,44 | 2,20 | 0,17 | 2,98 | 0,01 | 0,47 | 1,72 | 24,35 | 1,29 |

Tabelle 21 – Mittelwerte der gemessenen Konzentration des gesamten Kohlenstoffs und Stickstoffs der Flüssigphase der Kohle sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche V und VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | C [g/l] | | N [mg/l] | |
|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
| | | Gehalt | rel.STD | Gehalt | rel.STD |
| VI | SD 1 h | 0,92 | 2,71 | 0,38 | 1,94 |
| | SD 6 h | 2,83 | 1,63 | 1,00 | 0,69 |
| | SD 12 h | 2,82 | 3,46 | 0,97 | 1,56 |
| | SD 18 h | 2,73 | 3,75 | 1,00 | 2,58 |
| | SD 24 h | 2,60 | 5,03 | 1,01 | 1,55 |
| VII | SD 6 h | 10,25 | 2,48 | 4,13 | 0,72 |
| | SD 12 h | 9,95 | 1,02 | 4,06 | 0,67 |
| | SD 18 h | 9,61 | 2,81 | 4,20 | 2,13 |
| | SD 24 h | 9,17 | 2,56 | 3,99 | 1,61 |

A3 Vertrauensbereich der Messwerte aus der Analyse der Elemente CNHSO

Mit der Wahrscheinlichkeit $P = 0,95$ liegen die gemessenen Werte in einem Intervall, in dem sich der wahre Wert befindet, um den angegebenen Mittelwert (Tabellen 22 bis 25).

Tabelle 22 – berechneten Mittelwerte der Elemente CNHS der Kohle sowie des Ausgangsmaterials mit angegebenen (relativen) Vertrauensbereich [%] der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Element | Probe | Ausgangsmaterial | | Versuch I | | Versuch II | | Versuch III | | Versuch IV | |
|---------|-------|------------------|--------|------------|--------|------------|--------|-------------|--------|------------|--------|
| | | Gehalt [%] | VB [%] | Gehalt [%] | VB [%] | Gehalt [%] | VB [%] | Gehalt [%] | VB [%] | Gehalt [%] | VB [%] |
| C | SD | 32,16 | 0,78 | 29,88 | 0,36 | 31,26 | 1,91 | 32,98 | 1,48 | 30,08 | 0,76 |
| | GO | 23,08 | 0,86 | 16,65 | 1,06 | 18,13 | 1,84 | 19,75 | 2,34 | 17,17 | 2,66 |
| | JK | 28,43 | 1,54 | 23,79 | 1,01 | 25,21 | 3,00 | 28,27 | 2,21 | 24,98 | 1,48 |
| | BK | 26,47 | 0,83 | 20,15 | 0,81 | 20,89 | 2,38 | 23,86 | 2,68 | 21,20 | 2,40 |
| N | SD | 4,63 | 0,92 | 1,66 | 0,93 | 2,04 | 1,07 | 1,84 | 7,22 | 1,93 | 3,68 |
| | GO | 3,73 | 1,00 | 1,25 | 2,22 | 1,52 | 6,09 | 1,45 | 5,17 | 1,44 | 5,41 |
| | JK | 4,08 | 0,92 | 1,33 | 1,95 | 1,69 | 6,53 | 1,77 | 3,99 | 1,66 | 2,18 |
| | BK | 3,91 | 3,94 | 0,95 | 1,02 | 1,18 | 3,59 | 1,36 | 4,57 | 1,16 | 0,83 |
| H | SD | 4,83 | 5,78 | 3,33 | 1,11 | 3,28 | 4,71 | 3,26 | 4,68 | 3,03 | 2,28 |
| | GO | 3,42 | 6,06 | 1,95 | 2,20 | 1,76 | 5,23 | 1,85 | 3,11 | 1,75 | 3,03 |
| | JK | 4,14 | 3,72 | 2,60 | 1,10 | 2,40 | 5,96 | 2,75 | 3,04 | 2,62 | 3,25 |
| | BK | 3,74 | 1,80 | 2,23 | 3,89 | 1,94 | 3,81 | 2,25 | 5,50 | 2,21 | 7,71 |
| S | SD | 1,11 | 11,00 | 0,93 | 2,15 | 0,76 | 7,88 | 0,74 | 9,44 | 0,75 | 4,75 |
| | GO | 0,98 | 11,26 | 0,65 | 3,27 | 0,67 | 1,52 | 0,57 | 6,47 | 0,56 | 8,36 |
| | JK | 1,24 | 4,96 | 0,83 | 2,34 | 0,91 | 6,86 | 0,98 | 5,07 | 0,89 | 1,14 |
| | BK | 1,48 | 10,53 | 1,63 | 1,37 | 1,42 | 6,85 | 1,41 | 2,70 | 1,39 | 9,52 |

Tabelle 23 – berechneten Mittelwerte der Konzentration des gesamten Kohlenstoffs sowie Stickstoffs der Flüssigphase mit angegebenem (relativem) Vertrauensbereich (VB) [%] der Versuche I bis IV (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Element | Probe | Versuch I | | Versuch II | | Versuch III | | Versuch IV | |
|---------|-------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| | | Gehalt [g/l] | VB [%] | Gehalt [g/l] | VB [%] | Gehalt [g/l] | VB [%] | Gehalt [g/l] | VB [%] |
| C | SD | 3,31 | 2,31 | 10,54 | 0,15 | 10,93 | 1,58 | 10,56 | 2,34 |
| | GO | 2,56 | 2,13 | 8,28 | 1,12 | 9,90 | 1,21 | 8,26 | 3,27 |
| | JK | 2,29 | 3,25 | 9,99 | 0,32 | 9,68 | 3,29 | 9,88 | 2,69 |
| | BK | 2,80 | 1,46 | 5,33 | 0,06 | 6,14 | 3,21 | 5,09 | 3,76 |
| N | SD | 0,99 | 2,14 | 4,00 | 2,43 | 3,22 | 1,36 | 3,32 | 2,09 |
| | GO | 0,78 | 3,71 | 2,96 | 1,75 | 2,66 | 2,51 | 2,49 | 2,63 |
| | JK | 0,67 | 3,02 | 3,60 | 2,58 | 2,90 | 1,36 | 2,96 | 1,31 |
| | BK | 0,82 | 1,19 | 1,59 | 0,63 | 1,55 | 5,17 | 1,45 | 3,60 |

Tabelle 24 – berechneten Mittelwerte der Elemente CNHS der Kohle sowie des Ausgangsmaterials mit angegebenem (relativem) Vertrauensbereich (VB) [%] der Versuche V und VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | C [%] | | N [%] | | H [%] | | S [%] | |
|---------|------------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | | Gehalt | VB | Gehalt | VB | Gehalt | VB | Gehalt | VB |
| | Ausgangsm. | 32,16 | 0,62 | 4,76 | 0,37 | 5,03 | 2,33 | 1,25 | 4,43 |
| VI | SD 6 h | 29,21 | 1,06 | 1,80 | 1,31 | 3,03 | 2,22 | 0,40 | 6,62 |
| | SD 12 h | 28,70 | 2,01 | 1,75 | 6,43 | 2,79 | 3,63 | 0,44 | 2,66 |
| | SD 18 h | 29,33 | 1,84 | 1,79 | 5,96 | 2,87 | 4,47 | 0,47 | 1,34 |
| | SD 24 h | 29,97 | 0,00 | 1,81 | 5,04 | 2,89 | 3,77 | 0,49 | 1,45 |
| VII | SD 6 h | 29,58 | 2,54 | 2,03 | 2,29 | 2,94 | 3,59 | 0,53 | 8,93 |
| | SD 12 h | 30,60 | 0,21 | 2,12 | 4,51 | 2,95 | 0,36 | 0,49 | 8,12 |
| | SD 18 h | 31,07 | 0,06 | 2,20 | 2,44 | 2,99 | 0,29 | 0,48 | 4,96 |
| | SD 24 h | 31,14 | 1,10 | 2,20 | 0,42 | 2,98 | 0,03 | 0,47 | 4,28 |

Tabelle 25 – berechneten Mittelwerte der Konzentration des gesamten Kohlenstoffs sowie Stickstoffs der Flüssigphase mit angegebenem (relativem) Vertrauensbereich (VB) [%] der Versuche V und VI (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2, S. 9)

| Versuch | Probe | C [g/l] | | N [mg/l] | |
|---------|---------|---------|------|----------|------|
| | | Gehalt | VB | Gehalt | VB |
| VI | SD 1 h | 0,92 | 4,32 | 0,38 | 2,04 |
| | SD 6 h | 2,83 | 2,60 | 1,00 | 0,73 |
| | SD 12 h | 2,82 | 5,51 | 0,97 | 1,64 |
| | SD 18 h | 2,73 | 5,97 | 1,00 | 2,71 |
| | SD 24 h | 2,60 | 8,00 | 1,01 | 1,63 |
| VII | SD 6 h | 10,25 | 3,94 | 4,13 | 0,76 |
| | SD 12 h | 9,95 | 1,62 | 4,06 | 0,70 |
| | SD 18 h | 9,61 | 4,47 | 4,20 | 2,24 |
| | SD 24 h | 9,17 | 4,07 | 3,99 | 1,69 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabelle 1 – Trockensubstanzgehalt [%] der untersuchten Klärschlammproben.....</i> | <i>7</i> |
| <i>Tabelle 2 – Übersicht der durchgeführten HTC-Versuche.....</i> | <i>9</i> |
| <i>Tabelle 3 – Menge an Flüssig- und Festphase [g] vor und nach HTC sowie Ausbeute an Kohle und Massenverlust der Gesamprobe [%].....</i> | <i>12</i> |
| <i>Tabelle 4 – gemessene pH-Wert des Klärschlammes sowie der Flüssigphase nach der HTC für die Versuche II bis IV.....</i> | <i>14</i> |
| <i>Tabelle 5 – berechnete Mittelwert aus der Vierfachbestimmung der Schwermetallmessung sowie die relative Standardabweichung [%].....</i> | <i>17</i> |
| <i>Tabelle 6 – berechneter Ist-Mittelwert des Standards „Montana Soil“ aus der Vierfachbestimmung der Schwermetall-Analyse und die abs.STD, die angegebene Soll-Konzentration und die zulässige abs.STD sowie die errechnete Abweichung vom Soll-Wert (Richtigkeit) [%].....</i> | <i>18</i> |
| <i>Tabelle 7 – durchschnittliche Abnahme der Schwermetall-Konzentration in der Kohle und in der Flüssigphase im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%].....</i> | <i>19</i> |
| <i>Tabelle 8 – durchschnittliche Änderung der Schwermetall-Konzentration in der Kohle und im Schlamm nach der Zugabe von Zitronensäure bzw. NaOH im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%] der Versuche II bis IV.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Tabelle 9 – durchschnittliche Änderung der Schwermetall-Konzentration in der Kohle und im Schlamm im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%] der Versuche I & II und V & VI.....</i> | <i>23</i> |
| <i>Tabelle 10 – berechneter Ist-Mittelwert des Kohlestandards NCS FC 28001 L aus der Doppelbestimmung der CNHS-Analyse sowie die absolute Standardabweichung, die angegebene Soll-Konzentration und die zulässige absolute Standardabweichung sowie die errechnete Abweichung vom Soll-Wert [%].....</i> | <i>29</i> |
| <i>Tabelle 11 – Abnahme der Elementkonzentration in der Kohle im Vergleich zu der Ausgangssubstanz [%] der Versuche I bis IV.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Tabelle 12 – Mengen an Fest- und Flüssigphase vor und nach HTC sowie die gemessenen Werte für den gesamten Kohlenstoffgehalt der Kohle, der Flüssigphase und der Ausgangssubstanz.....</i> | <i>33</i> |
| <i>Tabelle 13 – berechnete Massen an Kohlenstoff in der Fest- und Flüssigphase, der Ausgangssubstanz [g] sowie die Wiederfindungsrate und Kohlenstoffeffizienz der Kohle [%].....</i> | <i>35</i> |
| <i>Tabelle 14 – berechnete Massen an Stickstoff in der Fest- und Flüssigphase, in der Ausgangssubstanz [g] sowie die Wiederfindungsrate und Stickstoffeffizienz [%].....</i> | <i>38</i> |
| <i>Tabelle 15 – Messwerte der Bestimmung der Schwermetalle Ni und Cu der Fest- und Flüssigphasen vor und nach der HTC mit angegebener Standardabweichung [%] der Versuche I bis VI.....</i> | <i>44</i> |
| <i>Tabelle 16 – Mittelwerte der Bestimmung der Schwermetalle Zn und Cd der Fest- und Flüssigphasen vor und nach der HTC mit angegebener Standardabweichung [%] der Versuche I bis VI.....</i> | <i>45</i> |
| <i>Tabelle 17 – Mittelwerte der Bestimmung der Schwermetalle Pb und Cr der Fest- und Flüssigphasen vor und nach der HTC mit angegebener Standardabweichung [%] der Versuche I bis VI.....</i> | <i>46</i> |
| <i>Tabelle 18 – Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen der Elemente CNHSO der Kohlen und des Ausgangsmaterials (AM) sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche I bis IV.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Tabelle 19 – Mittelwerte der gemessenen Konzentration des gesamten Kohlenstoffs und Stickstoffs der Flüssigphase der Kohle sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche I bis IV.....</i> | <i>47</i> |
| <i>Tabelle 20 – Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen der Elemente CNHSO der Kohlen und des Ausgangsmaterials (AM) sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche V und VI.....</i> | <i>48</i> |
| <i>Tabelle 21 – Mittelwerte der gemessenen Konzentration des gesamten Kohlenstoffs und Stickstoffs der Flüssigphase der Kohle sowie die relative Standardabweichung [%] der Versuche V und VI.....</i> | <i>48</i> |

| | |
|---|----|
| <i>Tabelle 22 – berechneten Mittelwerte der Elemente CNHS der Kohle sowie des Ausgangsmaterials mit angegebenen (relativen) Vertrauensbereich [%] der Versuche I bis IV</i> | 49 |
| <i>Tabelle 23 – berechneten Mittelwerte der Konzentration des gesamten Kohlenstoffs sowie Stickstoffs der Flüssigphase mit angegebenem (relativem) Vertrauensbereich (VB) [%] der Versuche I bis IV ...</i> | 49 |
| <i>Tabelle 24 – berechneten Mittelwerte der Elemente CNHS der Kohle sowie des Ausgangsmaterials mit angegebenem (relativem) Vertrauensbereich (VB) [%] der Versuche V und VI</i> | 50 |
| <i>Tabelle 25 – berechneten Mittelwerte der Konzentration des gesamten Kohlenstoffs sowie Stickstoffs der Flüssigphase mit angegebenem (relativem) Vertrauensbereich (VB) [%] der Versuche V und VI.</i> | 50 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| <i>Abbildung 1 - Säureaufschlussbombe mit Teflon-Einsatz (4744 von Parr, USA)</i> | 9 |
| <i>Abbildung 2 – Gehalt an a. Ni [$\mu\text{g/g}$], b. Cu [mg/g], c. Zn [mg/g] in Kohle & Klärschlamm in Abhängigkeit vom pH-Wert.....</i> | 22 |
| <i>Abbildung 3 – Gehalt an d. Cd, e. Pb [$\mu\text{g/g}$] in Kohle & Klärschlamm in Abhängigkeit vom pH-Wert</i> | 22 |
| <i>Abbildung 4 – Schwermetall-Gehalt [%] in den Kohlen im Vergleich zum Ausgangsmaterial (100 % bei 0 h) in Abhängigkeit von der Zeit [h]; a. Versuch V, b. Versuch VI</i> | 23 |
| <i>Abbildung 5 – Gehalt an a. Kohlenstoff, b. Stickstoff, c. Wasserstoff [%] des Ausgangsmaterials (bei 0 Stunden) und der SD-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit [h]</i> | 31 |
| <i>Abbildung 6 – Gehalt an d. Schwefel, e. Sauerstoff [%] des Ausgangsmaterials (bei 0 Stunden) und der SD-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit [h]</i> | 31 |
| <i>Abbildung 7 – Gehalt an a. Kohlenstoff, b. Stickstoff [g/l] der Flüssigphase der SD-Kohle in Abhängigkeit von der Zeit [h].....</i> | 32 |
| <i>Abbildung 8 – Gehalt an C in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (AM) in g/g eingesetzten Klärschlamm der Versuche I bis IV</i> | 37 |
| <i>Abbildung 9 – Gehalt an C in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (bei 0 Stunden) in g/g eingesetzten Klärschlamm in Abhängigkeit von der Zeit der Versuche V und VI... </i> | 37 |
| <i>Abbildung 10 – Gehalt an N in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (AM) in g/g eingesetzten Klärschlamm der Versuche I bis IV</i> | 39 |
| <i>Abbildung 11 – Gehalt an N in a. Kohle, b. Flüssigphase im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial (bei 0 Stunden) in g/g eingesetzten Klärschlamm in Abhängigkeit von der Zeit der Versuche V und VI... </i> | 40 |

Quellenverzeichnis

- [1] Umweltbundesamt, Daten zur Umwelt – Umweltzustand in Deutschland (Broschüre: In kommunalen Kläranlagen behandelte Abwassermengen), 2007
- [2] G.U.N.T. Gerätebau GmbH, „Fällung und Flockung“, Bestelltext: 083.58600 CE 586, 2009, S. 1-2
- [3] Helbig, M., Grundwassergefährdende Spurenstoffe in der Landwirtschaft (nicht validierte Studentenversion), Veröffentlichungsjahr unbekannt, S. 3-4
- [4] Gebhardt, H., Grün, R., Pusch, F., „Zur Anreicherung von Schwermetallen in Böden und Kulturpflanzen durch praktische Klärschlammdüngung“, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988, S. 307
- [5] Statistisches Bundesamt Deutschland, „2007: Gut 2 Millionen Tonnen Klärschlamm entsorgt“, Pressemitteilung 480 vom 12.12.2008
- [6] Stadelmann, F., Külling, D., Herter, U., „Klärschlamm: Dünger oder Abfall“, EAWAG news 53, 2002, S. 11
- [7] Rhombos Online-Nachrichten (RON), „Klärschlamm entsorgung in Deutschland bis 2020“ (trend-research-Studie, „Kampfpreise im Markt für Klärschlämme werden sich auf Dauer nicht behaupten können“), Pressemitteilung, ISSN 1866-9735 vom 29.08.2006, Bremen
- [8] Gleim, E., Spantig, A., Schlitt, R., Altensen, R., Rehm, M., Richarts, F., Broschüre: „Hydrothermale Carbonisierung – Verfahren zur Erzeugung von Kohle aus Pflanzen und Pflanzenresten“, FH Giessen Friedberg, Fachbereich 03 MMEW Bereich Energie- und Wärmetechnik, Veröffentlichungsjahr unbekannt
- [9] Brand, P., „Die Hydrothermale Carbonisierung: eine bemerkenswerte Möglichkeit, um die Entstehung von CO₂ zu minimieren oder gar zu vermeiden?“, J.Verbr.Lebensm. 4, Birkenhäuser Verlag, Basel, 2009, S. 151-153
- [10] Titirici, MM., Thomas, A., Antonietti, M., „Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?“, New J. of Chem. 31, 2007, S. 787-789
- [11] TAUW Umwelt GmbH, , Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle – Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten, 1. Auflage, Landesanstalt für Umwelt (Referat 54) Baden Württemberg, 1994, S. 32-33
- [12] Autor unbekannt, Technologien zur Überschussschlammreduktion respektive -vermeidung bei der biologischen Abwasserbehandlung – Hintergrundinformationen
<http://www.klaerschlammvermeidung.de/konventionell.html>
- [13] Berl, E., Schmidt, A., „Über die Entstehung der Kohlen. V.“ Mittlg. aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, 1932, S. 285-286
- [14] Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T., „Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst“, J. of Supercr. Fluids 13, 1998, S. 253-258
- [15] Yu, Y., Lou, X., Wu, H., „Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods“, Energy & Fuels 22/1, 2008, S. 50
- [16] Schmidt, KH., Gebel, A., ICP-MS-Domain, 2000, <http://www.icp-ms.de/wasist.html>
- [17] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Salmonellen: Ursachen, Empfehlungen und Vorbeugemaßnahmen
http://www.umwelt.nrw.de/verbraucherschutz/lebensmittel/gesundheitschutz/fleisch_hackfleisch/salmonellen/index.php#ric
- [18] Thüringer Ministerium für Soziales, Familie und Gesundheit, Broschüre: EHEC-Infektionen lassen sich vermeiden, 2004
<http://www.thueringen.de/de/publikationen/pic/pubdownload694.pdf>
- [19] Gesundheitsamt, Region Kassel – <http://www.kassel.de/miniwebs/gesund/12264/index.html>

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Benutzung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus öffentlichen oder nicht veröffentlichten Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Katharina Schreider

Jena, 05.02.2010