



Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlämmen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat-

angenommene

Dissertation

von

Herrn

M.Sc. Jan Ohlert

geb. am 06.10.1986

in Oldenburg, Deutschland

Erstgutachter: Apl. Prof. Dr. Axel Brehm
Zweitgutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner
Promotionsausschuss: Prof. Dr. Michael Wark

Tag der Disputation: 18.12.2015

Vorwort

Diese Promotionsarbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis September 2015 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Axel Brehm am Lehrstuhl der Technischen Chemie der Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg erstellt.

Besonderer Dank gilt dabei der Braunschweiger Versorgungs-AG & Co. KG (BS|Energy) für die finanzielle Unterstützung des EU-EFRE-Projektes „HTC in Niedersachsen“ bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die wissenschaftliche bzw. persönliche Betreuung und die Bereitstellung der Materialien und Geräte seiner Arbeitsgruppe.

Herrn Prof. Dr. Dr. hc. Frank Rößner danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitbegutachtung.

Ebenfalls bedanke ich mich bei den Mitarbeitern von BS|Energy, insbesondere bei Dipl. Ing. Dominik Gehling für die Koordination und den fachlichen Austausch bei den halbjährlichen Projekttreffen und bei MSc. Victoria Hancock, Saskia Hille, Katharina Westphal und Dr. Marcel Jatzwauck für die wissenschaftliche Beratung und die Analysen der HTC-Kohlen.

Außerdem danke ich Dipl. Chem.-Ing. Birgit Fiebig und Kathrin Lehmborg der SE|BS für den guten Austausch und die schnellen und zuverlässigen Analysen der HTC-Abwässer.

Bedanken möchte ich mich natürlich auch bei Prof. Dr. Joachim Peinke und Thomas Greve, der durch sein Engagement dieses EU-geförderte Projekt ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin für die Unterstützung während des Studiums.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IV
TABELLENVERZEICHNIS	VII
FORMELVERZEICHNIS.....	VIII
VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	IX
INTRODUCTION.....	1
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	3
2. THEORIETEIL	6
2.1 HTC.....	6
2.1.1 REAKTIONEN DER HTC	8
2.1.2 REAKTIONSMECHANISMUS DER SUBSTANZKLASSEN.....	10
2.1.3 PROZESSPARAMETER	14
2.1.4 HTC PRODUKTE.....	16
2.2 KLÄRSCHLAMM	18
2.2.1 AUFBAU EINER KLÄRANLAGE.....	19
2.2.2 KLÄRSCHLAMMENTSORGUNG	23
2.2.3 WASSER- UND LANDWIRTSCHAFT IN NIEDERSACHSEN.....	25
2.2.4 PHOSPHORRÜCKGEWINNUNG AUS KLÄRSCHLAMM	26
2.2.5 HTC VON KLÄRSCHLÄMMEN.....	27
2.2.6 ABWASSERBEHANDLUNG	30
3. MATERIAL UND METHODEN	37
3.1 ANALYSEMETHODEN	37
3.1.1 TROCKENSUBSTANZBESTIMMUNG (TS)	38
3.1.2 HYGROSKOPISCHE FEUCHTE	39
3.1.3 ASCHEGEHALT	39
3.1.4 GEHALT FLÜCHTIGER BESTANDTEILE.....	40
3.1.5 SCHWEFELGEHALT	40
3.1.6 HEIZWERT.....	40
3.1.7 ASCHESCHMELZTEMPERATUR	41
3.1.8 ELEMENTARANALYSE.....	41
3.1.9 ANALYSE AUF K, CA, MG	42
3.1.10 ANALYSE PHOSPHORGEHALT.....	42

3.1.11	CHEMISCHER SAUERSTOFFBEDARF (CSB).....	43
3.1.12	BIOLOGISCHER SAUERSTOFFBEDARF IN 5 TAGEN (BSB ₅).....	44
3.1.13	KJELDAHLSTICKSTOFF (TKN)	44
3.1.14	AMMONIUMSTICKSTOFFGEHALT (NH ₄₊).....	45
3.1.15	OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROMETRIE MIT INDUKTIV GEKOPPELTEM PLASMA (ICP-OES)	45
3.1.16	ORTHOPHOSPHATGEHALT (PO ₄ -P).....	46
3.1.17	HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC).....	46
3.1.18	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	46
3.1.19	IR-SPEKTROSKOPIE	47
3.1.20	ANALYSE TOTALER ORGANISCHER KOHLENSTOFF (TOC) [56]	47
3.1.21	DIE THERMISCHE ANALYSE [57]	47
3.1.22	GASCHROMATOGRAPHIE MIT MASSENSPEKTROMETRIE KOPPLUNG (GC-MS)	48
3.1.23	AUTOKLAVEN	48
3.1.24	KLÄRSCHLÄMME	49
3.1.25	ENTWÄSSERUNGSVERSUCHE.....	49
3.1.26	NIEDERDRUCKNASSOXIDATION.....	50
3.1.27	PHOTOKATALYSE	51
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	52
4.1	VARIATION TROCKENSUBSTANZ-GEHALTE	55
4.1.1	FESTSTOFFANALYSE (TROCKENSUBSTANZ-GEHALTE).....	55
4.1.2	ABWASSERANALYSE (TROCKENSUBSTANZ-GEHALT).....	60
4.1.3	DISKUSSION (TROCKENSUBSTANZ-GEHALT)	64
4.2	VARIATION TEMPERATUR UND ZEIT	66
4.2.1	FESTPHASENANALYSE (TEMPERATUR & ZEIT)	67
4.2.2	FLÜSSIGPHASENANALYSE (TEMPERATUR & ZEIT)	84
4.2.3	DISKUSSION (TEMPERATUR & ZEIT).....	90
4.3	VERSUCHSREIHEN MIT ZITRONENSÄURE	92
4.3.1	ANALYSEERGEBNISSE (ZITRONENSÄURE).....	93
4.3.2	DISKUSSION (ZITRONENSÄURE).....	98
4.4	VERSUCHSREIHEN MIT SCHWEFELSÄURE.....	99
4.4.1	ANALYSEERGEBNISSE (SCHWEFELSÄURE)	100
4.4.2	DISKUSSION (SCHWEFELSÄURE)	104
4.5	CARBONISIERUNG VON ÜBERSCHUSSSCHLAMM	105
4.5.1	FESTSTOFFANALYSE (ÜBERSCHUSSSCHLAMM)	106
4.5.2	ABWASSERANALYSE (ÜBERSCHUSSSCHLAMM)	111
4.5.3	DISKUSSION ÜBERSCHUSSSCHLAMM	115

4.6	SCHADSTOFFANALYSE	116
4.7	ABWASSERBEHANDLUNG	122
4.7.1	NIEDERDRUCKNASSOXIDATION.....	124
4.7.2	PHOTOKATALYSE	138
4.7.3	DISKUSSION DER ABWASSERBEHANDLUNG	140
5.	ZUSAMMENFASSUNG	141
6.	LITERATURVERZEICHNIS.....	145
7.	ANHANG	151
8.	LEBENS LAUF.....	155
9.	ERKLÄRUNG	156

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktionsmechanismus von Cellulose [15]	10
Abbildung 2: Reaktionsmechanismus von Hemicellulose [17]	11
Abbildung 3: Reaktionsmechanismus von Lignin [17]	12
Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der HTC von Biomasse [18]	13
Abbildung 5: Produktverteilung auf die drei Phasen (grau = Gase, blau = Flüssigkeiten, braun = Feststoffe) [14]	16
Abbildung 6: Van-Krevelen-Diagramm C/H-O/C [21]	17
Abbildung 7: Grundfließbild einer Kläranlage [23]	20
Abbildung 8: Schema des mehrstufigen anaeroben Abbaus [27]	22
Abbildung 9: Ultra Verfahren der TerraNova [43]	29
Abbildung 10: Fließschema der Niederdrucknassoxidation [46]	31
Abbildung 11: Entwicklung des CSB von dem BSB ₅ /CSB-Verhältnisses bei verschiedenen Reaktionstemperaturen [46]	32
Abbildung 12: Fließschema einer Kombination des HTC- und Nassoxidationsprozesses [47]	33
Abbildung 13: Schema einer Membran zur Umkehrosmose [48]	33
Abbildung 14: Schema der Photokatalyse von SrTiO ₃ mit Cr,La dotiert zum Rhodamin B-Abbau [52]	35
Abbildung 15: Photokatalytischer Abbau von Rhodamin B unter Verwendung von P25 modifizierten Materialien [53]	36
Abbildung 16: 220 ml Stahlautoklav mit Tefloneinsatz	49
Abbildung 17: Aufbau Niederdrucknassoxidation [58]	50
Abbildung 18: Aufbau der photokatalytischen Experimente	51
Abbildung 19: Unterteilung der Brennstoffeigenschaften [60]	52
Abbildung 20: Aschegehalt bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	56
Abbildung 21: CSB und BSB ₅ bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	60
Abbildung 22: CSB/BSB ₅ bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	62
Abbildung 23: NH ₄₊ und N _{ges} -Gehalt bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	63
Abbildung 24: Nickel- und Eisengehalt bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	64
Abbildung 25: Ausbeute bei Variation der Temperatur und Zeit	67
Abbildung 26: Aschegehalt bei Variation der Temperatur und Zeit	68
Abbildung 27: C-Gehalt bei Variation der Temperatur und Zeit	69
Abbildung 28: TS-Gehalt nach Pressen für 5 min bei 70 bar	72
Abbildung 29: Hygroskopische Feuchte bei Variation der Temperatur und Zeit	73
Abbildung 30: P-Gehalt (linke y-Achse) und K-Gehalt (rechte y-Achse) bei Variation der Temperatur und Zeit	75
Abbildung 31: Flüchtige Bestandteile (aschefrei) bei Variation der Temperatur und Zeit	76
Abbildung 32: Brennwert bei Variation der Temperatur und Zeit	77
Abbildung 33: Heizwert (aschefrei) bei Variation der Temperatur und Zeit	78
Abbildung 34: TG-Kurve für verschiedene Temperaturen bei 12 h Reaktionszeit	79
Abbildung 35: TG-Kurve bei verschiedenen Reaktionszeiten bei 240 °C	80
Abbildung 36: IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen	81
Abbildung 37: IR-Spektren von HTC-Kohlen aus Standardbiomasse bei verschiedenen Reaktionszeiten	82

Abbildung 38: CSB bei Variation der Temperatur und Zeit	84
Abbildung 39: BSB ₅ bei Variation der Temperatur und Zeit	85
Abbildung 40: CSB/BSB ₅ bei Variation der Temperatur und Zeit	86
Abbildung 41: Gesamtphosphorgehalt bei Variation der Temperatur und Zeit	87
Abbildung 42: Ammoniumgehalt bei Variation der Temperatur und Zeit	88
Abbildung 43: Gesamtstickstoffgehalt bei Variation der Temperatur und Zeit	89
Abbildung 44: CSB bei Zugabe von Zitronensäure (220 °C)	94
Abbildung 45: BSB ₅ bei Zugabe von Zitronensäure (220°C)	95
Abbildung 46: Calciumgehalt bei Zugabe von Zitronensäure (220 °C).....	96
Abbildung 47: Eisengehalt bei Zugabe von Zitronensäure (220 °C)	96
Abbildung 48: Wasserlöslicher Zitronensäurekomplex	97
Abbildung 49: Konzentration von Zitronensäure bei Zugabe von Zitronensäure	97
Abbildung 50: Phosphorgehalt des Abwassers bei Schwefelsäurezugabe	101
Abbildung 51: Phosphorgehalt der Kohle bei Schwefelsäurezugabe	102
Abbildung 52: TS-Gehalt der gepressten Kohlen bei Schwefelsäurezugabe	103
Abbildung 53: Aschegehalt der Überschussschlammkohlen	106
Abbildung 54: Brennwert der Überschussschlammkohlen	108
Abbildung 55: Flüchtige Bestandteile aschefrei für Überschussschlammkohlen	109
Abbildung 56: TS-Gehalt der Überschussschlammkohlen	110
Abbildung 57: CSB bei Überschussschlämmen	111
Abbildung 58: BSB ₅ bei Überschussschlämmen.....	112
Abbildung 59: CSB/BSB ₅ -Verhältnis bei Überschussschlämmen	113
Abbildung 60: Phosphorgehalt bei Überschussschlämmen.....	114
Abbildung 61: TEQ nach WHO für PCB inklusive 100 % Bestimmungsgrenze	118
Abbildung 62: TEQ nach WHO für PCDD/F inklusive 100 % Bestimmungsgrenze	119
Abbildung 63: PCDD-Gehalt	120
Abbildung 64: PCDF-Gehalt.....	120
Abbildung 65: GC des Extraktes mit Dichlormethan.....	122
Abbildung 66: GC des Extraktes mit n-Pentan	123
Abbildung 67: Vergleich unbehandeltes Abwasser zu nassoxidativ behandelten Abwässern für 2 h bei 160 °C (Eisensulfatkonzentration 25, 50 und 100 mmol/l).....	125
Abbildung 68: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf den CSB-Wert.....	126
Abbildung 69: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf den BSB ₅ -Wert	127
Abbildung 70: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf das CSB/BSB ₅ -Verhältnis	128
Abbildung 71: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf Eisengehalt.....	130
Abbildung 72: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf den Phosphorgehalt.....	131
Abbildung 73: Eisenoxid/Eisenphosphat am Neodym-Magneten.....	132
Abbildung 74: CSB bei heterogener nassoxidativer Behandlung	134
Abbildung 75: BSB ₅ bei heterogener nassoxidativer Behandlung	135
Abbildung 76: Verhältnis CSB/BSB ₅ bei heterogener nassoxidativer Behandlung	136
Abbildung 77: Phosphorgehalt bei heterogener nassoxidativer Behandlung	137
Abbildung 78: Photokatalytischer Abbau des HTC-Abwassers bei Verdünnung 1:1000 mit 50 mg P25	139
Abbildung 79: Grundfließbild zur Integration einer HTC-Anlage mit anschließender Niederdruck- nassoxidation.....	143

Abbildung 80: REM-Aufnahme des Metallnetzes für die Pressversuche	153
Abbildung 81: REM-Aufnahme eines Grashalms in der Standardbiomasse.....	153
Abbildung 82: REM-Aufnahme eines carbonisierten Grashalms (12 h bei 240 °C)	153
Abbildung 83: REM-Aufnahme von der Oberfläche der carbonisierten Biomasse	154

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: HTC-Kohle aus Klärschlamm für 4 h bei 220 °C behandelt (eigene Versuchsreihe).....	27
Tabelle 2: Zusammensetzung Abwasser (eigene Messwerte) Carbonisierung für 4 h bei 220 °C.....	30
Tabelle 3: Untersuchte Eigenschaften der HTC-Kohlen.....	53
Tabelle 4: Untersuchte Eigenschaften der HTC Abwässer	54
Tabelle 5: Ausbeute bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	55
Tabelle 6: Elementare Zusammensetzung bei Variation des Trockensubstanz -Gehalts	57
Tabelle 7: Flüchtige Bestandteile und Brennwerte bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts.....	58
Tabelle 8: Nährstoffe bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts	59
Tabelle 9: H, N, S und O-Werte bei Variation der Temperatur und Zeit	70
Tabelle 10: Ascheschmelzverhalten bei Variation der Temperatur und Zeit	74
Tabelle 11: Versuchsergebnisse der Kohle bei Zitronensäurezugabe	93
Tabelle 12: Versuchsergebnisse der Kohle bei Schwefelsäurezugabe	100
Tabelle 13: Nährstoffe der Überschussschlammkohlen	107
Tabelle 14: Schwermetall- und AOX-Gehalt der Kohle im Vergleich zum Klärschlamm und Grenzwert.....	117
Tabelle 15: Vergleich Stammlösung mit nassoxidativen behandelten Abwässern mit Eisensulfat, Eisenchlorid und Eisennitrat als Katalysator (160 °C für 2 h 100 mmol/l Eisensalz).....	132
Tabelle 16: Zuordnung der Massenspektren zu chemischen Verbindungen (n-Pentan Extrakt)	151
Tabelle 17: Zuordnung der Massenspektren zu chemischen Verbindungen (Dichlormethan Extrakt).....	152

Formelverzeichnis

Formel 1: Erste Reaktionsgleichung der HTC von Cellulose	6
Formel 2: Modifizierte Reaktionsgleichung der HTC nach M. Antonietti	7
Formel 3: Modellreaktion Hydrolyse	8
Formel 4: Dehydratation von zwei Carbonsäuren.....	9
Formel 5: Dehydratation von einem sekundären Alkohol.....	9
Formel 6: Decarboxylierung einer Carbonsäure	9

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

HTC	Hydrothermale Carbonisierung
T	Temperatur
p	Druck
t	Zeit
TS	Trockensubstanz
oTS	organische Trockensubstanz
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
CE	Kohlenstoffeffizienz
TOC	Totaler organischer Kohlenstoff
REM	Rasterelektronenmikroskop
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma Atomemissionsspektrometrie
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
BSB ₅	biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
DüMV	Düngemittelverordnung
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
BHKW	Blockheizkraftwerk
FH	hygroskopische Feuchte
W	Wassergehalt
A	Aschegehalt

Introduction

The purification of urban waste water leads to a significant amount of sewage sludge in wastewater treatment plants. For permanent, trouble-free operation of a municipal sewage treatment plant, a reliable disposal system must be a top priority. Annually, about 1.8 billion tonnes of dry matter of sewage sludge accrue in Germany. In particular, because of their relatively high phosphorus and nitrogen content, 45 % of the sewage sludge was recycled in agriculture or in landscaping as fertilizer. Alternatively, the sludge may be disposed in thermal processes. Thermal processes include, among others, the co-incineration in coal fired power plants and cement plants and incinerators or mono-incineration.

Due to the fact that sewage sludge contains many organic and inorganic pollutants already, strict requirements must be adhered for the agricultural use of sewage sludge. This is regulated by two ordinances, the “Düngemittelverordnung (DüMV)” and the “Klärschlammverordnung (AbfKlärV)”. Despite these strict conditions, the federal government is planning changes in the legislation; these changes will significantly impact the current disposal routes. Because of this, an complete exit of agricultural use is being discussed. Additional co-incineration shall only be allowed for sludge which has low phosphor content. This would result largely in the termination of the co-incineration of sewage sludge since there are currently no possibilities to produce such sludge in an economically feasible way. In addition, the mono-incineration has to fulfill the condition that, from the ashes, phosphorus is recycled to a certain extent or until they are deposited separately for later recycling.

These planned legislative changes in the near future have led to increased thermal disposal in mono-incinerators. Nevertheless, this recycling method is one of the most expensive options for sludge disposal. The reason for this is the high water content of the pre-stabilized and mechanically dewatered sewage sludge. Thus, the drying for later burning is connected to energy expenditure where usually a higher expenditure is need, as it is released by the subsequent combustion.

To minimize the high expenditure of energy for drying, sewage sludge can alternatively be treated under hydrothermal conditions. In Hydrothermal Carbonization (HTC) the sludge can be digested, which results in improved mechanical dewatering and improves

the fuel properties. For example, the ash melting behavior and the volatiles content are thusly positively influenced. In addition, a variety of organic compounds are separated by hydrolysis in the process water, which have gas formation potential but are mainly problematic.

The applicability of the Hydrothermal Carbonization of sewage sludge for energy production is considered in more detail in the present thesis. The aim of this work is to gain insights into the properties of the fuel substrates and the resulting process water in order to allow the integration of HTC plant at a sewage treatment plant. Sewage and digested Sludge are treated with the help of HTC at different process conditions and resulting reaction products (solids and liquids) are analyzed. The coal is tested for various, relevant fuel properties to determine operational capability in incinerators. The elementary composition, calorific value, dried matter content, ash content, ash melting behavior, volatiles and nutrient content (P, K, Ca, Mg) are analyzed. These parameters are crucial for the assessment of the use of coal at power plants. In order to estimate the load on a sewage treatment plant through the process water, liquids are analyzed on important parameters for disposal. The analysis of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), phosphorus content, nitrogen content and metal ion concentration by ICP-OES are required by law. Using these metrics, an assessment of stress for the sewage treatment plant is estimated.

In test series, the solid content (10 – 17 %), temperature (180 – 240 °C) and reaction time (2 – 12 h) vary for the HTC of digested sludge. In addition, the applicability of conventional catalysts, such as sulfuric acid and citric acid, is examined. Besides digested sludge, HTC also experiments with excess sludge and grass mixtures are done. To minimize the load on the sewage treatment plant through the process water, these liquids were treated with low-pressure wet oxidation or under photocatalytic conditions.

Finally, on the base of the results of all tests a disposal concept for the integration of the HTC process at a sewage treatment plant is presented.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Durch Reinigen von kommunalen Abwässern fällt als zu entsorgender Reststoff Klärschlamm in den Kläranlagen an. Für einen dauerhaften störungsfreien Ablauf einer kommunalen Kläranlage muss ein verlässliches Entsorgungskonzept oberste Priorität haben. Jährlich fallen so ca. 1,8 Millionen Tonnen Trockenmasse an Klärschlamm in Deutschland an. [1] Insbesondere wegen ihres relativ hohen Phosphor- und Stickstoffgehalts werden 45 % der Klärschlämme in der Landwirtschaft oder im Landschaftsbau zu Düngezwecken verwertet. Alternativ kann der Klärschlamm auch in thermischen Verfahren entsorgt werden. Als thermische Verfahren bieten sich dabei die Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Zementwerken und Müllverbrennungsanlagen, aber auch die Monoverbrennung an.

Aufgrund der im Klärschlamm enthaltenen organischen und anorganischen Belastungen gelten bereits heute schon strenge Auflagen für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen. Dies wird geregelt durch die Düngemittelverordnung (DüMV) und die Klärschlammverordnung (AbfKlärV). [2] [3] Trotz dieser strengen Auflagen plant die Bundesregierung Veränderungen der Gesetzeslage mit erheblichen Auswirkungen auf die aktuellen Entsorgungswege. So wird derzeit über einen gänzlichen Ausstieg der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm diskutiert. Außerdem steht zur Diskussion, dass künftig die Mitverbrennung ausschließlich von phosphorarmen Klärschlämmen gestattet werden soll. Dies würde weitestgehend zu einer Beendigung der Mitverbrennung von Klärschlämmen führen, da zurzeit keine wirtschaftliche Möglichkeit zur Erzeugung von phosphorarmen Klärschlämmen existiert. Zusätzlich soll die Monoverbrennung an die Bedingung geknüpft werden, dass aus den Aschen Phosphor zu einem gewissen Grad recycelt wird oder bis zu einem möglichen Recyceln gesondert deponiert wird.

Diese geplanten Gesetzesänderungen führen zukünftig zu einer vermehrten thermischen Entsorgung in Monoverbrennungsanlagen. Dennoch stellt dieser Verwertungsweg auch eine der teuersten Varianten zur Klärschlammentsorgung dar. [4] Begründet liegt dies in dem hohen Wassergehalt der bereits stabilisierten und mechanisch entwässerten Klärschlämme. So ist die Trocknung zur späteren Verfeuerung mit einem großen energetischen Aufwand verbunden, wofür in der Regel ein höherer Energieaufwand nötig ist, als durch die anschließende Verbrennung freigesetzt wird. [5]

Um den hohen Energieaufwand zur Trocknung zu minimieren, kann eine Behandlung des Klärschlammes unter hydrothermalen Bedingungen eine Alternative darstellen. In der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) kann somit der Klärschlamm aufgeschlossen werden, was zu einer Verbesserung der mechanischen Entwässerbarkeit führt sowie die Brennstoffeigenschaften verbessert. Beispielweise werden so das Ascheschmelzverhalten und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen positiv beeinflusst. Außerdem wird durch Hydrolysereaktionen eine Vielzahl an organischen Verbindungen in das Prozesswasser abgespalten, die ein Gasbildungspotenzial aufweisen, jedoch aber bei der weiteren Entsorgung problematisch sein können. [6]

Die Anwendbarkeit der hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlämmen zur energetischen Nutzung wird in der vorliegenden Promotionsarbeit genauer betrachtet. Ziel der Arbeit ist es, Erkenntnisse über die Brennstoffeigenschaften der inkohlten Substrate und über das anfallende Prozesswasser zu gewinnen, um die Integration einer HTC-Anlage in Klärwerksbetrieben zu ermöglichen. Dazu werden mit Hilfe der HTC Klär- und Faulschlämme bei unterschiedlichen Prozessbedingungen behandelt und anfallende Reaktionsprodukte (Feststoffe und Abwässer) analysiert. Die Kohle wird zur Bestimmung der Einsatzfähigkeit in Verbrennungsanlagen auf verschiedene für die Anwendung relevante Brennstoffeigenschaften untersucht. Analysiert werden dabei die Elementarzusammensetzung, der Brennwert, der Trockensubstanzgehalt, der Aschegehalt, das Ascheschmelzverhalten, die flüchtigen Bestandteile und der Nährstoffgehalt (P, K, Ca, Mg). Diese Kenngrößen sind entscheidend für die Bewertung des Einsatzes der Kohlen im Kraftwerk und des später zu entsorgenden Ascheabfalls. Um die Belastung auf die Kläranlage durch das Prozesswasser abschätzen zu können, wird dieses auf, für die Entsorgung wichtige, Parameter untersucht. Gesetzlich vorgeschrieben sind dabei die Analysen des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), des biologischen Sauerstoffbedarfs in 5 Tagen (BSB₅), des Phosphorgehalts, des Stickstoffgehalts und der Metallkonzentrationen mittels ICP-OES. Anhand dieser Messgrößen kann eine Einschätzung der Belastung auf die Kläranlage angefertigt werden und die Einhaltung der gesetzlichen Gesetzwerte abgeschätzt werden.

In den Versuchsreihen wird der TS-Gehalt (10 – 17 %), die Temperatur (180 – 240 °C) und die Reaktionsdauer (2 – 12 h) der HTC von Faulschlämmen variiert. Zusätzlich wird die Anwendbarkeit von üblichen Katalysatoren wie Zitronensäure und Schwefelsäure überprüft. Neben Faulschlämmen werden außerdem HTC-

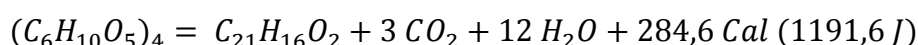
Versuche mit Überschussschlämmen und Standardbiomasse bei üblichen Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt, um diese mit den Ergebnissen der Faulschlämme vergleichen zu können und auch hier eine Anwendbarkeit des Verfahrens zu zeigen. Um die Belastung der Kläranlage durch das HTC-Prozesswasser zu minimieren, werden anschließend Versuchsreihen zur Niederdrucknassoxidation und Photokatalyse durchgeführt.

Abschließend wird neben den Analyseergebnissen aller Versuche ein Entsorgungskonzept zur Integration einer HTC-Anlage an einer Kläranlage vorgestellt.

2. Theorieteil

2.1 HTC

Die HTC wurde bereits vor mehr als 100 Jahren von dem späteren Nobelpreisträger (Preis für die Verdienste um die Entdeckung und Entwicklung der chemischen Hochdruckverfahren) Friedrich Bergius entdeckt. Dieser veröffentlichte schon 1913 in seiner Habilitationsschrift erste Ergebnisse zur Nachbildung des Entstehungsprozesses von Steinkohle. [7] In seinen Arbeiten stellte er damals fest, dass „aus der Cellulose, die hauptsächlich als Ausgangsmaterial gewählt wurde, Kohlensäure und Wasser austritt und ein fester Körper zurückbleibt“. [8] So ergibt sich aus den Forschungsergebnissen eine erste Reaktionsgleichung für die vollständige Reaktion von Cellulose



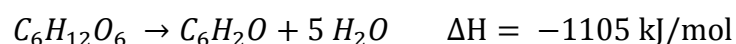
Formel 1: Erste Reaktionsgleichung der HTC von Cellulose

Durch Variation der Temperatur konnte in den Experimenten eine minimale Starttemperatur von 170 °C gefunden werden, wobei jedoch eine Reaktionsdauer von mindestens 20 Stunden benötigt wird. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass durch Erhöhung der Temperatur die Reaktionszeit deutlich verkürzt werden kann. Das Ende des Prozesses wurde dabei bei einem Kohlenstoffgehalt von fast 85 % gefunden ($C_6H_{10}O_5$ -Kohlenstoffgehalt = 44 %; $C_{21}H_{16}O_2$ -Kohlenstoffgehalt = 84 %). Dies funktioniert jedoch nur unter sehr harten Bedingungen von bis zu 340 °C.

Genauere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wurden 1928 von E. Berl veröffentlicht. [9] So wurde herausgefunden, dass die Cellulose durch die Anwesenheit von Wasser hydrolysiert wird. Anschließend werden durch Kondensationen und Polymerisationen wasserunlösliche Huminsäuren gebildet. Jedoch ist hier keine zeitliche Reaktionsabfolge festzustellen, sodass zu jedem Zeitpunkt Edukt, Zwischenprodukt und Produkt zu finden sind. Des Weiteren wurden einige Jahre später durch E. Berl die Exothermie des Prozesses genauer untersucht. So wurde angenommen, dass hauptsächlich die Zersetzung von Cellulose ein Grund für die Exothermie sei und somit die Reaktion durch Temperaturanstieg wesentlich beschleunigt wird. [10]

Nach Bergius und Berl blieb das Thema HTC weitestgehend unbeachtet, da aufgrund der großen Kohle und Erdölvorkommen kein Bedarf an der Erzeugung von CO_2 -

neutralen Brennstoffen bestand. Doch angetrieben durch das neue Umweltbewusstsein und die geringeren Reserven an fossilen Brennstoffen wurde das HTC-Verfahren 2006 von M. Antonietti neubelebt. [11] Heutzutage ist die HTC von großem kommerziellem Interesse. Ein Grund dafür ist, dass durch das einfache Verfahren ökologisch und ökonomisch ein Beitrag zur zukünftigen Energieerzeugung geleistet werden kann. Des Weiteren kann durch die Erzeugung eines klimaneutralen Brennstoffes ein positiver Einfluss auf die CO₂-Anreicherung in der Erdatmosphäre genommen werden. Besonders geeignet für den Prozess scheinen dabei sehr wasserhaltige Abfallstoffe, die derzeit teuer entsorgt werden müssen. Heute genutzte Entsorgungswege sind beispielsweise das Ausbringen auf Feldern (Klärschlämme und Gülle), das Kompostieren (Grünschnitte und Klärschlämme) und das thermische Entsorgen (Klärschlämme, Grünschnitte und Bio- oder Restmüll). Der Reaktionsmechanismus wurde durch M. Antonietti leicht verändert, wobei besonders auf die Exothermie des Prozesses geachtet wird:



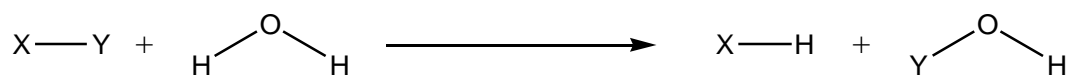
Formel 2: Modifizierte Reaktionsgleichung der HTC nach M. Antonietti

Im Gegensatz zur Reaktionsgleichung von Bergius geht Antonietti von einer deutlich vernachlässigbar geringeren CO₂-Abspaltung aus (Vergleich zu Formel 1), sodass nur eine prozessbedingte H₂O-Abspaltung zu finden ist. Ein Grund dafür können die deutlich niederen Temperaturen von bis zu 240 °C sein, bei denen noch keine wesentliche Gasbildungsreaktion beginnt. Die H₂O-Abspaltung bewirkt dabei eine Anreicherung von Kohlenstoff im HTC-Produkt. Das Ausmaß der Exothermie wird zurzeit in der Literatur stark diskutiert. Zunächst wurde angenommen, dass durch diese nur eine Startenergie ins System eingebracht werden muss. Aktuelle Ergebnisse zeigen aber, dass der Prozess deutlich weniger exotherm ist. [12] [13]

2.1.1 Reaktionen der HTC

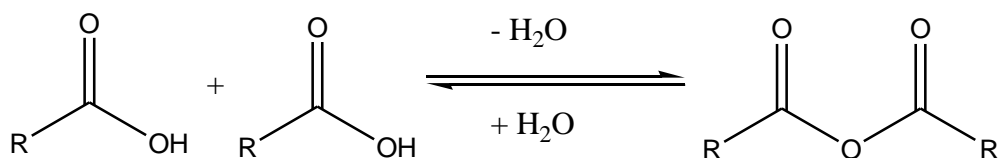
Aufgrund der hochkomplexen Struktur der Edukte (Cellulosen, Lignine, Proteine, Fette) der HTC laufen bei den hydrothermalen Bedingungen diverse Reaktionen parallel ab. Zwei der wichtigsten Reaktionen dabei sind die Dehydratation und die Decarboxylierung. Diese Reaktionen sind auch der Hauptgrund für die Exothermie des Prozesses, da sich die Produkte H_2O und CO_2 , die thermodynamisch günstig sind, abspalten. Aber auch andere Reaktionen können beobachtet werden wie z.B. die Hydrolyse, Oligomerisation (Kondensation), Polymerisation und Aromatisierung. Die Reihenfolge und die Reaktionsart hängen dabei jedoch überwiegend von der stofflichen Zusammensetzung des jeweiligen Eduktes ab. [14]

Die erste Reaktion, die schon bei niedrigeren Temperaturen startet, ist die **Hydrolyse**. Bei der Hydrolyse werden Makromoleküle wie beispielweise veresterte oder veretherte Verbindungen unter Verbrauch von Wasser gespalten. Ein typisches Beispiel für die HTC ist dabei die Spaltung des Makromoleküls Cellulose in ihre Oligomere und Monomere. Dabei wird Hemicellulose schon bei 180 °C zu Xylose hydrolysiert, wohingegen Cellulose erst bei über 200 °C in sein Monomer Glucose zersetzt wird. Durch die Hydrolyse können auch andere Reaktionen eingeleitet werden, da durch die Umwandlung neue funktionelle Gruppen wie Carbonsäuren oder Alkohole gebildet werden. Eine typische Folgereaktion wäre dabei die Kondensation.

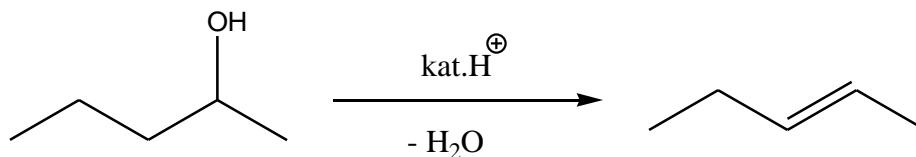


Formel 3: Modellreaktion Hydrolyse

Die **Dehydratation** (Abspaltung von Wasser) ist die erwünschte Hauptreaktion während der HTC. Dies ist besonders an der vereinfachten angenommenen Reaktionsgleichung (Formel 2) zu erkennen. Durch diese Abspaltung von Wasser werden die späteren Produkte in ihren Eigenschaften (z. B. Brennwert, C-Gehalt) Braunkohle immer ähnlicher. Dies kann besonders aus dem Van-Krevalen-Diagramm (Abbildung 6) abgelesen werden, da das H/C- und O/C-Verhältnis nahezu identisch ist.

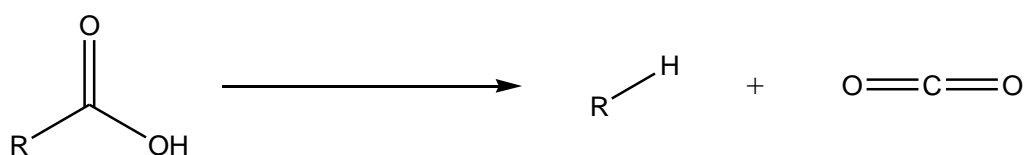


Formel 4: Dehydratation von zwei Carbonsäuren



Formel 5: Dehydratation von einem sekundären Alkohol

Durch die hydrothermalen Bedingungen kommt es zu der **Decarboxylierung** von Carboxylgruppen. Dies ist eine ungewollte Nebenreaktion, da hierbei die Kohlenstoffeffizienz durch das freiwerdende CO_2 leicht abgesenkt wird. Ausgangssubstanzen für die Decarboxylierung sind gebildete Säuren oder Verbindungen mit Carbonylgruppen. Diese Reaktion startet schon bei etwa $150\text{ }^\circ\text{C}$ und verstärkt sich mit steigender Reaktionstemperatur; somit ist dieser Verlust unvermeidbar.



Formel 6: Decarboxylierung einer Carbonsäure

Durch die Abspaltung von funktionellen Gruppen findet eine **Aromatisierung** der Produkte statt. Unter den sauren, hydrothermalen Bedingungen bilden sich bevorzugt aromatische Strukturen, die eine hohe Stabilität aufweisen. Über Ringschlusskondensation werden so beispielweise aromatische Strukturen gebildet. Durch Messung von ^{13}C -NMR an der festen Phase kann deutlich der Anstieg der aromatischen Strukturbausteine gezeigt werden.

2.1.2 Reaktionsmechanismus der Substanzklassen

Da die eingesetzten Edukte oftmals ein Substanzklassengemisch aufweisen, können für die einzelnen Substanzen verschiedene Reaktionsmechanismen formuliert werden. Die Hauptbestandteile sind dabei Cellulose, Lignin, Hemicellulose, Fette und Proteine.

Cellulose ist ein Polysaccharid, das aus dem Monomer D-Glucose aufgebaut ist. Aufgrund der definierten Molekülstrukturen sind in der Literatur diverse Versuchsreihen durchgeführt worden. Ein vielversprechender vorgeschlagener Reaktionsmechanismus ist dabei in Abbildung 1 zu sehen.

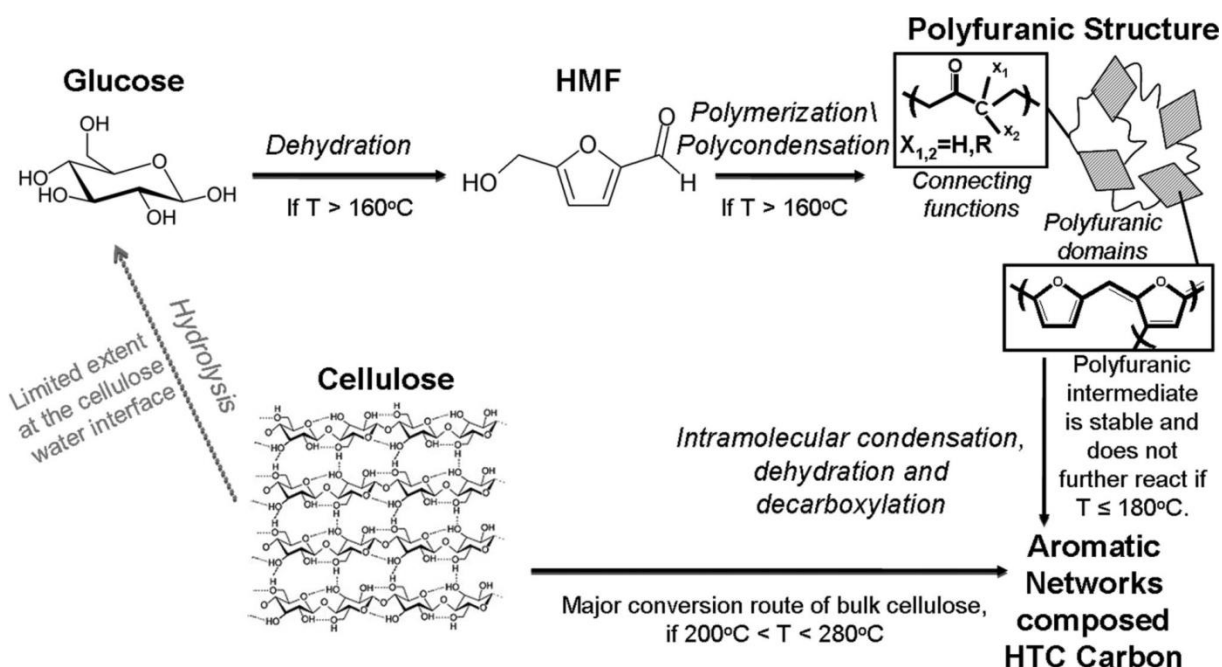


Abbildung 1: Reaktionsmechanismus von Cellulose [15]

Im ersten Schritt wird dabei die Cellulose in sein Monomer hydrolysiert. Durch Zugabe von Säure kann diese Reaktion zwar beschleunigt werden, jedoch ist dies nicht notwendig aufgrund der langsamen Folgereaktion. Aus der D-Glucose kann anschließend bei Temperaturen von über 160°C das 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) gebildet werden. HMF ist ein industriell wertvolles Produkt, sodass bei der Synthese in einigen Fällen gezielt eine hohe Ausbeute an HMF erreicht werden kann. [16] Durch Polykondensation und Polymerisation entsteht aus HMF ein polyfuranisches Gerüst, das eine hohe Funktionalität aufweist. Durch diese funktionellen Gruppen (Ether und Carbonyle) treten bei Temperaturen über 180°C intermolekulare Kondensationen, Dehydrierungen

und Decarboxylierungen auf. Dies führt zu einer aromatischen, defunktionalisierten Gerüststruktur. Da diese Reaktionen bei höheren Temperaturen sehr schnell ablaufen können, kann die Cellulose ohne Umwege auch direkt intermolekular reagieren.

Hemicellulose ist so wie Cellulose ein Polysaccharid. Hauptsächlich sind die Monomere jedoch Pentosen wie Xylose und Arabinose. Als Bestandteil der pflanzlichen Zellwand bildet Hemicellulose einen Teil der Stütz- und Gerüststruktur.

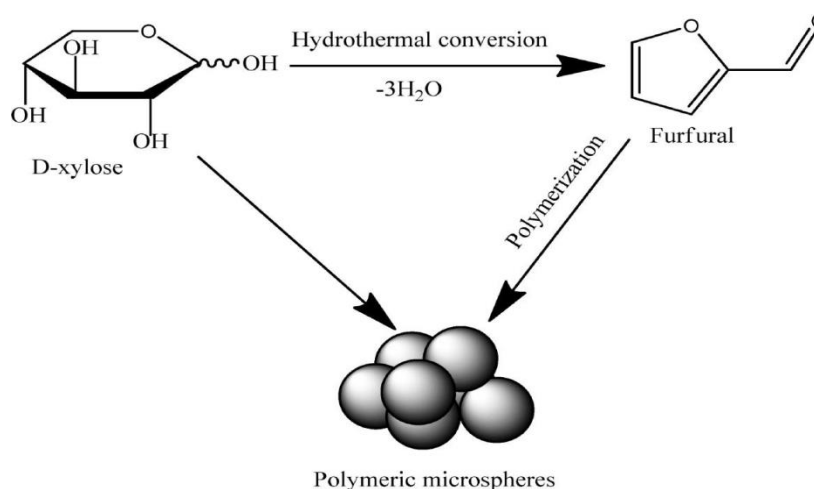


Abbildung 2: Reaktionsmechanismus von Hemicellulose [17]

Der Reaktionsmechanismus von Hemicellulose ist noch kaum erforscht. Als Modellsubstanz wird dabei oftmals D-Xylose verwendet. Durch die hydrothermalen Bedingungen wird die Xylose zu Furfural dehydratisiert. Anschließend wird durch Polymerisation, ähnlich wie bei der Reaktion von HMF, ein polyfuranisches Gerüst gebildet.

Lignin ist einer der wichtigsten Bestandteile von holzähnlichen Materialien. So wie Cellulose ist Lignin ein Polymer, jedoch besteht es aus drei Alkoholen, die zu einem komplexen Netzwerk polymerisieren. Diese drei Alkohole sind Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol,

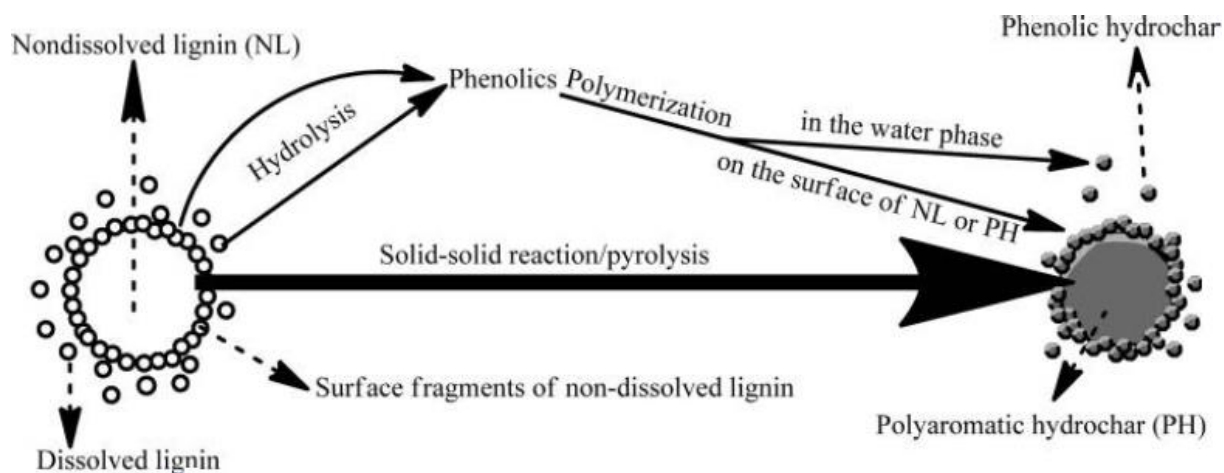


Abbildung 3: Reaktionsmechanismus von Lignin [17]

Bei 200 °C wird ein Teil des phenolischen Polymers im Wasser gelöst. Diese gelösten Komponenten können über Polymerisationen phenolische Kohlepartikel bilden. Die so entstehenden Partikel können sich dann an das ungelöste Lignin anlagern oder an die polyaromatischen Kohlen, die durch fest-fest Umwandlungsreaktionen gebildet werden.

Der Reaktionsmechanismus von **Biomasse** ist allein wegen der chemischen Zusammensetzung komplex. Neben den zuvor beschriebenen Mechanismen von Cellulose, Hemicellulose und Lignin finden sich in der Biomasse Fette, Proteine und anorganische Materialien. Die verschiedenen Reaktionen laufen dabei teilweise nebeneinander ab, können sich jedoch auch gegenseitig stark beeinflussen.

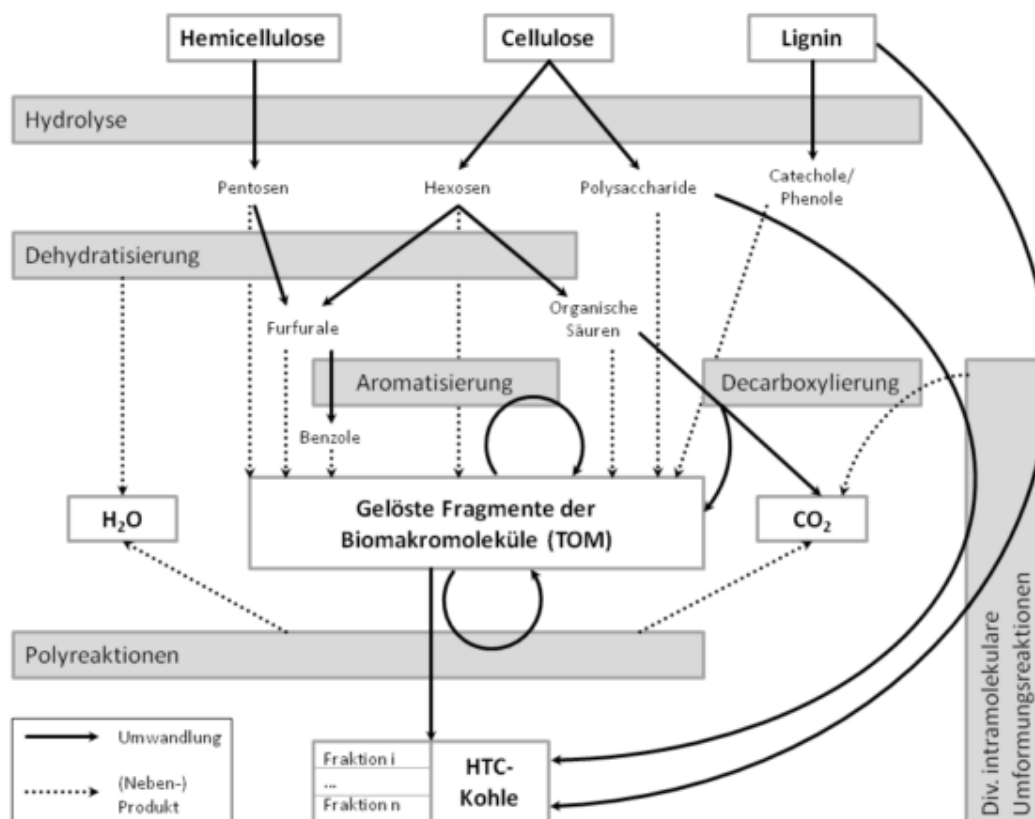


Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der HTC von Biomasse [18]

In Abbildung 4 ist der angenommene Reaktionsmechanismus für Biomasse gezeigt dabei werden jedoch nur die drei Hauptkomponenten betrachtet. Durch Hydrolyse werden die Substanzen aufgeschlossen und in die flüssige Phase überführt. Die sich so bildenden Zucker und Phenole können anschließend durch Dehydratisierungen und Decarboxylierungen weiter aufgespalten werden, sodass als nicht reaktive Produkte H₂O und CO₂ frei werden. Als organische Zwischenprodukte entstehen Furfurale und organische Säuren. Die gelöste Fraktion kann anschließend durch Polyreaktion oder Aromatisierungsschritte die HTC-Kohle bilden. Aber auch durch intramolekulare Umformungsreaktionen ist die Bildung der Kohlen möglich. So kann diese Reaktion besonders bei Lignin und Polysacchariden angenommen werden, da diese schlecht hydrolisiert werden können und somit nicht Teil der gelösten Fraktion werden. Der Einfluss der anderen Komponenten wie Protein, Fette und anorganische Salze ist nur wenig untersucht. Besonders die anorganischen Salze können einen katalytischen Effekt aufweisen.

2.1.3 Prozessparameter

Der Reaktionsmechanismus der HTC führt zu einem sehr breiten Produktspektrum. Eine Steuerung der Reaktionsabläufe ist im Hinblick auf die aktuellen und späteren Einsatzgebiete der HTC-Produkte wünschenswert und wichtig. Durch die Variation der Prozessparameter kann ein großer Einfluss auf die Selektivitäten bzw. die Produktverteilung der Reaktion genommen werden. So können aus einem Edukt durch Wahl verschiedener Bedingungen sehr unterschiedliche Produkte entstehen.

Die maßgeblichen Prozessparameter sind dabei:

- die Temperatur
- die Reaktionszeit
- der Druck
- der pH-Wert
- der Wassergehalt

Wie nach Svante Arrhenius allgemein für die Kinetik von Reaktionen gilt, ist auch bei der HTC die **Temperatur** ein entscheidender Faktor. [19] So wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur deutlich beschleunigt. Jedoch startet nicht jede Reaktion bei derselben Temperatur, da die Aktivierungsenergien bzw. die energetische Barriere, die bei einer chemischen Reaktion von Reaktionspartnern überwunden werden muss, je nach Edukt stark variieren können. So werden Hemicellulose und Cellulose schon bei etwa 180 °C carbonisiert wohingegen bei Lignin erst bei 200 °C die ersten Reaktionen beobachtet werden. Wird die Reaktionstemperatur zu hoch angesetzt, werden ungewünschte Nebenreaktionen wie die Decarboxylierung bevorzugt, sodass es zu einer verstärkten Gasbildung kommt. Die Wahl der richtigen Reaktionstemperatur wird somit in der Literatur spezifisch dem gewünschten Edukt diskutiert.

Die Wahl der **Reaktionszeit** kann je nach dem gewünschten Produkt stark unterschiedlich sein. Übliche Reaktionszeiten der HTC liegen jedoch zwischen 1 – 72 Stunden, sodass die HTC als relativ langsamer Prozess bezeichnet werden kann. Bei kurzen Reaktionszeiten (etwa 1 h) kommt es meist nur zu einer Hydrolyse der Edukte. Dies kann genutzt werden um beispielweise wertvolle Zwischenprodukte wie HMF zu erhalten. Kurze Reaktionszeiten können aber auch dazu führen, dass die erhaltenen Produkte biologisch besser abbaubar sind. Diesen Prozess könnte man auch Thermohydrolyse be-

zeichnen, da bewusst die Carbonisierungsprozesse vermieden werden. Mit steigender Reaktionszeit kann teilweise die Feststoffausbeute gesteigert werden, da durch die fortschreitende Polymerisation die gelösten Hydrolyseprodukte zu größeren unlöslichen Feststoffen reagieren.

Der **Druck** während der HTC wird meist nicht bewusst verändert, sondern über den Dampfdruck von Wasser eingestellt. Der wirkliche Reaktionsdruck weicht jedoch in der Realität von dem theoretischen Wert ab, da durch die Gasbildungsreaktion der Druck leicht erhöht wird. Der Druck hat einen großen Einfluss auf das Gleichgewicht innerhalb des Prozesses. So werden nach dem LeChatelier-Prinzip bei steigendem Druck eher flüssige und feste Produkte gebildet, sodass die Gasbildungsreaktion stark unterdrückt werden kann.

Viele Studien haben gezeigt, dass während des HTC-Prozesses der **pH-Wert** deutlich absinkt. Dieser Effekt ist durch die Abspaltung von organischen Säuren in den ersten Reaktionsschritten zu begründen. Jedoch kann der Prozess auch durch die Zugabe von zusätzlicher Säure beeinflusst werden. Insbesondere der erste Reaktionsschritt, die Hydrolyse, kann positiv beeinflusst werden, da so Hemicellulose und Cellulose schneller in ihre Monomere gespalten werden können. Da die Hydrolyse auch ohne Säure relativ schnell abläuft, geben die Folgereaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtprozesses vor. Der Einsatz von zusätzlicher Säure hat bei Versuchen mit langer Reaktionszeit (über 2 h) daher quasi bis keine Effekte auf das Produktspektrum.

Auch der **Wassergehalt** während des HTC-Prozesses hat großen Einfluss auf die Selektivität. Um den Ablauf von Verbrennungsreaktionen zu verhindern, muss bei der Carbonisierung darauf geachtet werden, dass das Edukt immer vollständig mit Wasser bedeckt ist. Außerdem dient das Wasser als gutes Lösungsmittel für die während der Reaktion freiwerdenden Zwischenprodukte wie Zucker und Säuren. Durch die gute Wärmekapazität von Wasser können lokale Temperaturschwankungen vermindert werden. Ein anderer positiver Effekt ist, dass die Hydrolyse in Wasser deutlich beschleunigt wird. Aber auch andere Lösungsmittel sind für die Carbonisierung denkbar; so wurden in der Literatur schon Versuche mit Ölen, Salzmischungen am eutektischen Punkt oder ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel durchgeführt.

2.1.4 HTC Produkte

Es ist keine Überraschung, dass aufgrund der verschiedenen Einsatzstoffe/Bestandteile und vielen möglichen Reaktionsmechanismen, viele unterschiedliche HTC Produkte entstehen. Die Produkte können verallgemeinert nur teilweise den drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) zugeordnet werden (Abbildung 5). Zwar können die Phasen noch genauer unterteilt werden, jedoch ist eine 100 % Aufschlüsselung aller Komponenten bis heute nicht möglich.

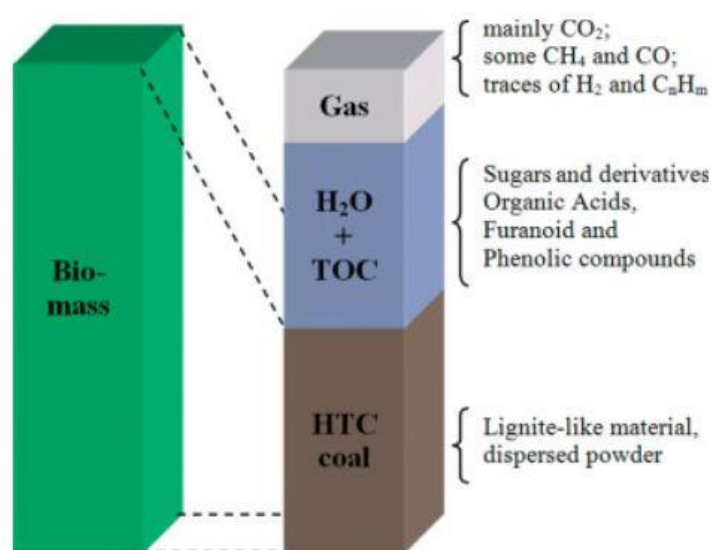


Abbildung 5: Produktverteilung auf die drei Phasen (grau = Gase, blau = Flüssigkeiten, braun = Feststoffe) [14]

Ziel bei der hydrothermalen Behandlung der Biomassen/Abfallstoffe ist es einen hohen Feststoffanteil zu erreichen. Ähnlich wie bei natürlicher Kohle besteht die HTC-Kohle aus einem komplexen Gemisch verschiedenster Substanzen. Grundsätzlich können die entstehenden Produkte auch mit natürlichen Kohlen verglichen werden. So werden durch die Carbonisierung elementare Zusammensetzungen erreicht, die im Bereich von Braunkohlen liegen (Abbildung 6). Der Haupteffekt ist eine Anreicherung von Kohlenstoff in den verbleibenden Produkten. Grund sind dabei die sich bildenden Aromatischen Verbindungen. Diese konnten in ¹³C-NMR-Spektren bei einer Verschiebung von 128 ppm eindeutig nachgewiesen werden. Aber auch quatäre (30 ppm) und carbonlyische (200 ppm) Kohlenstoffatome verbleiben im den HTC-Produkten. [15] Die in der Literatur beschriebenen Reaktionsmechanismen gehen selten auf die anorganischen

Bestandteile ein. Es ist jedoch zu beobachten, dass ein großer Teil der anorganischen Bestandteile als „Asche“ in der festen Phase verbleibt. Studien zeigen aber eine Verschiebung des Aschegehalts durch Variation bestimmter Parameter. So kann der Phosphor durch Ansäuern nahezu vollständig in die flüssige Phase überführt werden. [20]

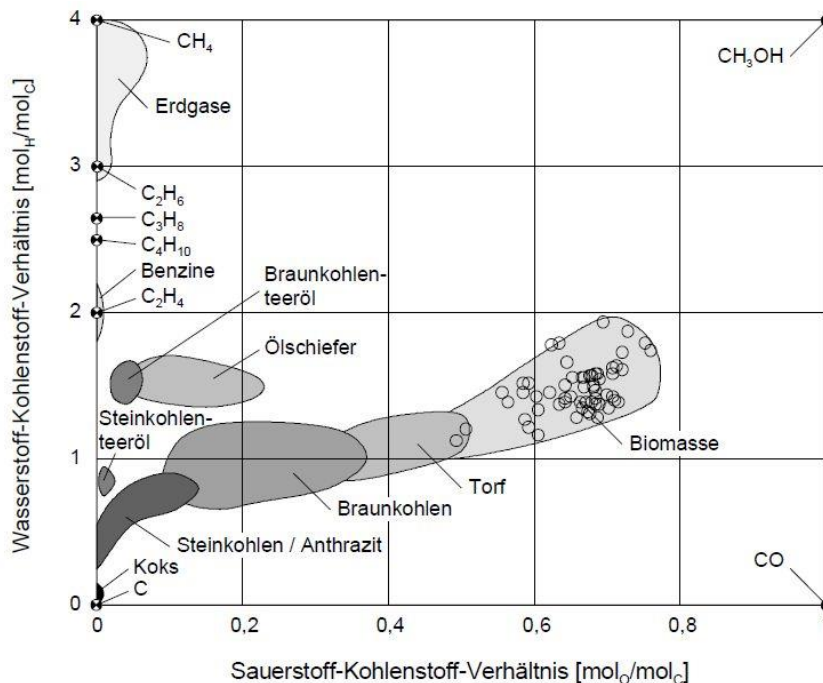


Abbildung 6: Van-Krevelen-Diagramm C/H-O/C [21]

Die flüssige Phase hat eine hohe Fracht an anorganischen und organischen Substanzen. Einige davon sind zwar von kommerziellem Interesse wie beispielsweise 5-(Hydroxymethyl)furfural (HMF), jedoch sind die Konzentrationen meist zu gering, als dass eine Gewinnung dieser Wertstoffe ökonomisch erscheint. Aus diesem Grund ist die Entsorgung des Prozesswassers eines der größten Probleme der HTC. Zudem wird die Kohlenstoffeffizienz durch die Abspaltung von organischen Komponenten des Prozess erniedrigt. Durch Behandlung des Abwassers kann der totale organische Kohlenstoffgehalt (TOC) gesenkt werden, um so die Einleitung in eine Kläranlage zu ermöglichen. Neben aerobe und anaerobe Behandlung sind alternativ nassoxidative oder photokatalytische Methoden anwendbar (siehe Kapitel 2.2.6 Abwasserbehandlung).

Durch Decarboxylierungen wird unter den hydrothermalen Bedingungen hauptsächlich CO_2 abgespalten. In Spuren können auch andere Gase wie z.B. CO , CH_4 und H_2 im Prozessgas enthalten sein. Mit steigender Temperatur und Zeit steigt die Menge an gewonnener Gasphase. Trotzdem ist der Verlust an Kohlenstoff im niedrigen Prozentbe-

reich und fällt deutlich weniger ins Gewicht als der Verlust durch die Abspaltungsreaktionen in die flüssige Phase.

2.2 Klärschlamm

In einer Kläranlage fallen an verschiedenen Stellen Klärschlämme an. Je nachdem wie der Schlamm behandelt wird oder er anfällt, wird zwischen den unterschiedlichen Arten an Klärschlämmen unterschieden. Nach DIN 4045 wurden die Begriffe der Abwassertechnik zur Vereinheitlichung definiert. [22]

Rohschlamm ist definiert als der noch nicht stabilisierte und unbehandelte Klärschlamm. Aufgrund der großen organischen Fracht neigt der Rohschlamm zur sauren Gärung und Geruchsbildung. Aus diesem Grund wird dieser Klärschlamm auf der Kläranlage immer direkt weiterbehandelt.

In der mechanischen Reinigungsstufe wird der **Primärschlamm** abgetrennt. Die Zusammensetzung des Primärschlammes kann in den Kommunen stark unterschiedlich sein, da industrielle Unterschiede besonders großen Einfluss auf die enthaltenen Schwermetalle, die oft als Hydroxide ausfallen, haben. Durch die noch sehr groben Absetzstoffe weist der Primärschlamm eine große Inhomogenität auf. In der Vorklärung wird er auf einen TS-Gehalt von 5 – 10 % eingedickt. Die Trockensubstanz besteht aus etwa 70 % organischer Substanzen. Je nach Belastung des Schlammes kann eine biologische Stabilisierung (Vergärung) oder eine landwirtschaftliche Verwertung verhindert werden.

Aus der biologischen Reinigungsstufe wird der **Sekundärschlamm** gewonnen. Oft wird dieser auch als Überschussschlamm bezeichnet. Seine Hauptbestandteile sind dabei Organismen, die im Belebungsbecken wachsen und ausgespült werden. Der TS-Gehalt ist sehr niedrig mit 1 – 5 %, wobei auch hier die Trockensubstanz einen organischen Anteil von 70 % aufweist. Ein Teil des Sekundärschlammes muss als „Rücklaufschlamm“ wieder in die biologische Reinigungsstufe gegeben werden, um genügend Mikroorganismen zur Aufrechterhaltung des kontinuierlichen Betriebs des Belebungsbeckens bereitzustellen. Der Rest, auch als Überschussschlamm bezeichnet, wird je nach Kläranlage biologisch weiterbehandelt (anaerob im Faulturm) oder direkt dem stabilisierten

Schlamm zur Entsorgung beigemischt. Dabei weisen die Überschussschlämme im Vergleich zum Primärschlamm ein wesentlich geringeres Gasbildungspotenzial auf.

Aus der chemischen Reinigungsstufe wird der **Tertiärschlamm** gewonnen. Hierbei werden Fällungsmittel wie Eisen, Aluminium oder Calcium eingesetzt um anorganische Schadstoffe aus dem Abwasser abzutrennen. Somit ist der organische Anteil im Tertiärschlamm sehr gering, sodass eine biologische Stabilisierung oder eine landwirtschaftliche Verwertung nicht möglich sind.

Stabilisierter Schlamm, oftmals Faulschlamm, ist so weit behandelt, dass keine Geruchsbelästigung mehr von ihm ausgeht. Dabei kann er biologisch, chemisch oder thermisch behandelt werden. Auf den meisten Kläranlagen wird der Klärschlamm zur Stabilisierung anaerob gefault. Durch Abbau von organischen Bestandteilen wird dabei ein Faulgas erzeugt, das zum Betrieb eines BHKW verwendet wird. Durch diese Stabilisierung wird der organische Anteil auf etwa 55 % verringert. Der Rest an Faulschlamm kann anschließend thermisch oder stofflich recycelt werden, wobei für eine landwirtschaftliche Ausbringung die genaue Zusammensetzung bekannt sein muss.

2.2.1 Aufbau einer Kläranlage

Eine Kläranlage besteht im Wesentlichen aus 3 Reinigungsschritten: der mechanischen Reinigung, der biologischen Reinigung und den „speziellen“ Verfahren zur Abwasserreinigung zur weitergehenden Reinigung. Abbildung 7 zeigt beispielhaft das Grundfließbild einer Kläranlage.

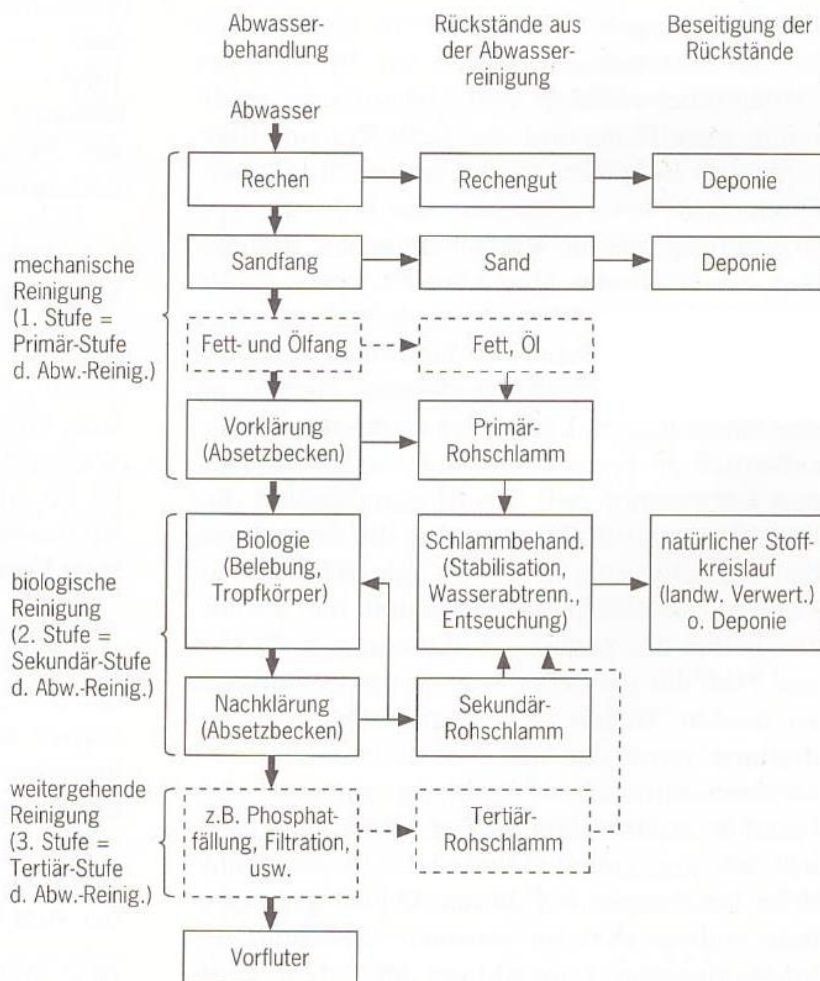


Abbildung 7: Grundfließbild einer Kläranlage [23]

In der mechanischen Reinigungsstufe wird das eintreffende Abwasser durch Rechen, Sandfang und Vorklärung von den groben Schmutzpartikeln entfernt. Der Rechen dient zur Abtrennung von groben Störstoffen wie Hygieneartikeln, Steinen, Laub und Tierkadavern. Diese Abtrennung ist wichtig, da das biologische Reinigungsergebnis ansonsten verschlechtert würde und die Gefahr einer Verstopfung minimiert wird. Das abgefangene Rechengut muss vor der Entsorgung maschinell gewaschen und zur Volumenreduktion gepresst werden. Ein Großteil des Rechenguts wird heutzutage in Müllverbrennungsanlagen entsorgt, deponiert oder kompostiert. Zur Abtrennung anorganischer Sedimente gelangt das Abwasser in den Sandfang. Hierbei werden am Boden des Absetzbeckens Sand, Steine oder Glassplitter gesammelt. Die so abgezogenen mineralischen Bestandteile werden anschließend gewaschen und können als Füllstoffe im Straßenbau eingesetzt werden. Vor der Vorklärung können parallel dazu die Fette und Öle von der Wasseroberfläche abgezogen werden. Diese können später dem Klärschlamm im Faul-turm beigemischt werden. Durch Reduktion der Fließgeschwindigkeit im Vorklärbecken

können die ungelösten organischen Bestandteile am Boden abgezogen werden. Bei diesem Vorgang können erneut an der Wasseroberfläche Fettreste und organische Partikel abgeschöpft werden, die auch mit in den Faulturm gegeben werden. Der Bodensatz besteht zum überwiegenden Teil aus Fäkalien und Papier und wird über Schneckenpumpen abgezogen und anschließend eingedickt. Dieser Schlamm wird als Primärschlamm bezeichnet und zur Methanproduktion in den Faulturm eingeleitet. [24]

Zur biologischen Reinigung des Abwassers werden Belebungsbecken und Nachklärbecken genutzt. Durch Vermengen des Abwassers mit Belebtschlamm (Hauptbestandteil Bakterien) können unter starker Belüftung organische Belastungen abgebaut werden. So wird durch die Mikroorganismen hauptsächlich CO_2 gebildet und der Verschmutzungsgrad des Abwassers gesenkt. Dabei werden nicht nur die Kohlenstoffverbindungen umgesetzt sondern gleichzeitig kommt es zu einer Denitrifikation und anschließender Nitrifikation. So wird durch die Bakterien zunächst NH_4^+ freigesetzt, das durch den eingeblasenen Luftsauerstoff zu Nitraten oxidiert wird. Zur besseren Abtrennung des Belebtschlammes im Nachklärbecken und zur Phosphoreliminierung wird im Belebungsbecken Eisen(II)-chlorid beigegeben. Das Nachklärbecken hat die Aufgabe das Abwasser vom Belebungschlamm zu trennen. Durch das Absetzen des Schlammes kann das Abwasser oben abgeschöpft werden. Dies wird in den Vorfluter geleitet und anschließend in ein naheliegendes Gewässer abgelassen. Durch den biologischen Abbau organischer Komponenten wurde die Menge an Belebungschlamm erhöht; somit wird nur ein Teil in das Belebungsbecken zurückgeführt. Der andere Teil des Schlammes (Überschussschlamm) wird abgetrennt, eingedickt und in dem Faulturm weiterbehandelt. [25] [26]

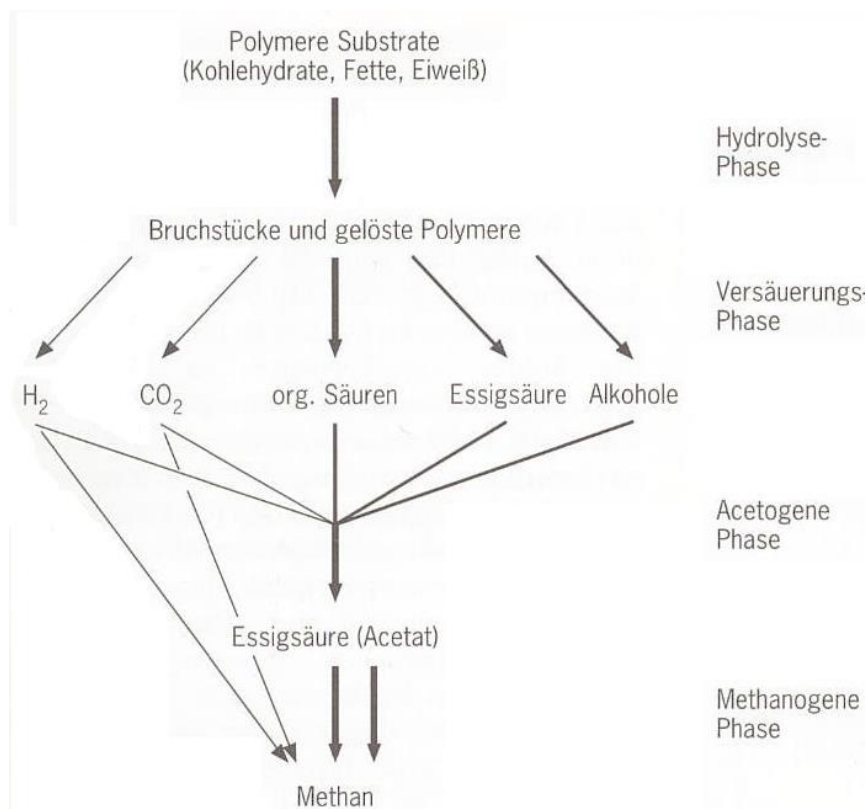


Abbildung 8: Schema des mehrstufigen anaeroben Abbaus [27]

In Abbildung 8 ist der schematische Verlauf der chemischen/biologischen Prozesse während des anaeroben Abbaus von Klärschlämmen abgebildet. Dieser ist in vier verschiedene nacheinander ablaufende Phasen unterteilt. Zunächst müssen die hochmolekularen Moleküle durch die Enzyme in kleinere Bestandteile umgewandelt werden. Dies ist die sogenannte Hydrolysephase. Durch anaerobe Bakterienarten wird in der Versäuerungsphase aus den hydrolysierten Molekülen kurzkettige organische Säuren (Buttersäure, Essigsäure, Propionsäure,...), Alkohole, H_2 und CO_2 gebildet. Da nur Essigsäure, H_2 und CO_2 direkt zur Synthese von Methan für die Bakterien geeignet sind, müssen die anderen organischen Säuren und Alkohole in der Acetogenen Phase zu Essigsäure umreagiert werden. In der letzten Phase, der Methanogenen Phasen, wird das Faulgas überwiegend aus der Essigsäure produziert. Da für die letzten beiden Abbau-schritte (acetogene und mathanogene Phase) spezielle Bakterien benötigt werden, die nicht im Rohschlamm vorhanden sind, muss besonders auf die Bedürfnisse dieser Organismen geachtet werden. So muss zum Verhindern eines Umkippens des Prozesses beispielweise die Gaszusammensetzung und der pH-Wert regelmäßig kontrolliert werden. Die gewöhnliche Arbeitstemperatur eines Faulturms liegt bei $38\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Aufenthaltsdauer von 15 – 25 Tagen. Dabei wird der organische Anteil des Schlammes um etwa 50 % gesenkt, sodass die zu entsorgende Menge an Klärschlamm deutlich verrin-

gert wird. Das erhaltene Faulgas besteht zum Großteil aus CH_4 (60 – 70 %) und CO_2 (26 – 36 %) und kann in geringen Mengen H_2 und H_2S enthalten. Zur Energie und Wärmeengewinnung wird das Gasgemisch in einem BHKW verwertet.

2.2.2 Klärschlammentsorgung

Die Entsorgung von Klärschlämmen wird durch das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) geregelt. [28] [29]

Mögliche Entsorgungswege in Deutschland sind dabei:

- stoffliche Verwertung in der Landwirtschaft oder im Landschaftsbau
- thermische Entsorgung
- Einlagerung auf der Deponie

Das Ziel der Verwertung von Klärschlamm auf **landwirtschaftlichen Flächen** ist die Düngung mit konventionellen Düngern zu minimieren und gleichzeitig den Klärschlamm kostengünstig zu entsorgen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich im Klärschlamm Nährstoffe wie N, P, Ca, Mg und K angereicht haben. [30] Meist wird der feste, hygienisierte und stabilisierte Schlamm als Dünger ausgebracht. In seiner flüssigen Form sollte jedoch darauf geachtet werden, dass er in näherer Umgebung zur Kläranlage verteilt wird, da er eine sehr geringe Transportwürdigkeit aufweist. Sollten die Transportwege deutlich länger sein, kann auch entwässerter Schlamm landwirtschaftlich verwertet werden. Da dieser sehr klebrig sein kann wird oftmals Kalk beigemischt, damit eine krümelige Struktur erhalten wird. Dies wird beispielweise auch an den betrachteten Faulschlämmen der SE|BS Stadtentwässerung Braunschweig GmbH durchgeführt.

Für **landschaftsbauliche Maßnahmen** werden Klärschlämme oftmals einer Kompostierung oder Vererdung (Umwandlung in ein bodenartiges Substrat) zugeführt. Bei der Kompostierung wird der Klärschlamm mit Gartenabfällen wie Mähgut oder Strauchschnitt vermischt. Dabei werden die Substanzen durch Mikroorganismen aerob aufgebaut wodurch eine humusähnliche Erde entsteht. Bei der Vererdung soll durch Mischen von Klärschlamm mit Substanzen wie Kompost oder anorganischen Abfällen ein bodenähnliches Substrat entstehen. In den Verfahren werden die Materialien gesiebt und anschließend einem biologischen Prozess unterzogen. Die so entstehenden Böden wei-

sen am Ende Filter- und Pufferwirkungen auf und können somit gut zum Rekultivieren im Landschaftsbau eingesetzt werden.

Zur **thermischen Entsorgung** können Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen, Kraftwerken oder Müllverbrennungsanlagen eingebracht werden. Die Verbrennung in einer Monoverbrennungsanlage dient ausschließlich der Entsorgung des Klärschlammes. Da die entwässerten Klärschlämme immer noch einen niedrigen TS-Gehalt aufweisen, müssen diese vorher auf einen Wassergehalt von 50 % getrocknet werden. Um Klärschlämme bei niedrigen TS-Gehalten zu verbrennen, muss die Verbrennungsluft mit Sauerstoff angereichert werden oder mit einem Dampf vorgewärmt werden. Ein Vorteil bei der Monoverbrennung ist, dass durch Anreicherung von Phosphor in der Brennstoffasche eine wirtschaftliche Rückgewinnung möglich ist. Auch in Müllverbrennungsanlagen kann der Klärschlamm entsorgt werden. Im getrockneten Zustand wird dieser in eine Staubverfeuerung geblasen. Durch Mischen mit dem restlichen Abfall kann jedoch auch entwässerter Klärschlamm in der Müllverbrennung entsorgt werden. Auch in Braunkohle- und Steinkohlekraftwerken können neben anderen Abfällen auch Klärschlämme verbrannt werden. Hierfür wird meist Faulschlamm verwendet, da dieser leichter zu lagern ist und eine bessere Entwässerbarkeit ausweist. Oftmals wird die anfallende Abwärme des Kraftwerks genutzt um die Klärschlämme vor dem Verbrennungsprozess vorzutrocknen. Selbst bei Volltrocknung des Schlammes weisen diese nur einen Heizwert um die 10 MJ/kg auf. Dieser Wert ist etwa auf demselben Niveau wie Braunkohle, die im Anlieferungszustand noch einen Wassergehalt von 50 % aufweist. Steinkohle hingegen hat im Anlieferungszustand meist höhere Heizwerte; zum einen liegt das am höheren C-Gehalt, zu anderen an dem deutlich niedrigeren Wassergehalt von etwa 10 %. Die Mitverbrennung im Kraftwerk bedeutet somit größere Belastungen im Bereich der Trocknung, sodass in Braunkohlekraftwerken meist ein größerer Anteil Klärschlamm beigemischt werden kann, da hier die Vortrockner deutlich größer ausgelegt sind als bei Steinkohlekraftwerken. Außerdem ist darauf zu achten, dass durch den hohen mineralischen Anteil eine größere Aschenmenge entsorgt werden muss. Doch hat die thermische Entsorgung auch seine Vorteile. Durch die Reduzierung von Regelbrennstoffen kann die Kohlenstoffemission gesenkt und natürliche Ressourcen geschont werden. Zusätzlich wird die Entsorgung des Klärschlammes vergütet, sodass zu den geringen Brennstoffkosten ein Gewinn erwirtschaftet wird.

Bei der **Deponierung** von Klärschlämmen mit hohem organischem Anteil kommt es durch Gasbildung und Mineralisierung oftmals zu erhöhten Emissionswerten. Somit muss zur umweltfreundlichen Deponierung von Klärschlämmen der organische Anteil wesentlich reduziert werden. Seit 2005 verbietet die TA Siedlungsabfall (wurde inzwischen durch die Verwaltungsvorschriften zum Deponierecht vom 27. April 2009 ersetzt) das Deponieren von Klärschlamm mit einem Glühverlust von mehr als 5 %. [31]

2.2.3 Wasser- und Landwirtschaft in Niedersachsen

Mit einer Fläche von 47.600 m² ist Niedersachsen nach Bayern das zweitgrößte Bundesland in der Bundesrepublik Deutschland. Ein Großteil wird dabei landwirtschaftlich genutzt. Die genaue Flächennutzung ist dabei [32]:

60 % landwirtschaftlich

21 % bewaldet

5 % Moor, Heide

2 % Binnengewässer

11 % Siedlungs- und Verkehrsflächen

Damit hat Niedersachsen prozentual weniger Wald und mehr landwirtschaftliche Flächen als die anderen Bundesländer. Zwar hat Niedersachsen eine ähnliche Siedlungsdichte wie Bayern, Sachsen-Anhalt oder Thüringen mit 164 Einwohner pro km², jedoch leben darüber hinaus auch noch diverse Nutztiere in Niedersachsen: [33]

2,5 Mio. Rinder

8,0 Mio. Schweine

56,5 Mio. Geflügeltiere

Die daraus resultierende Nährstofffracht der Exkremate der Nutztierhaltung ist damit deutlich größer als die Nährstofffracht anderer Bundesländer. Somit kommt es insbesondere durch Ausbringen von Gülle und Faulschlamm in Niedersachsen zu einem Nährstoffüberschuss auf den landwirtschaftlichen Flächen. Im Jahre 2013 gingen noch 104.000 t Trockenmasse Klärschlamm in die landwirtschaftliche Verwertung und nur

27.900 t Trockenmasse in die thermische Entsorgung [34]. Dieser Trend soll in naher Zukunft dadurch gestoppt werden, dass die landwirtschaftliche Verwertung verboten wird.

2.2.4 Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm

In den Primär- und den Überschussschlämmen findet sich ein Großteil des zuvor im Abwasser gelösten Phosphors. Erreicht wird dies durch Mikroorganismen, die Phosphat als Energiespeicher in den Zellen einlagern. Bei dieser biologischen Phosphoreliminierung ist der Wirkungsgrad oder die Prozessstabilität nicht ausreichend gegeben, sodass nicht jederzeit die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte gewährleistet werden kann. Dies macht an vielen Kläranlagen eine zusätzliche chemische Phosphatfällung notwendig. Die Zugabe von Eisen oder Aluminiumsalzen in Belebungsbecken der Kläranlage führt dabei zu der Bildung von unlöslichen Phosphaten, die mit den Mikroorganismen zusammen als Überschussschlamm am Boden des Nachklärbeckens abgezogen werden können. [35]

Aufgrund der fehlenden Gesetzesgrundlage wird in Deutschland keine Phosphorrückgewinnung in nennenswerten Umfang praktiziert. Aufgrund möglicher Gesetzesänderungen werden in der Literatur bereits verschiedene Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm diskutiert und teilweise in Pilotanlagen großtechnisch umgesetzt. Bei all diesen Verfahren muss der gebundene Phosphor zunächst rückgelöst werden, um anschließend die Phosphate, durch Bildung einer meist pflanzenverfügbaren Form, wieder aus der flüssigen Phase abzutrennen. Vielversprechende Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm sind: [36] [37]

- Seaborne-Verfahren
- Phostrip-Verfahren
- KREPRO-Prozess
- Stuttgarter-Verfahren

In den meisten Fällen wird bei diesen Verfahren (Ausnahme das Phostrip-Verfahren) der pH-Wert durch Schwefelsäureaufschluss abgesenkt. Auf diese Weise wird ein Großteil des Phosphors gelöst, der durch Erhöhung des pH-Wertes und die Zugabe von Magnesiumsalzen als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) gefällt werden kann. Das

anfallende MAP ist eine gute pflanzenverfügbare Form des Phosphors und kann bei geringen organischen und anorganischen Verunreinigungen als Dünger in der Landwirtschaft verwertet werden.

2.2.5 HTC von Klärschlämmen

Besonders empfehlenswert ist die Hydrothermale Carbonisierung, wenn die Substrate einen hohen Wasseranteil haben. Typische Einsatzstoffe sind Landschaftspflegematerialien, Gärreste, Lebensmittelreste und Fäkalien. Aus diesem Grund ist die HTC auch optimal für Klär- und Faulschlämme geeignet, da diese, trotz vorheriger Entwässerung in Eindickern und Zentrifugen, einen Wassergehalt von mindestens 70 % besitzen. [38] Somit muss der entwässerte Schlamm zur späteren Verbrennung um mehr als die Hälfte seines Gewichtsanteils getrocknet werden. [39]

Tabelle 1: HTC-Kohle aus Klärschlamm für 4 h bei 220 °C behandelt (eigene Versuchsreihe)

Parameter	Messwert
C	27,55 %
H	3,32 %
N	2,44 %
S	0,61 %
Heizwert	10,2 MJ/kg
Flüchtige Bestandteile	42,62 %
Aschegehalt	52,38 %
Erweichungspunkt	1210 °C
Fließpunkt	1320 °C
P-Gehalt	53,6 g/kg

Bei der HTC von Klärschlämmen soll jedoch nicht wie bei sehr kohlenstoffreichen Materialien wie Grünschnitten eine Kohlenstoffanreicherung stattfinden, sondern ein Aufschluss der organischen Struktur erreicht werden. Durch diesen hydrothermalen Aufschluss werden hauptsächlich organische Komponenten in die wässrige Phase abgespalten. Das entstehende Abwasser ist somit stark belastet und muss vor der Einleitung in

ein Klärwerk vorbehandelt werden. Außerdem kann aufgrund des hohen Aschegehalts von um die 50 % (Tabelle 1) keine Heizwertsteigerung erreicht werden. Der überbleibende behandelte Klärschlamm weist nach dem Prozess eine deutlich bessere Struktur auf, sodass eine mechanische Entwässerung zu deutlich höheren TS-Gehalten durchgeführt werden kann. Dabei werden je nach den Bedingungen TS-Gehalte von 40 – 60 % erreicht. [39] [40] [41] [42] Durch die hydrothermale Behandlung wird der Klärschlamm somit deutlich geeigneter für die thermische Verwertung. Durch die Reduzierung des Wasseranteils wird somit der spezifische Energiegehalt bezogen auf das Volumen und das 4 fache gesteigert, sodass die Transportwürdigkeit wesentlich erhöht wird. Des Weiteren kann das entstehende Produkt deutlich besser pelletiert werden. Hierdurch wird eine gute Lagerung des Produktes möglich gemacht. Hinzu kommt, dass durch den hydrophoben Charakter der Materialien das Verrotten/Verschimmeln stark gehemmt wird.

Aktuell gibt es bereits diverse Anbieter von HTC-Anlagen für Klärschlamm. Doch aufgrund der noch zu unerforschten Technik unterscheiden sich die Anlagen gravierend. So ist die Wahl des geeigneten Reaktors noch nicht vollständig geklärt.

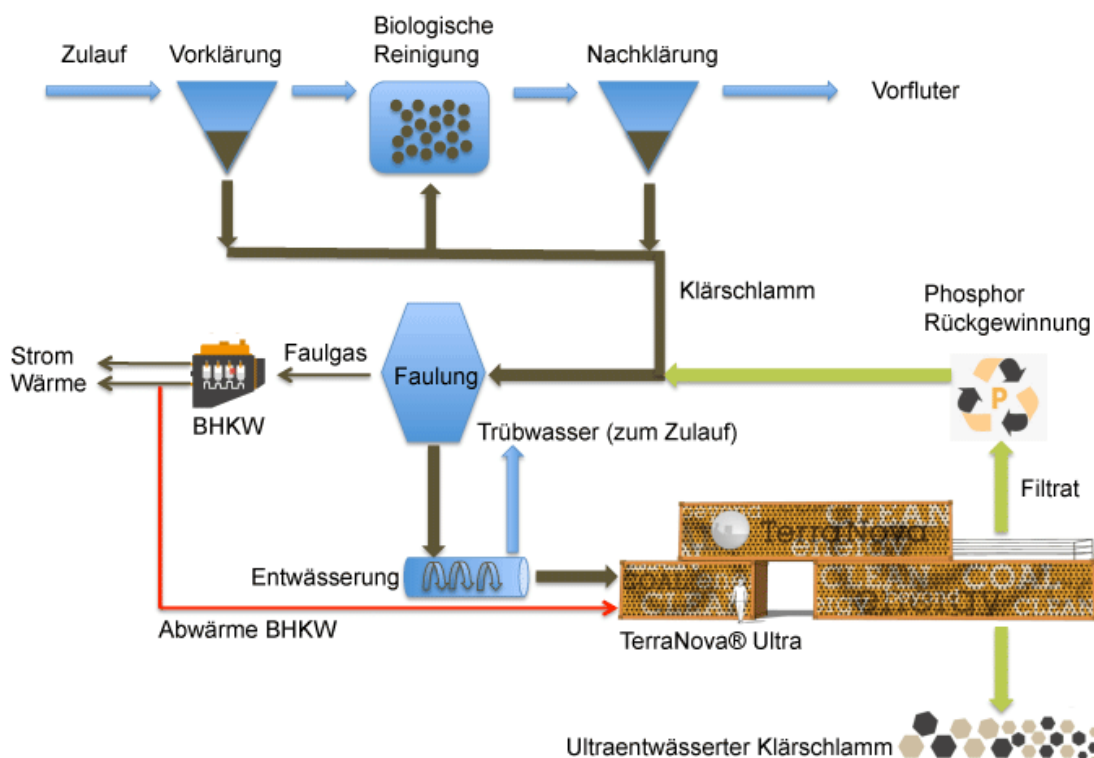


Abbildung 9: Ultra Verfahren der TerraNova [43]

Ein vielversprechendes Konzept ist das Ultra Verfahren der TerraNova (Abbildung 9). Bei diesem Verfahren wird ausschließlich entwässertes Faulschlamm mit Trockensubstanzgehalten von etwa 20 % eingesetzt. Dies erlaubt den Klärwerksbetreibern das Verfahren ohne wesentlichen Umbau der Kläranlage zu integrieren. Der Faulschlamm wird dabei zunächst in einem Rohrreaktor vorgewärmt und anschließend bei 200 °C für 3 h in einem Rührreaktor hydrothermal behandelt. Die benötigte Wärme kann dabei aus dem BHKW (Blockheizkraftwerk) der Faulgasverbrennung gewonnen werden. Der Kohleslurry wird über einen Wärmetauscher abgekühlt, wodurch die Wärme zum Aufwärmen des Faulschlammes genutzt werden kann. Der kalte Slurry wird über eine Kammerfilterpresse auf einen Trockensubstanzgehalt von 65 – 70 % entwässert. Das abgetrennte Filtrat enthält einen großen Teil an Nährstoffen wie P und N. Somit kann dies direkt als Flüssigdünger genutzt werden oder eine MAP-Fällung durchgeführt werden. Aufgrund des hohen gut abbaubaren organischen Anteils im Filtrat kann der Gasertrag durch eine Mitbehandlung im Faulgasturm um 10 % gesteigert werden.

2.2.6 Abwasserbehandlung

Das Abwasser ist aktuell noch eines der größten Probleme bei der HTC von Klärschlämmen. In Folge der verschiedenen Reaktionen (je nach Substrat und Reaktionsbedingungen) werden organische Komponenten abgespalten und gelöst, wodurch der CSB-Wert deutlich erhöht wird. Der BSB₅-Wert ist dabei meist um ein Viertel bis Fünftel kleiner (Tabelle 2), sodass eine direkte Einleitung in die Kläranlage häufig ausgeschlossen ist. Außerdem werden auch anorganische Stoffe wie P, Fe, Ca oder Schwermetalle im Abwasser gelöst. Besonders die Schwermetallkonzentration kann aufgrund von regionalen Belastungen wesentlich unterschiedlich sein. Die anorganische Fracht verhindert dabei häufig die Möglichkeit das Abwasser als Flüssigdünger in der Landwirtschaft zu verwenden.

Tabelle 2: Zusammensetzung Abwasser (eigene Messwerte) Carbonisierung für 4 h bei 220 °C

Parameter	Messwert
CSB	30,8 g/l
BSB ₅	6,5 g/l
P	107 mg/l
N	4700 mg/l
Fe	72,5 mg/l
Ca	79,1 mg/l

Besonders geeignet scheint die **Niederdrucknassoxidation** (Loprox-Verfahren) zur Behandlung der stark belasteten Abwässer. In diesem Verfahren können organische und anorganische Substanzen in wässrigen Lösungen oder Suspensionen durch Einblasen von Sauerstoff oder Luft bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck oxidiert werden. Typische Reaktionsbedingungen sind dabei 160 – 220 °C bei einer Behandlungsdauer von 15 – 120 min. [44] Dabei wird der Druck meist nur leicht über den Wasserdampfdruck gehalten (12 – 28 bar). Das Verfahren wurde von der Bayer AG entwickelt und 1977 patentiert. [45]

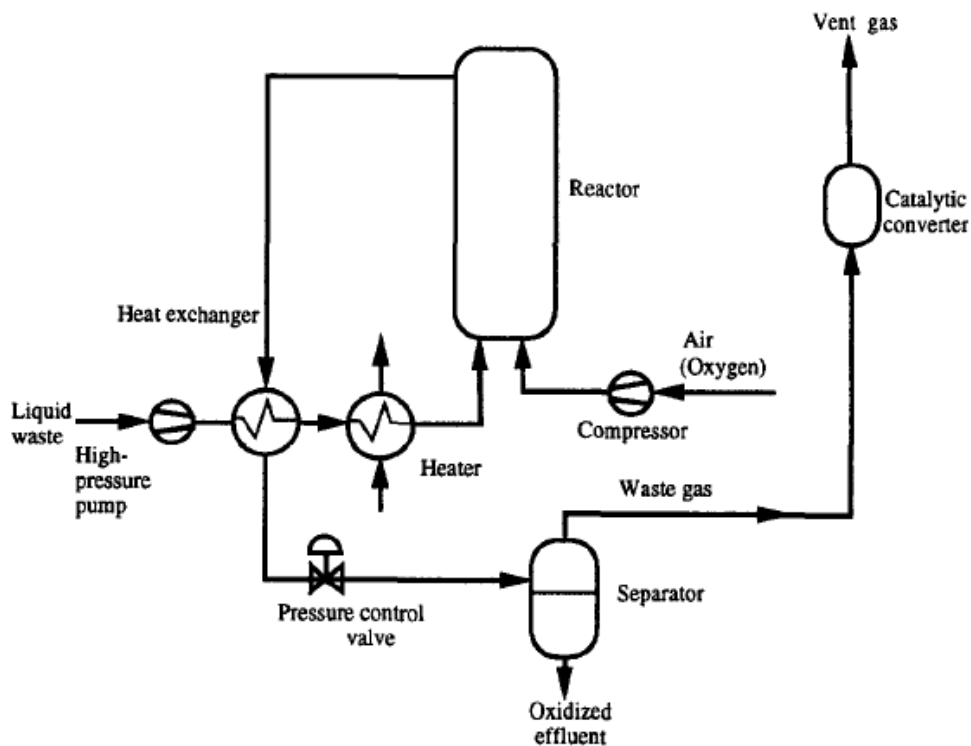


Abbildung 10: Fließschema der Niederdrucknassoxidation [46]

In Abbildung 10 ist ein Fließschema einer typischen Niederdrucknassoxidation zu sehen. Das Abwasser wird mit Hilfe einer Hochdruckpumpe über einen Wärmetauscher vorgeheizt und in den Reaktor geleitet. Über einen Kompressor wird der Sauerstoff bzw. die Luft beigefügt. Der Blasensäulenreaktor weist meist ein Höhen- zu Breiten-durchmesserverhältnis von 5 – 20 auf, sodass die Reaktoren eine gewisse Länge zeigen. Nach der Behandlung wird das Wasser/Gasgemisch druckentspannt und in einem Separator werden die beiden Phasen voneinander getrennt.

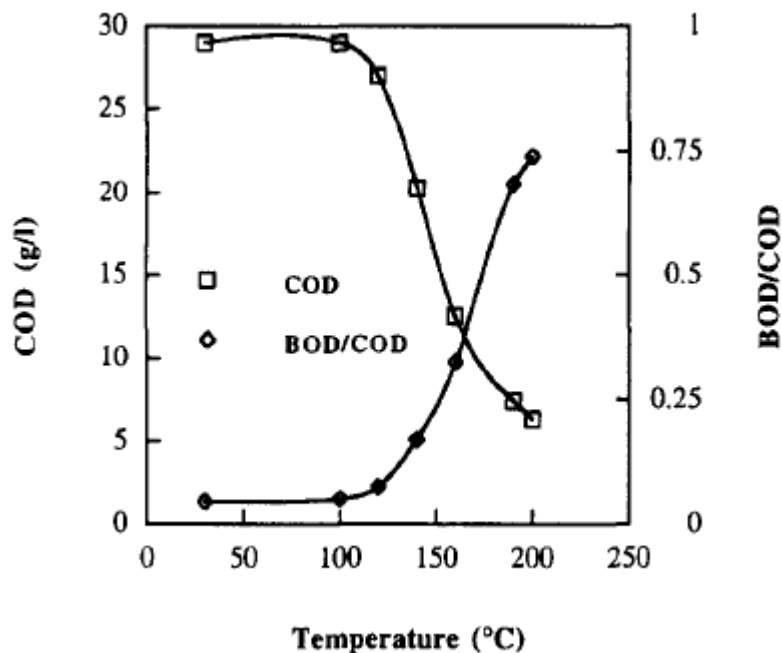


Abbildung 11: Entwicklung des CSB von dem BSB₅/CSB-Verhältnisses bei verschiedenen Reaktionstemperaturen [46]

Als Katalysator werden meist Fe²⁺-Ionen oder Chinone- generierende Substanzen genutzt. Durch die katalytische Reaktion werden die organischen Substanzen zu CO₂ oder anderen biologisch abbaubaren organischen Substanzen abgebaut. So kann bei einer Behandlung von 190 °C über 2 h 85 -90 % des CSBs abgebaut werden. Dabei werden 60 – 65 % direkt zu CO₂ oxidiert und 25 % in abbaubare Substanzen abgebaut (Teil des BSB₅). [46]

Ein neuer Ansatz ist es, den HTC-Slurry nass zu oxidieren. Durch diese Behandlung könnten zwei positive Effekte erreicht werden. Zum einen könnte die erhaltende Kohle gut aus dem vorgereinigten Abwasser entfernt werden. Alternativ müsste sonst der Slurry zum Filtrieren abgekühlt werden und anschließend das Abwasser wieder aufgewärmt werden, sodass eine gewisse Menge an Energie verloren ginge. Zum anderen würde durch die Oxidation eine gewisse Menge an Wärme frei; diese könnte zum Betrieb der HTC-Anlage eingesetzt werden (Abbildung 12).

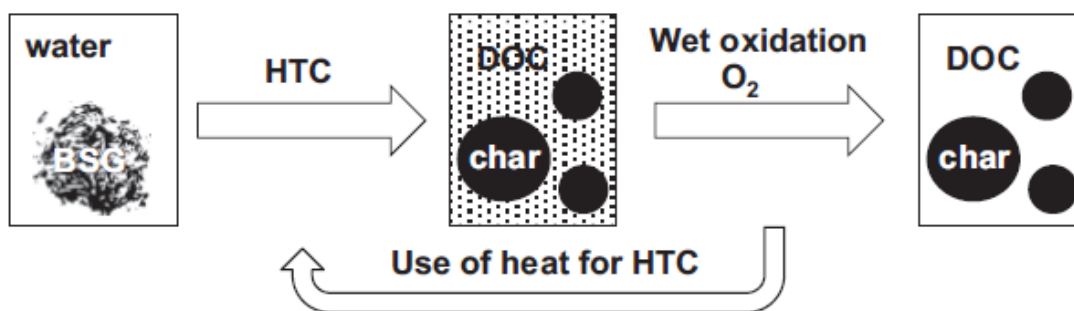


Abbildung 12: Fließschema einer Kombination des HTC- und Nassoxidationsprozesses [47]

Eine andere Methode zur Behandlung von stark verschmutzten Abwässern ist die **Umkehrosmose**. Bei diesem Verfahren können verschiedene Moleküle und Ionen aus industriellen Abwässern oder Trinkwässern entfernt werden. Bei der normalen Osmose wandern die Moleküle/Ionen durch eine Membran von der hohen Konzentration hin zur Seite mit einer niedrigen Konzentration. Diese Bewegung ist angetrieben durch die Reduzierung der freien Energie des Systems durch Gleichgewichtsangleichung auf beiden Seiten der Membran. Durch Anlegen eines externen Drucks wird dieser natürliche Fluss umgedreht.

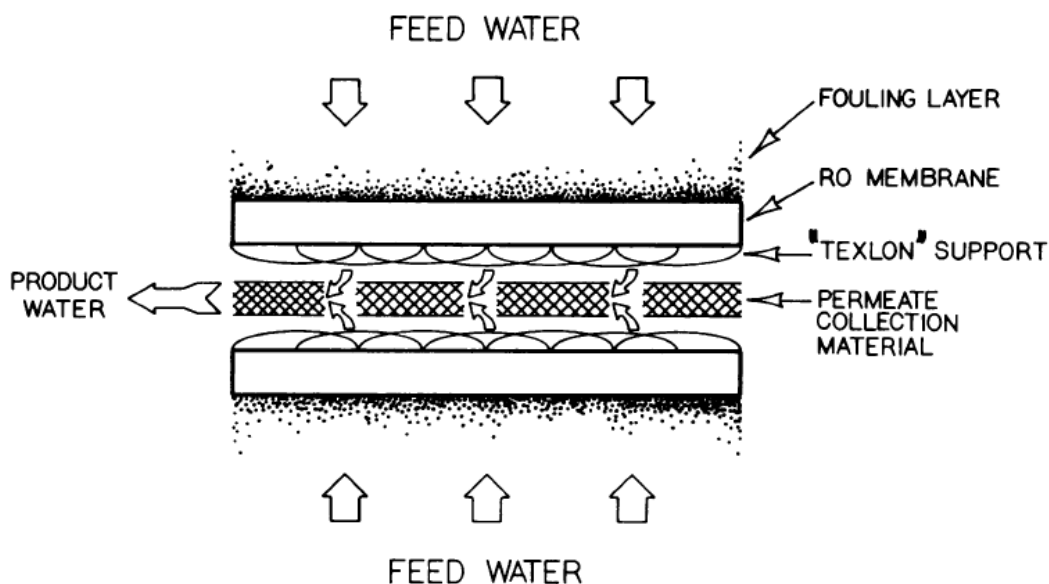


Abbildung 13: Schema einer Membran zur Umkehrosmose [48]

In Abbildung 13 ist das Schema einer Membran zur Umkehrosmose gezeigt. Durch die Verwendung einer semipermeablen Membran wird das Wasser durch die Membran ge-

lassen und die ungewollten Substanzen verbleiben in der Ursprungslösung. Da das Wasser versucht den Konzentrationsunterschied auszugleichen kommt es zu einer Druckerhöhung. Sobald auf beiden Seiten der Membran die Drücke gleich sind, diffundiert kein Wasser mehr durch diese hindurch. Wird nun auf einer Seite ein Druck angelegt kann weiteres Wasser durch die Membran wandern. Neben der Abwasserreinigung kann die Umkehrosmose auch zur Erzeugung von Süßwasser aus Meerwasser genutzt werden. [49] [50]

Zur Abwasserbehandlung kann auch die **Photokatalyse** genutzt werden. Diese grüne Technologie stößt immer mehr auf steigendes Interesse, da sie eine weite Anwendung aufgrund ihrer Unselektivität gegenüber den abzubauenen Komponenten aufweist. Diese heterogen katalysierte Reaktion kann organische Substanzen selektiv zu Feinchemikalien in die Gas- oder Flüssigphase umwandeln. TiO_2 ist einer der meist untersuchten Katalysatoren in der Umweltreinigung. Gründe dafür sind: die hohe photokatalytische Aktivität, die hohe Photostabilität, die chemische Stabilität, der geringe Preis und seine umweltfreundliche Natur. [51] Jedoch ist eines der größten Probleme, dass das TiO_2 eine geringe Effektivität im sichtbaren Licht besitzt, da die generierten Elektronenlöcher gerne wieder rekombinieren und Bandlücke mit 3,2 eV etwas zu weit ist. So haben aktuell TiO_2 -Nanopartikel durch verminderte Rekombination die höchste Aktivität, jedoch sind diese schwer aus dem Reaktionsmedium wieder zu entfernen. Um dieses Problem zu umgehen werden die Nanopartikel auf anderen Strukturen (z.B. Kohlenstofffasern) immobilisiert, was eine spätere Abtrennung ermöglicht. Eine andere Möglichkeit zur Effizienzsteigerung ist die weite Bandlücke zu verkleinern. Dies gelingt durch das Dotieren oder Einbauen von anderen Metallen. Durch diese Modifizierung kann eine Erhöhung des Valenzbandes erreicht werden und somit ein größerer Bereich des sichtbaren Lichts genutzt werden (Abbildung 14).

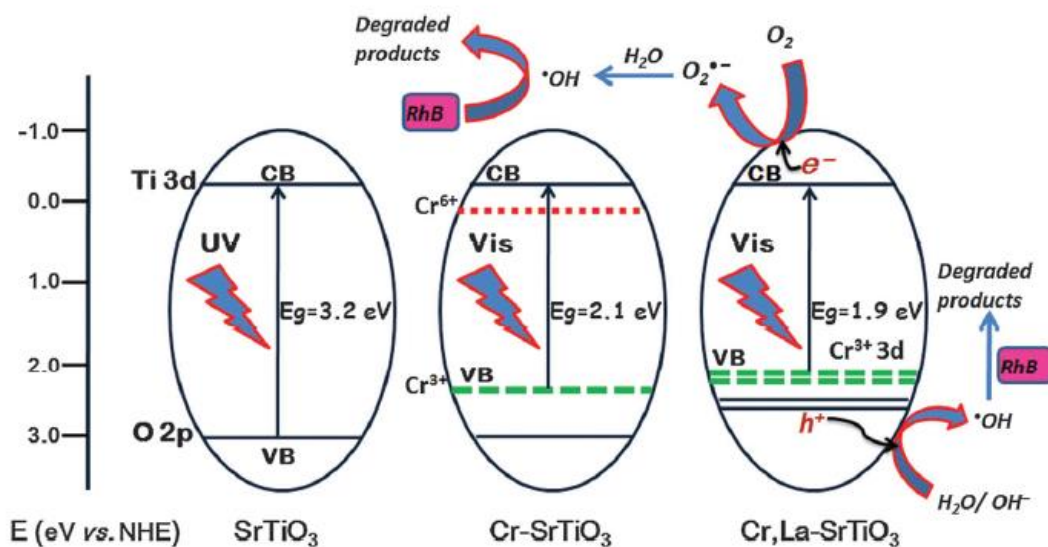


Abbildung 14: Schema der Photokatalyse von SrTiO₃ mit Cr,La dotiert zum Rhodamin B-Abbau [52]

Zum Abbau von organischen Komponenten wird zunächst ein Photon der richtigen Energie absorbiert und ein Elektron ins Leitungsband angehoben. Somit steht im Leitungsband ein Elektron zur Verfügung und im Valenzband kann ein Elektronenloch aufgefüllt werden. Gefahr dabei ist immer, dass eine Rekombination stattfindet und das Elektron unter Eliminierung eines Photons zurückfällt. Besonders durch die erzeugten Löcher kann eine Oxidation eingeleitet werden. So werden aus adsorbiertem Wasser Hydroxylradikale gebildet. Hydroxylradikale sind hochreaktiv und besitzen die Eigenschaft organische Verbindungen zu oxidieren. Durch Anwesenheit von molekularem Sauerstoff kann die ungewollte Rekombination von den angeregten Elektronen ins Loch abgefangen werden. Durch diese Reduktion zu Superoxidradikationen können in einer Folgereaktion mit Wasser weitere Hydroxylradikale gebildet werden. So kann beispielsweise Rhodamin B in einem photokatalytischen Experiment nach etwa einer Stunde nahezu vollständig abgebaut werden (Abbildung 15).

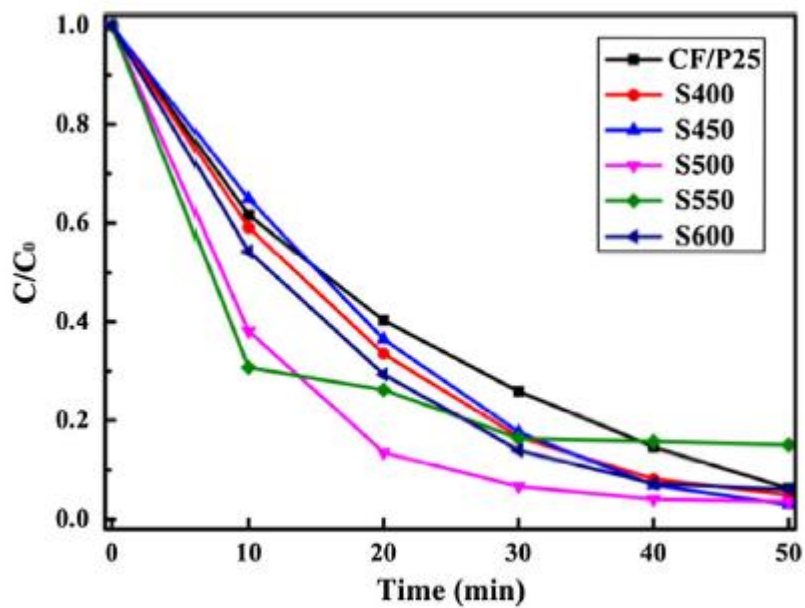


Abbildung 15: Photokatalytischer Abbau von Rhodamin B unter Verwendung von P25 modifizierten Materialien [53]

3. Material und Methoden

3.1 Analysemethoden

Im Labor des Heizkraftwerkes Mitte der Braunschweiger Versorgungs-AG & Co. KG (BS|Energy) wurden die folgenden Parameter untersucht:

- grobe Feuchte
- hygroskopische Feuchte
- Schwefelgehalt
- Aschegehalt
- Gehalt flüchtiger Bestandteile und
- Ascheschmelztemperatur

Die Verfahrensbeschreibungen basieren auf firmeninternen Unterlagen des Labors sowie den angegebenen DIN Normen. [54]

Im Labor der Stadtentwässerung Braunschweig GmbH wurden die folgenden Parameter untersucht:

- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)
- biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB₅)
- Gesamt-Phosphorgehalt
- ortho-Phosphatgehalt
- Gesamtstickstoffgehalt
- Ammoniumstickstoffgehalt und
- ICP-OES.

Im Labor der HAWK Göttingen wurde die Elementare Zusammensetzung für den Großteil der Proben untersucht.

Im Labor der FH Wolfenbüttel wurde für ausgewählte Proben die Zitronensäurekonzentration mit Hilfe der HPLC gemessen.

In den Laboren der Universität Oldenburg wurden die folgenden Parameter untersucht:

- Aschegehalt
- TS-Gehalt

- elementare Zusammensetzung
- Nährstoffe (P, K, Mg, Ca)

Darüber hinaus wurden hier Untersuchungen mittels REM, IR und DTA durchgeführt.

Die Verfahren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

3.1.1 Trockensubstanzbestimmung (TS)

Die Bestimmung des Trockensubstanzgehalts ist ein wichtiger Parameter zur Einordnung der Edukte und Produkte. Aus der Trockensubstanzbestimmung ergibt sich die Masse eines Stoffes ohne seinen enthaltenen Wasseranteil. Besonders in der HTC ist dieser Parameter von großer Bedeutung, da der Wassergehalt des Substrates zur Berechnung der zusätzlichen Menge an Wasser wichtig ist und der Brennwert ohne Wasser bestimmt wird.

Zur Bestimmung wird eine Porzellanschale zunächst leer gewogen und das Leergewicht (m_0) notiert. Nun wird die Porzellanschale mit einer ausreichenden Menge der Probe beladen. Anschließend wird das Gesamtgewicht der Schale mit Substrat (m_{Probe}) bestimmt. Die Schale wird danach bis zur Gewichtskonstanz mindestens 48 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank gelagert. Danach wird die Schale zum Abkühlen in einen Exsikkator, gefüllt mit Kieselgel, gestellt. Hierdurch wird vermieden, dass an das Substrat Wasser aus der Luft anhaftet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kann das Gewicht (m_{trocken}) bestimmt werden. Der TS-Gehalt berechnet sich wie folgt:

$$TS = \frac{m_{\text{trocken}} - m_0}{m_{\text{Probe}} - m_0}$$

Hieraus ergibt sich auch der Wassergehalt der Probe:

$$\text{Wassergehalt} = 1 - TS$$

3.1.2 Hygroskopische Feuchte

Die hygroskopische Feuchte wurde nach DIN 51718 bestimmt. Etwa 15 g der schon in Oldenburg getrockneten Proben werden 2 Stunden bei 106 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Nach Abkühlen der Probe in einem Exsikkator wird die Probe zurückgewogen. Die Berechnung der hygroskopischen Feuchte geschieht nach Formel

$$FH = \frac{(m_E - m_A) \times 100}{m_E}$$

Der Wassergehalt kann anschließend mit folgender Formel berechnet werden

$$W = 100 - FH$$

3.1.3 Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde nach DIN 51719 bestimmt. Etwa 1 g Probe wird in einen Tiegel eingewogen. In einem Muffelofen wird die Probe 4 Stunden bei 815 °C verascht. Nach Vorabkühlen bei offener Tür des Muffelofens wird die Probe in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird die Probe zurückgewogen. Der Aschegehalt des feuchten Materials berechnet sich nach der Formel

$$A_{(an)} = \frac{m_A \times 100}{m_E}$$

Aus dem Aschegehalt kann der Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS) bestimmt werden. Dieser berechnet sich nach der Formel

$$oTS = 100 - A_{(an)} - W$$

3.1.4 Gehalt flüchtiger Bestandteile

Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen wurde nach Din 51720 bestimmt. Zur Bestimmung wird 1 g der Probe eingewogen. Die Probe wird sieben Minuten in einen vorgeheizten Muffelofen gestellt. Auf einer kalten Unterlage wird die Probenschale weitere sieben Minuten schnell abgekühlt und in einem Exsikkator auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird die Probe zurückgewogen. Der Gehalt flüchtiger Bestandteile ergibt sich nach Formel

$$Fl_{an} = \frac{(m_E - m_A)}{m_E} \times 100 - FH$$

3.1.5 Schwefelgehalt

Der Schwefelgehalt wurde in Anlehnung an DIN 51724 bestimmt. Etwa 200 mg Proben werden auf einem Keramikscheffchen eingewogen. In einem Schwefelanalysator der Firma ELTRA wird die Probe unter Sauerstoffatmosphäre bei 1250 °C verbrannt. Mit Hilfe einer Infrarot-Messzelle wird der Schwefelgehalt analysiert und vom Gerät in Massenprozent (MA.-%) angegeben. Dies ist der Wert für den analysenfeuchten Zustand der Probe. Der Schwefelgehalt im Rohzustand berechnet sich nach der Formel

$$S_{roh} = S_{an} \times \frac{100 - W}{100 - FH}$$

3.1.6 Heizwert

Der Heizwert wurde nach DIN 51900 mit Hilfe von einem C5003 Kalorimeter der Firma IKA bestimmt. Dabei werden 0,65 g der Probe mit einer Presse zu einer Tablette gepresst, in einem Glastiegel eingewogen und in die Kalorimeterbombe eingehängt. Um die Probe später zünden zu können, wird eine Verbindung zwischen der Probe und dem Glühdraht mit Hilfe eines Baumwollfadens hergestellt. Die Bombe wird mit 5 ml deionisiertem Wasser gefüllt und nach Verschließen in das Kalorimeter eingeführt und gestartet. Nach Reaktionsablauf wird vom Kalorimeter die Temperaturerhöhung ΔT und der C-Wert ausgegeben. Um die Titrationsmenge b zu bestimmen, wird das Bombenin-

nere mit deionisiertem Wasser gespült und die Lösung mit 0,1 molarer Natronlauge titriert.

Der Brennwert wird mit folgender Formel berechnet.

$$H_{O,an} = \frac{C \times \Delta T - (6,0 \times b + 120)}{m_E}$$

Aus der Formel

$$H_{U,an} = H_{O,an} - \left[\left(\frac{(100 - A_{an} - FH) \times 45}{100} + FH \right) \times 23 \right]$$

ergibt sich der Heizwert im analysenfeuchten Zustand.

3.1.7 Ascheschmelztemperatur

Die Ascheschmelztemperatur wird nach DIN 51730 bestimmt. Als Messgerät wurde dabei ein Mikroskop der Firma Leitz verwendet. Etwa 5 g der Probe werden bei 810 °C verascht, auf < 0,63 µm zerkleinert und erneut bei 810 °C nachverascht. Aus der Asche wird durch eine Handpresse ein zylinderförmiger Probenkörper hergestellt und auf einem Platinplättchen in das Mikroskop eingeschoben. Zur Erfassung der verschiedenen Schmelzpunkte wird das Mikroskop langsam aufgeheizt. Beim Aufblähen des Probenkörpers ist die Erweichungstemperatur erreicht. Die Halbkugeltemperatur ist erreicht wenn der Probenkörper auf die Hälfte geschrumpft ist. Ist der Probenkörper nur noch 1/3 der ursprünglichen Größe, ist die Fließtemperatur erreicht.

3.1.8 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde an zwei verschiedenen Standorten durchgeführt. Der Hauptteil der Versuche wurde an der Fakultät für Ressourcenmanagement der HAWK in Göttingen durchgeführt. Ein kleiner Teil wurde an der Universität Oldenburg analysiert durchgeführt, da das Projekt „HTC in NDS“ am 31.12.2014 endete.

Die getrocknete und gemahlene Probe wird zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff im Analysegerät verbrannt. Dabei entstehen die Produkte CO₂, H₂O und NO_x. Diese Gase werden adsorbiert, anschließend getrennt desorbiert und quantitativ durch Wärmeleitmessung bestimmt.

Aufgrund der notwendigen Sauerstoffatmosphäre kann mit dieser Methode der O-Gehalt nicht analytisch bestimmt werden. Deswegen wurde in dieser Arbeit der prozentuale Sauerstoffgehalt ($\eta(O)$) wie folgt berechnet:

$$\eta(O) = 100 \% - \eta(C) - \eta(H) - \eta(N) - \eta(A)$$

Die Elementaranalysen an der Universität Oldenburg wurden mit dem *Euro EA-CHNS* von *HEKAtech* gemessen.

Die Elementaranalysen an der HAWK Göttingen wurden mit dem Vario el der Elementar GmbH gemessen. An der HAWK konnte teilweise auch der Sauerstoffgehalt gemessen werden und musste somit nicht berechnet werden.

3.1.9 Analyse auf K, Ca, Mg

Zur Bestimmung von K, Ca und Mg muss zunächst ein Mikrosäureaufschluss durchgeführt werden, damit im Atomabsorptionsspektrometer (AAS) deren Werte ermittelt werden können. Das getrocknete Material wird dabei in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen. Anschließend wird das Material bei 100 °C für 1 Stunde getrocknet und zum Abkühlen im Exsikkator gelagert. Von diesem Trockenpulver werden 5 mg eingewogen und mit 200 µl einer 65 % HNO₃-Lösung versetzt und 6 Stunden bei 95 °C in einen Aufschlussblock gestellt. Anschließend wird die Probe mit 30 µl einer 30 % H₂O₂-Lösung 2 Stunden bei 56 °C nachbehandelt. Nach dem Abkühlen wird das Volumen durch Zugabe von 770 µl dest. Wasser auf 1000 µl erhöht. Für die Messung im AAS wird die Probe 1:10 mit einer 0.1% Lanthannitrit-Lösung verdünnt.

3.1.10 Analyse Phosphorgehalt

Zur Analyse des Phosphorgehalts wird die Lösung aus dem Mikrosäureaufschluss zur Bestimmung von K, Ca und Mg verwendet.

Zunächst müssen für diese Messung zwei Lösungen angesetzt werden. Für Lösung A werden 0,9269 g Ammoniumheptamolydat in 9,14 ml konz. H₂SO₄ gelöst und danach mit 500 ml destilliertem Wasser versetzt. Lösung B besteht aus 0,1347 g Ascorbinsäure

und 0,0245 g $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, die in 50 ml einer 300 mM H_2SO_4 -Lösung gelöst werden. 0,5 ml der Probe aus dem Mikrosäureaufschluss werden im Verhältnis 1:10 mit destilliertem Wasser verdünnt und mit 3,5 ml der Lösung A versetzt. Nach 3 min Warten wird Lösung B hinzugegeben, geschüttelt und nach 30 min bei 680 nm im Photometer gemessen. Zur Bestimmung des Phosphatgehalts muss zusätzlich eine Eichkurve aus einer Phosphat-Standard-Lösung erstellt werden.

3.1.11 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Gemäß DIN ISO 15705-H45 wird die CSB-Bestimmung über Küvettentests der Firma Hach Lange durchgeführt. Eine bestimmte Menge an Probe wird dabei in eine fertige Küvette gegeben, die mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel, angesäuertem Medium und Quecksilbersulfat als Katalysator gefüllt sind.

Die vorbereiteten Küvetten werden anschließend bei 148 °C für 2 Stunden im Heizblock behandelt. Während dieser Zeit wird die organische Substanz durch das Kaliumdichromat oxidiert. Das Quecksilbersulfat verhindert dabei, dass Chlorionen aus der Probenmatrix das Ergebnis beeinflussen. Nach Abkühlen der Küvetten kann in einem Photometer der Firma Hach Lange der Verbrauch an Chromat gemessen werden. Der Verbrauch an Chromat kann dabei mit dem Sauerstoffverbrauch korreliert werden. Dabei wird der CSB-Messwert in mg/l O_2 -Verbrauch angegeben.

Die vorgefertigten Küvettentests sind für belastete Abwässer mit CSB-Messwerten zwischen 15 und 2000 mg/l O_2 ausgelegt. Somit müssen für die Bestimmung von HTC-Abwässern (CSB-Messwert etwa 30000 mg/l O_2) die Proben verdünnt werden. Außerdem darf der Chlorgehalt nicht über 1000 mg/l betragen, da sonst die Menge an Quecksilbersulfat nicht ausreichend ist.

3.1.12 Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB₅)

Gemäß DIN EN 1899-1-H51 wird die BSB₅-Messung an den Abwasserproben durchgeführt.

Bei dieser Methode wird die Abwasserprobe mit angereichertem Wasser verdünnt. Das Verdünnungswasser ist dabei mit Nährsalzen, Sauerstoff und aeroben Mikroorganismen aus dem Ablauf der Vorklärung und aus dem Kläranlagenablauf versetzt. Zur Probelösung wird Allylthioharnstoff gegeben der mögliche Nitrifikationsprozesse hemmen soll. Anschließend werden die Probenlösungen in Karlsruher Flaschen im Brutschrank für 5 Tage bei 20 °C inkubiert. Zur Blindwertmessung wird eine Probe aus Verdünnungswasser und Allylthioharnstoff-Lösung auf gleiche Weise inkubiert.

Mittels Sauerstoffelektrode wird vor und nach der Inkubation der Sauerstoffgehalt gemessen. Hieraus kann der Sauerstoffbedarf während der 5 Tage ermittelt und der BSB-Wert berechnet werden.

Mit Hilfe des zuvor bestimmten CSB-Wertes kann der zu erwartende BSB₅-Wert abgeschätzt werden, sodass die Verdünnung optimal angepasst werden kann. Der zu erwartende Sauerstoffverzehr darf dabei nur zwischen 1 und 8 mg/l O₂ liegen.

3.1.13 Kjeldahlstickstoff (TKN)

Gemäß DIN EN 25663-DEV H11 wird die Kjeldahlstickstoff-Messung an den Abwasserproben durchgeführt.

In einem thermischen Aufschlussblock wird aus einer definierten Menge Abwasser mit Hilfe einer Kjeldahl-Katalysatortablette und Schwefelsäure Ammoniumsulfat gebildet. Über eine Wasserdampfdestillation mit Natronlauge (Büchi 323 der Firma BÜCHI Labortechnik AG) wird anschließend das freiwerdende Ammoniak in eine Borsäure-Vorlage mit Indikatorzusatz überführt. Durch Titrieren mit Salzsäure bis zum Farbumschlag von grün nach purpurrot kann der Kjeldahlstickstoffgehalt bestimmt werden.

Bei Schlammproben muss vor dem thermischen Aufschluss anders vorgegangen werden. Hierbei wird zuvor eine definierte Schlammmenge auf ein Papierschliffchen einge-

wogen und über Nacht bei 40 °C getrocknet. Anschließend wird wie bei flüssigen Proben verfahren. Die Angabe des Kjeldahlstickstoffgehalts wird hierbei auf den TR der trockenen Schlammprobe bezogen (g/kg TR).

3.1.14 Ammoniumstickstoffgehalt (NH₄₊)

Gemäß DIN 38406-E5-2 wird der Ammoniumstickstoffgehalt der Proben ermittelt. Dabei wird zwischen der Bestimmung in Abwasser- und Klärschlammproben unterschieden.

Die Probe wird über einen Wasserdampfdestillator mit Natronlauge (Büchi 323 der Firma BÜCHI Labortechnik AG) destilliert und das freiwerdende Ammoniak in eine Borsäure-Vorlage mit Indikatorzusatz überführt. Durch Titrieren mit Salzsäure bis zum Farbumschlag von grün nach purpurrot kann der NH₄₊-Gehalt bestimmt werden.

Für Abwasser wird das NH₄₊-Gehalt in mg/l und für Klärschlämme in mg/kg TR angegeben

3.1.15 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Gemäß DIN EN ISO 11885-E22 wird die Probe über einen offenen Säureaufschluss aus dem Abwasser erstellt. Aus Klärschlammen wird gemäß DIN 38406-E26 ein Königwasseraufschluss durchgeführt.

Die Aufschlusslösungen werden mittels ICP-OES „icap“ der Firma Thermo Fischer auf den Metall- (z.B. Cd, Cr, Fe, Pb) und Phosphorgehalt analysiert.

Untersucht wurden die Abwasserprobenaufschlüsse über ICP-OES nach DIN EN ISO 11885-E22. Die Klärschlammaufschlüsse wurden nach DIN EN 13346-S7a, DIN EN ISO 11885-E22 und DIN ISO 22036:2009-06 über ICP-OES analysiert.

3.1.16 Orthophosphatgehalt (PO₄-P)

Der Orthophosphatgehalt wurde mit Hilfe eines Küvettenschnelltests der Firma Hach Lange ermittelt.

Zur Probenvorbereitung werden die Abwasserproben vor der Messung über einen 0,45 µm Membranfilter filtriert. Durch die Filtration wird eine Beeinflussung durch die Färbung der Probe verhindert.

Bei dem Küvettenschnelltest wird photometrisch der Anteil an Phosphormolybdän gemessen. Dieser Komplex bildet sich durch die Reduktion eines Antimonphosphormolybdat mittels Ascorbinsäure. Der Antimonphosphormolybdat-Komplex bildet sich vorher durch Reaktion von PO₄-Ionen mit Molybdat- und Antimonionen im sauren Milieu der Küvetten.

Die Küvettentests können für den Messbereich 0,05 – 1,5 mg/l (LCK 349) und 2 – 20 mg/l (LCK350) verwendet werden.

3.1.17 High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)

Die HPLC-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Shimadzu durchgeführt. Als Säule wurde dabei eine Organic-Acid Resin-Säule der Firma CS Chromatographie Service GmbH verwendet. Die Eluenten waren dabei 0,6 ml/min Millipore-Wasser und 0,2 ml/min 0,008n H₂SO₄. Zur Detektion wurde ein Brechungsindexdetektor RID-10A verwendet.

3.1.18 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufnahmen am REM wurden mit einem S-3200N der Firma Hitachi aufgenommen. [55] Zur Bestimmung der Morphologie ist die Rasterelektronenmikroskopie besonders gut geeignet. Dabei kann eine Schwarz-Weiß-Aufnahme mit einem speziellen Detektor erzeugt werden. An diesem Rasterelektronenmikroskop sind Aufnahmen bei einer Vergrößerung von bis zu 100.000-facher möglich.

Zur Messung der Proben müssen graphithaltige Aufkleber zur besseren Leitfähigkeit auf den Probetellern aufgebracht werden. Auf diese präparierten Probeteller wird die Probe fein verteilt. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit werden die Proben vor der Messung mit Gold besputtert. Anschließend können die REM-Aufnahmen durchgeführt werden.

3.1.19 IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker mit MKII Golden Gate Single Reflection Diamond ATR-System aufgenommen. Die Lagen der Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

3.1.20 Analyse Totaler organischer Kohlenstoff (TOC) [56]

Der totale organische Kohlenstoffgehalt wurde mit einem Shimadzu TOC-VCPH gemessen. Dabei wurden ca. 3 ml der Probe bei einer Temperatur von 680 °C über einem Pt/CuO/Al₂O₃ Katalysator oxidiert. Der Transportstrom aus synthetischer Luft betrug 190 kPa. Über ein NDIR wurde das entstehende CO₂ detektiert.

3.1.21 Die thermische Analyse [57]

Die thermische Analyse misst die Veränderungen einer Probe während einer konstanten Aufheizphase. Dabei können verschiedene Veränderungen untersucht werden. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Veränderung der Masse einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Bei der Differential-Thermo-Analyse (DTA) wird eine Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer Referenz in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Moderne Geräte kombinieren beide Messungen.

Die Probe sowie der Referenztiegel werden in einem Schutzgasstrom mit einer konstanten Heizrate (ca. 1-10 °C pro Minute) erwärmt. Findet nun ein thermodynamischer Vorgang statt, kann dies an den Unterschieden der Temperatur beobachtet werden. Ein

exothermer Vorgang hat z.B. zur Folge, dass sich die Probe stärker erwärmt als die Referenz; bei der Auswertung wird dies deutlich, wenn in einem Diagramm $T_r - T_p$ gegen die Heizrate aufgetragen wurde. Es tritt ein positives Signal für einen exothermen Prozess auf. Bei endothermen Prozessen tritt entsprechend eine Temperatursenkung auf und damit ein negatives Signal im Diagramm.

Simultan dazu wird der Massenverlust aus der TG-Messung im gleichen Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen. In Kombination lässt sich aus beiden Messungen feststellen um welche Art von Prozess es sich handelt. Ein Beispiel hierfür wäre ein endothermes Signal, zu dem es keinen passenden Massenverlust gibt; dabei handelt es sich vermutlich um eine Phasenumwandlung.

3.1.22 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie Kopplung (GC-MS)

Für das gekoppelte System von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie diente als Gaschromatograph ein Focus der Firma Thermo. Die Säule war dabei eine DB5-Säule mit der Länge von 25 m und einem Innendurchmesser von 0,2 mm. Als Massenspektrometer diente ein DSQ von Thermo mit Elektronenionisation. Zur Zuordnung der Massenspektren möglicher Verbindungen wurde Xcalibur 2.2 von Thermo Scientific verwendet.

3.1.23 Autoklaven

Die in dieser Arbeit durchgeführten Batchreaktionen wurden in Stahlautoklaven durchgeführt. Die Autoklaven bestehen aus rostfreiem Edelstahl mit einem PTFE-Einsatz (Abbildung 16). Der Einsatz fasst ein Volumen von 220 oder 600 ml. Zum Abdichten des Reaktionsgefäßes wurden PTFE-Dichtungsringe verwendet, die zwischen den Einsatz und dem Deckel eingesetzt wurden. Zum Verschließen wurde der Stahlautoklav mit Schrauben anderer Stahlzusammensetzung verschraubt, um durch verschiedene Ausdehnung der beiden Materialien eine bessere Dichtigkeit zu erreichen. Zur Reaktion

wurden die Autoklaven in einen temperierbaren Ofen gestellt. Im Ofen konnten die Reaktoren bei Bedarf maschinell gedreht werden (0 – 3 Umdrehungen pro Minute).



Abbildung 16: 220 ml Stahlautoklav mit Tefloneinsatz

3.1.24 Klärschlämme

Die in dieser Arbeit verwendeten Klärschlämme wurden von der Stadtentwässerung Braunschweig GmbH bereitgestellt. Hierbei wurden zwei verschiedene Arten an Klärschlämmen verwendet (Faul- und Überschussschlamm). Der überwiegende Teil davon war jedoch Faulschlamm. Hierbei wurden zu verschiedenen Zeiten größere Mengen erhalten, da die Lagerung und Haltbarkeit gewährleistet werden sollte.

3.1.25 Entwässerungsversuche

Zur Entwässerung der hergestellten Klärschlammkohlen wurde ein Pressversuchsstand aufgebaut (Selbstbau der mechanischen Werkstatt der Universität Oldenburg). Hierbei wird die Probe mit 70 bar 2 min lang zu einem Pellet gepresst und anschließend für 2 Tage bei 105 °C getrocknet.

3.1.26 Niederdrucknassoxidation

Für die nassoxidativen Experimente wurde eine Blasensäulenzelle aufgebaut (Selbstbau der mechanischen Werkstatt der Universität Oldenburg). Der Aufbau ist in Abbildung 17 zu sehen.

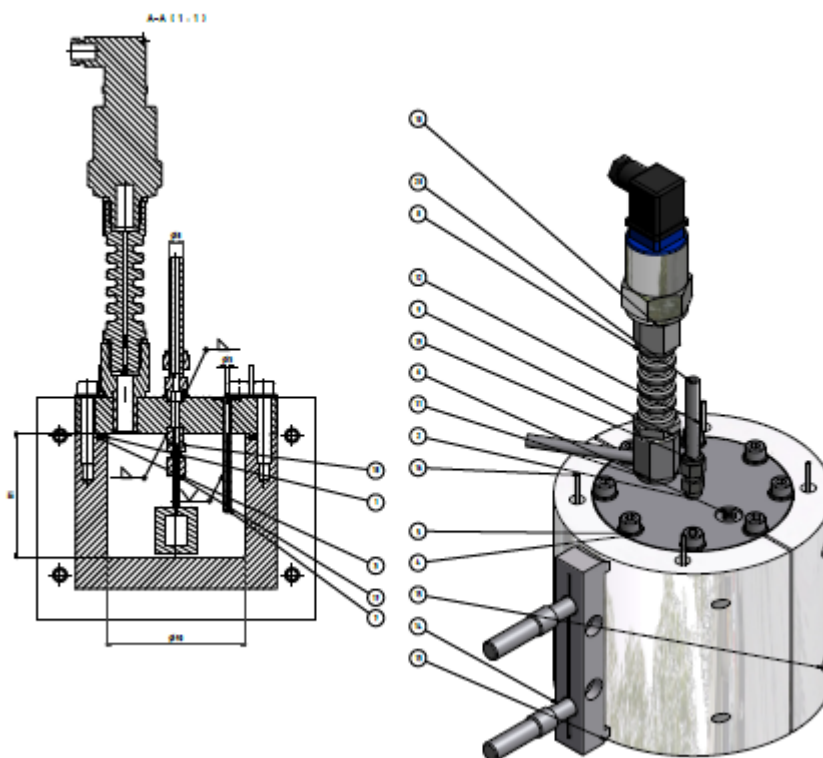


Abbildung 17: Aufbau Niederdrucknassoxidation [58]

Zur nassoxidativen Behandlung wird in 300 ml des Abwassers zunächst die benötigte Menge an FeSO_4 gelöst. Nach dem Umfüllen in den Autoklaven, wird die Lösung innerhalb einer Stunde auf die gewünschte Reaktionstemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung mit 0 – 100 ml/min O_2 durchströmt. Der Druck wird dabei über ein Magnetventil geregelt und etwa 2 bar über dem jeweiligen Wasserdampfdruck gesetzt. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen des Reaktors wird die Probelösung im Gefrierschrank bei etwa -15 °C bis zur Analyse gelagert.

3.1.27 Photokatalyse

Als Strahlenquelle für die photokatalytischen Experimente wurde eine 150 W Xe-Lampe von Newport verwendet. Zum Filter von Strahlung die nicht der Sonnenstrahlung der Erde entspricht wurde dabei mit einem GG320 Filter gearbeitet. 200 ml Reaktionslösung werden für die Experimente mit 50 mg Titandioxid (Aeroxide® P25) für 30 min bei 10 °C gerührt. Die Lichtquelle wird anschließend in einem Abstand von 10 cm für die Reaktionsdauer angeschaltet. Der apparative Aufbau ist in Abbildung 18 zu erkennen. [59]

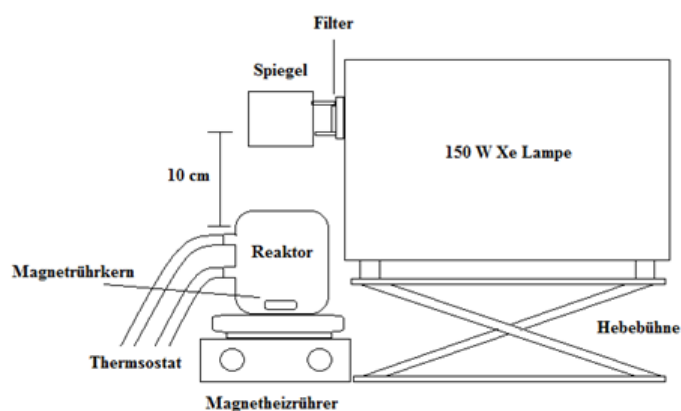


Abbildung 18: Aufbau der photokatalytischen Experimente

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit werden durch Variation der Prozessparameter bei der HTC verschiedenste Kohlen erzeugt und analysiert. Dazu werden für die einzelnen Versuchsreihen wichtige Ergebnisse der Kohle und dem prozessbedingt anfallendem Abwasser beschrieben und ausgewertet.

Zur Anwendung einer Kohle als Brennstoff können verschiedene Eigenschaften ausschlaggebend sein. Allgemein können die Brennstoffeigenschaften in chemische, mechanische, kalorische und reaktionstechnische Eigenschaften unterteilt werden (Abbildung 19). [60] Ferner muss bei nicht fluiden Brennstoffen (also Feststoffen) die Fluidisierbarkeit durch ein Aufschlännen (Slurry) und die damit verbundene Verstopfungsgefahr bei kontinuierlicher Prozessführung beachtet werden.



Abbildung 19: Unterteilung der Brennstoffeigenschaften [60]

Aufgrund der vielfältigen Eigenschaften werden im Rahmen dieser Arbeit einige genauer untersucht:

Tabelle 3: Untersuchte Eigenschaften der HTC-Kohlen

Analyse/Parameter	Durchgeführt an
Ausbeute	allen Proben
Entwässerbarkeit	ausgewählten Proben
Elementare Zusammensetzung	allen Proben
Aschegehalt	allen Proben
Gehalt flüchtiger Bestandteile	allen Proben
Heizwert	allen Proben
K, Ca, Mg	allen Proben
P	allen Proben
Ascheschmelzverhalten	ausgewählten Proben
Thermogravimetrisches Verhalten	ausgewählten Proben
IR-Spektren	ausgewählten Proben
REM	ausgewählten Proben

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich wurde die Entwässerbarkeit, das Ascheschmelzverhalten, das thermogravimetrische Verhalten und die IR-Spektren nur von ausgewählten Proben gemessen. Dies kann verschiedenste Gründe haben. Die Entwässerungsanlage wurde im Laufe des Projekts aufgebaut und somit wurde gezielt nur bei den vielversprechendsten Versuchen eine Entwässerung durchgeführt. Aufgrund des hohen Aufwandes und der hohen Datenmenge wurden das thermogravimetrische Verhalten und die IR-Spektren nur von wichtigen Versuchsreihen durchgeführt. Das Ascheschmelzverhalten wurde zunächst von allen Proben bestimmt. Doch wurde schnell ersichtlich, dass durch die hydrothermalen Bedingungen immer nahezu der gleiche Messwert erreicht wurde, so dass zur Kontrolle nur noch jede vierte Probe untersucht wurde.

Das Prozesswasser ist aktuell eines der größten Probleme bei der HTC. Besonders die hohe organische Fracht ist zu gravierend, sodass das Abwasser nicht direkt in eine Kläranlage gegeben werden kann ohne dass sich die Ablaufwerte deutlich verschlechtern würden. Somit wurden viele für die Entsorgung wichtige Analysen durchgeführt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Untersuchte Eigenschaften der HTC Abwässer

Analyse/Parameter	Durchgeführt an
CSB	allen Proben
BSB ₅	allen Proben
ICP-OES	allen Proben
N _{ges}	allen Proben
N _{Ammonium}	allen Proben
P _{ges}	allen Proben
P _{ortho}	allen Proben
TOC	ausgewählten Proben

Für die Entsorgung eines unbekanntes Abwassers sind der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und der biologische Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB₅) entscheidende Messwerte. Um eine gute Abbaubarkeit der organischen Fracht gewährleisten zu können, sollte das Verhältnis von CSB/BSB₅ unter 2,5 liegen, sodass die enthaltenen Komponenten nach Durchlauf der Kläranlage nahezu vollständig abgebaut sind. Jedoch kann selbst bei gutem CSB/BSB₅-Verhältnis der hohe CSB-Wert (bei der HTC etwa bei 30000 mg/l) die Belastung auf die Kläranlage zu stark erhöhen. Neben der organischen Fracht kann auch die anorganische Fracht bei der HTC problematisch sein. Diese kann je nach Region und Schlammart stark unterschiedlich sein und kann Probleme bei der späteren Entsorgung verursachen. Aus diesem Grund wurde von allen erhaltenen Abwässern ICP-OES gemessen. Auf Hinblick der Nachhaltigkeit wurde zusätzlich der N- und P-Gehalt aller Proben gemessen um genauere Erkenntnisse über den Verbleib der Nährstoffe und Düngemittel zu erhalten.

4.1 Variation Trockensubstanz-Gehalte

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Variation des TS-Gehalts beschrieben und diskutiert. Zunächst wird dabei auf die Resultate der Kohle und anschließend auf die des Abwassers eingegangen. Zuletzt werden die Ergebnisse diskutiert und Schlussfolgerungen für die nächsten Versuchsreihen gezogen.

Als erste Versuchsreihe wurde die Variation des TS-Gehalts gewählt, da der Wassergehalt gravierenden Einfluss auf die entstehende Kohle und Abwasserphase haben kann. So muss für die HTC das Edukt vollständig von Wasser bedeckt sein um lokale Überhitzungen zu vermeiden. Außerdem dient das Wasser bei diesen Bedingungen nicht nur als Lösungsmittel, sondern nimmt aktiv an einer Reaktion wie der Hydrolyse teil, sodass eine Anwesenheit von Wasser gewährleistet werden muss. [14] Hoffnung war dabei auch eine gezielte Verschiebung der Metalle und Nährstoffe erreichen zu können, sodass durch gezielte Steigerung/Absenkung des TS-Gehalts diese in einer der beiden Phasen angereichert werden.

Der TS-Gehalt wurde bei den Versuchen zwischen 10 und 17 % variiert und die Carbonisierung bei 220 °C für 8 h durchgeführt. Einsatzmaterial war dabei ein entwässerter Faulschlamm der SE|BS mit einem TS-Gehalt von 27,8 %.

4.1.1 Feststoffanalyse (Trockensubstanz-Gehalte)

Durch Abspaltungsreaktionen und Lösungsvorgänge werden während der HTC organische und anorganische Substanzen in die Gas- und Flüssigphase überführt. Aus diesem Grund sind in Tabelle 5 die Ausbeuten der Versuchsreihe dargestellt.

Tabelle 5: Ausbeute bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Probe	Ausbeute [%]
TS-10	68,795
TS-12	68,489
TS-14	67,356
TS-15	68,328
TS-17	66,996

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich schwanken die Werte zwischen 67,0 – 68,8 % und lassen keinen Trend erkennen. Somit kann durch Variation des Wassergehalts während der HTC keine Veränderung der Ausbeute beobachtet werden. Aus diesem Grund kann die Vermutung, dass durch Erhöhung des Wassergehalts mehr anorganische Substanzen in die Flüssigphase gelöst werden und es somit zu keinem Absinken der Feststoffausbeute kommt, nicht bestätigt werden.

Ein wesentlicher Unterschied von Klärschlamm zu anderen Einsatzmaterialien für die HTC ist der hohe Aschegehalt und der damit einhergehende hohe (Schwer-)Metallgehalt. In Abbildung 20 ist der Aschegehalt für den Klärschlamm und die erzeugten Kohlen abgebildet.

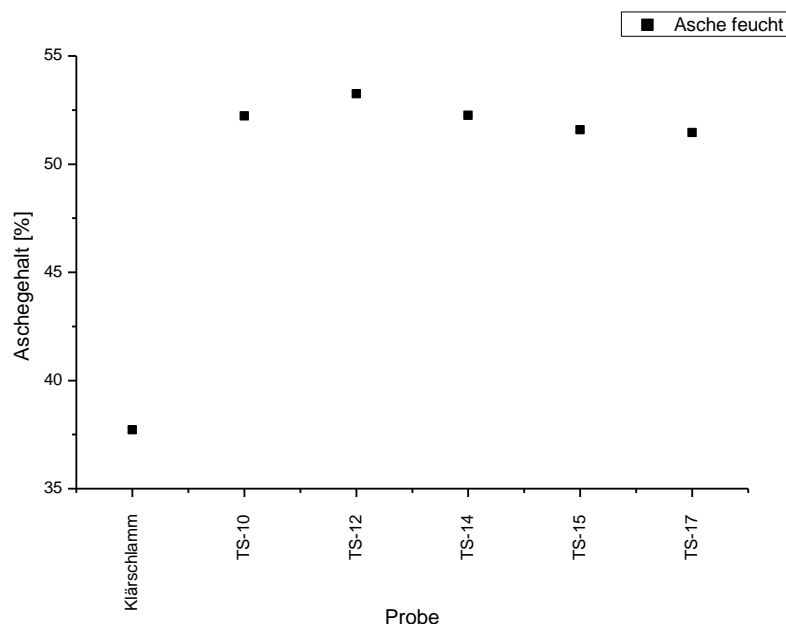


Abbildung 20: Aschegehalt bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Bei der Carbonisierung gängiger HTC Substrate liegt der Aschegehalt unter 5 %. [61] Unter den hydrothermalen Bedingungen kann dieser meist durch Lösen in die flüssige Phase weiter abgesenkt werden. Der verwendete Faulschlamm besitzt einen Aschegehalt von etwa 36 %. Diese große Menge an anorganischen Bestandteilen kann nicht wie bei gängigen Substraten gelöst werden, da die flüssige Phase gesättigt scheint. Aus diesem Grund wird durch Abspaltungsreaktionen in die Gas- und Flüssigphase organische Substanz aus der Kohle abgetrennt und somit eine Anreicherung des Aschegehalts auf 52 – 53 % erreicht.

Zusätzlich wurde die elementare Zusammensetzung der Kohlen gemessen. In Tabelle 6 sind die Massenprozentanteile für C, H, N und S dargestellt.

Tabelle 6: Elementare Zusammensetzung bei Variation des Trockensubstanz -Gehalts

Probe	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
Klärschlamm	29,48	4,45	4,26	1,12
TS-10	27,9	3,057	2,1285	0,52
TS-12	28,11	3,108	2,2795	0,54
TS-14	27,95	3,0225	2,187	0,49
TS-15	27,975	3,0425	2,2215	0,57
TS-17	28,05	3,137	2,428	0,6

Anders als bei der Carbonisierung von Biomassen wie Grünschnitte oder holzartigen Materialien [62] kommt es unter den hydrothermalen Bedingungen von 8 h bei 220 °C nicht zu einer Kohlenstoffanreicherung in den Kohlen. Das Edukt (der Klärschlamm) weist einen C-Gehalt von 29,5 % auf; die carbonisierten Materialien hingegen lediglich einen Wert von um die 28,0 %. Zwar wird die organische Substanz des Klärschlammes kohlenstoffreicher, somit kann noch von einer Carbonisierung gesprochen werden, jedoch kommt es durch Abspaltungsreaktionen in die Gas- und Flüssigphase zu einer Steigerung des Aschehalts (Abbildung 20) und somit zu einer prozentualen Erniedrigung des organischen Anteiles. Bei den Elementen H, N und S kommt es wie zu erwarten zu einer Erniedrigung der prozentualen Anteile. Die Erhöhung des Aschegehalts fällt dabei trotzdem ins Gewicht, sodass die Absenkungen deutlich geringer als erwartet ausfallen. Durch die Carbonisierungen wird der H-Anteil von 4,5 auf 3,0 – 3,1 %, der N-Anteil von 4,3 auf 2,1 – 2,4 % und der S-Anteil von 1,1 auf 0,5 – 0,6 % abgesenkt. Ein Zusammenhang zum TS-Gehalt kann im geringen Maße festgestellt werden; so weist TS-17 den höchsten H, N und S-Anteil auf.

Aus der Analyse des Aschegehalts und der elementaren Zusammensetzung kann bereits vermutet werden, dass die erhaltenen Kohlen verschlechterte Brennstoffeigenschaften besitzen. Um dies genauer zu untersuchen, wurden die flüchtigen Bestandteile und der Brennwert untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 7: Flüchtige Bestandteile und Brennwerte bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Probe	Flüchtige Bestandteile [%]	Brennwert [kJ/kg]
Klärschlamm	53,96	12518
TS-10	35,74	10967
TS-12	38,78	11088
TS-14	38,76	10971
TS-15	37,01	10891
TS-17	39,61	10832

Durch die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile kann auf das spätere Verbrennungsverhalten der HTC-Kohlen geschlossen werden. Durch Erwärmen des Brennstoffs unter Schutzgasatmosphäre wird ein Teil der organischen Substanz frei. So werden unter anderem Teerdämpfe, Pyrolysewasser und gasförmige Komponenten wie CO, CO₂, H₂ und Kohlenwasserstoffe frei. [63] In dieser Weise kann ein hoher Anteil an flüchtigen Bestandteilen zu einem zu frühen Freisetzen von Energie in der Zündkammer führen. Aus Tabelle 7 kann entnommen werden, dass durch die hydrothermale Behandlung der Anteil an flüchtigen Komponenten verringert werden kann. Dementsprechend sinkt der Wert von 54,0 % auf 35,7 – 39,6. Ein Hauptgrund dabei ist auch hier wieder der Anstieg des Aschegehalts. Durch Absenken des organischen Anteils wird der Anteil flüchtiger Komponenten analog dazu verringert. Wird jedoch der organische Anteil vor und nach der Carbonisierung betrachtet, kann beobachtet werden, dass durch die Behandlung eine stabilere Kohle erzeugt wird. Die Variation des TS-Gehalts hat bei der Carbonisierung einen Effekt auf die HTC-Kohlen. Daher wird bei niedrigen TS-Gehalten stabilere Kohle erzeugt. Somit kann vermutet werden, dass durch Anwesenheit von mehr Wasser während der Reaktion Mechanismen bevorzugt werden, die zur Bildung stabilerer Kohlen führt.

Bei der HTC wird üblicherweise von einer Brennwertsteigerung ausgegangen. Aus Tabelle 7 kann erkannt werden, dass die Carbonisierung bei Klärschlämmen deutlich andere Effekte aufweist. So kommt es durch die Behandlung der Klärschlämme zu einem Absinken des Brennwertes von 12,5 auf ~11 MJ/kg. Auch dies ist mit dem hohen Aschegehalt und dessen Anreicherung in der Kohle zu erklären. Durch die Carbonisierung wird die organische Substanz kohlenstoffreicher und somit energiereicher. Aller-

dings wird dieser positive Effekt vollständig durch den Anstieg des Aschegehalts aufgehoben. Durch Variation des TS-Gehalts kann auf diesen Effekt kein Einfluss genommen werden.

Im Klärschlamm befinden sich nicht nur störende Schwermetalle, sondern auch Nährstoffe. Diese sind ein Hauptgrund für die aktuell noch starke Nutzung von Klärschlamm in der Düngung von landwirtschaftlichen Flächen. In Tabelle 8 sind die Messwerte für die wichtigen Nährstoffe P, K, Mg und Ca aufgeführt.

Tabelle 8: Nährstoffe bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Probe	P	K	Mg	Ca
	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
Klärschlamm	40,36138	2,38925	9,48568	77,70916
TS-10	61,55986	1,05854	14,44053	102,65866
TS-12	60,47101	1,11054	14,67445	101,98081
TS-14	62,6898	1,15622	14,86931	108,48133
TS-15	61,06776	1,25692	14,4267	102,3645
TS-17	60,49853	1,2977	14,82149	105,86221

Wie bereits schon aus der Erhöhung des Aschegehalts zu vermuten ist, wird eine Erhöhung der Nährstoffe erwartet, da diese Bestandteile der Asche sind. Bei den Elementen P, Mg und Ca kann dieser Zusammenhang bestätigt werden. So steigt der P-Gehalt von 40 auf ~61 mg/g, der Mg-Gehalt von 9,5 auf ~14,5 mg/g und der Ca-Gehalt von 78 auf 105 mg/g. Durch Variation des TS-Gehalts sollte dabei eine gezielte Steuerung dieser Nährstoffe in die flüssige oder feste Phase erreicht werden. Dies kann durch die Versuchsreihe nicht bestätigt werden, da die Werte um den gleichen Wertebereich schwanken. Einzig der K-Gehalt unterscheidet sich wesentlich zu den anderen Nährstoffen. Durch die Carbonisierung wird dabei der K-Gehalt von 2,4 auf ~1,2 mg/g, also auf ungefähr die Hälfte, gesenkt. Ein Grund hierfür kann die Ladung der Ionen sein. So bildet Kalium einwertige Ionen in Lösung, wohingegen Magnesium und Calcium zweiwertige Ionen bilden. Der Phosphor liegt meist als Phosphat in Lösung vor und bildet somit auch dreiwertige Ionen. Aus diesem Grund kann vermutet werden, dass unter hydrothermalen Bedingungen einwertige Ionen tendenziell mehr in der flüssigen Phase und zweiwertige/dreiwertige tendenziell mehr in der festen Phase aufzufinden sind. Außerdem hat die Variation des TS-Gehalts einen Effekt auf den K-Gehalt in der Kohle. Da-

her kann durch diese Variation bei hohen Wasseranteilen weniger Kalium in der Kohle gefunden werden, sodass Kalium aus der Kohle „herausgewaschen“ werden kann.

4.1.2 Abwasseranalyse (Trockensubstanz-Gehalt)

Wie bereits erwähnt ist das Abwasser der HTC eine der zentralen Problematiken für den wirtschaftlichen Betrieb. Die im Klärschlamm befindlichen Schwermetalle werden teilweise ins Prozesswasser überführt und können für die spätere Entsorgung problematisch sein. Das größte Problem ist aber, dass durch Abspaltungsreaktionen organische Substanzen in das Abwasser gelöst werden und somit ein braunes bis schwarzes Abwasser entsteht. Aus diesem Grund wurden bei allen Proben der CSB und BSB₅-Wert gemessen (Abbildung 21).

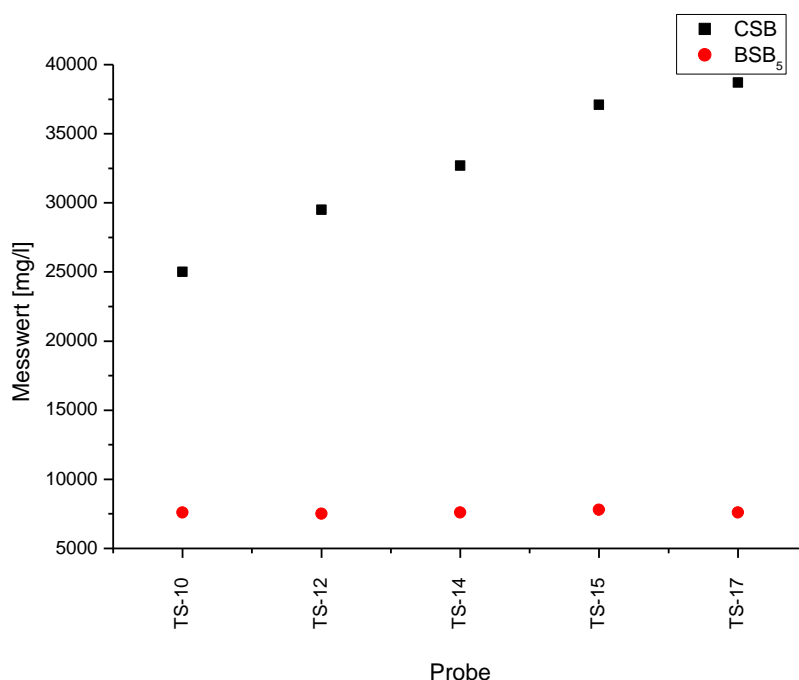


Abbildung 21: CSB und BSB₅ bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Aus Abbildung 21 kann entnommen werden, dass durch die HTC stark verschmutztes Abwasser erzeugt werden. Der CSB-Wert gibt durch Verbrauch des Oxidationsmittels an, wie viele organische Komponenten im Abwasser vorliegen. Üblicherweise weist der CSB-Gehalt bei häuslichem Abwasser Werte zwischen 250 – 800 mg/l auf [64]. Mit 25.000 – 37.500 mg/l liegt der CSB bei den HTC Abwässern über 100-mal höher als der

Wert üblicher Abwässer. Durch Variation des TS-Gehalts kann der CSB beeinflusst werden. Daher wird bei niedrigem TS-Gehalt (hohem Wassergehalt) deutlich abgesenkt, wobei mit hohem TS-Gehalt (niedriger Wassergehalt) der CSB ansteigt. Durch die hydrothermalen Bedingungen werden somit etwa gleichviele Komponenten abgespalten, sodass bei hohen Wassermengen der CSB stärker verdünnt wird.

Der BSB₅ ist ein Indiz für die Abbaubarkeit eines Abwassers in der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage. Im Idealfall liegt der BSB₅ in der Nähe vom CSB, wobei der BSB₅ niemals größer als der CSB sein kann, da dieser Teil des CSB ist. Bei häuslichen Abwässern liegen die Werte für den BSB₅ zwischen 200 – 400 und sind somit etwa 50 % kleiner als der CSB. Diese Abwässer sind üblicherweise gut in einer Kläranlage abbaubar. Liegt der Wert deutlich unter 50 %, kann das Abwasser zum einen persistente Stoffe enthalten oder aber auch Stoffe enthalten, die toxische Eigenschaften auf Mikroorganismen besitzen. In Abbildung 21 sieht man, dass der BSB₅ bei der Variation des TS-Gehalts immer etwa bei 8.000 mg/l liegt. Daraus ergibt sich trotz eines steigenden organischen Anteils in der Abwasserphase (CSB) ein stabiler BSB₅. Somit befinden sich die biologisch abbaubaren Komponenten in einem Gleichgewichtszustand und können statt Variation des Wassergehalts nicht in ihrer Konzentration verändert werden.

Wie bereits im oberen Abschnitt angeführt, ist das Verhältnis CSB/BSB₅ ein wichtiger Parameter für die Einschätzung eines Abwassers auf seine Abbaubarkeit in der Kläranlage. In Abbildung 22 wird das CSB/BSB₅-Verhältnis grafisch dargestellt.

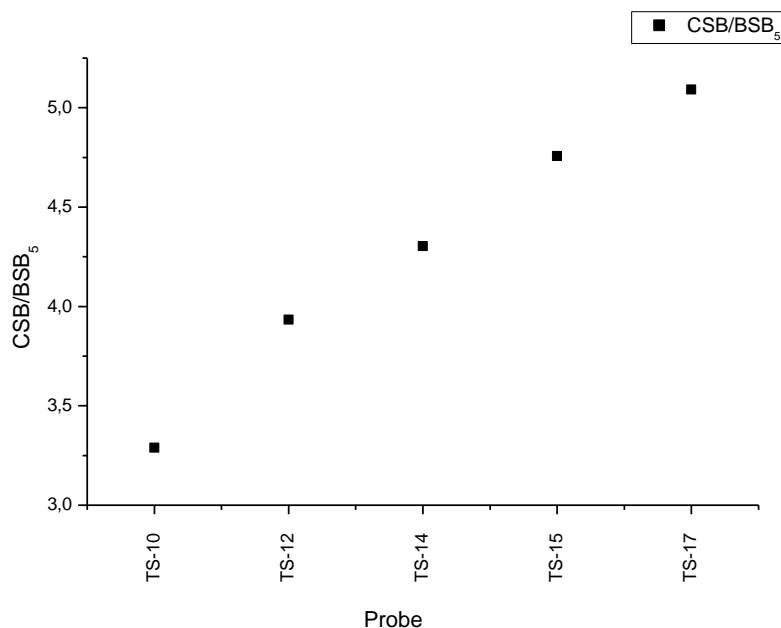


Abbildung 22: CSB/BSB₅ bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Als Richtwert für die Entsorgung sollte das CSB/BSB₅-Verhältnis einen Wert zwischen 1,5 – 2,5 aufweisen, um eine gute Abbaurate zu gewährleisten [65]. Aus der Abbildung 22 ist abzulesen, dass bei Variation des TS-Gehalts ein linearer Anstieg von 3,3 bis zu 5,0 erreicht wird. Durch Absenken des TS-Gehalts kann das Verhältnis positiv beeinflusst werden, liegt jedoch mit Minimalwerten von 3,3 immer noch zu hoch für eine Entsorgung direkt in einer Kläranlage.

Weitere wichtige Parameter für die Entsorgung eines Abwassers sind der NH₄₊ und der N_{ges}-Gehalt. Je höher diese sind, desto schwerer ist die spätere Abtrennung des Stickstoffs aus dem Abwasser. Aus diesem Grund wurden für alle Proben NH₄₊ und der N_{ges}-Gehalt gemessen (Abbildung 23).

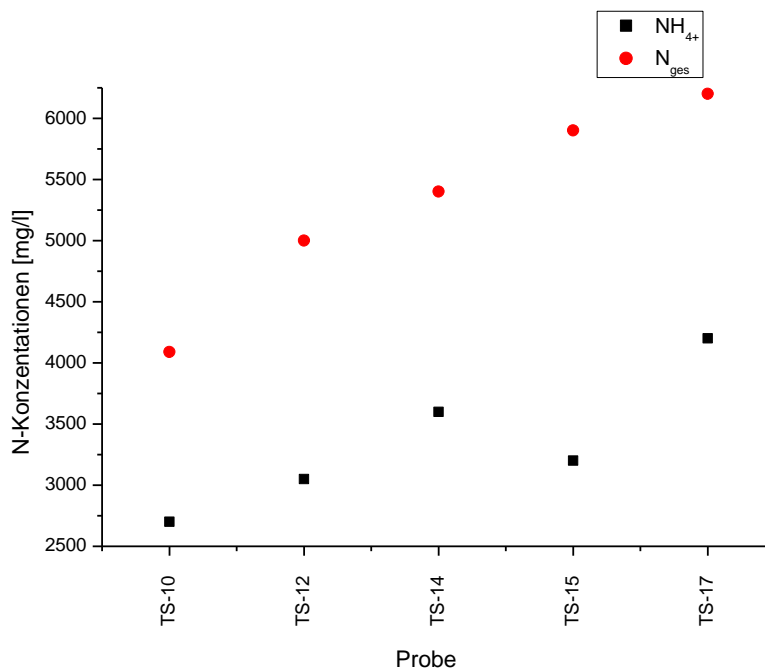


Abbildung 23: NH₄₊ und N_{ges}-Gehalt bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Beim N-Gehalt (NH₄₊ und N_{ges}) lässt sich der gleiche Trend wie bei dem CSB-Wert erkennen. Je höher der TS-Gehalt, desto höher ist auch der N-Gehalt. Unter hydrothermalen Bedingungen wird eine gewisse Menge an N freigesetzt. Die Variation des TS-Gehalts bewirkt aus diesem Grund lediglich eine Verdünnung/Anreicherung des N-Gehalts.

Mittels ICP-OES wurde von den Abwässern der Metallgehalt verschiedener Elemente gemessen. Je nach Region können die Metallgehalte von Klärschlämmen stark variieren. In Abbildung 24 ist der Nickel- und Eisengehalt der Versuchsreihe gezeigt.

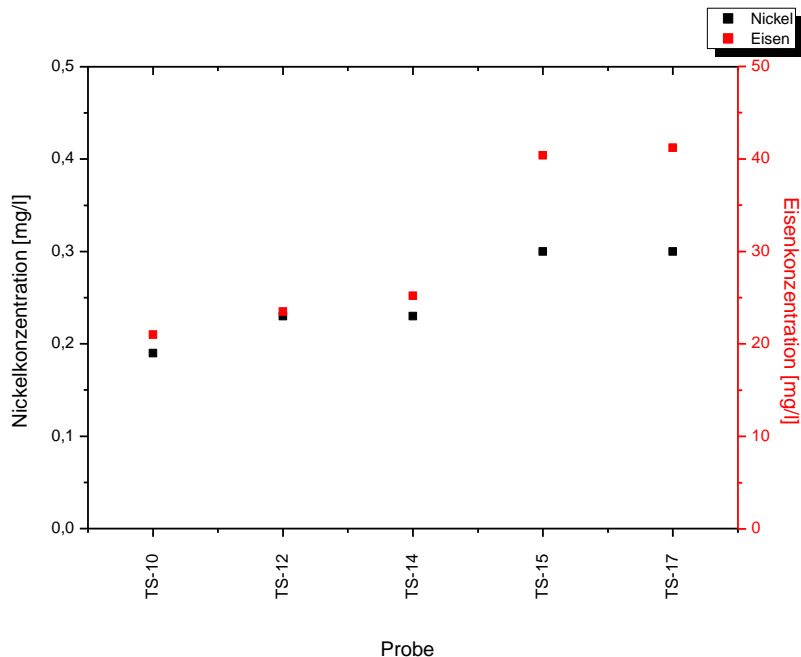


Abbildung 24: Nickel- und Eisengehalt bei Variation des Trockensubstanz-Gehalts

Besonders beim Nickel- und Eisengehalt lässt sich bei der Variation des TS-Gehalts ein eindeutiger Trend erkennen. Der Nickelgehalt steigt von 0,2 mg/l linear auf 0,3 mg/l, der Eisengehalt von 22 nahezu linear auf 40 mg/l. Auch hier lässt sich wie bei dem CSB der Verdünnungseffekt beobachten. Im Gegensatz dazu lassen die anderen gemessenen Elemente keinen Trend erkennen oder liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

4.1.3 Diskussion (Trockensubstanz-Gehalt)

Durch Variation des TS-Gehalts sollte genauer untersucht werden, welchen Einfluss der Wassergehalt auf die entstehende Kohle und das Abwasser hat. Außerdem sollten erste Erkenntnisse gemacht werden, was generell die Effekte der hydrothermalen Bedingungen auf den Klärschlamm sind.

Viele an den Kohlen untersuchte Parameter konnten ausschließlich einen generellen Trend für hydrothermal behandelte Klärschlämme aufweisen und wiesen dabei keinen Trend bei der Variation des TS-Gehalts auf. Dies zeigte sich bereits bei der Ausbeute (Tabelle 5), die bei der Carbonisierung bei etwa 67,0 – 68,8 % liegt und somit keinen Trend erkennen lässt. Doch hat der TS-Gehalt in dem untersuchten Bereich keinen Ein-

fluss auf die Ausbeute. Der Aschegehalt weist ein ähnliches Bild auf. Beim Aschegehalt wurde (durch Lösen von Metallen in das Abwasser) vermutet, dass dieser bei niedrigem TS-Gehalt sinkt. Dies konnte nicht beobachtet werden. Durch die HTC wird der Aschegehalt in der Kohle gesteigert. Dieser Effekt ist kaum beeinflussbar durch Variation des TS-Gehalts. Anders als bei der Carbonisierung von Biomassen oder Modellsubstanzen kommt es bei Klärschlämmen nicht zu einer Anreicherung des C-Gehalts. Bei der Reaktion laufen auch bei Klärschlämmen ähnliche Mechanismen (H_2O - und CO_2 -Abspaltung) ab, doch fällt hier die Ascheanreicherung in der Kohle stark ins Gewicht. Da der C-Gehalt großen Einfluss auf den Brennwert der Kohlen hat, kommt es zu einer Erniedrigung des Brennwertes. Positiv auf die späteren Brenneigenschaften wirkt sich die Erniedrigung des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen aus. Dies kann bewirken, dass eine frühzeitige Energieentwicklung im falschen Bereich des Kraftwerks vermieden werden kann. Trotz der generellen Anreicherung von Aschebestandteilen müssen die Elemente einzeln betrachtet werden. So werden Elemente, die zweiwertige/dreiwertige Ionen bilden (P, Mg, Ca) in der Kohle angereichert und einwertige Ionen (K) mehr im Abwasser. Allgemein hat der Wassergehalt während der Reaktion nur geringe Effekte auf die HTC-Kohlen. Einzig das leichte Absenken der flüchtigen Bestandteile kann eine Empfehlung für geringere TS-Gehalte geben. Dies hat jedoch zur Folge, dass das Probenvolumen ansteigt und somit die Energieeffizienz des Prozesses verschlechtert wird.

Das Abwasser wird durch Variation des TS-Gehalts wesentlicher stärker beeinflusst. Die Steigerung des TS-Gehalts hat dabei eine Steigerung des CSB, N-, Ni- und Fe-Gehalts zur Folge. Der BSB_5 hingegen wird durch veränderten TS-Gehalt nicht beeinflusst. Dies führt zu einer weiteren Verschlechterung des CSB/ BSB_5 -Verhältnisses, wodurch eine Entsorgung des Abwassers erschwert wird.

Durch Variation des TS-Gehalts sollten ideale Bedingungen gefunden werden, damit dieser Parameter nicht bei jeder Zeit, Temperatur oder Katalysatormenge erneut überprüft werden muss. Aus diesem Grund wurde für die späteren Versuchsreihen ein TS-Gehalt von 12,5 % gewählt. Der relativ niedrige TS-Gehalt hat zur Folge, dass ein weniger stark belastetes Abwasser erzeugt wird und das Material während der Reaktion vollständig mit Wasser bedeckt ist. Die vollständige Bedeckung mit Wasser ist notwendig, um lokale Überhitzungen und somit verfälschende Reaktionen auszuschließen. Jedoch musste der TS-Gehalt auch hoch genug gewählt werden, um ausreichend Probenmenge für die vielfältigen Analysen bereitzustellen.

4.2 Variation Temperatur und Zeit

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen, der Variation, der Temperatur und der Zeit beschrieben und diskutiert. Wie bei der Variation des TS-Gehalts wird zunächst auf die Resultate der Kohleanalyse und anschließend auf die Analyse des Abwassers eingegangen. Zuletzt werden die Ergebnisse diskutiert und Schlussfolgerungen für die HTC von Faulschlamm gezogen.

Die Temperatur und Zeit spielen bei der HTC eine entscheidende Rolle bei dem späteren Carbonisierungsgrad der HTC Produkte. In der Literatur wird häufig ein Annähern der HTC-Kohlen in braunkohle- oder steinkohleähnlichen Bereiche beobachtet. [66] So kann beispielweise durch die Carbonisierung der Materialien die Hydrophile gezielt beeinflusst werden, was für die Anwendung als Bodenhilfsstoff entscheidend ist. Durch IR-Messungen konnte gezeigt werden, dass gezielt carbonisiert werden kann, um funktionelle Gruppen in den Kohlen zu erhalten. [15] Ziel der Versuchsreihe der Variation der Temperatur und der Zeit sollte es sein, optimale Betriebsbedingungen für Faulschlamm zu finden. So sollten HTC-Kohlen erhalten werden, die besonders energieeffizient erzeugt und somit kostengünstig zur Entsorgung des Faulschlammes geeignet sind. Wichtige Parameter waren dabei der TS-Gehalt der Kohlen nach dem Pressen, der Brennwert und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen.

Bei den Versuchen wurde die Carbonisierungstemperatur von 180, 200, 220 und 240 °C und einer Carbonisierungsdauer von 2, 4, 8 und 12 h gewählt. Diese 16 Versuche wurden jeweils mit entwässertem Faulschlamm der SE|BS durchgeführt. Dabei wurde wie im Kapitel 4.1 „Variation des TS-Gehalts“ diskutiert, der TS-Gehalt auf 12,5 % eingestellt.

4.2.1 Festphasenanalyse (Temperatur & Zeit)

Die in der Literatur oftmals diskutierten Reaktionsmechanismen gehen im Schritt von einer Lösung/Hydrolyse organischer Komponenten mit anschließender Polymerisierung dieser Komponenten zu kohleähnlichen Substanzen aus. Aus diesem Grund wird von einer zunächst stark fallenden Ausbeute ausgegangen, die über die Reaktionsdauer leicht steigend ist. Die Abbildung 25 gibt die Ausbeuten der 16 HTC-Kohlen in % wieder.

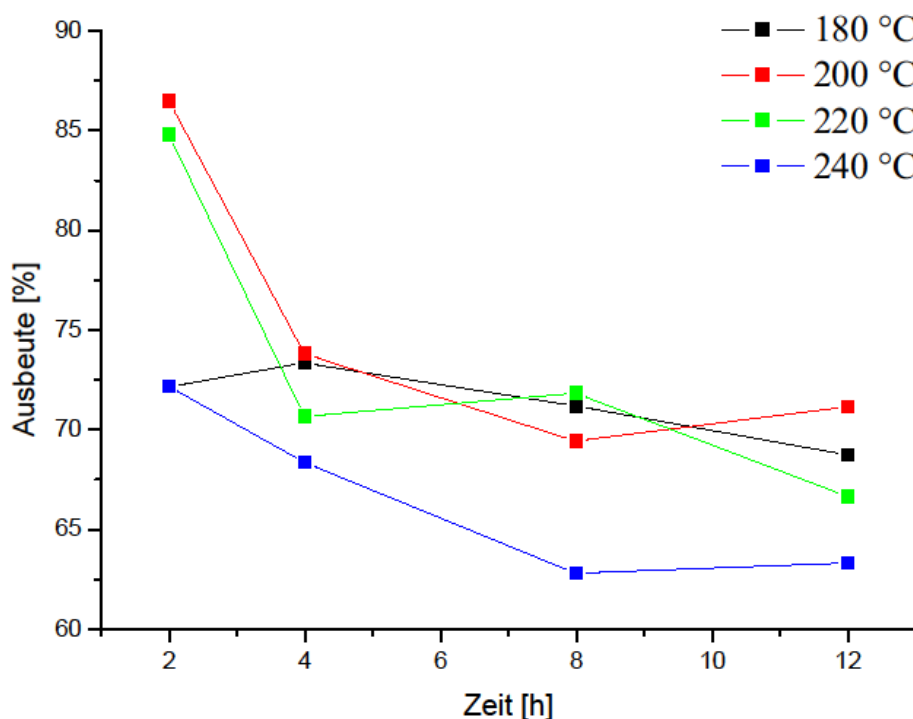


Abbildung 25: Ausbeute bei Variation der Temperatur und Zeit

Die Ausbeute für die 16 verschiedenen HTC-Kohlen beträgt zwischen 63 – 87 %. Prinzipiell liegen die Ausbeuten bei niedrigen Temperaturen wie 180, 200 und 220 °C höher als die Ausbeuten bei 240 °C. Anders als erwartet, sind dabei die Ausbeuten nach 2 h höher als nach 12 h. Ein besonders großer Abfall der Ausbeute ist zwischen 2 und 4 h zu beobachten. Als Ausreißer ist bei den Werten der Versuch „2 h bei 180 °C“ zu sehen. Durch die hydrothermale Behandlung bei diesen Bedingungen wurde der Faulschlamm zu einem schlecht händelbaren Schlamm, sodass es durch Verstopfen und Verkleben zu einem gravierenden Masseverlust kam.

Durch Carbonisierung von Faulschlämmen wird ein großer Teil des Feststoffes ins Abwasser gelöst oder als Gas freigesetzt. Der Masseverlust ist besonders am Anfang der Reaktion stark ausgeprägt. Somit ist zu vermuten, dass zunächst organische und anorganische Substanzen in die flüssige Phase übergehen. Dies kann durch Lösungsvorgänge oder Hydrolyse der einzelnen Substanzen geschehen. Nach etwa 4 h ist dieser Vorgang abgeschlossen und der weitere Masseverlust wird ausschließlich durch Gasbildungsreaktionen bewirkt. Der durch Polymerisation übliche Anstieg der Ausbeute kann bei der Carbonisierung von Faulschlamm nicht festgestellt werden.

Bei der Verbrennung des Brennstoffes sollte das Ascheaufkommen genau bekannt sein, um die Entsorgung optimal durchzuführen. Außerdem kann es durch zu hohe Aschemengen zu technischen Problemen im Kraftwerk führen. Abbildung 26 gibt den Aschegehalt des Klärschlammes und der 16 Carbonisierungsversuche in % wieder.

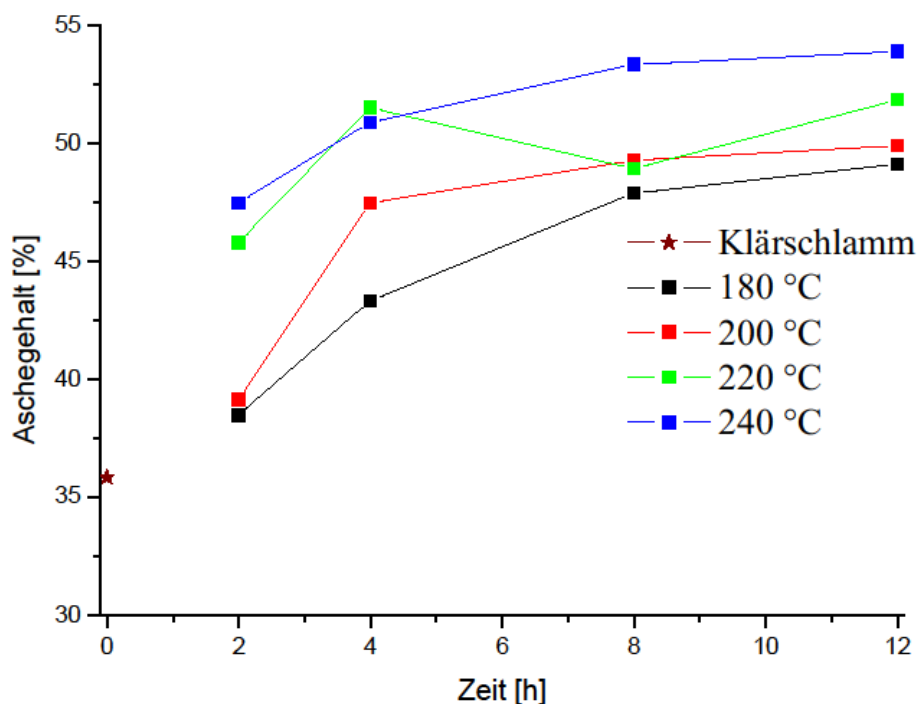


Abbildung 26: Aschegehalt bei Variation der Temperatur und Zeit

Bereits bei der Variation der TS-Gehalte (Abbildung 20) konnte festgestellt werden, dass es durch die Carbonisierung von Klärschlämmen zu einer Ascheanreicherung kommen kann. Der Aschegehalt des Klärschlammes liegt bei 36 %. Die durch HTC er-

zeugten Kohlen liegen alle über dem Wert des Ausgangsklärschlammes. So steigt der Aschegehalt mit steigender Versuchstemperatur und Versuchsdauer.

Die Versuchsreihe „Variation der Temperatur und Zeit“ zeigt einen gravierenden Einfluss auf die HTC-Kohlen. Schon bei niedrigen Versuchsparametern von 2h bei 180 °C wird die Asche in der Kohle angereichert. Somit kann man, wie bereits aus der Ausbeute geschlossen (Abbildung 25), davon ausgehen, dass es bei der Carbonisierung von Klärschlämmen zu wenig Polymerisationsreaktion kommt. Dies führt zu einer verringerten Ausbeute und hat eine Anreicherung der Asche zur Folge, die durch fortlaufende Abspaltungsreaktionen erzeugt wird. Aus diesem Grund ist es empfehlenswert die Versuchsparameter bei der Carbonisierung möglichst mild zu halten um die negativen Effekte der Ascheanreicherung (Brennwert, Ascheaufkommen, elementare Zusammensetzung) zu vermeiden und die positiven Effekte (Steigerung der Transportwürdigkeit, Senkung der Trocknungskosten) trotzdem zu erhalten. Auf diese Parameter wird im folgenden Text genauer eingegangen.

Zur genaueren Charakterisierung der HTC-Produkte ist die Elementaranalyse ein wichtiger Parameter. Aus Abbildung 27 ist der C-Gehalt in % abzulesen.

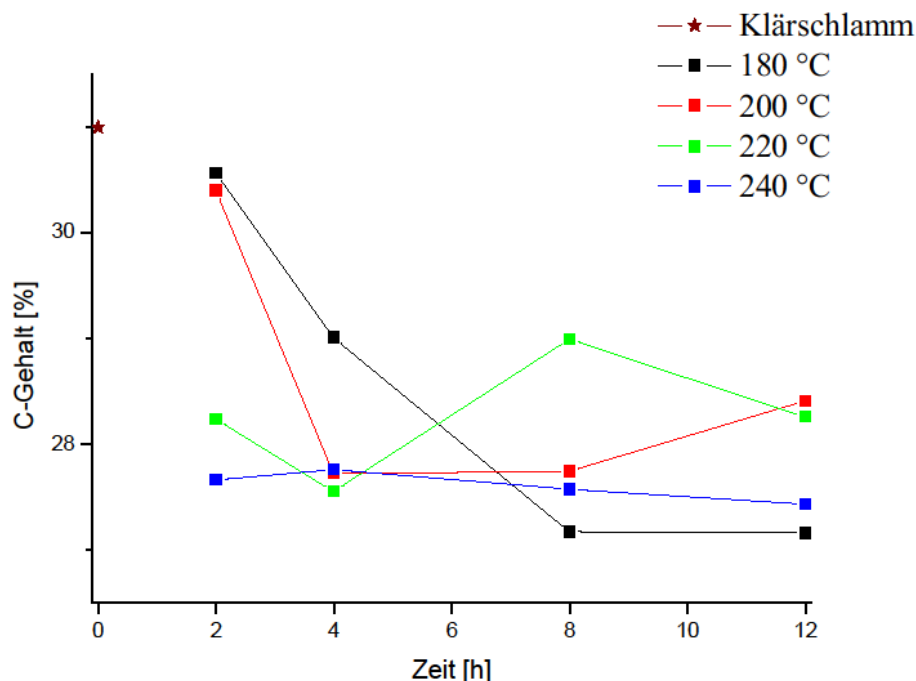


Abbildung 27: C-Gehalt bei Variation der Temperatur und Zeit

Im Allgemeinen sinkt durch die Carbonisierung der C-Gehalt in den Kohlen. Das Einsatzmaterial, der Klärschlamm, besitzt einen C-Gehalt von 31 %. Der C-Gehalt der HTC-Kohle liegt meist 0,5 – 4 % unter dem des Klärschlammes. Bei den Versuchen „2 h bei 180 und 200 °C wird der C-Gehalt um 0,5 % verringert. Bei den anderen Versuchen wird dieser deutlich stärker abgesenkt.

Die nur geringe Absenkung des C-Gehalts bei milden Bedingungen (2 h bei 180 oder 200 °C) zeigt, dass die Reaktion noch nicht voll gestartet ist. Die Struktur des Klärschlammes ist noch nicht voll aufgeschlossen, sodass diese Proben schlecht abfiltrierbar waren. Bei harten Bedingungen scheint der größte Teil des Klärschlammes aufgeschlossen zu sein, was zu einer deutlich besseren Filtrierbarkeit der Proben führt. Nach dem zunächst starken Absinken des C-Gehalts kommt es bei längeren Versuchsdauern zu einem Neutralisieren zweiter Effekte. Zum einen sinkt der C-Gehalt mit steigendem Aschegehalt, zum anderen steigt der C-Gehalt durch den steigenden Carbonisierungsgrad der verbleibenden organischen Substanz.

Auch die Elemente H, N, S und O wurden mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht. In Tabelle 9 sind diese in % dargestellt.

Tabelle 9: H, N, S und O-Werte bei Variation der Temperatur und Zeit

Probe	H [%]	N [%]	S [%]	O [%]
Klärschlamm	4,87	4,53	4,87	23,73
2h180	4,28	3,94	1,13	26,54
4h180	3,93	3,55	0,94	26,16
8h180	3,41	2,44	0,55	24,57
12h180	3,24	2,4	0,57	23,48
2h200	4,29	3,79	1,25	25,19
4h200	3,60	2,38	0,93	25,11
8h200	3,29	2,25	0,55	24,17
12h200	3,39	2,15	1,08	22,80
2h220	3,89	2,73	1,15	24,63
4h220	3,32	2,44	0,61	23,80
8h220	3,42	2,37	1,20	22,74
12h220	3,26	2,01	0,96	21,97
2h240	3,50	2,36	0,82	24,95
4h240	3,23	2,07	1,07	22,84

8h240	3,01	1,92	0,89	22,49
12h240	2,96	1,92	0,89	22,30

Der H-Gehalt wird durch die Carbonsierung abgesenkt. Je länger und härter die Versuchsparameter sind desto mehr wird der H-Gehalt verringert. Demgemäß hat der Klärschlamm noch einen Gehalt von 4,9 % und der Versuch bei 12 h bei 240 °C lediglich einen von 3,0 %. Der N-Gehalt verhält sich sehr ähnlich. Mit einem Startwert von 4,5 % im Klärschlamm enthalten die HTC-Kohlen weniger N, bis nur noch 1,9 % bei den härtesten Versuchsbedingungen enthalten sind. Beim S-Gehalt ist kein einheitlicher Trend über die Versuchsreihen zu erkennen. Dennoch wird der Wert von anfangs 4,9 % auf 0,5 – 1,3 % abgesenkt, selbst bei niedrigen Versuchsbedingungen. Am O-Gehalt lässt sich ein ähnlicher Trend wie bei dem H- und N-Gehalt erkennen. Auch hier wird der Wert von milden zu harten Versuchsbedingungen weiter abgesenkt. Unterschied dabei ist jedoch, dass der Startwert von 23,7 % in der Mitte der Gehalte der HTC-Kohlen liegt (26,5 – 22,3 %). Dementsprechend kommt es bei milden Reaktionsparametern zu einer O-Anreicherung und bei harten Parametern zu einer Senkung des O-Gehalts.

Das Absinken des H-, N- und S-Gehalts zeigt, dass durch die hydrothermalen Bedingungen besonders Komponenten mit diesen Elementen in die flüssige oder gasförmige Phase abgespalten werden. Besonders stickstoffhaltige Komponenten sind anschließend in der flüssigen Phase zu finden; dies wird bei der Analyse des Abwassers genauer beleuchtet. Der Verlauf des O-Gehalts hingegen ist deutlich anders als anhand der Literatur vermutet. So wird bei der HTC von einer H₂O und CO₂ Abspaltung ausgegangen; dies scheint bei der HTC von Klärschlämmen nicht stattzufinden. Daher werden vermutlich die organischen Komponenten hydrolysiert und kaum durch Decarboxylierungen oder Dehydratisierung weiter umgeformt. Das frühe Abspalten von C-, H-, N- und S-haltigen Komponenten bewirkt folglich eine Steigerung des O-Gehalts. Erst bei härten Bedingungen wird ein Teil des Sauerstoffs durch H₂O und CO₂ Bildung aus der Kohle entfernt.

Durch Zentrifugation von Faulschlamm werden üblicherweise TS-Gehalte von etwa 25 % erreicht. Die Carbonisierung von diesen entwässerten Faulschlämmen kann den TS-Gehalt durch anschließendes mechanisches Pressen weiter steigern. In Abbildung 28 ist der TS-Gehalt für die HTC-Kohlepellets in % gezeigt.

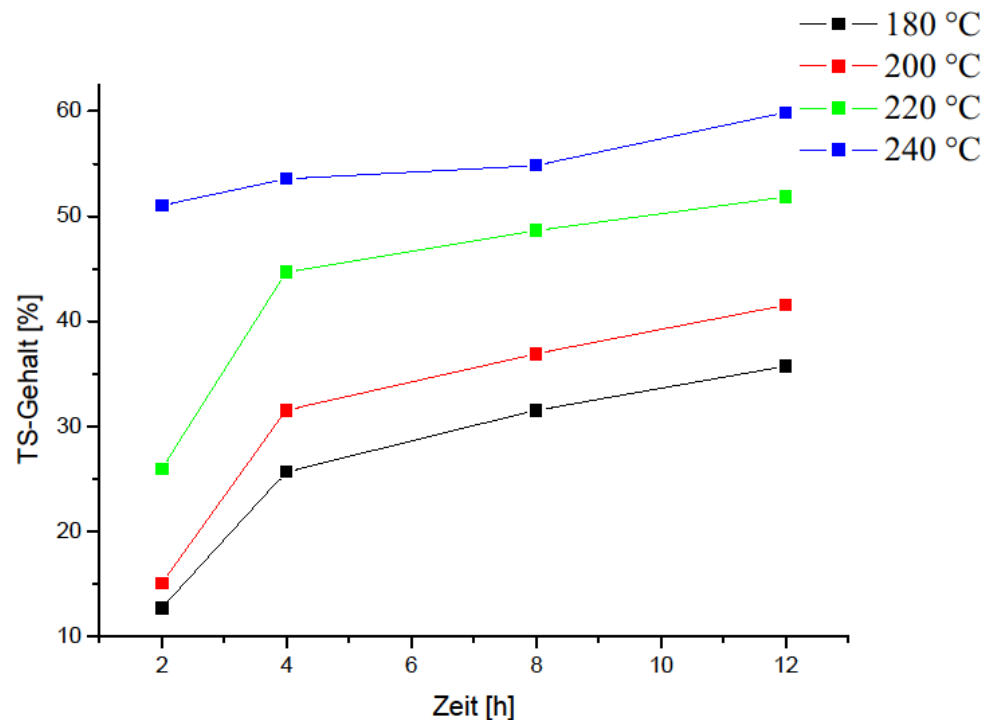


Abbildung 28: TS-Gehalt nach Pressen für 5 min bei 70 bar

Wie in der Literatur vermutet, kann durch die HTC der TS-Gehalt gesteigert werden. Bei Temperaturen von 180 und 200 °C wird der TS-Gehalt nach 2 h Reaktionsdauer von 12,5 auf maximal 15 % gesteigert. Bei einer Temperatur von 220 °C kann der TS-Gehalt der Pellets schon nach 2 h auf 25 % bzw. 51 % bei 240 °C gesteigert werden. Bei Reaktionszeiten ≥ 4 h kommt es bei allen untersuchten Temperaturen zu einer deutlich verbesserten Entwässerbarkeit des HTC-Slurrys. So werden auch bei 180 und 200 °C TS-Gehalte von über 30 % erreicht, bei einer Temperatur von 240 °C sogar ein Wert von 60 % TS.

Durch die HTC wird die Struktur des Klärschlammes verändert. Aus dem Schlamm wird ein gut filtrierbarer und pressbarer Feststoff gebildet, sodass dieser leicht von dem Abwasser getrennt werden kann. Jedoch muss der Klärschlamm lang oder hart genug behandelt werden, um die Struktur vollständig aufzubrechen und eine neue hydrophobe Struktur auszubilden. So muss bei der Carbonisierung abgewogen werden, ob der Energieaufwand in einem guten Verhältnis zur gewonnenen Energieeinsparung von Transport und Trocknung steht.

Zusätzlich zur Entwässerbarkeit wurde die hygroskopische Feuchte der getrockneten Proben gemessen. Diese zeigt an, wieviel Wasser nach dem Trocknen wieder aus der Luft von der Probe adsorbiert wurde. Im Falle der HTC-Kohlen gibt sie indirekt einen

Einblick in die Aromatizität der erhaltenen Proben, da eine steigende Aromatizität oft zu hydrophoben Eigenschaften führt. In Abbildung 29 ist die Hygroskopische Feuchte des Klärschlammes und der erhaltenen HTC-Kohlen in % gezeigt.

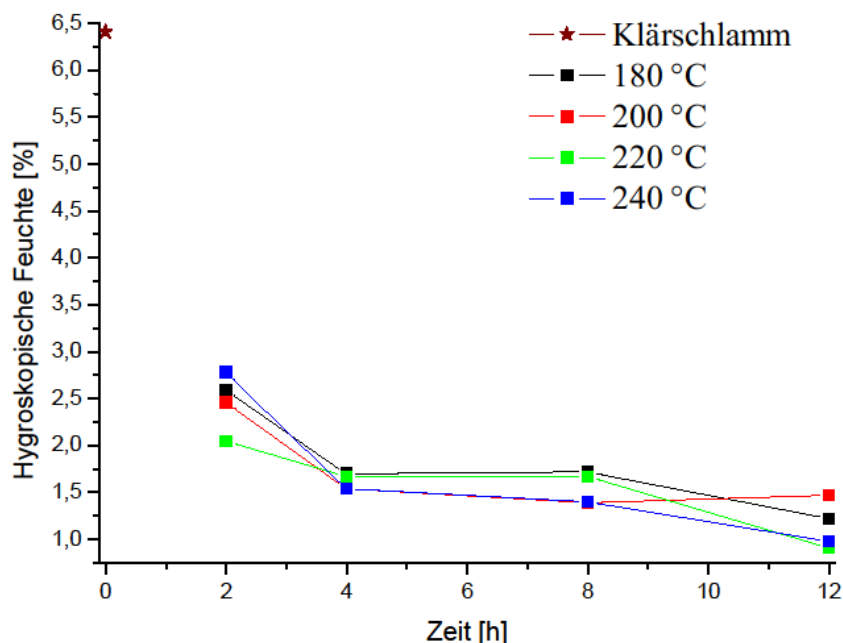


Abbildung 29: Hygroskopische Feuchte bei Variation der Temperatur und Zeit

Die hygroskopische Feuchte von unbehandeltem Faulschlamm liegt bei etwa 6,5 %. Durch die HTC wird schon bei milden Bedingungen der Wert auf unter 3 % herabgesenkt. Je länger und härter carbonisiert wird desto weniger Wasser wird von der Kohle adsorbiert. Jedoch hat die Carbonisierungsdauer einen stärkeren Einfluss als die Carbonisierungstemperatur.

Durch die HTC wird schon bei milden Reaktionsbedingungen die Struktur der Produkte stark beeinflusst, was eine deutlich schlechte Adsorptionskraft für Wasser an der Kohle zur Folge hat. Durch härtere Versuchsbedingungen wird die Kohle aromatischer, wodurch die hygroskopische Feuchte weiter absinkt.

Das Ascheschmelzverhalten sollte auch durch Variation von Temperatur ϑ & Zeit t positiv beeinflusst werden. In Tabelle 10 sind die Erweichungs-, Halbkugel- und Fließtemperaturen des Klärschlammes und der HTC-Kohlen in °C aufgelistet.

Tabelle 10: Ascheschmelzverhalten bei Variation der Temperatur und Zeit

Probe	Erweichungspunkt [°C]	Halbkugelpunkt [°C]	Fließpunkt [°C]
Klärschlamm	1130	1220	1250
180 °C & 2 h	1210	1300	1340
180 °C & 4 h	1210	1310	1340
180 °C & 8 h	1210	1270	1320
180 °C & 12 h	1210	1260	1310
200 °C & 2 h	1200	1300	1340
200 °C & 4 h	1200	1265	1320
200 °C & 8 h	1210	1275	1325
200 °C & 12 h	1210	1280	1320
220 °C & 2 h	1200	1280	1225
220 °C & 4 h	1210	1270	1320
220 °C & 8 h	1200	1270	1330
220 °C & 12 h	1210	1280	1325
240 °C & 2 h	1210	1260	1320
240 °C & 4 h	1210	1260	1320
240 °C & 8 h	1210	1260	1320
240 °C & 12 h	1210	1260	1320

Bereits bei der Variation des TS-Gehalts konnte festgestellt werden, dass durch die HTC eine Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens erzielt werden kann. Die Variation der Temperatur und der Versuchsdauer hat jedoch keinen zusätzlichen positiven Effekt auf die HTC-Aschen. Demgemäß steigt die Erweichungstemperatur von 1130 °C auf 1200 – 1210 °C, die Halbkugeltemperatur von 1220 °C auf 1260 – 1310 °C und die Fließtemperatur von 1250 °C auf 1310 – 1340 °C.

Das Ascheschmelzverhalten kann durch die HTC wesentlich verbessert werden. So werden die leicht schmelzenden, anorganischen Elemente durch den hydrothermalen Prozess gelöst und auch bei längeren und härteren Reaktionsbedingungen nicht wieder in der Kohle angereichert.

Aus dem Ascheschmelzverhalten kann abgeschätzt werden, dass die HTC-Kohlen weniger leicht schmelzende Elemente enthalten. Einen kleinen Hinweis auf diesen Effekt

ergeben die Untersuchungen der Nährstoffe P, K, Ca und Mg. In Abbildung 30 sind die Konzentrationen von P und K in mg/g Kohle dargestellt.

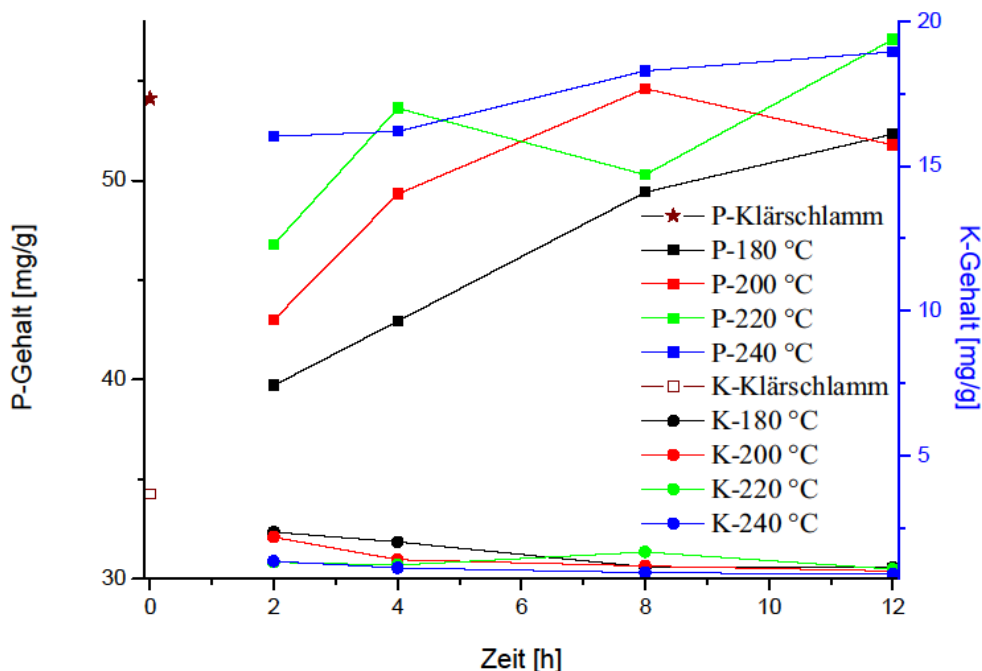


Abbildung 30: P-Gehalt (linke y-Achse) und K-Gehalt (rechte y-Achse) bei Variation der Temperatur und Zeit

Die HTC-Kohlen haben P-Gehalte, die zwischen 40 – 63 mg/g liegen. Sie sind damit in dem Bereich des unbehandelten Klärschlammes. So wie aus dem Anstieg des Aschegehalts, verläuft dabei auch der Anstieg des P-Gehalts bei härteren Versuchsbedingungen. Der gleiche Trend lässt sich auch bei Mg beobachten (Klärschlamm 15,2 mg/g; HTC-Kohlen 10,3 – 15,5 mg/g). Ca wird bei allen Versuchen in der Kohle angereichert, sodass von anfänglich 61,6 mg/g der Gehalt im Klärschlamm auf nahezu das Doppelte in der Kohle, die bei 240 °C für 12 h carbonisiert wurde, von 113,7 mg/g ansteigt. K hingegen weist den gegenläufigen Trend über die Versuchsreihe auf; so hat der Klärschlamm einen K-Gehalt von 3,67 mg/g und die HTC-Kohlen einen Gehalt zwischen 2,36 – 0,91 mg/g.

Die Nährstoffe verbleiben elementspezifisch stark in der HTC-Kohle. Dementsprechend werden Elemente wie Mg und Ca, deren Oxide hohe Schmelzpunkte haben, in der Kohle angereichert und K, dessen Oxide schon früh zersetzt wird, werden in die flüssige Phase abgetrennt. Die hier untersuchten Elemente bilden jedoch nur einen kleinen Teil der Asche, sodass Elemente wie Fe, Ni oder andere Metalle genauer untersucht werden müssten, um einen generellen Trend aufzuzeigen.

In der Versuchsreihe „Variation des TS-Gehalts“ konnte bereits ein Absinken der flüchtigen Bestandteile beobachtet werden. Durch die Variation der Temperatur und Zeit sollte der Gehalt bewusst gesteuert werden. In Abbildung 31 ist der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (aschefrei) in % gezeigt. Der Gehalt der Asche wurde dabei herausgerechnet, um den Einfluss der HTC auf die verbleibende Organik in den Kohlen zu betrachten.

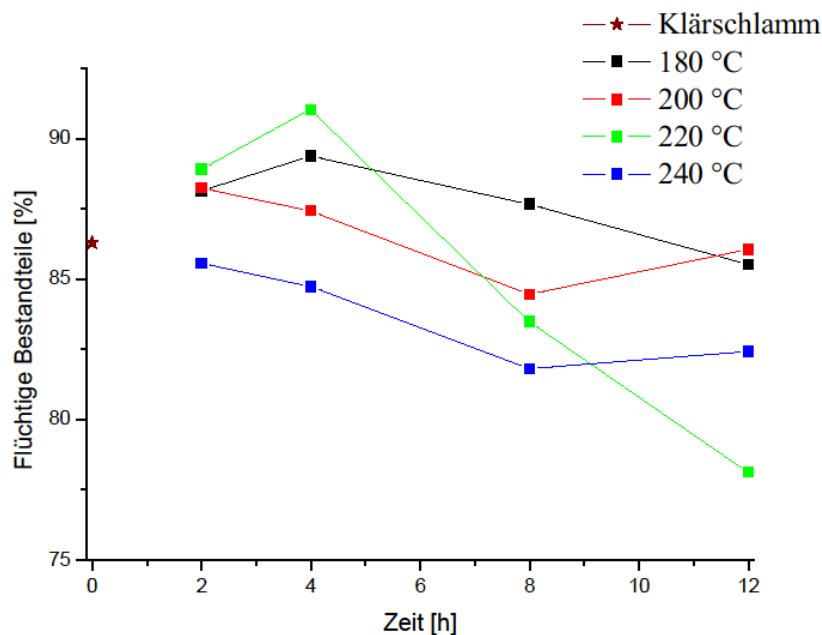


Abbildung 31: Flüchtige Bestandteile (aschefrei) bei Variation der Temperatur und Zeit

Die flüchtigen Bestandteile der HTC-Kohlen liegen je nach Bedingungen über oder unter dem Ausgangsgehalt des Klärschlammes mit 86 %. Bei Temperaturen von 180 und 200 °C liegen fast alle Werte über dem des Klärschlammes, aber durch längere Reaktionszeiten wird auch hier eine Annäherung an den Ausgangswert erreicht. Dieser Trend ist für 220 und 240 °C wesentlich stärker ausgeprägt. Vergleichbar zu den Kohlen bei 180 und 200 °C steigt zunächst der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bei 220 °C; nach 8 h wird dieser verringert. Für 240 °C kommt es bei allen Reaktionszeiten zu einer Absenkung.

Zusammenfassend ergibt sich hinsichtlich der flüchtigen Bestandteile der HTC-Kohlen, dass dieser stark von den Versuchsparametern abhängig ist. Dabei wird bei milden Versuchsbedingungen eine Anreicherung und bei harten eine Absenkung bewirkt. Somit ist davon auszugehen, dass zu Reaktionsbeginn flüchtige Bestandteile in der Kohle verbleiben, aus denen über längere Reaktionszeiten stabileren Komponenten gebildet wer-

den. Wird der Gehalt flüchtiger Bestandteile mit Asche betrachtet kommt es generell zu einer Verringerung; dies liegt jedoch hauptsächlich an der Anreicherung der Asche in der Kohle.

Für die spätere Verbrennung in einer Mono- oder Co-Verbrennungsanlage ist der Brennwert/Heizwert eine der wichtigsten Kenngrößen. Durch die Versuchsreihe sollte eine gezielte Steigerung des Brennwertes erzielt werden. In Abbildung 32 ist aus diesem Grund der Brennwert des Klärschlammes und der HTC-Kohlen in kJ/kg abgebildet. Um den Einfluss auf die organische Substanz genauer darzustellen, ist in Abbildung 33 der Heizwert im aschefreien Zustand dargestellt.

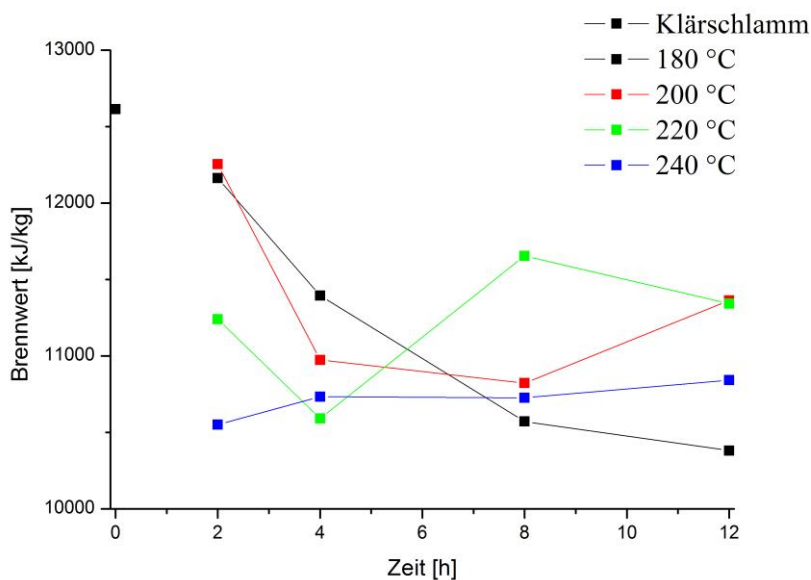


Abbildung 32: Brennwert bei Variation der Temperatur und Zeit

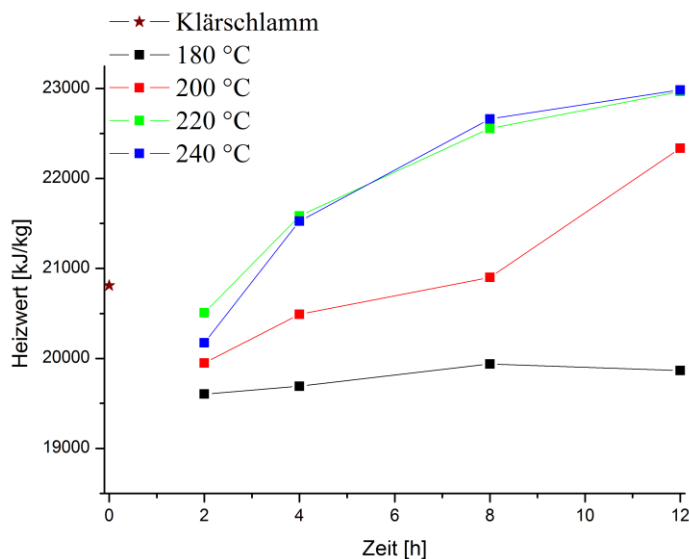


Abbildung 33: Heizwert (aschefrei) bei Variation der Temperatur und Zeit

Aus Abbildung 32 ist zu erkennen, dass es durch die HTC nicht wie üblich zu einer Brennwertsteigerung kommt. So besitzt der unbehandelte Klärschlamm einen Brennwert von 12.600 kJ/kg und die HTC-Kohlen lediglich noch einen Wert zwischen 10.500 – 12.400 kJ/kg, wobei die Werte sehr stark streuen und keinen Trend erkennen lassen. Betrachtet man hingegen den Heizwert im aschefreien Zustand, kann ein Trend auf die verbleibende organische Substanz erkannt werden. Durch Steigerung der Versuchsparmeter kommt es zu einer Aufwertung der organischen Substanz und somit zu einer Heizwertsteigerung. 2 h Reaktionszeit bewirken zunächst jedoch ein Absinken des Heizwertes. Nach 4 h kommt es zu einer ausgeprägten Heizwertsteigerung, die außer bei 180 und 200 °C, zu höheren Werten in Bezug auf das Einsatzmaterial führt. Für 200 °C wird der Wert des Klärschlammes nach 8 h überschritten, welcher durch die Carbonisierung bei 180 °C selbst nach 12 h nicht erreicht werden kann.

Der Brennwert setzt sich bei der HTC von Klärschlämmen aus zwei wichtigen Faktoren zusammen. Der erste Faktor ist das Konzentrieren von Asche in den HTC-Kohlen, die zu einer Brennwerterniedrigung führt. Der zweite Faktor ist die Aufwertung der verbleibenden organischen Substanz, was zu einer Brennwertsteigerung führt. Aus diesem Grund heben diese Effekte sich gegenseitig auf, wobei die zu Beginn schnelle Ascheanreicherung einen etwas größeren Effekt auf den Brennwert hat, was zu einem generellen Absinken durch die HTC führt. Somit können bei der HTC von Klärschlamm zwar ähnliche Reaktionen wie bei anderen Biomassen ablaufen, diese liefern jedoch nicht die gewünschte Kohlenstoff- und Brennwertsteigerung. Wird nur der Brennwert bei der

HTC betrachtet, sind milde Versuchsbedingungen zu empfehlen, da härtere Bedingungen keinen weiteren Energiegewinn erzielen.

Neben dem Brennwert ist auch die Stabilität der erhaltenen Kohlen ein wichtiger Messwert für die Verbrennung. Die Untersuchung der flüchtigen Bestandteile zeigte dabei schon einen positiven Effekt auf, der durch Messung der Thermogravimetrie (TG) weiter unterstützt werden soll. In Abbildung 34 und Abbildung 35 sind die TG-Kurven für verschiedene Temperaturen und verschiedene Reaktionszeiten im Vergleich zu unbehandeltem Klärschlamm abgebildet.

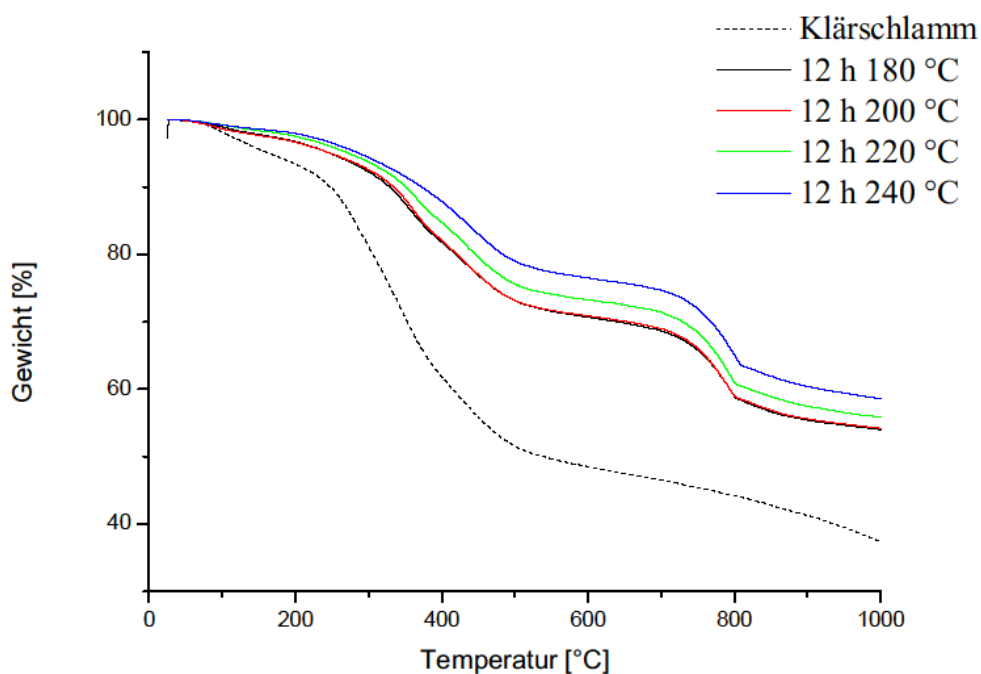


Abbildung 34: TG-Kurve für verschiedene Temperaturen bei 12 h Reaktionszeit

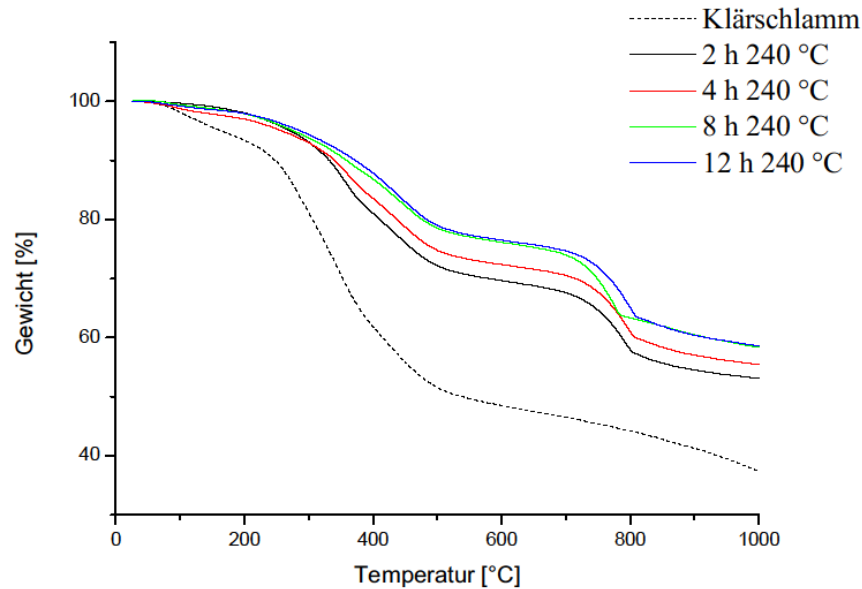


Abbildung 35: TG-Kurve bei verschiedenen Reaktionszeiten bei 240 °C

Die TG-Kurve vom Klärschlamm besitzt zwei markante Zersetzungs- bzw. Abspaltungspunkte. Der erste kleinere Punkt beginnt bei 100 °C, der zweite größere Zersetzungspunkt startet bei etwa 280 °C und beginnt bei 500 °C abzuflachen. Der Endpunkt des Klärschlammes liegt dabei deutlich niedriger als der der HTC-Kohlen. Alle HTC-Kohlen weisen denselben Kurvenverlauf auf, der sich aber von dem Verlauf des Klärschlammes unterscheidet. Auch hier finden sich zwei markante Zersetzungs- bzw. Abspaltungspunkte. So startet der erste Punkt erst etwa bei 280 °C und endet bei 500 °C. Dieser Punkt scheint vergleichbar mit dem zweiten Zersetzungspunkt vom Klärschlamm zu sein, obwohl er bei den HTC-Kohlen geringer ausgeprägt ist. Bei 730 °C beginnt der zweite Zersetzungspunkt und endet bei 800 °C. Je länger oder je härter die Kohle carbonisiert wurde desto höher liegen dabei die erhaltenen TG-Kurven, sodass die Endpunkte um mehr als 20 % höher als beim Klärschlamm liegen.

Der erste Masseverlust beim Klärschlamm wird durch die Abspaltung von adsorbiertem Wasser hervorgerufen. Dies ist bei den HTC-Kohlen nicht erkennbar, da diese aufgrund ihrer Hydrophobie deutlich weniger Wasser anlagern. Der zweite Masseverlust bei etwa 280 °C wird durch die Zersetzung der Organik zu CO₂, H₂O, NO_x und SO₂ hervorgerufen und ist auch bei den Kohlen zu beobachten. Durch die Carbonisierung werden selbst bei milden Temperaturen stabilere organische Substanzen gebildet. Dies hat zur Folge, dass erst ab 730 °C die restliche Organik abgespalten wird, bis dann bei 800 °C fast ausschließlich die anorganischen Substanzen übrig bleiben. Die bereits beobachtet An-

reicherung der Asche kann dabei durch geringere Masseverluste über die Versuchsreihe abgelesen werden.

Um einen genaueren Einblick auf die Reaktionsmechanismen während der HTC zu bekommen, wurden FT-IR Spektren von Klärschlamm und den HTC-Kohlen gemessen. In Abbildung 36 sind die erhaltenen IR-Spektren für Reaktionszeiten von 12 h und dem unbehandelten Klärschlamm gezeigt.

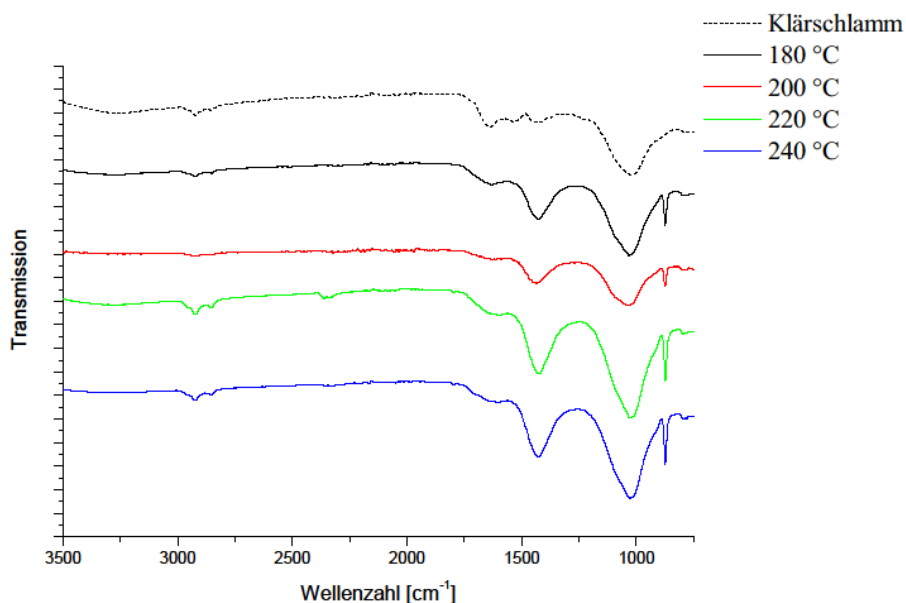


Abbildung 36: IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen

Die Spektren der HTC-Kohlen unterscheiden sich in kleinen Bereichen von dem Spektrum des Klärschlammes. Aus diesem Grund werden die Spektren für bestimmte funktionelle Gruppen unterteilt [67]:

$3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$: In diesem Bereich finden sich die OH-Vibrationsschwingungen. Beim Klärschlamm kann eine leichte OH-Schwingung erkannt werden; bei den Kohlen ist dieser Peak vollständig verschwunden.

$3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$: Die hier gefundenen Banden deuten auf aliphatische $-\text{CH}_x$ -Gruppen hin. Durch hydrothermale Behandlung werden die Banden nahezu nicht verändert.

1700 cm^{-1} : Diese meist scharfe Bande wird durch Carbonylgruppen erzeugt. Im Klärschlamm findet sich nur ein geringer Teil. Durch höhere Reaktionstemperatur wird diese Bande geringfügig kleiner.

1500 – 1450 cm^{-1} : Im Klärschlamm finden sich nur wenige aromatische Verbindungen. Durch die Carbonisierung wird deren Anteil gesteigert. Hierdurch kommt es zu einem Wachsen der Bande bei höheren Temperaturen.

1100 – 100 cm^{-1} : In diesem Bereich finden sich Banden von Ethergruppen. Der Klärschlamm und die HTC-Kohlen haben eine große Zahl an Ethergruppen; durch die Behandlung wird ihre Zahl gesteigert.

850 cm^{-1} : Die scharfe Bande bei 850 cm^{-1} ist signifikant für aromatische –CH-Gruppen. Wie auch die Bande bei 1500 – 1450 cm^{-1} (verursacht durch die C=C-Schwingungen) steigt auch diese Bande bei höheren Temperaturen.

Zum Vergleich mit dem Reaktionsmechanismus von anderen Biomassen wurden zusätzlich IR-Spektren carbonisierter Standardbiomasse aufgenommen (Abbildung 37).

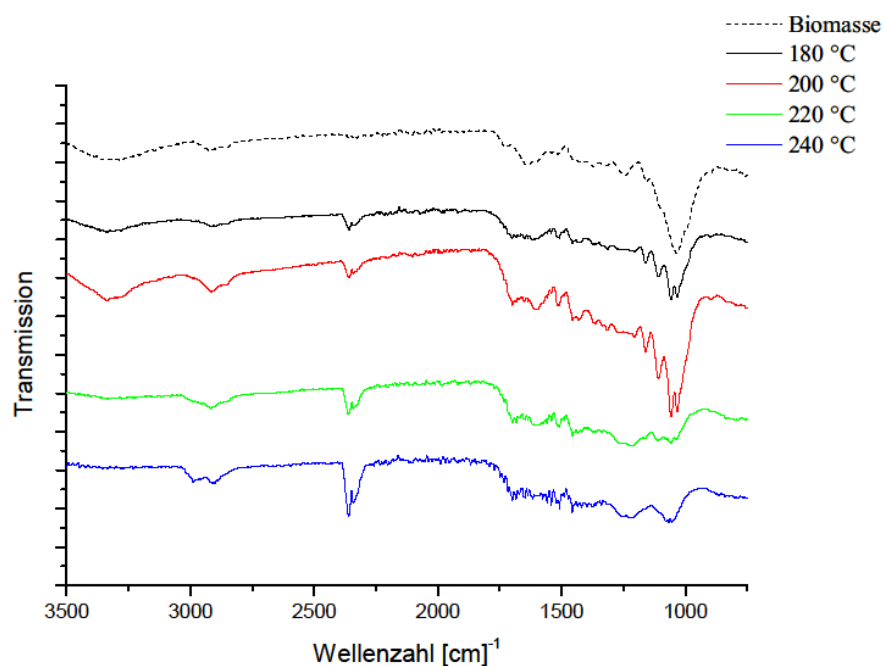


Abbildung 37: IR-Spektren von HTC-Kohlen aus Standardbiomasse bei verschiedenen Reaktionszeiten

Auch in den Spektren der Biomasse finden sich ähnliche Banden wie bei dem Klärschlamm und deren Kohlen. Um die Unterschiede genauer erkennen zu können, werden die Spektren wieder in Abschnitte für bestimmte funktionelle Gruppen unterteilt:

3600 – 3300 cm^{-1} : In der Biomasse finden sich mehr OH-Gruppen als im Klärschlamm. Durch die Carbonisierung werden diese abgebaut und können nach 6 h nicht mehr beobachtet werden.

3000 – 2800 cm^{-1} : Auch die Biomasse weist aliphatische $-\text{CH}_x$ -Gruppen im IR-Spektrum auf. Mit steigender Temperatur wird diese Bande leicht erhöht.

2400 cm^{-1} : Durch Adsorption von CO_2 aus der Umgebungsluft oder durch Einschluss in Poren während der Synthese findet sich diese Bande in den HTC-Kohlen aus Biomasse. Bei der Ausgangsbiomasse, dem Klärschlamm und den Kohlen aus Klärschlamm konnte kein CO_2 beobachtet werden.

1600 – 1450 cm^{-1} : Der Bereich für die aromatischen C=C-Schwingungen ist bei den Biomassen und ihren Kohlen um 100 cm^{-1} größer. Mit steigender Reaktionstemperatur steigen auch hier die Flächen an; dies ist stärker ausgeprägt als bei den Kohlen aus Klärschlamm.

1100 – 100 cm^{-1} : Aus der Biomasse werden durch die Behandlung Ethergruppen entfernt. So sinkt diese Bande mit steigender Temperatur ab, wobei sich bei den Klärschlammkohlen der gegenläufige Trend ergibt.

Insgesamt werden bei der HTC von Klärschlamm deutlich weniger sauerstoffhaltige Gruppen abgespalten. Die Carbonisierung von Biomasse führt zu einer Erniedrigung von OH, C=O und $-\text{O}-$ Gruppen bei gleichzeitiger Steigerung des aromatischen Systems. So kann hier von einer H_2O und CO_2 Abspaltung ausgegangen werden. Dies hat zur Folge, dass eine leicht poröse (Adsorption von CO_2), hydrophobe Kohle gebildet wird. Der Klärschlamm verhält sich dabei anders. Da von Beginn an weniger sauerstoffhaltige Gruppen vorhanden sind, kommt es auch bei der Reaktion zu weniger H_2O - und CO_2 -Abspaltung. Auch die gebildeten aromatischen Strukturen sehen bei Klärschlammkohlen anders aus; so weisen diese aromatische $-\text{CH}$ -Gruppen auf, die bei Biomassekohlen nicht gebildet werden. Außerdem ist die aromatische Bande weiter nach rechts zu eher alkenischen Strukturen verschoben. Daher werden bei der HTC von Klärschlämmen eher kleinere, nicht vollständig substituierte Aromaten und bei der Biomasse größere, nahezu vollständig substituierte Aromaten erzeugt.

4.2.2 Flüssigphasenanalyse (Temperatur & Zeit)

Aus der Analyse der HTC-Kohlen konnte ein gravierender Einfluss der Temperatur und Zeit erkannt werden. Diese Erkenntnis führt dazu, dass auch eine veränderte Flüssigphase zu erwarten ist. Aus diesem Grund wurde auch hier die für die Entsorgung wichtigen Parameter (CSB, BSB₅, N, P, ICP-OES) gemessen. Dabei wurde bei dem Versuch „2 h 180 °C“ nicht genug Abwasser erhalten, sodass diese Analyse nicht durchgeführt werden konnten.

Aus der HTC werden braune bis schwarze Abwässer erhalten. Dies deutet auf eine hohe organische Fracht hin, was einen hohen CSB zur Folge hat. In Abbildung 38 ist der CSB der Abwässer in mg/l dargestellt.

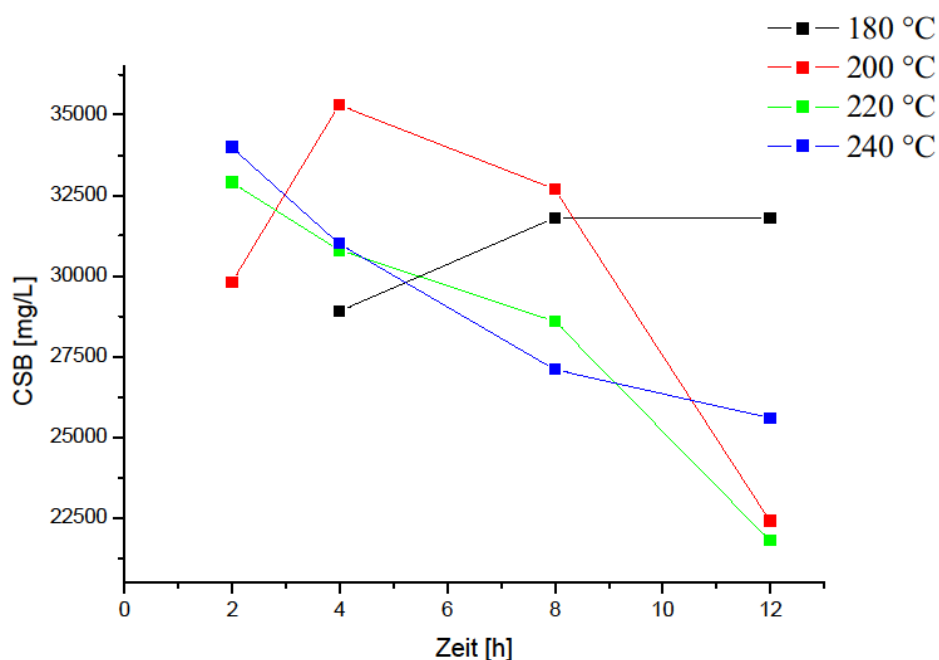


Abbildung 38: CSB bei Variation der Temperatur und Zeit

Schon an der Versuchsreihe „Variation TS-Gehalt“ wurde ein hoher CSB-Gehalt bei den Abwässern beobachtet. Auch bei Variation der Temperatur und Zeit bleibt der Gehalt an organischen Komponenten hoch; so liegen alle Werte über 22000 mg/l. Die Trends können jedoch bei den verschiedenen Temperaturen anders verlaufen. Bei 180 °C kommt es über längere Reaktionszeit zu einer Erhöhung des CSB-Wertes, wobei es bei 220 und 240 °C zum umgekehrten Trend kommt. Dies führt dazu, dass bei längerer Carbonisierung der CSB sinkt. Die Versuchsreihe bei 200 °C ist eine Mischung beider

Kurvenverläufe; erst kommt es zu einem Anstieg und ab 8 h wird der CSB wieder abgesenkt.

Der CSB-Wert ist ein Indiz auf den Reaktionsfortschritt der Hydrolyse, da diese hauptsächlich für die Abspaltung organischer Komponenten ins Abwasser verantwortlich ist. Aus diesem Grund kommt es bei 180 °C zu einer CSB-Erhöhung über die Zeit, da die Hydrolyse weiter fortschreitet, wo hingegen durch Polymerisation nur wenige dieser Substanzen wieder zu Kohle zurückreagieren. Bei 200 °C ist die Hydrolyse erst nach über 4 h abgeschlossen, was zunächst zu einer Erhöhung des CSBs führt. Nach über 4 h ist dann die Polymerisation schneller als die Hydrolyse (die höchstwahrscheinlich sogar komplett abgeschlossen ist). Bei Temperaturen von 220 und 240 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse sehr schnell, sodass diese schon nach 2 h abgeschlossen ist und ausschließlich Polymerisationen ablaufen. Dies hat eine Senkung des CSBs über die Zeit zur Folge.

Gerade in Bezug auf die Einleitung eines Abwassers in eine Kläranlage ist der BSB₅ wichtig. In Abbildung 39 ist der BSB₅ in mg/l dargestellt.

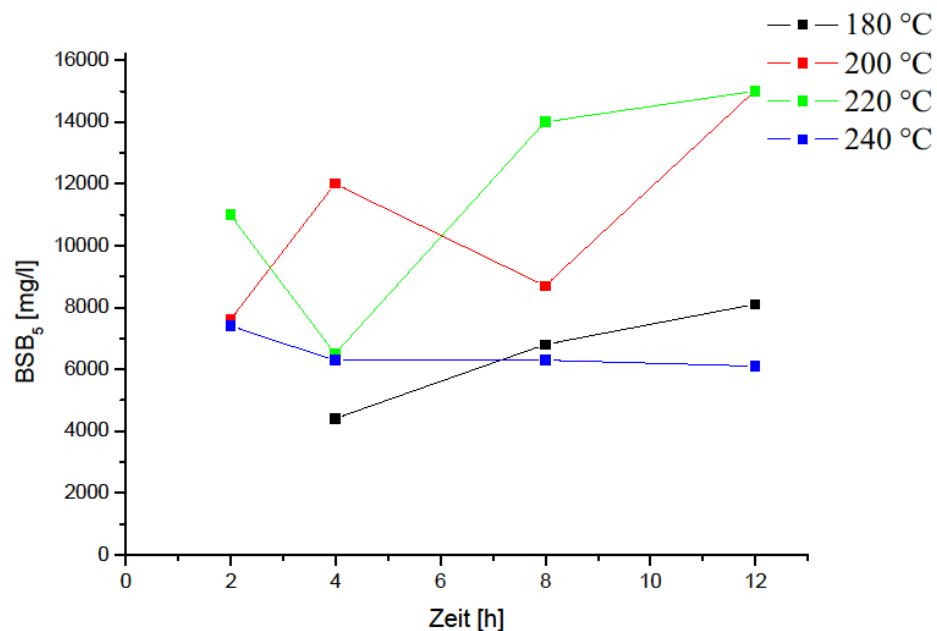


Abbildung 39: BSB₅ bei Variation der Temperatur und Zeit

Wie bei dem CSB (Abbildung 38) können auch beim BSB₅ verschiedene Trends bei den verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. 180, 200 und 220 °C zeigen einen Trend zu höheren BSB₅-Werten je länger reagiert wird; anders ist dies bei Temperaturen von 240 °C, wo dieser etwas absinkt.

Um die genaue Belastung eines Abwassers für eine Kläranlage besser feststellen zu können, ist jedoch das Verhältnis von CSB/BSB₅ entscheidend. Aus diesem Grund ist in Abbildung 40 das Verhältnis CSB/BSB₅ grafisch aufgetragen.

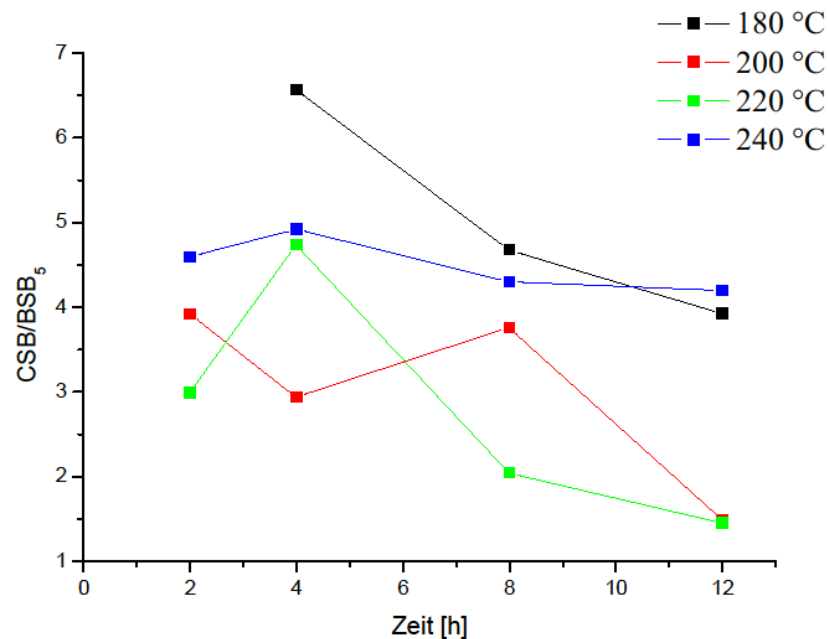


Abbildung 40: CSB/BSB₅ bei Variation der Temperatur und Zeit

Prinzipiell kommt es durch die Variation von Temperatur und Zeit zu einem Sinken des CSB/BSB₅-Verhältnis. Dies ist bei den verschiedenen Temperaturen unterschiedlich ausgeprägt und hat unterschiedliche Gründe. So liegt das Verhältnis von 180 °C trotz des absinkenden Trends immer noch über einem Wert von 4. Der dennoch abfallende Trend liegt darin begründet, dass der CSB zwar steigt, der BSB₅ im Verhältnis dazu stärker steigt. Reaktionstemperaturen von 200 und 220 °C wirken sich günstig auf das Verhältnis aus, da über längere Reaktionszeit der BSB₅ gesteigert wird. Es werden Werte von 1,5 erreicht, die eine Entsorgung ermöglichen würden. Bei 240 °C wird der gleiche Kurvenverlauf beobachtet; leider kann hier nur ein Verhältnis von minimal 4,3 erreicht werden. Grund hierfür ist der leicht sinkende BSB₅ der im Allgemeinen relativ niedrig ist.

Längere Reaktionszeiten führen zu einem Absinken des CSB/BSB₅-Verhältnisses. Dies hat unterschiedliche Gründe. Entweder werden durch die Reaktion mehr biologisch abbaubare Substanzen erzeugt (180 °C) oder der CSB wird generell gesenkt (240 °C). Wenn diese beiden Effekte zusammen treffen (200 und 220 °C), kann durch die Be-

handlung ein gut abbaubares Abwasser erzeugt werden. Daher lässt sich vermuten, dass durch die Hydrolyse erst schlecht abbaubare Substanzen abgespalten werden, dann diese in der flüssigen Phase zu abbaubaren Substanzen umgebaut werden und als letztes dann in die Kohle zurück auspolymerisieren.

Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor sollte möglichst nicht auf beide Phasen (fest und flüssig) aufgeteilt werden. Dies würde das Recycling erschweren, da für beide Phasen eine Rückgewinnung mit eingeplant werden müsste. In Abbildung 41 ist der Gesamtphosphorgehalt in mg/l aufgetragen.

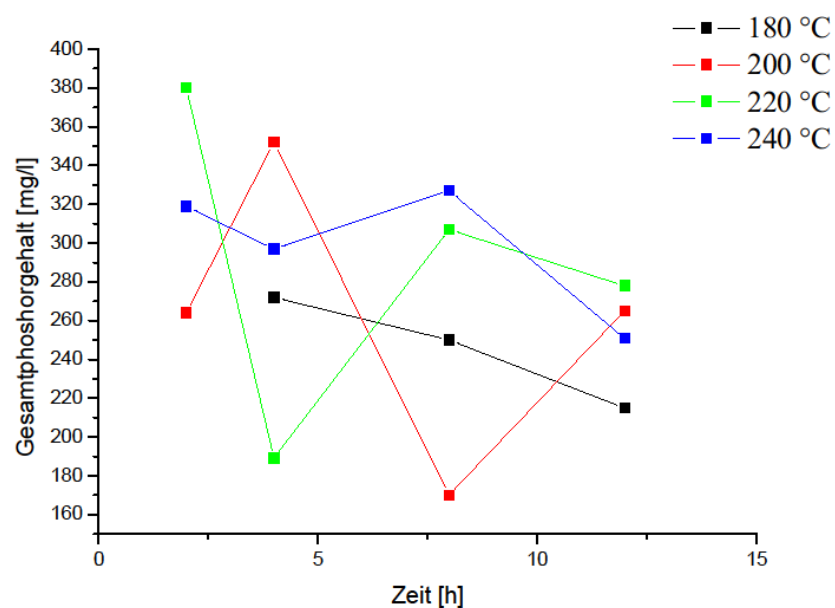


Abbildung 41: Gesamtphosphorgehalt bei Variation der Temperatur und Zeit

An den gemessenen Werten lässt sich ein leichter Trend erkennen. So wird durch längere Carbonisierungszeiten weniger Phosphor in dem Abwasser gemessen. Die Temperatur hingegen hat dabei weniger Einfluss und lässt keinen eindeutigen Trend erkennen.

Aus der Feststoffanalyse wurde vermutet, dass der Anstieg des P-Gehalts in der Kohle durch Abspaltung von organischen Substanzen ins Abwasser erzeugt wird. Aus der Analyse der flüssigen Phase kann ein zusätzlicher Effekt beobachtet werden; durch die Carbonisierung wird mehr Phosphor aus dem Abwasser entfernt. Ein Grund dafür könnte die Bildung von porösen Strukturen sein, die den Phosphor besonders gut an die Kohle binden. Ein anderer Grund könnte auch die Bildung von wasserunlöslichen Phosphorverbindungen sein, wie sie auch bei der Carbonisierung von Rindergülle beobachtet werden kann. [68]

Ammonium ist eine gut von Pflanzen verfügbare Form von Stickstoff. [69] Wird jedoch zu viel Ammonium in einem Gewässer freigesetzt kommt es zu einer Eutrophierung, [70] was negative Effekte nach sich zieht. Durch die Behandlung von Abwasser in einer Kläranlage wird der Stickstoff im Klärschlamm angereicherter, dieser kann durch die HTC wieder freigesetzt werden (Abbildung 42).

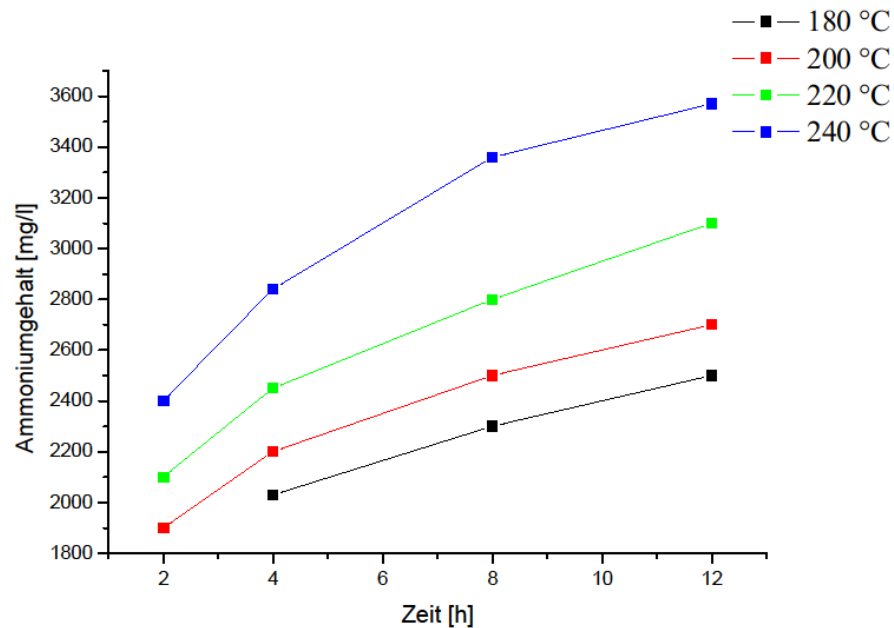


Abbildung 42: Ammoniumgehalt bei Variation der Temperatur und Zeit

Aus der Abbildung 42 wird ein eindeutiger Trend erkannt und zwar dass mit steigender Temperatur und Zeit mehr NH_4^+ im Abwasser gemessen wird. So kann der Wert von anfänglichen 1900 mg/l auf bis zu 3500 mg/l angehoben werden.

Die Elementaranalyse der Kohle deutete bereits auf eine massive N-Abspaltung hin, die wie vermutet nicht durch eine N_2 Freisetzung begründet ist (zu geringe Prozessbedingungen). Folglich wird eine große Menge Stickstoff als NH_4^+ freigesetzt.

Während der HTC kommt es nicht nur zur Abspaltung von Ammonium, sondern auch von anderen N-haltigen Verbindungen wie Nitrat, Nitrit und organischen N-haltige Verbindungen, die im Abwasser gefunden werden. Gesammelt können diese mit dem Gesamtstickstoffgehalt bestimmt werden (Abbildung 43).

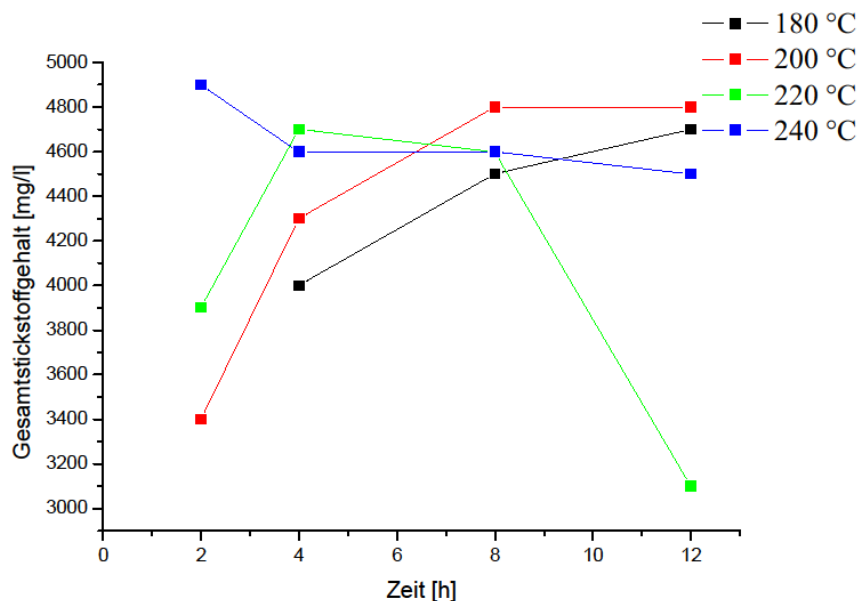


Abbildung 43: Gesamtstickstoffgehalt bei Variation der Temperatur und Zeit

Anders als aus dem Ammoniumgehalt vermutet, lässt sich für die verschiedenen Temperaturen kein einheitlicher Trend erkennen. Bei Temperaturen von 180 und 200 °C ist der Kurvenverlauf wie vermutet (steigende Versuchsdauer führt zu steigendem N-Gehalt). Jedoch bei 220 und 240 °C ist der Verlauf anders. Für 220 °C steigt dieser zunächst auch, ab 8 h kommt es aber zu einem Absinken. Der Kurvenverlauf bei 240 °C zeigt sogar den gegenläufigen Trend zum Ammoniumgehalt auf; der Wert fällt mit steigender Versuchsdauer.

Wenn der Ammoniumgehalt mit dem Gesamtstickstoffgehalt verglichen wird, ist zu erkennen, dass der größte Teil an Stickstoff als Ammonium freigesetzt wird. Bei niedrigen Temperaturen stimmen die Kurvenverläufe überein, daher bleibt das Verhältnis zwischen den einzelnen Arten an Stickstoffverbindungen etwa gleich. Bei höherer Temperatur ist dies nicht mehr der Fall.

4.2.3 Diskussion (Temperatur & Zeit)

Durch Variation der Temperatur und Zeit sollte untersucht werden, welchen Einfluss diese Versuchsparameter auf die entstehende Kohle und das Abwasser haben. Aus diesen Erkenntnissen sollten die optimalen Bedingungen gefunden werden, um energiesparend eine Kohle zu erzeugen, die gut in einem Kraftwerk mit- oder co-verbrannt werden kann. Die 16 Versuche zeigten dabei in der Kohle und im Abwasser oftmals einheitliche Trends, die eine gezielte Herstellung einer Kohle mit definierten Eigenschaften ermöglicht.

Bereits an der Ausbeute lässt sich ein wesentlicher Unterschied bei der HTC von Klärschlamm im Gegensatz zu der von anderen Biomassen erkennen. Durch die HTC von Klärschlamm kommt es zu Beginn der Reaktion 2 – 4 h zu einem starken Absinken der Ausbeute, die dann über die Zeit nur noch leicht abfällt. Bei der HTC von anderen Biomassen kommt es nach dem ersten Absinken über die Zeit wieder zu einer Steigerung. Deshalb kann festgestellt werden, dass nach der anfänglichen Hydrolyse nur ein geringer Teil wieder durch Polymerisation in die Kohle übergeht, wie es bei anderen Biomassen häufig der Fall ist. Ein entscheidender Unterschied ist ganz besonders der hohe Aschegehalt des Klärschlammes. So kann durch die Carbonisierung nicht genügend anorganische Substanz vom Abwasser aufgenommen, was zu einer weiteren Anreicherung durch Abspaltungsreaktionen führt. Durch den hohen Ascheanteil werden die Brennstoffeigenschaften stark beeinflusst; die übliche Kohlenstoff- und Brennwertsteigerung durch die HTC wird demzufolge nicht erreicht. Jedoch können auch positive Effekte beobachtet werden. Beispielsweise kann durch die Variation der Temperatur und Zeit der S und N weiter abgesenkt werden, sodass bei der Verbrennung weniger SO_2 und NO_x entsteht. Das bedeutet für die Abgasreinigungen eine deutliche Entlastung. Die womöglich entscheidendste Änderung ist die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften. So kann durch mechanisches Pressen ein TS-Gehalt von über 60 % erreicht werden. Beim Behandeln der Kohle konnte zusätzlich festgestellt werden, dass eine verbesserte Mahlbarkeit erreicht wurde, die aufgrund von fehlender Messtechnik nicht genauer erfasst werden konnte. Wie schon bei der vorherigen Versuchsreihe konnte auch in dieser Versuchsreihe eine Erhöhung des Ascheschmelzverhaltens festgestellt werden, was jedoch von den Versuchsparametern nahezu unabhängig war. Bei der Co-Verbrennung muss aber beachtet werden, dass es durch die Vermischung mit Aschen

der Regelbrennstoffe zu einem Absinken des Ascheschmelzverhaltens aufgrund von Mischungseffekten kommen kann. Außerdem wird durch die HTC eine Stabilisierung der Kohle erreicht; aus den TG-Messungen konnte eine Verschiebung des Zersetzungspunkts um über 200 °C beobachtet werden. Ein Grund für diese erhöhte Stabilität ist die Bildung von aromatischen Strukturen. Die Bildung dieser konnte mit Hilfe der IR-Spektren nachgewiesen werden. Ein wesentlicher Unterschied zu der HTC von anderen Biomassen ist, dass bei Kohlen aus Klärschlamm kleinere aromatische und nicht voll substituierte Moleküle entstehen. Demgemäß werden bei der HTC von Klärschlamm zwar ähnliche Reaktionswege beschritten, doch ist dieser Einsatzstoff markant unterschiedlich zu den gängigen Einsatzstoffen.

Bei Variation der Temperatur und Zeit bleibt das Abwasser immer stark belastet. Aus der Entwicklung des CSB-Werts können dabei Rückschlüsse auf die ablaufende Reaktion gemacht werden. Der CSB steigt bei milden Bedingungen, bei denen noch die Hydrolyse nicht vollständig abgelaufen ist. Ist diese beendet, wird der CSB durch Polymerisation und Gasbildung abgesenkt. Der BSB₅ hingegen zeigt dabei, dass die zunächst abgespaltenen Komponenten schlecht biologisch abbaubar sind und durch Umformung in abbaubare Formen umgewandelt werden. Dies ist auch bei 240 °C der Fall. Hier wird durch Polymerisation und Gasbildung jedoch ein großer Teil aus dem Abwasser entfernt, sodass der BSB₅ leicht abfällt. Das für die Entsorgung wichtige Verhältnis von CSB/BSB₅ wird aus diesem Grund durch längere Reaktionszeit optimal beeinflusst, was zu Werten unter 2 führt und somit theoretisch zu abbaubaren Abwässern führt. Dennoch würden sich in der Praxis solch lange Reaktionszeiten nicht umsetzen lassen. Kritisch am Abwasser ist die hohe Nährstoffkonzentration wie P und N in seiner Ammoniumform. In der Kläranlage werden diese aufwendig im Klärschlamm stabilisiert, sodass die Erhöhung dieser meist unerwünscht ist. In der Folge wird der Phosphor auf beide Phasen aufgeteilt, was eine vollständige Rückgewinnung unwirtschaftlich macht.

Wie zu erwarten, haben die Temperatur und Zeit einen Einfluss auf die Kohlen und das Abwasser. Es kann zwar durch die Carbonisierung keine Brennwertsteigerung erreicht werden, jedoch kann ein günstiger energetischer Effekt durch Steigerung des TS-Gehalts erzielt werden. Daher sollten die HTC-Parameter bei Klärschlämmen so niedrig wie möglich gewählt werden, wobei diese lang oder hart genug sein sollten um die gewünschte Erhöhung des TS-Gehalts zu erzielen. Problematisch dabei bleibt das Abwas-

ser, das erst bei höheren Versuchsbedingungen bessere CSB/BSB₅-Verhältnisse aufweist.

4.3 Versuchsreihen mit Zitronensäure

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum katalytischen Effekt von Zitronensäure in der HTC von Klärschlamm beschrieben und diskutiert. Dabei wird auf den Einfluss auf die Kohle und das Abwasser gemeinsam eingegangen und die Ergebnisse anschließend diskutiert.

In der Literatur wird Zitronensäure oftmals als guter Katalysator für die HTC beschrieben. Grund dafür soll die Beschleunigung wichtiger Reaktionsschritte sein, was zu einer Verkürzung der Reaktionszeiten bei gleichen Ergebnissen führen soll. Da die Anwendung von Zitronensäure bisher nur bei anderen Biomassen untersucht wurde, soll hier der Einfluss auf Klärschlämme, die sich wesentlich unterscheiden, untersucht werden.

Auch bei diesen Versuchen wurde der TS-Gehalt auf 12,5 % eingestellt und die Zitronensäuremenge zwischen 1 – 5 wt. % variiert. Da aus den vorherigen Versuchsreihen keine optimale Temperatur und Zeit ersichtlich war, wurde wieder zwischen 180 – 240 °C und 2 – 12 h variiert. Als Einsatzmaterial wurde der entwässerte Faulschlamm der SE|BS mit einem TS-Gehalt von 27,8 % verwendet.

4.3.1 Analyseergebnisse (Zitronensäure)

Um einen katalytischen Effekt zu beobachten, wurden, wie bei den Versuchsreihen zuvor, diverse Analysen an den Kohlen durchgeführt. In Tabelle 11 sind einige Versuchsergebnisse über die gesamte Versuchsreihe dargestellt.

Tabelle 11: Versuchsergebnisse der Kohle bei Zitronensäurezugabe

Parameter	Messwert
C	27,0 – 28,5 %
Brennwert	10,0 – 12,3 [MJ/kg]
Aschegehalt	46 – 54 %
Erweichungspunkt	1200 – 1210 °C
Halbkugelpunkt	1270 – 1300 °C
Fließpunkt	1340 °C

Die Kohle zeigt über die gesamte Versuchsreihe nahezu keine Veränderung gegenüber den Kohlen ohne Zitronensäurezugabe. So kann auch durch die Zugabe der Zitronensäuren der C-Gehalt nicht gesteigert werden, was zu Gehalten von maximal 28 % führt. Bei den Elementen H, S, N und O wird der Wert gesenkt, jedoch ist das Absinken weniger stark als bei den Versuchsreihen zuvor. Da der C-Gehalt einen maßgeblichen Einfluss auf den Brennwert hat, kann auch dieser nicht gesteigert werden. Auch in dieser Versuchsreihe kann es nicht verhindert werden, dass der Aschegehalt bei härteren Versuchsbedingungen ansteigt, sodass die entscheidenden Messparameter nicht verbessert werden können. Der positive Effekt auf das Ascheschmelzverhalten kann erneut beobachtet, aber nicht weiter gesteigert werden.

Die oftmals beschriebene katalytische Wirkung von Zitronensäure auf HTC-Kohlen kann für Klärschlammkohlen nicht beobachtet werden. Die untersuchten Parameter wie Elementaranalyse, Brennwert, Aschegehalt usw. weisen dabei keine Veränderung durch die Zitronensäure auf. So ist der Schritt der Hydrolyse, auf den sich die Zitronensäure günstig auswirken soll, bei Klärschlämmen durch die Zugabe nicht beeinflussbar. Auch durch das Absinken des pH-Wertes kann kaum ein messbarer Effekt auf die anorganischen Komponenten genommen werden; dies führt auch in dieser Versuchsreihe zu einem steigenden Aschegehalt.

Im Gegensatz zur Kohle können am HTC-Abwasser durch Zitronensäure einige Veränderungen festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden die bei 220 °C behandelten Abwässern mit verschiedenen Säurekonzentrationen genauer untersucht. So wird beispielsweise der CSB durch die Zugabe verändert (Abbildung 44).

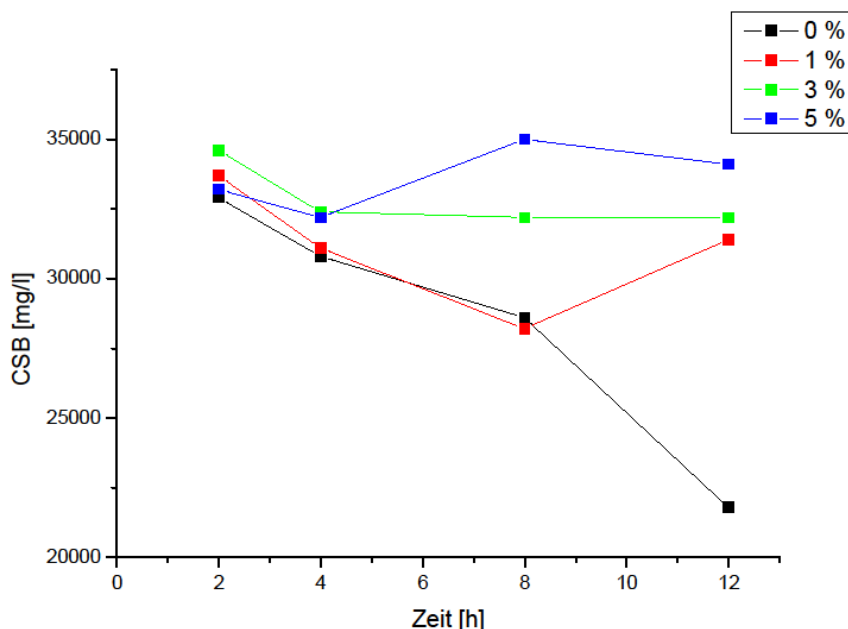


Abbildung 44: CSB bei Zugabe von Zitronensäure (220 °C)

Obwohl durch die Zugabe von Zitronensäure zu Beginn des Versuches mehr organische Substanz in Prozesswasser gelöst ist, sind nach 2 h die CSB-Werte nahezu identisch bei etwa 33500 mg/l. Ohne Zitronensäure kommt es, wie zuvor schon beobachtet, zu einem stetigen Abfallen auf 22000 mg/l nach 12 h. Mit Zugabe ergibt sich ein konstanter Verlauf des CSB-Gehalts, sodass auch schon bei Zugabe von 1 % Zitronensäure der CSB weiterhin bei über 30000 mg/l liegt.

Der relativ stabile CSB bei der HTC mit Zitronensäure deutet darauf hin, dass bei etwa 33500 mg/l ein Gleichgewichtspunkt erreicht ist. So werden durch Polymerisation und Gasbildung Komponenten aus dem Abwasser entfernt und aus dem Klärschlamm das Gleichgewicht wieder hergestellt. Dementsprechend kommt es ohne Zitronensäure zu einem fallenden CSB über die Zeit, da bereits alle löslichen Verbindungen abgespalten wurden und nach und nach abgebaut werden. Durch die Zitronensäure wird dieser Prozess verzögert oder sogar langsamer umgesetzt, was zu einem stabilen CSB führt.

Um einen Überblick zu bekommen, welche Verbindungen in dem Abwasser vorhanden sind, wurde zusätzlich der BSB₅ gemessen (Abbildung 45).

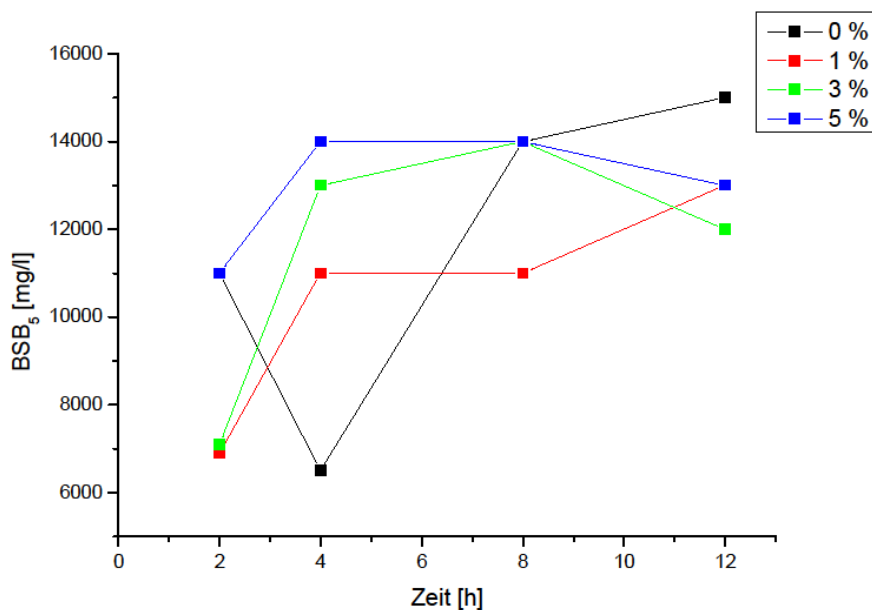


Abbildung 45: BSB₅ bei Zugabe von Zitronensäure (220°C)

Prinzipiell unterscheiden sich die Kurvenverläufe kaum voneinander. Wie bereits in der Versuchsreihe „Temperatur und Zeit“ kommt es auch bei Zusetzen von Zitronensäure zur Erhöhung des BSB₅ bei 220 °C über die Reaktionszeit.

Zitronensäure ist eine biologisch abbaubare Verbindung. Somit war zu erwarten, dass der BSB₅ bei höheren Zugaben höher ausfällt als bei dem Versuch ohne Zitronensäure. Da keine Erhöhung festzustellen ist muss davon ausgegangen werden, dass die Zitronensäure durch die hydrothermalen Bedingungen abgebaut wurde.

Neben den Sammelparametern CSB und BSB₅ wurden durch ICP-OES Messungen Veränderungen einiger Metalle festgestellt. In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind der Calcium- und Eisengehalt im Abwasser dargestellt.

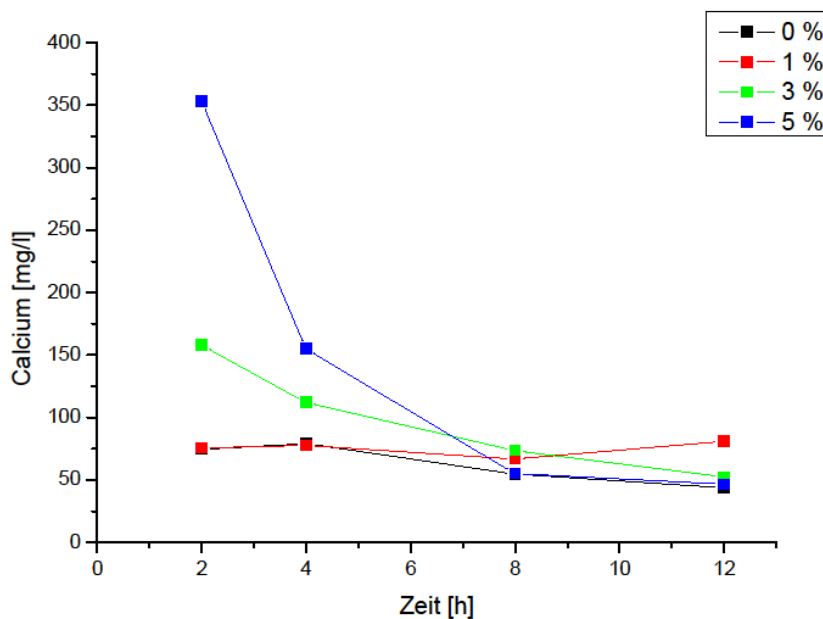


Abbildung 46: Calciumgehalt bei Zugabe von Zitronensäure (220 °C)

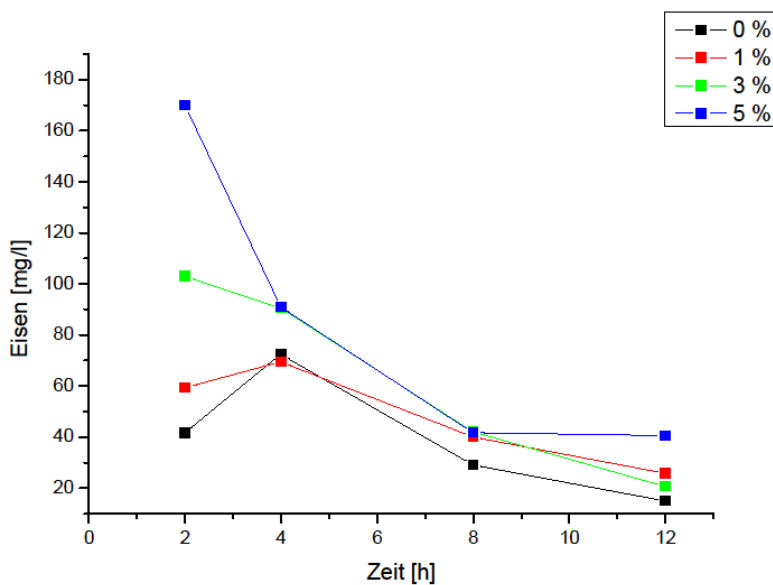


Abbildung 47: Eisengehalt bei Zugabe von Zitronensäure (220 °C)

Ohne Zugabe von Zitronensäure bleibt der Calcium- und Eisengehalt über die Reaktionszeit nahezu unverändert. Bei Zugabe von 1 % Zitronensäure wird dies nicht geändert. Bei Zugabe von 3 und 5 % kommt es bei 2 h zu erhöhten Werten, die bei 4 h Absinken und anschließend ähnliche Konzentrationen zu denen ohne Zitronensäure aufweisen.

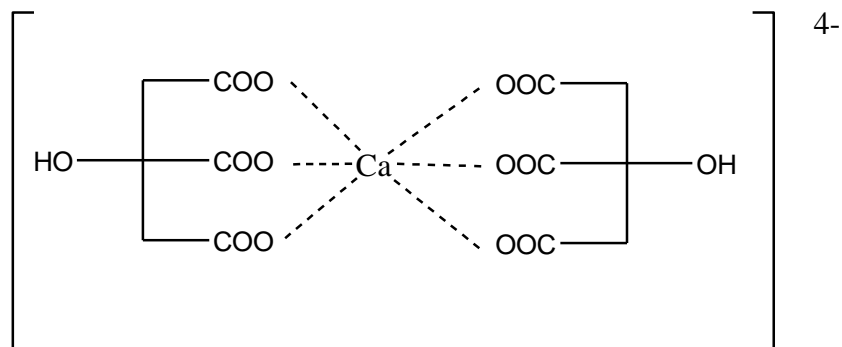


Abbildung 48: Wasserlöslicher Zitronensäurekomplex

Grund für die höheren Calcium- und Eisenkonzentrationen bei hohen Zitronensäurezugaben ist die Bildung eines wasserlöslichen Komplexes mit diesen Elementen (Abbildung 48). Über längere Reaktionszeiten wird die Zitronensäure zersetzt, sodass die Komplexe aufgelöst werden und Calcium und Eisen wieder ausfallen.

Zur Bestätigung des Abbaus von Zitronensäure wurde an ausgewählten Proben eine HPLC-Messung durchgeführt. In Abbildung 49 ist die Zitronensäurekonzentration vom Abwasser für die Versuche mit 3 und 5 % abgebildet.

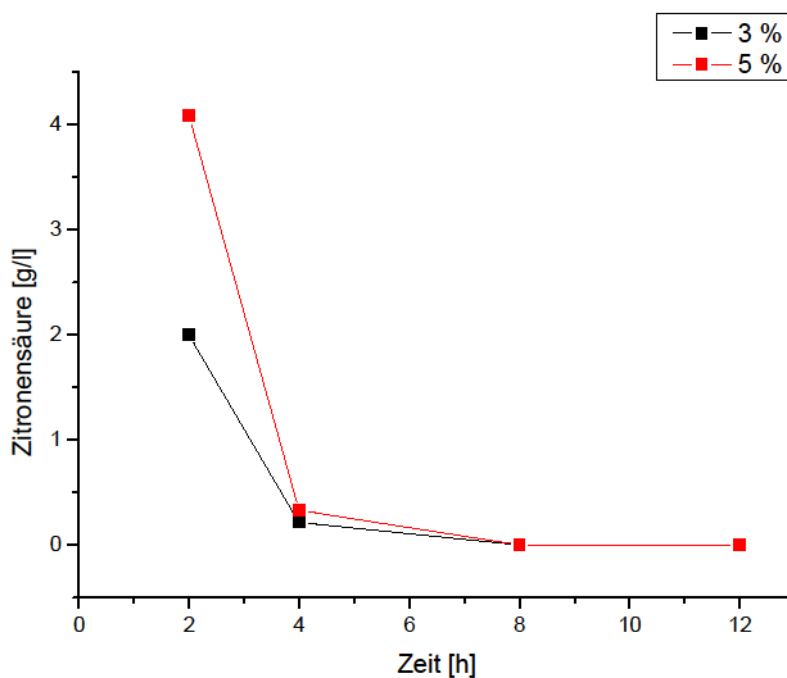


Abbildung 49: Konzentration von Zitronensäure bei Zugabe von Zitronensäure

Aus den HPLC-Messungen wird der Abbau der Zitronensäure verdeutlicht. Nach 2 h bei 220 °C weisen die Abwässer je nach Zugabemenge noch hohe Konzentrationen auf.

Nach 4 h können nur noch geringe Mengen an Zitronensäure gemessen werden, die nach 8 h vollständig abgebaut sind.

4.3.2 Diskussion (Zitronensäure)

Durch die Zugabe von Zitronensäure zum Klärschlamm sollte, wie in der Literatur beschrieben, eine Verbesserung der Brennstoffeigenschaften erreicht werden. Aus den Messergebnissen der HTC-Kohlen lässt sich entnehmen, dass durch die Zitronensäure keine katalytischen Effekte beobachtet werden können. Dementsprechend sind die wichtigen Parameter wie Brennwert und Aschegehalt unverändert. Im Abwasser hingegen können Veränderungen der Zusammensetzung beobachtet werden. So bleibt der CSB über längere Reaktionszeiten stabil bei hohen Konzentrationen; dies erschwert die Entsorgung dieser Abwässer. Außerdem konnte über HPLC-Messungen ein Abbau von Zitronensäure unter den hydrothermalen Bedingungen festgestellt werden. Aus der Versuchsreihe mit Zitronensäure kann verdeutlicht werden, dass von einem Einsatz in der HTC von Klärschlämmen abzuraten ist, da kein Effekt auf die Kohlen erzielt wird und die Zitronensäure wie andere Komponenten über längere Reaktionszeiten mit abgebaut wird und somit als teures Edukt anzusehen ist.

4.4 Versuchsreihen mit Schwefelsäure

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Behandlung der Klärschlämme mit Schwefelsäure in der HTC beschrieben und diskutiert. Zunächst werden die Einflüsse auf die Kohle und das Abwasser beschrieben und anschließend die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Der Einsatz von Schwefelsäure an Klärschlämmen ist nicht ungewöhnlich. So wird durch die Zugabe eine Lösung des Phosphors erreicht und ein phosphorarmer Klärschlamm erzeugt. Der gelöste Phosphor kann anschließend durch Beifügen von Magnesiumoxid als Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden, was eine pflanzlich verfügbare Form von Phosphor dargestellt und als Dünger verkauft werden kann. Grundsätzlich soll die Zugabe von Schwefelsäure während der HTC diesen Prozessschritt integrieren und so einen Schritt zur Behandlung und Entsorgung des Klärschlammes einsparen. Außerdem sollte überprüft werden ob durch den stark absinkenden pH-Wert katalytische Effekte oder Verbesserungen der Brennstoffeigenschaften erreicht werden können.

Zur Einheitlichkeit wurden die Versuche mit TS-Gehalten von 12,5 % durchgeführt und die Schwefelsäuremengen zwischen 1 – 10 wt. % variiert. Dabei wurden die typischen Temperaturen von 180 – 240 °C und Reaktionszeiten von 2 – 8 h eingestellt. Als Einsatzmaterial wurde, wie zuvor, ein entwässerter Faulschlamm der SE|BS mit einem TS-Gehalt von 23,9 % verwendet.

4.4.1 Analyseergebnisse (Schwefelsäure)

Durch die Zugabe von Schwefelsäure wurde versucht, wie in den vorherigen Versuchsreihen, besonders die Eigenschaften der Kohle zu beeinflussen, um eine bessere thermische Verwertung zu ermöglichen. Aus diesem Grund wurden auch hier die typischen Analysen für Kraftwerkskohlen durchgeführt. In Tabelle 12 sind die entscheidenden Versuchsergebnisse über die gesamte Versuchsreihe dargestellt.

Tabelle 12: Versuchsergebnisse der Kohle bei Schwefelsäurezugabe

Parameter	Klärschlamm	Kohle
C	28,8 %	27,8 – 29,4 %
S	1,3 %	0,8 – 2,8 %
Brennwert	14,7 [MJ/kg]	11,7 – 13,0 [MJ/kg]
Aschegehalt	29,9 %	45 – 53 %
Erweichungspunkt	1020 °C	1020 – 1100 °C
Halbkugelpunkt	1220 °C	1190 – 1240 °C
Fließpunkt	1280 °C	1220 – 1290 °C

Durch die Carbonisierung mit Schwefelsäure können, wie bei der Zitronensäure, nahezu keine Veränderungen zur Carbonisierung ohne Zusatz festgestellt werden. Deshalb wird auch hier der C-Gehalt von anfangs 28,8 % nicht stark verändert. Dies führt erneut zu einem leicht absinkenden Brennwert durch Anreichern der Asche in der Kohle. Die übliche Erhöhung des Ascheschmelzverhaltens kann bei Zugabe von Schwefelsäure nicht erreicht werden; so kommt es bei einigen Versuchen sogar zu einer Verschlechterung des Verhaltens. Der S-Gehalt lässt bei den Versuchsreihen einen Trend erkennen; daher wird, wie zu erwarten, bei hohen Zusatzmengen der Gehalt nicht wie üblich stark abgesenkt, sodass dieser auf bis über das Doppelte gesteigert werden kann.

Auf die meisten Brennstoffeigenschaften der HTC-Kohlen hat die Zugabe von Schwefelsäure keinen Einfluss. Demgemäß kann auch hier nicht von einer katalytischen Wirkung gesprochen werden. Zusätzlich können zwei negative Effekte beobachtet werden. So verhindert die Schwefelsäure die übliche Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens, was je nach Kraftwerk zu Problemen führen kann. Hinzu kommt, dass der S-Gehalt

gesteigert wird und folglich eine höhere Belastung für die Rauchgasentschwefelung bewirkt wird.

Hauptgrund für die Zugabe von Schwefelsäure war die Überführung vom Phosphor aus dem Klärschlamm in das Abwasser zur späteren Rückgewinnung. In Abbildung 50 ist der Phosphorgehalt des Abwassers bei einer Reaktionszeit von 2 h bei Temperaturen zwischen 200 – 240 °C wiedergegeben.

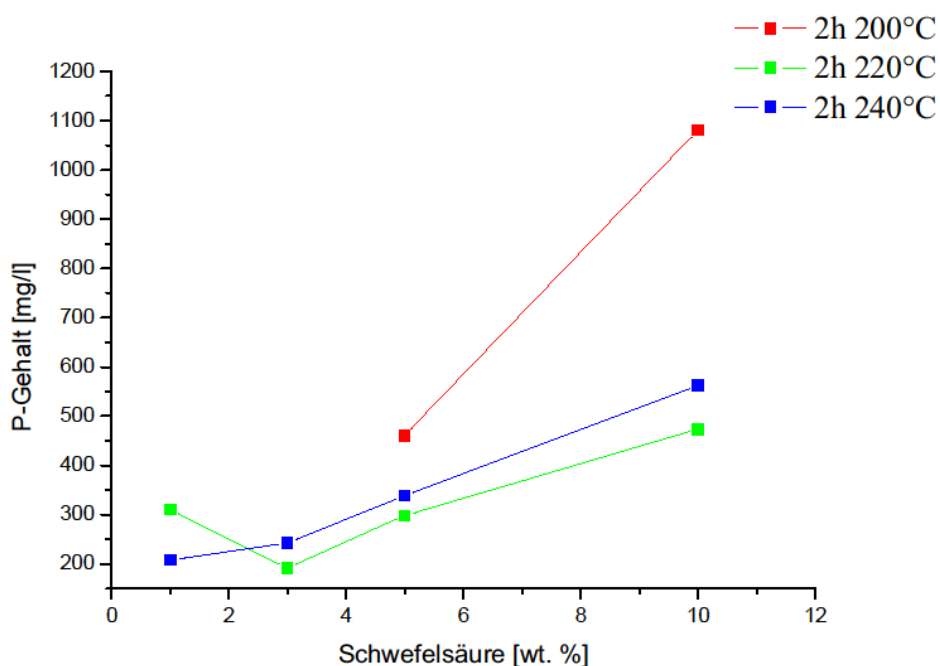


Abbildung 50: Phosphorgehalt des Abwassers bei Schwefelsäurezugabe

Eine Erhöhung der Schwefelsäuremenge führt zu einer stetigen Steigerung des Phosphorgehalts im Abwasser. Neben der Menge an Schwefelsäure hat aber auch die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf den Phosphorgehalt. Daher führt die mildere Reaktionstemperatur von 200 °C zu einer Steigerung des P-Gehalts um den Faktor 2 - 3.

Durch die Carbonisierung mit Schwefelsäure kann die gewünschte Verschiebung des Phosphors von der Kohle ins Abwasser erreicht werden. Jedoch kommt es bei Erhöhung der Säuremenge zu einem stetigen Ansteigen des P-Gehalts, sodass zu vermuten ist, dass auch in der Kohle noch Phosphor enthalten ist. Außerdem haben die Reaktionstemperaturen gravierenden Einfluss auf die Phosphormengen im Abwasser. Folglich wird bei hohen Temperaturen weniger Phosphor aus der Kohle gelöst.

Aus dem P-Gehalt im Abwasser kann vermutet werden, dass auch in der Kohle eine gewisse Menge Phosphor verbleibt. In Abbildung 51 sind die P-Gehalt der HTC-Kohlen mit Schwefelsäurezugabe für Reaktionszeiten von 2 h wiedergegeben.

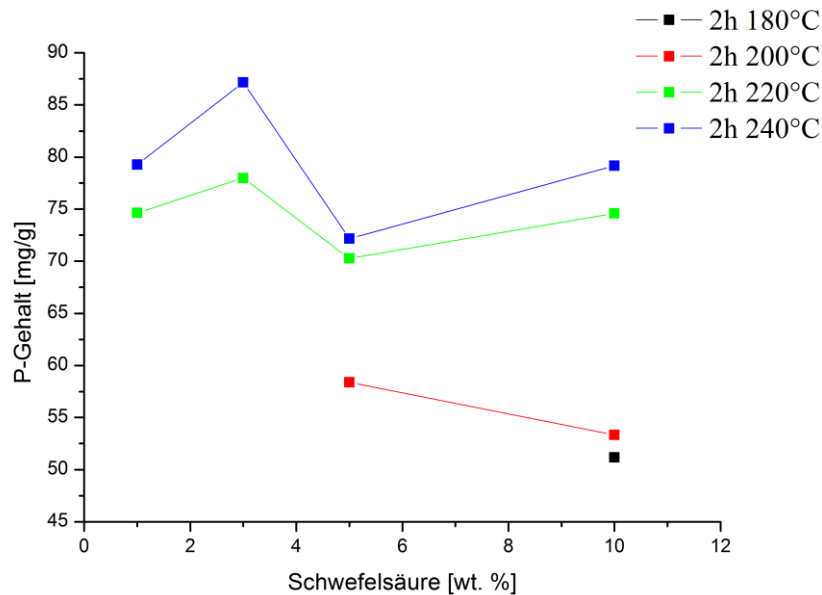


Abbildung 51: Phosphorgehalt der Kohle bei Schwefelsäurezugabe

Der P-Gehalt der Kohlen liegt je nach Reaktionstemperatur bei verschiedenen Werten. Bei Temperaturen von 220 und 240 °C liegt der Gehalt bei etwa 80 mg/kg und wird über größere Mengen an Säure nur kaum verändert. Bei Temperaturen von 180 und 200 °C sind die Mengen mit 52 – 58 mg/kg wesentlich niedriger.

Die HTC-Kohlen weisen trotz Zugabe von Schwefelsäure einen hohen Gehalt an Phosphor auf. Durch Erhöhung der Säuremenge kann der Gehalt leicht abgesenkt werden, jedoch bleibt dieser je nach Reaktionstemperatur auf ähnlichem Niveau. In den hier untersuchten Versuchsreihen kommt es infolgedessen zu einer Aufteilung des Phosphors auf die beiden Phasen, was eine Rückgewinnung erschwert. In Versuchsreihen in Kooperation mit der Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH konnte jedoch gezeigt werden, dass bei größeren Säurezugaben eine signifikante Verringerung des Phosphors auf 98 % in der Kohle erreicht wird. [20]

Neben der Verschiebung des P-Gehalts in der Kohle konnte eine Erhöhung des TS-Gehalts beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden die Versuchsreihen bei Reaktionszeiten von 2 h wiederholt, um die verbesserte Entwässerbarkeit zu verdeutlichen. In Abbildung 52 sind die TS-Gehalte der gepressten HTC-Kohlen gezeigt.

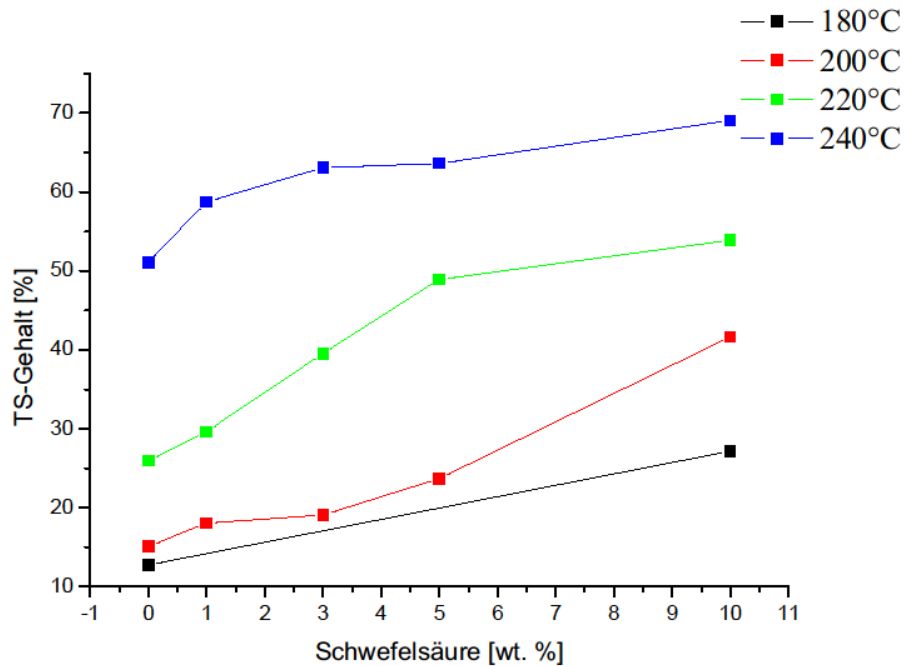


Abbildung 52: TS-Gehalt der gepressten Kohlen bei Schwefelsäurezugabe

Wie bereits aus Abbildung 28 zu erkennen war, wird je nach Reaktionstemperatur ohne Schwefelsäure eine gewisse Entwässerbarkeit des Kohleslurrys erreicht. Deshalb steigt der TS-Gehalt bei 2 h und 240 °C schon ohne Schwefelsäure auf über 50 %. Durch die Schwefelsäure kann selbst bei diesen kurzen Reaktionszeiten eine wesentliche Steigerung des TS-Gehalts erreicht werden. So kann bei 240 °C und 10 wt. % Schwefelsäure ein TS-Gehalt von über 65 % erzielt werden. Die größte Erhöhung ist bei 220 °C; dort kann der Wert von anfangs 26 % auf über das Doppelte von 53 % erhöht werden. Für Temperaturen von 180 und 200 °C kann ein ähnlicher Trend beobachtet werden, jedoch liegen die TS-Gehalt noch unter 50 %.

Durch die Zugabe von Schwefelsäure im HTC-Prozess kann die übliche TS-Gehalterhöhung wesentlich bescheinigt werden. So wird die schlammige Struktur durch den niedrigen pH-Wert während der Reaktion besser aufgebrochen. Dies führt zu einer Kohle, die nicht nur besser entwässerbar ist, sondern auch durch die Aufspaltung der Struktur besser zu einem Pulver gemahlen werden kann.

4.4.2 Diskussion (Schwefelsäure)

Durch Variation der Schwefelsäurekonzentration in der HTC von Klärschlämmen sollte untersucht werden, welchen Einfluss diese auf die entstehenden Kohlen hat. Ebenso war das Ziel, wie bei gängigen Phosphorrückgewinnungsprozessen, den Phosphor zu lösen, um eine spätere Fällung als Phosphat zu ermöglichen. Außerdem wurde gehofft, dass zusätzlich für die Verbrennung wichtige Parameter wie Brennwert und Aschegehalt verbessert werden können.

Wie bei dem Zusatz von Zitronensäure können durch die Zugabe von Schwefelsäure die Eigenschaften wie Brennwert und Aschegehalt nicht positiv beeinflusst werden. Deshalb kann auch keine Kohlenstoffanreicherung erzielt werden. Im Gegensatz dazu lagert sich der in der Schwefelsäure enthaltene Schwefel an der Kohle ab und erhöht somit den S-Gehalt. Dies würde bei einem Einbringen solcher Kohlen in ein Kraftwerk für eine größere Belastung der Abgasreinigung führen. Außerdem kann die übliche Erhöhung des Ascheschmelzverhalten bei Reaktionen mit Schwefelsäure nicht erhalten werden, was je nach Kraftwerk zu einem falschen Verhalten im Kraftwerk führen kann und die Kohle für diesen Einsatz unbrauchbar machen kann. Neben diesen negativen Effekten auf die Kohle können zwei wichtige Faktoren an der Kohle verbessert werden. Die Erkenntnis zur Lösung des Phosphors mit Schwefelsäure konnte auch bei HTC umgesetzt werden. Dabei kann der P-Gehalt in der Kohle durch Zugabe hoher Säuremengen um bis zu 98 % verringert werden. Aus solch einem Abwasser wäre es möglich, eine hohe Phosphorrückgewinnungsrate zu erzielen. Außerdem kann die Entwässerbarkeit durch die Schwefelsäure weiter gesteigert werden. Dementsprechend können unter deutlich milderen Versuchsbedingungen TS-Gehalte von über 65 % erreicht werden; dies führt zu einem hohen Energieeinsparungspotenzial.

4.5 Carbonisierung von Überschussschlamm

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Behandlung von Überschussschlämmen mit Hilfe der HTC beschrieben und diskutiert. Dabei wird zunächst auf die gebildeten Kohlen und das erhaltene Abwasser eingegangen und anschließend die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Wie bereits im Theorieteil genau geschildert wurde, werden Überschussschlämme oftmals mit in den Faulturn gegeben. Doch aufgrund ihres relativ geringen Gasbildungspotenzials wird stetig nach besseren Verwertungswegen für diesen Abfallstoff gesucht. Ein möglicher Ansatz könnte hier die HTC sein. Die Idee dabei ist, dass durch die HTC drei verschiedene Effekte auftreten können. So soll wie bei den Versuchsreihen mit Faulschlamm die Entwässerbarkeit verbessert werden, sodass die erhaltende Kohle transportwürdiger ist und energie günstiger verbrannt werden kann. Außerdem enthält der Überschussschlamm mehr organische Komponenten als der Faulschlamm, sodass erwartet wird, dass die übliche Steigerung des Brennwertes erreicht werden kann. Durch die Abspaltung organischer Komponenten ins Abwasser sollen zusätzlich biologisch abbaubare Verbindungen entstehen, die das Gasbildungspotenzial steigern könnten.

Überschussschlämme sind schwer zu entwässern, sodass die Ausgangssubstanz, ein eingedickter Überschussschlamm der SE|BS, bereits einen TS-Gehalt von nur 13,1 % aufwies. Der TS-Gehalt wurde in der Versuchsreihe beibehalten und die Temperaturen zwischen 180 – 240 °C für 4 – 12 h carbonisiert. Für die Versuchsreihe bei 220 °C konnte keine homogene Durchmischung des Überschussschlammes gesorgt werden, sodass diese Ergebnisse verworfen werden mussten. Außerdem konnte bei dem Versuch „4 h bei 180 °C“ keine gute Phasentrennung erzielt werden, was auch hier zu einer Verwertung der Versuchsergebnisse führte.

4.5.1 Feststoffanalyse (Überschussschlamm)

Das Durchlaufen der Kläranlage führt auch bei den Überschussschlämmen zu prozessbedingten hohen Aschegehalten. Abbildung 53 gibt den Aschegehalt des Schlammes und der HTC-Kohlen in % wieder.

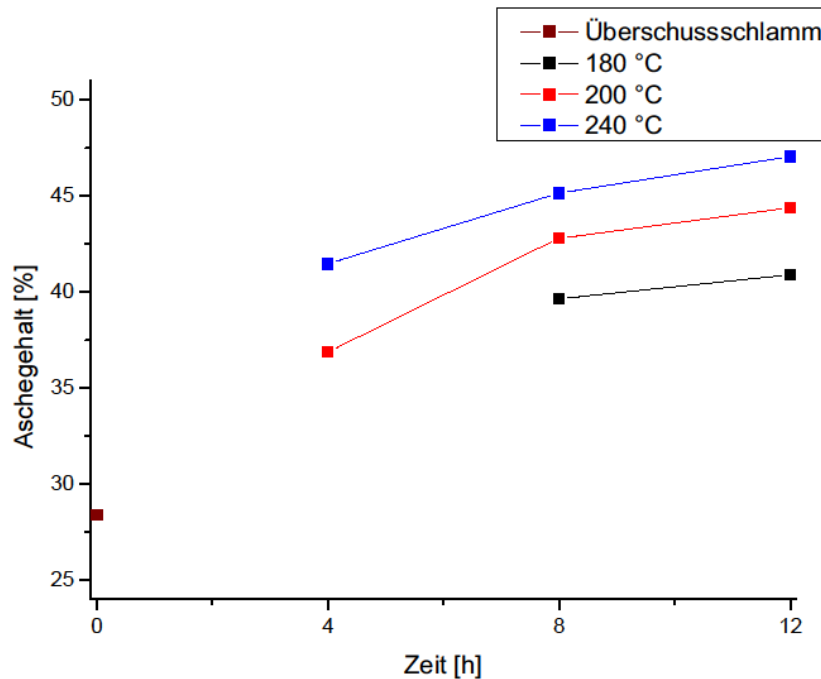


Abbildung 53: Aschegehalt der Überschussschlammkohlen

Bereits in den vorherigen Versuchsreihen konnte festgestellt werden, dass es durch die Carbonisierung von Faulschlämmen zu einer Anreicherung der Asche kommt. Bei Überschussschlämmen ergibt sich ein ähnliches Bild, da dieser bereits einen Aschegehalt von 28 % besitzt. Alle carbonisierten Kohlen liegen mit ihrem Gehalt über diesem Wert in einem Bereich zwischen 37 – 47 %. Auch der Trend der Faulschlämme lässt sich in dieser Versuchsreihe erkennen, da der anorganische Anteil durch längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen weiter steigt.

Im Vergleich ergibt sich für die Überschussschlämme ein ähnliches Bild wie bei den Faulschlämmen. Werden jedoch die absoluten Werte betrachtet, ist der Gehalt bei den Überschussschlämmen um etwa 10 % niedriger. Selbst bei den härtesten Versuchsbedingungen bleibt der Aschegehalt unter 50 %, was bei der Carbonisierung von Faulschlämmen nur bei milden Reaktionsbedingungen der Fall ist. Aus diesem Grund ist der negative Effekt auf den Brennwert geringer ausgeprägt. Auch bei diesen Versuchen wird das Ascheschmelzverhalten durch die Carbonisierung positiv beeinflusst; daher

steigt der Erweichungspunkt von 1000 auf 1130 °C, der Halbkugelpunkt von 1230 auf 1240 °C und der Fließpunkt von 1300 auf 1380 °C.

Die steigenden Aschegehalte und das verbesserte Ascheschmelzverhalten deuten auf eine ähnliche Nährstoffverteilung P, K, Mg und Ca wie bei HTC-Kohlen aus Faulschlamm hin. In Tabelle 13 sind die gemessenen Konzentrationen der HTC-Kohle aus Überschussschlamm im Vergleich zum Überschussschlamm in mg/g aufgeführt.

Tabelle 13: Nährstoffe der Überschussschlammkohlen

Element	Überschussschlamm	HTC-Kohle
P [mg/g]	57,4	66,4 – 88,1
K [mg/g]	16,8	3,6 – 6,0
Mg [mg/g]	8,5	11,7 – 16,4
Ca [mg/g]	21,3	33,1 – 36,3

Auch beim Überschussschlamm kommt es zu einer Anreicherung von P, Mg und Ca. Aus diesem Grund kommt es auch bei den Überschussschlämmen über längere Reaktionszeiten zu höheren Konzentrationen. Als Unterschied ist dabei zu sehen, dass die Anfangskonzentrationen bei allen Versuchen überschritten werden; dies war beim Faulschlamm nur beim Ca-Gehalt der Fall. Der K-Gehalt wird durch die Carbonisierung, wie zu vermuten war, reduziert.

Im Allgemeinen kann festgestellt werden, dass durch die HTC Elemente wie P, Mg und Ca in der Kohle angereichert werden, wenn keine Zusatzstoffe wie Schwefelsäure verwendet wird. Deshalb kann generell meist von einer Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens ausgegangen werden.

In Abbildung 54 ist der Brennwert des Überschussschlammes sowie der HTC-Kohlen in kJ/kg wiedergegeben.

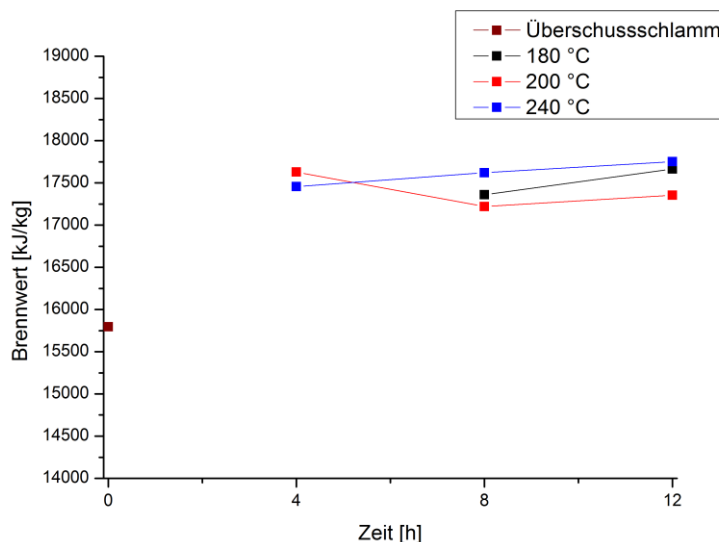


Abbildung 54: Brennwert der Überschussschlammkohlen

Der Brennwert des unbehandelten Überschussschlammes liegt bei 15,8 MJ/kg. Alle Brennwerte der HTC-Kohlen liegen über diesem Wert in einem Bereich von 17,2 – 17,7 MJ/kg. So kann durch die Carbonisierung eine Steigerung des Brennwertes von etwa 10 % erreicht werden, wobei Temperatur und Zeit keinen weiteren Trend zu höheren oder niedrigeren Werten erkennen lassen. Dementsprechend wird auch die elementare Zusammensetzung günstig beeinflusst, was bei Überschussschlämmen zu einer Steigerung des C-Gehalts von 36,7 auf ~37,7 % führt.

Bei der hydrothermalen Behandlung von Überschussschlämmen kann somit von einer Carbonisierung (C-Anreicherung) gesprochen werden. Begründet ist dies durch den niedrigeren Aschegehalt dieser Schlämme von 28 %. Daher kommt es auch in diesen Versuchsreihen zu einer Anreicherung der Asche, jedoch wirkt sich der erzielte Carbonisierungseffekt stärker auf den Brennwert aus; dies lässt den Brennwert leicht ansteigen.

Durch die HTC soll nicht nur der Brennwert gesteigert werden, sondern auch die Stabilität der erhaltenen Brennstoffe, um frühzeitiges Zünden der Kohlen zu vermeiden. Einen Hinweis hierauf liefern die flüchtigen Bestandteile. Da die Asche nicht zu den flüchtigen Bestandteilen gehört, wird diese in Abbildung 55 herausgerechnet.

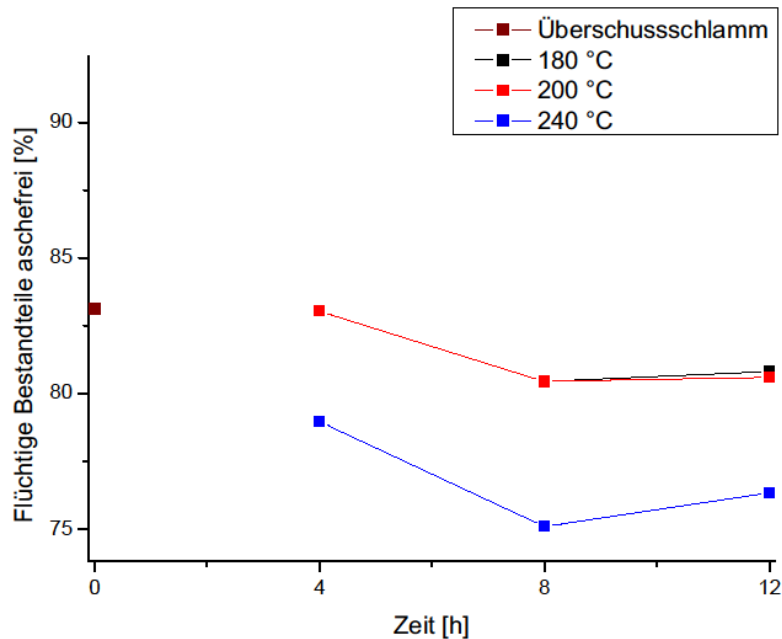


Abbildung 55: Flüchtige Bestandteile aschefrei für Überschussschlammkohlen

Der Überschussschlamm hat einen Gehalt von 83 % flüchtiger Bestandteile im aschefreien Zustand. Die HTC-Kohlen liegen unter diesem Wert im Bereich zwischen 75 – 83 %. Am stärksten sinkt der Gehalt bei der Versuchsreihe mit 240 °C auf zwischen 75 – 79 %, wo hingegen der Wertebereich bei Temperaturen von 180 und 200 °C zwischen 80 – 83 % nur leicht absinkt.

Durch die HTC kommt es zu einer Stabilisierung der organischen Substanz, die in der Kohle verbleibt. Diese meist aromatischen Strukturen sind thermisch stabiler und werden nicht mehr als Teil der flüchtigen Bestandteile erfasst. Jedoch ist das Absinken der flüchtigen Bestandteile nicht stark genug ausgeprägt, sodass selbst bei einer Behandlung über 12 h bei 240 °C ein hoher Gehalt von >75 % erhalten wird. Die über HTC erzeugten Kohlen enthalten somit eine Vielzahl an kleineren Verbindungen/Polymere, sodass deren Zündeigenschaften durch die Behandlung nur leicht verbessert werden.

Wie bei den Faulschlämmen soll auch bei den Überschussschlämmen der TS-Gehalt durch die HTC gesteigert werden. Der verwendete Überschussschlamm war bereits optimal entwässert worden und wies weiterhin einen Wassergehalt von 87 % auf. In Abbildung 56 sind die TS-Gehalte der Kohlepresslinge aus den HTC-Versuchen mit Überschussschlamm gezeigt.

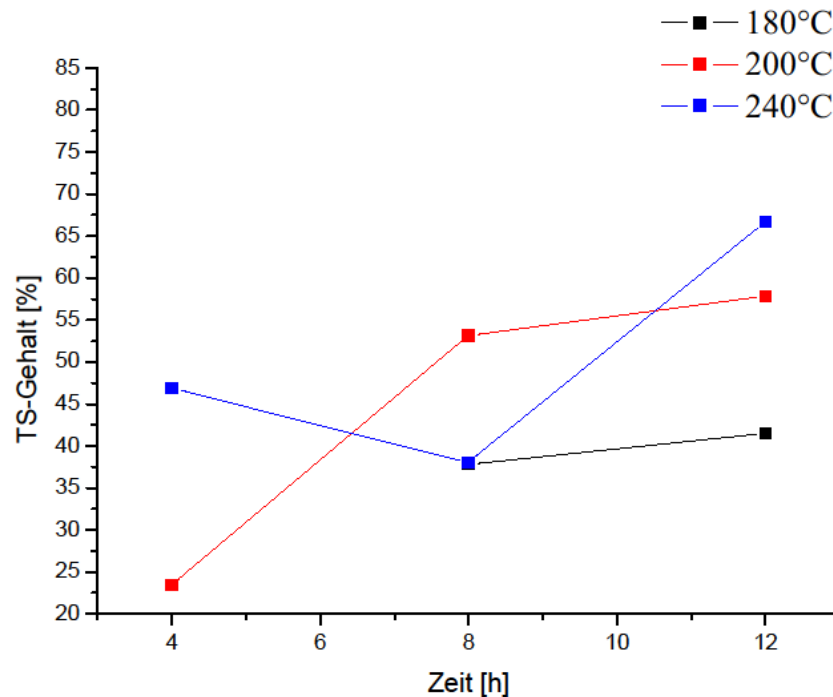


Abbildung 56: TS-Gehalt der Überschussschlammkohlen

Auch durch die HTC von Überschussschlämmen kann der TS-Gehalt stark angehoben werden. Von anfänglichen 13,1 % steigen die Werte auf 24 – 70 %, je nach Prozessbedingungen. So führen generell längere und höhere Prozessparameter auch hier zu einer Steigerung des TS-Gehalts. Ausnahme ist bei diesen Versuchen der Kohlepressling bei 8 h und 240 °C, der nicht wie erwartet über dem bei 200 °C liegt. Bei diesem Versuch entstanden sehr feine Kohlepartikel, sodass der Filter verstopfte und die Entwässerung nicht optimal durchgeführt werden konnte.

Besonders harte und lange Bedingungen führen bei der HTC von Überschussschlämmen zu guten TS-Gehalten. Die hier verwendete hydraulische Filterpresse ist für diese Kohlen jedoch nicht ganz optimal. Somit ist zu vermuten, dass durch den Einsatz anderer Entwässerungstechniken wie beispielweise von Zentrifugen, der TS-Gehalt noch weiter gesteigert werden kann. Trotz des nicht ganz optimalen Versuchsaufbaus kann durch die HTC der TS-Gehalt auf den über 5-fachen Wert gesteigert werden, sodass ein Abfallstoff erhalten wird, der wesentlich besser zu transportieren und verbrennen ist.

4.5.2 Abwasseranalyse (Überschussschlamm)

Die HTC von Überschussschlämmen hat einen starken Einfluss auf die entstehende Kohle und damit auch auf das entstehende Abwasser. Aus diesem Grund wurden auch hier die für die Entsorgung wichtigen Parameter wie CSB, BSB₅ usw. gemessen.

Bereits optisch konnte an den Abwässern dieser Versuchsreihe eine höhere organische Belastung aufgrund der sehr schwarzen Lösung festgestellt werden. Diese starke Verfärbung lässt deshalb eine Erhöhung des CSB vermuten. In Abbildung 57 ist der CSB der Abwässer in mg/l dargestellt.

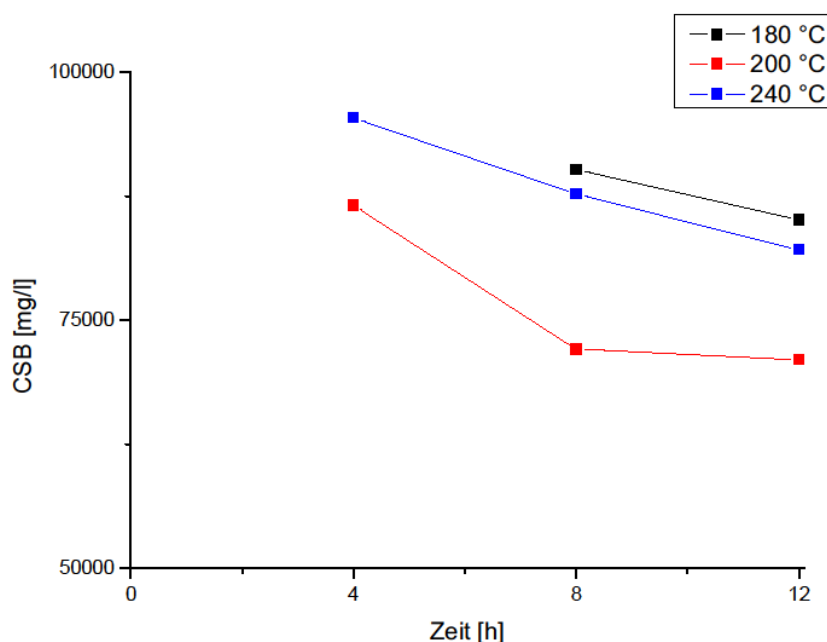


Abbildung 57: CSB bei Überschussschlämmen

Auch bei dem Überschussschlamm lässt sich ein Trend beim CSB ausmachen. So ergibt sich bei allen Reaktionstemperaturen über die Reaktionszeit ein klarer Trend zu kleinen CSB-Werten. Jedoch liegen die Werte der Versuche bei 200 °C nicht zwischen den Versuchen bei 180 und 240 °C. Im Vergleich zu den vorherigen Versuchsreihen mit Faulschlamm kann jedoch festgestellt werden, dass die CSB-Werte im Allgemeinen um etwa den 3-fachen Wert von etwa 30000 mg/l auf etwa 90000 mg/l ansteigen.

In der Analyse der Kohle konnte ein wesentlicher Unterschied zu den Kohlen aus Faulschlämmen beobachtet werden, da der Überschussschlamm einen größeren organischen Anteil aufweist. Dieser Umstand wirkt sich auch auf den CSB-Wert aus, sodass hier die

3-fache Menge an organischen Stoffen ins Abwasser übergeht. Die durch die Hydrolyse aufgeschlossenen Verbindungen werden über längere Reaktionszeiten durch Decarboxylierungen und Polymerisationen reduziert, wodurch der CSB-Wert gesenkt wird. Der CSB verbleibt dabei aber auf einem sehr hohen Niveau. Überraschend ist der höhere CSB-Wert bei 240 °C im Gegensatz zum Versuch bei 200 °C. Ein Grund für diese Erhöhung bei höherer Temperatur kann der Aufschluss von Komponenten sein, die bei 200 °C nicht aufgeschlossen werden.

Die Abbaubarkeit der stark belasteten Abwässer hängt nicht nur vom CSB, sondern auch vom BSB₅ ab. In Abbildung 58 ist der BSB₅ der Abwässer aus Überschussschlamm in mg/l dargestellt.

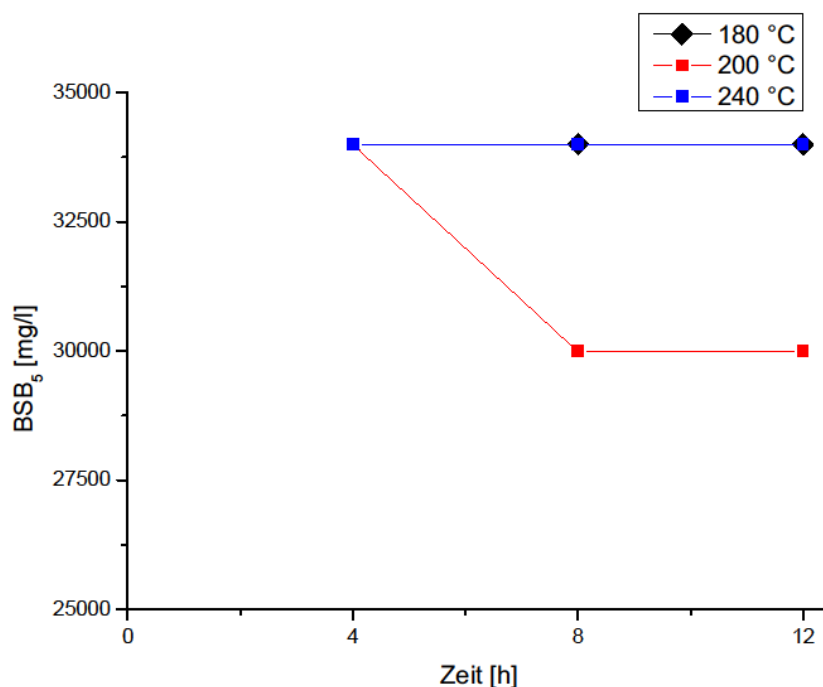


Abbildung 58: BSB₅ bei Überschussschlämmen

In Zusammenhang mit dem hohen CSB-Gehalt sind auch die BSB₅-Werte besonders hoch. So haben auch diese im Vergleich zu den Faulschlammversuchen etwa den 3-fachen Wert mit etwa 32000 mg/l. Dabei kann in den Versuchen mit Überschussschlamm nur bei einer Temperatur von 200 °C ein leichtes Absenken des BSB₅ festgestellt werden, sodass der BSB₅ bei diesen Versuchen meist stabil über die Versuchsdauer bleibt.

Das Abwasser aus der Versuchsreihe mit Überschussschlamm ist besonders stark verschmutzt, weist aber dementsprechend viele biologisch abbaubare Verbindungen auf.

So werden durch die HTC zu Beginn der Reaktion viele Komponenten frei, die über die Reaktionszeit nicht abgebaut oder nachgebildet werden, was zu einem stabilen BSB_5 führt.

Zur Abschätzung der Belastung einer Kläranlage ist auch bei diesen Abwässern das Verhältnis von CSB/BSB_5 wichtig; dies ist in Abbildung 59 aufgetragen.

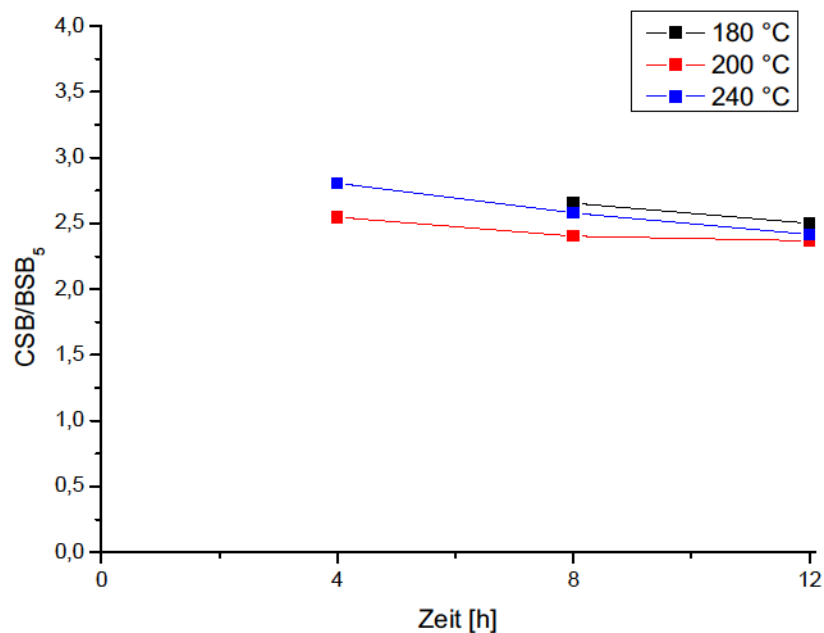


Abbildung 59: CSB/BSB_5 -Verhältnis bei Überschussschlämmen

Ähnlich wie bei den Versuchen mit Faulschlämmen kommt es bei dieser Versuchsreihe zu einem Absinken der CSB/BSB_5 -Verhältnisse über längere Reaktionszeiten. Aufgrund hoher BSB_5 Werte liegen die Verhältnisse zwischen 2,5 – 2,8, was im Vergleich zum Faulschlamm meist unter den Werten liegt. Als Grenzwert für die störungsarme Entsorgung wird oftmals ein Verhältnis von 2,5 angenommen, was bei der HTC von Überschussschlämmen nicht unterschritten werden kann.

Im Allgemeinen können durch die HTC von Überschussschlämmen viele Komponenten in das Abwasser abgespalten werden. So werden jedoch fast unabhängig von den Reaktionsbedingungen im Verhältnis gleichviele biologisch abbaubare und nicht abbaubare Verbindungen gebildet. Da das Verhältnis bei $>2,5$ liegt, müssen diese Abwässer jedoch vor der Einleitung in eine Kläranlage behandelt werden.

Bereits im Überschussschlamm findet sich eine hohe Konzentration an Phosphor. Wie bei dem Faulschlamm soll auch hier eine Verteilung zwischen den beiden Phasen (fest/flüssig) verhindert werden, um das Recycling nicht an zwei verschiedenen Stellen durchführen zu müssen. In Abbildung 60 ist der Phosphorgehalt des Abwassers in mg/l wiedergegeben.

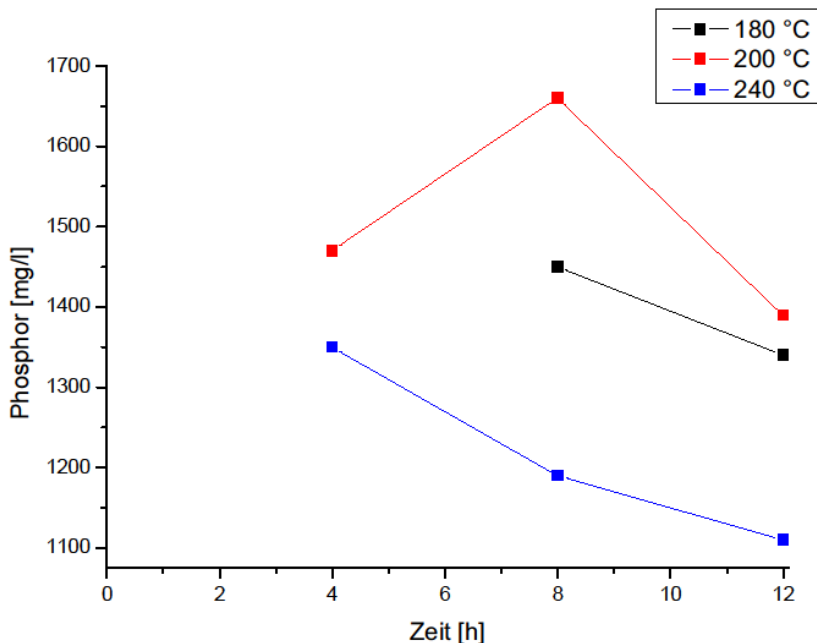


Abbildung 60: Phosphorgehalt bei Überschussschlämmen

Auch ohne Zugabe eines Zusatzstoffes wie Schwefelsäure und damit verbundener pH-Absenkung kommt es bei der HTC von Überschussschlämmen zu hohen Konzentrationen des Phosphors im Abwasser. Jedoch findet sich auch in der Kohle eine große Menge des Phosphors wieder. Über längere Reaktionszeiten wird der gelöste Phosphor wieder gebunden und findet sich mehr in der HTC-Kohle wieder.

4.5.3 Diskussion Überschussschlamm

Durch die HTC von Überschussschlämmen unter Variation der Temperatur und Zeit kann eine Kohle erzeugt werden, die in wichtigen Brennstoffeigenschaften verbessert werden kann. Zwar wird auch hier eine Anreicherung der Asche in der Kohle erzeugt, jedoch liegen die Werte im Vergleich zum Faulschlamm um etwa 10 % niedriger, was weniger schlechte Auswirkungen auf die Brennstoffeigenschaften hat. So wird auch bei diesen Versuchen das Ascheschmelzverhalten positiv zu hohen Temperaturen verschoben. Die wichtigste Änderung in den Brennstoffeigenschaften ist aber die Steigerung des Brennwertes um etwa 10 % von 15,8 auf 17,5 MJ/kg. Außerdem kann eine leichte Stabilisierung der Kohle erzielt werden, was zu einer Senkung der flüchtigen Bestandteile führt. Zusätzlich kann die Trocknung der Kohle durch die HTC vereinfacht werden; auf diese Weise kann der bereits entwässerte Überschussschlamm nach der Carbo-nisierung von 13,1 auf bis zu 70 % TS erhöht werden, wodurch eine Verbesserung der Transportierwürdigkeit und Trockenbarkeit erreicht wird.

Besonders problematisch erscheint bei den Versuchen mit Überschussschlämmen das Abwasser. So werden nicht wie üblich CSB-Werte von etwa 30000 mg/l erreicht, sondern Werte von etwa 90000 mg/l. Diese enorme Steigerung gilt auch für den BSB₅, was zu CSB/BSB₅-Verhältnissen von >2,5 führt. Somit verbirgt sich vermutlich ein großes Gasbildungspotenzial hinter dem Abwasser, da etwa 30000 mg/l biologisch abbaubar sind, jedoch können etwa 60000 mg/l nicht ohne zusätzliche Behandlungsschritte abgebaut werden. Zusätzlich könnten sich die Ablaufwerte der Kläranlage aufgrund von mangelnder Kapazität oder Vorhandensein von refraktären CSB-Bestandteilen wesentlich verschlechtern. Außerdem finden sich im Abwasser hohe Konzentrationen an Phosphor, was eine Rückgewinnung möglich macht. Dagegen enthalten die Kohlen jedoch auch einen gewissen Teil an Phosphor, sodass diese vermutlich als Verluste angenommen werden müssen.

Generell kann die HTC eine Alternative zur aktuellen Mitverwertung von Überschussschlämmen im Faulturn darstellen. Besonders die Steigerung des TS-Gehalts und des Brennwertes spielt dabei eine wichtige Rolle. Jedoch muss dafür in ökologischen, energetischen und wirtschaftlichen Bilanzen die Eignung des Verfahrens bewiesen werden. Das Abwasser muss dafür weiter kritisch betrachtet werden. Dieses stark verschmutzte Abwasser weist einen hohen Gehalt an biologisch abbaubaren Verbindungen auf, sodass

möglicherweise durch Vergärung Methan gebildet und die Belastung der Abwässer wesentlich reduziert werden kann. Alternativen hierzu können auch der photokatalytische Abbau oder die nassoxidative Behandlung der Abwässer sein, worauf im Kapitel 4.7 genauer eingegangen wird.

4.6 Schadstoffanalyse

Klärschlämme können je nach Region hohe Konzentrationen an Schadstoffen aufweisen. Aus diesem Grund sind Kläranlagenbetreiber verpflichtet in regelmäßigen Abständen deren Gehalt im Schlamm nachzuweisen um die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte nicht zu überschreiten. Besonders bei der landwirtschaftlichen Ausbringung von Klärschlamm ist es wichtig, die in den Boden eingebrachten Mengen zu kennen, um eine zu starke Belastung des Bodens und des Grundwassers zu vermeiden. Aufgrund der möglichen hohen Belastung können schon heute einige Klärschlämme nicht landwirtschaftlich ausgebracht werden, was in Zukunft weiter reglementiert werden soll. Somit geht der Trend in Zukunft immer mehr Richtung thermischer Verwertung der Klärschlämme. Aber auch hier muss gewährleistet werden, dass die organischen Schadstoffe wie PCB, AOX und PCDD vollständig abgebaut werden.

Zur Untersuchung der Schadstoffkonzentrationen wurden 3 HTC-Kohlen aus Faulschlamm erzeugt und vom externen Labor der SGS Institut Fresenius GmbH in Göttingen untersucht. Die Kohlen wurden dabei für 5 h bei 200, 220 und 240 °C erzeugt und mit dem Faulschlamm verglichen.

Neben den organischen Schadstoffen können auch anorganische Schadstoffe im Klärschlamm enthalten sein. In Tabelle 14 sind die Schwermetall- und AOX-Gehalt (adsorbierbare organische Halogene) im Vergleich zum Klärschlamm gezeigt. Unter Berücksichtigung der Düngemittelverordnung 2008 und der Abfall- und Klärschlammverordnung 1992 sind die aktuellen gesetzlichen Grenzwerte für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in der Tabelle angefügt.

Tabelle 14: Schwermetall- und AOX-Gehalt der Kohle im Vergleich zum Klärschlamm und Grenzwert

Schwermetall/AOX	Klärschlamm	200°C	220°C	240°C	Grenzwert [71]
Pb [mg/kg]	35	43	46	44	900
Cd [mg/kg]	1,1	1,4	1,6	1,3	10
Cr [mg/kg]	36	55	43	56	900
Cu [mg/kg]	240	290	320	240	800
Ni [mg/kg]	29	32	34	32	200
Zn [mg/kg]	720	880	970	770	2500
Hg [mg/kg]	0,8	0,9	0,6	0,6	8
AOX [mg/kg]	27	23	29	28	500

Die Konzentration der Schwermetalle und des AOX ist stark vom Klärschlamm abhängig. So kommt es bei der HTC oftmals zu einer Erhöhung der Konzentrationen. Diese liegen jedoch im Bereich von maximal 35 %, sodass bei einem Klärschlamm, der nahe den gesetzlichen Grenzen liegt, genauer darauf geachtet werden muss, ob durch die HTC die Grenzen überschritten werden. Bei dem hier untersuchten Klärschlamm sind die Ausgangskonzentrationen weit von den Grenzwerten entfernt, sodass diese durch die HTC nicht überschritten werden.

Polychlorierte Biphenyle (PCB) sind organische Chlorverbindungen, die für ihre giftige und krebserregende Wirkung bekannt sind. In Abbildung 61 sind die Toxizitätsäquivalente (TEQ) der 3 HTC-Kohlen im Vergleich zum Faulschlamm dargestellt.

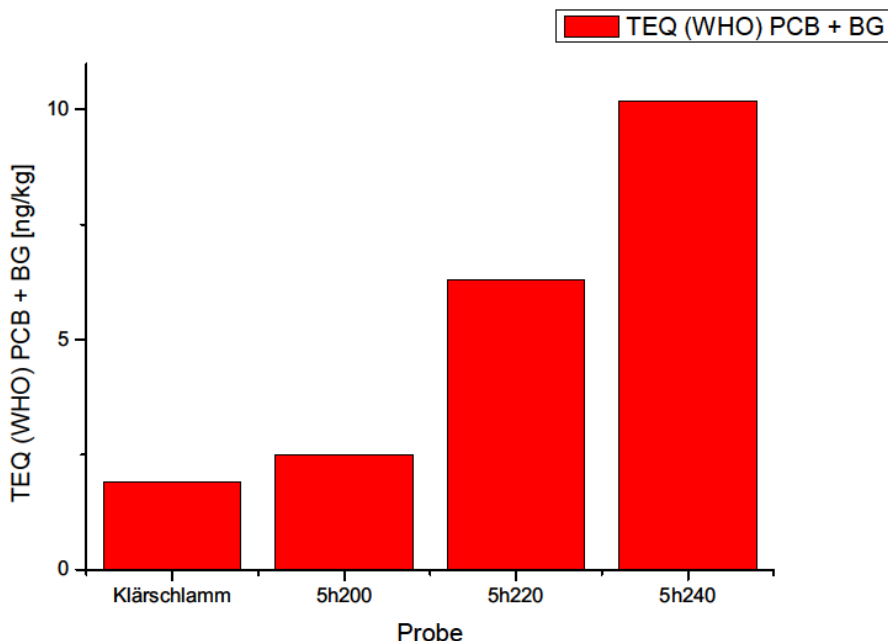


Abbildung 61: TEQ nach WHO für PCB inklusive 100 % Bestimmungsgrenze

Der Klärschlamm weist mit 1,9 ng/kg den niedrigsten TEQ-Wert auf. Wie bereits aus den IR-Aufnahmen zu vermuten ist, steigt über die hydrothermalen Bedingungen der Gehalt an aromatischen Verbindungen in der Kohle. So werden durch die HTC nicht nur mehr PCBs gebildet, sondern auch die, die besonders giftig sind und den TEQ-Wert ansteigen lassen. Jedoch liegen die einzelnen Werte noch deutlich unter dem gesetzlichen Grenzwert von 0,2 mg/kg pro PCB-Verbindung, sodass die PCBs kritisch betrachtet werden müssen, aber nicht zu Problemen bei der thermischen und landwirtschaftlichen Verwertung führen sollten.

Neben den PCBs sind auch polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) kritische Verbindungen bei der Betrachtung von Klärschlämmen. Auch die PCDD/F besitzen aufgrund der Position und Anzahl an Chloratomen eine Vielzahl an Derivaten, die unterschiedliche Toxizität aufweisen. In Abbildung 62 sind die TEQ-Werte für PCDD/F für die HTC-Kohlen im Vergleich zum Klärschlamm gezeigt.

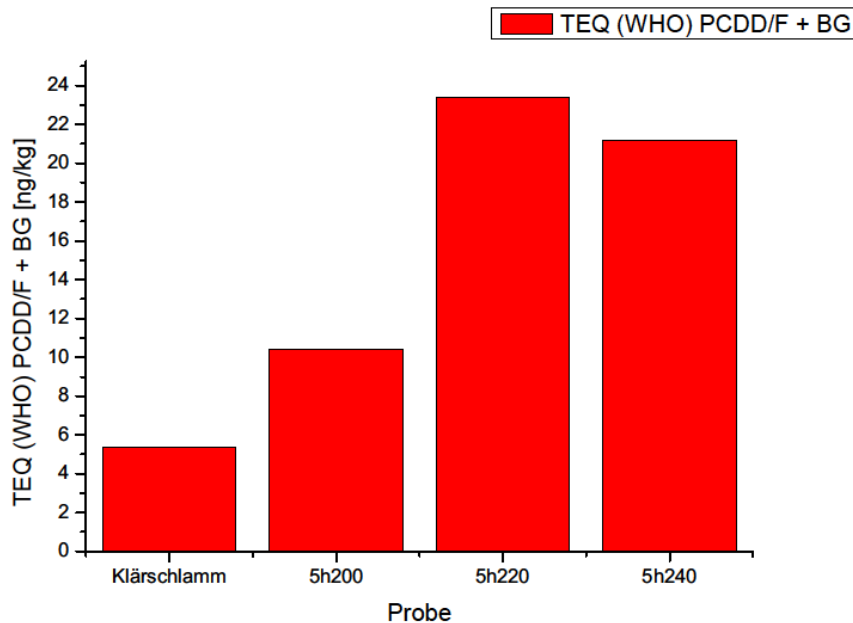


Abbildung 62: TEQ nach WHO für PCDD/F inklusive 100 % Bestimmungsgrenze

Der Summenparameter von PCDD/F darf für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen nicht über 100 ng/kg liegen. Bei den untersuchten Kohlen liegen diese Werte unter diesem Grenzwert. Dennoch wird deren TEQ-Wert von anfänglich 5,4 ng/kg auf 23,3 ng/kg gesteigert; dies entspricht einer Steigerung auf das mehr als 4-fache des ursprünglichen Werts. Bei Temperaturen von 240 °C wird der TEQ wieder leicht gesenkt, bleibt jedoch auf hohem Niveau mit 20,8 ng/kg.

Bei den hier untersuchten HTC-Kohlen sind die absoluten TEQ-Werte nicht kritisch zu bewerten. Durch die Erhöhung des Wertes auf das über 4-fache muss bei HTC-Kohle aus stärker belastenden Klärschlämmen verstärkt der PCDD/F-Gehalt beachtet werden.

Für die landwirtschaftliche Verwertung wird der Summenparameter von TEQ für PCDD/F als Grenzwert verwendet. Die Verbindungen weisen jedoch aufgrund ihres unterschiedlichen Grundgerüsts verschiedene Entwicklungen in HTC auf. In Abbildung 63 und Abbildung 64 sind der PCDD- und PCDF-Gehalt der HTC-Kohlen im Vergleich zum Klärschlamm wiedergegeben.

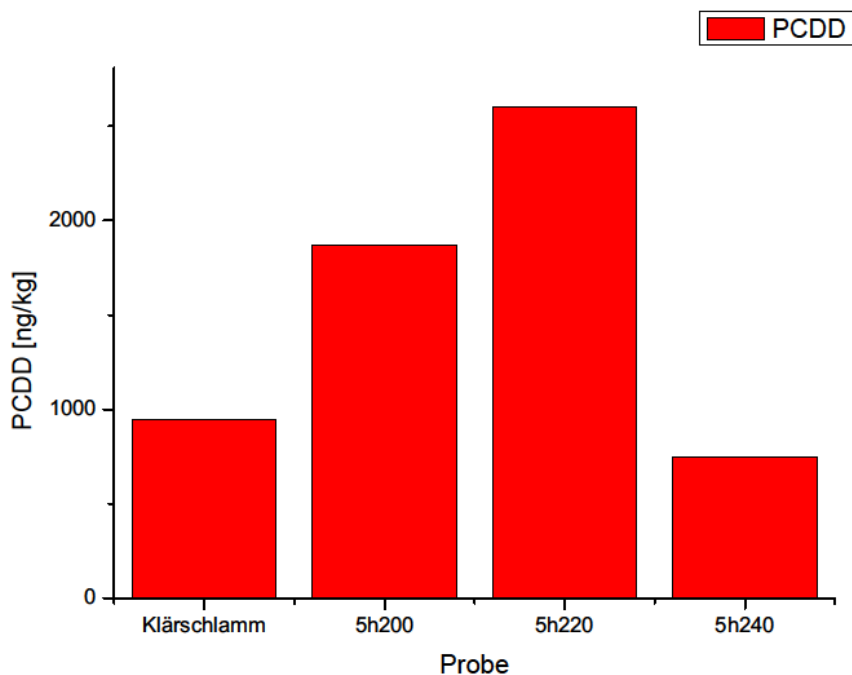


Abbildung 63: PCDD-Gehalt

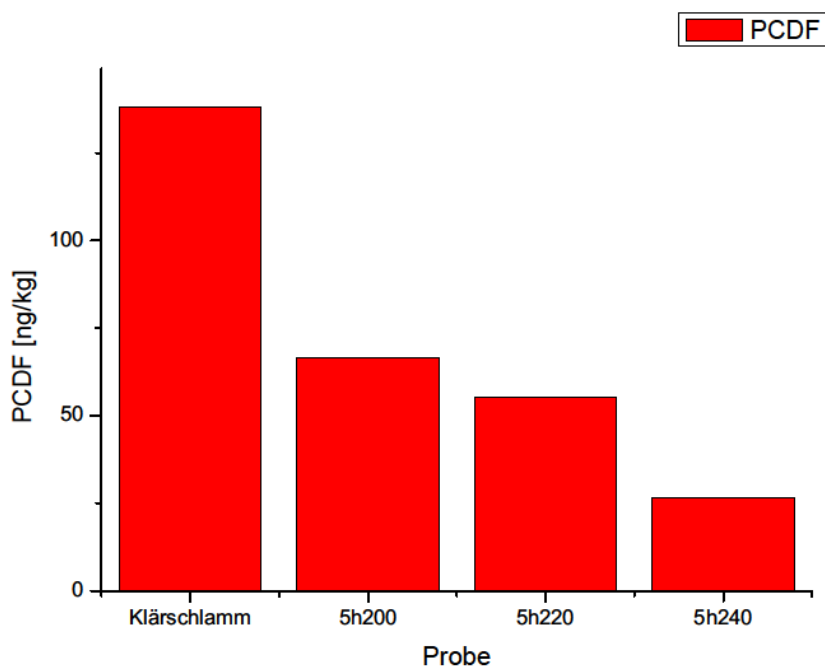


Abbildung 64: PCDF-Gehalt

Der PCDD-Gehalt weist im Vergleich zum TEQ-Wert eine sehr ähnliche Entwicklung über die Reaktionstemperatur auf. Für 200 und 220 °C steigt der PCDD-Gehalt an und sinkt bei 240 °C ab. Der Gehalt wird dabei unter den des Klärschlammes gesenkt. Der PCDF verhält sich hingegen anders als erwartet. Durch die HTC wird der Gehalt schrittweise abgesenkt, was ein Sinken von 138,0 ng/kg auf 26,5 ng/kg zur Folge hat.

Aus der einzelnen Betrachtung des PCDD und PCDF kann beobachtet werden, dass der PCDD ein Hauptgrund für die Steigerung des TEQ-Werts ist. Dabei ähneln sie sich nicht exakt, was durch verschiedene TEQ der einzelnen Verbindungen begründet werden kann. Außerdem kann erkannt werden, dass der PCDF-Gehalt eher unkritisch bei der HTC von Klärschlämmen ist. So sinkt nicht nur deren Gesamtgehalt bei höheren Reaktionstemperaturen, sondern zusätzlich auch deren Toxizität.

Zusammenfassend ergibt sich hinsichtlich der Schadstoffe der HTC-Kohlen, dass deren Belastung stark von dem eingesetzten Klärschlamm abhängig ist und je nach Stoffklasse genauer betrachtet werden muss. So können bei hohen anorganischen Belastungen des Klärschlammes Grenzwerte durch deren Anreicherung in der Kohle überschritten werden. Weiterhin zeigt sich, dass die TEQ-Werte für PCB und PCDD/F durch die HTC gesteigert werden. In den hier untersuchten Kohlen war die Konzentration maximal 23 % der Grenzwertkonzentration. Somit können diese Kohlen landwirtschaftlich weiter genutzt werden.

4.7 Abwasserbehandlung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ergänzend eine Möglichkeit zur Behandlung der HTC-Abwässer gefunden werden, da deren Entsorgung besonders bei der Klärschlammaufbereitung eine betriebswirtschaftliche Herausforderung darstellt.

Wie die Versuchsreihen mit Faulschlamm und Überschussschlamm zeigten, enthalten die Abwässer eine Vielzahl an organischen Verbindungen, was zu hohen CSB und BSB₅ führt. Um diese Verbindungen genauer zu charakterisieren, wurde eine Mischung der Prozesswässer „Variation der Temperatur & Zeit“ hergestellt und diese mit n-Pentan und Dichlormethan 3x im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die erhaltenen Extrakte wurden mit Hilfe eines Rotationsverdampfers eingengt und mit einem GC-MS analysiert. In Abbildung 65 ist das Gaschromatogramm (GC) des Dichlormethanextraktes und in Abbildung 66 das GC des n-Pentanextraktes dargestellt.

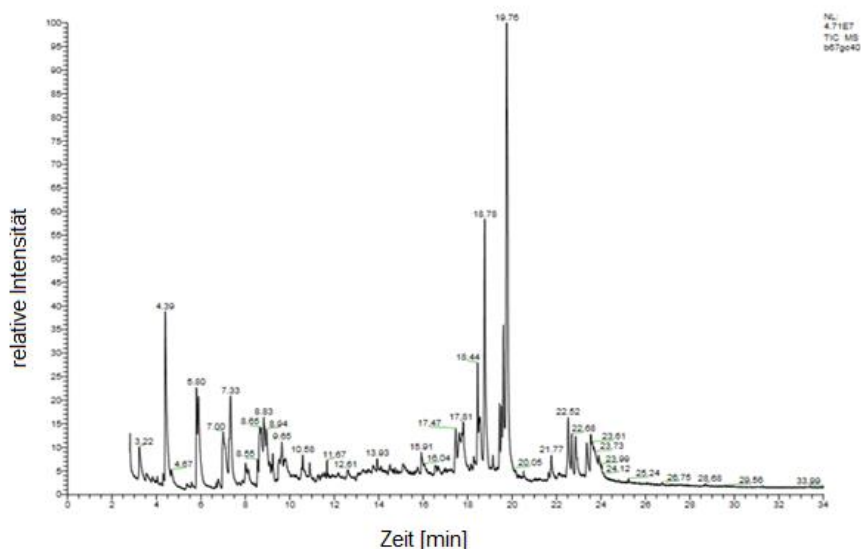


Abbildung 65: GC des Extraktes mit Dichlormethan

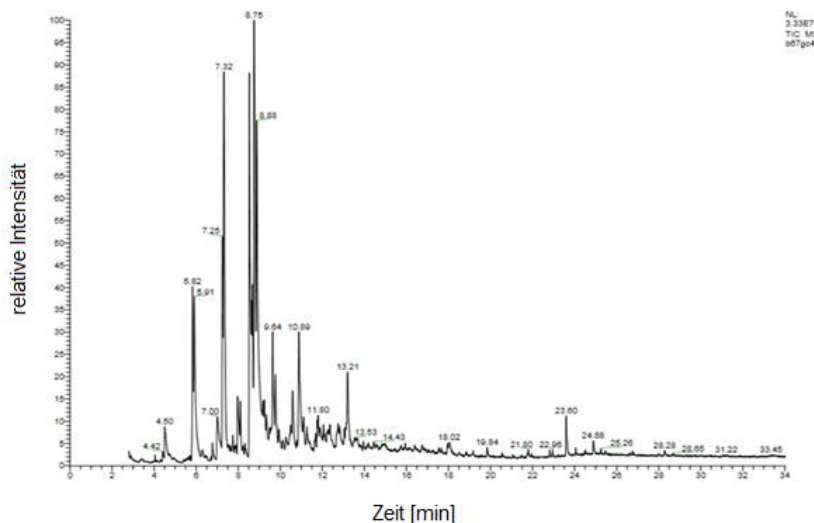


Abbildung 66: GC des Extraktes mit n-Pentan

Aus den beiden Gaschromatogrammen kann festgestellt werden, dass durch das Ausschütteln mit den beiden Lösungsmitteln verschiedene Komponenten aus dem Abwasser gelöst werden. Zum Teil finden sich jedoch auch die gleichen Peaks im GC wieder. Werden die Massenspektren der einzelnen Peaks betrachtet und mit Datenbanken verglichen, finden sich viele Pyrazine, Piperazine, Pyridine, Alkohole und Ketone (siehe Anhang). Dies erklärt zum Teil auch das starke Ansteigen des N-Gehalts in den Abwässern.

Die Bildung von Pyrazinen deutet darauf hin, dass, neben der Hydrolyse, eine Hauptreaktion der HTC die Maillardreaktion ist. [72] Diese Reaktion tritt oftmals beim Erhitzen von Nahrungsmitteln auf und ist verantwortlich für die Bildung der sogenannten Röstoffe/Röstaromen (Pyrazine). [73] So sind die Pyrazine ein wesentlicher Grund für die starke Verfärbung und den starken Geruch des Abwassers. Durch Vorhandensein von Ammonium und Kohlenhydraten kommt es, ähnlich wie bei der Bildung von Pyrazinen, zur Bildung von Piperazinen und Pyridinen. [74] Generell wird die Bildung von einer Vielzahl aromatischer Verbindungen beobachtet; meist sind die gebildeten Alkohole und Ketonen substituierte Benzolringe wie beispielsweise Phenol.

Aufgrund der großen Anzahl und deren relativ geringen einzelnen Konzentration der anfallenden Nebenprodukte können diese nicht zur Wertschöpfung beitragen. Dies führt dazu, dass für die Abwasserbehandlung Methoden gefunden werden müssen, die die im Abwasser enthaltenen Verbindungen nicht selektiv abbauen. Zwei vielversprechende

Verfahren dafür sind die Niederdrucknassoxidation und die Photokatalyse, die genauer auf die Anwendbarkeit für die HTC untersucht wurden.

4.7.1 Niederdrucknassoxidation

Um die Anwendung der HTC in Kläranlagen zu ermöglichen, ist die Vorbehandlung des HTC-Abwassers nötig. Ein Verfahrensansatz ist es die Niederdrucknassoxidation vor der Einleitung in die Kläranlage durchzuführen, um das CSB/BSB₅-Verhältnis optimal zu beeinflussen.

Für den experimentellen Teil der Versuche zur Niederdrucknassoxidation sind 24 verschiedene Proben mit dem homogenen Katalysator Eisensulfat und 8 mit heterogenen Katalysatoren erzeugt worden. Zum einen wurde die Temperatur zwischen 120 – 180 °C variiert und zum anderen die Eisensulfatmenge zwischen 25 – 100 mmol/l eingestellt. Zur Überprüfung, ob auch ohne Katalysator Reaktionen stattfinden, wurden auch 2 Versuche ohne Katalysator durchgeführt.

Bereits an der Optik der behandelten Abwässer kann ein Effekt beobachtet werden. In Abbildung 67 ist das unbehandelte Abwasser im Vergleich zu den behandelten Abwässern für 2 h bei 160 °C mit verschiedenen Eisensulfatkonzentrationen abgebildet.

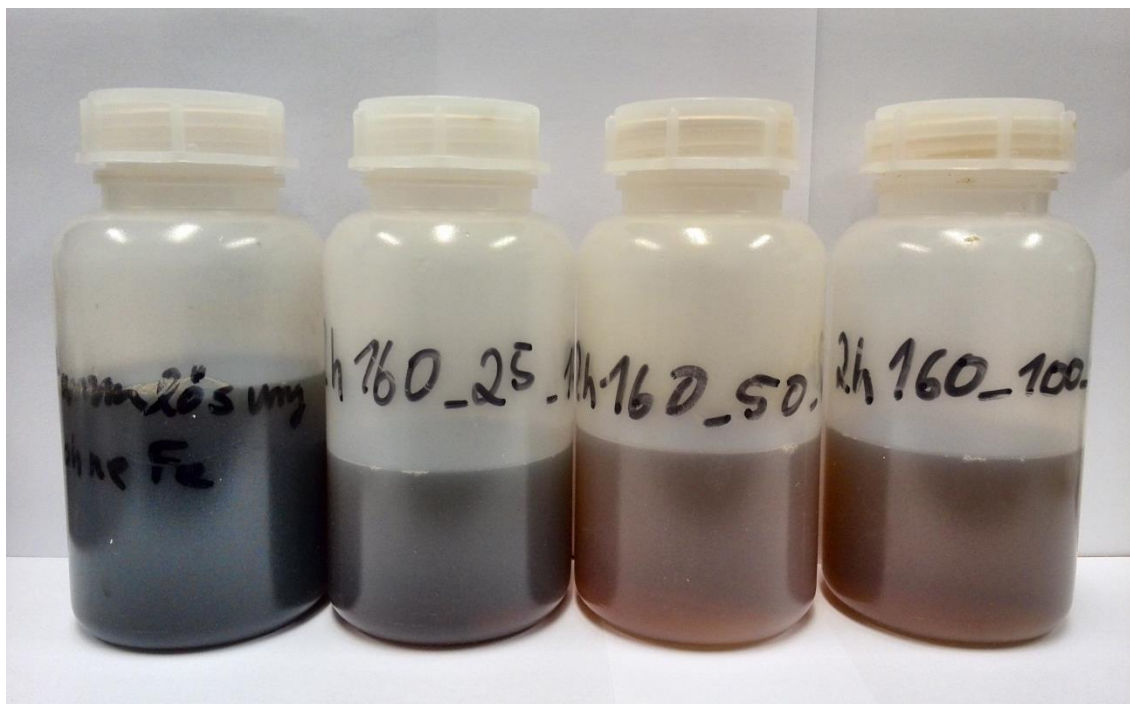


Abbildung 67: Vergleich unbehandeltes Abwasser zu nassoxidativ behandelten Abwässern für 2 h bei 160 °C (Eisensulfatkonzentration 25, 50 und 100 mmol/l)

Trotz der Verdünnung des Abwassers von 1:3 mit dest. Wasser ist die Stammlösung schwarz und undurchsichtig. Je mehr Eisensulfat in der Niederdrucknassoxidation eingesetzt wird, desto brauner und klarer wird die Lösung, sodass die Lösung bei 50 und 100 mM trotz noch starker Verfärbung lichtdurchlässig ist.

Durch die visuelle Betrachtung kann bereits schnell abgeschätzt werden, bei welchen Versuchsparametern besonders starke Effekt durch die nassoxidative Behandlung erreicht werden. So werden bereits die erhaltenen Prozesswässer bei 120 und 140 °C brauner und klarer, jedoch wird besonders bei 160 °C und 180 °C eine starke Veränderung beobachtet. Aber auch die Prozessdauer hat einen Einfluss, sodass die Versuche für 2 h leicht klarer sind als die bei einer Behandlungszeit von 1 h.

Wichtiger als die visuelle Veränderung der Proben ist die Veränderung der für die Einleitung wichtigen Parameter wie CSB und BSB₅. In Abbildung 68 ist der CSB der Versuche mit dem homogenen Katalysator gezeigt.

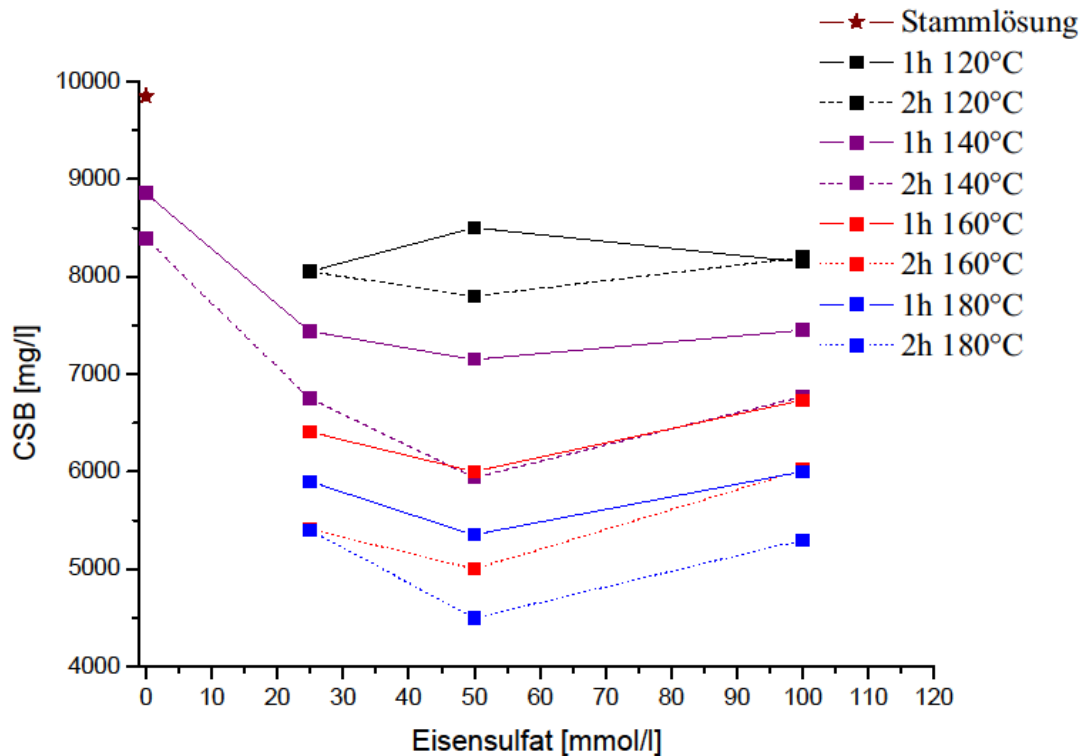


Abbildung 68: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf den CSB-Wert

Durch die Niederdrucknassoxidation kann der CSB gesenkt werden. Dementsprechend liegen alle untersuchten Lösungen unter dem der Stammlösung, die einen Wert von 9800 mg/l aufweist. So wird der CSB selbst ohne das Vorhandensein eines Katalysators durch die Temperatur und das Einblasen von Sauerstoff gesenkt. Diese Werte liegen aber über den CSB-Werten der Lösungen, die mit einem Eisensulfat behandelt wurden (Ausnahme ist dabei der Versuch 1 h 120 °C 50 mM Eisensulfat). Bezüglich der Temperaturen, Reaktionszeit und Katalysatormenge können aus den Versuchsdurchgängen Tendenzen im CSB-Gehalt erkannt werden. Durch Steigerung der Temperatur wird auch der CSB abgesenkt, sodass der CSB um bis zu 50 % gesenkt wird. Durch längere Versuchsdauern kann der CSB zusätzlich reduziert werden. Dabei ist jedoch das Abfallen nach 1 h prozentual stärker als der weitere Abfall zwischen 1 – 2 h, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Reaktion bei Reaktionszeiten über 2 h nur noch leichte Veränderungen des CSBs aufweisen. Interessant ist der Trend über die Konzentration des Eisensulfats. Durch kleine Mengen Eisensulfat (25 mM) kann der CSB bereits stark abgesenkt werden. Bei 50 mM Konzentration ergibt sich der minimale CSB-Wert, da bei 100 mM Konzentration die CSB-Werte wieder leicht steigen.

Wie zu erwarten können im Abwasser enthaltene, biologisch schwer abbaubare Komponenten durch die Niederdrucknassoxidation oxidiert und der CSB deutlich gesenkt werden. Jedoch kann dabei im besten Fall der Bedarf nur um etwa 50 % gesenkt werden. In Bezug auf den CSB-Gehalt der Abwässer scheint eine 50 mM Lösung den optimalen Abbau zu gewährleisten. Das Ansteigen des CSB mit höheren Eisenkonzentrationen ist damit zu erklären, dass teilweise auch anorganische Verbindungen mit dem CSB bestimmt werden. Durch Redoxreaktion von Fe(II)-Ionen mit Kaliumdichromat wird der CSB formal gesteigert, obwohl dies keine organische Verbindung ist.

Für die Entsorgung des Abwassers in einer Kläranlage sind neben dem CSB auch der BSB₅ sowie das Verhältnis CSB/BSB₅ (biochemischer Abbaugrad) wichtige Kriterien. In Abbildung 69 ist der BSB₅ der Versuche mit dem homogenen Katalysator gezeigt.

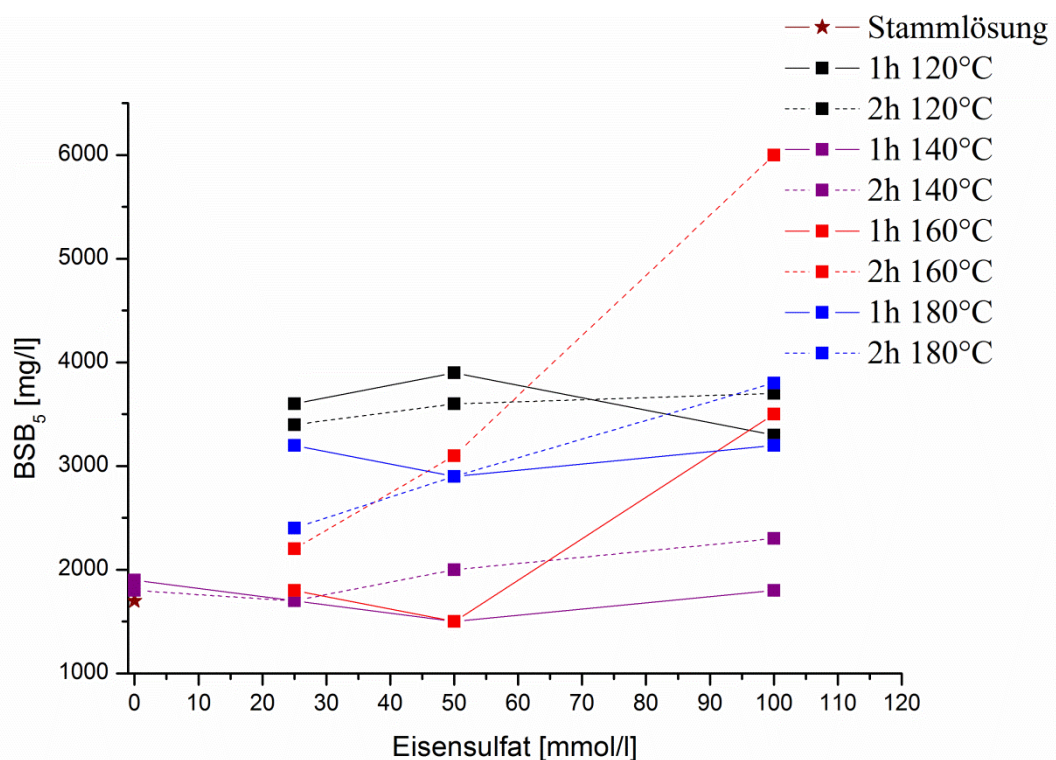


Abbildung 69: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf den BSB₅-Wert

Im Gegensatz zum CSB kann durch die Niederdrucknassoxidation der BSB₅ gesteigert werden. So liegen alle untersuchten Lösungen über dem Gehalt der Stammlösung, die einen Wert von 1700 mg/l aufweist. Selbst in den Versuchen ohne Katalysator kann der BSB₅ durch die Behandlung leicht gesteigert werden. Als Tendenz kann ausgemacht werden, dass durch höhere Eisenkonzentrationen während der Reaktion mehr biologisch

abbaubare Verbindungen gebildet werden. Besonders herausstechend ist das Ergebnis für den Versuch „2 h bei 160 °C mit 100 mM Lösung“. In diesem Versuch wird der BSB₅ um 350 % auf 6000 mg/l gesteigert, was in etwa dem CSB des Versuches entspricht.

Durch die Niederdrucknassoxidation können die organischen Verbindungen des Abwassers gut aufoxidiert werden. Die Verbindungen werden dabei nicht komplett zu CO₂ oxidiert, sondern sind besser abbaubar oder weniger toxisch für die Bakterien. Dabei wird vermutet, dass durch die Oxidation Alkohole und Carbonsäuren gebildet werden, die aufgrund ihrer natürlichen Präsenz gut abgebaut werden können. Anders als in Bezug auf den CSB, empfiehlt sich für den BSB₅ eine Eisenkonzentration von 100 mM. Eine Steigerung der Temperatur hat beim BSB₅ nicht nur positive Effekte, sodass gebildete abbaubare Verbindungen bei 180 °C weiter oxidiert werden, was zur Bildung biologisch nicht abbaubarer Verbindungen führt. Aus diesem Grund sind Reaktionstemperaturen von 160 °C empfehlenswert.

Mit Hilfe der Niederdrucknassoxidation sollten nicht alle Verbindungen zu CO₂ oxidiert, sondern das Verhältnis von CSB/BSB₅ reduziert werden. Dieses Verhältnis ist in Abbildung 70 aufgetragen.

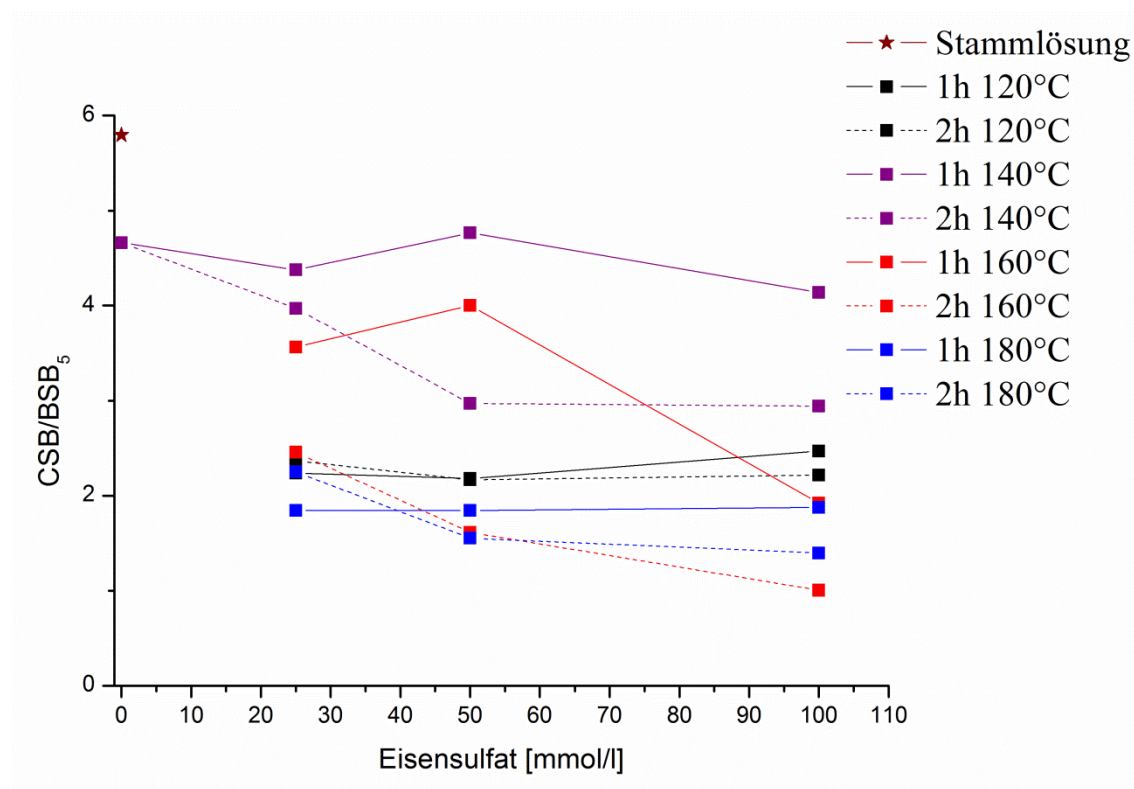


Abbildung 70: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf das CSB/BSB₅-Verhältnis

Mit einem Verhältnis von fast 6 ist das HTC-Abwasser besonders schlecht abbaubar. Je nach Temperatur ergeben sich dabei andere Trends. So kann bereits bei 120 °C das Verhältnis auf etwas über 2 gesenkt werden; längere Reaktionszeiten und höhere Eisenkonzentrationen wirken sich aber nicht weiter positiv auf die enthaltenen Verbindungen aus. Außerdem liegen CSB-Werte noch im sehr hohen Bereich, sodass diese Abwässer noch eine starke Belastung für eine Kläranlage bedeuten. Durch eine Behandlung bei 140 °C kann das Abwasser deutlich schlechter verbessert werden. Grund dafür ist die nur geringe Steigerung des BSB₅ bei diesen Temperaturen, sodass nur durch Abbau von Verbindungen, die im CSB enthalten sind eine Reduzierung des Verhältnisses erzielt wird. 160 °C hingegen scheint die ideale Behandlungstemperatur zu sein. Zwar kann das Verhältnis bei einer Behandlung für 1 h auch nur auf 2 gesenkt werden, aber bei einer Behandlung von 2 h kann das Verhältnis auf einen Wert von 1,003 gesenkt werden. Somit werden nahezu alle im Abwasser enthaltenen Verbindungen in biologisch abbaubare Form umgewandelt. Obwohl der CSB bei 180 °C am stärksten gesenkt werden kann, ist das Verhältnis etwas höher als beim optimalen Versuch (2h 160°C 100mM). Jedoch wird das Verhältnis auch hier unter 2 gesenkt, sodass auch diese Abwässer für eine Kläranlage geeignet wären.

Durch die Niederdrucknassoxidation wurde neben dem Abwasser auch ein roter Feststoff erhalten. Dabei ist zu vermuten, dass dieser überwiegend aus Eisenoxid besteht, das durch Oxidation des Katalysators entsteht. Zur Überprüfung der These, der CSB würde durch vorhandene Eisenionen leicht gesteigert, wurde der Eisengehalt ausgewählter Proben gemessen (Abbildung 71).

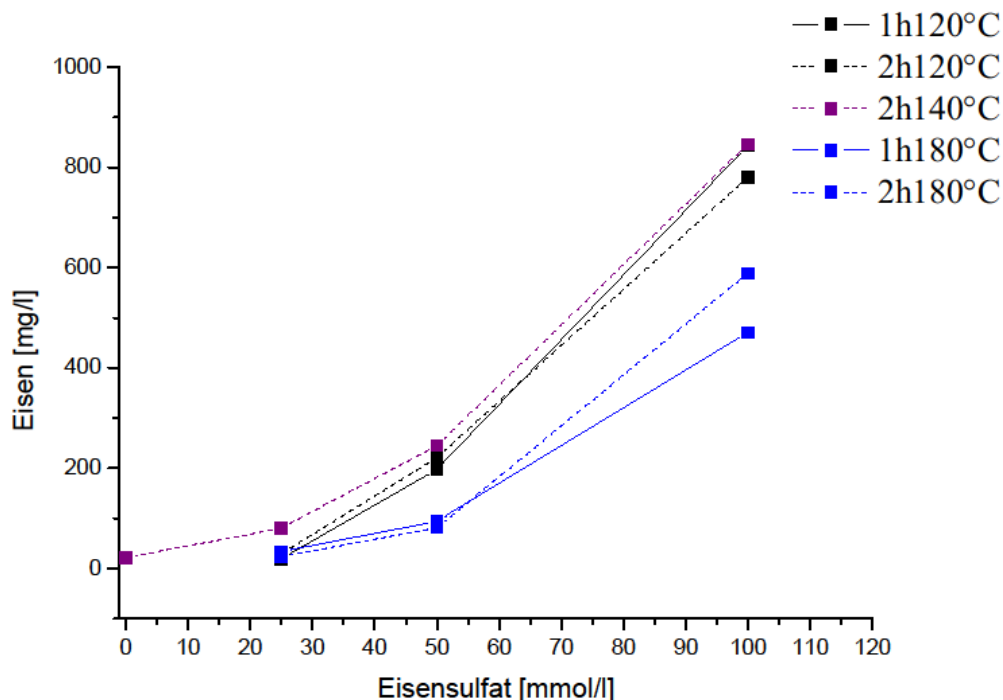


Abbildung 71: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf Eisengehalt

Bereits ohne Eisensulfatzugabe weist das Abwasser eine gewisse Konzentration an Eisenionen auf; dies liegt an der Ausgangskonzentration des HTC-Abwassers. Durch die Zugabe von Eisen wird die Konzentration im behandelten Abwasser trotz der Fällung von Eisenoxid erhöht. Dabei ist die Konzentration bei 180 °C geringer als bei niedrigeren Temperaturen, da die Bildung von Eisenoxid bei hohen Temperaturen begünstigt wird. Generell sind die Konzentrationen nach der Behandlung deutlich geringer als vor der Reaktion. So müsste eine 100 mM Lösung einen Gehalt von 5580 mg/l aufweisen. Je nach Temperatur liegen die Werte jedoch zwischen 470 – 850 mg/l. Somit ist von der Bildung von Eisenoxid auszugehen.

Neben dem Eisengehalt wurden auch andere Elemente mittels ICP-OES gemessen. Interessant dabei ist der Phosphorgehalt der behandelten Lösung, der in Abbildung 72 aufgetragen ist.

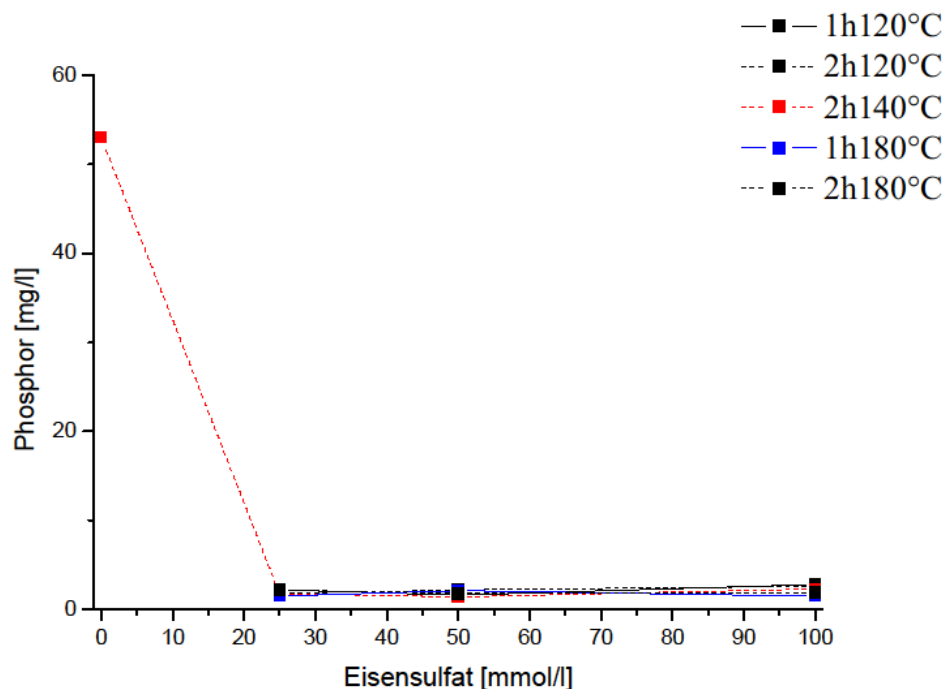


Abbildung 72: Einfluss der nassoxidativen HTC-Abwasserbehandlung auf den Phosphorgehalt

Bei den Versuchen mit Eisensulfat wird eine Phosphorkonzentration von etwa 2 mg/l gemessen. Bei dem zweistündigen Versuch bei 140 °C ohne Eisensulfat weist das Abwasser eine Konzentration von 53 mg/l auf. Die Reduktion um 96 % in der Lösung ist durch die Bildung von Eisenphosphat zu erklären. Somit wird bei der Niederdrucknassoxidation nicht nur Eisenoxid ausgefällt, sondern ein Gemisch aus Eisenoxid und Eisenphosphat. Diese nahezu vollständige Fällung des Phosphors kann eine spätere Rückgewinnung beispielweise als MAP ermöglichen.

Oftmals ist die Abtrennung eines Feststoffes aus großen Volumenströmen aufwendig und energieintensiv. Durch einen starken Neodym-Magneten wurde getestet, ob der ausgefallene Feststoff paramagnetisch ist (Abbildung 73).

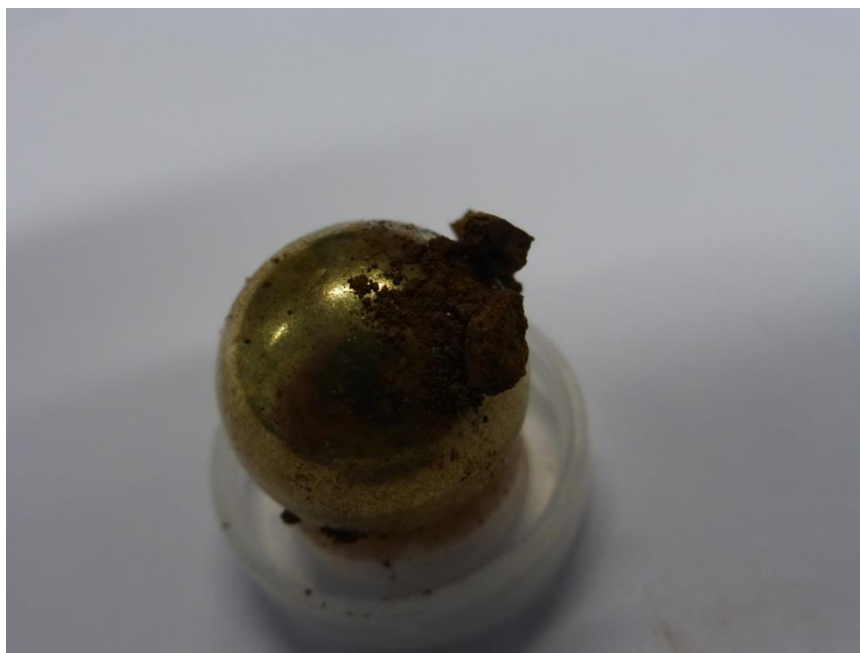


Abbildung 73: Eisenoxid/Eisenphosphat am Neodym-Magneten

Auf dem Foto lässt sich erkennen, dass der gebildete Feststoff paramagnetisch ist und somit am Magneten haftet. Dies ist stark von Vorteil, da so der Einsatz von Magnetabscheidern ermöglicht wird. Der Vorteil von Magnetabscheidern liegt darin, dass der Feststoff einfach und effektiv aus den Abwässern entfernt werden kann.

Neben Eisensulfat sollten auch andere homogene Katalysatoren getestet werden, da nach der nassoxidativen Behandlung das Abwasser eine hohe Sulfatkonzentration aufweist. Somit wurde auch der Einsatz von Eisennitrat und Eisenchlorid untersucht. Dabei wurde angelehnt an die Versuche mit Eisensulfat eine Temperatur von 160 °C mit 2 h Sauerstoffzufuhr gewählt bei einer Eisensalz-Konzentration von 100 mmol/l, um optimale Versuchsbedingungen zum katalytischen Abbau der organischen Substanzen zu bieten. In Tabelle 15 sind die Messergebnisse der drei verschiedenen Katalysatoren im Vergleich zur Ausgangslösung gezeigt.

Tabelle 15: Vergleich Stammlösung mit nassoxidativen behandelten Abwässern mit Eisensulfat, Eisenchlorid und Eisennitrat als Katalysator (160 °C für 2 h 100 mmol/l Eisensalz)

Parameter	Einheit	Stammlösung	FeSO ₄	FeCl ₃	Fe(NO ₃) ₃
CSB	mg/l	9850	6020	5500	3600
BSB ₅	mg/l	1700	6000	3500	1600
CSB/BSB ₅		5,79	1,00	1,57	2,25
Gesamt-Phosphor	mg/l	45,7		2,45	0,43
Eisen-Gehalt	mg/l	15,6		4270	82,7

Aus Tabelle 15 wird deutlich, dass auch mit anderen eisenhaltigen homogenen Katalysatoren die Nassoxidation prinzipiell möglich ist. So kann der CSB von ursprünglich 9850 mg/l bei Eisenchlorid auf 5500 mg/l (-44 %) und bei Eisennitrat auf 3600 mg/l (-63 %) gesenkt werden. Grundsätzlich könnten mit diesen Katalysatoren die organischen Komponenten besser abgebaut werden als bei den Versuchen mit Eisensulfat wo der CSB auf 6020 mg/l (-39 %) gesenkt wurde. Anders verhält es sich jedoch bei dem BSB₅; die gewünschte Erhöhung findet beim Eisenchlorid (3500 mg/l) und Eisennitrat (1600 mg/l) im Vergleich im wesentlich geringeren Umfang statt. Dies ist auch der Grund dafür, dass das Verhältnis von CSB/BSB₅ deutlich schlechter ist. So wird bei Eisenchlorid ein Verhältnis von 1,57 und bei Eisennitrate von 2,25 erreicht, sodass diese Abwässer weiterhin gut abbaubar erscheinen, jedoch nicht so gut wie beim Einsatz von Eisensulfat. Auch mit Eisenchlorid und Eisennitrat kann der Phosphor gut gefällt werden, sodass 95 – 99 % im Feststoff zu finden sind. Jedoch besteht auch hier der Bodensatz aus einem Gemisch aus Eisenoxid und Eisenphosphat.

Zwar ist Eisensulfat ein sehr günstiges Material, dennoch müssen davon relative große Mengen bei der Niederdrucknassoxidation eingesetzt werden. Eine Alternative dazu könnten heterogene Katalysatoren sein, die im Reaktor über lange Zeit verweilen. Auf diese Weise gehen nur geringe Mengen verloren, die ersetzt werden müssen.

Da Eisen als aktive Komponente in der Niederdrucknassoxidation bekannt ist, wurden 8 eisenhaltige heterogene Katalysatoren getestet. Die Katalysatoren waren 2 Eisenoxide (ein Kommerzielles und das Abfiltrierte aus den Versuchen mit Eisensulfat), ein Zeolith-Y mit 10 wt.% Eisen, ein ZSM-5 mit 10 wt.% Eisen, Granosil (eisenhaltige Tonerde), ein Ammonikkatalysator, KC-Siliperl und ein Sasol Standardkatalysator (üblicher Weise eingesetzt für die Fischer Tropsch Synthese). Da sich bei den homogenen Experimenten Versuchparameter von 2 h und 160 °C als optimal erwiesen, wurden auch hier diese Bedingungen gewählt und für 300 ml Probe 5 g Katalysator verwendet.

In Abbildung 74 ist der CSB der mit heterogenem Katalysator behandelten Abwässer im Vergleich zur Stammlösung dargestellt.

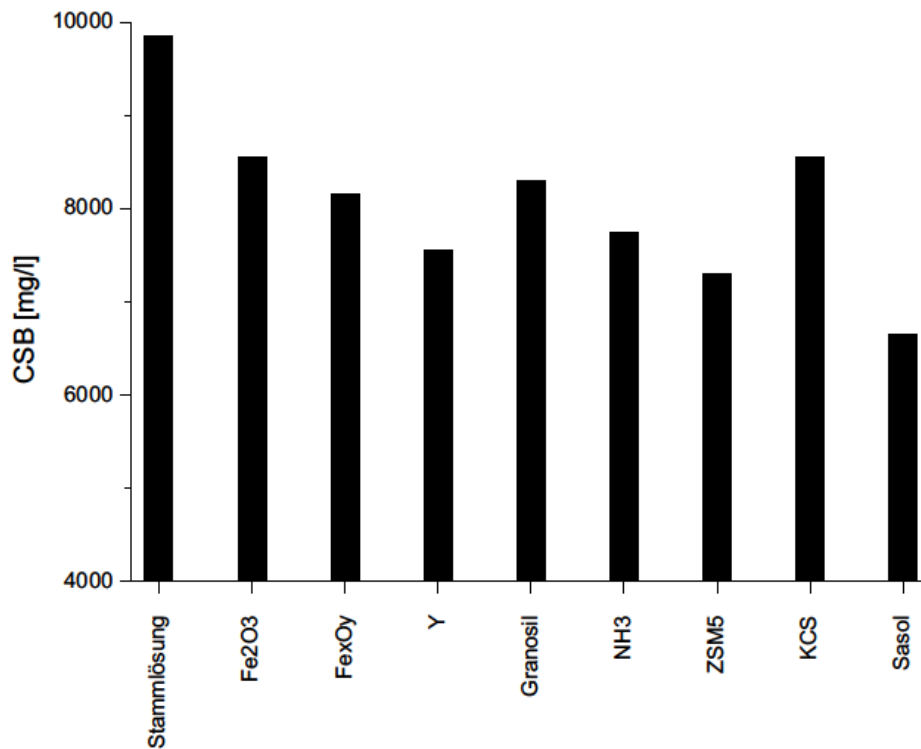


Abbildung 74: CSB bei heterogener nassoxidativer Behandlung

Auch bei der heterogenen Katalyse kann der CSB durch die Niederdrucknassoxidation der CSB gesenkt werden. So liegt der Stammlösung bei 9700 mg/l und bei den behandelten Abwässern bei zwischen 6650 – 8550 mg/l. Diese Absenkung kann dabei auch durch die nassoxidativen Bedingungen begründet sein; folglich besteht in einigen Fällen keine katalytische Wirkung. Dennoch unterscheiden sich die Messergebnisse stark voneinander, sodass in einigen Fällen von einem katalytischen Effekt auszugehen ist. Ein besonders starkes Absinken des CSB ist bei den Versuchen mit dem Y-Zeolith, ZSM-5 und dem Sasol Katalysator zu beobachten.

Um einschätzen zu können, welcher Katalysator die gewünschten Oxidationsprozesse beschleunigt ist der BSB₅ wesentlich entscheidender als der CSB. In Abbildung 75 ist der BSB₅ der mit heterogenem Katalysator behandelten Abwässer im Vergleich zur Stammlösung dargestellt.

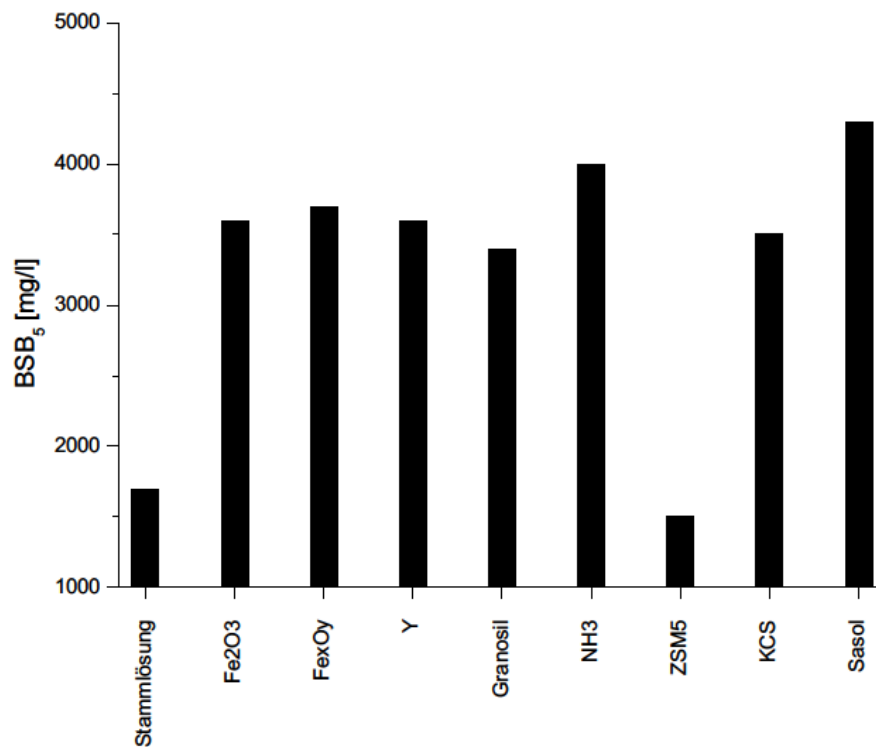


Abbildung 75: BSB₅ bei heterogener nassoxidativer Behandlung

Auch der BSB₅ kann durch die Niederdrucknassoxidation mit heterogenen Eisenkatalysatoren gesteigert werden. Als Ausnahme ist dabei der Versuch mit ZSM-5 zu sehen, bei dem der BSB₅ von 1700 mg/l in der Stammlösung auf 1500 mg/l gesenkt wird. Bei den anderen heterogenen Katalysatoren kann der Wert auf über 3400 mg/l gesteigert werden. In Bezug auf den BSB₅ sind besonders die Versuche mit dem Ammoniakkatalysator (4000 mg/l) und dem Sasol-Standardkatalysator (4300 mg/l) interessant. Dies konnte bereits vor der Analyse an der bräunlichen Verfärbung des Abwassers beobachtet werden.

Die Antwort auf die Frage, ob auch die heterogene Katalyse bei der Niederdrucknassoxidation sinnvoll ist, kann am Verhältnis CSB/BSB₅ in Abbildung 76 gefunden werden.

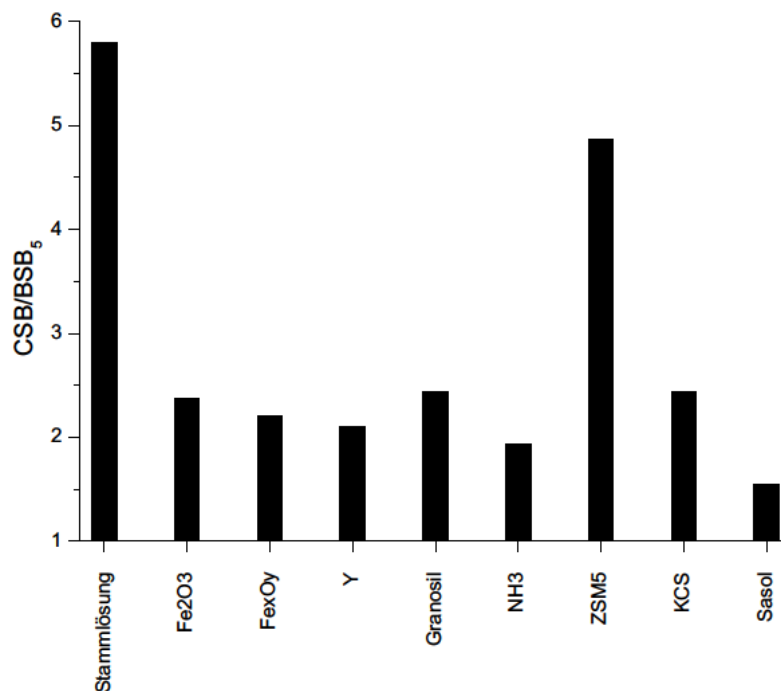


Abbildung 76: Verhältnis CSB/BSB₅ bei heterogener nitrativer Behandlung

Aus der Abbildung 76 ist ersichtlich, dass auch die Niederdrucknitrifikation mit heterogenen Katalysatoren beim HTC-Abwasser möglich ist. So kann das Verhältnis CSB/BSB₅ von 5,8 auf bis zu 1,5 gesenkt werden. Besonders gut erscheinen dabei der Zeolith-Y, der Ammoniak-Katalysator und der Sasol-Standardkatalysator. Dabei ist besonders die starke Steigerung des BSB₅-Wertes entscheidend. Doch auch die Eisenoxide, das KC-Siliperl und das Granosil zeigen katalytische Aktivität auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass durch das Ausfällen von Eisenoxid während der homogenen Katalyse die Aktivität des Eisenoxids nicht vollständig herabgesetzt wird. Der einzig ungeeignete Katalysator ist der mit Eisen angereicherte ZSM-5. Bei dem ZSM-5 kann der CSB-Gehalt gut gesenkt, jedoch der BSB₅-Gehalt nicht gesteigert werden, sodass das Verhältnis nur leicht absinkt. Bei den hier untersuchten heterogenen Katalysatoren wurde jedoch nicht das Verhältnis von 1 wie beim Einsatz von Eisensulfat erreicht, sodass für die Niederdrucknitrifikation weiterhin der Einsatz von homogenen Katalysatoren empfehlenswert ist. Doch zeigen die Ergebnisse, dass der Einsatz von heterogenen Katalysatoren möglich ist, jedoch muss hier die Langzeitstabilität der Katalysatoren getestet werden.

Auch bei den Abwässern, die mit heterogenem Katalysator behandelt wurden, wurde der Metall- und Phosphorgehalt mit Hilfe von ICP-OES gemessen. In Abbildung 77 ist der Phosphorgehalt der Abwässer dargestellt.

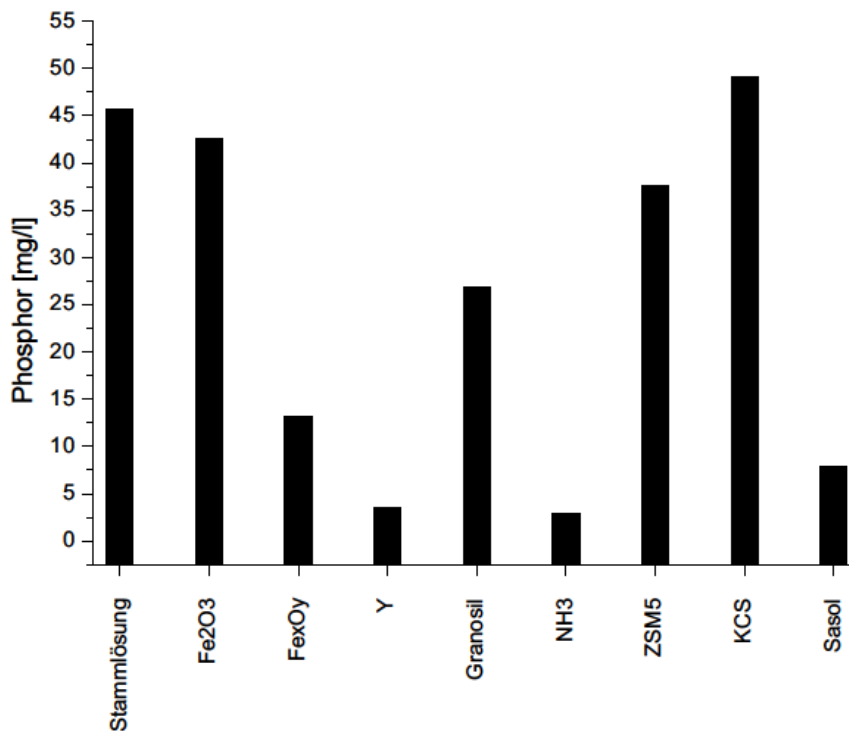


Abbildung 77: Phosphorgehalt bei heterogener nassoxidativer Behandlung

Durch die Behandlung mit einem heterogenem Katalysator wurde keine Änderung der Metall- und Phosphorgehalte erwartet. So ist bei dem kommerziellen Eisenkatalysator und beim KC-Siliperl nur eine geringe Schwankung des Wertes zu beobachten. Diese Schwankung kann durch Messungenauigkeiten begründet werden. Beim ZMS-5, Granosil und abfiltrierten Eisenoxid liegen die Werte um bis zu 30 mg/l niedriger, was eine Fällung von Phosphor vermuten lässt. Besonders fallen die katalytisch aktiven Katalysatoren heraus. In diesen Abwässern finden sich ähnlich zu den Versuchen mit Eisensulfat nur noch geringe Phosphormengen. Somit ist auch bei diesen Versuchen von einer Fällung von Eisenphosphat auszugehen. Es ist zu vermuten, dass durch die hydrothermalen Bedingungen Eisenionen gelöst werden, die katalytisch stark aktiv sind und zusätzlich den Phosphor ausfällen. Aus dieser Beobachtung kann erwartet werden, dass auch bei den heterogenen Versuchen die entscheidenden Reaktionen durch in der Lösung befindliche Eisenionen ausgelöst werden. Somit ist auch bei diesen Versuchen von einer ho-

mogenen Katalyse auszugehen. Die Aktivität dieser Katalysatoren sollte aus diesem Grund über mehrere Versuchszyklen stark abfallen.

4.7.2 Photokatalyse

Als eine andere Möglichkeit zur Aufbereitung des Abwassers kann eine photokatalytische Behandlung genutzt werden. In einer Bachelorarbeit von Dennis Stelljes konnte gezeigt werden, dass durch die Bestrahlung mit definiertem Licht unter Einsatz von Photokatalysatoren wie P25 ein Teil der organischen Belastung reduziert werden konnte. [59] Problematisch dabei war jedoch, dass die Katalysatoren bei den hohen Belastungen des Abwassers schnell deaktiviert wurden und somit maximal 10 % der Substanzen abgebaut wurden. In der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Katalysatoren durch Verdünnung der Proben relativ gesehen mehr Komponenten abbauen konnten und der TOC-Gehalt weiter absenkt wurde.

Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurden in dieser Arbeit erweiterte Messungen durchgeführt. Um herauszustellen ob prinzipiell ein Abbau aller organischen Komponenten mit P25 möglich ist, wurden photokatalytische Messungen durchgeführt, in denen das Abwasser sehr stark verdünnt war (1:1000) und die Reaktionszeiten lang (2 – 48 h). In Abbildung 78 ist der relative Abbau des TOC-Gehalts der behandelten Abwässer in Bezug auf die verdünnte Stammlösung gezeigt.

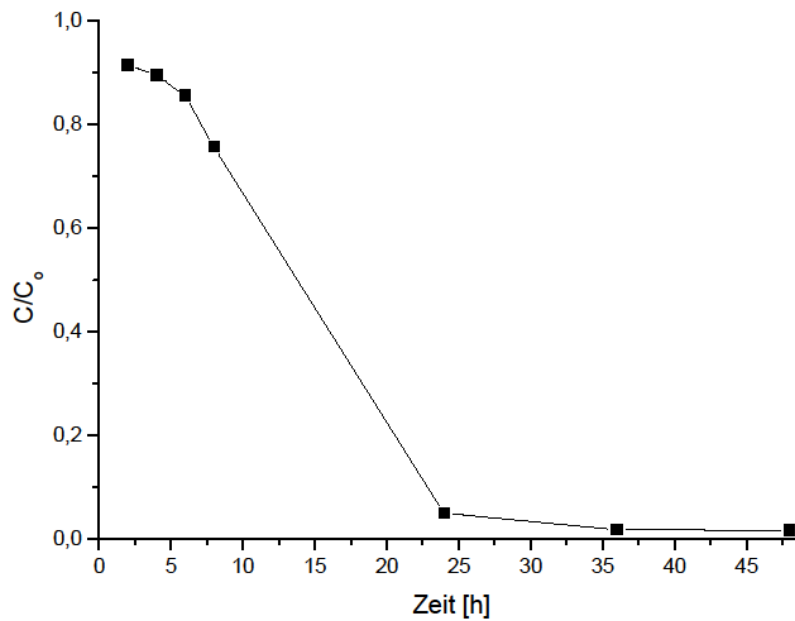


Abbildung 78: Photokatalytischer Abbau des HTC-Abwassers bei Verdünnung 1:1000 mit 50 mg P25

Aus Abbildung 78 kann eine lineare Abbaurrate des TOC-Gehalts über die Reaktionszeit erkannt werden. So können nahezu alle im Abwasser enthaltenen Komponenten durch die Photokatalyse abgebaut werden, sodass nach 24 h nur noch 5 % und nach 36 h 2 % der Kohlenstoffverbindungen aufgefunden werden.

Durch die Versuchsreihe mit einer Verdünnung von 1:1000 kann gezeigt werden, dass der photokatalytische Abbau des Abwassers prinzipiell möglich ist. Kritisch dabei sind die hohe Verdünnungsrate und die lange Belichtungsdauer, weshalb noch weitere Verbesserungen am Katalysator vorgenommen werden müssen, um eine Alternative zur Nassoxydation oder Vergärung darzustellen.

4.7.3 Diskussion der Abwasserbehandlung

Die Untersuchungen zur Niederdrucknassoxidation und Photokatalyse haben gezeigt, dass Möglichkeiten bestehen, das Problem des Abwassers bei der HTC in den Griff zu bekommen.

Besonders vielversprechend scheint dabei die Niederdrucknassoxidation. So konnten mit 2 h bei 160 °C in einer 100 mM Eisensulfatlösung optimale Prozessparameter gefunden werden, bei denen die zunächst schlecht abbaubare organische Substanz vollständig in biologisch abbaubare Substanzen umgewandelt werden kann. Zusätzlich wird durch diese Behandlung an einer Stelle des Prozesses 96 % des Phosphors gefällt, was eine wirtschaftliche Rückgewinnung ermöglichen kann. Im Abwasser findet sich jedoch eine hohe Konzentration an Sulfationen. Aus diesem Grund scheint auch der Einsatz anderer Eisensalze möglich. Da kommunale Abwässer generell hohe Chlorid-Konzentrationen aufweisen oder Nitrate durch den biologischen Prozess der Kläranlage besonders gut entfernt werden können, bieten sich Eisenchlorid und Eisennitrat als Katalysatoren an. So kann der CSB dabei besser herabgesenkt werden, jedoch die gewünschte Steigerung des BSB₅ im wesentlich geringeren Maße erreicht werden. Obwohl Eisensulfat ein günstiger Einsatzstoff ist (<100 € pro t), müssen große Mengen davon eingesetzt werden, sodass zusätzliche Entsorgungskosten des Eisenoxids anfallen. Um diese Problematik zu lösen, wurden außerdem Versuchsreihen mit heterogenen Katalysatoren durchgeführt. Zwar konnte in diesen Versuchen eine katalytische Aktivität bei einigen Katalysatoren beobachtet werden, jedoch konnte eine Phosphorfällung beobachtet werden. Aus diesem Grund muss von einer starken Abnutzung der Katalysatoren durch Herauslösen von Eisen ausgegangen werden.

Auch die photokatalytischen Behandlungen zeigen eine gute Abbaurate der organischen Substanzen im Abwasser. So kann mit Hilfe von P25 ein Abbau von 98 % erreicht werden. Dies zeigt, dass nahezu alle Verbindungen photokatalytisch zu CO₂ oxidiert werden können. Doch sind bei diesen Versuchen zwei Dinge kritisch zu sehen. Zum einen muss das Abwasser zur Behandlung 1000-fach verdünnt werden, was zu einem großen Volumenaufkommen an Abwasser führt. Zum anderen liegen die Verweilzeiten von etwa 36 h und somit mehr als 3 Sonnentagen in einem sehr großen Bereich, was das Reaktorvolumen zusätzlich vergrößert. Folglich ist aktuell keine wirtschaftliche Aufreinigung des Abwassers mit Hilfe der Photokatalyse möglich.

5. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Eignung der HTC bei Klärschlamm und Faulschlamm zu überprüfen, um neue Verwertungswege in Hinblick auf angekündigte Gesetzesänderungen zu ermöglichen. Gedacht ist an die Verbesserung der thermischen Verwertbarkeit. Dies beinhaltet erstens eine kosteneffizientere Entwässerung der Klär- und Faulschlämme, zweitens eine Steigerung des Heizwertes durch Inkohlung und drittens die Erarbeitung einer Strategie zur Abtrennung und Nutzung von Phosphaten. Da sich im Verlauf der Promotion herausstellte, dass das HTC-Abwasser gesondert behandelt werden muss, wurden diesbezüglich ergänzende Untersuchungen durchgeführt.

In dieser Arbeit wurde in Batchversuchen ein Klärschlamm/Wasser Gemisch bei üblichen Temperaturen 180 – 240 °C und Reaktionszeiten zwischen 2 – 12 h behandelt. Die auf diese Weise erhaltenen Kohlen und Abwässer wurden im Hinblick auf ihrer relevanten Parameter für die Verbrennung und Entsorgung in einer Kläranlage getestet und diskutiert. Des Weiteren wurden mit der Niederdrucknassoxidation und Photokatalyse Entsorgungsmöglichkeiten des derzeit problematischen Abwassers überprüft.

Aus der Versuchsreihe „Variation TS-Gehalt“ konnte ein Einblick in den generellen Effekt der HTC auf die Kohle und das Abwasser erhalten werden. So konnte die HTC-Kohle durch Steigerung des Wassergehalts nicht verändert werden, jedoch konnte ein starker Einfluss auf die Belastung der Abwässer beobachtet werden.

Anhand der Versuchsreihe „Variation der Temperatur & Zeit“ sollten die optimalen Versuchsparameter für die Behandlung von Faulschlämmen in der HTC gefunden werden. Besonders für die Kohlen konnte ein starker Einfluss der Temperaturen und Reaktionszeiten festgestellt werden. So konnte aufgrund der Ascheanreicherung, nicht wie erwartet, eine Brennwertsteigerung erreicht werden, sodass der einzige energetisch positive Effekt die Steigerung der Entwässerbarkeit ist. Jedoch können auch die Ascheschmelzverhalten und die flüchtigen Bestandteile positiv beeinflusst werden. Aus diesem Grund scheinen die Kohlen theoretisch für eine Mono- oder Co-Verbrennung geeignet.

Durch Zugabe von Zitronensäure sollte zusätzlich der Einfluss von organischen Säuren während der HTC von Faulschlämmen überprüft werden, da diese in der Literatur als guter Katalysator beschrieben wird. Die Versuche ließen jedoch keine katalytischen

Effekte auf die HTC-Kohle erkennen. So konnte lediglich das Komplexieren von Ca und Fe-Ionen im Abwasser bei kurzen Reaktionszeiten festgestellt werden. Bei längeren Reaktionszeiten konnte diese Komplexierung nicht mehr beobachtet werden, daher muss von einem Abbau der Zitronensäure ausgegangen werden, was über HPLC-Messung bestätigt werden konnte.

Der Einsatz von Schwefelsäure während der HTC von Faulschlamm hatte zwei Gründe. Zum einen sollte, wie bei der Zitronensäure, überprüft werden ob durch pH-Wertsenkung ein katalytischer Effekt an den HTC-Kohlen beobachtet werden kann. Außerdem sollte besonders durch die Zugabe der Schwefelsäure eine Anreicherung des Phosphors in dem Abwasser erreicht werden, sodass eine phosphorarme HTC-Kohle und ein phosphorreiches Abwasser gebildet werden. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass dies prinzipiell möglich erscheint, doch müssen dabei große Mengen an Schwefelsäure zugegeben werden, was eine Wirtschaftlichkeit in Frage stellen kann. Zusätzlich konnte zwar kein katalytischer Effekt an den HTC-Kohlen erkannt werden, jedoch konnte die Entwässerbarkeit bereits durch Beimengung von wenig Schwefelsäure wesentlich verbessert werden.

Neben dem Faulschlamm fallen in einer Kläranlage oftmals große Mengen an Überschussschlamm an, die üblicherweise, trotz ihres schlechten Gasbildungspotenzials mit in den Faulturm eingebracht werden. Durch die HTC von Überschussschlämmen, sollte eine Alternative aufgezeigt werden, bei der der Schlamm aufgeschlossen wird, sodass eine Kohle für die thermische Verwertung und ein geeignetes Substrat für den Faulgasprozess gebildet werden. Aufgrund des höheren organischen Anteils von Überschussschlämmen konnte bei diesen Versuchen eine Steigerung des Brennwertes erzielt werden. Außerdem kann auch bei Überschussschlämmen eine Steigerung des TS-Gehalts durch mechanisches Pressen erreicht werden, wodurch eine transportwürdigere Kohle erhalten wird, die energiegünstiger zu trocknen ist. Wie zu erwarten, werden bei dieser Behandlung die organischen Substanzen des Schlammes aufgeschlossen, was zu einer Bildung eines stark belasteten Abwassers führt. Aufgrund des schlechten CSB/BSB₅-Verhältnisses von über 3 muss jedoch davon ausgegangen werden, dass durch Vergärung im Faulturm nur ein geringer Teil der organischen Fracht abgebaut werden kann.

In allen Versuchsreihen wurden an den Abwässern schlechte CSB/BSB₅-Verhältnisse gemessen, weshalb nicht von einer problemlosen Entsorgung ausgegangen werden kann. Mit Hilfe der Niederdrucknassoxidation konnte in dieser Arbeit gezeigt werden,

dass das Verhältnis von CSB/BSB₅ durch anschließende Behandlung des Abwassers auf einen optimalen Wert von 1 gesenkt werden kann. Dies ermöglicht eine störungsfreie Einleitung in eine Kläranlage. Durch Fällung von Phosphor ergibt sich mit Hilfe der Niederdrucknassoxidation außerdem eine Möglichkeit gleichzeitig das Recycling aus dem Abwasser umzusetzen. Neben der Niederdrucknassoxidation konnte auch durch die Photokatalyse ein nahezu vollständiger Abbau der organischen Fracht im Abwasser erreicht werden. Jedoch muss das Abwasser dabei stark verdünnt und lange mit imitiertem Sonnenlicht bestrahlt werden, weshalb eine wirtschaftliche Umsetzung dieses Verfahrens nicht möglich erscheint.

Für die Integration einer HTC-Anlage an einer Kläranlage müssen die Kohle und das Abwasser verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Dazu wird ein Entsorgungskonzept für die anschließende thermische Verwertung der HTC-Kohlen aus Klärschlamm entwickelt. Dabei muss garantiert werden, dass die Anforderungsprofile für die weiteren Verwertungswege eingehalten werden. In Abbildung 79 ist ein Grundfließschema einer möglichen Integration einer HTC-Anlage auf einem Kläranlagegelände dargestellt.

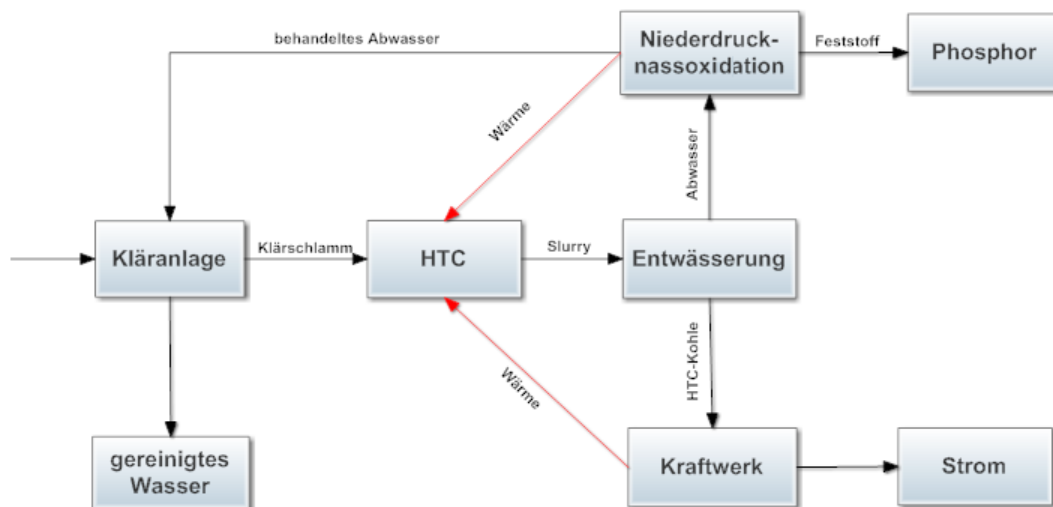


Abbildung 79: Grundfließbild zur Integration einer HTC-Anlage mit anschließender Niederdrucknassoxidation

Das Schema zeigt ein Konzept zur Integration einer HTC-Anlage mit anschließender Stromgewinnung und Phosphorrecycling. Dabei geht der vorentwässerte Faulschlamm (etwa 20 % TS) in eine HTC-Anlage, die bei Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten arbeitet, sodass eine gute Entwässerbarkeit erreicht wird. Der anfallende Kohle/Abwasser-Slurry wird anschließend möglichst heiß entwässert, da die Niederdrucknassoxidation bei nur leicht niedrigeren Temperaturen als die HTC durchgeführt wird. Durch die Nassoxidation des Abwassers werden drei Produkte erhalten. So wird ein

behandeltes Abwasser erzeugt, das aufgrund des guten CSB/BSB₅-Verhältnisses problemlos zurück in die Kläranlage gegeben werden kann. Außerdem kann über Magnetabscheider ein Feststoffgemisch von Eisenoxid/Eisenphosphat gewonnen werden, aus dem der Phosphor recycelt werden kann. Durch den Einsatz von Schwefelsäure während der HTC kann dabei zusätzlich die Entwässerbarkeit und die recyclebare Phosphormenge gesteigert werden. Zur Steigerung der Energieeffizienz kann die durch die Oxidation freiwerdende Wärme zum Betrieb der HTC-Anlage verwendet werden. Die entwässerte HTC-Kohle (etwa 70 % TS) kann zur Mitverbrennung gegeben werden oder in einer Monoverbrennungsanlage direkt an der Kläranlage thermisch verwertet werden. Dies hätte den Vorteil, dass die Transportkosten wegfallen würden und zusätzlich Wärme für die HTC-Anlage anfallen würde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deutlich, dass die HTC von Faul- und Überschussschlämmen zur thermischen Verwertung nur bedingt möglich erscheint. So kann keine Inkohlung der Schlämme erreicht, jedoch eine kostengünstigere Entwässerung gewährleistet werden. Die Problematik des HTC-Abwassers konnte dabei durch die Niederdrucknassoxidation behoben werden.

In Hinblick auf die zukünftige Faul- und Überschussschlammentsorgung beziehungsweise –nutzung bleibt die Nutzung des HTC-Verfahrens als Alternative wirtschaftlich und ökologisch interessant.

6. Literaturverzeichnis

- [1] DWA, "Positionen zur Klärschlamm Entsorgung," Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef, 2015.
- [2] *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV)*, Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, 2012.
- [3] *Klärschlammverordnung*, Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz, 1992.
- [4] C. Berger, "Probleme der Klärschlammverwertung unter besonderer Berücksichtigung der oberösterreichischen Situation mit Vorschlägen zu einer EU-konformen Klärschlammregelung," Diplomarbeiten Agentur, 2000.
- [5] Bandt, Olaf, "BUNDposition Klärschlamm," Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e. V. (BUND), Köln, 2005.
- [6] V. Hancock, "Einfluss der Rückführung von Restwasser aus einer Hydrothermolyse mit dem Substrat Klärschlamm auf eine Kläranlage," Braunschweig, 2012.
- [7] F. Bergius, "Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und die Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle," Halle a. d. Saale, 1913.
- [8] F. Bergius, "Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung," *Die Naturwissenschaften*, no. 1, pp. 1 - 10, 1928.
- [9] E. Berl and A. Schmidt, "Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser," *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, pp. 192 - 220, 1928.
- [10] E. Berl and A. Schmidt, "Über die Entstehung der Kohlen. II. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium," *Mitteilungen aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt*, pp. 97 - 123, 1931.
- [11] Max Planck Forschung, "Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf," no. 2, pp. 20 - 25, 2006.
- [12] T. Rebling, P. von Frieling, J. Buchholz and T. Greve, "Hydrothermal carbonization of heat of reaction measurements and theoretical estimations," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no. 119, pp. 1941 - 1953, 2015.
- [13] A. Funke and F. Ziegler, "Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization," *Bioresource Technology*, pp. 7595-7598, 2011.
- [14] A. Funke and F. Ziegler, "Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering," *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, no. 4, pp. 160 - 177, 2010.

- [15] C. Falco, N. Baccile and M.-M. Titirici, "Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons," *Green Chemistry*, no. 13, pp. 3273-3281, 2011.
- [16] F. Liu, S. Sivoththaman and Z. Tan, "Solvent extraction of 5-HMF from simulated hydrothermal conversion product," *Sustainable Environment Research*, no. 24, pp. 149-157, 2014.
- [17] S. Kang, X. Li, J. Fan and J. Chang, "Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, D-Xylose, and Wood Meal," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 9023 - 9031, 2012.
- [18] A. Funke, "Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse," Technische Universität Berlin, 2012.
- [19] S. Arrhenius, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, no. 4, pp. 226-248.
- [20] A. Pieper, "Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von biogenen Reststoffen - Eignung erzeugter Biokohlen für den Einsatz im Hochofenprozess," Technische Universität Braunschweig, 2013.
- [21] H. Tepper, "Zur Vergasung von Rest- Abfallholz in Wirbelschichtreaktoren für dezentrale Energieversorgungsanlagen," Magdeburg, 2005.
- [22] K. Mudrack and S. Kunst, *Biologie der Abwasserreinigung*, Stuttgart: Fischer, 1985.
- [23] R. Leschber and U. Loll, *ATV-Handbuch Klärschlamm*, Berlin: Ernst & Sohn Verlag, 1996.
- [24] W. Günthert and E. Reicherter, *Kommunale Kläranlagen*, Renningen: Expert, 2001.
- [25] *Abwassertechnische Vereinigung e. V., Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik*, Berlin: Ernst & Sohn, 1985.
- [26] L. Hartmann, *Biologische Abwasserreinigung*, Berlin: Springer, 1992.
- [27] K. Imhoff and K. Imhoff, *Taschenbuch der Stadtentwässerung*, München: Oldenbourg, 2007.
- [28] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen*, 2012.
- [29] *Abfallrecht Bund, Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen*, 1994.
- [30] S. Brandt, "Nutzung von Klärschlamm als Rohstoffquelle," Berlin, 2011.

- [31] Bundesregierung, *Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen*, 1993.
- [32] Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung, *Weitergehende Abwasserreinigung - Zielsetzung und Ergebnisse*, München: Oldenbourg, 1992.
- [33] Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung, "Die niedersächsische Landwirtschaft in Zahlen," Niedersachsen, 2011.
- [34] Statistisches Bundesamt, "Wasserwirtschaft: Klärschlamm Entsorgung aus der biologischen Abwasserbehandlung," 2013.
- [35] iat - Ingenieurberatung GmbH, "Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm - Machbarkeitsstudie," SEG - Stadtentwässerung Göppingen, Göppingen, 2014.
- [36] D. Markus, "Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung - Entwicklung einer Verfahren zur Integration in kommunale Kläranlagen," Aachen, 2008.
- [37] C. Meyer and H. Steinmetz, *Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen*, Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé, 2013.
- [38] E. Neyens and J. Baeyens, "A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability," *Journal of Hazardous Materials*, pp. 51-67, 2003.
- [39] M. Buttmann, "Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse," *Chemie Ingenieur Technik*, no. 83, pp. 1890-1896, 2011.
- [40] J. ZiLi, M. DaWei, M. HongYan and K. Yoshikawa, "Study on the hydrothermal drying technology of sewage sludge," *Science China Technological Sciences*, no. 53, pp. 160-163, 2010.
- [41] P. Zhao, Y. Shen, S. Ge and K. Yoshikawa, "Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization," *Energy Conversion and Management*, no. 78, pp. 815-821, 2014.
- [42] T. Namioka, Y. Morohashi and K. Y. Ryosuke Yamane, "Hydrothermal Treatment of Dewatered Sewage Sludge Cake for Solid Fuel Production," *Journal of Environment and Engineering*, no. 4, pp. 68-77, 2009.
- [43] TerraNova Energy, [Online]. Available: <http://terranova-energy.com/projekte/>. [Accessed 14 April 2015].
- [44] C. Blöcher, C. Niewersch and T. Melin, "Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration," *Water Research*, no. 46, pp. 2009 - 2019, 2012.

- [45] A. Hug, J. Harf, F. Vogel and P. R. v. Rohr, "Inertisierung von Klärschlamm durch Na₂Oxidation (NO) nach dem Loprox-Verfahren," *Chemie Ingenieur Technik*, no. 70, pp. 898 - 902, 1998.
- [46] F. Luck, "A review of industrial catalytic wet air oxidation processes," *Catalysis Today*, no. 27, pp. 195 - 202, 1996.
- [47] I. Baskyr, B. Weiner, G. Riedel, J. Poerschmann and F.-D. Kopnike, "Wet oxidation of char-water-slurries from hydrothermal carbonization of paper and brewer's spent grains," *Fuel Processing Technology*, no. 128, pp. 425-431, 2014.
- [48] H. F. Ridgway, A. Kelly, C. Justice and B. H. Olson, "Microbial Fouling of Reverse-Osmosis Membranes used in Advanced Wastewater Treatment Technology: Chemical, Bacteriological, and Ultrastructural Analyses," *Applied and Environmental Microbiology*, no. 45, pp. 1066 - 1084, 1983.
- [49] M. E. Williams, "A Review of Wastewater Treatment by Reverse Osmosis," EEt Corporation and Williams Engineering Service Company, 2003.
- [50] J. Hrubex, C. F. V. Kreijl, C. F. H. Morra and W. Slooff, "Treatment of municipal waste water By reverse osmosis and activated-carbon-removal of organic micropollutants and reduction of toxicity," *The Science of the Total Environment*, no. 27, pp. 71-88, 1983.
- [51] J. B. Joo, I. Lee, M. Dahl, G. D. Moon, F. Zaera and Y. Yin, "Controllable synthesis of mesoporous TiO₂ hollow shells: towards an efficient photocatalyst," *Advanced Functional Materials*, no. 23, pp. 4246-4254, 2013.
- [52] S. Tonda, S. Kumar, O. Anjaneyulu and V. Shanker, "Synthesis of Cr and La-codoped SrTiO₃ nanoparticles for enhanced photocatalytic performance under sunlight irradiation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, no. 16, pp. 23819-23828, 2014.
- [53] F. Teng, G. Zhang, Y. Wang, C. Gao, Z. Zhang and E. Xie, "Photocatalytic properties of titania/porous carbon fibers composites prepared by self-template method," *Journal of Material Science*, no. 50, pp. 2921-2931, 2015.
- [54] K. S. v. Doren, "Energetische Nutzung von Biokohle aus hydrothormaler Karbonisierung," Braunschweig, 2013.
- [55] E. Rhiel and R. Kort, "Rasterelektronenmikroskopisches Vertiefungspraktikum," AG Geomikrobiologie, Universität Oldenburg, 2012.
- [56] [Online]. Available: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/toc/toc-v-series.pdf>. [Accessed 11 März 2015].
- [57] J. Ohlert, "Sulfatderivate mit Metallen der 15. Gruppe," Universität Oldenburg, 2011.
- [58] R. Nustedt, *Technische Zeichnung Niederdrucknassoxidation*, Universität Oldenburg:

Mechanische Werkstatt , 2014.

- [59] D. Stelljes, "Photokatalytischer Abbau von Abwässern der hydrothermalen Carbonisierung mit Titandioxid und Bismutvanadat," Oldenburg, 2014.
- [60] M. Beckmann, M. Pohl, C. Pieper, R. Böhme, D. Bernhardt, D. Böhning and K. Gebauer, "Nutzung alternativer Brennstoffe in Kraftwerken," *Chemie Ingenieur Technik*, pp. 1864-1879, 2011.
- [61] M. T. Reza, J. Andert, B. Wirth, D. Busch, J. Pielert, J. G. Lynam and J. Mumme, "Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production," *Applied Bioenergy*, no. 1, pp. 11-29, 2014.
- [62] R. Becker, U. Dorgerloh, M. Helmis, J. Mumme, M. Diakité and I. Nehls, "Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography," *Bioresource Technology*, pp. 621-628, 2013.
- [63] R. B. Piechota, "Untersuchungen zur nachhaltigen thermischen Nutzung fester regenerativer Energieträger," Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, 2011.
- [64] S. Michelbach and H. Steinriede, "Dienstleistungsinformation Wasseranalyse Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)," UFT Brombach, Bad Mergentheim, 1996.
- [65] K. Müller, "Entsorgung von Inhalten mobiler Toiletten mit Sanitärzusätzen (Chemietoiletten)," Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München, 2000.
- [66] L. Fiori, D. Basso, D. Castello and M. Baratieri, "Hydrothermal Carbonization of Biomass: Design of a Batch Reactor and Preliminary Experimental Results," *Chemical Engineering Transactions*, no. 37, pp. 55-60, 2014.
- [67] M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2005.
- [68] L. Dai, F. Tan, B. Wu, M. He, X. Tang, Q. Hu and M. Zhang, "Immobilization of phosphorus in cow manure during hydrothermal carbonization," *Journal of Environmental Management*, no. 157, pp. 49-53, 2015.
- [69] F. Schinner and R. Sonnleitner, *Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik Band II Bodenbewirtschaftung, Düngung und Rekultivierung*, Heidelberg: Springer-Verlag, 1996.
- [70] K.-P. Ebke, *Einfluß von Gewässereutrophierung auf die Ökotoxizität von Pflanzenschutzmitteln in aquatischen Freiland-Mikrokosmen am Beispiel von Terbutylazin*, München: Herbert Utz Verlag GmbH, 2000.
- [71] T. Langenohl, A. Heck and R. Könemann, "Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung," *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, pp. 221 - 224, 2012.

- [72] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren and P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [73] S. Fors and B. Olofsson, "Alkylpyrazines, volatiles formed in the Maillard reaction. 1. Determination of odour detection thresholds and odour intensity functions by dynamic olfactometry," *Chemical Senses*, no. 10, pp. 287-296, 1985.
- [74] P. Brandes and C. Stoehr, "Ueber Pyrazine und Piperazine VI. Abhandlung Ueber die Bildung von Pyrazin und Homologen aus Traubenzucker und Ammoniak," *Journal für Praktische Chemie*, no. 54, pp. 481-495, 2004.
- [75] M. Buttman, "Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse," *Chemie Ingenieur Technik*, no. 11, pp. 1890 - 1896, 2011.

7. Anhang

Tabelle 16: Zuordnung der Massenspektren zu chemischen Verbindungen (n-Pentan Extrakt)

Zeit [min]	Verbindung
4,50	Pyrimidine, 2-methyl
5,82	Pyrazine, 2,5-dimethyl
5,91	Pyrazine, ethyl
7,00	Phenol
7,25	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl
7,32	Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl
7,97	unbekannt
8,1	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl
8,53	Unbekannt
8,75	Phenol, 2-methoxy
8,88	Ethanone, 1-(2-thienyl)
9,64	5H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine
9,77	Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl
10,59	3,4-Dihydro-1-methylpyrrolo[1,2-a]pyrazine
10,89	Pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(1-propenyl)-, (Z)
13,21	1,9-Dioxa-4,12-diazadispiro[4.2.4.2]tetradecane, 3,3,11,11-tetramethyl
23,60	Hexanedioic acid, dioctylester

Tabelle 17: Zuordnung der Massenspektren zu chemischen Verbindungen (Dichlormethan Extrakt)

Zeit [min]	Verbindung
3,22	1,3-Diazine
4,39	Pyrimidine,2-methyl
5,80	Pyrazine,2,5-dimethyl
5,89	Pyrazine, ethyl
7,00	Phenol
7,27	Pyrazine,2-ethyl-6-methyl
7,33	Pyrazine,2-ethyl-3-methyl
8,01	Unbekannt
8,12	Unbekannt
8,55	Pyrazine,3-ethyl-2,5-dimethyl
8,67	Phenol,3-methyl
8,83	Mequinol
8,94	Ethanone,1-(3-thienyl)
9,23	Unbekannt
9,51	Pyrimidine,2-methyl
9,65	2-Methyl-3-tran-propenylpyrazine
10,52	Pyrrolidin,1-acetyl
10,90	5H-Cyclopentapyrazine,6,7-dihydro-2,5-dimethyl
15,91	unbekannt
17,47	Unbekannt
19,44	Unbekannt
19,52	2,5-Piperazinedione,3,6-bis(2-methylpropyl)
21,77	2,5-Piperazinedione,3-methyl-6-(phenylmethyl)
22,52	2,5-Piperazindione,3-benzyl-6-isopropyl
22,68	2,4-Dihydroxypyridine
23,36	Cyclo-(1-leucyl-1-pehnylalanyl)

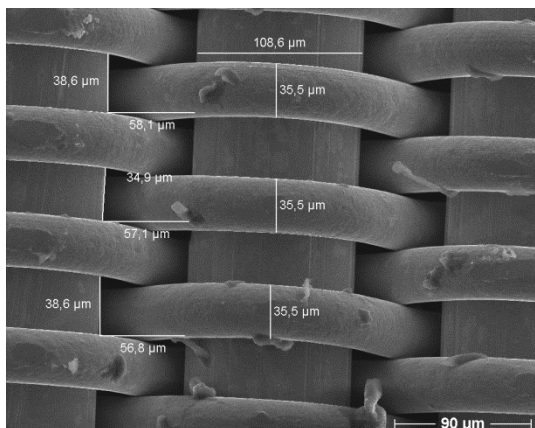


Abbildung 80: REM-Aufnahme des Metallnetzes für die Pressversuche

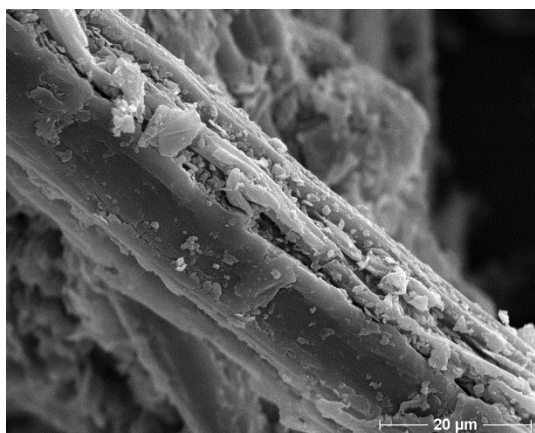


Abbildung 81: REM-Aufnahme eines Grashalms in der Standardbiomasse

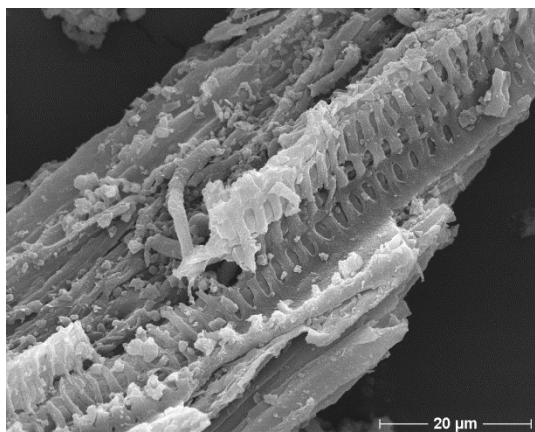


Abbildung 82: REM-Aufnahme eines carbonisierten Grashalms (12 h bei 240 °C)

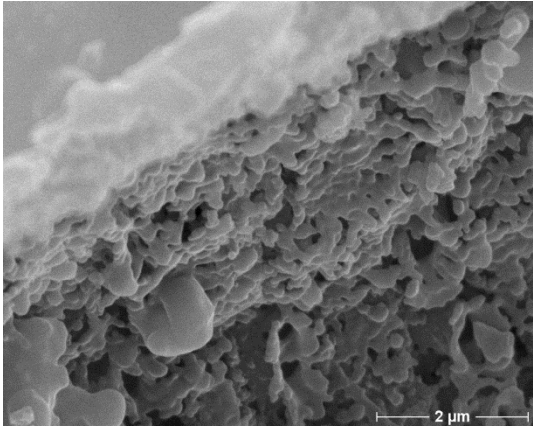


Abbildung 83: REM-Aufnahme von der Oberfläche der carbonisierten Biomasse

8. Lebenslauf

Persönliche Daten

Familienname: Ohlert
 Vorname: Jan
 Geburtsdatum: 06.10.1986
 Geburtsort: Oldenburg
 Anschrift: Schützenweg 42. 26129 Oldenburg
 Telefon: 017623451793
 Mail: jan.ohlert@uni-oldenburg.de
 Familienstand: ledig

Schul- und Berufsausbildung

2012 – 2015 Promotion, Technische Chemie Oldenburg
 2010 – 2012 Masterstudium Chemie, Universität Oldenburg
 2007 – 2010 Bachelorstudium Chemie, Universität Oldenburg
 2003 – 2006 Abitur, Gymnasium Bad Zwischenahn Edeweicht

Veröffentlichungen

Thomas W. T. Muesmann, Jan Ohlert, Mathias S. Wickleder, Jens Christoffers, Syntheses and Reactions of 2,5-Disulfobenzene-1-diazonium Salts: Towards Functionalized Sulfonate Metal-Organic Frameworks, *Eur. J. Org. Chem.* 2011, 1695-1701.

Christian Logemann, Henrike Kleineberg, Jan Ohlert, Mathias S. Wickleder, Missing Links in the Sulfate Chemistry of Group 15 Elements: $\text{As}(\text{S}_2\text{O}_7)(\text{HS}_2\text{O}_7)$, $\text{Sb}(\text{SO}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_7)$, and $\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$ from Reactions in Oleum under Harsh Conditions, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, (15), 2796-2803.

Michael Röhrdanz, Tammo Rebling, Jan Ohlert, Jan Jasper, Thomas Greve, Rainer Buchwald, Petra von Frieling, Michael Wark, Hydrothermal carbonization – Influence of process parameters on pedological hydrochar properties, (in progress).

Jan Ohlert, Michael Wark, Axel Brehm, Treatment and phosphorous recycling of HTC wastewater while using wet oxidation, (in progress)

9. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat

Oldenburg, den 19.01.2016

(Jan Ohlert)