

ZÜRCHER HOCHSCHULE FÜR ANGEWANDTE WISSENSCHAFTEN
DEPARTEMENT LIFE SCIENCES UND FACILITY MANAGEMENT
INSTITUT UNR



Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm mittels hydrothormaler Karbonisierung und Säureauswaschung

Einfluss von Kohlendioxid-Eingasung auf den Prozess der Hydrothormalen Karbonisierung und der Vergleich verschiedener Nachweismethoden

Bachelorarbeit

Von

Luca Meyer

Bachelorstudiengang 2015

Studienrichtung Umweltingenieurwesen

Abgabedatum: 14.02.2019

Korrektor 1:

Gabriel Gerner

ZHAW School of Life Sciences and Facility Management

Wiss. Mitarbeiter Forschungsgruppe Bodenökologie

Grüental, Postfach

8820 Wädenswil

gega@zhaw.ch

Korrektorin 2:

Rahel Wanner

ZHAW School of Life Sciences and Facility Management

Wiss. Mitarbeiterin Forschungsgruppe Bodenökologie

Grüental, Postfach

8820 Wädenswil

boln@zhaw.ch

Impressum

Organisation

Institut für Umwelt und natürliche Ressourcen

Schlagwörter

Klärschlamm, Phosphorrückgewinnung, HTC, Kohlendioxid-Eingasung, Schwermetalle, ICP-OES, photometrische Phosphorbestimmung, Mikrowellenaufschluss

Zitiervorschlag

Meyer Luca 2019: *Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm mittels Kohlendioxid-Eingasung und Säureauswaschung*. Bachelorarbeit. Life Sciences und Facility Management, Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW), Wädenswil.

Titelbild

Von Foto: Martina Nolte

Lizenz: Creative Commons by-sa-3.0 de, CC BY-SA 3.0 de, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=19674033>

Heruntergeladen am: 13.02.2019

Zusammenfassung

Die immer knapper werdenden Vorräte an hochwertigem Phosphor stellen die Menschheit vor ein Problem. Um den weltweit steigenden Nahrungsbedarf auch in Zukunft zu decken, sind alternative Phosphorquellen unumgänglich. Eine Möglichkeit diesen Bedarf zu decken, besteht durch das Schliessen von Phosphorkreisläufen. Das im Abwasser anfallende Phosphor sollte zurückgewonnen und der Landwirtschaft in Form von Dünger zur Verfügung gestellt werden. Es sind viele verschiedene Varianten der Phosphorrückgewinnung bekannt und teilweise bereits im Einsatz. In dieser Arbeit wird untersucht, welchen Vorteil die Kombination von zwei verschiedenen Varianten der Phosphorrückgewinnung bringt. Dabei handelt es sich um die hydrothermale Karbonisierung, welches den Klärschlamm karbonisiert und den Phosphor in das Prozesswasser überführt und das Budenheimer-Verfahren, bei welchem der Phosphor des Klärschlammes, bei einer Eingasung von CO_2 , gelöst und ebenfalls in das Prozesswasser überführt wird. Neben der Kombination dieser beiden Verfahren und einer Erfolgskontrolle, wurden verschiedene Phosphornachweismethoden und eine Brennwertanalyse vorgenommen. Die Auswertungen der Kombination der beiden Verfahren mittels ICP-OES hat ergeben, dass mit der Eingasung von CO_2 während der hydrothermalen Karbonisierung doppelt so viel Phosphor ins Prozesswasser überführt werden kann. Dabei handelt es sich jedoch um lediglich 0.2 % des im Ausgangsmaterial enthaltenen Phosphor.

Bei den Nachweismethoden wurde untersucht, ob sich die Resultate der ICP-OES Messung, der photometrischer Bestimmung nach Hach Lange und der photometrischen Phosphorbestimmung mit Ammoniummolybdat, signifikante Unterschiede aufzeigen. Die Auswertung der Resultate hat ergeben, dass keine signifikanten Unterschiede feststellbar sind und sich demzufolge alle Nachweismethoden, abgesehen vom Preis und dem Aufwand, gleich gut zur Phosphorbestimmung eignen. Die abschliessende Brennwertanalyse hat ergeben, dass der Brennwert der bearbeiteten Klärschlammkohlen genug hoch ist, dass sich die Kohlen weiterhin als alternatives Brennmaterial eignet.

Abstract

The increasingly scarce reserves of high-quality phosphorus pose a problem for mankind. Alternative sources of phosphorus are indispensable to meet the increasing global demand for food in the future. One way of meeting this demand is to close phosphorus cycles. The phosphorus produced in wastewater should be recovered and made available to agriculture in the form of fertilizer. Many different variants of phosphorus recovery are known and some are already in use. In this paper it will be investigated which advantage the combination of two different variants of phosphorus recovery brings. These are the hydrothermal carbonisation, which carbonises the sewage sludge and transfers the phosphorus into the process water, and the Budenheimer process, in which the phosphorus of the sewage sludge is dissolved and also transferred into the process water. In addition to the combination of these processes and a success control, various phosphorus detection methods and a calorific value analysis were carried out. The evaluation of the combination of the two methods using ICP-OES has shown that with the gasification of CO₂ during hydrothermal carbonisation twice as much phosphorus can be transferred into the process water. However, this is only 0.2 % of the phosphorus contained in the starting material.

The detection methods examined whether the results of the ICP-OES measurement, the photometric determination according to Hach Lange and the photometric phosphorus determination with ammonium molybdate show significant differences. The evaluation of the results has shown that no significant differences are detectable and therefore all detection methods, apart from price and effort, are equally suitable for phosphorus determination. The final calorific value analysis has shown that the calorific value of the processed sewage sludge coal is high enough that the coal is still suitable as an alternative fuel.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung.....	2
2	Phosphorrückgewinnung in der Schweiz.....	5
2.1	Vor- und Nachteile der Verfahren.....	6
3	Material und Methoden.....	8
3.1	Ausgangsmaterial.....	8
3.2	Versuchsaufbau.....	8
3.3	Präparation der Probe.....	10
3.4	Hydrothermale Karbonisierung.....	10
3.4.1	Vorbereitung des Hochdruck-Laborautoklaven.....	10
3.4.2	Hydrothermale Karbonisierung ohne Zugabe von CO ₂	11
3.4.3	Hydrothermale Karbonisierung unter Eingasung von CO ₂	12
3.5	Separation von Klärschlammkohle und Prozesswasser.....	13
3.6	Mikrowellengestützten Aufschlüsse.....	15
3.6.1	Mikrowellenaufschluss der Proben.....	15
3.6.2	Verdünnungsreihen.....	16
3.7	Phosphorextraktion mit 0.1 Mol HCl.....	16
3.8	ICP-OES Analyse.....	17
3.9	Photometrische Phosphorbestimmung und Vergleich unterschiedlicher Methoden.....	18
3.9.1	Bestimmung von Ortho-Phosphat nach Hach Lange.....	18
3.9.2	Bestimmung des Gesamtphosphors nach Hach Lange.....	19
3.9.3	Bestimmung mittels Ammoniummolybdat.....	19
3.10	Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.....	20
3.11	Brennwertanalyse.....	20
3.12	Statistische Auswertung.....	20
4	Resultate.....	22

4.1	ICO-OES Messungen von Klärschlammkohle, Prozesswasser und HCl-Extrakte	22
4.1.1	Phosphor Verteilung der hydrothermalen Karbonisierung	23
4.1.2	Verteilung der Schwermetalle der hydrothermalen Karbonisierung	24
4.1.3	Verteilung von Phosphor und Schwermetalle der HCl-Leaching Extrakte	25
4.2	Vergleich der Phosphormessungen.....	25
4.3	CHN-Analyse	28
4.4	Brennwertanalyse	28
4.5	Stoffbilanzierung	29
5	Diskussion	32
6	Literaturverzeichnis.....	36
7	Abbildungsverzeichnis	39
8	Tabellenverzeichnis	40

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
MW	Mittelwert(e)
PW	Prozesswasser
SD	Standartabweichung
SOP	Standard Operating Procedure (standardisiertes Vorgehen)
SVA	Schlammverbrennungsanlage
TS	Trockensubstanz

Methoden (Untersuchung)

CHN	Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KK	Klärschlammkohle
KW	Königswasser
MWA	Mikrowellenaufschluss

Abkürzungen der Proben

HTC1	1. Karbonisierung des Klärschlammkuchens (ohne Eingassung von CO ₂)
HTC2	2. Karbonisierung des Klärschlammkuchens (ohne Eingassung von CO ₂)
HTC3	3. Karbonisierung des Klärschlammkuchens (ohne Eingassung von CO ₂)
HTC-CO ₂ -1	1. Karbonisierung des Klärschlammkuchens (mit Eingassung von 10 bar CO ₂)
HTC-CO ₂ -2	2. Karbonisierung des Klärschlammkuchens (mit Eingassung von 10 bar CO ₂)
HTC-CO ₂ -3	3. Karbonisierung des Klärschlammkuchens (mit Eingassung von 10 bar CO ₂)

1 Einleitung und Fragestellung

Phosphor befindet sich in allen Zellen. Er versorgt alles Leben der Erde mit Energie und lebensnotwendigen Baustoffen. Nichts gedeiht, nichts lebt, ohne dieses Element. Phosphor ist unverzichtbar für das Leben. Solange es Leben und Pflanzen auf der Erde gibt, verteilt ein natürlicher Kreislauf dieses Element. Alles was lebt, muss Phosphor zu sich nehmen und gibt Phosphor wieder ab. Ein Gesetz des Lebens, das auch für uns Menschen gilt. (Schwarz & Weingärtner, 2016)

Phosphor ist als Phosphat-Mineral wichtigster Bestandteil aller Pflanzendünger. In früheren Zeiten deckte der Zerfall von abgestorbenen Pflanzenteilen den P-Bedarf als Düngemittel ab. Mit der immensen Zunahme der Bevölkerung ist der natürliche P-Kreislauf jedoch nicht ausreichend gedeckt. Die Menschheit braucht mehr Phosphat für mehr Pflanzen, aber die Ressourcen schwinden. Nur wenn genug hochwertiger Phosphor vorhanden ist, können in Zukunft neun Milliarden Menschen auf der Erde ernährt werden. (Schwarz & Weingärtner, 2016)

Bei Phosphor (P) handelt es sich wie beim Erdöl oder beim Erdgas um einen endlichen Rohstoff, welcher nach den Hochrechnungen von Binder, de Baan und Wittmer (2009) noch maximal 330 Jahre mit bis anhin üblichen Methoden gefördert werden kann. Aus diesem Grund ist es wichtig, alternative Formen der P-Rogewinnung zu finden und zu erschliessen. Eine Möglichkeit bietet die Variante, P aus dem täglich anfallenden, häuslichen Abwasser zurückzugewinnen (Binder, de Baan & Wittmer, 2009). In der Schweiz wurden bereits mehrere verschiedene Varianten der P-Rückgewinnung in Versuchsanlagen entwickelt oder bereits angewendet. Bei dem Sepholix®-Verfahren der Firma Compagnie Industrielle de Monthey (CIMO), der Wirbelschichtverbrennung für Phosphorhaltige Abfälle vom Zweckverband Abfallverwertung Bazenhaid (BAZ) und dem Pyrophos®-Verfahren des Abwasserverbandes Altenrhein (AVA), wird der P jeweils aus der Asche des vorgängig getrockneten und verbrannten Klärschlamm zurückgewonnen (Phosphornetzwerk Schweiz, 2018).

Zusätzlich ist dem Geschäftsbericht der ARA Region Bern AG von 2017 zu entnehmen, dass die Inbetriebnahme einer Pilotanlage, welche P mittels ExtraPhos®-Verfahren der Firma Budenheim aus dem noch nassen Klärschlamm zurückgewinnt, demnächst bevorsteht. (ARA Bern, Geschäftsbericht 2017., 2018)

Der Unterschied vom ExtraPhos®-Verfahren zu den davor genannten Verfahren ist, dass der pH-Wert des noch feuchten Klärschlammes durch die Eingasung von CO₂ gesenkt und das darin enthaltene Phosphat mobilisiert wird. Nach der Trennung der festen und flüssigen Phase wird der P aus dem Prozesswasser (PW) und nicht aus der Asche zurückgewonnen (Opitz, 2017). Die Nachteile dieser Varianten sind jedoch folgende:

- Bei der Verbrennung, bei welcher der P aus der anfallenden Asche gewonnen wird, steht der getrocknete Klärschlamm nicht mehr als alternativer Brennstoff für die Zementindustrie zur Verfügung. (Tezcan, 2013)
- Beim Budenheimer-Verfahren sind lediglich 50 % des potenziell zur Verfügung stehenden P zurückzugewinnen. (Opitz, 2017)

Das Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, ein Verfahren zu testen, welches einen hohen Rückgewinnungsgrad aufweist und zusätzlich gewährleistet, dass der anfallende Klärschlamm auch in Zukunft als Brennmaterial zur Verfügung stehen wird.

Nachweis verschiedener Elemente mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Für diesen Versuch wird eine Klärschlammprobe hydrothermal karbonisiert (HTC). Dabei wird die Probe mit Wasser unter Druck und bei einer Temperatur von mindestens 180 °C zu Kohle umgewandelt (Büchler, 2012). Die aus dem HTC-Vorgang resultierende Klärschlammkohle (KK) und das PW werden mit der optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) auf die Verteilung des P zwischen dem PW und der KK untersucht. Um das Budenheimer-Verfahren zu imitieren, wurde der HTC Vorgang wiederholt, jedoch mit einer Eingasung von 10 bar Kohlendioxid (CO₂) (3.0, PanGas AG, Schweiz) (Stössel, 2018). Die Verteilung des P wird wiederum mittels ICP-OES untersucht.

Neben der Untersuchung, welche Variante der Karbonisierung vom Klärschlammkuchen einen grösseren Anteil an P in das PW überführt, wurde aufgrund von Biswas et al. (2009) der Versuch einer Salzsäure-Auswaschung (HCl-Leaching) durchgeführt. Da beim HTC keine komplette Überführung von P ins PW stattfindet (Ohlert, 2015), wurden die KK mit Salzsäure (HCl) versetzt, um den restlichen P auszuwaschen.

Zusätzlich zur Verteilung von P zwischen dem PW und der KK, wird das Vorhandensein und die Verteilung von Kupfer (Cu), Blei (Pb), Nickel (Ni), Cadmium (Cd) und Zink (Zn) mittels ICP-OES untersucht, weil das Vorhandensein und die Verteilung bei einer allfälligen Rückgewinnung von P aus dem PW und der Umgang mit der übrig bleibenden KK von Interesse sein wird. Die Ausfällung des P ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

Photometrische Bestimmungen

Im Labor wird der P-Gehalt sowohl vom PW, als auch der Extrakte mittels photometrischer P-Messung nach Hach Lange untersucht (Anleitung LCK 349 Phosphoat., 2017a). Das Extrakt wird zusätzlich photometrisch mit dem komplexierten Phosphat mit Ammoniummolybdat untersucht. Die Resultate sollten miteinander verglichen werden, um eine Aussage bezüglich der Genauigkeit der einzelnen Messmethoden zu machen.

Weitere Untersuchungen

Sollte die KK weiterhin als alternativer Brennstoff dienen, sind Kenntnisse über den Brennwert von Nöten. Daher werden sowohl die KK, als auch das getrocknete Ausgangsmaterial (Klärschlammkuchen) einer Brennwertanalyse unterzogen. Zusätzlich wird eine Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (CHN) durchgeführt.

Aufgrund dieser Untersuchungen präsentiert sich die Fragestellung folgendermassen:

-
- A. Ist ein signifikanter Unterschied bei der Überführung von P in die flüssige Phase mittels der Einspeisung von 10 bar CO₂ beim HTC Vorgang festzustellen?
 - B. Gibt es einen signifikanten Unterschied bei der Verteilung der Schwermetallen beim HTC-Vorgang mit, respektive ohne eingespeistem CO₂?
 - C. Ist eine komplette Extraktion des in der Klärschlammkohle enthaltenen P mittels 0.1 Molarer Salzsäure (HCl) möglich?
 - D. Eignen sich die verschiedenen Nachweismethoden (ICP-OES, Photometrische Bestimmung nach Hach Lange und photometrische Bestimmung von komplexiertem Phosphat mit Ammoniummolybdat) zur Bestimmung des P-Gehalts gleich gut oder unterscheiden sich die Resultate signifikant?
 - E. Weisen die Klärschlammkohlen den gleichen Brennwert auf, wie der getrocknete Klärschlammkuchen? Wie hoch ist der Brennwert gegenüber anderen Brennstoffen?
-

2 Phosphorrückgewinnung in der Schweiz

Bis heute ist die Schweizer Landwirtschaft im Bereich mineralische Düngemittel zu 100 % auf importierten P-Dünger angewiesen. Die Schweiz importiert jährlich rund 19'000 Tonnen (t) P. Über Oberflächengewässer und den Export von tierischen Abfällen verlassen jährlich wiederum rund 3'000 t P die Schweiz. Somit ergibt sich ein Nettoimport von rund 16'000 t P. 90 % des importierten Brutto-P findet in der Landwirtschaft Verwendung. Von diesen 16'500 t fallen 8'800 t P auf importierte Futter und Nahrungsmittel. Weitere 5'880 t P fliessen der Landwirtschaft in Form von mineralischem Dünger zu. Für die Produktion von verschiedenen Gütern, zum Beispiel bei der Herstellung von pharmazeutischen Erzeugnissen, werden jährlich rund 1'800 t P benötigt. (Ludwig, 2009)

Der anfallende Klärschlamm in der Schweiz beträgt jährlich rund 200'000 t (Ludwig, 2009). Darin enthalten sind laut Hochrechnungen um die 7'500 t P (Binder, de Baan & Wittmer, 2009). Im Auftrag vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) hat die Firma «Ernst Basler + Partner AG» eine Auflistung von 20 verschiedenen Verfahren der P-Rückgewinnung erstellt. Die Anforderungen an die verschiedenen Verfahren waren, dass diese in den nächsten 10 Jahren (2026) technisch umsetzbar sind und im industriellen Massstab eingesetzt werden können. Nimmt man dem Bericht zufolge die Variante mit dem höchsten Rückgewinnungspotential, können bis zu 90 % des im Klärschlamm enthaltenen P wiedergewonnen werden (Spörri et al., 2017). Somit könnte in der Schweiz unter optimalen Bedingungen bis zu 6'750 t P pro Jahr allein aus dem anfallenden Klärschlamm zurückgewonnen werden. Bezieht man in diese Rechnung auch den anfallenden P in Form von Knochenmehl hinzu, wäre unter optimalen Bedingungen die Unabhängigkeit von importiertem, mineralischem P möglich.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, gibt es in der Schweiz bereits verschiedene Pilotprojekte, die P aus dem Klärschlamm oder aus anderen Arten von organischen Abfällen zurückgewinnen. Zur besseren Übersicht werden diese in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Die verschiedenen Verfahren der Phosphorrückgewinnung, welche in der Schweiz in Versuchsanlagen zum Einsatz kommen

Unternehmen	Standort	Verfahren	Beschreibung des Verfahrens
Compagnie industrielle de Monthey (CIMO)	Monthey, Kt. Wallis	Sepholix®-Verfahren	Gewinnung von P aus der Schlammverbrennungsanlage
Zweckverband Abfallverwertung Bazenheid (BAZ)	Bazenheid, Kt. St. Gallen	Wirbelschichtverbrennung für P-haltige Abfälle, insbesondere Klärschlämme	Veredelung der Asche mit Phosphorsäure und anschließende Granulierung
Abwasserverband Altenrhein (AVA)	Altenrhein, Kt. St. Gallen	Pyrophos®-Verfahren	Klärschlamm-trocknung mit anschliessender hydrothermaler Karbonisierung.
ARA Region Bern AG	Herrenschwanden, Kt. Bern	ExtraPhos®-Verfahren	Abtrennung vom P mittels pH-Wert-Absenkung, durch Zugabe von CO ₂

(Phosphornetzwerk Schweiz, 2018)

2.1 Vor- und Nachteile der Verfahren

Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche

Die ersten drei der aufgelisteten Verfahren, das Sepholix®-Verfahren, die Wirbelschichtverbrennung und das Pyrophos®-Verfahren, gewinnen den im Klärschlamm enthaltenen P nach dessen Verbrennung zurück. Diese Verfahren weisen einen hohen Rückgewinnungsgrad (70-90 %) auf (Phosphornetzwerk Schweiz, 2018). Sollten diese Verfahren ausgebaut und in Zukunft in der ganzen Schweiz zum Einsatz kommen, wäre es möglich, dass der schweizerischen Zementindustrie ein wichtiger Brennstoff zur Betreibung der Zementfabriken entnommen wird. Im Jahre 2012 präsentierte sich die Verteilung des anfallenden Klärschlammes gemäss der Abbildung 1.

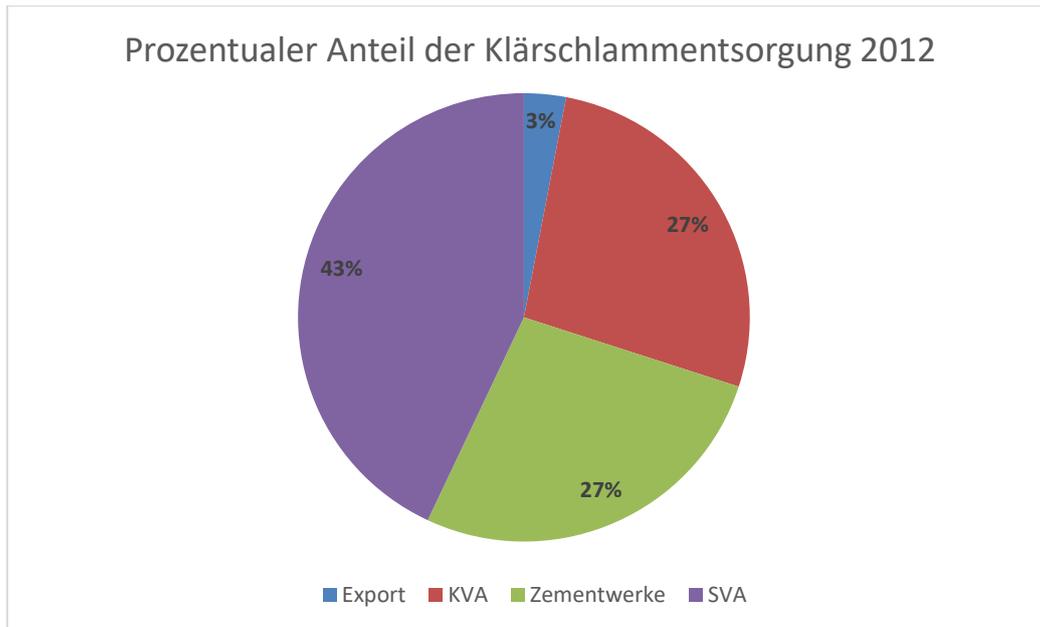


Abbildung 1: Die prozentuale Verteilung des Klärschlammes in der Schweiz, welche sich auf das Jahr 2012 bezieht.

Quelle: (Tezcan, 2013)

Im Jahr 2012 betrug die totale Menge des angefallenen Klärschlammes 194'534 t Trockensubstanz (TS). Die prozentuale Verteilung vom Klärschlamm im Jahr 2017 wurde nicht publiziert, aber es kann davon ausgegangen werden, dass die Verteilung in etwa gleichgeblieben ist. Aus umwelttechnischer Sicht sollte die P-Rückgewinnung nicht ausschliesslich mittels der Verbrennung von Klärschlamm geschehen, denn durch das Wegbleiben von getrocknetem Klärschlamm als Brennmaterial müsste der Anteil an Braunkohle vergrössert werden, um die nötigen Temperaturen für die Produktion von Zement zu erreichen. (Tezcan, 2013)

Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm

Bei dem ExtraPhos®-Verfahren der Firma Budenheim besteht das Problem mit dem allfällig ausbleibenden Klärschlamm für die Zementfabrik nicht. Die P-Rückgewinnung setzt bereits bei dem noch feuchten Klärschlamm an. Bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an P jedoch um einiges geringer als bei den anderen Verfahren. Diese liegt im Optimalfall bei 50% (Opitz, 2017). Verfolgt das BAFU das Ziel, komplett auf den Import von Phosphor zu verzichten, würde diese Variante nicht ausreichen, um den Bedarf zu decken.

Im Rahmen dieser Arbeit wird durch die Kombination von zwei bereits bekannten Verfahren P vom Klärschlamm in die flüssige Phase überführt. Dafür wird das Budenheimer- mit dem Karbonisierungsverfahren mittels HTC-Reaktor kombiniert. Zum einen sollte P potenziell zurückzugewonnen werden, ohne den Klärschlamm zu verbrennen und zum andern soll eine höhere Rückführungsrate erreicht werden, als dies beim Budenheimer-Verfahren der Fall ist.

3 Material und Methoden

Wie in der Einleitung beschrieben, wird der Anteil an P, Cu, Pb, Ni, Cd und Zn einer Klärschlammprobe untersucht. Am 01.10.2018 wurden für den Versuch 20 dm³ Klärschlammkuchen besorgt. Dabei handelte es sich um Material, welches alle Reinigungsschritte der Abwasser-Reinigungsanlage (ARA) passiert hat und anschliessend teilentwässert wurde. Die Probe wurde der Mulde entnommen, welche den Klärschlammkuchen zur Monoverbrennungsanlage der ARA «Klärwerk Rietliu» in Zürich bringt. (Fehlmann, 2018)

3.1 Ausgangsmaterial

Die Klärschlammprobe wurde von der ARA Rietliu, 8804 Au (Wädenswil) zur Verfügung gestellt. Diese behandelt das Abwasser aus dem Einzugsgebiet Wädenswil und Teilgebieten von Schönenberg im Kanton Zürich. Geklärt wird das Abwasser von 20'316 Einwohner (Stand 2010). Die Inbetriebnahme war im Jahr 1967 und die letzte Erweiterung erfolgte im Jahr 2005 (ARA Wädenswil-Rietliu, Wädenswil, 2018). Der Anlagetyp klärt das anfallende Abwasser mit einer Vorklärung, einer Belebtschlammanlage mit Tiefenbelüftung/ Membranbiologie, Nitrifikation/ Denitrifikation, chemischer Phosphatelimination mit Eisen (III) Chlorid und Aluminiumsulfat, Abwasserfiltration mit Phosphatelimination mittels Aluminiumsulfat und einer anaeroben Schlammbehandlung mit Gasverwertung. Zudem verfügt die Anlage über ein Blockheizkraftwerk (ARA Wädenswil-Rietliu, Wädenswil, 2018). In diesem wird das im Faulturm gewonnene Klärgas, welches durch die Ausgärung des Klärschlammes entsteht, in Strom umgewandelt. Die produzierte Energie wird für den Betrieb der Anlage genutzt und der Überschuss wird in das örtliche Stromnetz eingespeist (Nutzung von Klärgas in Abwasserreinigungsanlagen, 2016). Da seit Oktober 2006 die Verwendung von ausgefaultem Klärschlamm für die landwirtschaftliche Nutzung nicht mehr zugelassen ist und der Klärschlamm lediglich thermisch verwendet wird, ist eine Schlammhygienisierung nicht mehr vorgeschrieben (Gian Andri, 2009).

3.2 Versuchsaufbau

Zuerst wurde der Gehalt von P und den Schwermetallen Cu, Pb, Ni, Cd und Zn der unbehandelten Klärschlammprobe bestimmt, welche in der ARA in einem Faulturm ausgefault und im Anschluss mittels einer Schneckenpresse auf eine TS von rund 20 % teilentwässert wurde. Die erhaltenen Werte des Klärschlammkuchens dienten als Vergleichswerte. Ein Teil der Klärschlammprobe wurde mittels HTC karbonisiert. Dieser Vorgang erfolgte einmal ohne und einmal mit einer Eingasung von 10 bar CO₂. Für die Stoffbilanz der Edukte und Produkte der Elemente wurde der Klärschlammkuchen und die Kohle vom HTC und HTC-CO₂ mit Königswasser angesäuert, mit einem Mikrowellen

Aufschlussgerät (MWA) aufgeschlossen und anschliessend mit dem ICP-OES auf die verschiedenen Elemente untersucht. Das PW, welches beim HTC-Verfahren angefallen ist, wurde ebenfalls mit dem ICP-OES auf das Vorhandensein der Elemente untersucht. Das Ergebnis vom im PW nachgewiesenen P wird zum Vergleich photometrisch untersucht. Die Photometrie erfolgt mit den Küvetten von Hach Lange (Hach Lange GmbH 2017a). Die KK wurde zusätzlich einer Salzsäure-Auswaschung (HCl-Leaching) unterzogen. Gestützt auf die Publikation von Biswas et al. (2009) soll der in der Kohle verbliebene P ausgewaschen werden. Die Extrakte wurden mittels ICP-OES, der photometrischer Bestimmung nach Hach Lange und der photometrischen P-Bestimmung mittels Ammoniummolybdat ebenfalls auf den P-Gehalt untersucht. Die drei Nachweismethoden sollen untereinander verglichen werden. Zusätzlich zur Bestimmung des Gehaltes an P und den Schwermetallen wurde mit dem Ausgangsmaterial und den KK eine Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (CHN) und eine Brennwertanalyse vorgenommen.

In der Abbildung 2 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

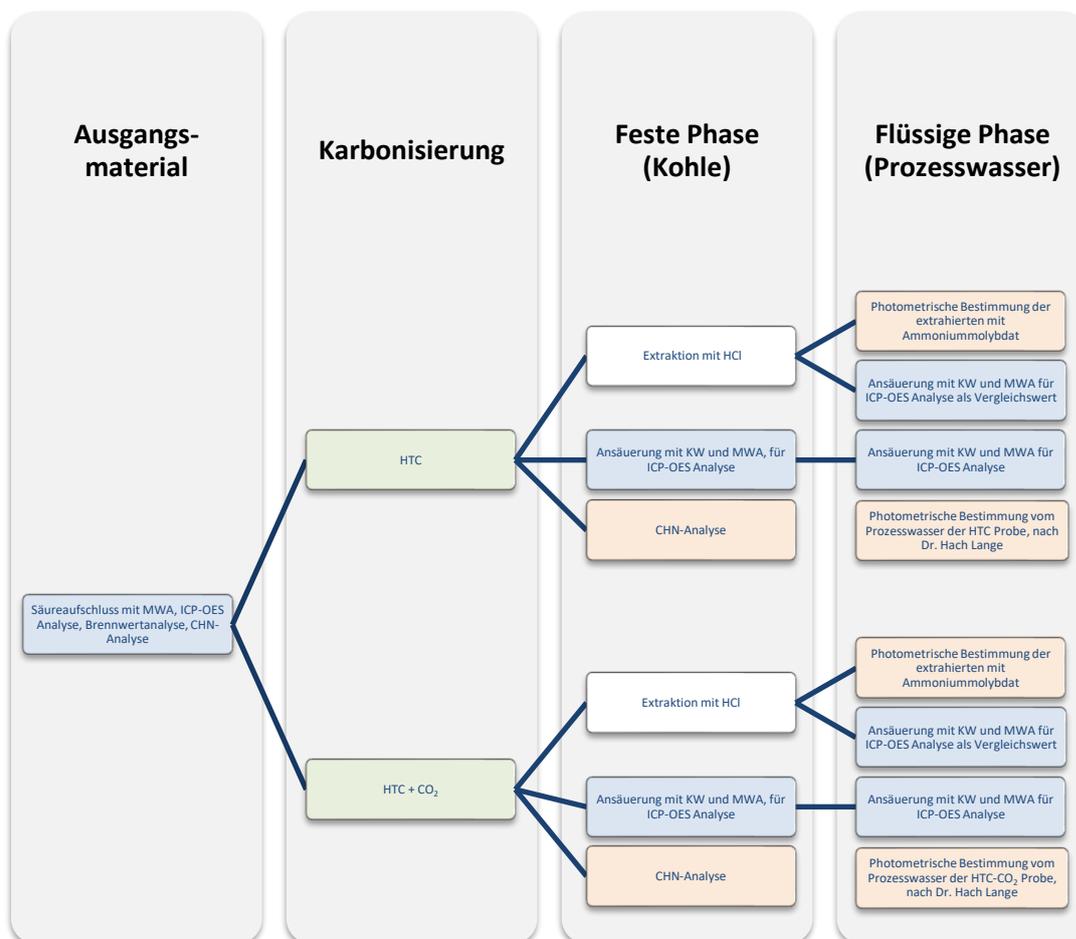


Abbildung 2: Der Versuchsaufbau. Die Karbonisierung (grün) wurde jeweils dreifach durchgeführt. Blau bedeutet, dass bei diesen Proben drei Samples auf den darin enthaltenen Anteil von Phosphor und Schwermetallen untersucht wurden und die orangen hinterlegten Felder wurden doppelt bestimmt.

Die grün dargestellten Bereiche der Karbonisierung wurden jeweils dreimal durchgeführt. Bei dem Ausgangsmaterial und pro erhaltenes Produkt (in der Abbildung 2 blau dargestellt) wurde der Anteil von P und den verschiedenen Schwermetallen mittels einer ICP-OES Analyse quantifiziert. Die orangen hinterlegten Bestimmungen wurden zweifach gemacht.

3.3 Präparation der Probe

Für die Karbonisierung musste der Klärschlammkuchen im Trockenschrank (Modell FD-115, Binder GmbH, Deutschland) während 24 h bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Das getrocknete Material wurde im Anschluss grob mit dem Mörser im Tiegel zerkleinert und durchmischt, um eine homogene Probe zu gewährleisten. Nach der Vorbereitung des Probematerials war diese für die hydrothermale Karbonisierung bereit.

3.4 Hydrothermale Karbonisierung

Die hydrothermale Karbonisierung ist ein im Druckbehälter ablaufendes, thermochemisches Verfahren, das organisches Material in einer wässrigen Suspension in kohlehaltige Produkte umwandelt. Je nach Ausgangsmaterial verläuft die Reaktion mehr oder weniger exotherm. Der natürliche Kohleentstehungsprozess wird somit auf wenige Stunden verkürzt (Menz, 2018). Das beigegebene organische Material (getrockneter Faulschlamm) und deionisiertes Wasser werden während vier Stunden in die Hauptprodukte HTC-Kohle, gelöster Kohlenstoff (im Prozesswasser) und geringe Mengen Gas (hauptsächlich CO₂, Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methan (CH₄)) umgewandelt, wodurch die Probe an Masse verliert. Durch die hohe Reaktionstemperatur werden pathogene Mikroorganismen unschädlich gemacht (Glasner et al., 2011). Nicht abbaubare Substanzen, wie zum Beispiel Rückstände von Arzneimitteln werden ebenfalls unschädlich gemacht, oder verlieren zumindest ihre pharmazeutische Aktivität (Glasner et al., 2011).

3.4.1 Vorbereitung des Hochdruck-Laborautoklaven

Um die Temperatur- und Druckstabilität des 300 ml Hochdruck-Laborautoklavs (Modell II, Carl Roth GmbH + Co., Deutschland) zu überprüfen, wurde ein Vorversuch mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Die analoge Temperatureinstellung vom Autoklav wird über ein Thermoelement im Heizmantel gesteuert. Eine Temperatursteuerung über die Reaktorinnentemperatur ist nicht möglich. Nach der ersten Durchführung des Wassertests wurde erkannt, dass die Soll-Temperatur im Reaktor nicht erreicht wurde. Die Soll-Temperatur wurde auf 200 °C eingestellt und das Magnetrührwerk auf 50 % (ca. 550 min⁻¹) der maximalen Durchmischungsleistung, welche rund 1'100 min⁻¹ beträgt.

Um die optimale Karbonisierung von Klärschlamm zu einer Kohle zu gewährleisten, sollte die Karbonisierung während mindestens 4 h zwischen 180 und 230 °C erfolgen (Büchler, 2012). Bei dem

ersten Wassertest wurde eine maximale Temperatur von 189.98 °C erreicht. Dies lag 10 °C unter dem Sollwert. Die Temperatur konnte wie geplant 6 h gehalten werden. Für eine bessere Annäherung an die gewünschten 200 °C wurde ein weiterer Wassertest angesetzt, wobei die Soll-Temperatur auf 210 °C erhöht wurde.

Die Auswertung des zweiten Wassertests ergab eine maximale Temperatur von 193.43 °C. Auch wenn die erreichte Temperatur des ersten und des zweiten Wassertests für eine Karbonisierung ausreichend gewesen wäre, wurde eine Karbonisierungstemperatur von 200 °C festgelegt, wodurch die Soll-Temperatur auf 230 °C zu stellen war. Der bei beiden Vorversuchen stabile autogene Druck von 11 bar beim ersten, respektive 13 bar beim zweiten Durchgang bewies, dass die Dichtigkeit vom Autoklav gewährleistet war. Somit war der HTC- Reaktor, wie auch das Probematerial bereit für die Karbonisierung.

3.4.2 Hydrothermale Karbonisierung ohne Zugabe von CO₂

Für die hydrothermale Karbonisierung des ausgefaulten und getrockneten Klärschlammkuchens wurde darauf geachtet, dass alle Parameter der Vorbereitung, der Karbonisierung und der Trennung der Kohle vom Prozesswasser konstant waren. Für die Befüllung des 300 ml Reaktorkolbens mit dem getrockneten Probematerial und dem deionisierten Wasser wurde ein TS-Gehalt von 20 % gewählt. Dies mit der Absicht, dass für eine wirtschaftliche Anwendung dieses Verfahrens der teilentwässerte Klärschlammkuchen nicht weiter getrocknet, oder mit zusätzlichem Wasser versehen werden muss. Die Zeit zwischen der Befüllung und der Entnahme der Probe wurde möglichst gleichbleibend geplant, um allfällige zeitlich bedingte Veränderungen des Probematerials auszuschliessen. Die Dauer der Karbonisierung wurde gemäss Literaturrecherchen auf vier Stunden bei einer Temperatur von 200 °C festgelegt (Glasner et al., 2011). In diesem Versuch ging es primär darum, den Vergleich zwischen den zwei Varianten der Karbonisierung mit und ohne Zugabe von CO₂ zu untersuchen.

Beide Varianten der hydrothermalen Karbonisierung wurden je dreifach durchgeführt. In der Tabelle 2 sind die Mengen an Inputmaterial aufgelistet. Aus diesen Angaben wurde die TS des jeweiligen Durchganges berechnet. Zusätzlich sind die Zeiten angegeben, wie lange sich die Probe (von der Befüllung, über die Reaktion, bis zur Öffnung) im Reaktor befunden haben und wie lange die effektive Karbonisierung bei 200 °C ±5 °C stattgefunden hat.

Tabelle 2: Die Befüllung des HTC-Laborautoklav mit der daraus resultierenden TS, ohne Zugabe von CO₂ und die Dauer, wie lange sich die Probe im HTC-Reaktor befanden.

	Probebezeichnung		
	HTC 1	HTC 2	HTC 3
Gewicht Probe (trocken) [g]	40.0	40.0	40.0
Gewicht deionisiertes Wasser [g]	160.2	160.0	161.0
Gewicht total [g]	200.2	200.0	201.0
Trockensubstanz [%]	20.0	20.0	19.9
Zeit 195 < T < 205 °C [h:min]	4:24	4:12	4:18
Total Zeit > 180 °C [h:min]	9:24	9:48	10:42
Zeit der Probe im Reaktor [h]	14:30	14:30	15:10

Im Anhang I sind die Druck- und Temperaturverläufe der drei Durchgänge der Karbonisierung abgebildet. Durch die Wassertests, welche im Vorhinein durchgeführt wurden, konnte eine konstante Temperatur von 200 °C gewährleistet werden. Die Dauer zwischen dem Start und dem Ende der Reaktion betrug jeweils 5.5 h. Der Reaktor benötigte im Schnitt 1.5 h Aufheizzeit, um die Soll-Temperatur von 200 °C zu erreichen, woraufhin die Karbonisierung für 4.5 h ablief.

3.4.3 Hydrothermale Karbonisierung unter Eingasung von CO₂

Für die Befüllung des Reaktors mit dem Probematerial wurde wie bereits bei den ersten drei Durchgängen darauf geachtet, dass die TS 20 % betrug. Im Unterschied zu den ersten drei Durchgängen ohne wurde vor dem Start der Reaktion, dem geschlossenen Reaktorbehälter 10 bar CO₂ zugegeben. In der Tabelle 3 sind die Mengen an Probematerial und deionisiertem Wasser angegeben, welche zur hydrothermalen Karbonisierung in dem HTC Reaktor hinzugefügt wurden. Zusätzlich ist die Dauer, in welcher sich die Proben im Reaktor befanden, einsehbar.

Tabelle 3: Die Befüllung des HTC-Laborautoklav mit der genauen Angabe der daraus resultierenden TS, unter der Zugabe von CO₂ und die Dauer, wie lange sich die Probe im HTC-Reaktor befanden.

	Probebezeichnung		
	HTC-CO ₂ -1	HTC-CO ₂ -2	HTC-CO ₂ -3
Gewicht Probe (trocken) [g]	40.0	40.0	40.0
Gewicht deionisiertes Wasser [g]	160.0	160.0	160.1
Gewicht total [g]	200.0	200.0	200.1
Trockensubstanz [%]	20.0	20.00	20.0
Zeit 195 < T < 205 °C [h:min]	4:30	4:30	4:30
Total Zeit > 180 °C [h:min]	10:12	11:24	12:24
Zeit der Probe im Reaktor [h]	14:55	16:20	17:00

Die Dauer zwischen dem Start und dem Ende der Reaktion betrug 5.5 h. Der Reaktor benötigte im Schnitt wiederum 1.5 h Aufheizzeit, um eine Temperatur von 200 °C zu erreichen, woraufhin die Karbonisierung für 4.5 h ablief. Die Druck- und Temperaturdiagramme der drei Durchgänge der Karbonisierung sind im Anhang I abgebildet.

Jeweils am Folgetag einer Karbonisierung, welche über Nacht erfolgte, wurde die Probe im Labor weiterbearbeitet. Nach der HTC Reaktion befand sich im Druckbehälter ein Gemisch aus KK und PW, welches separiert werden musste.

3.5 Separation von Klärschlammkohle und Prozesswasser

Der Inhalt des HTC-Reaktors wurde im Labor mittels einer 500 ml Saugflasche getrennt. Der Büchnertrichter wurde mit einem runden Filterpapier (Durchmesser 90 mm, Qualitative 1, GE Healthcare Europe GmbH, England) bestückt und der Unterdruck mit einer Vakuumpumpe (MILLIPORE Vacuum Pump F54 230 50, Merck KGaA, Deutschland) erzeugt. Nach der Separation wurde mit der Multisonde (HQ40d, Hach Lange GmbH, Schweiz) der pH-Wert des PW gemessen (Tabelle 4). Für weitere Analysen wurde das PW in einer mit Aluminium-Folie umwickelten Laborflasche aus Glas (SIMAX Kavalierglass, Inc., Tschechien) im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt. Die vom Filter zurückgehaltene Kohle wurde in Aluminiumschalen gegeben und im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dadurch konnte nach der Trocknung der gewichtsmässige Unterschied berechnet werden, welcher die Probe vor, respektive nach der Karbonisierung hatte.

Tabelle 4: Die Mittelwerte (MW) der pH-Messungen der sechs Prozesswasserproben, gemessen mit der Multi-sonde.

Probe	Mittelwert (MW) pH Messungen	Standardabweichung (SD)
HTC	6.8	0.1
HTC-CO ₂	6.9	0.0

Im Anhang VIII sind die einzelnen Messungen der Tabelle 4 angegeben. Die Kenntnisse der pH-Werte sind nötig, weil bei der Untersuchung des Prozesswassers mittels photometrischer Bestimmung nach Hach Lange der Wert zwischen 2 und 10 liegen muss (Anleitung LCK 349 Phosphat, 2017a). Nachdem die Kohlen im Trocknungs-Ofen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, wurden diese für die weiteren Untersuchungen in 50 ml Kunststoff-Zentrifugenröhrchen mit Drehverschluss (Corning™ X300 431720 Mini Bioreactor 50 ml, Thermo Fisher Scientific Inc., USA), unter Lichtausschluss und bei Raumtemperatur zwischengelagert.

Wie im Kapitel 3.4 beschrieben, sollte das Endprodukt, die KK, nach der Karbonisierung ein geringeres Gewicht aufweisen, als die anfangs hinzugegebene, getrocknete Probe. Aufgrund dieser Tatsache präsentieren sich die Gewichtsmessungen der Proben der Feststoffe vor-, respektive nach der Karbonisierung gemäss der Tabelle 5.

Tabelle 5: Die Differenzen zwischen In- und Output der Festen und flüssigen Phasen.

	Probebezeichnung					
	HTC 1	HTC 2	HTC 3	HTC-CO ₂ -1	HTC-CO ₂ -2	HTC-CO ₂ -3
Probematerial Input [g]	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Deionisiertes Wasser Input [g]	160.2	160.0	161.0	160.0	160.0	160.1
Input Total [g]	200.2	200.0	201.0	200.1	200.0	200.1
getrocknete Kohle Output [g]	27.1	29.0	27.3	27.9	28.7	28.7
Prozesswasser Output [g]	160.7	161.7	160.9	137.5	161.8	163.8
Output Total	187.7	190.7	188.2	165.4	190.5	192.5
Kohleertrag [%]	67.6	72.6	68.1	69.8	71.8	71.8

Den Messergebnissen (Tabelle 5) ist anzufügen, dass die genaue Gewichtsmessung des an Oberflächen verschiedener Werkzeuge, Keramiknutschen und anderen Materialien haften gebliebenen Probematerial nicht vollumfänglich miteinbezogen werden konnte. Zwar wurde nach dem Abfüllen der Prozesswasser in die Glasflaschen alles Material mit deionisiertem Wasser nachgespült (um möglichst alle Partikel im Filter festzuhalten), einen gewissen Rückstand musste jedoch in Kauf genommen werden, auch wenn dieser gering ausfiel. Im Anhang II sind die Messungen aufgelistet, welche für die Gewichtsrechnung nötig waren.

3.6 Mikrowellengestützten Aufschlüsse

Der Probeaufschluss mit dem Mikrowellenaufschlussgerät (Discover SP-D, CEM GmbH, Deutschland) unter Zugabe von Königswasser (KW), bestehend aus drei Teilen HCl (37 % techn., Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) und einem Teil Salpetersäure (HNO₃) (ROTIPURAN ≥65 %, p.a., ISO, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland), führt dazu, dass die zu untersuchenden Elemente in Lösung gehen. Die unter Druck stehende Bestrahlung der Probe mittels Mikrowellen, erhitzt diese, wodurch die Zeit der Abtrennung der interessierenden Elementen von den restlichen Matrixbestandteilen beschleunigt wird. (Sengutta, 2016)

3.6.1 Mikrowellenaufschluss der Proben

Für einen Vergleich der beiden Varianten der hydrothermalen Karbonisierung musste der P- und Schwermetall-Gehalt des Ausgangsmaterials bestimmt werden. Mit der Schwingmühle (MM 400, Retsch GmbH, Deutschland) wurde ein Teil des Ausgangsmaterials pulverisiert. 0.5 g der pulverisierten Probe wurden in ein 35 ml Aufschlussvial (Pyrexglas, CEM GmbH, Deutschland) überführt und mit 2 ml Reinstwasser (A. demin), 2 ml NHO₃ und 6 ml HCl angesäuert. Danach wurde die Probe mit einem Kunststoffdeckel verschlossen und für eine Stunde in der Kapelle gelassen, bevor es im MWA-Gerät vollständig aufgeschlossen wurde. Danach wurden die Proben in ein 50 ml Messkolben gegeben und mit A. demin auf exakt 50 ml verdünnt. Abschliessend wurde die verdünnte Probe durch einen Faltenfilter (qualitativ, Grade 595 1/2, GE Healthcare Europe GmbH, England) in ein 50 ml Kunststoff-Zentrifugenröhrchen mit Drehverschluss gegeben. Das Ausgangsmaterial wurde dreifach aufgeschlossen.

Für den Aufschluss der karbonisierten und getrockneten KK wurden die sechs Kohlen (drei Mal HTC und drei Mal HTC-CO₂) wiederum mit der Schwingmühle pulverisiert und wie beim Aufschluss vom Ausgangsmaterial zusammen mit A. demin und KW im MWA aufgeschlossen.

Die sechs PW-Proben, welche nach der hydrothermalen Karbonisierung im Kühlschrank zwischengelagert wurden, durchliefen denselben Prozess. Ein Unterschied bestand jedoch darin, dass eine volumenbezogene Menge an Probematerial aufgeschlossen wurde. Neben dem KW (2 ml NHO₃

plus 6 ml HCl) wurde 2 ml Prozesswasser zusammen mit 2 ml A. demin aufgeschlossen. Danach wurden die Proben in einen 25 ml Messkolben gegeben und mit A. demin auf exakt 25 ml verdünnt. Die verdünnte Probe wurde wiederum mit einem Faltenfilter in 50 ml Kunststoff-Zentrifugenröhrchen mit Drehverschluss filtriert. Die 18 aufgeschlossenen Prozesswasserproben wurden für die ICP-OES Analyse zwischengelagert.

3.6.2 Verdünnungsreihen

Bevor die vorbereiteten Aufschlüsse mittels der ICP-OES Analyse untersucht werden konnten, mussten diese vorbereitet werden. Für jede Probe (18 aufgeschlossene Klärschlammkohlen, 18 aufgeschlossene Prozesswasser der Klärschlammkohlen und drei aufgeschlossene Klärschlammkuchen-Proben) wurden eine Verdünnungsreihe erstellt. Diese bestand aus einer unverdünnten, (1:1) einer 1:10, einer 1:100 und einer 1:1'000 Verdünnung. Die unverdünnten und verdünnten Proben wurden in 15 ml Kunststoff- Zentrifugenröhrchen mit Drehverschluss (Corning™ CentriStar™ Zentrifugenröhrchen 15 ml, Thermo Fisher Scientific Inc., USA) gegeben. Somit waren jegliche Proben für den Vergleich von P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb der beiden Varianten der hydrothermalen Karbonisierung bereit.

3.7 Phosphorextraktion mit 0.1 Mol HCl

Neben der Untersuchung, welche Variante der Karbonisierung vom Klärschlammkuchen einen grösseren Anteil an P in das Prozesswasser überführt, wurde aufgrund von Biswas et al. (2009) ein HCl-Leaching-Versuch durchgeführt. Als Basis für weitere Untersuchungen im Bereich P-Rückgewinnung von karbonisiertem Klärschlammkuchen mit der Zugabe von CO₂, sollte der in der Publikation beschriebene Versuch der Überführung von P mithilfe von 0.1 Mol HCl nachgestellt und überprüft werden. Dabei ging es nicht darum, den Versuch auf seine Richtigkeit hin zu testen, sondern darum, ob die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Kohlen gleich oder ähnlich ausfallen, wie dies mit der in der Publikation beschriebenen Klärschlammmasche der Fall war. Die Extrakte wurden mit dem ICP-OES Verfahren, sowie der photometrischen P-Bestimmung mit dem LCK 350 (2.0-20.0 mg/l PO₄-P, Hach Lange GmbH, Deutschland) und der photometrischen P-Bestimmung mittels Ammoniummolybdat untersucht.

Die Publikation von Biswas et al. (2009) untersuchte die Überführung mit verschiedenen Säuren, Säurekonzentrationen und unterschiedlichen Auswaschzeiten. Wenn auf einen optimierten Säureverbrauch Acht gegeben wird, scheinen 0.1 mol/l HCl bei einem Kohle- Säureverhältnis von 150 ml/g die beste Voraussetzung für eine vollständige Phosphorauswaschung zu sein. Die Auswaschung jedes Elements nahm bei der Untersuchung im Verlauf der Zeit zu, bis schliesslich der Plateaubereich erreicht wurde. Fast der gesamte P wurde in weniger als 2 h und 30 °C ausgewaschen. Für

das Phosphorauslaugungsexperiment wurden jedoch 4 h gewählt, um eine vollständige Extraktion zu gewährleisten. (Biswas et al., 2009)

Die Erkenntnisse von (Biswas et al., 2009) wurden für die P-Auswaschung der Klärschlammkohlen übernommen. Mit jeweils 1.2 ml HCl (37% techn., Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) und A. demin wurden sechs Erlenmeyerkolben mit je 150 ml einer 0.1 mol/l HCl Lösung vorbereitet. In jeden der Messkolben wurde 1 g Klärschlammkohle gegeben, um alle karbonisierten HTC und HTC-CO₂ Proben auf deren Phosphorauswaschungserfolg zu untersuchen. Die vorbereiteten Erlenmeyerkolben wurden während 4 h und bei einer Temperatur von 30 °C in den Inkubationsschüttler (Multitron Pro, Infors-HT AG, Schweiz) gegeben. Danach wurden die Feststoffe mithilfe des Büchnertrichters mit dem eingelegten runden Filterpapier auf einer 500 ml Saugflasche abfiltriert. Der Unterdruck wurde mit der Vakuumpumpe erzeugt. Die feststofffreien Extrakte wurden in Weithalsflaschen aus PE-LD (Kautex Textron GmbH & Co. KG, Deutschland) gegeben und eine pH-Messung wurde vorgenommen. Im Anschluss wurden die Proben lichtgeschützt und bei Zimmertemperatur zwischengelagert. Für die ICP-OES Analyse wurde mit jedem Extrakt eine Verdünnungsreihe erstellt, welche aus einer unverdünnten (1:1) einer 1:10, 1:100 und 1:1'000 Verdünnung bestand. Diese wurden in 15 ml Kunststoff- Zentrifugenröhrchen mit Drehverschluss gegeben. Die Proben waren für die Untersuchungen mit dem ICP-OES, der photometrischen Phosphorbestimmungen nach Hach Lange und der photometrischen Bestimmung der komplexierten Phosphate mit Ammoniummolybdat bereit. Mit dem ICP-OES wurde neben dem Phosphorgehalt auch die enthaltenen Mengen an Zn, Cu, Cd, Ni und Pb gemessen.

3.8 ICP-OES Analyse

Beim ICP-OES wird eine flüssige Probe auf den Gehalt von bestimmten Elementen untersucht. Die zu untersuchenden Proben werden zerstäubt und in den heissen Kern eines Argonplasmas injiziert. Das Probenaerosol wird in einen Tunnel geleitet, welcher von einem ringförmigen Plasma umgeben ist. Das Plasma weist eine Temperatur von etwa 10'000 K auf. Das Probematerial wird atomisiert und angeregt. Die Strahlungsemission kann vom Detektor quantitativ und qualitativ nachgewiesen werden (Schramel & Klose, 1981). Für die Bestimmung der Elemente müssen Standardlösungen vorbereitet werden, welche in den gleichen Verdünnungen wie die zu untersuchenden Proben vorliegen. Die Proben wurden mit dem ICP-OES Spektrometer (Agilent 5100, Agilent Technologies, Inc., USA) untersucht.

Damit die vorbereiteten Proben untersucht werden konnten, wurden vorgängig Standardlösungen (Tabelle 6) vorbereitet.

Tabelle 6: Die Standardlösungen der zu untersuchenden Elemente.

Element	Standardlösung	Konzentration
P	ICP-Standardlösung (Carl Roth GmbH + Co.) M: 30.974 g/mol	1'000 mg/l \pm 0.2 %
Zn	Zink-Standardlösung (Merck KGaA)	1'000 mg/l Zn
Cu	Kupfer-Standardlösung (Merck KGaA)	1'000 mg/l Cu
Cd	Cadmium-Standardlösung (Merck KGaA)	1'000 mg/l Cd
Ni	Nickel-Standardlösung (Merck KGaA)	1'000 mg/l Ni
Pb	Blei-Standardlösung (Merck KGaA)	1'000 mg/l Pb

3.9 Photometrische Phosphorbestimmung und Vergleich unterschiedlicher Methoden

Für die P-Analyse der Proben mit dem ICP-OES musste wie im Kapitel 3.6.2 beschrieben, für jede Probe eine Verdünnungsreihe von 1:1, 1:10, 1:100 und 1:1'000 vorbereitet werden, um innerhalb der Bestimmungsgrenzen der Tests zu liegen. Wäre der ungefähre P-Gehalt der zu untersuchenden Probe im Voraus bekannt, könnte dementsprechend die Verdünnungsreihe angepasst werden, was ressourcen- und zeitsparende Auswirkungen haben würde. Daher wurde die Bestimmung des P von dem PW der karbonisierten Proben und dem HCl-Leaching Extrakt zusätzlich photometrisch bestimmt.

Die Proben des PW wurden mit dem LCK 349 (0.05–1.50 mg/l PO₄-P, Hach Lange GmbH, Deutschland) auf den darin enthaltenen gelösten P untersucht. Die HCl-Leaching Extrakte wurden mit dem LCK 350 und der photometrischen Bestimmung mittels Ammoniummolybdat auf den darin enthaltenen Gesamt-P getestet. Die Resultate des Extraktes wurden mit denen vom ICP-OES verglichen, um die Genauigkeit der drei Nachweismethoden zu überprüfen.

3.9.1 Bestimmung von Ortho-Phosphat nach Hach Lange

Von jeder der sechs PW Proben wurde mit einer Einwegspritze (2-teilig, Henke-Sass, Wolf GmbH), und einem 25 mm Syringe Filter (Nylon 66, Nonsterile, Porengrösse 0.45 μ m, BGB Analytik AG, Schweiz) die Partikel der Proben abfiltriert, um eine Störung der Messresultate des Küvetten-Tests LCK 349 zu verhindern.

In einem ersten Schritt wurde ein Vorversuch mit verschiedenen Verdünnungen durchgeführt, um die Bestimmungsgrenze des LCK 349 Küvetten Tests zu eruieren. Aufgrund der nachgewiesenen P-Werte der Verdünnungsreihe ergab sich eine optimale Verdünnung des filtrierten PW von 1:20.

3.9.2 Bestimmung des Gesamtphosphors nach Hach Lange

Für die Bestimmung des im HCl-Leaching-Extrakt enthaltenen P, musste das LCK 350 verwendet werden, weil die Bestimmungsgrenze des LCK 349 überschritten wurde (Anleitung LCK 350 Phosphat, 2017b). Im Unterschied zum Versuch der Bestimmung des gelösten P mittels dem LCK 349, wurde in diesem Versuch der P_{gesamt} nachgewiesen. Bei dem Nachweis des im HCl-Leaching-Extrakt enthaltenen P mittels ICP-OES, wurde dieses 1:100 verdünnt. Um den Vergleich der beiden Nachweismethoden gleichbleibend zu behandeln, wurde für die photometrische Untersuchung ebenfalls eine Verdünnung von 1:100 gemacht.

3.9.3 Bestimmung mittels Ammoniummolybdat

Neben dem ICP-OES und der photometrischen Bestimmung nach Hach Lange, ist die Photometrische P Bestimmung mit Ammoniummolybdat eine weitere Nachweismethode. Damit sollte wiederum das HCl-Extrakt untersucht werden.

Sollten sich die erhaltenen Resultate nicht signifikant voneinander unterscheiden, kann für spätere Untersuchungen im Bereich P-Nachweis im Klärschlamm die schnellste oder günstigste Nachweismethode beigezogen werden. Der Vorteil der photometrischen P-Bestimmungen ist, dass sie kostengünstiger sind und keinen zeitlichen Mehraufwand gegenüber dem Nachweis mittels ICP-OES verursachen (Tyler & Jobin, 1995).

Für die Bestimmung wurde nach der Standard Operating Procedure (SOP) «Bestimmung von Phosphat aus Wasser Extrakten» der ZHAW-Wädenswil vorgegangen. Dabei wird [...] «im Wasser-Extrakt Phosphat mit Ammoniummolybdat komplexiert. Die beim Erhitzen der Reaktionslösung resultierende Blaufärbung wird photometrisch bei einer Wellenlänge von 750 nm bestimmt.» [...] (ART / ACW, 2010)

Für einen aussagekräftigen Vergleich mit den Nachweismethoden nach Hach Lange und der ICP-OES-Analyse, wurde eine 1:100 Verdünnung der Extrakte vorbereitet. Es wurde eine Ammoniummolybdat-Schwefelsäure Lösung und eine Ascorbinsäure hergestellt, welche zusammen mit Aminoschwefelsäure eine kombinierte Farbreagenz ergaben. Für die Kalibrationslösung wurde die Vorverdünnungs-Lösung mit Ammoniumdihydrogenphosphat im Messkolben mit A. demin gelöst. Dem SOP sind die herzustellenden Kalibrationsstandards zu entnehmen.

Das zu messende Extrakt und die Kalibrationslösungen wurden mit dem Farbreagenz gut vermischt und im siedenden Wasser zur Reaktion gebracht. Nachdem die Reagenzgläser abgekühlt waren, konnten die blaugefärbten Proben mit dem Hach Lange Spektralphotometer auf den darin enthaltenen P untersucht werden. (SOP in Anhang III)

3.10 Elementaranalyse auf Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

Der getrocknete Klärschlammkuchen, sowie die sechs hydrothermal karbonisierten KK, werden einer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff- (CHN) Analyse unterzogen. Für den Nachweis wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

0.1 g der zu untersuchenden Probe wurden mit der Analysewaage (CAPA64, Sartorius AG, Deutschland) in Zinnkapseln eingewogen. Die verschlossenen Kapseln wurden im Autosampler des Elementaranalysator (TruSpec® Micro Elementaranalysator, LECO Instrumente GmbH, Österreich) platziert.

3.11 Brennwertanalyse

Wie in der Einleitung beschrieben wurde, ist der Grund der hydrothermalen Karbonisierung des Klärschlammkuchens mit anschliessender Rückgewinnung des P aus dem PW, dass die übrig bleibende KK weiterhin als alternativer Brennstoff genutzt werden kann (Tezcan 2013). Klärschlamm sollte laut Literatur einen Heizwert von 9 bis 12 MJ/kg aufweisen (Wiechmann u.a. 2012). Sollte anstelle von dem getrockneten Klärschlammkuchen die HTC-Kohle zu Heizwecken verwendet werden, sollte diese einen ähnlich hohen Wert aufweisen. Für die Untersuchung wurde mittels einer Brennwertanalyse das Ausgangsmaterial und die sechs KK der hydrothermalen Karbonisierung auf den Heizwert untersucht. Die Analyse wurde mit einem Bombenkalorimeter (IKA Kalimeter C 200, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Deutschland) durchgeführt.

Mit der Analytik Waage (AE200, Mettler- Toledo GmbH, USA) wurden 0.5 g von dem zu untersuchenden Probematerial eingewogen und in die Bombe gegeben. Zur Zündung der Probe wurde ein Baumwollfaden (Energieinhalt 50 J) in die Probe eingeführt. Anschliessend wurde die Bombe mit 30 bar Sauerstoff (O₂) befüllt und in den Bombenkalorimeter gegeben. Die erhaltenen Resultate wurden auf MJ/kg umgerechnet, um einen Vergleich mit den Angaben der Literatur zu machen.

3.12 Statistische Auswertung

Für die Beantwortung der in der Einleitung definierten Fragestellung wurden die Messresultate mit dem open-source Programm R-Studios, Version 1.0.153 ausgewertet. (RStudio, 2014). Hierfür wurde in einem ersten Schritt mit dem Shapiro-Wilk-Test die Normalverteilung der Messresultate überprüft (Razali & Wah, 2011). War die Normalverteilung gegeben ($p = > 0.05$), kam der t-Test zur

Anwendung. War die Normalverteilung nicht gegeben ($p = < 0.05$), wurden die Daten mit dem Wilcoxon-Test untersucht. Der t-Test und der Wilcoxon-Test geben an, ob sich die eingelesenen Daten signifikant voneinander unterscheiden oder nicht (Fay & Proschan, 2010), indem überprüft wird, ob das Konfidenzintervall von 95 % unterschritten wird (Junk, 1999). Konnte durch den Vergleich der Messresultate ein signifikanter Unterschied festgestellt werden, wurden diese in einem Box-Whisker-Plot graphisch dargestellt, um ersichtlich zu machen, welche Messungen einen höheren Wert aufwiesen (Williamson, 1989).

4 Resultate

Im folgenden Kapitel werden die Resultate vorgestellt. Für die jeweils dreifach durchgeführten hydrothermalen Karbonisierungen wurde der Mittelwert (MW) der sechs Messungen, mit der dazugehörigen Standardabweichung (SD) angegeben. Im Anhang sind alle Messresultate im Detail hinterlegt.

4.1 ICO-OES Messungen von Klärschlammkohle, Prozesswasser und HCl-Extrakte

Die Messungen der Proben des Ausgangsmaterials und der hydrothermal karbonisierten KK (Tabelle 7) wurden mit dem ICP-OES (Agilent 5100, Agilent Technologies, Inc., USA) gemacht. In der Tabelle ist der MW mit der darunter angefügten Standardabweichung (SD) angegeben.

Tabelle 7: Die nachgewiesenen Mengen an P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb mit dem ICP-OES. Gemessen wurde das Ausgangsmaterial und die KK. Die Resultate sind die MW der Dreifachbestimmung, mit den dazugehörigen SD.

Probebezeichnung	Nachgewiesenes Element					
	P	Zn	Cu	Cd	Ni	Pb
Ausgangsmaterial [mg/kg]						
MW Ausgangsmaterial	29719.8	602.2	224.2	1.0	19.8	22.0
SD Ausgangsmaterial.	257.3	3.9	0.8	0.1	0.3	1.3
Klärschlammkohlen [mg/kg]						
MW HTC	40277.0	926.1	296.5	2.2	49.6	29.4
SD HTC	3339.9	73.4	27.2	0.7	37.9	2.8
MW HTC-CO ₂	42419.3	953.8	310.1	2.1	58.9	30.4
SD HTC-CO ₂	1059.5	3.0	7.5	0.1	11.9	0.7

Die Resultate der Analysen von den Proben vom PW (Tabelle 8) wurde als MW mit der SD angegeben.

Tabelle 8: Die nachgewiesenen Mengen an P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb mit dem ICP-OES. Gemessen wurde das PW. Die Resultate sind MW der Dreifachbestimmung und die dazugehörige SD.

Probebezeichnung	Nachgewiesenes Element im PW [mg/l]					
	P	Zn	Cu	Cd	Ni	Pb
MW HTC	6.66	0.3	0.9	<0.1	0.2	<0.1
SD HTC	1.1	0.2	0.1	-	0.0	-
MW HTC-CO ₂	13.7	0.5	1.2	<0.1	0.5	<0.1
SD HTC-CO ₂	4.6	0.3	0.3	-	0.4	-

Zur Überprüfung des Auswascherfolges vom HCl-Leaching-Versuch wurden die Ergebnisse der P- und der Schwermetallmessungen mittels ICP-OES einander gegenübergestellt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Die nachgewiesenen Mengen an P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb mit dem ICP-OES vom HCl-Leaching-Extrakt. Die Resultate sind als MW der Dreifachbestimmung, mit den dazugehörigen SD angegeben.

Probebezeichnung	Nachgewiesenes Element im HCl-Leaching Extrakt [mg/kg]					
	P	Zn	Cu	Cd	Ni	Pb
MW HTC	31961.4	468.1	38.9	4.5	13.4	25.3
SD HTC	361.9	13.2	14.8	1.2	3.7	1.2
MW HTC-CO ₂	31967.4	468.0	29.3	3.0	20.0	22.2
SD HTC-CO ₂	682.5	18.0	1.7	0.3	3.7	1.7

4.1.1 Phosphor Verteilung der hydrothermalen Karbonisierung

Die drei HTC-Proben wurden den drei HTC-CO₂-Proben gegenübergestellt. Für die Untersuchung auf signifikante Unterschiede in der P-Überführung vom Ausgangsmaterial ins PW der beiden Varianten wurden die KK und das PW auf den darin enthaltenen P überprüft.

Die Gegenüberstellung der Proben ergab sowohl bei den KK von HTC-CO₂ ($p = 0.039$), als auch bei den PW ($p = 2.057 \cdot 10^{-5}$) einen signifikant höheren Anteil an P (Abbildung 3).

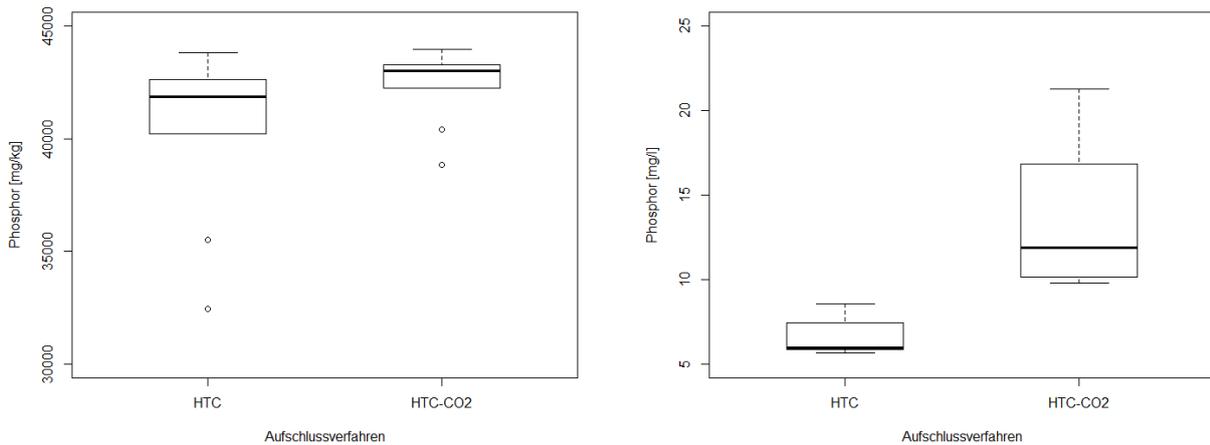


Abbildung 3: Box-plot mit Median Werten und Ausreissern (Kreise). Auf der linken Seite ist der Vergleich des P-Gehalts der KK und rechts der Vergleich des P-Gehalts im PW.

Im Anhang IV sind alle Messresultate der ICP-OES Auswertung einsehbar.

4.1.2 Verteilung der Schwermetalle der hydrothermalen Karbonisierung

Für die statistische Auswertung, ob bei der Verteilung der Schwermetalle zwischen KK und PW der beiden hydrothermalen Karbonisierungsverfahren ein signifikanter Unterschied festzustellen war, wurde analog dem Vorgehen von der P-Verteilung vorgegangen.

Bei der KK konnte einzig bei Ni ein signifikanter Unterschied festgestellt werden ($p= 0.025$). Bei der Untersuchung vom PW ergab sich lediglich bei Cu ein signifikanter Unterschied ($p= 0.025$) (Abbildung 4). Die Boxplots der Untersuchungen, welche keinen signifikanten Unterschied ergaben, sind dem Anhang VI zu entnehmen. Für die Elemente Ni, Cd und Pb im PW konnte mangels Messresultate innerhalb der Nachweisgrenze kein Vergleich gemacht werden.

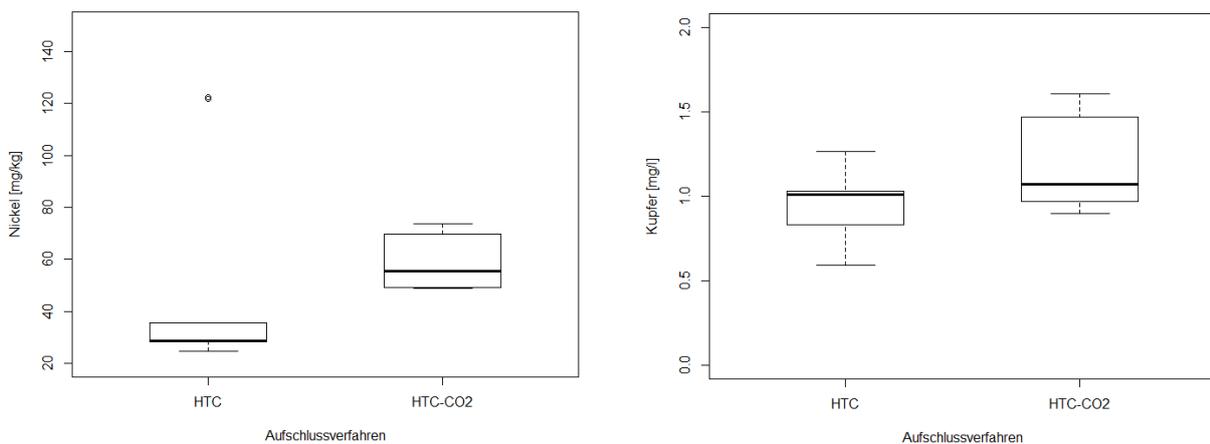


Abbildung 4: Box-plot mit Median Werten und Ausreissern (Kreise). Links sind die Messresultate des in der KK enthaltene Ni und rechts die des im PW enthaltenen Cu. HCl-Leaching Extrakt.

4.1.3 Verteilung von Phosphor und Schwermetalle der HCl-Leaching Extrakte

Die Messresultate von P und den Schwermetallen der KK von HTC und HTC-CO₂ (Tabelle 7) wurden prozentual denen der Tabelle 9 gegenübergestellt und in der Abbildung 5 mittels einer Stoffbilanz verglichen.

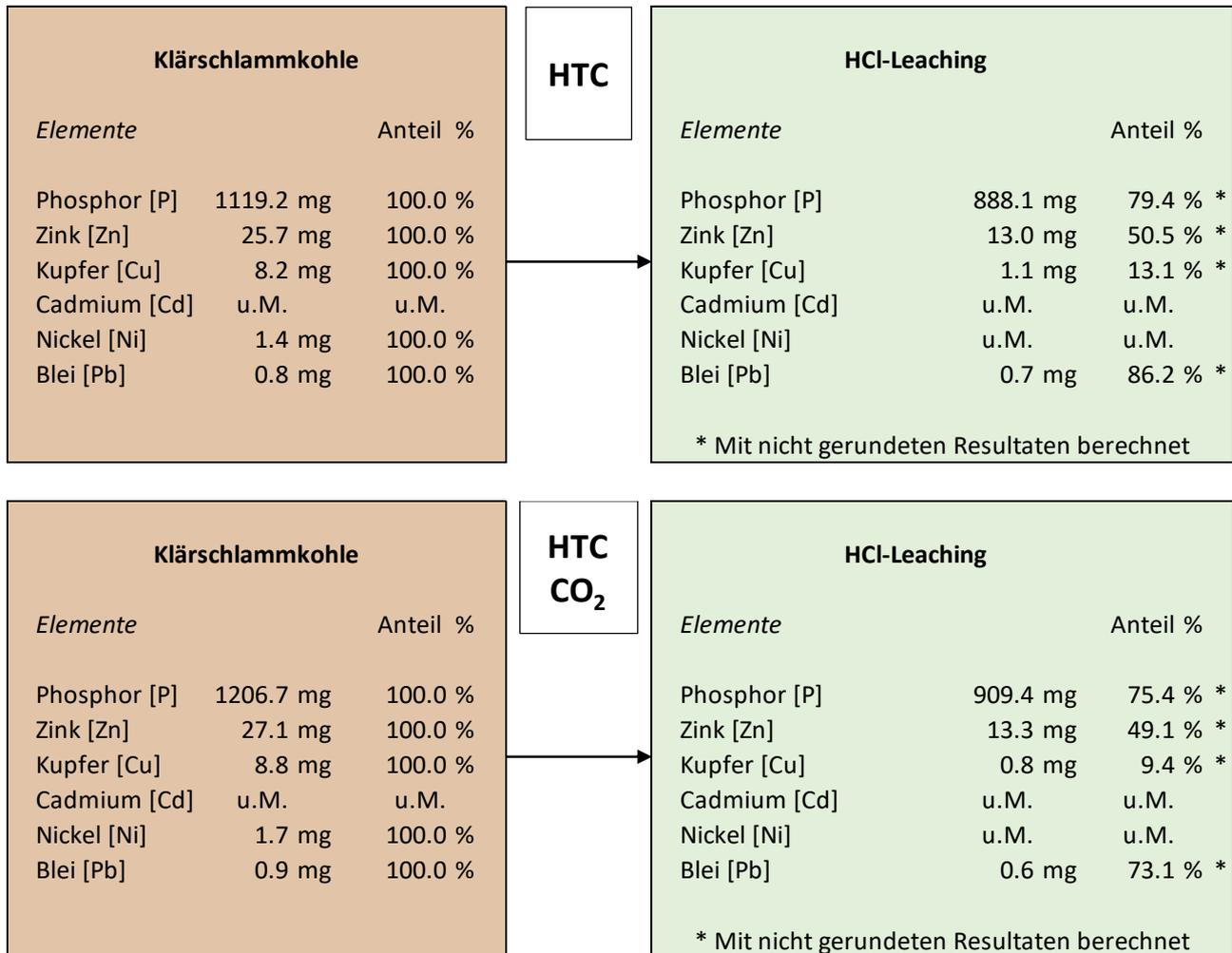


Abbildung 5: Auswaschungserfolg des HCl-Leaching Versuches der HTC- und der HTC-CO₂- Kohlen. Die Nachweis erfolgte mittels ICP-OES. (u.M.= unter Messbereich)

Die Durchgeführte pH-Messung der sechs Extrakte lag unter der Nachweisgrenze von pH 2 der HQ40-Multisonde.

4.2 Vergleich der Phosphormessungen

Die HCl-Leaching-Extrakte, wurden mit drei verschiedenen Methoden auf den darin enthaltenen P untersucht. Um die Genauigkeit der drei Nachweismethoden zu überprüfen, wurden die Resultate vom ICP-OES (Tabelle 9), der photometrischen P-Bestimmung nach Hach Lange (Tabelle 10) und der photometrischen P-Bestimmung mittels Ammoniummolybdat (Tabelle 11) einander gegenübergestellt.

Tabelle 10: Die photometrisch bestimmte Menge an enthaltenem P der HCl-Extrakte, nach Hach Lange LCK 350.

Probe	MW P _{gesamt} (mg/kg)	SD
HTC	32008.9	311.0
HTC-CO ₂	31989.1	1247.7

Tabelle 11: Das mittels photometrische P Bestimmung mit Ammoniummolybdat im HCl-Leaching Extrakt enthaltene P, nachgewiesen mit dem Spektralphotometer.

Probe	MW P (mg/kg)	SD
HTC	32133.9	190.1
HTC-CO ₂	31627.1	727.6

Die HCL-Leaching-Extrakte wurden mit 1 g Klärschlammkohle in 150 ml 0.1 mol HCl hergestellt. Die Resultate der photometrischen Untersuchung (Tabelle 10 und Tabelle 11), welche in mg/l gemessen werden, wurden auf mg/kg-KK umgerechnet. Im Anhang VIII sind die einzelnen Messungen angegeben.

Die Resultate der Messungen wurden in Boxplots graphisch dargestellt und verglichen (Abbildung 6).

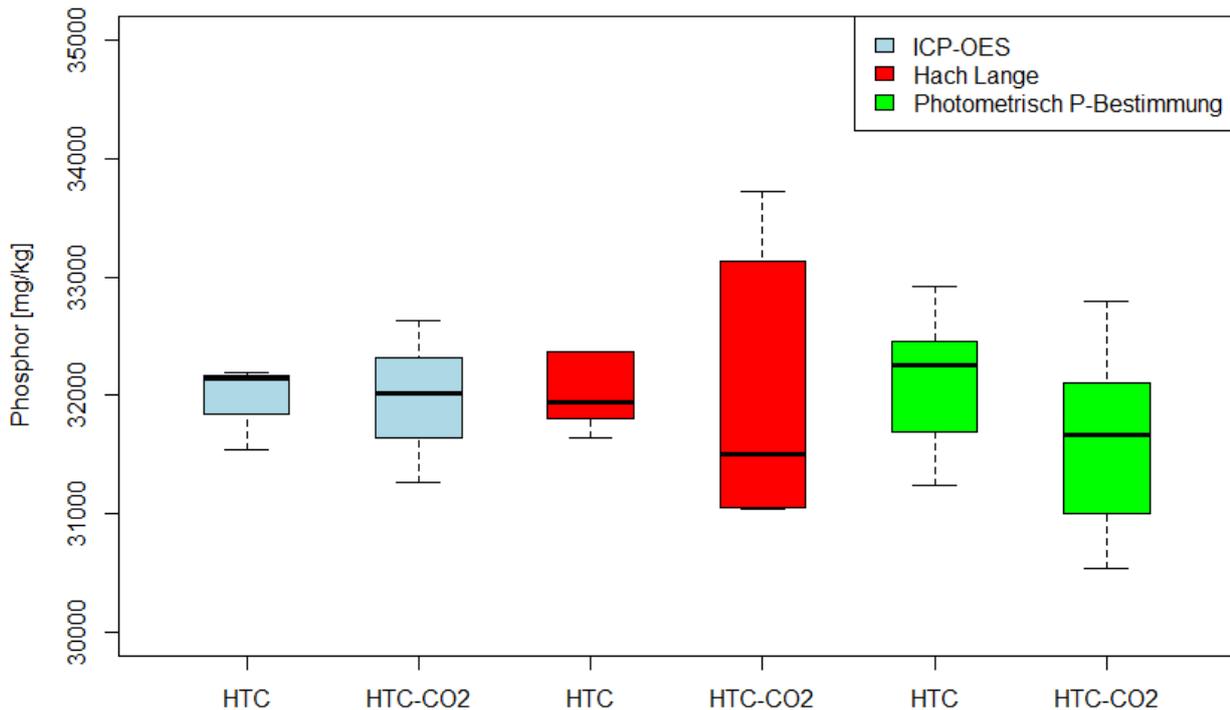


Abbildung 6: Die Gegenüberstellung der drei P Nachweismethoden ICP-OES, photometrische P-Bestimmung nach Hach Lange und photometrische P-Bestimmung mit Ammoniummolybdat.

Für die Überprüfung einer allfälligen signifikanten Abweichung der verschiedenen Nachweismethoden wurden diese pro HTC-Variante einander gegenübergestellt.

HTC:

ICP-OES – photometrisch nach Hach Lange: (p= 0.855)

Photometrisch (Ammoniummolybdat) – ICP-OES: (p= 0.608)

Photometrisch (Ammoniummolybdat) – photometrisch nach Hach Lange: (p= 0.658)

HTC-CO₂

ICP-OES – photometrisch nach Hach Lange: (p= 0.973)

Photometrisch (Ammoniummolybdat) – ICP-OES: (p= 0.537)

Photometrisch (Ammoniummolybdat) – photometrisch nach Hach Lange: (p= 0.543)

Der p-Value aller Gegenüberstellungen ergab, dass sich keine Nachweismethode signifikant von der anderen unterscheidet.

4.3 CHN-Analyse

Bei den Werten des prozentualen Anteils an C, H und N, bezogen auf das Gesamtgewicht (Tabelle 12), wurde der MW mit der SD angegeben.

Tabelle 12: Der prozentuale Anteil an C, H und N vom getrockneten Ausgangsmaterial und der hydrothermal karbonisierten KK. Angegeben ist der MW mit den SD.

Probe	MW C-tot [%]	SD C tot	MW H [%]	SD H	MW N [%]	SD N
Ausgangsmaterial	29.6	0.0	4.5	0.0	4.2	0.0
HTC	27.5	0.1	3.7	0.1	2.7	0.0
HTC-CO ₂	27.6	0.0	3.6	0.0	2.6	0.2

Ausgehend von den Prozentangaben wurden die Werte in g/kg- Probe umgerechnet (Tabelle 13). Durch die Karbonisierung mit dem HTC-Reaktor nahm der C-Gehalt zwischen 20 – 21 g/kg ab, bei H waren es zwischen 8 – 9 g/kg und bei N wurde eine Abnahme zwischen 15 – 18 g/kg gemessen.

Tabelle 13: C, H und N in g/kg vom getrockneten Ausgangsmaterial und der hydrothermal karbonisierten KK. Angegeben ist der MW mit den SD.

Probe	MW C-tot [g/kg]	SD C-tot	MW H [g/kg]	SD H	MW N [g/kg]	SD N
Ausgangsmaterial	296.0	0.0	45.0	0.0	42.0	0.0
HTC	275.3	0.6	36.7	0.6	27.0	0.0
HTC-CO ₂	276.0	0.0	36.0	0.0	25.7	1.5

Im Anhang VIII sind die einzelnen Messungen der Tabelle 12 und Tabelle 13 angegeben.

4.4 Brennwertanalyse

Für den Vergleich der Ergebnisse der Brennwertanalyse wurde der MW der Resultate erhoben und anschliessend der prozentual erreichte Brennwert berechnet. Hierfür wurde der Brennwert des getrockneten Klärschlammkuchens als maximal zu erreichendem Wert angenommen (100 %). Die MW in MJ/kg der Klärschlammkohlen wurden dem Wert des getrockneten Klärschlammkuchens gegenübergestellt (Tabelle 14)

Tabelle 14: Die MW und SD der Brennwertanalysen vom Ausgangsmaterial und der HTC-Kohlen in MJ/kg.

Probebezeichnung	MW Brennwert [MJ/kg]	SD	Prozentualer Anteil [%]
Ausgangsmaterial	12.4		100.0
HTC	11.7	0.1	94.4
HTC-CO ₂	11.5	0.2	92.7

Im Anhang VIII sind wiederum die einzelnen Messungen der Tabelle 14 angegeben.

4.5 Stoffbilanzierung

Mit allen mittels ICP-OES erhobenen Resultaten, der CHN-Elementar- und der Brennwertanalyse wurde eine Stoffbilanz erstellt (Abbildung 7 und Abbildung 8). Dadurch ist die Konzentrationsveränderung vom Ausgangsmaterial zur KK und PW ersichtlich. Die prozentualen Abweichungen ergeben sich durch die Summe der nachgewiesenen Elemente der KK und des PW, welche den Messungen vom Ausgangsmaterial gegenübergestellt wurden. Die Resultate des HCl-Leaching-Versuches wurden prozentual zum Ausgangsmaterial angegeben.

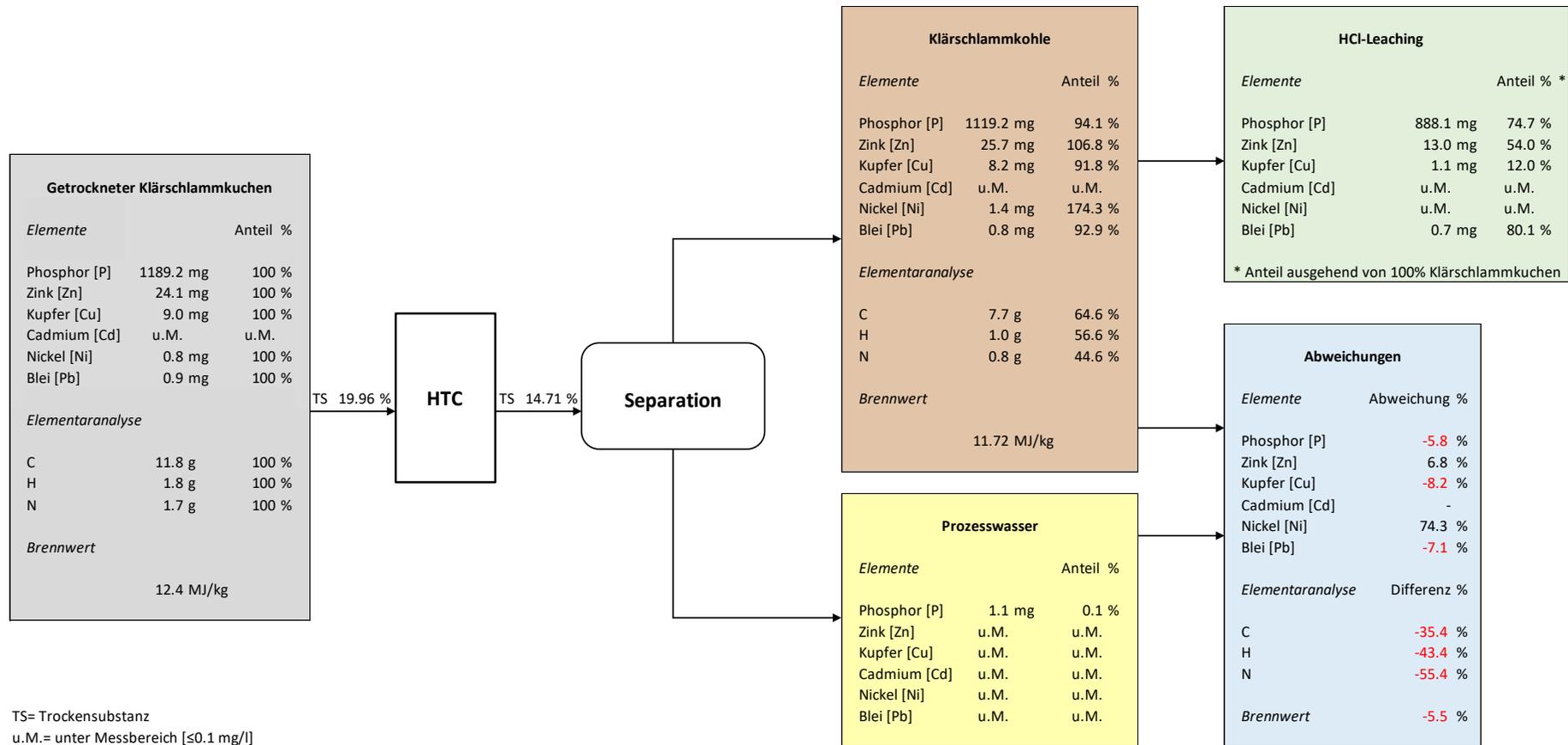


Abbildung 7: Stoffbilanzierung der HTC Karbonisierung ohne Eingassung von CO₂. Die Messresultate stammen vom ICP-OES und zeigen den Mittelwert der Dreifachbestimmung.

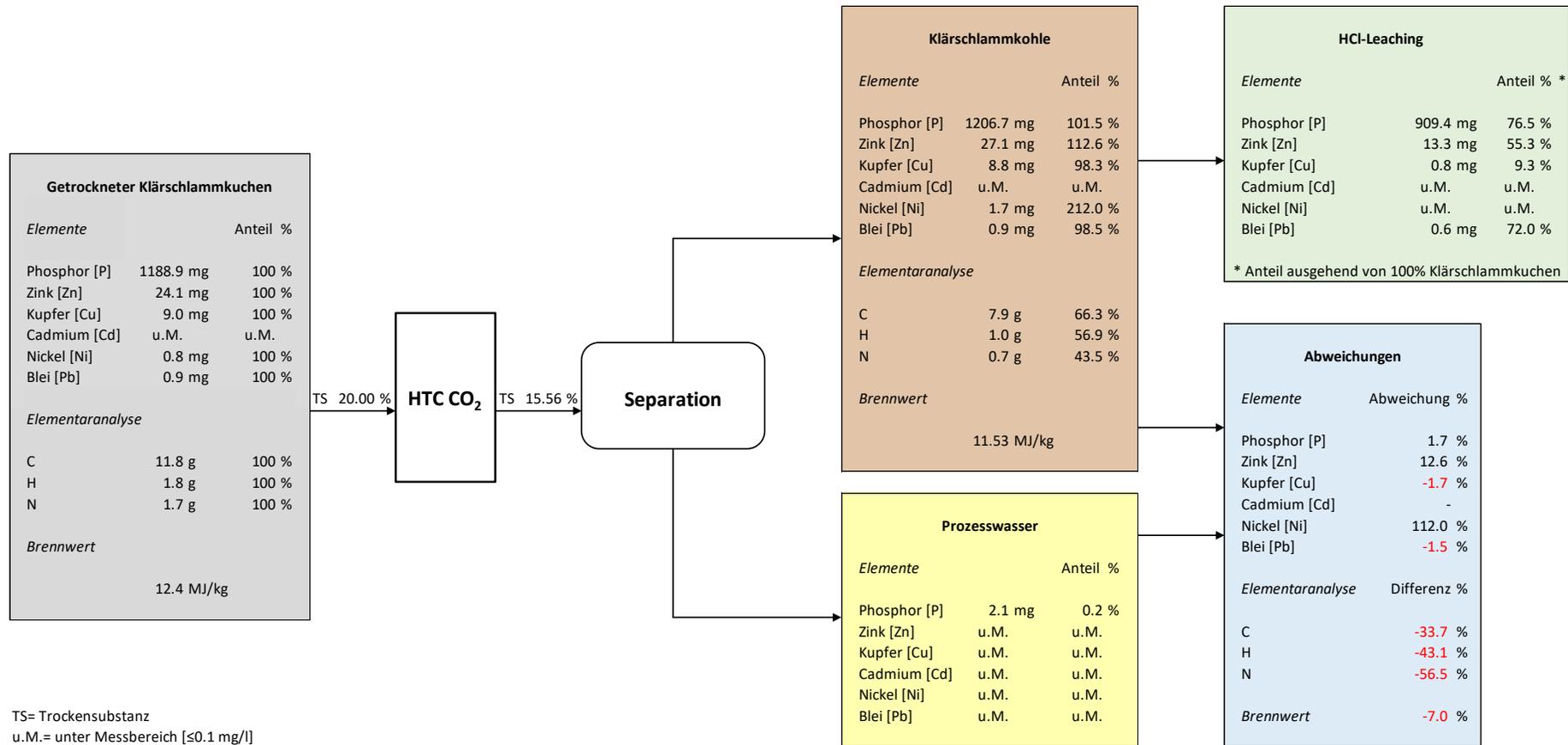


Abbildung 8: Stoffbilanzierung der HTC Karbonisierung mittels Eingassung von CO₂. Die Messresultate stammen vom ICP-OES. und zeigen den Mittelwert der Dreifachbestimmung.

Bei den Stoffbilanzierungen in Abbildung 7 und Abbildung 8 handelt es sich um MW der jeweils dreifach durchgeführten HTC-Durchgänge, mit und ohne Eingassung von CO₂. Im Anhang VII sind die Stoffbilanzierungen der einzelnen HTC-Durchgänge abgebildet.

5 Diskussion

Allgemeine Probebehandlung

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die beiden Verfahren der Karbonisierung mit und ohne Eingasung von CO₂ bezüglich der P-Rückgewinnung und Schwermetallverteilung zu vergleichen. Die Temperatur und Druckverläufe der sechs Karbonisierungen vom Anhang I zeigen, dass diese immer gleichbleibend waren, wodurch die sechs Karbonisierungen unter den gleichen Bedingungen abgelaufen sind. Der Kohleertrag lag zwischen 67.6- 72.6 %. Diese Abweichungen von 5 %, welche in der Tabelle 5 aufgeführt sind, lassen sich damit erklären, dass bei der Entleerung der Reaktorbehälter und der anschliessenden Trennung der festen von der flüssigen Phase gewisse Mengen an Probematerial an den verschiedenen Materialien verloren gingen.

P-Rückgewinnung durch Eingasung von CO₂ bei der hydrothermalen Karbonisierung

Das Verfahren mit Eingasung von 10 bar CO₂ vor dem HTC-Verfahren weist im PW eine 48.6 % höhere Konzentration an P auf. Der gesamte Anteil an P im PW ist jedoch mit 0.2 % (13.4 mg/l) für das CO₂-Verfahren und 0.1 % (6.6 mg/l) für das Verfahren ohne CO₂ verschwindend gering. In Bezug auf die Resultate vom PW müsste sich in der Kohle der HTC-CO₂ weniger P befinden.

Die Auswertung des P-Gehaltes der KK der beiden Verfahren zeigen jedoch, dass in der KK der HTC-CO₂ Proben mehr P enthalten ist. Berechnet man den Durchschnitt der jeweils dreifach bestimmten Menge am P, welcher sich in der KK befindet, ergibt sich bei der Karbonisierung ohne CO₂ ein Anteil von 94.1 % (4'027.7 mg/kg) und bei der Karbonisierung mit Eingasung von CO₂ ein Anteil von 101.5 % (4'241.9 mg/kg) P, gegenüber dem Ausgangsmaterial.

Schwermetalle der beiden Karbonisierungsverfahren

Bei der Verteilung der fünf Schwermetalle Zn, Cu, Ni, Cd und Pb zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse. Grundsätzlich ist festzustellen, dass der Einsatz von CO₂ auf die Verteilung der Schwermetalle keinen signifikanten Einfluss hat. Einzig Ni zeigte eine signifikante Zunahme in der KK gegenüber der Karbonisierung ohne CO₂. Den Stoffbilanzierungen der Abbildungen 8 und 9 ist zu entnehmen, dass der Anteil an Ni bei den HTC-Proben 174.3 % (49.6 mg/kg) und bei den HTC-CO₂-Proben sogar 212.0 % (58.9 mg/kg) gegenüber dem getrockneten Klärschlammkuchen aufwies.

Beim Prozesswasser wurde ebenfalls nur P nachgewiesen. Bei den anderen Elementen (Zn, Cu, Cd, Ni und Pb) befanden sich viele, oder gar alle Messresultate unterhalb der Nachweisgrenze.

Auch wenn gewisse Schwermetalle wie zum Beispiel Ni oder Pb beim ausgefaulten Klärschlamm nur in geringen Mengen nachzuweisen sind, dürfen sie nicht ausser Acht gelassen werden, durch die hydrothermale Karbonisation mit der damit verbundenen Aufkonzentrierung der Stoffe spielen

diese bei einer allfälligen Rückgewinnung vom P eine Rolle. Schwermetalle, welche nach der Ausfällung von P selbst in geringen Mengen dem Abwasserstrom zurückgeführt werden, können im Klärschlamm aufkonzentriert werden, was zu einer Akkumulation der Spurenelemente im Reinigungsprozess führt (Bähler & Siegrist, 2008).

HCl-Leaching

Auch wenn der Gehalt von P im PW von HTC-CO₂ mehr als doppelt so hoch ist als jener ohne CO₂, ging im Durchschnitt nur rund 0.1 %, respektive 0.2 % des gesamten P aus dem Ausgangsmaterial ins PW über. Für eine P-Rückgewinnung wäre das eine zu geringe Menge. Mit dem HCl-Leaching sollte, wie im Kapitel 3.7 beschrieben, versucht werden, den restlichen in der KK enthaltenen P zu lösen und ins Extrakt zu überführen.

Bei der Kohle vom HTC-Versuch ist nach der vierstündigen Extraktion 79.4 % des darin enthaltenen P gelöst werden, was ausgehend vom Ausgangsmaterial einem Anteil von 74.7 % entspricht. Bei der Kohle vom HTC-CO₂ Versuch sind es 75.4 %, was ausgehend vom Ausgangsmaterial 76.5 % ausmacht. Von einer Tonne getrocknetem Klärschlamm könnte mittels dem HTC-Verfahren und dem Leaching rund 22.2 kg P ausgewaschen werden. Beim HTC-CO₂-Verfahren wären es rund 22.7 kg P. Hierfür wären 1'232 l HCl 37.0 % w/w nötig, was pro Gramm ausgewaschenem P zwischen 54.3 ml bis 55.5 ml HCl benötigen würde.

Die Auswaschung des P mittels HCl setzt einen erhöhten Verbrauch voraus. Für die Abwasserreinigungsanlagen würde dies vor neue Herausforderungen stellen, da ein pH-Wert von unter 7.0 die Nitrifikationsleistung und die Flockenbildung im Belebungsbecken stark beeinträchtigt. (Sölter, 2000)

Der Einsatz von CO₂ bei der hydrothermalen Karbonisierung lohnt sich bei einem Mehrgewinn von zirka einem halben Kilogramm P auf eine Tonne Ausgangsmaterial nicht. Zudem war es auch nicht möglich, dieselben Ergebnisse zu erzielen, wie dies von Biswas et al. (2009) mit der Asche aus der Klärschlammverbrennung der Fall war.

Vergleich der unterschiedlichen P-Nachweismethoden

Für die Untersuchungen der flüssigen Phasen kommt neben der Methode mittels ICP-OES auch die photometrische P-Bestimmung nach Hach Lange und mit Ammoniummolybdat in Frage. Der Vergleich dieser drei Nachweismethoden hat ergeben, dass sich die drei Nachweismethoden bei der Untersuchung vom HCl-Leaching-Extrakt nicht signifikant unterscheiden. Der Nachweis mittels ICP-OES ist die Variante, dessen Resultate die geringste Streuung aufweisen. Die Photometrische Bestimmung nach Hach Lange weist die grösste Streuung auf, gefolgt von der photometrischen P-Bestimmung mittels Ammoniummolybdat. Die Vermutung der geringen Streuung der ICP-OES-Resultate liegt darin, dass bei erhöhten Konzentrationen von rund 32'000 mg/kg, ein geringe Einfluss durch andere Elemente oder ein Hintergrundrauschen verursacht wird.

Für die P Bestimmung eignen sich alle drei Nachweismethoden. Bei der Wahl der Methode sollte miteinbezogen werden, wofür die Messungen gemacht werden. Sind viele Proben zu testen und sollte nur der P-Gehalt der Proben bestimmt werden, ist eine der photometrischen Bestimmungen angebracht. Um einen Überblick über den in der Probe enthaltenen P zu erhalten, liegt der Vorteil klar in dem photometrischen Nachweisverfahren nach Hach Lange, da es sich bei dieser Variante um eine einfach umsetzbare und auch günstige Variante handelt. Wenn der ungefähre Gehalt an P bekannt ist, und man weiss, mit welchen Verdünnungen der Proben zu arbeiten ist, kann der P-Gehalt mit der photometrischen Nachweismethode mit Ammoniummolybdat bestimmt werden, da dieses Verfahren exakte Resultate liefert.

Das PW wurde zusätzlich zur Untersuchung mit dem ICP-OES mit der photometrischen P Bestimmung nach Hach Lange untersucht. Da sich im PW grosse Mengen an Partikeln befunden hatten, musste dieses vor der Untersuchung mit einem Filter, Porengrösse 0.45 μm , filtriert werden. Bei dem Filtrat konnte deshalb nicht der Gesamtphosphor nachgewiesen werden, sondern lediglich der gelöste Ortho-Phosphat. Für einen Vergleich mit den Resultaten vom ICP-OES können die Resultate demzufolge nicht verwendet werden. Die Messungen wurden trotzdem in den Resultaten aufgeführt, um sie für allfällige zukünftige Untersuchungen beizuziehen.

Brennwertanalyse

Sollte die KK weiterhin als alternativer Brennstoff zum Einsatz kommen, war es die Voraussetzung, dass diese einen ähnlichen Brennwert aufweist, wie dies bei dem Ausgangsmaterial der Fall war. Bei dem HTC-Verfahren nahm der Brennwert im Durchschnitt um 5.6 % ab und beim HTC-CO₂-Verfahren ergab die Auswertung einen 7.3 % tieferen Brennwert. Das Ausgangsmaterial wies mit 12.4 MJ/kg einen Wert auf, der mit 9 und 12 MJ/kg über jenem von Tezcan (2013) liegt. Nach dem HTC-Verfahren, welches eine Kohlenstoff-Effizienz von 64.6 % aufweist, wurde ein durchschnittlicher Wert von 11.7 MJ/kg gemessen. Beim HTC-CO₂-Verfahren liegt die Kohlenstoff-Effizienz bei 66.3 % und die KK erreichte einen Brennwert von 11.6 MJ/kg. Der Brennwert von Braunkohl liegt zwischen 8'000 MJ/kg und 10'000 MJ/kg (DEBRIV, 2012). Ausgehend von den 27 % an Klärschlamm, welcher im Jahr 2012 zu Heizzwecken der Zementwerke verwendet wurde, wäre die KK imstande, den Heizwert zwischen 43 t und 53 t Braunkohle zu erbringen (Tezcan, 2013).

Ausblick

Die Eingasung von CO₂ bei der hydrothermalen Karbonisierung scheint keine erfolgsversprechende Variante der P-Rückgewinnung zu sein. Dafür ist eine Überführung von lediglich 0.2 % p ins PW zu gering. Es ist auch nicht anzunehmen, dass die Rückgewinnungsrate mit veränderten Parameter der Dauer oder der Temperatur der Karbonisierung, bessere Resultate zu liefern vermag.

Mit der Kombination der hydrothermalen Karbonisierung und dem HCl-Leaching war es möglich, eine potentiell höhere P-Rückgewinnungsrate zu erreichen, als dies bei den Verfahren «Carbonic Acid Process», «Gifthorner Verfahren» und den «Stuttgarter Verfahren» der Fall ist (Spörri et al., 2017). Die Auswaschung des P mittels HCl setzt jedoch einen erhöhten Säureverbrauch voraus. Für die Abwasserreinigungsanlagen könnte dies einen Mehraufwand bedeuten, um den pH-Wert von mindestens 7.0 beizubehalten. In Untersuchungen, welche auf den Erkenntnissen dieser Arbeit aufbauen, könnte untersucht werden, ob beim Leaching-Versuch ähnlich gute Resultate bei geringerem Einsatz von HCl erzielt werden kann. Eine weitere Möglichkeit wäre es, alternative Säuren wie zum Beispiel Schwefelsäure auf den Auswascherfolg zu untersuchen (Spörri et al., 2009).

6 Literaturverzeichnis

- Anleitung LCK 349 Phosphat.* (2017a). Hach Lange GmbH. Abgerufen am 10. Januar 2019 von: <https://de.hach.com/asset-get.download.jsa?id=53238123817>
- Anleitung LCK 350 Phosphat.* (2017b). Hach Lange GmbH. Abgerufen am 10. Januar 2019 von: <https://de.hach.com/asset-get.download.jsa?id=53238123818>
- ARA Bern, Geschäftsbericht 2017.* (2018). ARA Region Bern AG. Abgerufen am 24. September 2018 von: https://www.arabern.ch/fileadmin/user_upload/Geschaeftsbericht_2017__rubmedia__06.04.2018.pdf
- ARA Wädenswil-Rietliu, Wädenswil.* (2018). AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft, Abteilung Gewässerschutz, Sektion Abwasserreinigungsanlage. Abgerufen am 6. Juni 2018 von: <https://www.hw.zh.ch/ara/Waedenswil.pdf>
- ART / ACW. (2010). Schweizerische Referenzmethoden der Forschungsanstalten Agroscope, Bande 1, E1.056.d, Methode H2O10-P, Version 2012
- Bähler, M. & Siegrist, H. (2008). Möglichkeit zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen. eawag. Abgerufen am 13. Februar 2019. von: http://flussgebiete.hessen.de/fileadmin/dokumente/2_umsetzung/hintergrundinformationen/m_glichkeiten_zur_optimierung_der_chemischen_phosphorf_ellung_an_hessischen_kl_ranlagen.pdf
- Binder C. R., de Baan L., Wittmer, D. (2009). *Phosphorflüsse der Schweiz. Stand, Risiken und Handlungsoptionen.* Abschlussbericht. Umwelt-Wissen Nr. 0928. Bern: Bundesamt für Umwelt.
- Biswas, B. K., Inoue, K., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H. (2009). Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *Journal of Environmental Sciences*, 21 (12), 1753–1760.
- Büchler, B. (2012). HTC-Verfahren–die Vor- und Nachteile. *Umwelt Perspektiven*, 1, 26–27.
- DEBRIV – Bundesverband Braunkohle. (2012). Bundesverband Braunkohle. Abgerufen am 12. Februar 2019 von: http://www.braunkohle.de/pages/layout3sp_link.php?page=14
- Fay, M. P. & Proschan, M. A. (2010). Wilcoxon-Mann-Whitney or t-test? On assumptions for hypothesis tests and multiple interpretations of decision rules. *Statistics Surveys*, 4 (0), 1–39.
- Fehlmann, D. (01. Oktober 2018). Leiter Abwasseranlagen, Abwasserreinigungsanlage ARA Rietliu Wädenswil.
- Gian Andri, L. (2009). *Energieoptimierung auf Kläranlagen.* Abgerufen am 29. Januar 2019 von: http://www.infrawatt.ch/sites/default/files/2009_06_04_gwa_Energieoptimierung%20auf%20KI%C3%A4ranlagen.pdf
- Glasner, C., Deerberg, G. & Lyko, H. (2011). Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick. *Chemie Ingenieur Technik*, 83 (11), 1932–1943.
- Junk, T. (1999). Confidence level computation for combining searches with small statistics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 434 (2), 435–443.
- Ludwig, H. (2009). Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung. Eine Bestandesaufnahme. *Umwelt-Wissen Nr. 0929.* Bundesamt für Umwelt, Bern.

- Menz, V. (2018). Phosphorrückgewinnung durch hydrothermale Karbonisierung von Klärschlamm. *Deutsche Bundesstiftung Umwelt*, Nr. 32958–07/18. (S. 2). Abgerufen am 6. Juni 2018 von: <https://www.dbu.de/media/160518101431aisa.pdf>
- Nutzung von Klärgas in Abwasserreinigungsanlagen. (2016). Faktenblatt zur Studie «Potenzial zur Effizienzsteigerung in Kläranlagen mittels Einspeisung oder Verstromung des Klärgases» der Durena AG, im Auftrag von Swissspower AG, mit Unterstützung des Bundesamtes für Energie (BFE), Schweizer ARA's, sowie der Organisation Kommunale Infrastruktur (OKI). Abgerufen am 29. Januar 2019 von: https://kommunale-infrastruktur.ch/cmsfiles/Factsheet_EinspeisenVerstromen_D_definitiv_1.pdf
- Ohlert, J. (2015). Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlamm. PhD Thesis. 26121-26135 Oldenburg, Niedersachsen: Universität Oldenburg. Abgerufen am 1. Juni 2019 von: <http://oops.uni-oldenburg.de/2640/1/ohlhyd15.pdf>
- Opitz, E. (2017). ExtraPhos®-Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm – Erfahrungen aus der Praxis. Chemische Fabrik Budenheim KG. Abgerufen am 20. September 2018 von: <https://docplayer.org/80079785-Extraphos-verfahren-zur-rueckgewinnung-von-phosphor-aus-klaerschlamm-erfahrungen-aus-der-praxis.html>
- Phosphornetzwerk Schweiz*. (2018) Fachhochschule Nordwestschweiz. Abgerufen am 24. September 2018 von: <http://pxch.ch/projekte.html>
- Razali, N. M., Wah, Y. B. (2011). Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. *ResearchGate*, 2(1), 21-33.
- RStudio*. (2014). Open source and enterprise-ready professional software for R. Aufgerufen am 30. Januar 2019 von: <https://www.rstudio.com/>
- Schramel, P., Klose, B.-J. (1981). Direktbestimmung von Cu, Fe, Zn, Ca, Mg und Na im Serum mittels ICP-Emissionsspektalanalyse. *Determination of Cu, Fe, Zn, Ca, Mg, and Na in serum by means of ICP-emission spectrometry*. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 307 (1), 26–30.
- Schwarz, M., Weingärtner, M. (2016). *Die Phosphor Krise - Das Ende der Menschheit*. Youtube, 19. Mai 2014, Aufgerufen am 24. September 2018 von: <https://www.youtube.com/watch?v=9X4MCL72AUs>
- Sengutta, U. (2016). Mikrowellen-Aufschlüsse und Königswasser-Extraktion. *Analytik News*. Aufgerufen am 1.7.2019 von: <https://www.analytik-news.de/Fachartikel/Volltext/cem6.pdf>
- Sölter, K. (2000). Säurekapazität auf Kläranlagen. Abgerufen am 13. Februar 2019 von: https://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/ekud/anu/ANU_Dokumente/20130821_10_Saeurekapazitaet.pdf
- Spörri, A., Erny, I., Hermann, L., Hermann, R. (2017). Beurteilung von Technologien zur Phosphor-Rückgewinnung. *Ernst Basler + Partner AG*. Abgerufen am 27. April 2017 von: https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/fr/dokumente/abfall/externe-studien-berichte/Beurteilung%20von%20Technologien%20zur%20Phosphor-Rueckgewinnung.pdf.download.pdf/EBP-Bericht_P-Technologien.pdf
- Stössel, E. (2018). Umweltfreundliche Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. *Chemische Fabrik Budenheim KG*. Abgerufen am 29. Januar 2019 von: https://umwelt.hessen.de/sites/default/files/media/.../7_impulsvortrag_budenheim.pdf
- Tezcan, M. (2013). Klärschlamm Entsorgung in der Schweiz, Klärschlammhebung 2012. (S. 30). Bundesamt für Umwelt, Abteilung Abfall und Rohstoffe, Sektion Bauabfälle und Deponien. Aufgerufen am 24. September 2018 von: <https://www.bafu.admin.ch/dam/bafu/de/dokumente/abfall/fachinfo-daten/klaerschlamm Entsorgung in der Schweiz-klaerschlammhebung2012.pdf.download.pdf>

- Tyler, G., Jobin Y., S. (1995). ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared, *ICP Optical Emission Spectroscopy, Technical Note*, 05. S. 1-11
- Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A. (2012). Klärschlamm-
entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt (UBA). Aufgerufen
am 18. Oktober 2018 von: [http://www.dwa.de/portale/bw/bw.nsf/C12572290037B981/810F55201A732EC9C1257A7100507870/\\$FILE/kl%C3%A4rschlamm%20entsorgung%20uba.pdf](http://www.dwa.de/portale/bw/bw.nsf/C12572290037B981/810F55201A732EC9C1257A7100507870/$FILE/kl%C3%A4rschlamm%20entsorgung%20uba.pdf)
- Williamson, D. F. (1989). The Box Plot: A Simple Visual Method to Interpret Data. *Annals of Internal Medicine*, 110 (11), 916. Aufgerufen am 31. Januar 2019 von: <https://doi.org/10.7326/0003-4819-110-11-916>

7 Abbildungsverzeichnis

Titelbild: Martina Nolte

Lizenz: Creative Commons by-sa-3.0 de, CC BY-SA 3.0 de, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=19674033>

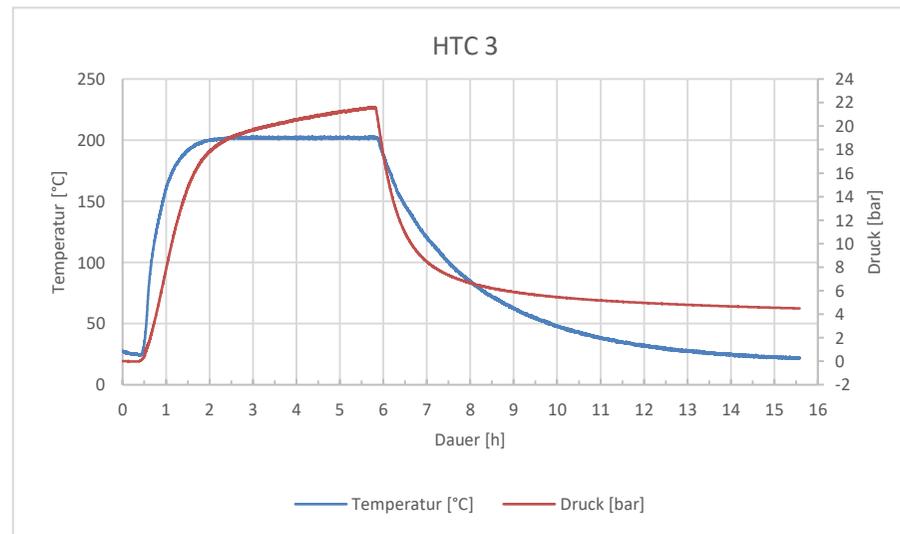
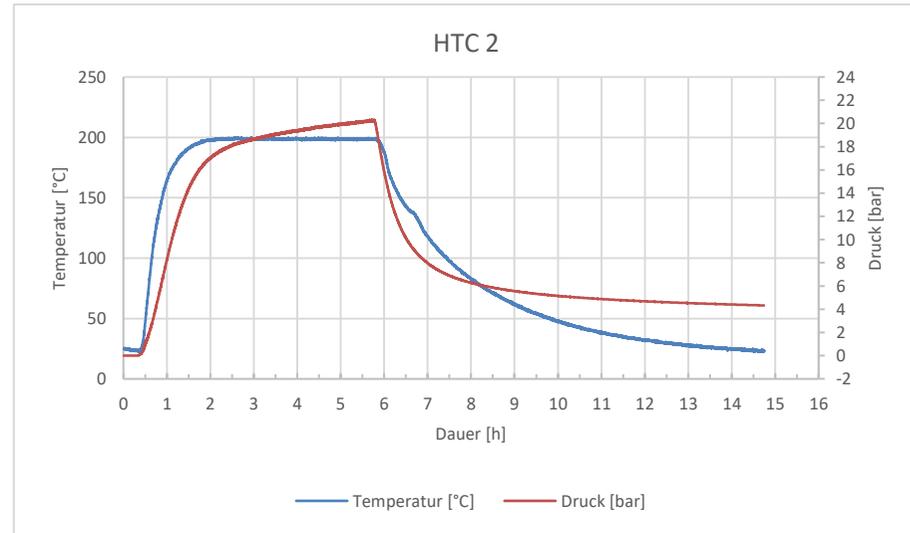
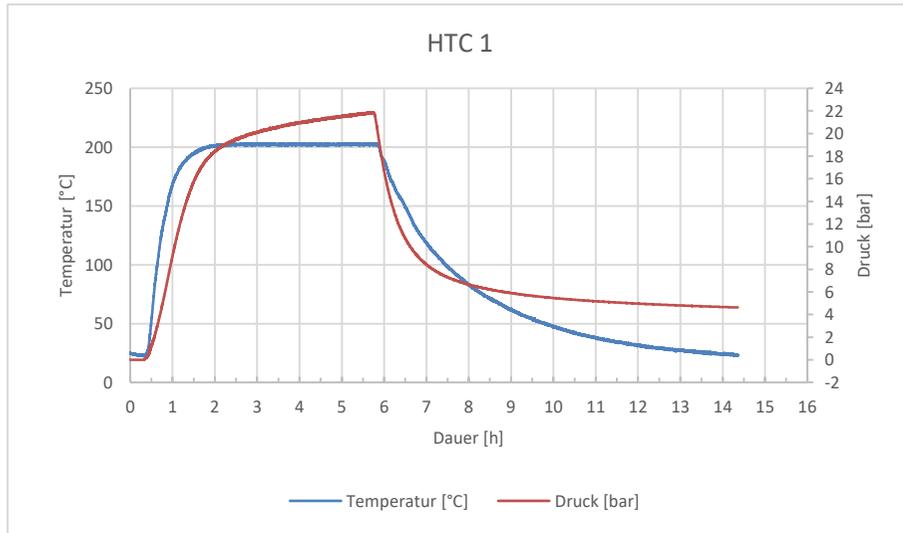
Heruntergeladen am: 13.02.2019

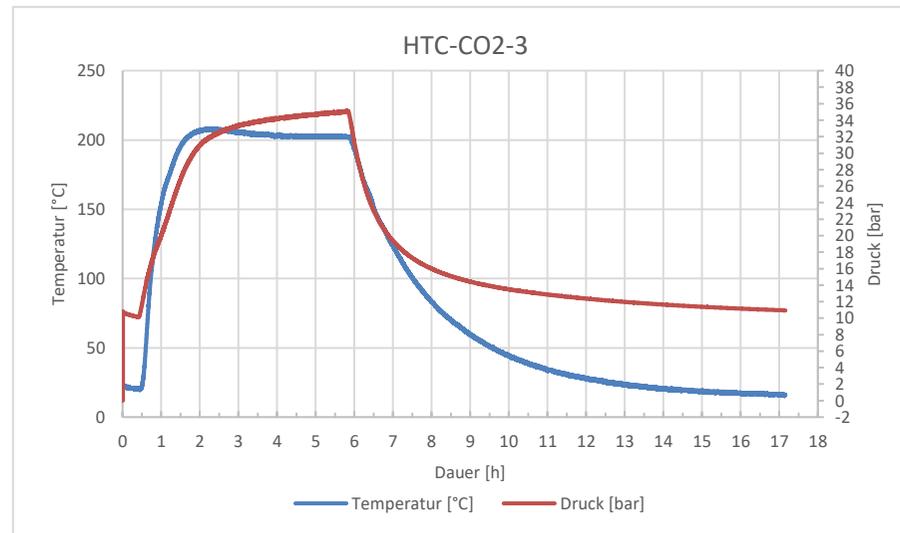
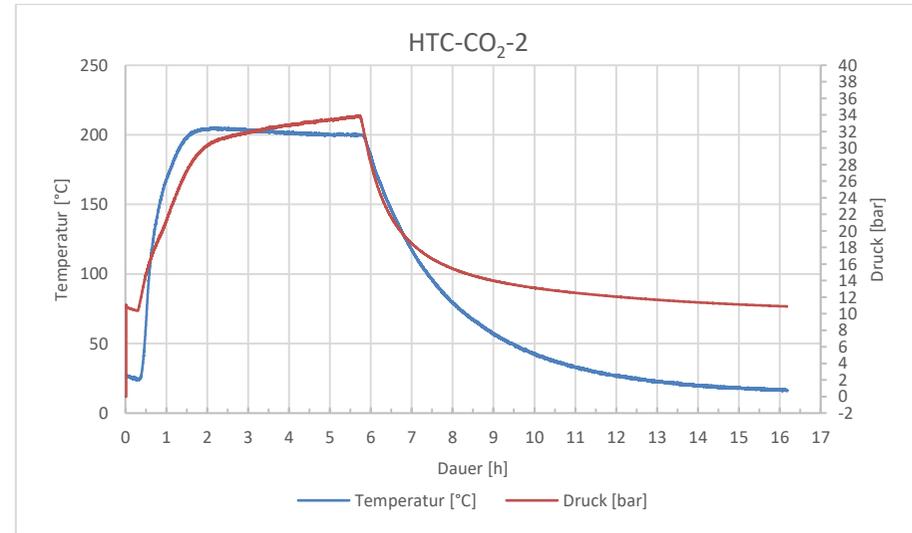
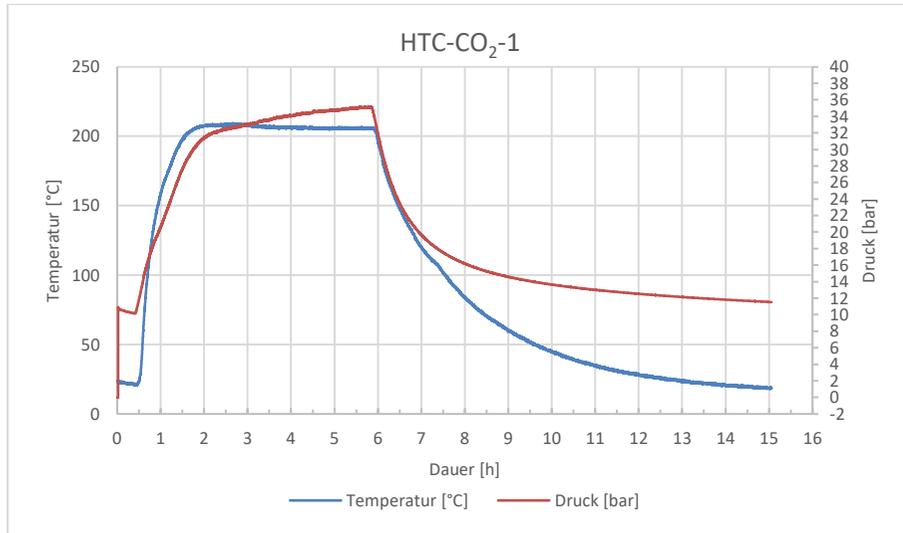
Abbildung 1: Die prozentuale Verteilung des Klärschlammes in der Schweiz, welche sich auf das Jahr 2012 bezieht. Quelle: (Tezcan, 2013).....	7
Abbildung 2: Der Versuchsaufbau. Die Karbonisierung (grün) wurde jeweils dreifach durchgeführt. Blau bedeutet, dass bei diesen Proben drei Samples auf den darin enthaltenen Anteil von Phosphor und Schwermetallen untersucht wurden und die orangen hinterlegten Felder wurden doppelt bestimmt.	9
Abbildung 3: Box-plot mit Median Werten und Ausreißern (Kreise). Auf der linken Seite ist der Vergleich des P-Gehalts der KK und rechts der Vergleich des P-Gehalts im PW.....	24
Abbildung 4: Box-plot mit Median Werten und Ausreißern (Kreise). Links sind die Messresultate des in der KK enthaltene Ni und rechts die des im PW enthaltenen Cu. HCl-Leaching Extrakt.....	24
Abbildung 5: Auswaschungserfolg des HCl-Leaching Versuches der HTC- und der HTC-CO ₂ -Kohlen. Die Nachweis erfolgte mittels ICP-OES. (u.M.= unter Messbereich)	25
Abbildung 6: Die Gegenüberstellung der drei P Nachweismethoden ICP-OES, photometrische P-Bestimmung nach Hach Lange und photometrische P-Bestimmung mit Ammoniummolybdat.	27
Abbildung 7: Stoffbilanzierung der HTC Karbonisierung ohne Eingassung von CO ₂ . Die Messresultate stammen vom ICP-OES und zeigen den Mittelwert der Dreifachbestimmung.	30
Abbildung 8: Stoffbilanzierung der HTC Karbonisierung mittels Eingassung von CO ₂ . Die Messresultate stammen vom ICP-OES. und zeigen den Mittelwert der Dreifachbestimmung.	31

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die verschiedenen Verfahren der Phosphorrückgewinnung, welche in der Schweiz in Versuchsanlagen zum Einsatz kommen	6
Tabelle 2: Die Befüllung des HTC-Laborautoklav mit der daraus resultierenden TS, ohne Zugabe von CO ₂ und die Dauer, wie lange sich die Probe im HTC-Reaktor befanden.....	12
Tabelle 3: Die Befüllung des HTC-Laborautoklav mit der genauen Angabe der daraus resultierenden TS, unter der Zugabe von CO ₂ und die Dauer, wie lange sich die Probe im HTC-Reaktor befanden.	13
Tabelle 4: Die Mittelwerte (MW) der pH-Messungen der sechs Prozesswasserproben, gemessen mit der Multisonde.	14
Tabelle 5: Die Differenzen zwischen In- und Output der Festen und flüssigen Phasen.	14
Tabelle 6: Die Standardlösungen der zu untersuchenden Elemente.	18
Tabelle 7: Die nachgewiesenen Mengen an P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb mit dem ICP-OES. Gemessen wurde das Ausgangsmaterial und die KK. Die Resultate sind die MW der Dreifachbestimmung, mit den dazugehörigen SD.	22
Tabelle 8: Die nachgewiesenen Mengen an P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb mit dem ICP-OES. Gemessen wurde das PW. Die Resultate sind MW der Dreifachbestimmung und die dazugehörige SD.	23
Tabelle 9: Die nachgewiesenen Mengen an P, Zn, Cu, Cd, Ni und Pb mit dem ICP-OES vom HCl-Leaching-Extrakt. Die Resultate sind als MW der Dreifachbestimmung, mit den dazugehörigen SD angegeben.....	23
Tabelle 10: Die photometrisch bestimmte Menge an enthaltenem P der HCl-Extrakte, nach Hach Lange LCK 350.....	26
Tabelle 11: Das mittels photometrische P Bestimmung mit Ammoniummolybdat im HCl-Leaching Extrakt enthaltene P, nachgewiesen mit dem Spektralphotometer.....	26
Tabelle 12: Der prozentuale Anteil an C, H und N vom getrockneten Ausgangsmaterial und der hydrothermal karbonisierten KK. Angegeben ist der MW mit den SD.....	28
Tabelle 13: C, H und N in g/kg vom getrockneten Ausgangsmaterial und der hydrothermal karbonisierten KK. Angegeben ist der MW mit den SD.	28
Tabelle 14: Die MW und SD der Brennwertanalysen vom Ausgangsmaterial und der HTC-Kohlen in MJ/kg.....	29

Anhang I: Druck- und Temperaturverlauf der hydrothermalen Karbonisierungen





Anhang II: Messungen der Gewichtsberechnungen

HTC 1:

<u>Befüllung HTC-1</u>		<u>Entleerung HTC-1</u>	
Gewicht [g]		Gewicht [g]	
Behälter leer	1833.46	Behälter voll & Parafilm	2035.97
Magnet	4.80	Parafilm	0.62
Magnet & Behälter (aufsummiert)	1838.26	Behälter voll (subtrahiert)	2035.35
Magnet & Behälter (gewogen)	1838.26	Behälter voll (gewogen)	2035.35
Wasserzugabe 1	50.01	Filter trocken	0.53
Wasserzugabe 2	59.99	Gefäss Vakuumpumpe & Schlauch, leer	933.89
Wasserzugabe 3	50.18	Gefäss & Schlauch & Prozesswasser	1051.35
Wasser Total	160.18	Prozesswasser (subtrahiert)	117.46
Probe	40.02		
Gewicht total (aufsummiert)	2038.46	Aluschale Nr.6 leer	12.22
Gewicht total (gewogen)	2038.43	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass	77.87
		Feste Phase (Kohle) nass (subtrahiert)	65.65
		Aluschale Nr.7 leer	12.20
		Aluschale & feste Phase + Filter nass & verschmutzt	17.86
		Feste Phase (nass) & Filter nass (subtrahiert)	5.66

<u>Trocknung bei 105°C</u>	
1. Trocknung	
Schale Nr.6	38.15
Schale Nr.7	13.80
2. Trocknung	
Schale Nr.6	38.19
Schale Nr.7	13.82

<u>Input vs. Output</u>	
Gewicht [g]	
Probe Input	40.02
Wasser Input	160.18
Total Input	200.20
* Probe (trocken) output	27.06
** Wasser output	160.65
total output	187.71
Differenz Probe	-12.96
Differenz Wasser	0.47
Differenz total	-12.49
* Getrocknete Probe, Schale Nr.6	25.97 => 2.Trocknung - Gewicht Aluschale
Getrocknete Probe, Schale Nr.7	1.62 => 2.Trocknung - Gewicht Aluschale
Filter trocken	0.53
Probe trocken total	27.06
** Prozesswasser	117.46
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 6	39.68 => Aluschale & feste Phase (Kohle) nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale)
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 7	3.51 => Aluschale & feste Phase + Filter nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale) - filter trocken
Wasser total (aufsummiert)	160.65

HTC 2:

<u>Befüllung HTC-2</u>		<u>Entleerung HTC-2</u>	
Gewicht [g]		Gewicht [g]	
Behälter leer	1833.52	Behälter voll & Parafilm	2036.45
Magnet	4.87	Parafilm	1.17
Magnet & Behälter (aufsummiert)	1838.39	Behälter voll (subtrahiert)	2035.28
Magnet & Behälter (gewogen)	1838.37	Behälter voll (gewogen)	2035.20
Wasserzugabe 1	61.20	Filter trocken	0.51
Wasserzugabe 2	98.82	Gefäss Vakuumpumpe & Schlauch, leer	934.13
Wasserzugabe 3	-	Gefäss & Schlauch & Prozesswasser	1055.34
Wasser Total	160.02	Prozesswasser (subtrahiert)	121.21
Probe	40.00		
		Aluschale Nr.12 leer	12.35
Gewicht total (aufsummiert)	2038.41	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass	76.77
Gewicht total (gewogen)	2038.52	Feste Phase (Kohle) nass (subtrahiert)	64.42
		Aluschale Nr.14 leer	12.44
		Aluschale & feste Phase + Filter nass & verschmutzt	18.54
		Feste Phase (nass) & Filter nass (subtrahiert)	6.10

<u>Trocknung bei 105°C</u>	
1. Trocknung	
Schale Nr.12	38.96
Schale Nr.14	15.35
2. Trocknung	
Schale Nr.12	38.96
Schale Nr.14	15.37

<u>Input vs. Output</u>	
Gewicht [g]	
Probe Input	40.00
Wasser Input	160.02
Total Input	200.02
* Probe (trocken) output	29.03
** Wasser output	161.68
total output	190.71
Differenz Probe	-10.97
Differenz Wasser	1.66
Differenz total	-9.31
* Getrocknete Probe, Schale Nr. 12	26.61 => 2.Trocknung - Gewicht Aluschale
Getrocknete Probe, Schale Nr. 14	2.93 => 2.Trocknung - Gewicht Aluschale
Filter trocken	0.51
Probe trocken total	29.03
** Prozesswasser	121.21
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 12	37.81 => Aluschale & feste Phase (Kohle) nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale)
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 14	2.66 => Aluschale & feste Phase + Filter nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale) - Filter trocken
Wasser total (aufsummiert)	161.68

HTC 3:

<u>Befüllung HTC-3</u>		<u>Entleerung HTC-3</u>	
Gewicht [g]		Gewicht [g]	
Behälter leer	1833.45	Behälter voll & Parafilm	2036.71
Magnet	4.85	Parafilm	0.72
Magnet & Behälter (aufsummiert)	1838.30	Behälter voll (subtrahiert)	2035.99
Magnet & Behälter (gewogen)	1838.30	Behälter voll (gewogen)	2035.96
Wasserzugabe 1	60.99	Filter trocken	0.53
Wasserzugabe 2	100.03	Gefäss Vakuumpumpe & Schlauch, leer	934.60
Wasserzugabe 3	-	Gefäs & Schlauch & Prozesswasser	1059.70
Wasser Total	161.02	Prozesswasser (subtrahiert)	125.10
Probe	40.02		
		Aluschale Nr.10 leer	12.07
Gewicht total (aufsummiert)	2039.34	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass	72.03
Gewicht total (gewogen)	2039.34	Feste Phase (Kohle) nass (subtrahiert)	59.96
		Aluschale Nr.3 leer	12.26
		Aluschale & feste Phase + Filter nass & verschmutzt	16.44
		Feste Phase (nass) & Filter nass (subtrahiert)	4.18

<u>Trocknung bei 105°C</u>	
1. Trocknung	
Schale Nr.10	38.03
Schale Nr.3	14.10
2. Trocknung	
Schale Nr.10	38.03
Schale Nr.3	14.10

<u>Input vs. Output</u>									
Gewicht [g]									
Probe Input	40.02								
Wasser Input	161.02								
Total Input	201.04								
* Probe (trocken) output	27.27								
** Wasser output	160.91								
total output	188.18								
Differenz Probe	-12.75								
Differenz Wasser	-0.11								
Differenz total	-12.86								
* Getrocknete Probe, Schale Nr. 10	25.96	=>	2.Trocknung - Gewicht Aluschale						
Getrocknete Probe, Schale Nr. 3	1.84	=>	2.Trocknung - Gewicht Aluschale						
Filter trocken	0.53								
Probe trocken total	27.27								
** Prozesswasser	125.10								
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 10	34.00	=>	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale)						
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 3	1.81	=>	Aluschale & feste Phase + Filter nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale) - Filter trocken						
Wasser total (aufsummiert)	160.91								

HTC-CO₂-1:

<u>Befüllung HTC-CO₂-1</u>		<u>Entleerung HTC-CO₂-2</u>	
Gewicht [g]		Gewicht [g]	
Behälter leer	1833.44	Behälter voll & Parafilm	2035.33
Magnet	4.86	Parafilm	0.73
Magnet & Behälter (aufsummiert)	1838.30	Behälter voll (subtrahiert)	2034.60
Magnet & Behälter (gewogen)	1838.27	Behälter voll (gewogen)	2034.54
Wasserzugabe 1	55.55	Filter trocken	0.53
Wasserzugabe 2	50.14	Gefäss Vakuumpumpe & Schlauch, leer	815.67
Wasserzugabe 3	54.35	Gefäss & Schlauch & Prozesswasser	916.33
Wasser Total	160.04	Prozesswasser (subtrahiert)	100.66
Probe	40.01		
		Aluschale Nr.2 leer	12.12
Gewicht total (aufsummiert)	2038.35	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass	72.46
Gewicht total (gewogen)	2038.30	Feste Phase (Kohle) nass (subtrahiert)	60.34
		Aluschale Nr.9 leer	12.25
		Aluschale & feste Phase + Filter nass & verschmutzt	17.70
		Feste Phase (nass) & Filter nass (subtrahiert)	5.45

<u>Trocknung bei 105°C</u>	
1. Trocknung	
Schale Nr.2	28.19
Schale Nr.9	14.65
2. Trocknung	
Schale Nr.2	38.18
Schale Nr.9	14.65

<u>Input vs. Output</u>									
Gewicht [g]									
Probe Input	40.01								
Wasser Input	160.04								
Total Input	200.05								
* Probe (trocken) output	27.93								
** Wasser output	137.46								
total output	165.39								
Differenz Probe	-12.08								
Differenz Wasser	-22.58								
Differenz total	-34.66								
* Getrocknete Probe, Schale Nr. 2	26.06 =>	2.Trocknung - Gewicht Aluschale							
Getrocknete Probe, Schale Nr. 9	2.40 =>	2.Trocknung - Gewicht Aluschale							
Filter trocken	0.53								
Probe trocken total	27.93								
** Prozesswasser	100.66								
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 2	34.28 =>	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale)							
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 9	2.52 =>	Aluschale & feste Phase + Filter nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale) - Filter trocken							
Wasser total (aufsummiert)	137.46								

HTC-CO₂-2:

<u>Befüllung HTC-CO₂-2</u>		<u>Entleerung HTC-CO₂-2</u>	
Gewicht [g]		Gewicht [g]	
Behälter leer	1835.35	Behälter voll & Parafilm	2035.19
Magnet	4.83	Parafilm	0.92
Magnet & Behälter (aufsummiert)	1840.18	Behälter voll (subtrahiert)	2034.27
Magnet & Behälter (gewogen)	1838.18	Behälter voll (gewogen)	2034.23
Wasserzugabe 1	50.10	Filter trocken	0.55
Wasserzugabe 2	40.05	Gefäss Vakuumpumpe & Schlauch, leer	1088.40
Wasserzugabe 3	69.88	Gefäs & Schlauch & Prozesswasser	1211.27
Wasser Total	160.03	Prozesswasser (subtrahiert)	122.87
Probe	40.00		
		Aluschale Nr.1 leer	12.24
Gewicht total (aufsummiert)	2040.21	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass	77.16
Gewicht total (gewogen)	2038.10	Feste Phase (Kohle) nass (subtrahiert)	64.92
		Aluschale Nr.11 leer	12.43
		Aluschale & feste Phase + Filter nass & verschmutzt	16.26
		Feste Phase (nass) & Filter nass (subtrahiert)	3.83

Trocknung bei 105°C

1. Trocknung	
Schale Nr.1	39.89
Schale Nr.11	14.20
2. Trocknung	
Schale Nr.1	39.75
Schale Nr11	14.17

<u>Input vs. Output</u>								
Gewicht [g]								
Probe Input	40.00							
Wasser Input	160.03							
Total Input	200.03							
* Probe (trocken) output	28.70							
** Wasser output	161.82							
total output	190.52							
Differenz Probe	-11.30							
Differenz Wasser	1.79							
Differenz total	-9.51							
* Getrocknete Probe, Schale Nr. 1	27.51	=>	2.Trocknung - Gewicht Aluschale					
Getrocknete Probe, Schale Nr. 11	1.74	=>	2.Trocknung - Gewicht Aluschale					
Filter trocken	0.55							
Probe trocken total	28.70							
** Prozesswasser	122.87							
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 1	37.41	=>	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale)					
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 11	1.54	=>	Aluschale & feste Phase + Filter nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale) - Filter trocken					
Wasser total (aufsummiert)	161.82							

HTC-CO₂-3:

<u>Befüllung HTC-CO₂-3</u>		<u>Entleerung HTC-CO₂-3</u>	
Gewicht [g]		Gewicht [g]	
Behälter leer	1833.31	Behälter voll & Parafilm	2036.38
Magnet	4.83	Parafilm	0.74
Magnet & Behälter (aufsummiert)	1838.14	Behälter voll (subtrahiert)	2035.64
Magnet & Behälter (gewogen)	1838.16	Behälter voll (gewogen)	2035.54
Wasserzugabe 1	51.34	Filter trocken	0.52
Wasserzugabe 2	64.84	Gefäss Vakuumpumpe & Schlauch, leer	1088.44
Wasserzugabe 3	43.92	Gefäss & Schlauch & Prozesswasser	1215.93
Wasser Total	160.10	Prozesswasser (subtrahiert)	127.49
Probe	40.00	Aluschale Nr.13 leer	12.40
Gewicht total (aufsummiert)	2038.24	Aluschale & feste Phase (Kohle) nass	72.92
Gewicht total (gewogen)	2038.24	Feste Phase (Kohle) nass (subtrahiert)	60.52
		Aluschale Nr.5 leer	12.13
		Aluschale & feste Phase + Filter nass & verschmutzt	17.65
		Feste Phase (nass) & Filter nass (subtrahiert)	5.52

<u>Trocknung bei 105°C</u>	
1. Trocknung	
Schale Nr.13	39.05
Schale Nr.5	14.71
2. Trocknung	
Schale Nr.13	39.05
Schale Nr.5	14.71

<u>Input vs. Output</u>	
Gewicht [g]	
Probe Input	40.00
Wasser Input	160.10
Total Input	200.10
* Probe (trocken) output	28.71
** Wasser output	163.78
total output	192.49
Differenz Probe	-11.29
Differenz Wasser	3.68
Differenz total	-7.61
* Getrocknete Probe, Schale Nr. 13	26.65 => 2.Trocknung - Gewicht Aluschale
Getrocknete Probe, Schale Nr. 5	2.58 => 2.Trocknung - Gewicht Aluschale
Filter trocken	0.52
Probe trocken total	28.71
** Prozesswasser	127.49
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 13	33.87 => Aluschale & feste Phase (Kohle) nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale)
Wasser der Trocknung der Schale Nr. 5	2.42 => Aluschale & feste Phase + Filter nass - 2. Trocknung (Kohle & Aluschale) - Filter trocken
Wasser total (aufsummiert)	163.78

Anhang III: SOP, Bestimmung von Phosphat aus Wasser Extrakten

Titel	Bestimmung von Phosphat aus Wasser Extrakten
Objekt/ Projekt	Labormethode
Zweck	Im Wasser-Extrakt wird Phosphat mit Ammoniummolybdat komplexiert. Die beim Erhitzen der Reaktionslösung resultierende Blaufärbung wird photometrisch bei einer Wellenlänge von 750 nm bestimmt.
Geltungsbereich	Bodenökologie
Verantwortung	Bodenökologie: Rahel Wanner (boln)
Mitgeltende Unterlagen	<p>Dieses Dokument baut auf der Referenzmethode der Forschungsanstalt Agroscope <u>Reckenholz-Tänikon [ART]</u> auf und enthält Erklärungen zu einzelnen Punkten. Diese Methodenbeschreibung ist nur für den internen Gebrauch gedacht. Somit ist die original Quelle und nicht dieses Dokument, wie folgt zu zitieren:</p> <p>ART / ACW, (2010), Schweizerische Referenzmethoden der Forschungsanstalten Agroscope, Band 1, E1.056.d, Methode H2O10-P, Version 2012</p>

1 Grundlage des Verfahrens

Im Wasser-Extrakt wird Phosphat mit Ammoniummolybdat komplexiert. Die beim Erhitzen der Reaktionslösung resultierende Blaufärbung wird photometrisch bei einer Wellenlänge von 750 nm bestimmt.

2 Material

Objekt	Spezifikation
Waage	Mettler Toledo; Genauigkeit von 0.001g
Photometer	Küvette 1 cm, Wellenlänge 750 nm
Wasserbad	95 – 100 °C
Reagenzgläser	Volumen mind. 15 mL
Pipetten	Diverse
Messkolben	Diverse
Demineralisiertes Wasser	Aqua demin
Diammoniumhydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ M = 132 g / mol
Ammoniumdihydrogenphosphat	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ M = 115 g / mol
Ammoniumheptamolybdat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ M = 1235.9 g / mol
Schwefelsäure	H_2SO_4 , p.a. 96 %; M = 98.1 g / mol; d = 1.84
Ascorbinsäure	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ M 0 176.1 g / mol
Amidoschwefelsäure (=Sulfaminsäure)	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ M = 97.1 g / mol

2.1 Herstellung Ammoniummolybdat-Schwefelsäure Lösung

- 40.0 g Ammoniumheptamolybdat in einem 1000 mL Messkolben in etwa 425 mL Aqua Demin lösen.
- Messkolben in kaltes Eiswasser stellen und vorsichtig 555 mL Schwefelsäure dazugeben.
- Lösung abkühlen lassen und auf die Marke mit Aqua Demin auffüllen.
→ Lagerung in einer brauen Flasche (ca. 5 – 6 Monate). Sobald blaufärbung Eintritt ist es unbrauchbar.

2.2 Herstellung Ascorbinsäure

- 1 g Axorbinsäure in 100 mL Aqua demin lösen.
→ Lösung stets frisch herstellen.

2.3 Herstellung Kombiniertes Farbreagens

- 3 g Amidoschwefelsäure (=Sulfaminsäure) in einem 100 mL Messkolben in ca. 30 mL Aqua demin lösen.
- 50 mL Ammoniummolybdat-Schwefelsäure Lösung (aus 2.1) zugeben.
- Lösung im kalten Wasserbad auf 25 °C abkühlen (nicht länger als 10 min – es bildet sich sonst ein Niederschlag).
- Gut mischen und auf 100 mL mit Aqua demin auffüllen.
- **Sogleich** mit Ascorbinsäure (aus 2.2) zu gleichen Teilen mischen (jeweils 100 mL).

2.4 Herstellung Kalibrationslösung

Vorverdünnungs-Lösung mit **Diammoniumhydrogenphosphat**: 0.66 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 250 mL Messkolben mit Aqua demin lösen und anschliessend der folgenden Tabelle die Kalibrationsstandards herstellen.

Vorverdünnungs-Lösung mit **Ammoniumdihydrogenphosphat**: 0.57 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in 250 mL Messkolben mit Aqua demin lösen und anschliessend der folgenden Tabelle die Kalibrationsstandards herstellen.

Konzentration	Vorverdünnungs Lösung	Aqua demin
0.00 mg P / L	0.00 mL	Auffüllen auf 100 mL
0.62 mg P / L	0.10 mL	Auffüllen auf 100 mL
1.54 mg P / L	0.25 mL	Auffüllen auf 100 mL
6.20 mg P / L	1.00 mL	Auffüllen auf 100 mL
12.40 mg P / L	2.00 mL	Auffüllen auf 100 mL
18.60 mg P / L	3.00 mL	Auffüllen auf 100 mL

Anschliessend werden alle Standards nochmals 1:10 Verdünnt → (Kalibration von 0.062 – 1.86 mg P / L).

3 Komplexieren

3.1 Komplexieren der Wasser Aufschlüsse

- 10 mL des zu messendes Extraktes resp. der Kalibrationslösung in ein Reagenzglas pipetieren
- 2 mL Farbreagens zugeben und gut mischen
- 15 min ins siedende Wasserbad stellen – anschliessend abkühlen lassen
- Messen im Photometer bei 750 nm

4 Bemerkungen

Die Kalibrationslösungen sind einige Monate im Kühlschrank haltbar. Nach Abkühlung ist die blaue Färbung innert 3 h zu messen.

5 Änderungshinweise

03.03.2015	SOP erstellt; boln
23.05.2017	Ergänzung Reagenz für Vorverdünnungslösung
22.01.2018	Ergänzung Umrechnung Phosphat (PO_4^{3-}) in Phosphor (P)

Anhang IV: Alle Messresultate ICP-OES

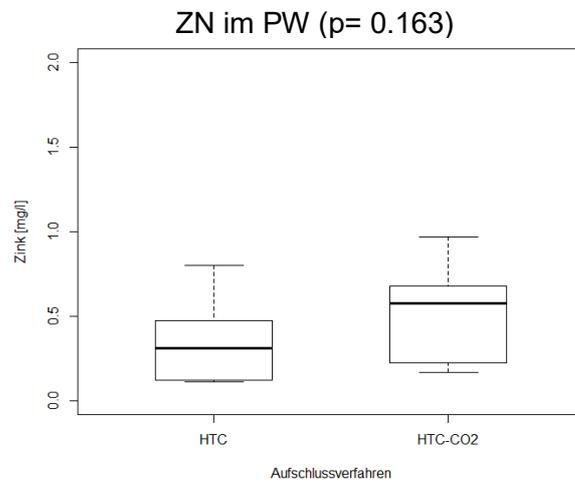
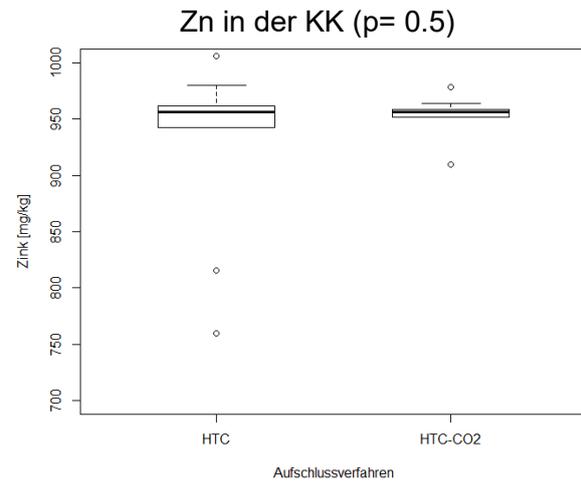
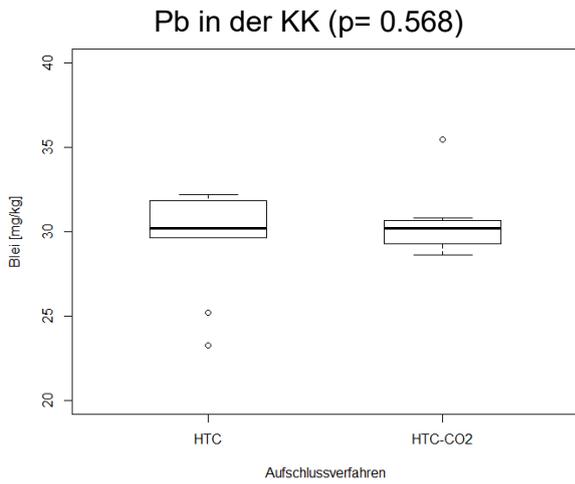
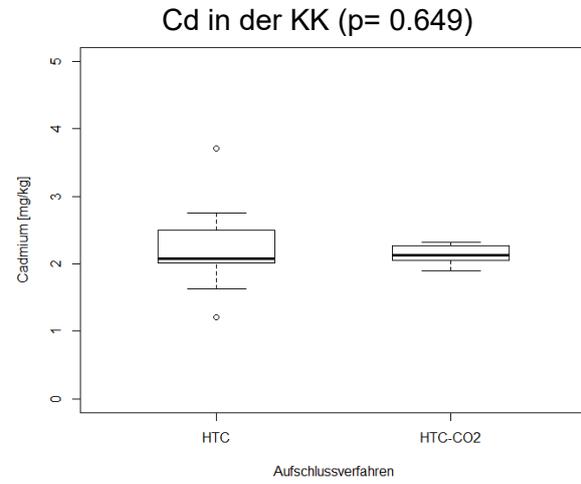
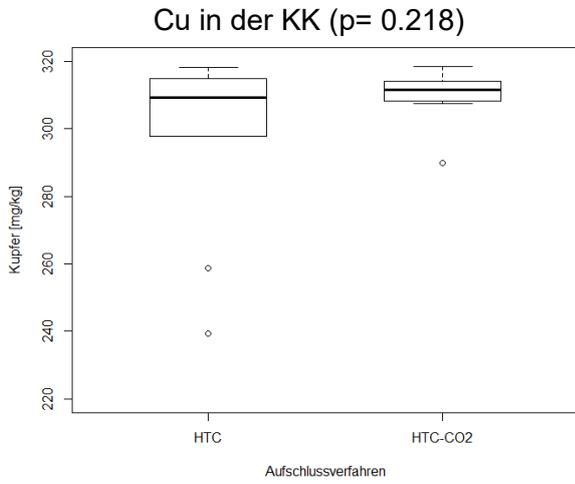
Probebezeichnung	Messung					
	P	Zn	Cu	Cd	Ni	Pb
Ausgangsmaterial [mg/kg]						
Ausgangsmaterial	29435.0	597.7	223.4	1.1	19.5	20.8
	29935.4	604.4	224.3	0.8	19.7	21.9
	29788.9	604.5	225.0	1.0	20.1	23.3
Klärschlammkohlen [mg/kg]						
HTC 1	43812.2	1005.7	318.1	3.7	35.7	32.2
	42743.7	980.1	315.8	2.8	121.9	31.9
	40224.4	956.4	314.9	2.5	122.4	30.3
HTC 2	41289.7	953.2	297.9	2.2	30.2	30.2
	35512.8	815.4	258.9	1.6	26.2	25.2
	32460.4	759.3	239.5	1.2	24.5	23.3
HTC 3	41847.1	942.5	302.4	2.0	28.4	29.6
	41966.3	961.4	309.3	2.1	28.5	30.2
	42636.8	960.6	311.5	2.0	28.8	31.9
HTC-CO ₂ -1	40422.6	909.3	289.8	1.9	69.9	28.6
	43279.8	978.2	308.3	2.1	72.8	30.8
	43830.8	963.7	307.5	2.3	73.7	30.0
HTC-CO ₂ -2	42887.8	958.8	314.1	2.0	55.4	28.8
	42223.2	951.8	317.5	2.3	54.6	29.3
	38839.7	955.5	318.5	2.2	56.7	35.5

HTC-CO ₂ -3	43022.2	956.6	310.8	2.1	48.8	30.7
	43289.9	951.4	311.7	2.1	49.1	30.2
	43977.6	958.9	312.6	2.3	49.3	30.2

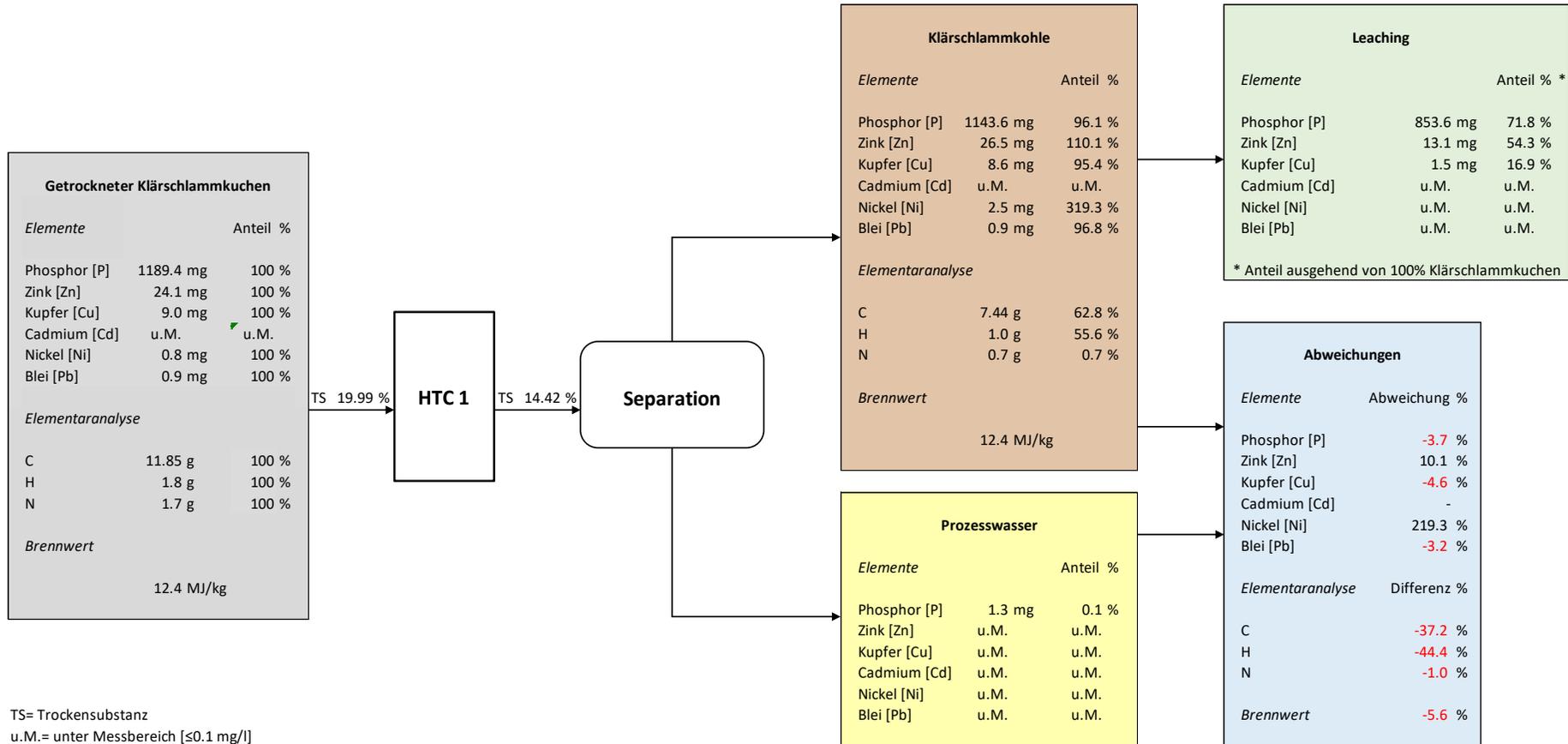
	Prozesswasser [mg/l]					
HTC 1	8.6	0.1	0.8	< 0.1	0.2	< 0.1
	7.5	0.2	1.0	< 0.1	0.2	< 0.1
	7.5	0.1	0.7	< 0.1	0.2	< 0.1
HTC 2	6.0	0.4	0.8	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	5.9	< 0.1	1.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	6.3	0.4	1.0	< 0.1	< 0.1	< 0.1
HTC 3	5.8	0.8	1.0	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	5.9	0.1	0.6	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	5.6	0.6	1.3	< 0.1	< 0.1	< 0.1
HTC-CO ₂ -1	21.3	1.0	1.6	< 0.1	1.2	< 0.1
	17.9	0.6	1.5	< 0.1	0.9	< 0.1
	16.8	0.7	1.5	< 0.1	0.9	< 0.1
HTC-CO ₂ -2	11.9	0.2	1.0	< 0.1	0.3	< 0.1
	10.2	< 0.1	1.2	< 0.1	0.3	< 0.1
	12.0	< 0.1	1.0	< 0.1	0.3	< 0.1
HTC-CO ₂ -3	10.0	< 0.1	0.9	< 0.1	0.2	< 0.1
	9.8	< 0.1	1.1	< 0.1	0.3	< 0.1
	10.8	0.2	0.9	< 0.1	0.1	< 0.1

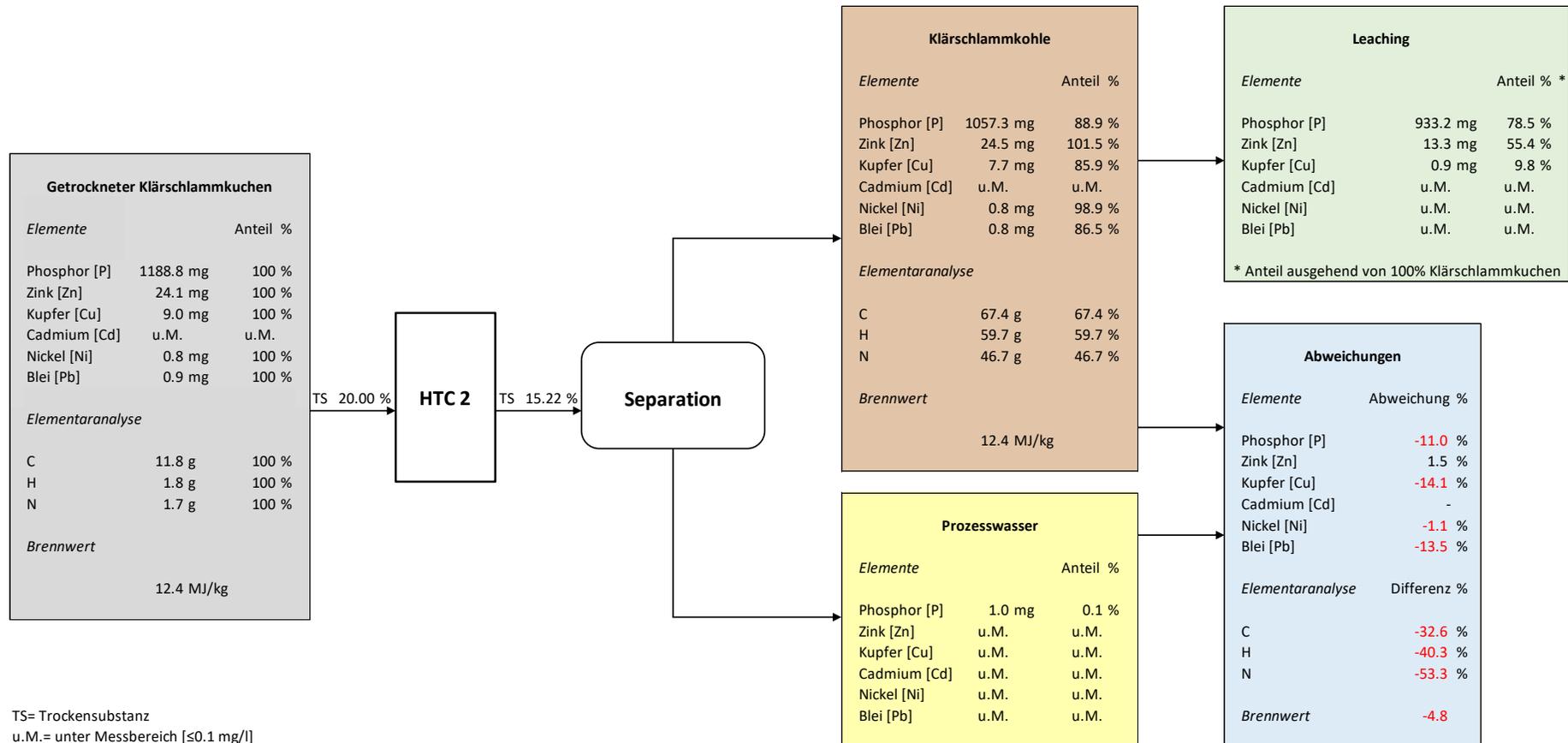
	HCl Leaching [mg/kg]					
HTC 1	31544.5	483.3	56.0	5.9	17.6	26.3
HTC 2	32145.9	459.5	30.4	3.9	11.6	25.7
HTC 3	32193.8	461.5	30.3	3.7	11.1	24.1
HTC-CO ₂ -1	32627.0	447.6	27.5	3.3	24.2	24.2
HTC-CO ₂ -2	31264.0	481.8	30.8	2.9	17.9	21.1
HTC-CO ₂ -3	32011.3	474.6	29.5	2.9	17.8	21.5

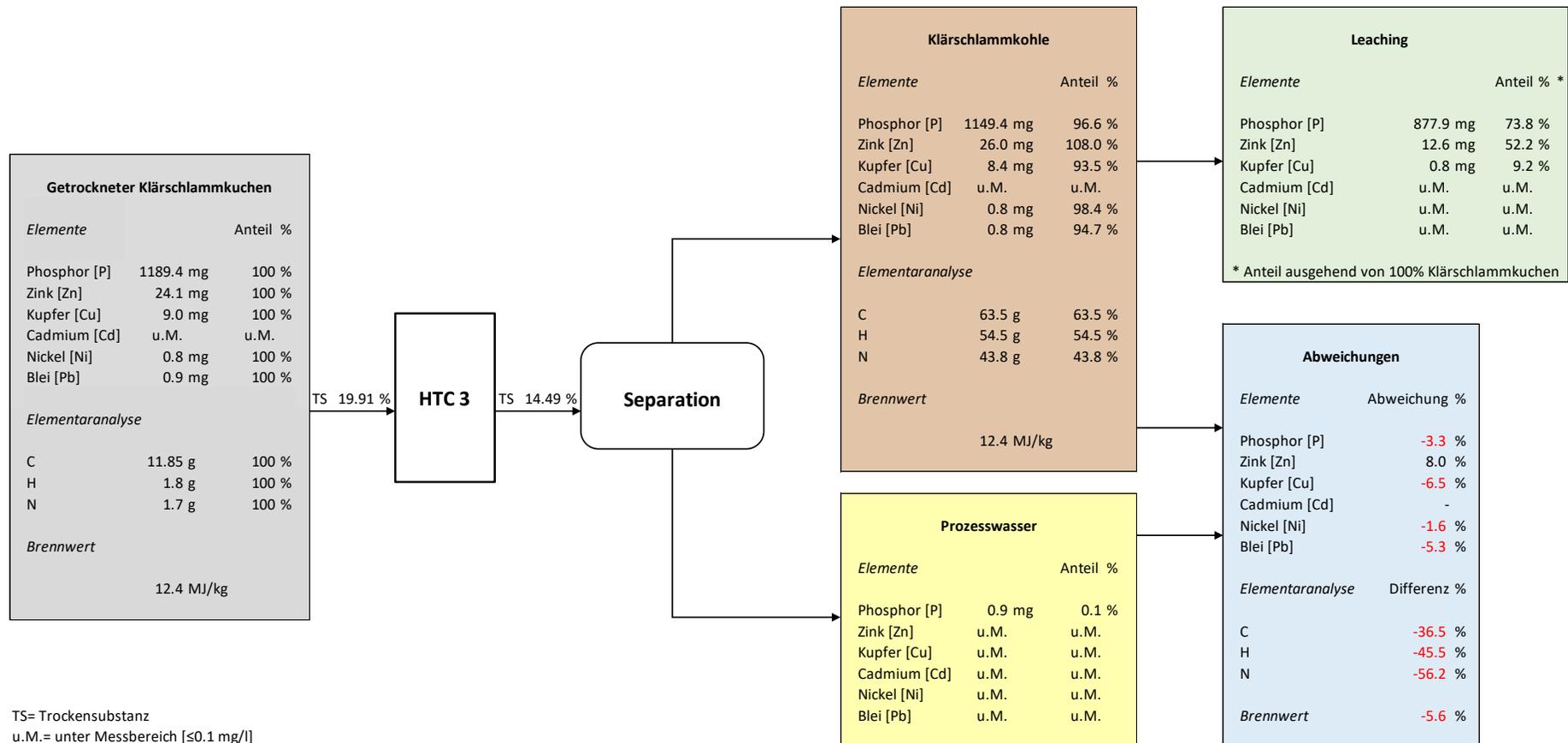
Anhang VI: Verteilung der Schwermetalle zwischen der KK und dem PW

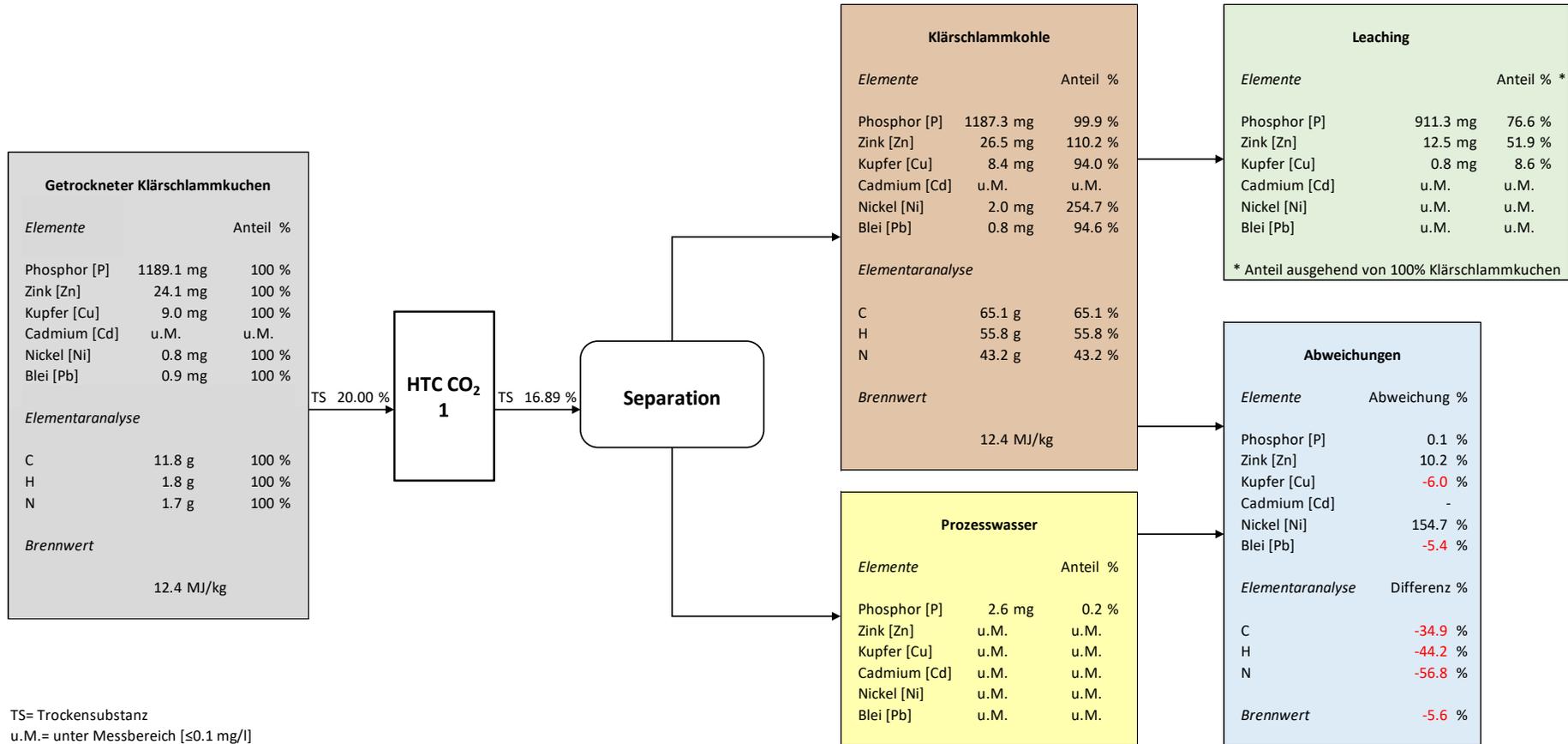


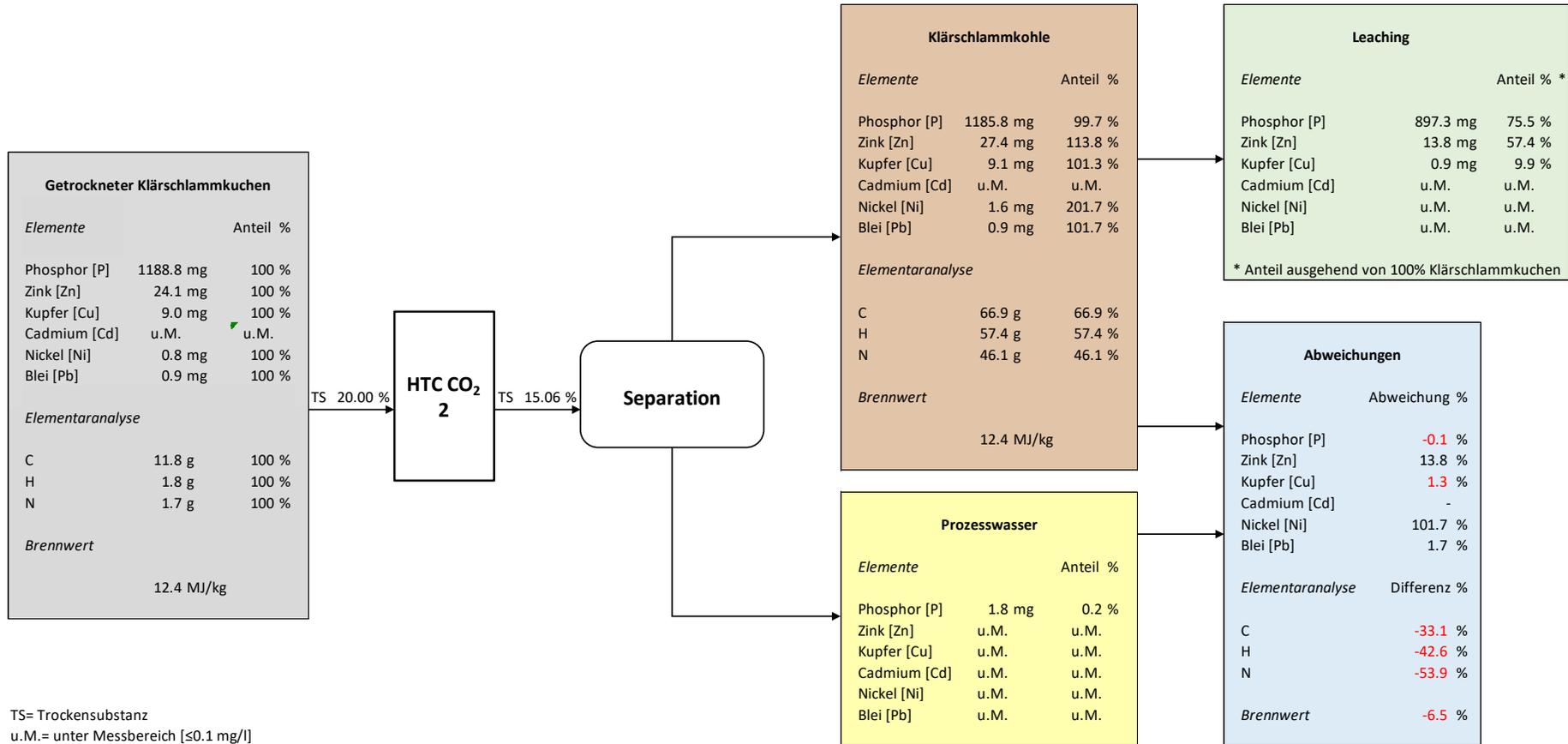
Anhang VII: Stoffbilanz

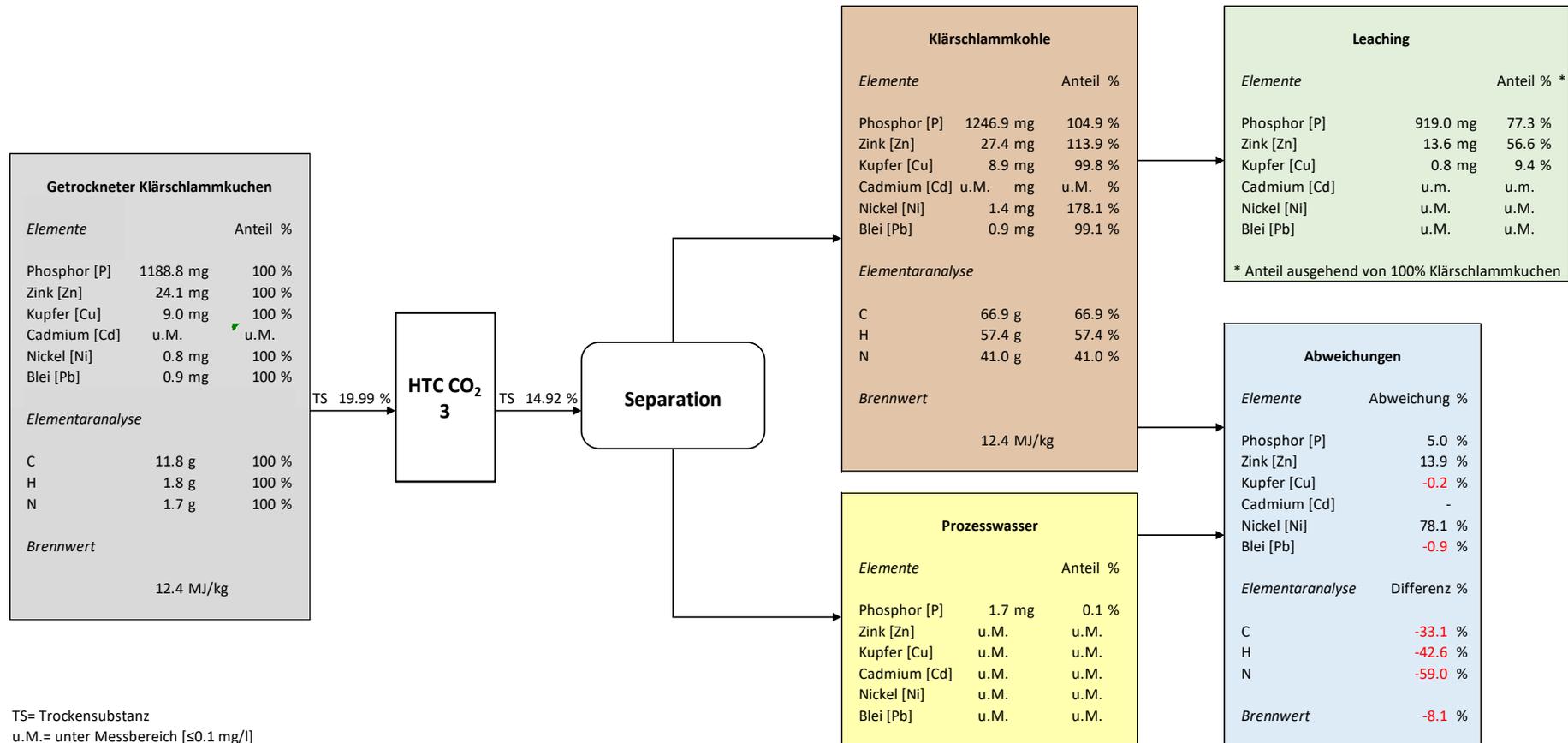












Anhang VIII: Messresultate

pH-Messung der Tabelle 4

Probe	pH Messung			
HTC 1	6.8	6.8	6.8	6.8
HTC 2	6.7	6.7	6.7	-
HTC 3	6.8	6.8	6.8	-
HTC-CO ₂ -1	6.9	6.9	6.9	6.9
HTC-CO ₂ -2	6.9	7.0	7.0	6.9
HTC-CO ₂ -3	6.9	6.9	6.9	-

Die photometrisch bestimmte Menge an enthaltenem P der HCl-Extrakte, nach Hach Lange LCK 350 der Tabelle 10

Probe	Total mg P/kg Kohle, 1. Messung	Total mg P/kg Kohle, 2. Messung
HTC 1	32364.4	32364.4
HTC 2	31937.2	31637.3
HTC 3	31950.0	31800.0
HTC-CO ₂ -1	33726.4	33126.8
HTC-CO ₂ -2	31653.2	31053.1
HTC-CO ₂ -3	31037.6	31337.5

Das mittels photometrische P Bestimmung mit Ammoniummolybdat im HCl-Leaching Extrakt enthaltene P, nachgewiesen mit dem Spektralphotometer der Tabelle 11

Probe	Total mg P/kg Probe, 1. Messung	Total mg P/kg Probe, 2. Messung
HTC 1	32236.5	32455.8
HTC 2	32917.3	31235.1
HTC 3	32272.0	31686.6
HTC-CO ₂ -1	32103.1	32797.8
HTC-CO ₂ -2	31726.3	30994.6
HTC-CO ₂ -3	31600.8	30540.2

Der prozentuale Anteil an C, H und N vom getrockneten Ausgangsmaterial und der hydrothermal karbonisierten KK der Tabelle12

Probe	C tot [%]		H [%]		N [%]	
Ausgangsmaterial	29.6	29.6	4.5	4.5	4.2	4.2
HTC1	27.4	27.6	3.7	3.7	2.8	2.8
HTC 2	27.5	27.5	3.7	3.7	2.6	2.7
HTC 3	27.6	27.6	3.6	3.6	2.7	2.6
HTC-CO ₂ -1	27.6	27.6	3.6	3.6	2.6	2.6
HTC-CO ₂ -2	27.7	27.5	3.6	3.6	2.2	2.5
HTC-CO ₂ -3	29.6	29.6	4.5	4.5	4.2	4.2

C, H und N in g/kg vom getrockneten Ausgangsmaterial und der hydrothermal karbonisierten KK der Tabelle 13

Probe	C-tot [g/kg]	H [g/kg]	N [g/kg]	Rest [g/kg]
Ausgangsmaterial	296	45	42	617
HTC1	275	37	27	661
HTC 2	275	37	27	661
HTC 3	276	36	27	661
HTC-CO ₂ -1	276	36	26	662
HTC-CO ₂ -2	276	36	27	661
HTC-CO ₂ -3	276	36	24	664

Brennwertanalyse vom Ausgangsmaterial und der HTC-Kohlen in MJ/kg der Tabelle 14

Probebezeichnung	Brennwert [J/kg]	Brennwert [Mj/kg]
Ausgangsmaterial	12449000	12.4
HTC 1	11697000	11.7
HTC 2	11796000	11.8
HTC 3	11657000	11.7
HTC-CO ₂ -1	11689000	11.7
HTC-CO ₂ -2	11553000	11.6
HTC-CO ₂ -3	11359000	11.4

Poster

Selbständigkeitserklärung

Mit der Abgabe dieser versichert Meyer Luca, dass die Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst hat. unterzeichnende Studierende erklärt, dass alle verwendeten Quellen einschliesslich Internet Seiten im Text und Anhang korrekt ausgewiesen sind und dass die vorliegende Arbeit keine Plagiate enthält, also keine Teile, die teilweise oder vollständig aus einem fremden Text oder einer fremden Arbeit unter Vorgabe der eigenen Urheberschaft bzw. ohne Quellenangabe übernommen worden sind. Bei Verfehlungen aller Art treten die § 39. und 40. (Unredlichkeit und Verfahren bei Unredlichkeit) der Studien und Prüfungsordnung für die Bachelor-Studiengänge der Hochschule Wädenswil vom 1. September 2006 sowie die Bestimmungen der Disziplinarmassnahmen der Hochschulordnung in Kraft.

Ort, Datum

Wädenswil, 14.02.2019

Name Vorname

Meyer Luca

Unterschrift

